HAL
open science

Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées

Aurélien Tavernier

To cite this version:

Aurélien Tavernier. Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENT005 . tel-00987019

HAL Id: tel-00987019

https://theses.hal.science/tel-00987019

Submitted on 5 May 2014

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Aurélien TAVERNIER

Thèse dirigée par **Thierry Chevolleau**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologie de la Microelectronique (LTM-CNRS)**
dans **l'École Doctorale Electronique Electrotechnique Automatique Traitement du Signal (EEATS)**

Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées

Thèse soutenue publiquement le **lundi 10 février 2014**,
devant le jury composé de :

M. Christophe VALLEE
Professeur à l'Université de Grenoble, Président
M. Christophe CARDINAUD
Directeur de recherche à l'IMN, Rapporteur
M. Laurent THOMAS
Professeur à l'Université de Perpignan, Rapporteur
M. Werner BOULLART
Ingénieur-chercheur à l'IMEC, Examinateur
M. Thierry CHEVOLLEAU
Ingénieur de recherche au LTM, Examinateur
M. Laurent FAVENNEC
Ingénieur à STMicroelectronics, Examinateur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du groupe R&D Diélectrique à STMicroelectronics dans le cadre d'une convention CIFRE avec le groupe gravure du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) et le laboratoire DTSI du CEA-Léti. En premier lieu, je souhaite remercier Graeme Wyborn et Isabelle Thomas de m'avoir accordé leur confiance en m'intégrant dans l'équipe R&D Diélectrique. Je tiens à remercier fortement Daniel Galpin et Olivier Hinsinger, respectivement manager de l'équipe R&D Dielectrique et de l'area Back-End à STMicroelectronics, pour leur disponibilité et leur soutien durant la deuxième moitié de ma thèse. Enfin, je remercie le directeur du LTM, Olivier Joubert, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire ainsi que pour son aide apportée en fin de thèse.

Toute ma gratitude va à Laurent Favennec qui m'a encadré quasi-quotidiennement pendant mon stage de fin d'étude et ma thèse à STMicroelectronics. Laurent est une personne qui possède de très nombreuses qualités : une forte curiosité menant à un questionnement incessant, un sérieux et une rigueur à toute épreuve ainsi qu'un sens de l'humour bien à lui permettant de détendre l'atmosphère quand nécessaire. Il a su me guider tout au long de mon travail et me faire énormément progresser tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Un grand merci à toi, Laurent.
Je tiens aussi à remercier vivement Thierry Chevolleau, mon directeur de thèse, pour son encadrement, ses conseils avisés et son aide précieuse durant la rédaction de mon manuscrit. Je sais qu'il aurait aimé être un peu plus présent tout au long de ces trois années mais sa forte implication dans mes travaux et lors des réunions techniques ainsi que ses nombreuses connaissances m'ont permis de rendre un manuscrit et de soutenir un travail dont je suis fier.
Enfin, je remercie très fortement Vincent Jousseaume, expert matériau qui a co-encadré cette thèse du côté du CEA-Leti. Ses grandes qualités humaines et scientifiques ont été de sérieux atouts durant toute ma thèse et ont permis de m'orienter vers certaines pistes que j'avais parfois négligées. Merci Vincent pour tout ce que tu as apporté à ce travail.
Mention spéciales pour les fréquentes réunions techniques avec vous trois qui ont toujours été de grands moments (scientifiques et humains) et le point de départ vers une compréhension toujours plus approfondie des procédés de dépôt et de gravure étudiés. Encore merci pour votre implication dans ce travail de thèse.

Les résultats de ce travail n'auraient pu être aussi complets sans les nombreuses collaborations menées durant ces trois ans. A ce titre, j'aimerais remercier Maryline Cordeau, pour la caractérisation par AFM des couches de sels fluorés ainsi que sa grande disponibilité. J'aimerais aussi remercier Amélie Salaun et Sylvie Favier pour les caractérisations par XRD et l'aide qu'elles m'ont apporté lors de l'analyse des résultats. Merci aussi à Christophe Licitra, qui m'a aidé à mettre en place le modèle ellipsométrique pour la mesure de l'épaisseur des sels fluorés. Je remercie aussi particulièrement Emmanuel Verleyn pour sa forte implication dans les tentatives (hélas infructueuses) de caractérisation de la phase gazeuse du procédé de gravure, ainsi que toutes les personnes de l'équipe Métal (Hardware, Engineering et R&D) qui m'ont aidé à mettre en place cette étude. Un grand merci aussi à

Florent Dettoni pour la caractérisation de la surface après gravure par profilométrie optique (alors qu'il était en pleine rédaction !), ainsi que Katia Haxaire de l'équipe R&D Métal pour la préparation des plaques.
Je voudrais aussi remercier Céline Borowiak et Phillipe Brun, qui m'ont respectivement formé à la préparation d'échantillon et à leur analyse par MEB. Ils ont tous les deux été très disponible et je leurs dois toute mon expertise dans le domaine. Bref, un grand merci à vous deux ! Je tiens à remercier Frederic Lorut et Pilippe Larré pour la caractérisation des sels fluorés par MEB, qui ont mené à des essais de caractérisation par MEB-cryo avec le laboratoire CTµ de Lyon 1.
Je remercie Nathalie Drogue et Névine Rochat pour les nombreux échanges à propos de la caractérisation FTIR et de l'analyse des résultats obtenus. Merci aussi à Karen Dabertrand pour l'aide apportée sur les recettes de caractérisation par XPS. Enfin, je souhaite remercier Francesco Abbate pour sa disponibilité et toute son aide apportée pour les mesures ellipsométriques sur le site de STMicroelectronics.

La concrétisation de ce travail, à savoir les essais de remplissage des tranchées d'isolation de la technologie CMOS 14 nm avec le procédé L-E-G, n'aurait pu être réalisée sans les nombreux acteurs du module STI 14 nm de STMicroelectronics. A ce titre, je remercie fortement Emmanuel Richard et Pierre Perreau pour m'avoir fourni le matériel nécessaire au développement du procédé et pour leur intérêt quant aux résultats obtenus. Je tiens aussi à remercier Come De-Buttet pour l'intégration des traitements chimiques.

Je remercie tout particulièrement Du Vo-Thanh pour m'avoir facilité la tâche en salle blanche en réalisant certaines de mes expériences de nuit lorsqu'il n'était pas possible de les faire la journée pour des raisons industrielles. Merci à toi Du, pour ta disponibilité et ta bonne humeur.
Je souhaite aussi remercier tous les autres membres de l'équipe R&D Diélectrique que j'ai appris à connaitre durant toutes ces années : Daniel Benoit, Gregory Imbert alias *Mister G* ou *G-Man*, Patrick Gros D'Aillon, Catherine Chaton et Véronique Caubet. Vous avez tous contribué à votre échelle à la réussite de ma thèse et vous allez sincèrement me manquer.

J'aimerais aussi remercier Stéphane Ferraro pour sa grande disponibilité et ses conseils techniques sur la construction des recettes de dépôt et de gravure. Merci aussi d'avoir toujours été présent lorsque je mettais la machine HS ! J'en profite pour remercier toutes les personnes d'Applied Materials avec qui j'ai travaillé de près ou de loin sur la DPROF14 : Frédéric Pitard, Ulrik Guerin, Julien Fort, Raphael Dascoli, David Larmagnac et Vincent Ripoche.

Je remercie aussi toute les personnes avec qui j'ai interagit durant ces trois années, que ce soit lors de réunion, de pause-café ou des fréquents (mais pas assez réguliers) jogging vers la dent de Crolle : l'équipe R&D CMP (Seb', Manu, Oliv', Cédric, Denis, …), l'équipe R&D Métal (Mag', Florian, Sebastien, Yannick, Maxime, …), les équipes hardware et d'engineering du Diélectrique (Laurent, Aurélie, Marie-Ange, Eric, Gaëtan, ..). Je sais que j'en oublie beaucoup, et je m'en excuse, mais c'est difficile d'être exhaustif !

Sans eux, ma thèse aurait été un « long fleuve tranquille » et je me serais (parfois) ennuyé. Je tiens donc à remercier les nombreux thésards, stagiaires, alternants dont j'ai croisé la route tout à long de ma thèse : Anthony alias *Diego*, Simon (un ami de longue date !), Aude, Vincent, Sarah, Romuald, Alex, Nicolas, Morgane, Cécile, Rémi T… Mention spéciale à Rémi C. alias Crokus, arrivé en stage dans l'équipe Diélectrique en même temps que moi, et avec qui j'ai partagé mes joies, mes peines, mes questionnements et, parfois, mes énervements tout au long de ma thèse. Merci Rémi, cette thèse n'aurait pas eu la même saveur sans toi !

Enfin, j'aimerais remercier tous mes amis qui m'ont encouragé, soutenu, parfois distrait, souvent détendu et permis de garder le sourire quand la pression était trop forte (je pense notamment à la rédaction du manuscrit). Ce serait vraiment trop long de tous les citer (et difficile de n'oublier personne !), je me contenterais donc de faire un grand MERCI général à toute la bande. Néanmoins, j'adresse une mention spécial à Bertille (dont il m'est impossible d'écrire son surnom ici) et Camille pour m'avoir hébergé (et surtout, supporté !) durant la préparation de ma soutenance de thèse.
J'aimerais aussi remercier de tout mon cœur Géraldine qui partage ma vie depuis quelques temps déjà, pour son soutien inconditionnel même dans les moments difficiles, sa bonne humeur et toute sa gentillesse. Merci profondément pour l'équilibre que tu as su m'apporter Géraldine.
Et pour finir, un grand merci à ma mère et à mon frère pour leur soutien, ainsi qu'à toute ma famille.

Chapitre I - Evolution de l'isolation entre transistors et problématique 23

I.1. Evolution de l'isolation électrique entre transistors 23
I.1.1 Histoire de la microélectronique 23
I.1.2 L'isolation électrique entre transistors : du LOCOS aux STI 24
I.1.2. L'intégration technologique des tranchées d'isolation entre transistors 26

I.2 Le remplissage des tranchées d'isolation 29
I.2.1 Notions fondamentales du dépôt par CVD 29
I.2.1.1 Principes de base 29
I.2.1.2 Mécanismes de transport dans le réacteur 29
I.2.1.3 Réaction à la surface du substrat 31
I.2.2 Problématique du remplissage des STI 32
I.2.3 Evolution des procédés de remplissage des tranchées d'isolation 34
I.2.3.1 La technique de dépôt HDP-CVD 34
I.2.3.2 La technique de dépôt SACVD TEOS/O_3 37

I.3 Le remplissage des tranchées d'isolation pour les nœuds technologiques avancés 40
I.3.1 Mise en évidence des limitations du remplissage par SACVD TEOS/O_3 40
I.3.2 Les techniques pour faciliter le remplissage des STI avec la SACVD TEOS/O_3 41
I.3.3 Les différentes alternatives possibles 42
I.3.3.1 Les techniques de dépôt par spin-coating et Flowable CVD 42
I.3.3.3 La stratégie de remplissage Liner – Etch-back – Gap-fill (L-E-G) 43
I.3.4 Les différents candidats pour l'étape de gravure de la stratégie L-E-G 43

I.4 Objectifs de l'étude 46

Chapitre II - Dispositif expérimental 49

II.1 Présentation de la plateforme industrielle dédiée à la stratégie L-E-G 49
II.1.1 Le réacteur de dépôt SACVD TEOS/O_3 50
II.1.2 Le réacteur de gravure Siconi 51

II.2 Techniques de caractérisation 52
II.2.1 Les techniques de caractérisation des propriétés chimiques des films 53
II.2.1.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 53
II.2.1.2 La technique de spectroscopie (XPS) 58
II.2.2 Les techniques de caractérisation des propriétés physiques des films 61
II.2.2.1 L'ellipsométrie spectroscopique 61
II.2.2.2 Mesure de masse 64
II.2.2.3 Mesure du rayon de courbure 64
II.2.3 Les techniques de caractérisation morphologique et structurale 65
II.2.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) 65
II.2.3.2 La technique de diffraction par rayon X (XRD) 67
II.2.3.3 Microscopie à force atomique (AFM) 68
II.2.3.4 Profilométrie optique 70

Chapitre III - Etude et intégration de l'oxyde SACVD TEOS/O_3 73

III.1 Etudes de la cinétique et des propriétés physico-chimiques de l'oxyde déposé par SACVD TEOS/O_3 73

III.1.1 Influence du débit de gaz réactif sur la cinétique de dépôt 74

III.1.1.1 Etude de l'influence du débit d'O_3 74

III.1.1.2 Etude de l'influence du débit de TEOS 76

III.1.1.3 Bilan 78

III.1.2 Influence du débit de gaz réactif sur les propriétés physico-chimiques du film 78

III.1.2.1 Caractérisation des liaisons chimiques par FTIR 78

III.1.2.2 Caractérisation de la densité du film 81

III.1.2.3 Caractérisation de la contrainte du film 82

III.1.2.4 Bilan 82

III.1.3 Conclusions de l'étude 83

III.2 Etude du vieillissement de l'oxyde SACVD TEOS/O_3 83

III.2.1 Etude du vieillissement de films déposés avec un débit de TEOS de 2000 $mg.min^{-1}$ et d'O_3 de 27000 $cm^3.min^{-1}$ 83

III.2.1.1 Caractérisation de l'évolution des liaisons chimiques avec le temps de vieillissement 83

III.2.1.2 Caractérisation de l'évolution de la densité avec le temps de vieillissement. 85

III.2.1.3 Analyse de l'évolution de la contrainte 86

III.2.1.4 Bilan 87

III.2.2 Evolution des propriétés des films en fonction des conditions de dépôt 87

III.2.2.1 Evolution de la densité en fonction des conditions de dépôt 87

III.2.2.2 Evolution de la contrainte en fonction des conditions de dépôt 88

III.2.2.3 Bilan 89

III.2.3 Conclusions de l'étude 89

III.3 Cinétique et propriétés physico-chimiques de films déposés sur oxyde thermique 89

III.3.1 Comparaison de la cinétique de dépôt 90

III.3.2 Comparaison des propriétés physico-chimiques du film 90

III.3.3 Conclusions de l'étude 92

III.4 Intégration des étapes de dépôt dans de la stratégie L-E-G 92
III.4.1 Influence des paramètres de dépôt sur la conformité du liner 92
III.4.2 Influence de la topographie sur l'épaisseur du liner 94
III.4.3 Effet du vieillissement du liner sur la gravure 95
III.4.4 La croissance de l'oxyde après gravure 96
III.4.5 Conclusions de l'étude 98

III.5 Conclusions générales 98

Chapitre IV - Etude du procédé de gravure Siconi 101

IV.1 Etude de la gravure Siconi 101
IV.1.1 Caractérisation de la couche formée durant l'exposition au plasma 101
IV.1.1.1 Caractérisation chimique par FTIR 102
IV.1.1.2 Caractérisation chimique de la surface par XPS 105
IV.1.1.3 Caractérisation morphologique par MEB 106
IV.1.1.4 Caractérisation de l'état de surface par AFM 107
IV.1.1.5 Caractérisation structurale par XRD 108
IV.1.1.6 Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique 109
IV.1.1.7 Mécanismes de formation des sels fluorés 110
IV.1.1.8 Bilan 112
IV.1.2 Caractérisation de la surface après la deuxième étape 112
IV.1.2.1 Caractérisation chimique par FTIR 112
IV.1.2.2 Caractérisation chimique de la surface par XPS 113
IV.1.2.3 Caractérisation de l'état de surface par AFM 115
IV.1.2.3 Bilan 116

IV.2 Etude d'une cinétique de gravure 116
IV.2.1 Méthodologie 116
IV.2.2 Etude de la cinétique de gravure 117
IV.2.3 Caractérisation physico-chimique des sels fluorés 118
IV.2.3.1 Analyse des spectres FTIR 118
IV.2.3.2 Caractérisation de l'épaisseur des sels fluorés 119
IV.2.4 Bilan 120

IV.3 Etude paramétrique de la gravure 122
IV.3.1 Etude de l'influence du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ 122
IV.3.1.1 Influence du ratio de gaz sur la cinétique de gravure 122
IV.3.1.2 Caractérisation des sels fluorés 125
IV.3.1.3 Conclusions 128
IV.3.2 Influence de la puissance plasma 129
IV.3.2.1 Influence de la puissance plasma sur la cinétique de gravure 129

IV.3.2.2 Caractérisation physico-chimique des sels fluorés 131
IV.3.2.3 Bilan 133
IV.3.3 Influence du débit total de gaz réactif 134

IV.4 Limitations de la gravure dans certaines conditions 136
IV.4.1 Identification des défauts de surface 136
IV.4.2 Hypothèses et mécanismes 140
IV.4.3 Influence des cycles sur le phénomène de formation de crevasse 141

IV.5 Proposition d'un modèle de gravure 143

Chapitre V - Développement et intégration du procédé de gravure Siconi 147

V.1 Effet des plaques avec motifs sur le procédé de gravure Siconi 147
V.1.1 Méthodologie 147
V.1.2 Comparaison de l'épaisseur gravée 148
V.1.3 Conclusions 153

V.2 Etude de l'évolution d'une gravure 153
V.2.1 Méthodologie 153
V.2.2 Evolution de la gravure en fonction du temps 156
V.2.2.1 STI étroites 156
V.2.2.2 Effet de la largeur des zones actives sur la gravure 160
V.2.2.3 Effet de la largeur des STI sur la gravure 162
V.2.3 Mécanismes de gravure du liner de SiO_2 dans les STI 166
V.2.3.1 Rappels 166
V.2.3.2 Mécanismes de création de pente dans le liner de SiO_2 166
V.2.3.3 Effet de gravure dans les coins des tranchées 168
V.2.4 Conclusions de l'étude 169

V.3 Etude du changement de pente en fonction des conditions plasma 169
V.3.1 Influence des ratios de gaz et des cycles de gravure 170
V.3.1.1 Gravure dans les STI étroites 170
V.3.1.2 Structure à STI de largeur variable 173
V.3.2 Influence de la puissance plasma dans les STI étroites 176
V.3.3 Conclusions 177

V.4 Intégration du procédé 178
V.4.1 Procédés de retrait des résidus fluorés après gravure 178
V.4.1.1 Traitement *in situ* dans le réacteur Siconi 178
V.4.1.2 Traitement thermique ou plasma réalisés *ex situ* 179
V.4.1.3 Traitement humide par voie chimique 180
V.4.1.4 Conclusions 181
V.4.2 Développement de la stratégie L-E-G pour la technologie CMOS 14nm 181

V.4.2.1 Epaisseur du liner pour la technologie CMOS 14 nm 181
V.4.2.2 Détermination du couple épaisseur de liner / épaisseur gravée 183
V.4.2.3 Remplissage finale des STI 185
V.4.2.4 Conclusions 186

V.5 Conclusions générales 187

Introduction générale

Le premier transistor de l'histoire fut conçu en 1947 au Bell Labs par Schokley, Bardeen et Brattain. Les dimensions de ce composant électronique étaient de plusieurs centimètres carrés. Aujourd'hui, les circuit-intégrés les plus complexes sont composés de plus d'1,5 milliards de transistors sur une surface plus petite. Les produits issus de l'industrie de la microélectronique font partie intégrante de nos vies, que ce soit à travers les objets connectés (téléphones portables, tablettes, etc.), les produits multimédias (télévision, console de jeux, etc.), les automobiles, l'électroménager et d'innombrables autres applications. Cette omniprésence est rendue possible grâce aux industriels qui investissent énormément dans le développement des technologies de la microélectronique, permettant de réduire le coût de fabrication des produits et de les rendre accessible à tous. La croissance du marché est basée sur l'augmentation régulière de la densité d'intégration du nombre de transistors dans le but d'augmenter les performances des circuits intégrés et de diminuer le cout de production par transistor. Pour cela, les dimensions critiques des transistors sont régulièrement réduites ce qui entraine de nombreuses problématiques à chaque nouveau nœud technologique (la demi distance entre deux lignes métalliques est passée de 10 µm en 1970 à 28 nm en 2013). Pour répondre à ces problématiques, il est nécessaire à la fois de proposer de nouveaux schémas d'intégration ainsi que de développer de nouveaux procédés. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse.

Pour que les circuits-intégrés fonctionnent correctement, les transistors qui les composent doivent être isolés entre eux. Pour cela, ils sont séparés par des tranchées latérales, appelées tranchées d'isolation entre transistors, remplies par un matériau diélectrique (SiO_2). La réduction de la taille des transistors se répercute sur les dimensions des tranchées d'isolation. Cela entraine une augmentation du facteur de forme (6 :1) de ces tranchées, et des profils de plus en plus verticaux (88°). Or, la capacité de remplissage du procédé de dépôt de SiO_2 couramment utilisé est dégradée dans ce type de profil. Notamment, pour les nœuds technologiques avancés, de nombreuses cavités ouvertes sont observées dans l'oxyde une fois toutes les étapes de réalisation des tranchées d'isolation achevées. Ces cavités ouvertes posent problème lors des étapes ultérieures de l'intégration des transistors. En particulier, le dépôt de la grille métallique peut laisser des résidus dans ces cavités et générer des courts circuits qui vont diminuer le rendement de la puce. Pour pallier ce problème, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés de remplissage des tranchées d'isolation entre transistor.

Ce travail de thèse s'intéresse au développement d'une nouvelle stratégie pour le nœud technologique CMOS 14 nm. Cette stratégie, appelée L-E-G (pour *Liner - Etch-back - Gapfill*), a pour objectif de créer une pente plus favorable (moins verticale) pour le remplissage des tranchées. Le procédé se déroule en trois étapes distinctes. Dans la première étape, un film mince de SiO_2 appelé « liner » est déposé dans les tranchées. Puis, dans la deuxième étape, les flancs du film sont facettés à l'aide d'un procédé de gravure innovant, permettant d'obtenir une pente moins verticale. Enfin, dans la dernière étape, les tranchées d'isolation sont totalement remplies. L'objectif du travail de recherche de cette thèse est de nous permettre d'obtenir les connaissances requises pour développer et intégrer la stratégie

L-E-G pour la technologie CMOS 14 nm de STMicroelectronics. Pour cela, nous allons travailler sur deux axes complémentaires. Le premier axe de travail se focalisera sur l'étude et le développement des étapes de dépôt, et particulièrement l'étape de liner qui va servir de base au remplissage. Le second axe de travail s'intéresse à la compréhension des mécanismes de gravure du procédé Siconi dans le but de l'intégrer à la stratégie L-E-G.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente un bref historique de l'isolation entre transistor ainsi que l'intégration des tranchées d'isolation entre transistors. L'évolution des différents procédés de remplissage est décrite, avec une présentation détaillée du procédé standard, ainsi que ses limites pour les nœuds technologiques avancés. Enfin, les différentes solutions d'intégration possibles sont décrites et la stratégie de remplissage étudiée durant cette thèse est présentée en détail.
Le deuxième chapitre présente l'ensemble du dispositif expérimental. Les réacteurs de dépôt et de gravure utilisés pour la stratégie de remplissage sont présentés. Puis, le principe des différentes techniques de caractérisation et les protocoles expérimentaux mis en place pour ce travail sont décrits.
Le troisième chapitre détaille l'étude du procédé de dépôt utilisé durant la première et la troisième étape de la stratégie de remplissage. Différents paramètres sont étudiés afin de sélectionner les conditions de dépôt les plus adaptées à la problématique.
Le quatrième chapitre est dédié à l'étude du procédé de gravure sur pleine plaque. Le procédé a la particularité de se dérouler en deux étapes distinctes dans le réacteur. Durant la première étape, des espèces réactives réagissent avec le SiO_2 pour former une couche de produits non volatile. Puis, dans la deuxième étape, la couche de produits est sublimée, finalisant la gravure. Dans un premier temps, les deux étapes du procédé sont caractérisées en détail. Puis dans un deuxième temps, l'influence des conditions plasma sur la cinétique de gravure et les propriétés de la couche de produits est étudiée dans l'objectif de proposer des mécanismes de gravure.
Enfin, le dernier chapitre est divisé en deux parties. Dans un premier temps, l'étude de la gravure sur les plaques avec des tranchées d'isolation de largeur variable permet de mieux comprendre les mécanismes de changement de pente dans les tranchées. A l'aide de ces résultats, les conditions de gravure les plus adaptées à la problématique ont pu être sélectionnées. Puis, dans un deuxième temps, la compréhension des mécanismes de génération de pente sont utilisés pour le développement et l'intégration de la stratégie de remplissage pour la technologie CMOS 14 nm de STMicroelectronics. Nous montrerons qu'il est possible de contrôler le changement de pente avec les conditions de gravure et que cette stratégie permet un remplissage des tranchées d'isolation sans cavités.

Cette étude a été effectuée dans le cadre d'une convention CIFRE entre STMicroelectronics, le LTM (Laboratoire des Technologie de la Microélectronique) et le CEA-Leti. Elle a été principalement réalisée dans un environnement industriel sur le site de STMicroelectronics sur des substrats de silicium de 300 mm de diamètre.

Chapitre I - Evolution de l'isolation entre transistors et problématique

Ce chapitre présente le contexte de la microélectronique actuelle puis un historique détaillé de l'évolution des technologies d'isolation entre transistors. Ensuite, les problématiques de remplissage des tranchées d'isolation sont développées, suivi par les différentes techniques de dépôt des films permettant cette isolation. Par la suite, les limitations du procédé industriel actuel et les solutions envisagées sont détaillées. Pour finir, la stratégie de dépôt étudiée tout au long de la thèse pour assurer l'isolation entre les transistors des futures technologies de puce est présentée en détail.

I.1. Evolution de l'isolation électrique entre transistors

I.1.1 Histoire de la microélectronique

L'histoire de la microélectronique commence en 1947, lorsque Schokley, Bardeen et Brattain découvrent l'effet transistor au Bell Labs [Bardeen1948]. Assemblés entre eux ainsi qu'avec d'autres composants passifs, les transistors forment des circuits intégrés permettant de réaliser des opérations logiques. Une coupe réalisée par Microscopie Electronique à Balayage (ou MEB) d'un circuit intégré récent est présenté sur la Figure 1.1. Le circuit est réparti en deux zones distinctes : le *front-end of line* correspondant à la partie active du circuit et constitué de transistors à effet de champ CMOS (pour *Complementary Metal Oxide Semiconductor*) et le *back-end of line* constitué de lignes et de vias métalliques reliant électriquement les transistors entre eux.

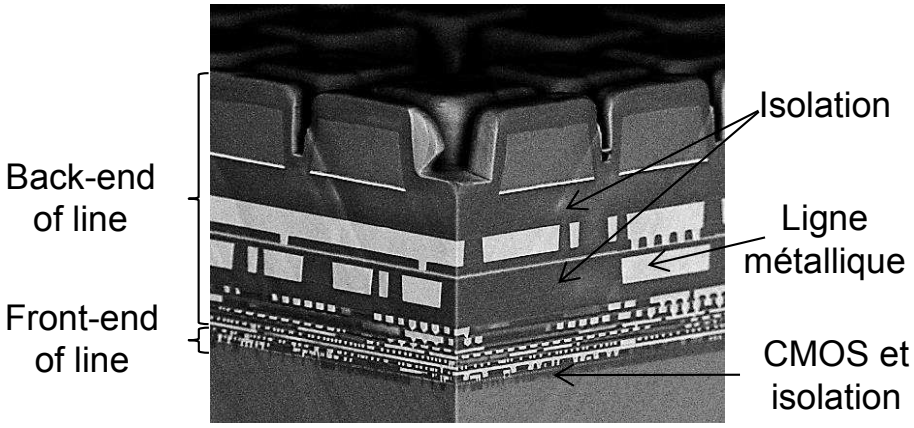


Figure 1.1 : Coupe MEB d'un circuit intégré (d'après [Hartmann2012]).

L'évolution technologique des circuits intégrés au fil des années a permis la conception de puces (comme les microprocesseurs) de plus en plus performantes, via l'augmentation croissante de la densité d'intégration surfacique des composants. Dès 1965, Gordon E. Moore quantifie cette augmentation et estime que le nombre de composants par unité de surface double tous les ans [Moore1965]. En 1975, Moore revoit à la baisse cette estimation, avec une densité d'intégration qui double tous les deux ans [Moore1975]. Cette loi empirique, baptisée « loi de Moore », devint rapidement un cap à maintenir pour l'industrie naissante de la

microélectronique. La Figure 1.2 montre l'évolution du nombre de transistors par circuit intégré au fil des années. La croissance exponentielle de la densité d'intégration surfacique des transistors est rendue possible grâce à la miniaturisation de leurs dimensions à chaque nouveau nœud technologique. C'est le demi pas d'une cellule DRAM (c'est-à-dire la demi distance entre deux lignes métalliques sur une cellule de mémoire DRAM) qui est utilisée pour définir le nœud technologique (de 10 µm en 1970 à 28 nm en 2013).

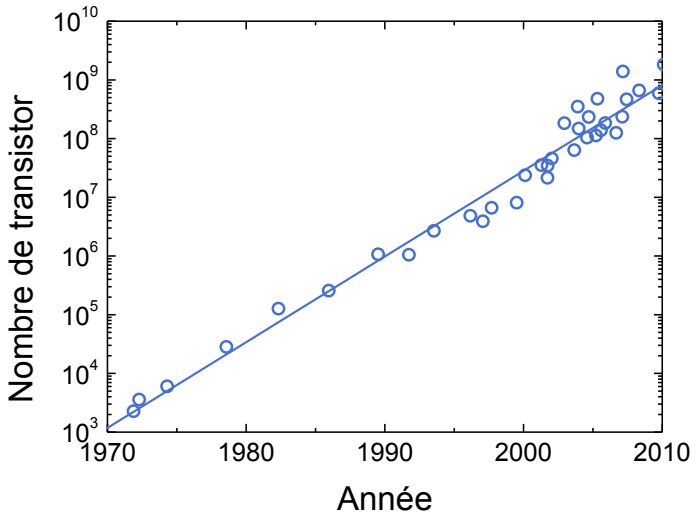


Figure 1.2 : Evolution du nombre de transistors par circuit intégré, ou « loi de Moore ».

De l'isolation latérale des zones actives des transistors à l'isolation entre les interconnections métalliques en passant par l'oxyde de grille, l'utilisation de matériaux diélectriques pour l'isolation électrique intervient à de nombreux niveaux de la conception des circuits intégrés. Ce travail s'intéresse plus particulièrement à l'isolation latérale entre les transistors afin d'éviter les fuites de courant. Ces fuites perturbent le comportement électrique des composants et empêchent le circuit-intégré de fonctionner correctement. L'isolation est réalisée à l'aide d'une zone isolante entre chaque zone active des transistors, empêchant ainsi toute perturbation électrique par leurs voisins. La zone isolante est constituée d'un matériau diélectrique : l'oxyde de silicium (SiO_2) qui dispose de très bonnes propriétés électriques. Le nœud technologique d'une puce va aussi définir les dimensions des zones isolantes (largeur et profondeur), impliquant de développer régulièrement de nouveaux procédés de fabrication adaptés. Cette évolution, tant au niveau de l'intégration des étapes technologiques que des procédés, est décrite dans les paragraphes suivants.

I.1.2 L'isolation électrique entre transistors : du LOCOS aux STI

Au début de l'industrialisation des circuits intégrés, l'isolation électrique latérale entre transistors était assurée par des oxydes SiO_2 appelés LOCOS (pour *LOCal Oxidation of Silicon* ou oxydation locale du silicium) et développés initialement par Appels, *et al.* [Appels1970]. Ces oxydes sont formés durant des recuits thermiques sous atmosphère oxydante (dioxygène O_2 et/ou vapeur d'eau H_2O) à des températures supérieures à 950 °C. Les futures zones actives des transistors CMOS sont protégées par un masque dur composé

d'une fine couche de SiO_2 thermique, appelé oxyde piédestal, et d'un nitrure de silicium (Si_3N_4). Le masque dur permet de définir les futures zones actives en les protégeant de l'oxydation : la croissance de l'oxyde s'effectue uniquement sur les surfaces de silicium non recouvertes de Si_3N_4. Le procédé LOCOS possède plusieurs inconvénients peu critiques pour les premiers nœuds technologiques car les contraintes dimensionnelles y étaient faibles. Cependant, confronté à la réduction croissante des dimensions des transistors, ce type d'isolation a commencé à rencontrer de sérieux problèmes pour les technologies submicroniques [Oldham1982]. Les trois limitations techniques majeures sont présentées sur la Figure 1.3 ci-dessous.

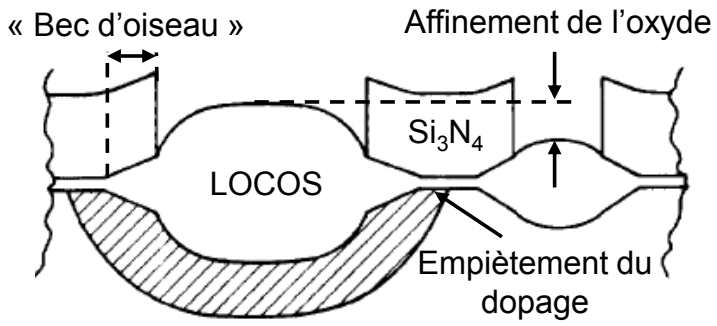


Figure 1.3 : Les principaux problèmes du LOCOS : le bec d'oiseau, l'affinement de l'oxyde et l'empiètement du dopage (d'après [Bryant1994]).

L'inconvénient le plus connu de cette technique est l'empiètement latéral du LOCOS sous le masque dur, aussi connu sous le nom de « bec d'oiseau ». Il est la conséquence de la diffusion d'espèces oxydantes sous le Si_3N_4 via l'oxyde piédestal. Cette croissance d'oxyde non désirée entraine la consommation d'une partie de la future zone active, rendant l'augmentation de la densité surfacique des transistors de plus en plus difficile à chaque nouveau nœud technologique. Le second inconvénient des LOCOS est la diffusion et la ségrégation du dopant Bore sous le masque dur Si_3N_4 [Bryant1994] lors de l'oxydation thermique. Cela a pour effet de générer des effets de canaux courts qui dégradent les performances du transistor en augmentant leur tension de seuil. Pour finir, le troisième défaut des LOCOS vient du fait que la profondeur d'oxydation du silicium est directement reliée à l'espacement entre deux zones actives. De ce fait, plus les zones actives sont proches, plus l'oxydation thermique est faible et plus le LOCOS est fin [Hui1985, Mizuno1987]. Or, il existe une multitude d'espacements différents entre deux zones actives sur un circuit intégré. Ce problème entraine donc une non-uniformité importante de l'épaisseur des oxydes LOCOS au niveau du substrat et réduit considérablement la profondeur d'isolation pour les plus petits espacements.

Tous ces problèmes ont pour effet de rendre l'isolation entre transistors via LOCOS très difficile pour les nœuds technologiques submicroniques. Pour pallier tous ces problèmes, de nombreuses solutions d'intégration ont été proposées. Tout d'abord, le procédé SILO (pour *Sealed Interface Local Oxidation*) [Hui1981], où l'oxyde piédestal est nitruré afin de limiter la diffusion de l'oxydation sous le masque dur, et donc, l'apparition du « bec d'oiseau ». D'autres procédés de type SWAMI (pour *SideWall Mask Isolation*) [Chiu1982, Chiu1983], avec la gravure d'une petite tranchée d'isolation suivi d'une oxydation thermique de type LOCOS, ont été développés. Enfin le procédé NCL (pour *Nitride-Clad LOCOS*) avec un

retrait de 15 nm de l'oxyde piédestal sous le masque dur de nitrure, suivi d'un dépôt de nitrure puis d'une oxydation locale a permis d'étendre l'isolation de type LOCOS jusqu'à la technologie CMOS 0,25 µm inclue [Pfiester1993]. Cependant, à partir de ce nœud technologique, les LOCOS ont été progressivement remplacés au profit des tranchées d'isolation entre transistors (ou STI pour *Shallow Trench Isolation*), plus performantes et beaucoup moins onéreuses que les nombreuses adaptations nécessaires des LOCOS [Bryant1994]. Les étapes de conception des STI sont détaillées dans le paragraphe suivant.

I.1.2. L'intégration technologique des tranchées d'isolation entre transistors

Les STI ont été une véritable rupture technologique de l'isolation entre transistors. Elles consistent en une tranchée latérale séparant tous les transistors entre eux, remplie par un film de SiO_2. Elles ont pu être mises en place notamment grâce à la maitrise de la technique de polissage mécano-chimique *CMP* (pour *Chemical and Mechanical Polishing*). L'intégration des STI (aussi appelée « brique STI ») intervient au début du processus de fabrication des circuits intégrés. Pour la technologie CMOS sur silicium, cette brique technologique est même la première. Tout d'abord, le substrat de silicium est intégralement recouvert d'un empilement de couches qui constituent le masque dur. Cet empilement permet de contrôler le profil de STI lors des étapes de gravures ultérieures. Le masque dur, comme pour les LOCOS, est composé d'une couche de SiO_2 thermique (appelé oxyde piédestal) et d'une couche plus épaisse de Si_3N_4, généralement déposé par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (ou LPCVD pour *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*), comme présenté sur la Figure 1.4 ci-dessous. Selon les besoins de l'étape de gravure ultérieure (uniformité, rugosité, profil), des couches additionnelles d'oxyde ou de carbone amorphe (a-C :H) peuvent être ajoutées à cet empilement.

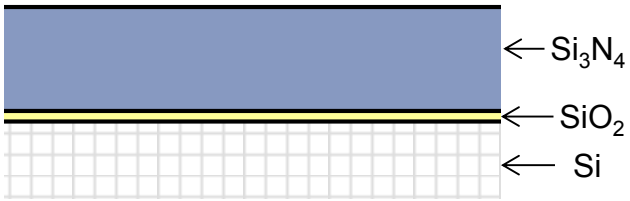


Figure 1.4 : Schéma d'un empilement typique de masque dur (SiO_2 thermique + Si_3N_4).

L'étape suivante est la photolithographie (Figure 1.5). Elle permet, grâce à l'utilisation d'une résine photosensible (dont les propriétés physico-chimiques sont modifiées par leurs interactions avec les photons) et d'un masque, de dessiner les contours des futures zones actives. Tout d'abord, une couche homogène de résine photosensible est déposée sur le substrat (Figure 1.5.a). Ensuite, la résine est insolée à travers un masque comportant des motifs opaques, protégeant ainsi certaines zones de manière sélective. Les propriétés de solubilité des zones de résine exposées aux photons sont modifiées (Figure 1.5.b). Pour finir, un bain chimique d'une solution appelée développeur permet le retrait des zones de résine qui ont été exposées dans le cas des résines dites « positives » (pour les résines dites « négatives », ce sont les parties non insolées qui sont retirées par le développeur). Au final,

seules les zones de résine qui ont été protégées par le masque restent sur le substrat (Figure 1.5.c).

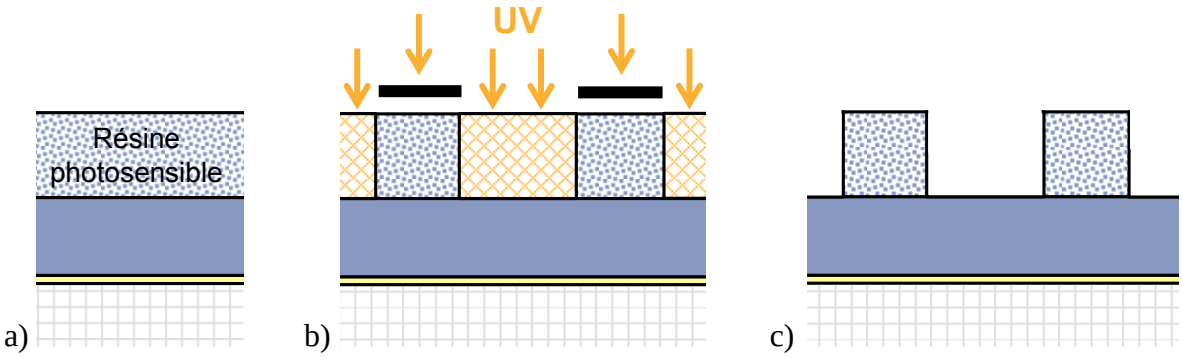


Figure 1.5 : Schéma représentant les différentes étapes de photolithographie : a) après le dépôt de la résine photosensible ; b) insolation de la résine à travers un masque ; c) retrait des parties insolées.

Une fois les futures zones actives délimitées par la résine restante après photolithographie, les tranchées d'isolation sont gravées puis oxydées thermiquement. Ces étapes sont résumées sur la Figure 1.6. La gravure est réalisée par des procédés plasma dans des chambres à basse pression (inférieures à 100 mTorr). Ce type de gravure est appelé gravure « sèche », en opposition à la gravure « humide » réalisée avec des solutions chimiques. La première étape de gravure (Figure 1.6.a) consiste à « ouvrir » le masque dur dans les zones où il n'est pas protégé par la résine. Ensuite, les tranchées d'isolation sont gravées dans le substrat de silicium (Figure 1.6.b). Les futures zones actives sont protégées par le masque dur et la résine restante est retirée in situ ou à l'aide d'une gravure humide. Après l'étape de gravure, les flancs des tranchées d'isolation sont oxydés par traitement thermique sous atmosphère oxydante, à température allant de 850°C à 1050°C selon les technologies (Figure 1.6.c).

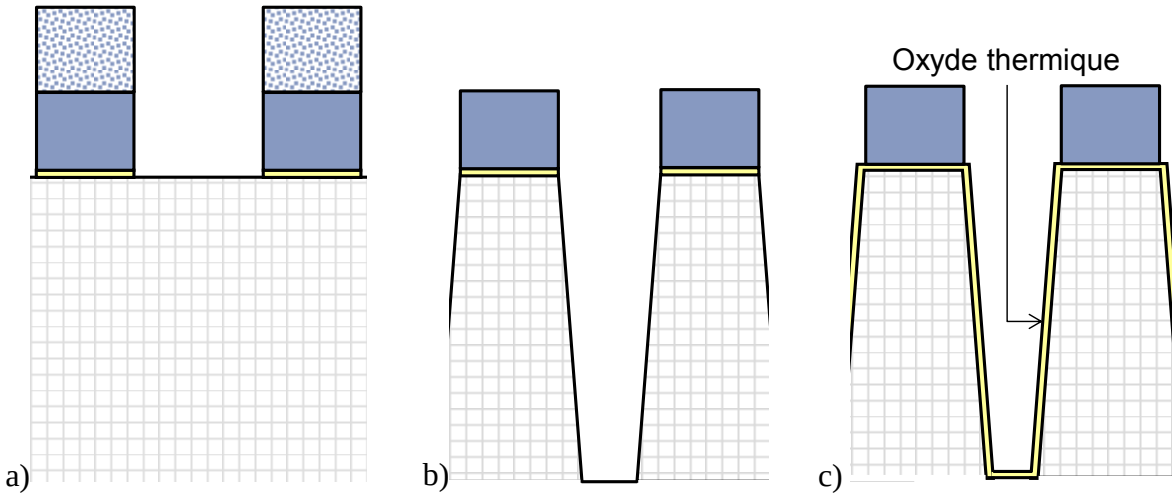


Figure 1.6 : Schéma de l'intégration des STI après différentes étapes technologiques : a) après "ouverture" du masque dur ; b) après gravure des tranchées ; c) après oxydation thermique des flancs.

L'objectif principal est de créer une bonne interface entre les tranchées d'isolation et le futur oxyde de remplissage. Cette couche d'oxydation fait quelques nanomètres d'épaisseur. En

effet, une bonne interface entre les tranchées et l'oxyde de remplissage est nécessaire pour éviter la formation de défauts qui pourraient perturber le fonctionnement des dispositifs finaux.

Ensuite, les STI sont remplies avec un film de SiO_2 à l'aide de techniques de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour *Chemical Vapor Deposition*), dont les mécanismes sont décrits dans le paragraphe I.2.Généralement, les oxydes déposés par CVD sont moins denses que les oxydes réalisés par oxydation thermique du silicium. Par conséquent, leurs propriétés physico-chimiques sont dégradées par rapport à leur homologue thermique : propriétés isolantes plus faibles, porosité entrainant l'absorption de l'eau présente dans l'atmosphère et une résistance à la gravure humide plus faible [Kim1987]. Afin de pallier ces problèmes, le film est recuit après dépôt pour le densifier [Sometani2009]. Après ces étapes, le substrat est totalement recouvert du film de SiO_2. Il est ensuite nécessaire de retirer l'oxyde superflu et le masque dur afin d'avoir accès au silicium des zones actives pour y réaliser les transistors. Ceci est fait à l'aide de deux étapes distinctes. Dans un premier temps, l'aplanissement du substrat avec arrêt sur la couche de nitrure est réalisé par CMP. Cela permet d'avoir une hauteur d'oxyde uniforme sur tout le substrat. Pour finir, le nitrure restant est retiré à l'aide d'une gravure humide et l'oxyde est abaissé jusqu'à atteindre la valeur voulue. Les tranchées d'isolation après remplissage et recuit, aplanissement et retrait du masque dur de nitrure sont schématisées sur la Figure 1.7.

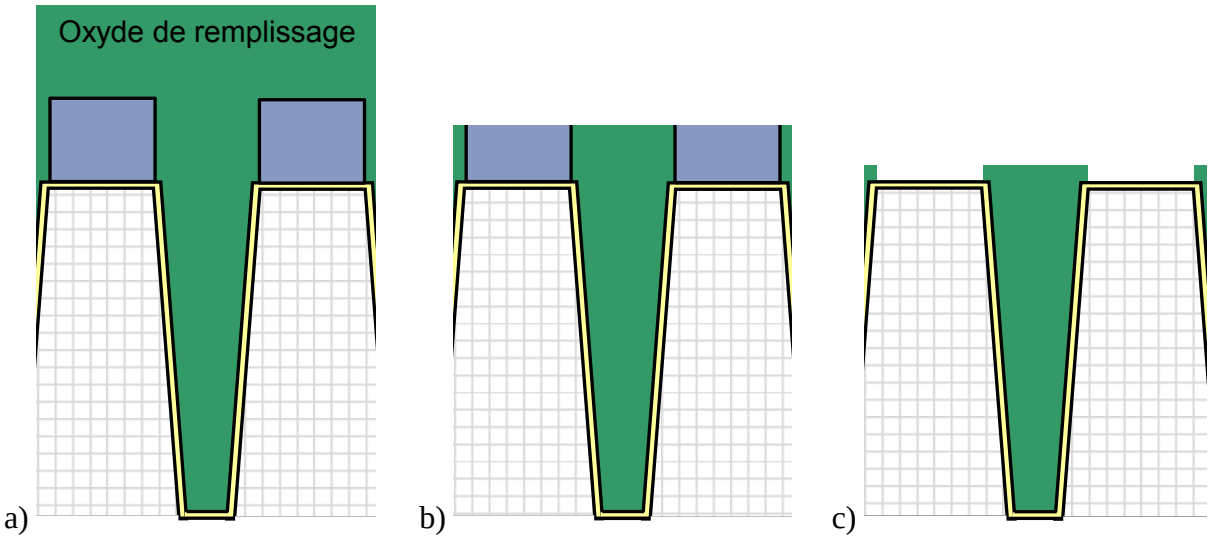


Figure 1.7 : Schéma de la fin d'intégration des STI : a) Après dépôt de l'oxyde de remplissage et recuit de densification ; b) Après polissage mécano-chimique ; c) Après retrait du masque dur de nitrure.

Dans ce paragraphe, les différentes étapes de la « brique STI » ont été décrites avec précision. Le paragraphe suivant est dédié aux techniques de remplissage des STI et aux problématiques associées.

I.2 Le remplissage des tranchées d'isolation

I.2.1 Notions fondamentales du dépôt par CVD

I.2.1.1 Principes de base

La technique de dépôt par CVD permet de déposer des couches minces d'un matériau voulu. Un dépôt par CVD consiste à générer des espèces réactives, à partir de précurseurs gazeux, qui vont ensuite réagir avec la surface du substrat pour former un film [Sherman1987]. Un dépôt CVD est constitué de différentes étapes successives. La Figure 1.8 récapitule les différentes étapes clés d'un dépôt de film par CVD.

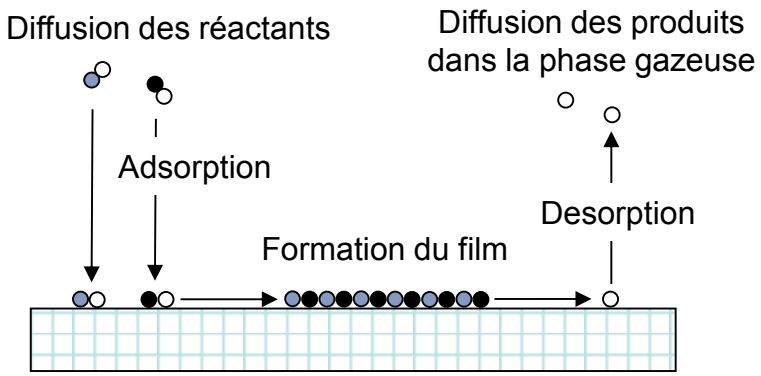


Figure 1.8 : Schéma des différentes étapes de dépôt d'un film par CVD.

Tout d'abord, un mélange de gaz, constitué de précurseurs (gaz réactifs) et de gaz inertes, est inséré dans une enceinte pressurisée. Des réactions dans la phase gazeuse issues de la réactivité naturelle entre les précurseurs ou d'un apport en énergie (thermique, décharge électrique ou encore excitation photonique) va entrainer des dissociations et/ou des recombinaisons moléculaires permettant la formation d'espèces réactives (aussi appelées espèces intermédiaires). Ces dernières vont être transportées jusqu'à la surface du substrat où elles vont être adsorbées par un phénomène de physisorption (force de Van der Walls). Les espèces vont ensuite diffuser sur la surface jusqu'à atteindre un site réactif où elles vont pouvoir réagir (phénomène de chimisorption) afin de participer à la formation de la couche. Finalement, les produits de réaction vont désorber puis être évacués par le système de pompage du réacteur de dépôt. Pour résumer, les dépôts par CVD sont issus du transport des espèces réactives dans la phase gazeuse et de leur réaction à la surface du substrat. Ces deux composantes sont détaillées dans le paragraphe suivant.

I.2.1.2 Mécanismes de transport dans le réacteur

Dans les réacteurs de CVD récents, les gaz réactifs passent au travers d'une douche de distribution, permettant une répartition uniforme dans la chambre. C'est le transport de masse qui assure le déplacement des espèces chimiques jusqu'au substrat pour réagir et former le film [Dobkins2003]. Il est quantifié par l'intermédiaire d'un flux total de gaz et peut avoir une influence sur les caractéristiques du film et son uniformité.

- Convection des espèces dans la phase gazeuse

Dans la phase gazeuse, le transport des espèces est assuré par le flux des différents gaz insérés dans la chambre. Il existe deux types de flux différents : le flux laminaire, qui peut être qualifié d'ordonné, et le flux turbulent, plus chaotique. Il est important que le flux soit laminaire pour assurer une distribution homogène des espèces à l'intérieur de la chambre. Le type de flux peut-être facilement identifié, grâce au nombre de Reynolds, qui est défini par l'équation suivante:

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho \times u \times H}{\mu}$$

Où ρ est la masse volumique du gaz, u sa vitesse moyenne, H la distance entre la douche et le substrat et μ la viscosité du gaz. Le flux est considéré comme laminaire lorsque Re est inférieur à 10, ce qui est le cas dans les réacteurs de CVD industriels.
De par la géométrie de la chambre, les flux de gaz arrivent perpendiculairement sur le substrat et doivent donc se déplacer radialement pour être évacués par le pompage, comme présenté sur la Figure 1.9. Chaque courbe du schéma représente la trajectoire d'un gaz arrivant par la douche de distribution jusqu'au substrat. Le transport de masse jusqu'au substrat est purement convectif et dépend du flux global des gaz ainsi que de la géométrie de la chambre, comme la différence de hauteur entre la douche et le substrat et le diamètre de la chambre (égal à celui du substrat par simplification). Une fois à proximité du substrat, la vitesse des espèces chimiques constituant la phase gazeuse est ralentie à cause des forces visqueuses, jusqu'à devenir nulle à sa surface. La région dans laquelle sont localisées les variations de vitesse est appelée couche limite.

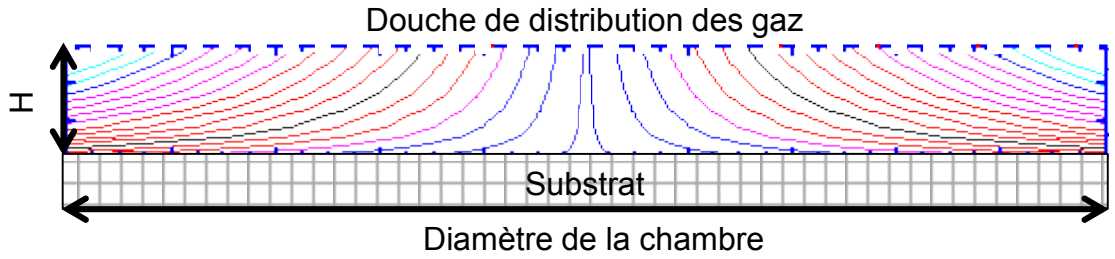


Figure 1.9 : Schéma représentant le profil d'un flux de gaz dans une chambre CVD avec douche de distribution (d'après [Dobkins2003]).

- Diffusion des espèces dans la couche limite

Dans la couche limite, le transport des espèces est assuré par des mécanismes de diffusion, qui correspond à la moyenne de tous les mouvements des molécules. D'après [Smith1995], l'épaisseur de la couche limite δ est égale à :

$$\delta = 3H\sqrt{\frac{\pi R^2 v_{STP}}{V_m F_{in} H}}$$

Ou R est le rayon de la chambre, v_{STP} la viscosité du gaz dans les conditions standard de température et de pression, V_m le volume molaire et F_{in} le flux de gaz entrant. A l'aide cette formule, on peut dire que l'épaisseur de la couche limite dépend principalement du flux global de gaz ainsi que de ses propriétés de viscosité. Pour certaines conditions (faible flux global / faible espacement), il peut arriver que l'épaisseur de la couche limite soit telle qu'elle englobe la chambre dans sa totalité, auquel cas le transport est uniquement diffusif. La diffusion des espèces dans la couche limite est régie par le coefficient de diffusion D de l'espèce considérée, défini tel que :

$$D = \sqrt{\frac{k^3}{\pi^3 .m}} . \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P.d}$$

Où k est la constante de Boltzmann, m la masse de l'espèce, d son diamètre, T la température et P la pression. A partir de cette équation, on peut déduire que les espèces diffuseront plus facilement à haute température et à basse pression. En outre, plus la molécule est massive et/ou volumineuse, plus sa capacité à diffuser sera faible.
Pour résumer, le transport des espèces dans un réacteur de dépôt CVD est un mélange de convection et de diffusion jusqu'à la surface du substrat, comme présenté sur la Figure 1.10. Les principaux paramètres régissant ces phénomènes de transport sont la géométrie du réacteur, le flux de gaz total, la pression, la température ainsi que la nature des espèces.

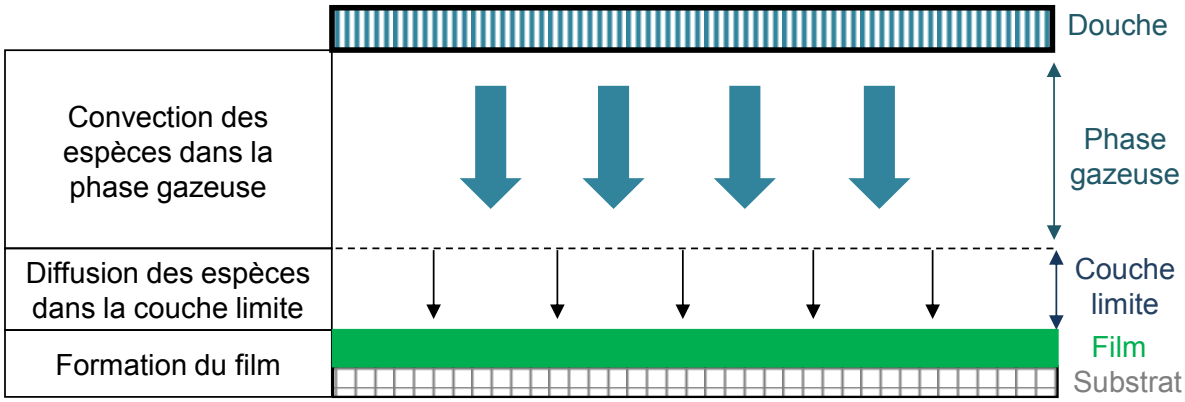


Figure 1.10 : Schéma représentant les mécanismes de transport de la matière dans un réacteur de dépôt CVD muni d'une douche de distribution des gaz.

I.2.1.3 Réaction à la surface du substrat

La vitesse de réaction à la surface peut être modélisée par un phénomène d'activation thermique, dont la vitesse est donnée par une équation de type Arrhenius telle que :

$$V = V_0 \exp(-E_a/kT)$$

Où V_0 est une constante de réaction, E_a l'énergie d'activation de cette réaction, k la constante de Boltzmann et T la température du substrat. D'après cette équation, la vitesse de réaction à la surface augmente avec sa température. La vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température à partir de cette expression est présentée sur la Figure 1.11. D'après ce graphique, on peut déduire deux régimes de dépôt distincts :

- Pour des températures de substrat élevées, entrainant une vitesse de réaction à la surface supérieure à la vitesse d'apport en espèces réactives, le dépôt est limité par le transport de ces espèces jusqu'au substrat. On parle alors de régime limité en transport de masse.

- Pour des températures de substrat plus faibles entrainant une vitesse de réaction de la surface du substrat plus faible que la vitesse d'apport en espèces réactives, le dépôt est limité par la réactivité du substrat. On parle alors de régime limité en vitesse de réaction.

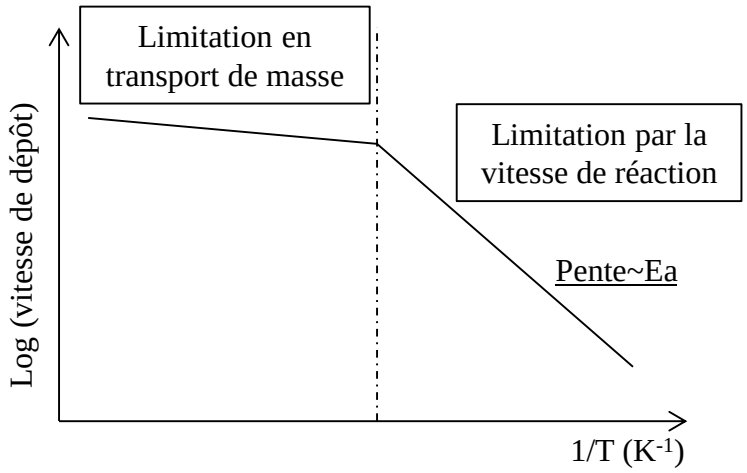


Figure 1.11 : Vitesse de dépôt d'un film CVD en fonction de la température du substrat d'après [Wolf1986].

I.2.2 Problématique du remplissage des STI

Il existe plusieurs critères importants permettant de qualifier la qualité du remplissage des STI. Tout d'abord, l'uniformité du film après dépôt, qui doit être bonne afin de faciliter l'étape d'aplanissement ultérieure réalisé par CMP. De plus, l'oxyde déposé doit avoir de bonnes propriétés isolantes (faible constante diélectrique et interface exempt de défauts entre le silicium et l'oxyde). Enfin, le remplissage doit être réalisé sans qu'il y ait de formation de cavités dans l'oxyde, et ce quelles que soient les dimensions des STI sur la plaque. La formation de ces cavités dans l'oxyde de remplissage peut être la conséquence de deux causes différentes :

- un mauvais profil de pente des STI : l'étape de gravure des tranchées va déterminer le profil de pente des STI à remplir. Certains phénomènes liés aux conditions de gravure, tels que le type de chimie utilisée ou la polarisation du substrat, peuvent entrainer l'apparition de profils

de pente en tonneau (Figure 1.12.a) ou verticaux (Figure 1.12.b). Dans ces conditions, il devient très difficile de remplir les STI sans qu'il y ait formation de cavités dans l'oxyde de remplissage avec des procédés de CVD standard.

Figure 1.12 : Schéma présentant des profils de tranchée peu favorables aux remplissages classiques : a) profil en tonneau ; b) profil vertical.

<u>- la faible conformité du film déposé :</u> un film est dit conforme lorsqu'il « épouse » les motifs sur lesquels il est déposé. Cela implique donc une vitesse de dépôt isotrope, c'est-à-dire égale en tout point de la structure. La Figure 1.13.a présente un schéma représentant le dépôt d'un film conforme dans une tranchée.

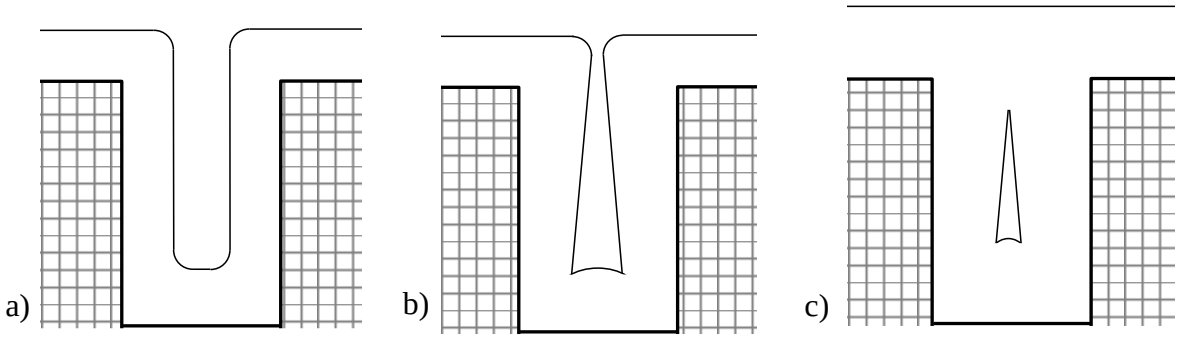


Figure 1.13 : Schéma d'un film déposé dans une tranchée : a) film conforme ; b) film non-conforme ; c) cavité formée suite à un dépôt non-conforme.

Dans le cas d'un dépôt non-conforme, la vitesse de dépôt sera plus rapide sur le dessus et les flancs des motifs qu'en bas (Figure 1.13.b). Ce phénomène apparait souvent lorsque les espèces réactives participant à la formation du film sont très réactives. De par leur forte réactivité, elles vont réagir très rapidement avec le haut des tranchées avant d'avoir le temps de diffuser jusqu'au fond. De ce fait, la tranchée va être bouchée avant d'être complétement remplie par le film, comme présenté sur la Figure 1.13.c.
Les cavités peuvent se présenter sous deux formes : soit « enterrées » dans l'oxyde de remplissage, soit « ouvertes » sur le haut de la tranchée, comme présenté sur la Figure 1.14.

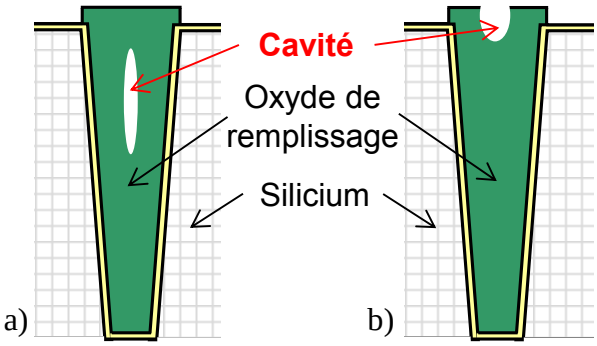


Figure 1.14 : Schéma d'une STI après l'étape de retrait du masque dur de nitrure avec une cavité : a) enterrée ; b) ouverte.

Les cavités ouvertes sont formées dans la partie haute des STI, en face du masque dur ou légèrement plus bas, et sont découvertes lors des différentes étapes consommant de l'oxyde de remplissage, comme celle du retrait du masque dur (paragraphe I.1.2). Ces cavités ouvertes peuvent particulièrement poser problème lors des étapes après la brique STI. Le principal problème peut survenir lors de la définition des grilles métalliques des transistors. En effet, lors de ces étapes du poly-silicium très fortement dopé est déposé sur toute la plaque. Il est ensuite retiré par gravure sèche après une étape de photolithographie pour ne le laisser qu'aux endroits nécessaires. Or, le retrait de ce matériau est difficile dans les cavités ouvertes de l'oxyde de remplissage, laissant ainsi des résidus pouvant relier entre eux des transistors. Cela va générer des courts-circuits, et par conséquent une baisse du rendement de la puce [Kuhn2001]. Il est très important de développer et d'adapter des procédés de dépôt afin de remplir les tranchées d'isolation sans cavités dans l'oxyde. Les cavités enterrées profondément dans la tranchée sont moins critiques. Elles sont néanmoins traquées car elles peuvent être révélatrices d'une faiblesse du remplissage pouvant amener des cavités ouvertes par la suite.

Tout comme les LOCOS en leur temps, la réduction croissante des dimensions critiques des transistors impacte fortement les dimensions des STI et leurs procédés de remplissage. En effet, la largeur minimum des tranchées est réduite à chaque nouveau nœud technologique et, par conséquent, le facteur de forme maximal (rapport de la profondeur d'une STI sur sa largeur) augmente. Pour ces raisons, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés de remplissage adaptés aux dimensions des STI, afin d'éviter la formation de cavités. L'historique et le descriptif technique des procédés employés pour le remplissage des STI sont développés dans les paragraphes suivants.

I.2.3 Evolution des procédés de remplissage des tranchées d'isolation

I.2.3.1 La technique de dépôt HDP-CVD

Dès le début de leur industrialisation (CMOS 0,25 µm), le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors a été assuré à l'aide d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma à haute densité (ou HDP-CVD pour *High Density Plasma CVD*) [Bryant1994, Chatterjee1996]. Avant de rentrer dans le détail du procédé, il est important de définir ce qu'est un plasma, ainsi que ses propriétés.

- Définition et propriétés d'un plasma

Les plasmas, considérés comme étant le quatrième état de la matière, peuvent être assimilés à des gaz ionisés. Ils sont composés d'électrons, d'ions, de molécules et de radicaux libres. Les plasmas utilisés dans la microélectronique sont qualifiés de froids, car ils sont partiellement ionisés, et hors équilibre thermodynamique car les électrons ont une température beaucoup plus importante (10^5 °C) que celle des ions et des neutres (20 °C). Les plasmas sont réalisés à partir de gaz soumis à un champ électromagnétique. Ce dernier va accélérer les électrons présents dans le gaz, et entrainer des collisions avec les molécules et atomes du gaz. Ce régime va s'établir de façon permanente si les bonnes conditions de pression, de nature des espèces, d'amplitude et de fréquence du champ électromagnétique sont réunies.
Les propriétés d'un plasma dépendent des caractéristiques du champ électromagnétique auquel il est soumis, comme sa fréquence ou encore sa puissance transmise. Ces paramètres vont contrôler la densité des espèces dans le plasma ainsi que leur énergie moyenne. A basse fréquence (inférieure à 100 kHz), les ions et les électrons suivent l'oscillation du champ, tandis que dans les plasmas de type radiofréquence (RF), seuls les électrons peuvent suivre les oscillations.
De nombreuses réactions d'ionisation, de dissociation et de recombinaisons peuvent se produire dans les plasmas, issus des interactions entre les molécules, les radicaux et les électrons. Dans un souci de simplification, seules quelques réactions de dissociation et de recombinaison sont présentées ci-dessous. Elles montrent à quel point les phénomènes physiques mis en jeux dans un plasma sont complexes [Castex2005].
<u>Réactions primaires sous impact électronique :</u>

Ionisation dissociative	$e^- + AB \rightarrow A^+ + B + 2e^-$
Attachement dissociatif	$e^- + AB \rightarrow A^+ + B^- + e^-$
Excitation puis émission dissociative	$e^- + AB \rightarrow AB^* + e^- \rightarrow A + B + h\nu + e^-$

<u>Réactions secondaires sous impact électronique :</u>

Recombinaison e^- / ion dissociative	$e^- + AB^+ \rightarrow A^* + B$
Recombinaison e^- / molécule	$AB + e^- \rightarrow AB^-$

<u>Réactions secondaires entre deux particules :</u>

Recombinaison ion / neutre	$A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$
Attachement ion / neutre	$A^+ + B \rightarrow AB^+$
Détachement associatif ion / neutre	$A^- + B \rightarrow AB + e^-$
Neutralisation	$A^+ + B^- \rightarrow A^* + B^*$
Neutralisation à 3 corps	$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M$

- Principe de dépôt par HDP-CVD

En général, les plasmas à haute densité électronique (entre 10^{10} et 10^{12} cm^{-3}) sont formés via un couplage inductif. La polarisation du substrat permet d'accélérer les ions jusqu'à sa surface dans le but d'effectuer une pulvérisation physique par bombardement ionique. Dans le cas des

plasmas à haute densité, le bombardement ionique est faible pour limiter les dommages physiques à la surface du substrat. De plus, ce type de plasma opérant à très basse pression (quelques mTorr), le bombardement ionique est très directionnel ce qui a un impact sur le profil de gravure et de dépôt.

La technique de remplissage des STI par HDP-CVD repose sur l'action simultanée d'un dépôt, à base de silane (SiH_4) et d'O_2, et d'une gravure par bombardement ionique via un flux d'argon (Ar) dans le but de facetter les flancs de l'oxyde déposé. La synergie entre ces deux phénomènes va permettre un bon remplissage des STI [Nishimura2002]. Cette technique génère des films non conformes couplés à un phénomène de re-déposition important des particules pulvérisées par le bombardement ionique. La littérature indique que ces deux éléments peuvent entrainer la formation de cavités dans l'oxyde de remplissage [Nandakumar98, Nishimura2002]. Un schéma décrivant les mécanismes de bombardement ionique et de re-déposition associée est présenté sur la Figure 1.15.

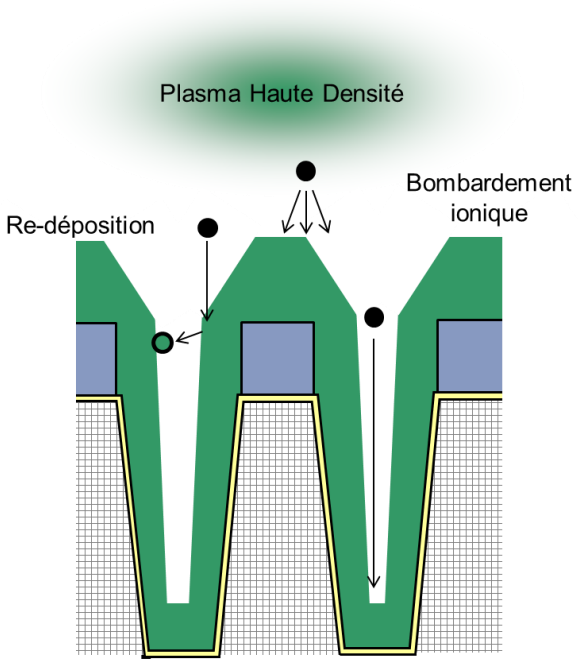


Figure 1.15 : Schéma du phénomène de gravure des flancs de l'oxyde par bombardement ionique et re-déposition associée lors du remplissage des STI par HDP-CVD.

La non-conformité du dépôt et la re-déposition des atomes gravés par bombardement ionique deviennent problématiques avec la réduction des dimensions des STI. Une étude a montré que les gaz utilisés pour le bombardement ionique avaient une influence importante sur le phénomène de re-déposition [Mungekar2006]. De ce fait, les ions Ar^+, initialement utilisés, ont progressivement été remplacés par des ions plus légers, tel que l'hélium He^+ ou les ions hydrogène H^+/H_2^+, au fur et à mesure de la réduction des dimensions des STI afin de limiter les effets de re-déposition. Cependant, malgré ces optimisations, les procédés HDP-CVD « standard » ont commencé à montrer leurs limites à partir de la technologie CMOS 65 nm. Deux procédés ont alors été proposés pour assurer un bon remplissage des STI pour les nœuds technologiques suivants (CMOS 55 et 45 nm). Le premier consiste en une modification de la technique HDP-CVD, avec la séparation des étapes de dépôt et de gravure, étape à laquelle a

été ajouté du trifluorure d'azote (NF_3). La technique repose sur de multiples successions d'étapes de dépôts et de gravure jusqu'au remplissage final des STI [Wang2007]. Ce procédé a l'inconvénient d'être très dépendant de la morphologie des structures à remplir et nécessite un développement important des deux étapes pour chaque nœud technologique. Le deuxième procédé de remplissage proposé pour les technologies CMOS inférieure à 65 nm repose sur une technique de CVD à pression sub-atmosphérique (ou SACVD pour *Sub-Atmospheric Chemical Vapor Deposition*) [LeCam06] décrite dans le paragraphe suivant.

I.2.3.2 La technique de dépôt SACVD TEOS/O_3

La technique de dépôt SACVD utilisée pour remplir les STI repose sur l'interaction entre le TetraEthylOrthoSilicate (ou TEOS $Si(OC_2H_5)_4$) et de l'ozone (O_3) en phase gazeuse. Les réactions chimiques entre ces deux molécules ont été très largement étudiées [Lubnin1998] durant les années 1990, que ce soit à des pressions atmosphériques (APCVD pour *Atmospheric pressure CVD*) [Fujino1990, Matsuura1991] ou inférieures (SACVD) [Shareef1995, Shareef1996]. Comme décrit dans le paragraphe I.2.1, le dépôt d'un film par CVD est issu de deux phénomènes distincts: la formation d'espèces intermédiaires dans la phase gazeuse et leur diffusion et réaction à la surface du substrat. Nous allons donc décomposer ces deux phases réactives pour décrire, de manière simplifiée, les réactions présentes dans un réacteur de type SACVD TEOS/O_3. Pour finir, les propriétés et l'intégration de ce procédé pour le remplissage des STI sont décrits dans le dernier paragraphe.

- Réactions en phase gazeuse

L'O_3, sous l'effet d'une décomposition activée thermiquement [Cotton1988] et de l'interaction avec un élément M dans la chambre (particule, paroi ou substrat), génère des atomes d'oxygène très réactifs O* [Benson1957], selon l'équation suivante :

$$O_3 + M \rightarrow O^* + O_2 + M$$

La réaction entre le TEOS (ou $Si(OEt)_4$) et ces atomes d'oxygène O* entraine une hydroxylation du TEOS, en remplaçant un groupement éthoxy (-OEt) par un groupement hydroxyle (-OH), comme décrit dans l'équation de réaction ci-dessous :

$$Si(OEt)_4 + O^* \rightarrow (OEt)_3\mathbf{Si\text{-}OH} + C_2H_4O$$

Suivant les réactions dans la phase gazeuse, ces espèces intermédiaires, appelée *silanols* (pour leur liaison Si-OH) par simplification, peuvent avoir un degré d'hydroxylation plus ou moins élevé. Les différentes espèces *silanols* peuvent ensuite réagir entre elles, ou avec du TEOS, pour former des *polysiloxanes* **(Si-O-Si)**, qui sont des molécules plus complexes comprenant plusieurs atomes de silicium et des groupes -OEt et -OH, comme sur les équations suivantes :

$$(OEt)_3\mathbf{Si\text{-}OH} + (OEt)_3\mathbf{Si\text{-}OH} \rightarrow (OEt)_3\mathbf{Si\text{-}O\text{-}Si}(OEt)_3 + H_2O$$

$$Si(OEt)_4 + (OEt)_3\mathbf{Si\text{-}OH} \rightarrow (OEt)_3\mathbf{Si\text{-}O\text{-}Si}(OEt)_3 + EtOH$$

Il est important de noter que les réactions entre -OH sont plus favorables que les réactions entre -OH et -OEt. Tout comme le TEOS et les espèces *silanols*, les *polysiloxanes* peuvent continuer à réagir avec les O* et les autres espèces intermédiaires pour former des chaines d'oligomère **$(Si\text{-}O\text{-}Si)_x(OEt)_y(OH)_Z$** plus ou moins longues et complexes.
Les propriétés de diffusion des espèces dépendant de leur taille ainsi que de leur masse, on peut facilement en déduire que la vitesse de diffusion des espèces intermédiaires va diminuer avec l'augmentation de leur degré d'oligomérisation. De ce fait, les espèces de type *silanols*, qui sont de petites molécules, diffusent facilement, contrairement aux espèces de type *polysiloxanes* qui sont des molécules plus imposantes, ce qui rend leur diffusion dans la couche limite plus lente.
Pour résumer, la phase gazeuse d'un réacteur TEOS/O_3 est un milieu très complexe comprenant des nombreuses espèces intermédiaires différentes, dont la réactivité et la diffusivité dépend de leur degré d'hydroxylation et d'oligomérisation. Un schéma simplifié des réactions chimiques en phase gazeuse d'un réacteur SACVD TEOS/O_3 est proposé sur la Figure 1.16 ci-dessous.

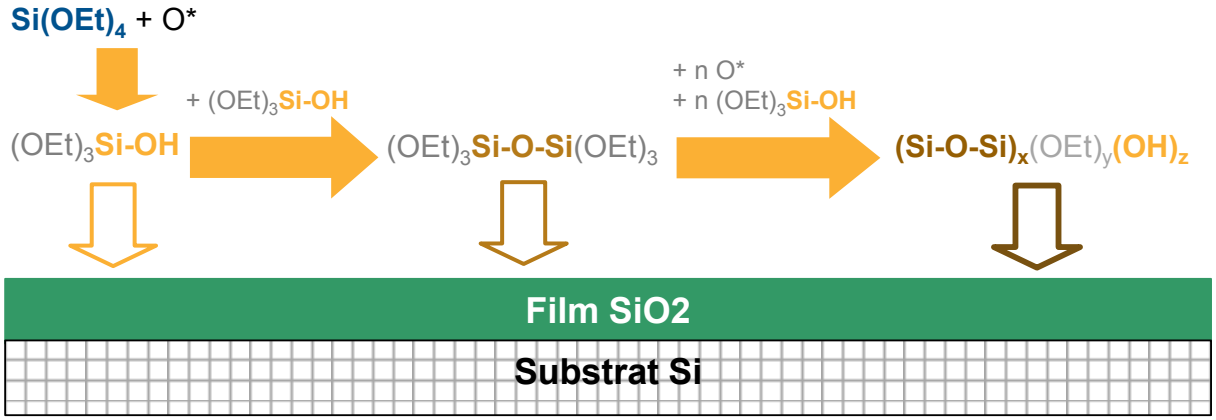


Figure 1.16 : Schéma simplifié des réactions chimiques en phase gazeuse au sein d'un réacteur SACVD TEOS/O_3.

- Réactions à la surface du substrat

Les réactions à la surface du substrat, tout comme les réactions entre les espèces intermédiaires dans la phase gazeuse, dépendent des terminaisons chimiques mises en jeu. Suivant ces terminaisons, différentes réactions peuvent avoir lieu, tel que :

$$\equiv Si\text{-}OH + OH\text{-}Si\equiv \rightarrow SiO_2 + H_2O$$

$$\equiv Si\text{-}OEt + OH\text{-}Si\equiv \rightarrow SiO_2 + EtOH$$

Un récapitulatif des réactions chimiques, activées thermiquement, à la surface du substrat est présenté sur la Figure 1.17. La réaction entre deux groupes -OH a une constante de réaction supérieure à celle entre -OH et -OEt. La réaction chimique entre deux groupes –OEt n'est pas favorable d'un point de vue thermodynamique (Figure 1.17.d).

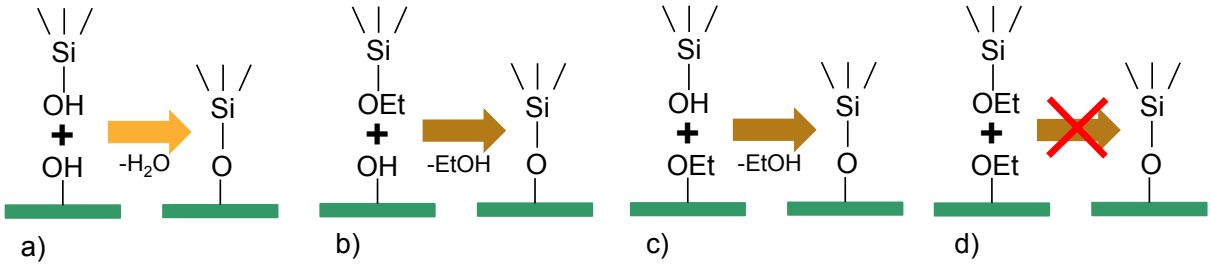


Figure 1.17 : Schéma simplifié des réactions à la surface du substrat : a) entre deux -OH ; b) et c) entre un -OH et un -OEt ; d) impossibilité de réaction entre deux -OEt.

Pour résumer, la vitesse de dépôt d'un film SACVD TEOS/O_3 est contrôlée par le degré d'hydroxylation et d'oligomérisation des espèces intermédiaires. Le degré d'oligomérisation va contrôler la diffusivité des espèces à travers la couche limite et sur le substrat pour atteindre un site réactif. Le degré d'hydroxylation va contrôler la réactivité des espèces, augmentant la probabilité d'avoir une réaction entre deux groupes -OH, qui est la réaction la plus rapide. Ainsi, plus le degré d'hydroxylation des espèces intermédiaires est élevé, plus leur ratio -OH/OEt est élevée et plus les espèces vont être réactives à la surface.

- Propriétés et intégration du film d'oxyde SACVD TEOS/O_3 pour le remplissage des STI

De par la mobilité des précurseurs à la surface du substrat (diffusion des oligomères), la SACVD TEOS/O_3 permet d'atteindre un haut degré de conformité de dépôt comparée aux autres chimies couramment utilisées [Fujino1990, Ikeda1990, Matsuura1991]. Cette conformité de dépôt permet un meilleur remplissage des STI à fort facteur de forme par rapport à la technique HDP-CVD. L'autre avantage de la SACVD TEOS/O_3 est la contrainte mécanique induite par le film sur le substrat après recuit, moins compressive que celle des films déposés par HDP-CVD [Tilke2006]. Or, la réduction des contraintes de nature compressive sur les STI via un remplissage SACVD améliore les performances électriques des transistors de type nMOS des circuits intégrés [Lecam2006, Latu-Romain2007]. Cependant, les oxydes déposés par SACVD TEOS/O_3 ont des propriétés après dépôt moins bonnes que celles d'un oxyde HDP : le film est moins dense et a tendance à absorber facilement l'humidité de l'air ambiant. Pour cette raison, il est nécessaire de faire un recuit de l'oxyde à très haute température (entre 950 et 1050°C) afin de le densifier. Cette densification à l'inconvénient de consommer du silicium par des phénomènes d'oxydation [Tilke2006], réduisant ainsi les dimensions des futures zones actives. De ce fait, il est important de prendre en compte ce phénomène lors de la définition des dimensions des STI par photolithographie, car selon les paramètres du recuit, comme la température ou la chimie, les propriétés électriques du circuit intégré peuvent être modulées [Huang2011]. Un autre inconvénient de la SACVD TEOS/O_3 est la forte oligomérisation de sa chimie. Même si se situer dans un régime fortement oligomérisant est très intéressant du point de vue du remplissage (forte mobilité des espèces entrainant un dépôt conforme), cela peut aussi entrainer la formation de poudre et donc une contamination particulaire du substrat [Adachi1992]. La dernière propriété importante de la SACVD TEOS/O_3 est sa sensibilité à la surface de dépôt. En effet, il a été mentionné dans la littérature [Kwok1994, Tsukamoto1999] que les propriétés de l'oxyde

(épaisseur, densité, rugosité) étaient influencées par la nature de la surface sur laquelle est déposé le film. Les mécanismes de cette dépendance au substrat ne sont pas tout à fait clairs, mais il semble que le type de liaisons pendantes ainsi que leur densité à la surface y jouent un rôle majeur.
Le remplissage des STI des technologies CMOS 55 nm à 28 nm s'effectue par SACVD TEOS/O_3 avec une température du substrat de 540 °C et une pression de 600 Torr. Ces valeurs ont été choisies pour deux raisons. Premièrement, la formation d'oligomère dans la phase gazeuse est favorisée à haute température et à haute pression, ce qui maximise la conformité du film déposé. Deuxièmement, la température de dépôt joue un rôle important dans l'élimination des groupes -OEt résiduels [Tedder1991] et permet ainsi une bonne qualité du film après dépôt. Au niveau de l'intégration de la SACVD TEOS/O_3 comme procédé de remplissage des STI, un prétraitement de la surface est effectué avant dépôt, ce qui permet de limiter les effets de sensibilité à la surface. Une optimisation de la température et de la chimie du recuit de densification a également été mise au point pour arriver à un remplissage des STI robuste jusqu'à la technologie CMOS 28 nm.

I.3 Le remplissage des tranchées d'isolation pour les nœuds technologiques avancés

I.3.1 Mise en évidence des limitations du remplissage par SACVD TEOS/O_3

Pour le nœud technologique 28 nm, le facteur de forme des plus petites tranchées d'isolation avant l'étape de remplissage devient très important (supérieur à 6:1), avec des espacements de l'ordre de 50 nm. De plus, pour des impératifs d'isolation, le profil de pente des plus petites tranchées devient de plus en plus abrupt avec la réduction des dimensions des transistors, ce qui amène à obtenir des profils quasi-verticaux dans le masque dur ou le silicium. La Figure 1.18.a montre une analyse par Microscopie Electronique à Transmission (ou MET) post gravure des STI. La pente dans le masque dur présente un profil quasi-vertical avec un angle de 88°. Dans ces conditions, les premiers essais de remplissage avec le procédé standard SACVD TEOS/O_3 utilisé pour la technologie CMOS 40 nm ont montré nombreuses cavités ouvertes dans les tranchées d'isolation. La coupe TEM (Figure 1.18.b) et le cliché MEB en vue de dessus (Figure 1.18.c) montrent les cavités ouvertes observées à la fin de la brique STI (voir paragraphe I.1.2).

De par le positionnement des cavités dans l'oxyde de remplissage, il est évident qu'elles sont formées en face du masque dur lors du dépôt. C'est à partir de cette pente que la conformité du procédé TEOS/O_3 montre ses limites. En effet, bien que le procédé offre une excellente conformité, cette dernière n'est pas totale (inférieure à 100%) Dans les cas extrêmes, comme les pentes très abruptes, les limites de conformité deviennent suffisantes pour qu'il y ait formation de cavité dans l'oxyde de remplissage. De plus, un phénomène de « couture » est observé, qui correspond à la jonction des deux fronts de dépôt lors du remplissage. Cette couture correspond à une fragilité de l'oxyde et va être attaquée préférentiellement durant les traitements chimiques, favorisant la formation de cavités.

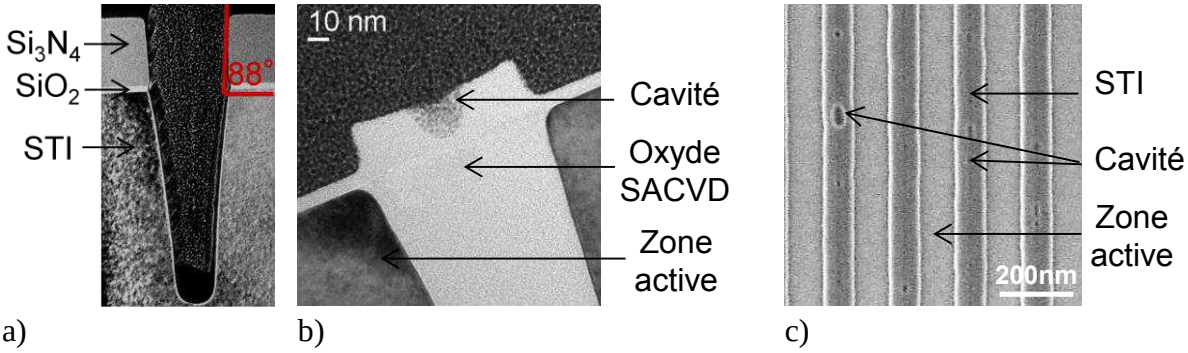


Figure 1.18 : a) Coupe MET de STI après gravure de la technologie CMOS 28 nm à STMicroelectronics Crolles ; Cavités ouvertes obtenues lors du remplissage des STI de la technologie CMOS 28 nm observées par : b) coupe TEM ; c) MEB en vue de dessus.

I.3.2 Les techniques pour faciliter le remplissage des STI avec la SACVD TEOS/O_3

Afin de pallier ce problème, plusieurs modifications au niveau de l'intégration des tranchées d'isolation entre transistors ont été développées. Tout d'abord, un profil de pente légèrement plus favorable au remplissage a pu être obtenu en modifiant l'empilement du masque dur avant gravure (ajout d'une couche d'oxyde retirée durant l'étape d'ouverture du masque) et en optimisant le procédé de gravure des tranchées d'isolation. En plus de cette optimisation du masque dur et de sa gravure, une étape de retrait de nitrure par gravure humide a été mise en place entre l'étape de gravure des STI et la formation du liner par traitement thermique. Elle a permis d'obtenir un plus grand espacement entre les masques durs des STI avant l'étape de remplissage. De plus, il a été constaté que cette gravure humide permet la création d'une pente plus favorable au remplissage SACVD TEOS/O_3 dans le masque dur (Figure 1.19).

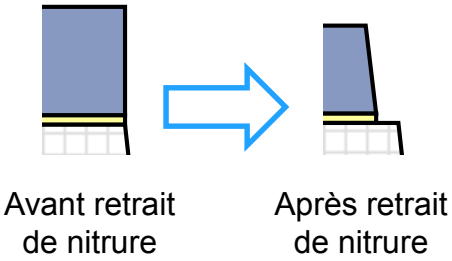


Figure 1.19 : Schéma du haut d'une STI avant et après l'étape de retrait du nitrure.

Le remplissage des STI sans retrait de nitrure (Figure 1.20.a) présente un nombre conséquent de cavités ouvertes et de « coutures ». Avec un retrait de nitrure de 15 nm (Figure 1.20.b), le remplissage des STI est assuré sans cavités ouvertes apparentes. A l'aide de toutes ces améliorations, le remplissage des STI pour la technologie 28 nm a pu être assuré par le procédé de type SACVD TEOS/O_3 standard.

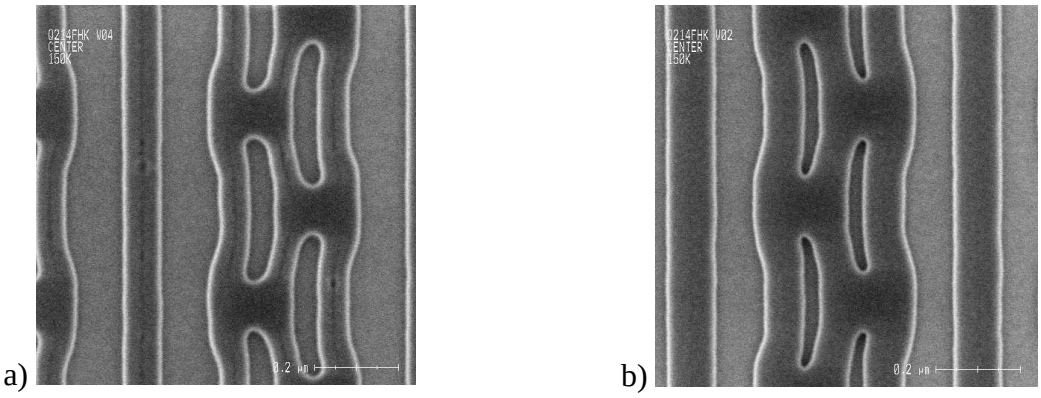


Figure 1.20 : Clichés MEB en vue du dessus de transistors 28 nm après la brique STI : a) sans retrait de nitrure ; b) avec un retrait de nitrure de 15 nm.

I.3.3 Les différentes alternatives possibles

La SACVD TEOS/O_3 montrant clairement ses limites pour le remplissage des STI de la technologie CMOS 28 nm et des nœuds technologiques inférieurs, il est nécessaire de trouver d'autres techniques qui soient capables de remplir les plus petites STI sans formation de cavités. Les différentes possibilités sont décrites dans les paragraphes suivants.

I.3.3.1 Les techniques de dépôt par spin-coating et Flowable CVD

La technique de *spin-coating* (ou SOD pour *Spin-On Dielectric*) repose sur l'étalement d'un précurseur liquide sur le substrat, par force centrifuge, à l'aide d'une tournette. Ce précurseur est sélectionné en fonction de ses propriétés chimiques (composition) et physiques (viscosité, densité). Dans le cadre des STI, les précurseurs utilisés sont de types polysilazane (SiN_xH_y) [Trivedi2009]. L'avantage des précurseurs liquides réside dans leur mobilité à la surface du substrat. Elles vont donc remplir naturellement (via des phénomènes de capillarité) les structures à très grand facteur de forme sans générer de cavités. Une fois le dépôt de précurseur effectué, le substrat est ensuite recuit sous atmosphère oxydante afin de remplacer les liaisons Si-NH par des liaisons Si-O.
Une technique concurrente, appelée *Flowable* CVD (ou FCVD) [Chung2002, Kim2012], a été développée et commercialisée par *Applied Materials*. Elle est basée sur la génération d'oligomères polysilazane dans la phase gazeuse à l'aide de Trisilylamine (ou TSA $N(SiH_3)_3$) et d'un plasma délocalisé de $NH_3/O_2/Ar$. Ces oligomères vont condenser à la surface du substrat et fluer comme un liquide jusqu'à remplir les différentes structures, de la même façon que les résines en SOD. Le matériau est ensuite traité par un flux d'O_3 afin de remplacer la majeure partie des liaisons Si-NH par des liaisons Si-O-Si. Finalement, le substrat est recuit sous atmosphère oxydante O_2/H_2O afin de terminer l'oxydation du film et de le densifier. Tout comme la technique de SOD, cette technique va permettre un excellent remplissage des STI, quelles que soient leurs dimensions ou le profil de pente. De plus, cette technique a l'avantage d'être contrôlée par une phase vapeur, ce qui permet une meilleure reproductibilité du dépôt par rapport au SOD.
Les principaux inconvénients de ces techniques (SOD et FCVD) sont la qualité de l'oxyde déposé, qui n'est pas parfaite malgré les nombreux traitements, les changements d'intégration

importants à effectuer par rapport à la SACVD TEOS/O_3 (plusieurs recuits à développer et à optimiser) et la difficulté pour la CMP d'aplanir correctement ces films. Une autre alternative à ces procédés repose sur une stratégie de type dépôt/gravure/dépôt. Elle est présentée dans le paragraphe suivant.

I.3.3.3 La stratégie de remplissage Liner – Etch-back – Gap-fill (L-E-G)

L'utilisation d'un procédé de gravure afin de créer une pente favorable au remplissage des tranchées d'isolation par SACVD TEOS/O_3 est largement inspirée de la technique HDP-CVD, avec une succession d'étapes dépôt/gravure/dépôt. Cette stratégie de remplissage, qu'on a appelée L-E-G (pour *Liner – Etch-back – Gap-fill*), se déroule en trois étapes distinctes (Figure 1.21). Dans un premier temps, une couche mince de SiO_2 (quelques dizaines de nanomètres) est déposée par SACVD TEOS/O_3. Ce film mince, appelé « liner » par la suite, va servir de base au remplissage (Figure 1.21.a). Lors de la deuxième étape, les flancs du liner sont gravés par un procédé de gravure non conforme, afin de créer une pente favorable au remplissage SACVD TEOS/O_3 (Figure 1.21.b). Pour finir, lors de la dernière étape, un dépôt SACVD TEOS/O_3 « standard » (même paramètres que pour les technologies CMOS 55 et 40 nm) finalise le remplissage des STI (Figure 1.21.c). Plusieurs techniques peuvent être employées pour l'étape de gravure de la stratégie L-E-G et sont décrites dans les paragraphes suivants.

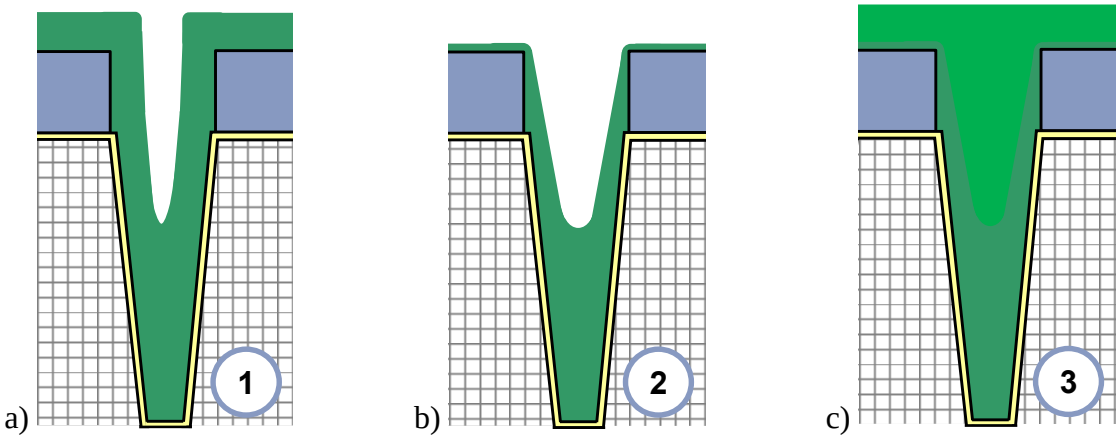


Figure 1.21 : Schéma représentant les STI après les différentes étapes de la stratégie de remplissage L-E-G : a) après le dépôt du liner SiO_2 ; b) après gravure des flancs du liner ; c) après remplissage final.

I.3.4 Les différents candidats pour l'étape de gravure de la stratégie L-E-G

- Gravure de type RIE

Les premiers essais ont été réalisés à l'aide d'une gravure « sèche ». Cette technique de gravure repose sur l'utilisation d'un plasma avec une chimie adaptée au matériau à graver (ici $CHF_3/Ar/O_2$ pour la gravure du SiO_2), couplé à une polarisation du substrat qui permet un bombardement ionique. Après gravure, le substrat a été encapsulé avec un film de Si_3N_4 conforme et de faible contrainte, puis analysé par MET. Les résultats de cette gravure sont

présentés sur la Figure 1.22. Premièrement, l'analyse de ces clichés montre qu'il y a création de pente uniquement dans la partie haute du masque dur Si_3N_4, ce qui n'est pas suffisant pour éviter la formation de cavité. Deuxièmement, une gravure totale du SiO_2 ainsi qu'un début de gravure du Si est observé en fond de tranchée (Figure 1.22.b et c). Cela est dû au fait que la gravure n'est pas assez sélective entre le SiO_2 et le Si (la sélectivité correspond à une différence de vitesse de gravure prononcée entre deux matériaux). Pour ces raisons, cette technique de gravure n'a pas été sélectionnée pour la stratégie de remplissage L-E-G.

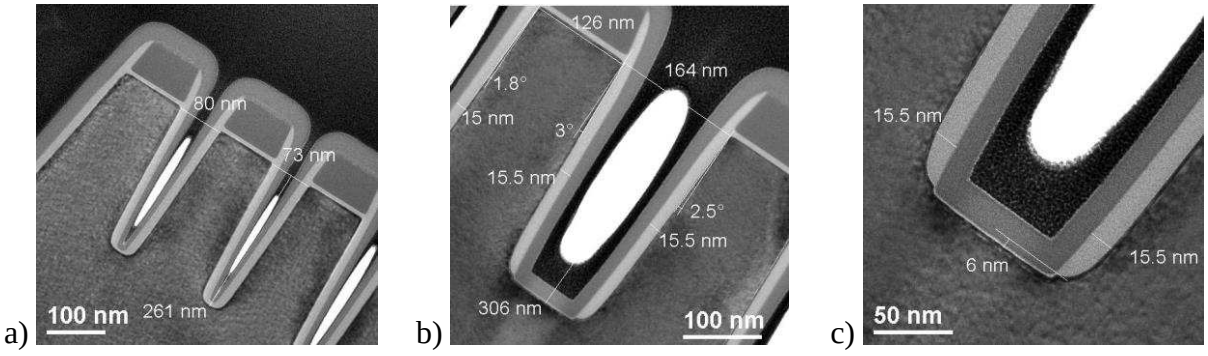


Figure 1.22 : Caractérisation par MET de la gravure d'un liner d'oxyde via une gravure $CHF_3/Ar/O_2$: a) sur des STI étroites ; b) sur des STI plus larges ; c) zoom sur la gravure du silicium au fond de la tranchée. L'oxyde a été recouvert d'un nitrure conforme (couche grise) puis de chrome (couche noire) pour les besoins de l'analyse.

Les autres essais utilisant une gravure de type sèche ont été réalisés à l'aide d'un plasma de NF_3 dans une chambre de HDP-CVD. Le principal intérêt de ce type de plasma est le couplage de la chimie NF_3 à la forte directionnalité de gravure d'un plasma haute densité pour faire un procédé peu conforme et créer de la pente dans le liner. Les résultats obtenus sont présentés sur les deux coupes MET de la Figure 1.23. Tout comme les essais réalisés par RIE, les échantillons ont été encapsulés par un nitrure peu conforme. Comme on peut le voir, il y a une création d'une pente intéressante dans le liner. Cependant, différents inconvénients ont été constatés. Tout d'abord, comme le montrent les deux coupes MET, il y a formation d'une double pente dans le liner un peu en dessous du masque dur, ce qui peut favoriser la formation de cavités. De plus, l'utilisation d'un tel type de plasma peut entrainer potentiellement une accumulation de charge dans le diélectrique ainsi que des dommages à la surface. Ceci peut dégrader très fortement les performances du circuit-intégré. Enfin, l'uniformité de la gravure (c'est-à-dire la déviation standard de la moyenne de gravure mesurée en plusieurs sites de la plaque) était assez importante (5 % en 1σ). Pour toutes ces raisons, cette technique n'a pas été sélectionnée pour la stratégie de remplissage à STMicroelectronics.

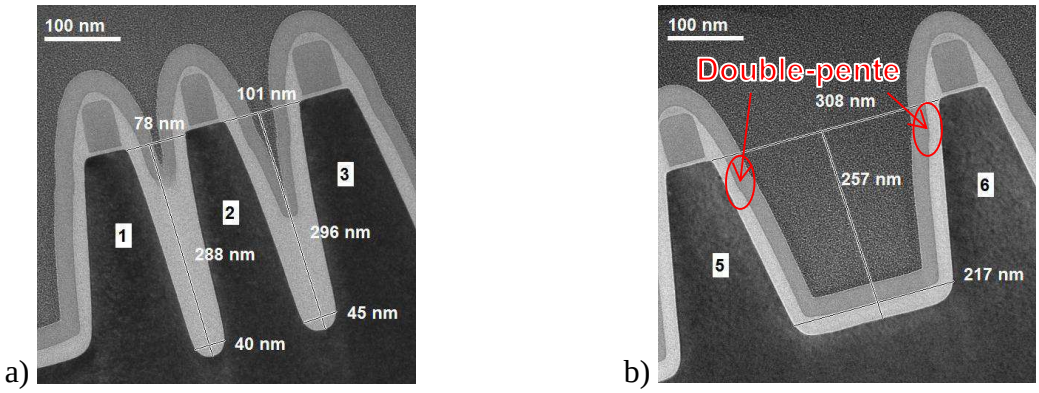


Figure 1.23 : Caractérisation par MET de la gravure d'un liner dans une chambre HDP : a) sur des STI étroites ; b) sur des STI plus larges.

- Gravure par plasma délocalisé de NF_3/NH_3 (ou procédé Siconi)

A l'origine, la gravure par plasma délocalisé de NF_3/NH_3 a été développée pour le retrait de l'oxyde natif du silicium [Nishino1993]. Ogawa *et al.* ont aussi étudié ce type de chimie pour la même application, mais en remplaçant le générateur plasma par des lignes chauffées [Ogawa2002]. Le procédé de gravure Siconi, commercialisé par *Applied Materials*, repose en grande partie sur les travaux de Nishino *et al.*, avec l'utilisation d'un plasma délocalisé de NF_3/NH_3.
La gravure Siconi s'effectue en deux étapes distinctes dans un même réacteur. Dans un premier temps, les gaz réactif NF_3/NH_3, dilués dans un flux d'He (gaz plasmagène qui permet de conserver le plasma allumé [Langan1996]), sont décomposés dans la cavité plasma située en amont du réacteur. La décomposition moléculaire va entrainer des recombinaisons sous la forme d'espèces réactives, qui vont diffuser dans le réacteur puis réagir avec le substrat (à température ambiante) pour former une couche de produits de gravure non volatils. Cette couche a la propriété de se sublimer à une température supérieure à 100°C. Lors de la deuxième étape, le substrat subit une montée en température (voir Chapitre II, paragraphe II.1.2), sublimant ainsi la couche de produits et finalisant la gravure du SiO_2.
Il existe d'autres procédés de ce type, basés par exemple sur des chimies différentes, telles qu'un mélange de NF_3 avec du dihydrogène (H_2) [Miya2005] ou encore avec un mélange H_2/H_2O [Kikuchi1994, Kikuchi1996]. Enfin, un autre procédé utilise de l'acide fluorhydrique (HF) couplé à du NH_3, le tout sans plasma [Hagimoto2007, Saito2009]. Malgré les différences au niveau des gaz réactifs ou de l'apport d'énergie pour former les espèces réactives, tous ces procédés ont des mécanismes de fonctionnement similaires. L'avantage de ces gravures est que le substrat n'est pas polarisé contrairement aux procédés de gravure précédemment décrits. Il n'y a donc pas de bombardement ionique avec cette technique ce qui permet d'éviter les dommages en surface ainsi que les phénomènes d'accumulation de charge.

Le procédé de gravure Siconi décrit dans ce paragraphe a été sélectionné pour le développement de la stratégie de remplissage L-E-G à STMicroelectronics. Au début de mon travail de thèse, il n'existait pas d'articles relatant l'utilisation de ce type de gravure pour le contrôle d'un profil de pente dans les structures à fort facteur de forme.

I.4 Objectifs de l'étude

Les paragraphes précédents ont mis en évidence la nécessité de développer une nouvelle stratégie afin d'adresser la problématique de la formation de cavités dans l'oxyde de remplissage des STI. La stratégie de remplissage sélectionnée repose sur l'utilisation de deux procédés différents : un dépôt par SACVD TEOS/O_3 et une gravure par un plasma délocalisé de NF_3/NH_3 (procédé Siconi) afin de faciliter le remplissage final par SACVD TEOS/O_3. L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes des procédés utilisés pour la stratégie L-E-G afin de pouvoir la développer et l'intégrer pour la technologie CMOS 14 nm à STMicroelectronics. Pour cela, cette thèse a été effectuée selon deux axes complémentaires.

Le premier axe de travail de cette thèse s'est focalisé sur l'étude et le développement des étapes de dépôt, et particulièrement l'étape de liner (L du L-E-G) qui va servir de base au remplissage. Tout d'abord, les cinétiques et propriétés physico-chimiques en fonction des débits de gaz réactifs ont été étudiés sur pleine plaque. Puis, dans un deuxième temps, une étude a été réalisée sur plaque avec motifs afin de déterminer quelles sont les meilleures conditions pour l'étape de dépôt du liner.

Le second axe de travail s'intéresse à la compréhension des mécanismes de gravure du procédé Siconi. Dans un premier temps, l'étude des deux étapes qui composent la gravure a été réalisée. Puis, dans un deuxième temps, une étude paramétrique de la gravure Siconi a été menée dans le but de comprendre et de maitriser l'étape de gravure. Les résultats obtenus ont servi à l'élaboration d'un modèle de gravure Siconi. Enfin dans une troisième partie, le procédé de gravure Siconi a été étudié sur des plaques avec motifs dans le but de comprendre les mécanismes de changement de pente.

Le travail de recherche de cette thèse doit nous permettre d'obtenir les connaissances requises pour développer et intégrer la stratégie L-E-G pour la technologie CMOS 14 nm de STMicroelectronics.

Chapitre II - Dispositif expérimental

Dans ce chapitre, les différents équipements et techniques de caractérisation utilisés durant ces travaux de thèse sont présentés. Tout d'abord, les réacteurs de dépôt et de gravure sur lesquels repose la stratégie de remplissage L-E-G sont décrits. Ensuite, dans un deuxième temps, les techniques de caractérisation (les principes et les appareils) sont décrites de manière plus ou moins détaillée selon leur utilisation au long de la thèse. Les techniques ont été regroupées en trois groupes différents: les techniques de caractérisation chimique, les techniques de caractérisation physique et les caractérisations structurales des films.

II.1 Présentation de la plateforme industrielle dédiée à la stratégie L-E-G

Toutes les étapes du remplissage par la stratégie L-E-G sont réalisées sur un équipement industriel de type Producer GT, commercialisé par *Applied Materials.* Un schéma descriptif des différentes parties composant cette plateforme industrielle est présentée sur la Figure 2.1.

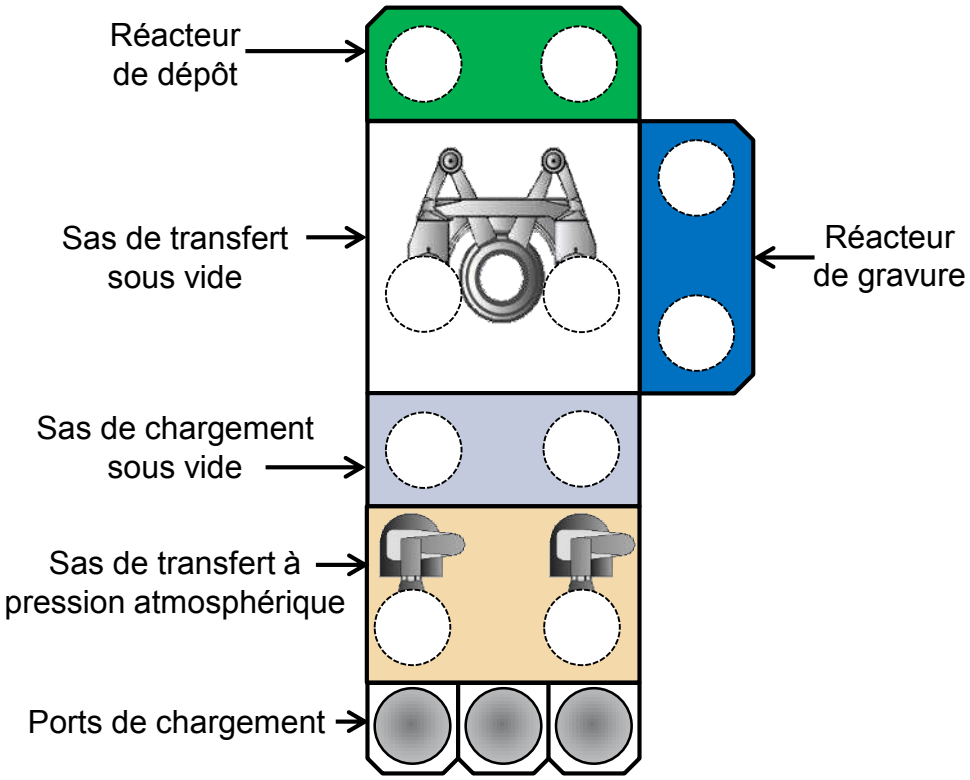


Figure 2.1: Schéma descriptif de la plateforme industrielle utilisée pour la stratégie de remplissage L-E-G.

Cette plateforme industrielle est composée:

- **de trois ports de chargement**, permettant de charger et de décharger des plaques de silicium de 300 mm de diamètre ;
- **d'un sas de transfert, à la pression atmosphérique**, qui est une zone propre de classe 1, constituée de deux bras robotisés permettant de récupérer les plaques sur les ports de chargement et de les amener dans le sas;

- **d'un sas de chargement sous vide**, faisant le lien entre la chambre de transfert dans un sas de transfert sous vide donnant sur les réacteurs. Le vide (quelques centaines de mTorr) est assuré par une pompe primaire ;
- **d'un sas de transfert sous vide**, constitué de bras robotisés permettant de distribuer les plaques dans les différents réacteurs de l'équipement, comme le réacteur de dépôt SACVD TEOS/O_3 et le réacteur de gravure Siconi ;
- **des réacteurs de dépôt et de gravure,** décrits dans le paragraphe suivant.

II.1.1 Le réacteur de dépôt SACVD TEOS/O_3

Les dépôts L et G (pour *Liner* et *Gap-fill*) de la stratégie L-E-G sont réalisés dans un réacteur SACVD TEOS/O_3 appelé HARP (pour *High Aspect Ratio Process*), développé et commercialisé par *Applied Materials*. Un schéma de principe du réacteur est présenté sur la Figure 2.2 ci-dessous.

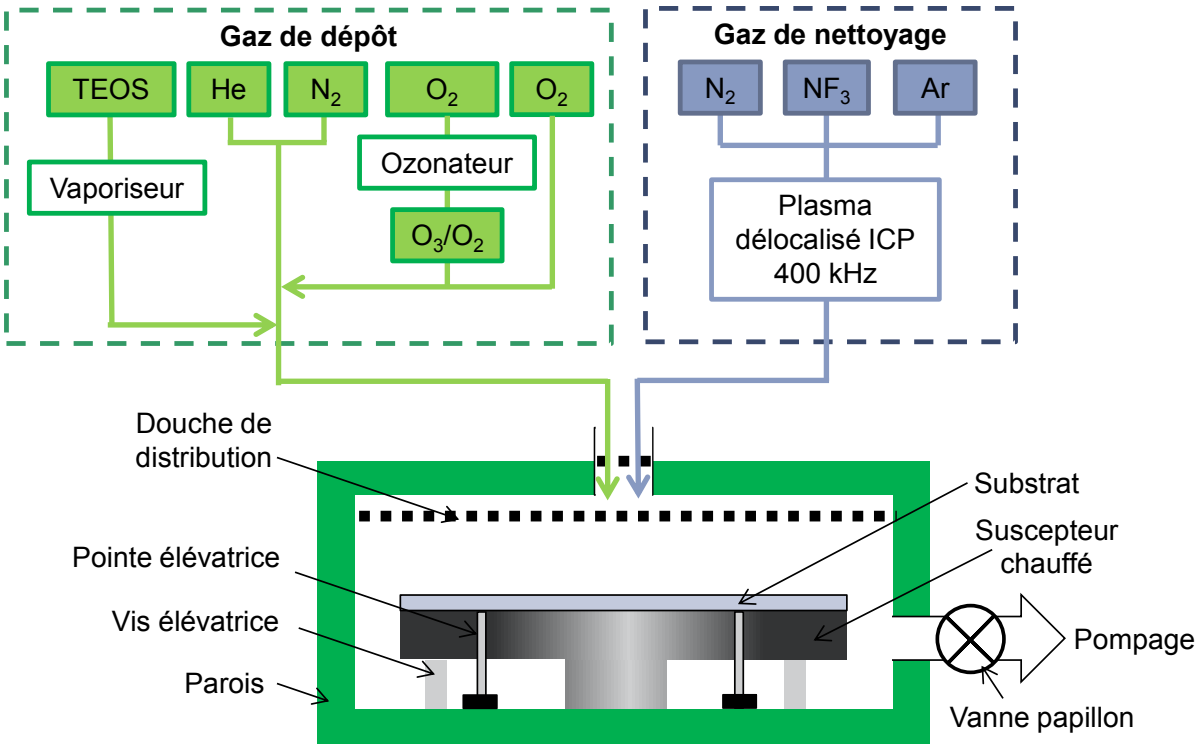


Figure 2.2: Schéma du réacteur de dépôt HARP.

Le TEOS étant à l'état liquide dans les conditions de stockage, il est distribué dans les lignes de gaz à l'aide d'un vaporiseur puis est transporté jusque dans la chambre via un flux de gaz porteurs. Ce flux est composé d'un mélange d'He et de N_2. L'O_3 est délivrée à l'aide d'un ozonateur, dans lequel une décharge capacitive de type corona est appliquée à des molécules d'O_2, entrainant leur dissociation en deux radicaux d'oxygène. C'est la recombinaison de ces radicaux avec l'O_2 qui entraine la formation d'O_3. La concentration d'O_3 générée dans le gaz d'O_2 est contrôlée par les différents paramètres de l'ozonateur (température, pression, puissance de la décharge et pureté du gaz d'O_2 utilisé). Ainsi, dans le cas du procédé HARP,

les paramètres de la décharge corona sont réglés pour que la ligne de gaz d'O_3 délivre un mélange O_3/O_2, avec une concentration d'O_3 de 12,5%.
Les débits de gaz sont répartis uniformément dans la chambre à l'aide d'une douche de distribution. L'espacement entre la douche de distribution et le suscepteur sur lequel repose le substrat est contrôlé par les vis élévatrices. Lors d'étapes de purge, la distance entre le substrat et le suscepteur chauffé peut être augmentée par les pointes élévatrices. Dans les procédés standards, la température du suscepteur est portée à 540 °C et la pression de dépôt est fixée à 600 Torr grâce à l'asservissement d'une vanne papillon située en entrée de pompage. La température des parois de la chambre est régulée à 70 °C à l'aide d'un circuit de refroidissement d'eau glycolée.
Entre chaque dépôt, la chambre est nettoyée par un plasma délocalisé de NF_3 réalisé à partir d'une décharge à couplage inductif qui permet de retirer l'oxyde déposé sur les parois. Chaque nettoyage de la chambre se termine par le dépôt d'une fine couche d'oxyde sur les parois, afin de conserver une situation toujours identique entre chaque nouveau dépôt et favoriser la reproductibilité du procédé.

II.1.2 Le réacteur de gravure Siconi

Le procédé de gravure (E de la stratégie L-E-G) est réalisé dans un réacteur Siconi développé et commercialisé par *Applied Materials*. Un schéma de principe de ce réacteur est présenté sur la Figure 2.3.

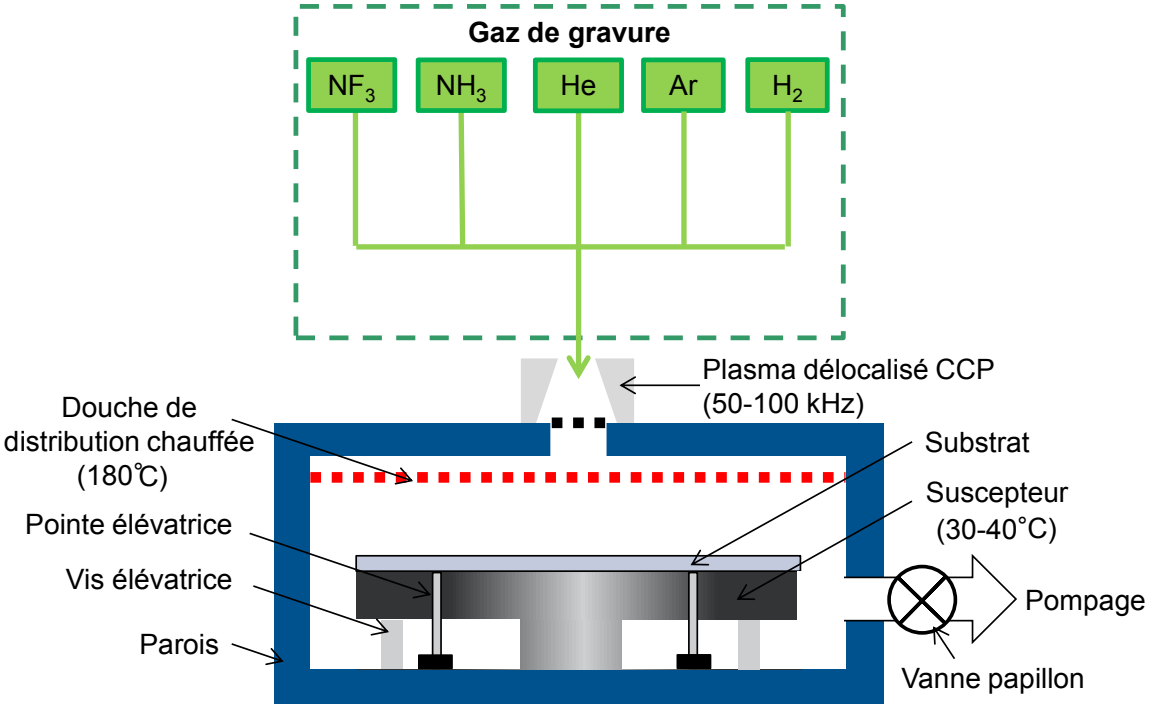


Figure 2.3 : Schéma du réacteur de gravure Siconi.

Le substrat est fixé sur un suscepteur dont la température est contrôlée à l'aide d'un flux de liquide de type eau glycolée. La température peut être modifiée sur une faible gamme (de 30 à 40 °C). La température des parois est fixée à 70°C. Comme pour le réacteur SACVD TEOS/O_3, la pression dans le réacteur est contrôlée à l'aide d'une vanne papillon située à

l'entrée du système de pompage primaire. La gravure se déroule en deux étapes distinctes (voir Chapitre I). Un schéma de principe de ces deux étapes de gravure est présenté sur la Figure 2.4. Dans un premier temps, les différents gaz participant à la gravure (NF_3, NH_3, He et Ar) sont introduits dans une cavité conique située en amont de la chambre. Une décharge capacitive à l'aide d'un générateur à basse fréquence (50-100 kHz) et délivrant une puissance pouvant atteindre 72 watts permet de générer un plasma délocalisé dans lequel vont se former les espèces réactives. Les espèces vont ensuite diffuser à travers la phase gazeuse puis réagir avec la couche de SiO_2 sur le substrat pour former des produits de gravure non volatils (voir (1) de la Figure 2.4). Lors de l'étape d'exposition au plasma délocalisé, la pression dans le réacteur est fixée à 3 Torr pour les conditions standards du procédé. La couche de produit de gravure est sublimée durant la deuxième étape. Pour cela, les pointes élévatrices portent le substrat près de la douche de distribution chauffée à 180 °C. Cela induit une montée en température du substrat jusqu'à 100 °C, qui est la température de sublimation des produits de gravure (voir (2) de la Figure 2.4). Le recuit se fait sous un débit important d'Ar et d'H_2 afin de maximiser le transfert thermique et d'améliorer le pompage des espèces sublimées. De plus, lors de cette étape, la pression dans le réacteur est baissée à 2,5 Torr.

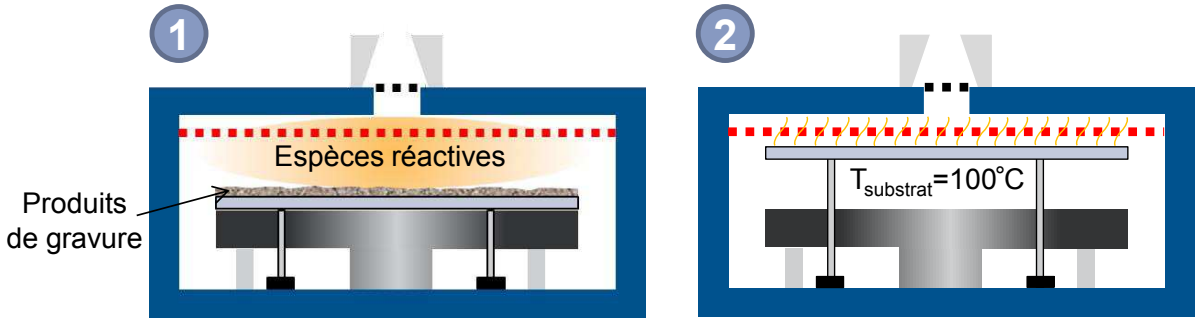


Figure 2.4 : Schéma de principe des deux étapes qui constituent le procédé de gravure.

II.2 Techniques de caractérisation

Afin de mieux cerner les mécanismes physiques entrant en jeu dans le procédé de dépôt de couche mince par SACVD TEOS/O_3 et le procédé de gravure d'oxyde par Siconi, différentes techniques de caractérisation du film ont été utilisées durant cette étude. La liste de ces techniques est présentée dans le Tableau 2.1. Le réacteur de gravure utilisé étant sur un site industriel, la caractérisation *in situ* du plasma délocalisé est difficile. Néanmoins, des essais via une technique de spectrométrie ont été effectués. N'ayant pas été fructueux, la technique et les résultats obtenus sont décrits dans l'Annexe A.

Les techniques utilisées ont permis des analyses fines des propriétés physico-chimiques des films étudiés pour permettre de remonter à des mécanismes. Elles sont classées en trois catégories :

- **Propriétés chimiques :** spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie de photoélectrons X ;
- **Propriétés physiques :** ellipsométrie spectroscopique, mesure de densité et de contrainte du film ;

- **Propriétés morphologiques et structurales :** microscopie électronique à balayage, diffraction par rayon X, microscopie à force atomique et profilométrie optique.

Tableau 2.1 : Méthodes de caractérisation utilisées.

Technique de caractérisation	Propriétés étudiées
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	Caractérisation en volume de la structure du film et de ses liaisons chimiques
Spectroscopie de photoélectrons X	Caractérisation surfacique des liaisons chimiques et de la composition
Ellipsométrie spectroscopique	Epaisseur et indice optique
Mesure de masse	Densité
Mesure de rayon de courbure	Contrainte mécanique intrinsèque du film
Microscopie électronique à balayage	Morphologie des films après dépôt et gravure
Diffraction par rayon X	Phases cristallines de la couche
Microscopie à force atomique	Etat de la surface à petite échelle
Profilométrie optique	Etat de la surface à grande échelle

II.2.1 Les techniques de caractérisation des propriétés chimiques des films

II.2.1.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

- Principe de la technique de spectroscopie FTIR

La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (ou *FTIR* pour *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) est une technique de caractérisation optique opérant dans le domaine de l'infrarouge (pour des nombres d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1}). Elle est basée sur l'interaction matière-rayonnement entre un faisceau infrarouge et l'échantillon analysé. A l'aide de cette technique, il est possible de déterminer de manière qualitative et quantitative les différentes liaisons chimiques présentes dans un film [Barrow1962]. La technique de caractérisation FTIR repose sur l'utilisation d'un spectromètre infrarouge (Figure 2.5), composé d'une source laser, d'un interféromètre de Michelson ainsi que d'un détecteur.
Le faisceau infrarouge provenant de la source laser passe à travers l'interféromètre de Michelson. Ce dernier permet la modulation de la longueur d'onde du faisceau afin de balayer toute la gamme du spectre infrarouge voulue. Pour cela, le faisceau lumineux est envoyé sur une lame séparatrice semi-réfléchissante (1). La moitié du faisceau est alors dirigée sur un miroir fixe (2), l'autre sur un miroir mobile (3). Après réflexion sur ces deux miroirs les deux faisceaux vont se recombiner en un seul et les interférences constructives et destructives vont moduler la longueur d'onde. Ensuite, le faisceau est réfléchi vers l'échantillon qui en absorbe une partie selon la longueur d'onde. Pour finir, le faisceau transmis va se diriger vers un détecteur où l'intensité résultante est convertie en un signal électrique. Le spectre est acquis sous la forme d'un interférogramme, puis est traité à l'aide d'une transformée de Fourier afin d'obtenir un spectre reliant l'absorption (unité arbitraire) au nombre d'onde du faisceau

infrarouge. L'appareil de mesure utilisé sur le site de STMicroelectronics est un QS2200 de la société Biorad. Sur cet équipement, l'angle d'incidence entre le faisceau et le substrat est de 60° et la limite de résolution de la mesure est de 2 cm^{-1}.

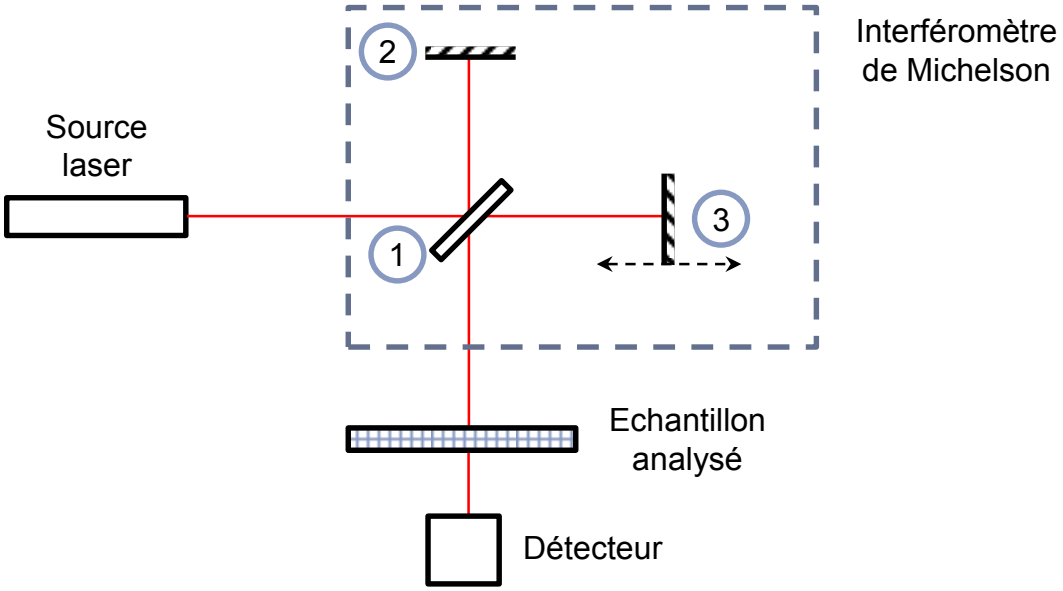


Figure 2.5 : Schéma de principe d'un spectroscope FTIR.

Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux, qui est liée à l'énergie des photons, est proche de l'énergie de vibration d'une molécule, cette dernière va en absorber le rayonnement, entraînant une diminution de l'intensité transmise à travers l'échantillon analysé. En fonction de la longueur d'onde du faisceau, de la géométrie et de la distribution en masse de la molécule, ses liaisons chimiques vont avoir différents modes vibratoires lors de l'absorption du rayonnement. On distingue deux familles de vibrations moléculaires différentes. La première comprend les modes de vibrations d'élongation (ou *stretching*) correspondant à un mouvement atomique sur l'axe de liaison (Figure 2.6)

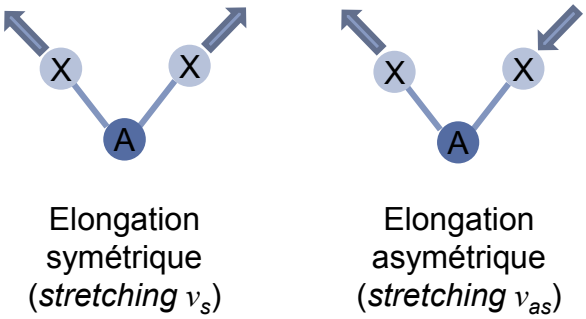


Figure 2.6 : Mode vibratoire d'élongation pour une molécule de type AX_2.

La deuxième famille de mode vibratoire correspond à une déformation (ou *bending*) de la molécule, comme décrit sur la Figure 2.7. Les déformations de cisaillement et de rotation se font dans le plan de liaison, tandis que les des autres se font en dehors du plan, de manière identique (balencement) ou opposée (torsion).

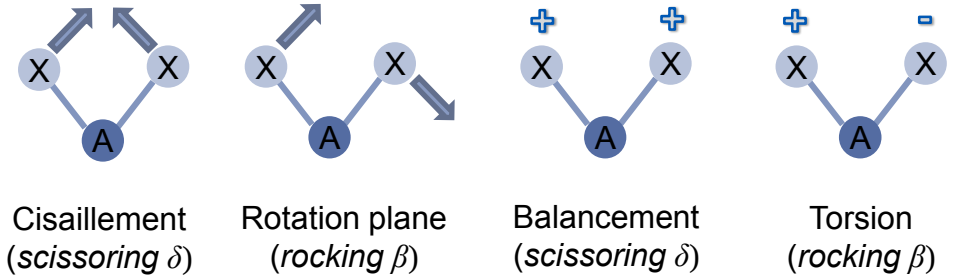


Figure 2.7 : Mode vibratoire de déformation pour une molécule de type AX_2.

- Méthodologie d'acquisition des spectres

Les spectres sont obtenus en moyennant 64 mesures successives. L'acquisition des spectres s'effectue en trois étapes. Dans un premier temps, il est nécessaire d'effectuer une acquisition du spectre FTIR de l'air ambiant, qui sera par la suite retiré automatiquement lors de la caractérisation des échantillons. L'objectif de cette mesure est de supprimer les pics inhérents aux différents gaz présents dans l'air (notamment le CO_2 et l'H_2O, très absorbants dans l'infra-rouge) qui sont mesurés en même temps que les échantillons lors de leur caractérisation. Dans les faits, il subsiste régulièrement un petit pic lié au CO_2 (situé entre de 2320 et 2360 cm^{-1}) sur les spectres, provenant du fait que la composition de l'air varie très légèrement entre les mesures. Dans un deuxième temps, une pré-mesure de l'échantillon (généralement, le substrat de Si vierge de tout dépôt ou gravure) est effectuée. Ensuite, le dépôt est effectué et l'échantillon est à nouveau caractérisé par FTIR. A l'aide de ces deux spectres et d'un rapide traitement, il est possible d'obtenir le spectre correspondant uniquement au film déposé. Les différentes étapes nécessaires à l'obtention d'un spectre FTIR d'un film de SiO_2 exploitable sont présentées sur la Figure 2.8.

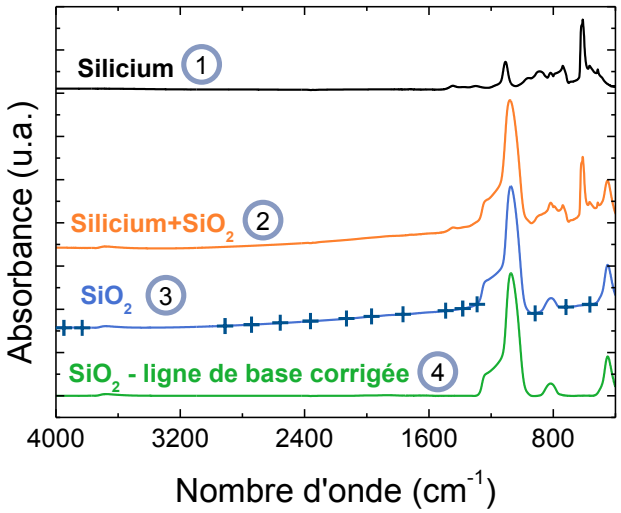


Figure 2.8 : Etapes successives nécessaires à l'obtention d'un spectre FTIR exploitable d'une couche de SiO_2.

Tout d'abord, le spectre après dépôt (2) est soustrait à celui du silicium obtenu avant dépôt (1) pour obtenir le spectre (3). Des réflexions parasites peuvent avoir lieu aux différentes

interfaces de l'échantillon, créant ainsi des interférences qui prennent la forme d'une ligne de base courbée dans le spectre FTIR. Afin d'obtenir un spectre aplani et pouvoir comparer différents films entre eux, les spectres sont redressés en modifiant cette ligne de base. Pour ce faire, on modélise la ligne de base à l'aide d'une courbe de type « *spline* » (fonction polynomiale par morceau) passant par tous les points présentés sur (3). Ensuite, cette courbe est soustraite au spectre afin d'obtenir un spectre ayant une ligne de base rectiligne avec une absorbance nulle. Le même protocole (nombre et position des points de la fonction « *spline* ») a été rigoureusement appliqué au traitement des films de SiO_2. Un exemple de résultat final est présenté en (4).

- Analyse des spectres FTIR

Comme on peut le voir sur la Figure 2.8 (4), le spectre FTIR d'un film de SiO_2 déposé par SACVD TEOS/O_3 peut être décomposé en deux régions principales : une première zone allant de 400 à 1300 cm^{-1} et une deuxième allant de 2800 à 3800 cm^{-1}. La première région est présentée sur la Figure 2.9. On peut y observer quatre bandes différentes correspondant aux différents modes vibratoires des liaisons Si-O-Si. Le mode vibratoire de torsion (β Si-O-Si) à 450 cm^{-1} ; le mode vibratoire de balancement (δ Si-O-Si) à 815 cm^{-1} et le mode vibratoire d'élongation (ν Si-O-Si) situé autour de 1075 cm^{-1} [Pai1986]. D'après les travaux de Galeener *et al.* [Galeener1976, Galeener1979] et de Lucosky *et al.* [Lucovsky1983], la composante à 1075 cm^{-1} correspond à un mouvement d'élongation asymétrique (ν_{as}) des atomes d'oxygène par rapport à l'atome de silicium, tandis que la deuxième composante, caractérisée par un épaulement allant de 1100 à 1300 cm^{-1}, correspond à un mouvement d'élongation symétrique (ν_s).

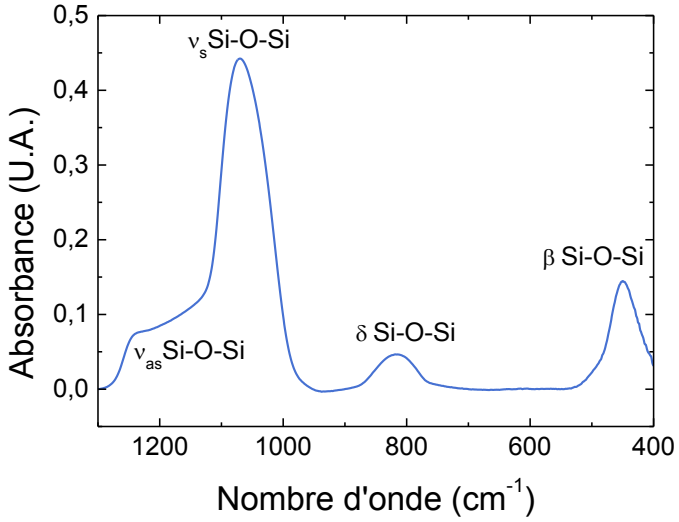


Figure 2.9 : Spectre FTIR détaillé de la zone entre 1300 à 400 cm^{-1} d'un film d'oxyde SACVD TEOS/O_3.

La deuxième région du spectre FTIR du SiO_2, située entre 2800 et 3800 cm^{-1} (présentée sur la Figure 2.10) est représentative de la vibration des liaisons de type hydroxyle -OH [Pliskin1977]. On peut y observer un large pic incluant deux composantes distinctes. La première, située entre 3650 et 3670 cm^{-1}, correspond à la vibration d'élongation de

groupements silanols (Si-OH) isolés. La littérature propose deux mécanismes possibles pour la présence de ces liaisons silanols, sans pour autant les départager [Theil1990, Haque1997a, Haque1997b]. Soit ces liaisons sont incorporées dans le film durant le dépôt, via des espèces intermédiaires comprenant des liaisons –OH, soient elles sont formées durant le refroidissement de la plaque après dépôt. Dans tous les cas, ce pic est typique des films déposés par CVD et démontre une qualité d'oxyde inférieure à celle des oxydes générés par traitement thermique. La deuxième composante de ce pic se présente sous la forme d'un large épaulement centré entre 3250 et 3450 cm^{-1} et est généralement observée après le vieillissement du matériau, c'est-à-dire après interaction entre le film de SiO_2 et les molécules d'H_2O présentes dans l'air ambiant. La réaction entre l'H_2O et les liaisons Si-O-Si du film peuvent entrainer la formation de liaisons Si-OH, principalement pour les groupements Si-O-Si ayant un faible angle de liaison d'après Kim *et al.* [Kim1987]. La largeur importante de cette composante s'explique par la large gamme de liaison hydrogène qui se forme entre ces liaisons Si-OH, ainsi que l'eau libre présente dans le film.

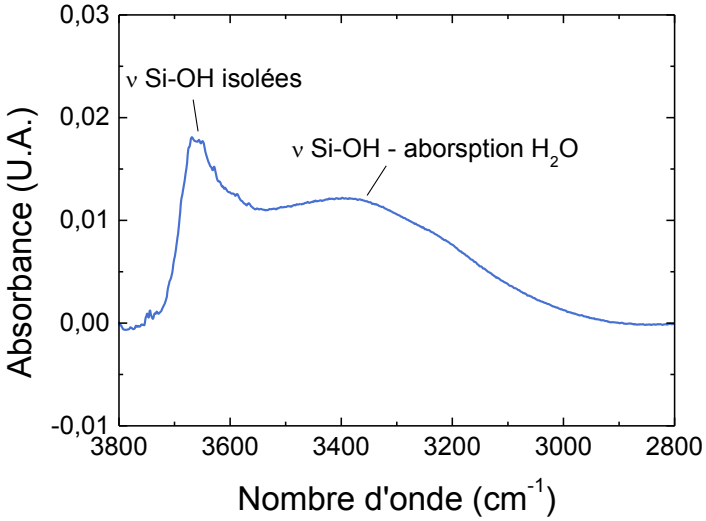


Figure 2.10 : Spectre FTIR détaillé de la zone entre 3800 et 2800 cm^{-1} d'un film d'oxyde SACVD TEOS/O_3.

A titre d'exemple, Haque *et al.* [Haque1997a, Haque1997b] proposent différents environnements de liaisons Si-OH, allant d'environnements très contraints à des environnements isolés, décrivant ainsi plusieurs configurations possibles de liaisons Si-OH. Un schéma de ces différentes configurations est présenté sur la Figure 2.11. La littérature indique aussi qu'un pic de faible intensité, correspondant aux liaisons Si-OH formées par l'absorption de l'eau, peut apparaitre entre 925 et 940 cm^{-1} [Theil1990] pour des films de SiO_2 très hygroscopique. Ce pic n'ayant pas été observé sur les films étudiés, il est fort probable que leur hygroscopicité soit trop faible pour absorber la quantité d'eau nécessaire à l'apparition de ce pic.

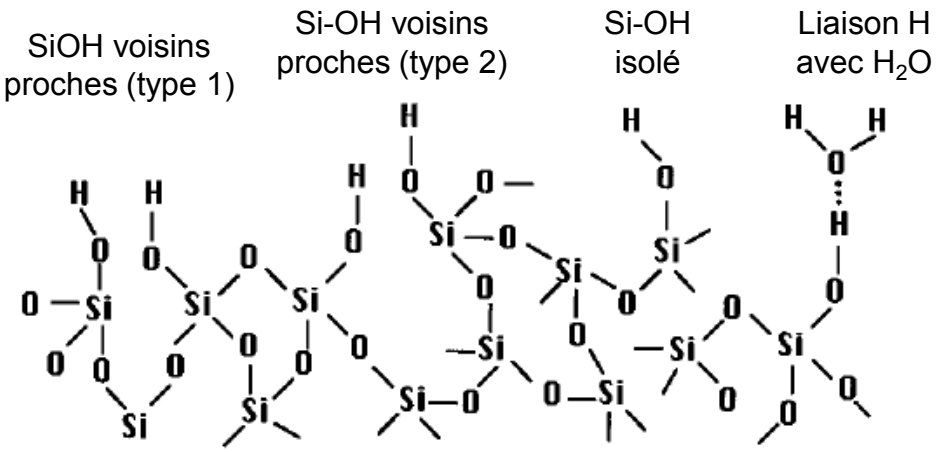


Figure 2.11 : Schéma conceptuel des différentes configurations possibles des liaisons Si-OH dans un film de SiO_2 déposé par CVD, d'après [Haque1997b].

Un récapitulatif des différent pics identifiés dans les films de SiO_2 TEOS/O_3 étudiés durant cette thèse sont présentés dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Principaux pics observés dans les films SiO_2 étudiés.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Nature du pic	Références bibliographiques
450-460	β Si-O-Si	[Galeener1976, Lucovsky1983]
800-820	δ Si-O-Si	[Galeener1976, Lucovsky1983]
1000-1100	ν_{as} Si-O-Si	[Galeener1976, Lucovsky1983]
1100-1300	ν_s Si-O-Si	[Galeener1976, Lucovsky1983]
3100-3500	ν_s -OH des Si-OH liés par liaisons hydrogène et -OH dans eau libre	[Pliskin1977, Theil1990, Haque1997]
3650-3670	ν_s Si-OH isolées dans le film	[Pliskin1977, Theil1990, Haque1997]

II.2.1.2 La technique de spectroscopie (XPS)

- Principe de la technique XPS

La spectroscopie XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est une technique d'analyse de surface [Briggs1983, Moulder1992]. Cette méthode non destructive permet la détection et la quantification des éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La profondeur sondée, dépendant de l'angle d'analyse, est comprise entre 5 et 10 nm.
La technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X et la surface de l'échantillon. Lorsque l'énergie du faisceau est supérieure à l'énergie de cœur des électrons

dans un atome, il peut être excité. Alors, des électrons de cœur sont émis par effet photoélectrique avec une énergie cinétique, décrite dans l'équation suivante :

$$E_c = h\nu - E_l - \phi_{det}$$

Où E_c est l'énergie cinétique du photoélectron émis (énergie mesurée), hν l'énergie des photons X (énergie calculée), E_l l'énergie de liaison atomique d'un niveau de cœur d'un élément donné et ϕ_{det} le travail de sortie du détecteur (constant).

L'analyse XPS permet de connaitre les différents niveaux d'énergie des éléments présents à la surface de l'échantillon et donc d'identifier qualitativement et quantitativement les atomes présents à la surface d'un matériau. De plus, les énergies de liaison sont spécifiques à chaque élément et sont influencées par les liaisons que réalise l'atome avec ses proches voisins, permettant ainsi de déterminer l'environnement proche de ces éléments.

Un schéma de principe de l'XPS est présenté sur la Figure 2.12. Une chambre d'analyse XPS est composé d'un bâti sous ultravide avec une source de photon X et un spectromètre de photoélectron X.

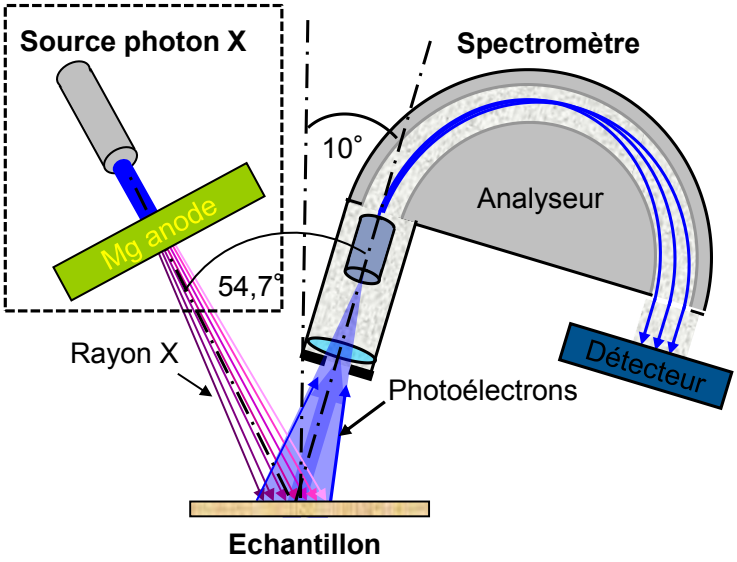


Figure 2.12 : Schéma du principe de l'analyse XPS.

Le vide dans le bâti est assuré par une pompe ionique et une pompe à sublimation de titane. L'émission des photons X est obtenue via le bombardement d'une anode de magnésium par des électrons (avec une énergie de 10 ou 15 kV). Le spectre d'émission de l'anode est constitué d'un fond continu duquel se détache une raie d'émission très intense : la raie Mg Kα à 1253,6 eV. La source utilisée pour notre étude n'est pas monochromatique. L'analyseur du spectromètre permet une sélection en énergie des photoélectrons émis par l'échantillon grâce à deux électrodes hémisphériques dont la différence de potentiel définit l'énergie de passage des électrons jusqu'au détecteur. L'équipement utilisé est un RVX1000, conçu et commercialisé par Revera Inc.

- Traitement et analyse des spectres XPS

Un exemple de spectre large, obtenu pour l'analyse d'une couche de SiO_2 déposée par SACVD TEOS/O_3 est présenté sur la Figure 2.13.

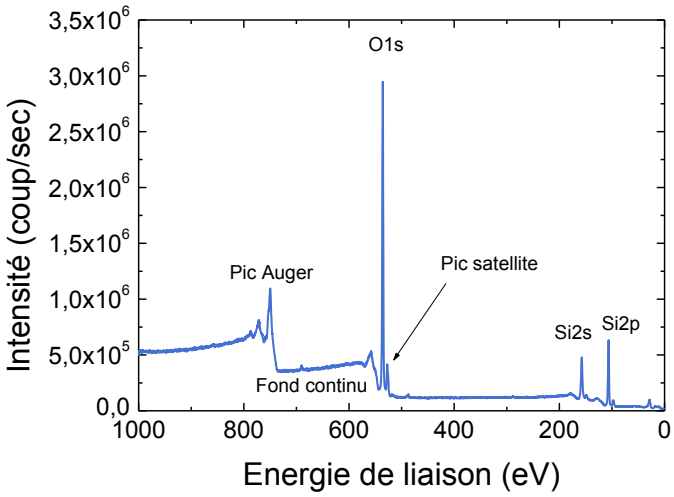


Figure 2.13 : Exemple de spectre XPS obtenu pour l'analyse d'une couche de SiO_2 déposé par SACVD TEOS/O_3.

Les spectres XPS sont composés de différents pics, dont voici les plus importants :
- Les pics correspondant à l'émission des photoélectrons. Ils sont intenses, ont une faible largeur à mi-hauteur et sont généralement symétriques. Des tables de référence comme celle du *National Institut of Standard and Technology* (NIST) permettent de les identifier.
- Les pics satellites, issus du fait que la source de rayon X n'est pas monochromatique. A chaque pic majeur, il y a un certain nombre de pics de plus faible intensité situé aux plus faibles énergies.
- Les pics Auger, provenant de l'émission d'électrons Auger. L'émission d'un électron Auger s'effectue lors de la désexcitation d'un électron des couches d'énergie supérieures. Comme les pics de photoélectrons, ils sont facilement identifiables grâce aux tables de référence.
- Les pics de perte d'énergie, peu intenses dans les matériaux diélectriques mais importants pour les matériaux conducteurs. Ils résultent d'une interaction entre les électrons de surface et les photoélectrons, entrainant une perte d'énergie de ces derniers.
- Le fond continu, résultant des collisions inélastiques subies par les photoélectrons au sein du matériau. Après de nombreuses collisions, ces photoélectrons sortent de l'échantillon avec une énergie cinétique plus faible que celle du pic principal. Leur détection augmente le signal de fond pour les énergies supérieures à celle du pic principal.

En plus de la détermination des éléments présents à la surface, la concentration atomique relative d'un élément A ([A]) parmi l'ensemble des éléments chimiques est donnée par :

$$[A] = \frac{\frac{I_A}{S_A}}{\sum_k \frac{I_k}{S_k}}$$

Où I_k et S_k sont, respectivement, l'intensité et le facteur de Scofield d'un élément k présents dans le matériau. La somme de tous les éléments est égale à 100%. Le facteur de Scofield est un coefficient propre à chaque élément et à chaque niveau électronique. Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** présente les facteurs de Scofield des différents éléments observés dans les échantillons analysés. La relative quantification, par rapport à un élément pris comme étalon, a une marge d'erreur de 3% tandis que la précision de la quantification absolue est comprise entre 20 et 30 %.

Tableau 2.3 : Facteur de Scofield des différents éléments détectés en surface.

Elément	Facteur de Scofield
Si	0,87
O	2,85
F	4,26
N	1,77

Pour déterminer la composition de surface, il faut traiter les spectres de la manière suivante :
- Tout d'abord, il faut déterminer la ligne de base car les spectres XPS possèdent un important fond spectral (cf. fond continu) qu'il faut soustraire afin d'obtenir l'aire la plus précise possible du pic photoélectrique. Il est important de définir la ligne de base délimitant le fond spectral ainsi que les limites du spectre. La ligne de base est définie à l'aide de la méthode de Shirley [Shirley1972].
- Ensuite, on effectue une décomposition spectrale, qui permet de déterminer la répartition des photoélectrons caractéristiques d'une orbitale, d'un élément ou d'un environnement donné, à l'intérieur de l'enveloppe spectrale. Pour cela, il faut choisir un nombre fini de pics où seront choisies la position énergétique, l'intensité, la largeur à mi-hauteur ainsi que l'enveloppe (gaussienne, lorentzienne ou une convolution des deux appelé Voigt). Il est parfois nécessaire d'imposer à chaque pic certains paramètres répertoriés dans la littérature, tel que leur positionnement énergétique ou la largeur à mi-hauteur.

II.2.2 Les techniques de caractérisation des propriétés physiques des films

II.2.2.1 L'ellipsométrie spectroscopique

- Principe de l'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique non destructive qui permet de déterminer l'épaisseur des films ainsi que leur indice optique. Elle est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion avec une surface ou une interface. Cette technique permet la mesure d'une grande gamme d'épaisseurs, allant d'une monocouche à quelques µm d'épaisseur, sur un empilement de couches de matériaux différents. Dans le domaine de la microélectronique, cette technique est utilisée pour mesurer les épaisseurs et l'uniformité d'un film après dépôt ou gravure. Un schéma de principe de l'ellipsométrie spectroscopique est présenté sur la Figure 2.14.

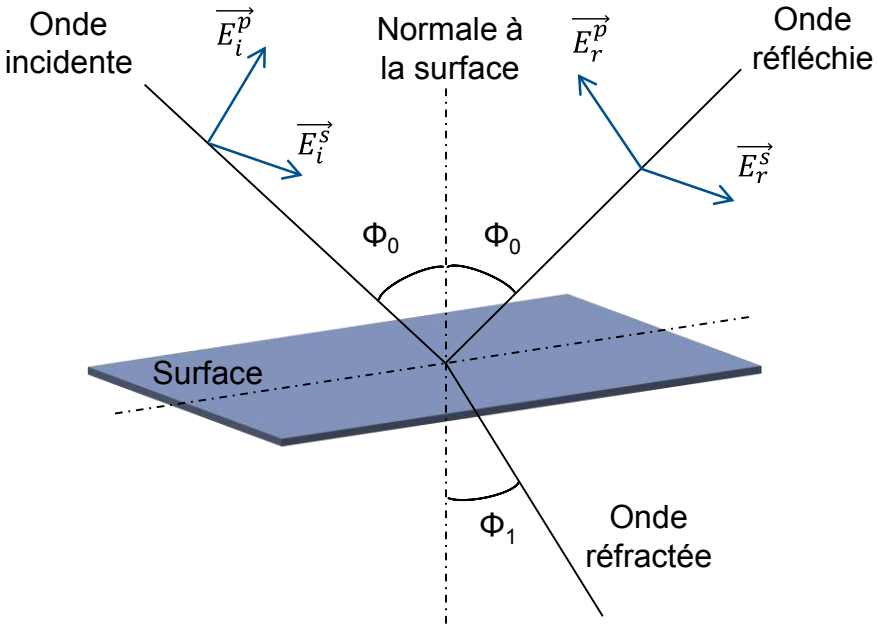


Figure 2.14 : Schéma de principe de l'ellipsométrie spectroscopique.

La lumière utilisée en ellipsométrie spectroscopique est assimilée à une onde électromagnétique plane, composée d'un champ électrique dont le vecteur $\overrightarrow{E_\iota}$ est défini par $\overrightarrow{E_\iota^p}$ et $\overrightarrow{E_\iota^s}$, correspondant respectivement aux composantes complexes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Après réflexion sur l'échantillon, le champ électrique du faisceau est défini par le vecteur $\overrightarrow{E_r}$, dont les composantes complexes sont E_r^p et E_r^s. Les coefficients de réflexion à l'interface air-échantillon sont donnés par les relations de Fresnel, tel que :

$$\mathrm{r}_p = \frac{E_r^p}{E_i^p} = \frac{\widetilde{N}_1 \cos\phi_0 - \widetilde{N}_0 \cos\phi_1}{\widetilde{N}_1 \cos\phi_0 + \widetilde{N}_0 \cos\phi_1}$$

$$\mathrm{r}_s = \frac{E_r^s}{E_i^s} = \frac{\widetilde{N}_0 \cos\phi_0 - \widetilde{N}_1 \cos\phi_1}{\widetilde{N}_0 \cos\phi_0 + \widetilde{N}_1 \cos\phi_1}$$

Où $\widetilde{N}_0$et $\widetilde{N}_1$ sont les indices complexes du milieu ambiant et du film, Φ_0 l'angle d'incidence et Φ_1 l'angle de réfraction. En pratique, les deux grandeurs mesurées simultanément en ellipsométrie sont les angles Ψ et Δ, résultants de la formule suivante :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\psi \times \exp(i\Delta)$$

Ces deux angles représentent le rapport des amplitudes (Ψ) et le déphasage (Δ) entre les composantes p et s à la surface de l'échantillon.

Les ellipsomètres sont toujours composés d'une source de lumière, d'un polariseur, d'un analyseur et d'un détecteur. Certains équipements possèdent en outre un compensateur placé avant ou après la réflexion, ou un modulateur. Un schéma de principe de l'ellipsomètre est présenté sur la Figure 2.15. Il existe différents types d'ellipsomètres à modulation [Aazam1988] : à polariseur tournant, à analyseur tournant, à compensateur tournant et à modulation de phase.

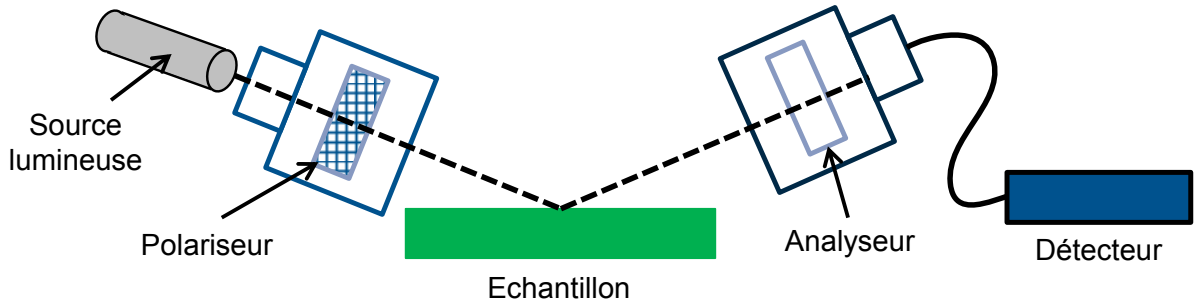


Figure 2.15 : Schéma de principe d'un équipement d'ellipsométrie spectroscopique.

Pour cette étude, deux équipements d'ellipsométrie spectroscopiques ont été utilisés, suivant le type de matériau à caractériser :

- L'épaisseur de la couche de produits de gravure générée durant le procédé Siconi a été mesurée sur un ellipsomètre à compensateur tournant de type M-2000 de Woollam qui couvre une large gamme spectrale (de 190 à 1700 nm). L'angle d'incidence peut être ajusté de 45° à 90° selon les besoins. Les spectres ellipsométriques sont traités avec le logiciel WVAS32 de J. A. Woollam. Les détails du modèle ellipsométrique utilisé sont présentés dans le Chapitre IV.
- La mesure de l'épaisseur des films de SiO_2 déposés par SACVD TEOS/O_3 avant et après gravure Siconi a été réalisée sur un équipement de type Spectra FX 100 conçu et commercialisé par KLA-Tencor. Cet ellipsomètre à analyseur tournant est équipé d'une lampe xénon ayant un angle d'incidence de 71° avec le substrat et permettant de couvrir une gamme spectrale allant de 250 à 750 nm. Les spectres obtenus sont traités automatiquement par l'équipement mais peuvent aussi être a été analysés avec le logiciel OLSA fourni par l'équipementier. Le modèle ellipsométrique utilisé pour la caractérisation des films de SiO_2 est présenté dans le paragraphe suivant.

- Analyse des spectres ellipsométriques des films de SiO_2

L'analyse des matériaux par ellipsométrie commence d'abord par l'acquisition des spectres expérimentaux de Ψ et Δ en fonction de la longueur d'onde λ. Un modèle de dispersion se rapprochant le plus de la couche caractérisée est ensuite choisi. Dans le cas des matériaux de type SiO_2, le modèle de l'oscillateur de Lorentz permet de décrire le mouvement des électrons liés aux noyaux sous l'action d'une onde électromagnétique. Il est défini par la fonction diélectrique complexe $\tilde{\varepsilon}$ en fonction de l'énergie, tel que :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{F}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)}$$

Avec ω_o la fréquence d'oscillation, $F=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\omega_o^2$ la force de l'oscillateur dépendant des constantes diélectriques statiques (ε_s) et haute fréquence (ε_∞) et Γ le facteur d'amortissement. Dans le cas des films transparents comme le SiO_2, le facteur d'amortissement est nul (Γ=0). La connaissance de $\tilde{\varepsilon}$ permet alors de remonter à celle de n et k (k étant nul dans le cas d'un matériau transparent), par la relation suivante :

$$\tilde{\varepsilon} = \mathrm{n}^2$$

II.2.2.2 Mesure de masse

La densité « d » des films déposés est déterminée en effectuant une mesure de masse avant et après dépôt à l'aide d'une balance très précise (± 0,05 mg d'après les données constructeur) de type Mentor SF3, conçue et commercialisée par Metrix. La formule reliant la densité aux masses mesurées est explicitée dans l'équation suivante :

$$d = \frac{m_f - m_i}{\pi \times R^2 \times e \times \rho}$$

Où m_i et m_f correspondent, respectivement, aux masses du substrat (g) avant et après dépôt, R est le rayon du substrat (cm), e l'épaisseur du film déposé (cm) et ρ la masse volumique de l'eau (soit 1000 $g.dm^{-3}$).

II.2.2.3 Mesure du rayon de courbure

Pour évaluer les contraintes au sein des films de SiO_2, on mesure l'évolution du rayon de courbure du système {film + substrat}. Pour cela, le rayon de courbure des plaques est mesuré avant puis après dépôt du film, afin d'isoler la contrainte de la couche mince. Cette contrainte peut être calculée à l'aide de la formule simplifiée de Stoney [Stoney1909] :

$$\sigma = \frac{E}{6} \times \frac{e_s^2}{e_f} \times \left[\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s}\right]$$

Où σ est la contrainte du film (MPa), E est le module élastique biaxial du silicium égal à $1{,}805.10^8$ MPa, e_s et e_f (m) sont respectivement l'épaisseur du substrat et du film. R_s et R_f (m) sont respectivement le rayon de courbure du substrat avant et après le dépôt du fil.
La contrainte est positive lorsque le film est en tension et négative lorsque le film est en compression. L'équipement utilisé pour les mesures est commercialisé par FSM : le 128C2C. La mesure (présentée sur la Figure 2.16) est basée sur l'utilisation d'un laser continu et monochromatique (longueur d'onde de 780 nm), qui est envoyé sur l'échantillon à l'aide d'un miroir pivotant. La lumière réfléchie par le substrat est analysée par un détecteur sensible à la position du faisceau reçu. Par la suite, le rayon de courbure est calculé à partir des angles de réflexion mesurés.

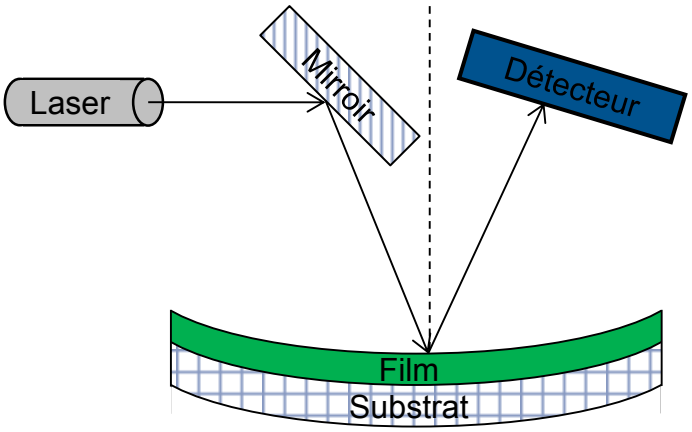


Figure 2.16 : Schéma du principe de fonctionnement de la mesure du rayon de courbure.

II.2.3 Les techniques de caractérisation morphologique et structurale

II.2.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

- Principe de fonctionnement

La technique de microscopie électronique à balayage [Goldstein2003, Ruste2013] permet d'obtenir des images de bonne qualité avec une résolution proche du nanomètre. Elle est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon, qui va entrainer l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le faisceau d'électrons va balayer l'échantillon et les électrons résultants vont être analysés à l'aide d'un détecteur. L'image est formée sur un écran synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon prend la forme d'une poire de diffusion, comme présenté sur la Figure 2.17. Ses dimensions sont fonction de l'énergie initiale du faisceau ainsi que de la composition du matériau à analyser.

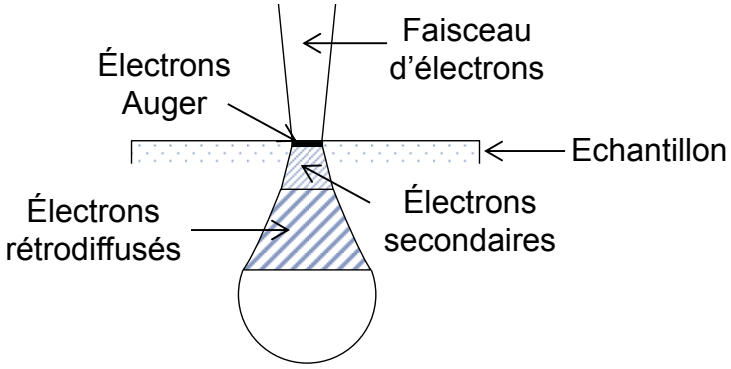


Figure 2.17 : Poire de diffusion entre les électrons primaires du faisceau et l'échantillon.

Les électrons secondaires sont émis à une distance proche de la surface et sont le résultat d'une collision inélastique entre les électrons primaires du faisceau et les électrons des atomes de l'échantillon. Ils ont une énergie très inférieure à l'énergie des électrons incidents. Les électrons rétrodiffusés, issus de la collision élastique avec les électrons primaires et les noyaux des atomes de l'échantillon, ont une énergie proche des électrons incidents. Les contrastes majeurs que l'on peut observer en MEB sont de deux natures : topographique et chimique. Les deux types d'électrons émis contribuent fortement au contraste topographique tandis que le contraste de composition est très influencé par les électrons rétrodiffusés, surtout pour des faisceaux incidents supérieurs à 10 kV. Il est possible de paramétrer le détecteur d'électrons pour filtrer le type d'électron que l'on veut privilégier (électrons secondaires, rétrodiffusés ou un mélange des deux). Etant donné que cette technique a été utilisée pour effectuer des caractérisations morphologiques du film de SiO_2 déposé par SACVD TEOS/O_3 avant et après gravure, nous avons travaillé uniquement en analysant les électrons secondaires, permettant d'avoir accès à une image de bonne résolution.
Un schéma de principe de l'équipement MEB est présenté sur la Figure 2.18. L'analyse se fait sous vide secondaire (~10^{-6} Torr) grâce à une pompe turbo-moléculaire. Le faisceau d'électron est obtenu en appliquant une différence de potentielle très élevée (jusqu'à 6,5 kV) entre une cathode métallique en forme de pointe très fine et une anode. Le faisceau est ensuite

accéléré grâce à la tension d'accélération (jusqu'à 30 kV) appliquée entre la cathode et une seconde anode. Puis, le faisceau d'électrons traverse un jeu de lentilles (électromagnétiques et de focalisation) qui permettent de le focaliser avec précision. Ensuite, les électrons secondaires et rétrodiffusés sont collectés par leurs détecteurs successifs. Le balayage de l'échantillon permet d'obtenir le cliché de la zone analysée.

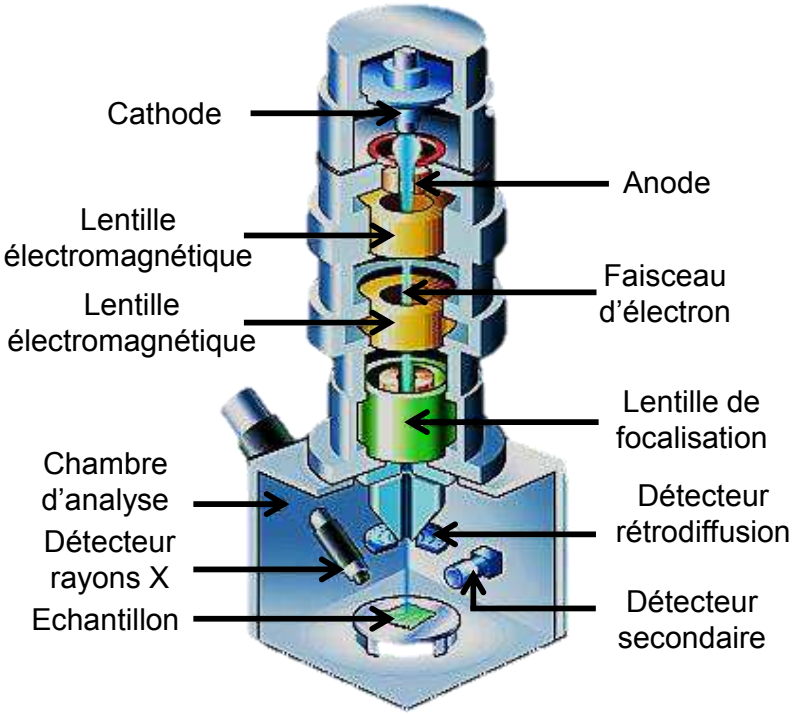


Figure 2.18 : Schéma de principe d'un MEB, d'après [Atteberry].

L'équipement utilisé est un MEB Hitachi 4800. D'après les spécifications de l'équipementier, il permet d'obtenir une image avec une résolution théorique d'1 nm pour des tensions d'accélération supérieures ou égales à 15 kV et avec une distance de travail de 4,5 mm entre l'échantillon et le système optique. Afin d'avoir une caractérisation la plus fine possible, un protocole de préparation des échantillons a été mis en place. Il est décrit dans le paragraphe suivant.

- Protocole de préparation des échantillons

Dans un premier temps, un film conforme et peu contraint de Si_3N_4 est déposé par PECVD sur les plaques que l'on désire analyser par MEB. Ensuite, les échantillons sont clivés selon le plan cristallin du silicium à l'aide d'une pointe diamant et d'une pince. Par la suite, les échantillons sont trempés dans un bain chimique (mélange de fluorure d'ammonium NH_4F et d'acide acétique $C_2H_4O_2$) pendant 8 secondes, puis rincés à l'eau déminéralisée et séchés par un flux de N_2. Etant donné que le liner de SiO_2 déposé par SACVD TEOS/O_3 se grave plus vite que le Si_3N_4 et le Si dans ce type de solution, le traitement chimique va entrainer l'apparition d'un relief à la surface de l'échantillon. Le relief va permettre d'améliorer le contraste entre les différentes couches lors de la caractérisation MEB. Les échantillons sont ensuite métallisés à l'aide d'un procédé de dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour

Physical Vapor Deposition) pour éviter l'accumulation de charge dans les matériaux diélectriques sous le faisceau électronique. Une fois toutes ces étapes réalisées, les échantillons sont prêts à être analysés par MEB. Un exemple de cliché obtenu après traitement est présenté sur la Figure 2.19. Comme on peut le constater, le contraste entre les différentes couches est très élevé et la résolution de l'image est assez élevée pour observer le grain de métallisation.

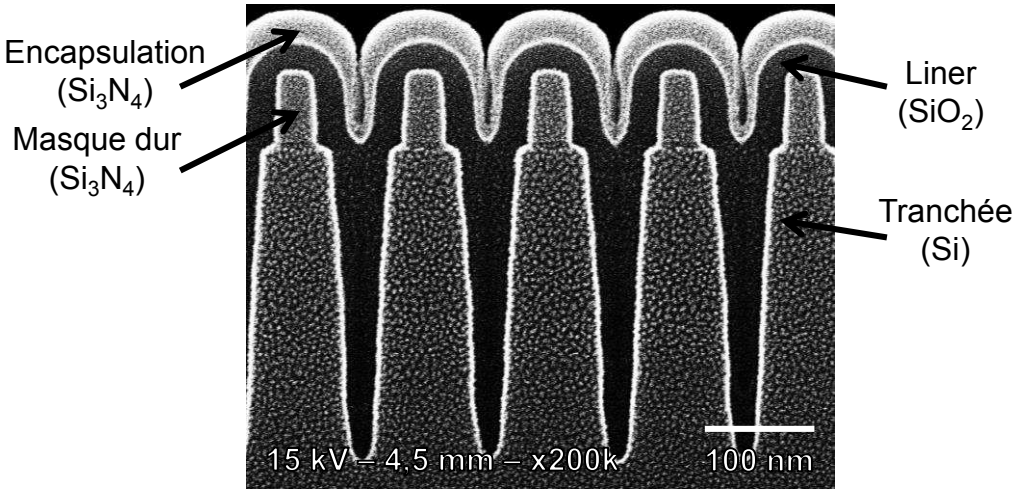


Figure 2.19 : Cliché MEB dans un motif dense après le dépôt d'un liner de SiO_2 et l'application du protocole de préparation des échantillons.

II.2.3.2 La technique de diffraction par rayon X (XRD)

La diffraction par rayon X (ou XRD pour *X-Ray Diffraction*) est une technique d'analyse de la structure d'un solide à l'état cristallin. Elle permet d'avoir accès à l'orientation cristalline de la couche, la taille des grains ou encore le paramètre de maille des cristaux. Le principe de la diffraction X dans un cristal idéal est présenté sur la Figure 2.20.a. L'XRD repose sur la loi de Bragg, tel que :

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda$$

Avec d_{hkl} la distance interréticulaire séparant deux plans de la même famille, θ l'angle d'incidence du rayon incident, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau. Lorsque cette loi est satisfaite, il y a formation d'interférences constructives entre le cristal et le faisceau, entrainant l'apparition d'un pic de Bragg à l'angle θ correspondant. L'appareillage utilisé en XRD, décrit succinctement sur la Figure 2.20.b, est composé d'une source à rayon X (λ =1,5406 Å) et d'un détecteur qui mesure le rayon diffracté.

Les pics obtenus par XRD sont représentatifs de la structure cristalline du solide étudié. Ainsi, l'étude des spectres permet de déterminer les phases cristallines par identification des pics. Il est aussi possible d'évaluer la taille des grains D_{hkl} (appelés aussi cristallites) à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{0{,}89 \times \lambda}{2 \times \beta_{1/2} \times cos\theta_0}$$

Avec $\beta_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur (rad) et θ_0 l'angle auquel le pic de diffraction apparait.

La technique XRD a été utilisée afin de caractériser la couche de produits générée durant la gravure par Siconi.

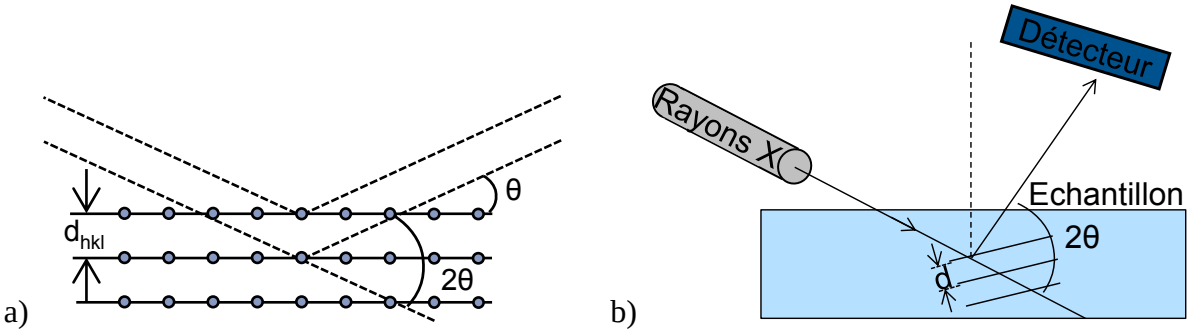


Figure 2.20 : a) Principe de diffraction des rayons X dans le plan caractéristique d'une structure cristalline idéale ; b) Schéma de principe de la mesure XRD.

II.2.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (ou AFM pour *Atomic Force Microscopy*) est une technique permettant l'analyse très fine de la surface d'un échantillon, développée par Binnig *et al.* [Binnig1986]. Une pointe, d'un rayon d'une dizaine de nanomètres et fixée à l'extrémité d'un micro-levier (Figure 2.21.a), est approchée de la surface de l'échantillon et le balaye latéralement dans le but d'en construire l'image. Le déplacement du micro-levier est assuré par la déformation d'une céramique piézo-électrique sous l'effet d'une différence de potentiel. L'interaction entre la pointe et la surface entraine une déformation du micro-levier. Cette déformation est suivie par la réflexion d'un faisceau laser sur le micro-levier jusqu'à un détecteur. Le signal enregistré est traité par informatique et permet de générer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. Il est possible d'obtenir une très bonne résolution verticale (de l'ordre de l'angstrœm) pour une surface maximale de 30x30 µm² pour notre équipement. Un schéma de principe de l'AFM est présenté sur la Figure 2.21.b.

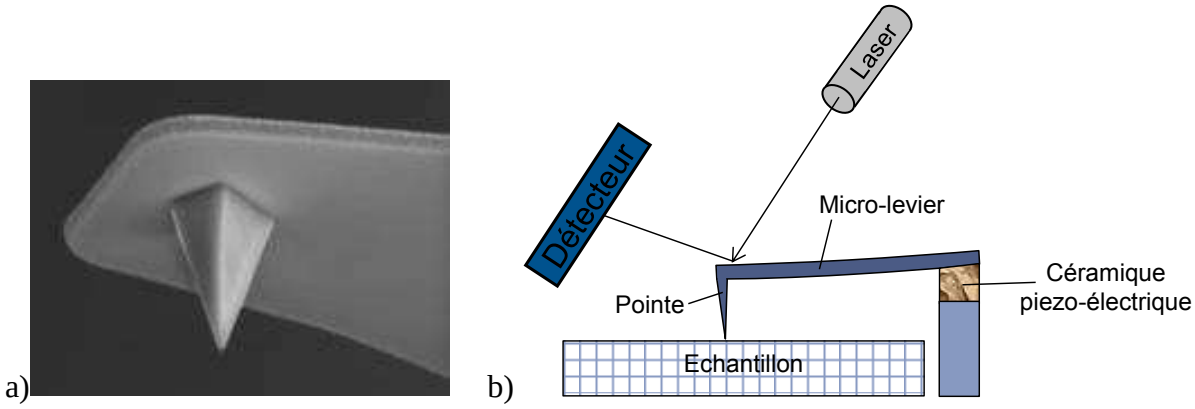


Figure 2.21 : a) cliché MEB d'une pointe AFM et de son micro-levier ; b) Schéma de principe d'un AFM.

Il existe trois modes de fonctionnement différents, basés sur la position de la pointe par rapport à la surface à analyser :

- Le mode contact, où la pointe est en contact permanent avec la surface de l'échantillon. La pointe est soumise aux forces répulsives de la surface, entrainant une déformation du micro-levier. Ce mode permet d'atteindre la meilleure résolution verticale ainsi que des vitesses de balayage élevées. L'inconvénient majeur de ce mode est que la pointe et l'échantillon peuvent être endommagés durant la mesure.
- Le mode contact intermittent (appelé aussi mode *tapping*), où le micro-levier oscille à une fréquence fixe (une centaine de kHz) avec une amplitude comprise entre 20 et 100 nm, et la pointe n'effleure la surface qu'en bout d'oscillation, modifiant ainsi la fréquence appliquée au système. L'avantage principal de ce mode de fonctionnement est de pouvoir obtenir d'excellentes résolutions verticales en éliminant les effets de frottements présents dans le mode contact. Ainsi, il permet de préserver plus efficacement l'échantillon et la pointe que le mode contact.
- Le mode non-contact, où l'on fait osciller le micro-levier à sa fréquence de résonance avec une petite amplitude d'oscillation et loin de la surface. La pointe est alors soumise aux forces attractives de la surface (principalement les forces de Van Der Walls), déformant ainsi le levier. L'avantage de cette technique est que les risques de détérioration de l'échantillon et de la pointe sont extrêmement réduits. L'inconvénient majeur est la lenteur de la technique et l'extrême sensibilité de la technique à l'hydrophilie de la couche.

Cette technique a été utilisée pour mesurer la rugosité de la surface du film de SACVD TEOS/O_3 avant et après gravure, ainsi que celle de la surface de la couche de produits. Pour cela, l'AFM a été utilisé en mode *tapping*.

Un exemple de caractérisation AFM de la surface d'un film de SiO_2 de 40 nm d'épaisseur déposé par SACVD TEOS/O_3 est présenté sur la Figure 2.22. Les informations extraites de ce cliché sont la moyenne quadratique de la rugosité de surface (ou RMS pour « *Roots Mean Square* »), qui est la valeur standard mesurée pour l'étude de la rugosité d'une surface, ainsi que R_{max}, la variation d'amplitude maximale selon l'axe z.

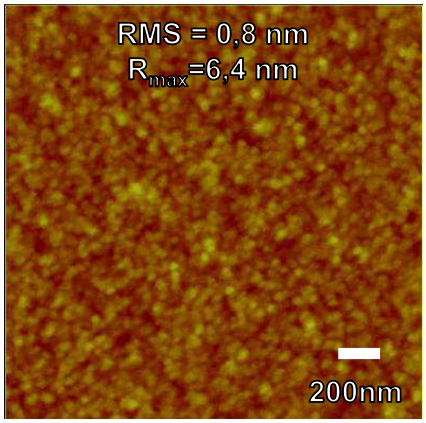


Figure 2.22 : Cliché AFM d'un film de SiO_2 de 40 nm d'épaisseur déposé par SACVD TEOS/O_3 (surface de 2x2 µm^2).

II.2.3.4 Profilométrie optique

La technique de profilométrie optique permet d'acquérir très rapidement (quelques secondes) des images topographiques d'une surface bien plus importante que l'AFM (plusieurs mm²). Un schéma de principe du profilomètre optique est présenté sur la Figure 2.23. Cette technique repose sur le principe de l'interférométrie, qui consiste en l'étude des interférences entre deux fronts d'onde du faisceau lumineux issus d'une même source (voir l'exemple de l'interféromètre de Michelson décrit dans II.2.1.1). La lumière issue d'une source lumineuse est séparée en deux faisceaux, l'un allant sur l'échantillon, l'autre jusqu'à une surface de référence. Les faisceaux sont réfléchis et se recombinent, créant ainsi des franges d'interférences constructives et destructives. Ces franges constituent un interférogramme, reliant les points de l'échantillon à la même hauteur, qui représente la topographie de la surface de l'échantillon [Devillez2004]. L'analyse de cet interférogramme enregistré par la caméra CCD (de résolution 640x480 pixels) va permettre d'extraire une cartographie de la surface. Selon le grossissement du microscope utilisé (5x, 20x ou 50x), on peut obtenir des cartographies de la surface allant de 1,8 x 2,4 mm² à 176 x 235 µm².
L'équipement utilisé est un profilomètre optique NT1100 conçu et commercialisé par Wyko. Il existe deux mode de travail : **le mode VSI** (pour *Vertical Shif Interference*) et **le mode PSI** (pour *Phase Shift Interference*). Le premier mode repose sur le balayage vertical interférométrique en lumière blanche, permettant de mesurer des surfaces très rugueuses et des mesures de profils très importants. Le deuxième mode est basé sur le décalage optique en lumière verte (longueur d'onde de 535 nm), qui permet de mesurer avec précision des surfaces beaucoup moins rugueuses et des profils de faibles hauteurs. Les mesures réalisées dans ce travail ont été réalisées dans le **mode PSI**.

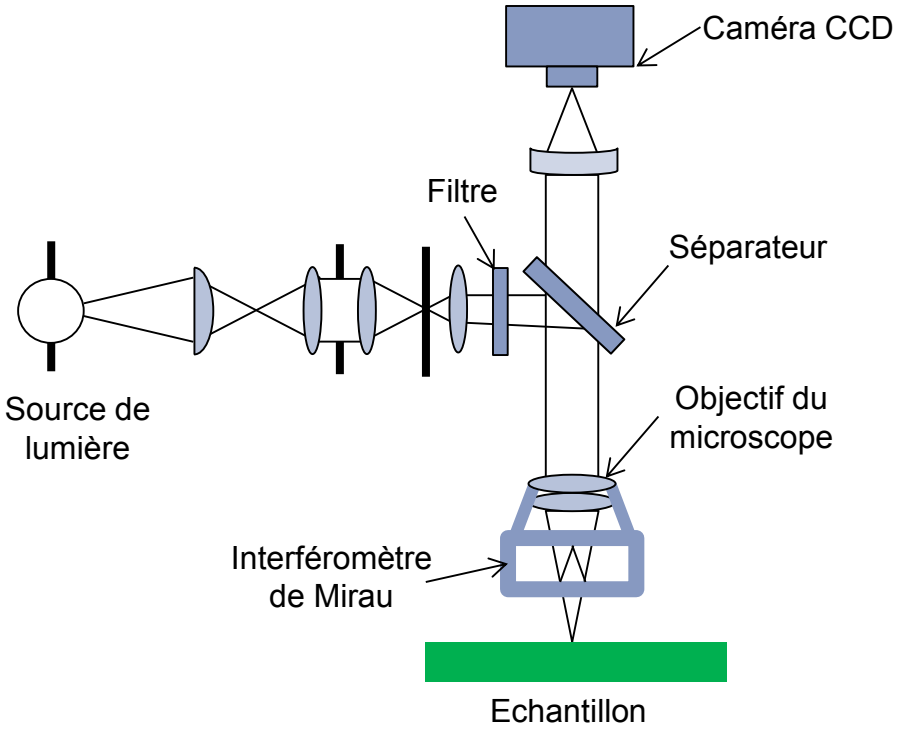


Figure 2.23 : Schéma de principe d'un profilomètre optique.

Les avantages de la technique sont:

- la possibilité d'analyser une zone bien plus étendue qu'en AFM ;
- la rapidité de la mesure ;
- aucune interaction physique avec l'échantillon.

Les inconvénients de cette technique sont :

- une résolution verticale plus faible qu'en AFM (5 nm contre moins d'1 nm en AFM) ;
- la technique ne fonctionne pas sur les films complètement transparents, il faut donc faire un dépôt d'une couche non-transparente (dans notre cas, 30 nm de tantale) ce qui rend cette caractérisation destructive.

Un exemple de la caractérisation par profilométrie optique de la surface d'un film de SiO_2 déposé par SACVD TEOS/O_3 puis gravé par le procédé Siconi est présenté sur la Figure 2.24. Comme pour l'AFM, les informations extraites de ces clichés sont la rugosité RMS ainsi que l'amplitude maximale R_{max}.

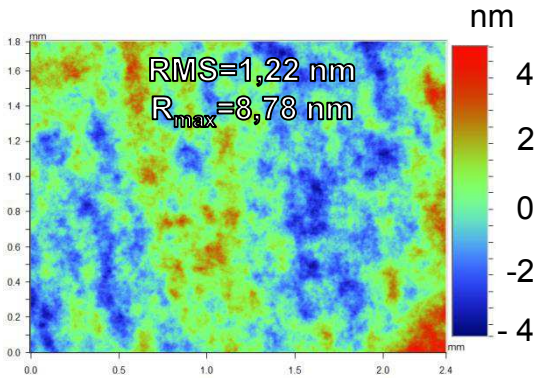


Figure 2.24 : Cliché réalisé par profilométrie optique d'un film de SiO_2 déposé par SACVD TEOS/O_3 puis gravé par le procédé Siconi (surface de 1,8x2,4 mm^2).

Chapitre III - Etude et intégration de l'oxyde SACVD TEOS/O_3

Dans le cadre de la stratégie de remplissage L-E-G (pour rappel, Liner – Etch-back – Gap-fill), les deux dépôts SACVD TEOS/O_3 sont des étapes clés. En effet, lors de la première étape « L », le liner de SiO_2 est déposé dans les tranchées avant l'étape de gravure « E » qui permet de créer une pente favorable au remplissage final « G ». De ce fait, il est nécessaire de bien connaitre les différentes propriétés physico-chimiques du film (épaisseur, liaisons chimique, densité et conformité) qui influencent l'étape de gravure. Après l'étape de gravure, le remplissage final « G » est aussi assuré par un dépôt SACVD TEOS/O_3. Cette étape va être dépendante de des étapes « L et E » réalisées en amont. L'objectif de cette étude est de connaitre les cinétiques de dépôt et les propriétés des films afin de pouvoir contrôler au mieux chacune des étapes de la stratégie L-E-G.
Dans ce chapitre, la première partie est dédiée à l'étude de l'influence du débit des gaz réactifs sur la cinétique de dépôt et sur les propriétés physico-chimiques des films. Dans la deuxième partie, l'évolution des caractéristiques des matériaux déposés en fonction du temps de remise à l'air est présentée. Puis, dans la troisième partie, l'effet de la surface initiale sur les propriétés du dépôt sont étudiés. Enfin, l'intégration de la SACVD TEOS/O_3 dans le cadre de la stratégie de remplissage L-E-G est présentée dans la dernière partie.

III.1 Etudes de la cinétique et des propriétés physico-chimiques de l'oxyde déposé par SACVD TEOS/O_3

D'après la littérature, plusieurs paramètres du procédé de dépôt SACVD TEOS/O_3 ont une influence sur les propriétés du film : le débit des gaz réactifs (le TEOS et l'O_3) ainsi que les conditions de pression et de température [Fujino1990, Sharref1996, Gill1997]. Pour des raisons expérimentales, ce travail s'est intéressé exclusivement à l'étude de l'influence du débit des gaz réactifs. Les autres paramètres du procédé de dépôt restent fixes selon les valeurs présentées dans le Tableau 3.1

Tableau 3.1 : Paramètres de dépôt pour l'étude du procédé SACVD TEOS/O_3.

Paramètre	Valeur fixée
Débit de gaz porteur	41500 $cm^3.min^{-1}$
Hauteur (voir I.2.1.2)	$7,6.10^{-3}$ m
Température	540 °C
Pression	600 Torr

Le point de départ de cette étude est une étape du procédé de remplissage des STI proposé par *Applied Material*s (voir III.4.4 pour plus de détail). A partir de cette étape, deux débits de TEOS (2000 et 2700 $mg.min^{-1}$) et d'O_3 (17000 et 27000 $cm^3.min^{-1}$) ont été sélectionnés pour être étudiés.
Tout d'abord, l'influence du débit d'O_3 et du débit de TEOS sur la cinétique de dépôt est présentée. Ensuite, l'influence de ces deux gaz réactifs sur les propriétés physico-chimiques (liaisons chimiques, densité et contrainte) du film après dépôt est détaillée.

III.1.1 Influence du débit de gaz réactif sur la cinétique de dépôt

L'étude de l'influence du débit de gaz réactif sur la cinétique est réalisée sur des plaques de silicium standard sans traitement chimique ou plasma avant dépôt. De ce fait, un oxyde natif du silicium recouvre la plaque, dont l'épaisseur est de 1,2 nm en moyenne (mesurée par ellipsométrie spectroscopique). Cette épaisseur est retirée pour chaque dépôt afin de calculer l'épaisseur réellement déposée par SACVD TEOS/O_3.

III.1.1.1 Etude de l'influence du débit d'O_3

Les cinétiques de dépôt obtenues avec des débits d'O_3 de 17000 et de 27000 $cm^3.min^{-1}$ et un débit de TEOS de 2000 $mg.min^{-1}$ sont présentées sur la Figure 3.1. Tout d'abord, on remarque que l'évolution de l'épaisseur du film de SiO_2 en fonction du temps de dépôt n'est pas linéaire. En effet, il y a un premier régime, pour des temps d'exposition inférieurs à 100 secondes, où une augmentation de la vitesse de dépôt est observée jusqu'à atteindre un deuxième régime, de vitesse constante. La transition entre ces deux régimes s'effectue lorsque le film atteint une épaisseur critique de 40 nm pour les deux débits d'O_3 étudiés d'après la Figure 3.1. Dans la littérature, la cinétique de dépôt des films SACVD TEOS/O_3 est décrite comme étant dépendante de la surface sur laquelle le film est déposé [Cheng1999, Fujino1990, Kwok1994, Tsukamoto1999]. Cette influence de la surface se traduit par une vitesse de dépôt différente selon les états de surface (densité et type de liaisons pendantes) pour des conditions de dépôt identiques. L'hypothèse pour expliquer les deux régimes de dépôt provient de la dépendance du procédé aux états de surface. Dans le premier régime, le dépôt du film est contrôlé par l'état de surface initial (en l'occurrence, les liaisons pendantes de l'oxyde natif recouvrant le substrat de silicium). Plus le front de croissance s'en éloigne (c'est-à-dire plus le film devient épais), moins le dépôt va être dépendant de la surface initiale. Dans ce régime, la vitesse de dépôt augmente en fonction du temps. A partir d'une certaine épaisseur d'oxyde déposé (ici 40 nm) la cinétique est totalement contrôlée par la surface de l'oxyde sur laquelle le dépôt se poursuit, elle-même dépendante de la surface initiale. Ainsi la vitesse de dépôt se stabilise en un régime linéaire.
Par simplification, le premier régime de dépôt est assimilé à une droite passant par l'origine, ce qui permet de mesurer des vitesses de l'ordre de 25,1 et 16,5 $nm.min^{-1}$ pour des débits respectifs d'O_3 de 17000 et de 27000 $cm^3.min^{-1}$. Les vitesses de dépôt du deuxième régime sont extraites des coefficients directeurs pour des temps de dépôts compris entre 200 et 600 secondes. Les vitesses de dépôt ainsi obtenues sont de 39,1 et de 32,6 $nm.min^{-1}$ pour des débits respectifs d'O_3 de 17000 et de 27000 $cm^3.min^{-1}$. Ces résultats montrent une baisse significative de la vitesse de dépôt pour les deux régimes avec l'augmentation du débit d'O_3.

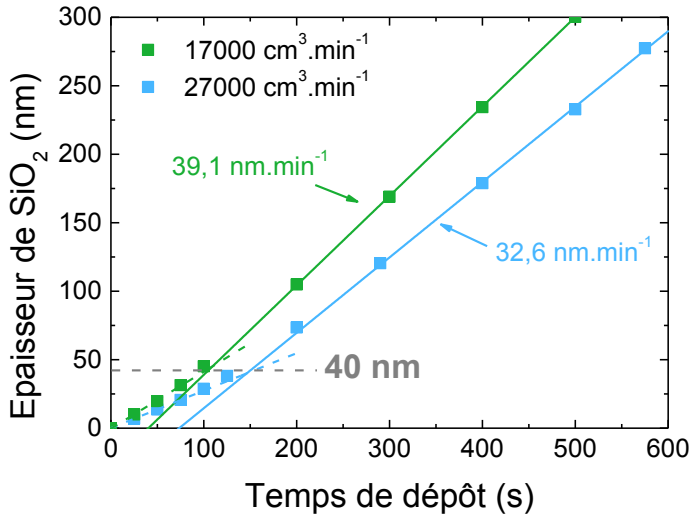


Figure 3.1 : Evolution de l'épaisseur du film SACVD TEOS/O_3 en fonction du temps pour des débits d'O_3 de 17000 et de 27000 $cm^3.min^{-1}$ (débit de TEOS de 2000 $mg.min^{-1}$).

Pour valider l'influence du débit d'O_3 sur la vitesse de dépôt du film, on a fait varier le débit sur une gamme allant de 8000 à 27000 $cm^3.min^{-1}$, pour un temps fixe de 140 secondes et un débit de TEOS de 2700 $mg.min^{-1}$. Dans le but de limiter les imprécisions liées au premier régime de dépôt, les résultats sont présentés sous forme d'épaisseur de film et non de vitesse de dépôt. L'épaisseur de SiO_2 ainsi obtenue, en fonction du débit d'O_3, est présentée sur la Figure 3.2.

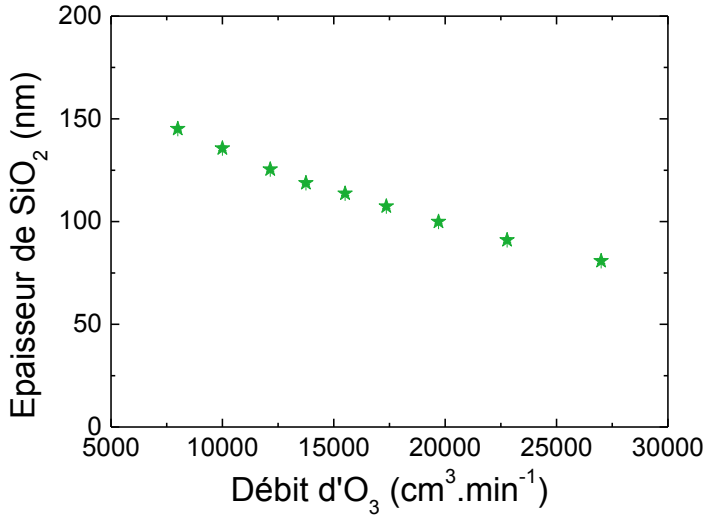


Figure 3.2 : Epaisseur du film SACVD TEOS/O_3 en fonction du débit d'O_3 pour un temps de 140 secondes et un débit de TEOS de 2700 $mg.min^{-1}$.

On constate sur ce graphique une augmentation quasi-linéaire de l'épaisseur de SiO_2 déposé avec la baisse du débit d'O_3, ce qui est en accord avec la littérature [Fujino1990, Shareef1995]. Ce résultat s'explique par le fait que lorsque l'on augmente le débit d'O_3, on augmente le nombre d'oxygènes réactifs (O*) générés dans la phase gazeuse. Pour rappel, la

réaction entre un TEOS et un O* génère des espèces intermédiaires dont un des groupements ethoxy -OEt est remplacé par un hydroxyle -OH (voir I.2.3.2). C'est par ce mécanisme d'hydroxylation que les espèces intermédiaires sont formées ; le ratio -OH/-OEt déterminant leur réactivité. Ensuite, ces espèces peuvent réagir entre elles pour former des oligomères ou avec le substrat afin de participer à la formation du film. L'augmentation d'O* entraine une hausse de l'hydroxylation du TEOS, ce qui augmente la réactivité des espèces intermédiaires, et par conséquent favorise les phénomènes d'oligomérisation. Ainsi, il y a une formation d'oligomère de taille plus importante lorsque l'on augmente le débit d'O_3. Or, plus l'oligomère est long, plus son ratio -OH/-OEt peut diminuer, induisant une baisse de sa réactivité. De plus, à partir d'une chaine de taille critique, les oligomères ne peuvent plus participer à la réaction avec le substrat et sont considérés comme étant des particules [Lubnin1998]. Dans la littérature, ce type de réaction est qualifié de « réaction parasite » de la phase gazeuse [Adachi1992, Shareef1996] ou de régime particulaire. Il convient aussi de prendre en compte le fait que l'hydroxylation et l'oligomérisation en phase gazeuse génèrent des acétaldéhydes CH_3CHO, comme décrit dans l'équation ci-dessous :

$$Si(-OEt)_n(OH)_m + O^* \rightarrow Si(-OEt)_{n-1}(OH)_{m+1} + CH_3CHO$$

Ces acétaldéhydes peuvent parasiter les réactions en phase gazeuse en réagissant avec les O* pour former du CO_2, de l'acide carboxylique et de l'acide formique [Romet2001, Widden1999].

En conclusion, la vitesse de dépôt est contrôlée par le débit d'O_3 via plusieurs mécanismes. Tout d'abord, le débit d'O_3 influence l'oligomérisation du TEOS en phase gazeuse, contrôlant ainsi la longueur des espèces intermédiaires et leur réactivité (ratio -OH/-OEt). De plus, la quantité de « réactions parasites » (formation de particules et autres produits ne participant pas à la formation du film) est influencée par le débit d'O_3.

III.1.1.2 Etude de l'influence du débit de TEOS

La cinétique de dépôt du film SACVD TEOS/O_3 pour les deux débits de TEOS (2000 et 2700 $mg.min^{-1}$) avec un débit d'O_3 de 27000 $cm^3.min^{-1}$ est présentée sur la Figure 3.3. Comme observé lors de l'étude de l'influence du débit d'O_3, on remarque une augmentation progressive de la vitesse de dépôt jusqu'à atteindre un régime stable. La transition de régime s'effectue à une épaisseur critique identique aux autres conditions (40 nm). Ainsi, on observe des vitesses de dépôt de 17,3 et de 27,8 $nm.min^{-1}$ pour le premier régime pour des débits de TEOS respectifs de 2000 et 2700 $mg.min^{-1}$. Puis, dans le régime de dépôt stable, les vitesses de dépôt sont de 32,6 et de 47,7 $nm.min^{-1}$ pour des débits de TEOS respectifs de 2000 et 2700 $mg.min^{-1}$. Ce résultat montre que l'augmentation du débit de TEOS entraine une hausse de la vitesse de dépôt pour les deux régimes.

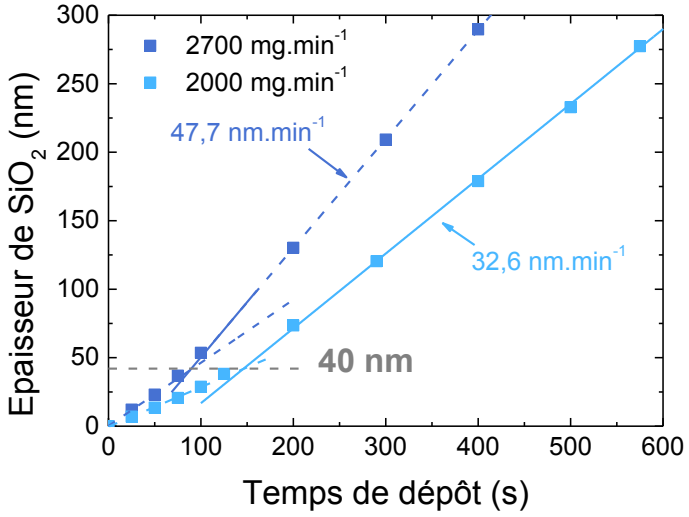


Figure 3.3 : Evolution de l'épaisseur du film SACVD TEOS/O_3 en fonction du temps, pour des débits de TEOS de 2000 et de 2700 mg.min^{-1} (débit d'O_3 de 27000 cm^3.min^{-1}).

Pour valider ce résultat, le débit de TEOS est étudié sur une gamme allant de 2200 à 6000 mg.min^{-1} pour un temps fixe (140 secondes) et un débit de d'O_3 de 27000 cm^3.min^{-1}. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.4.

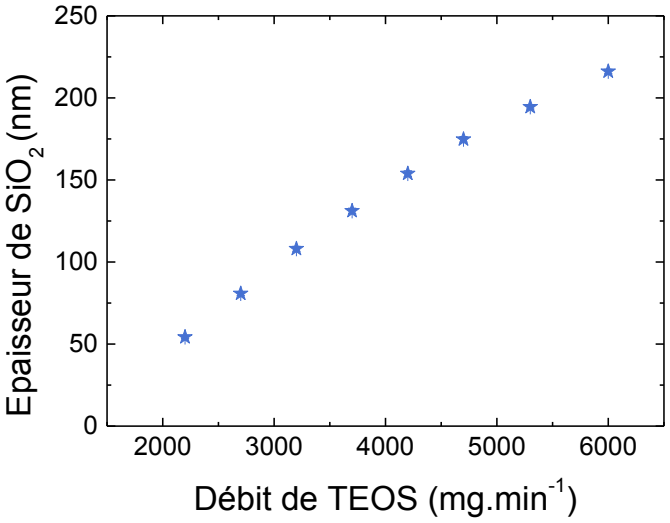


Figure 3.4 : Epaisseur du film SACVD TEOS/O_3 en fonction du débit de TEOS pour un temps de 140 secondes et un débit d'O_3 de 27000 cm^3.min^{-1}.

On observe une augmentation croissante de l'épaisseur du film avec l'augmentation du débit de TEOS, confirmant ainsi les résultats précédents. L'augmentation du débit de TEOS entraine donc une vitesse de dépôt plus rapide. Cela peut s'expliquer par le fait que le TEOS est le précurseur essentiel à la formation d'espèces intermédiaires participant à la formation du film. En augmentant son débit, on augmente la concentration de TEOS disponible dans la phase gazeuse pour former les espèces intermédiaires. De plus, on peut considérer que l'augmentation du débit de TEOS à débit d'O_3 constant va augmenter le ratio TEOS/O* dans la phase gazeuse. Ainsi, il va y avoir une concentration d'O* par TEOS plus faible, ce qui va

limiter les effets d'oligomérisation du TEOS et les réactions parasites en phase gazeuse (décrites dans le paragraphe précédent) et par conséquent augmenter la vitesse de dépôt.

III.1.1.3 Bilan

Dans cette partie, l'influence du débit des gaz réactifs sur la cinétique de dépôt a été étudiée. Il a été observé que la cinétique présente deux régimes distincts, quelles que soient les conditions de dépôt. Le premier régime, pour des épaisseurs inférieures à 40 nm, est lent et considéré comme étant totalement lié à l'état de surface avant dépôt. Une fois l'épaisseur critique de film atteinte, le dépôt se stabilise dans un régime linéaire. La stabilisation de la vitesse s'explique par le fait que le dépôt devient totalement dépendant de la couche de SiO_2 déposée durant le premier régime. Concernant l'influence des débits de gaz réactif, l'augmentation du débit d'O_3 entraine une baisse de la vitesse de dépôt. Cela est expliqué par une baisse de la réactivité des espèces intermédiaires couplée à une augmentation des « réactions parasites » avec la hausse du débit d'O_3. Les réactions parasites sont de plusieurs types, comme la formation de particules issues d'une oligomérisation trop importante du TEOS et l'augmentation de la concentration des produits de réactions dans la phase gazeuse. L'étude de l'influence du débit de TEOS a montré une hausse de la vitesse de dépôt avec l'augmentation du débit. Cela s'explique par la hausse de la concentration d'espèces intermédiaires dans la phase gazeuse et par la réduction des « réactions parasites ».

III.1.2 Influence du débit de gaz réactif sur les propriétés physico-chimiques du film

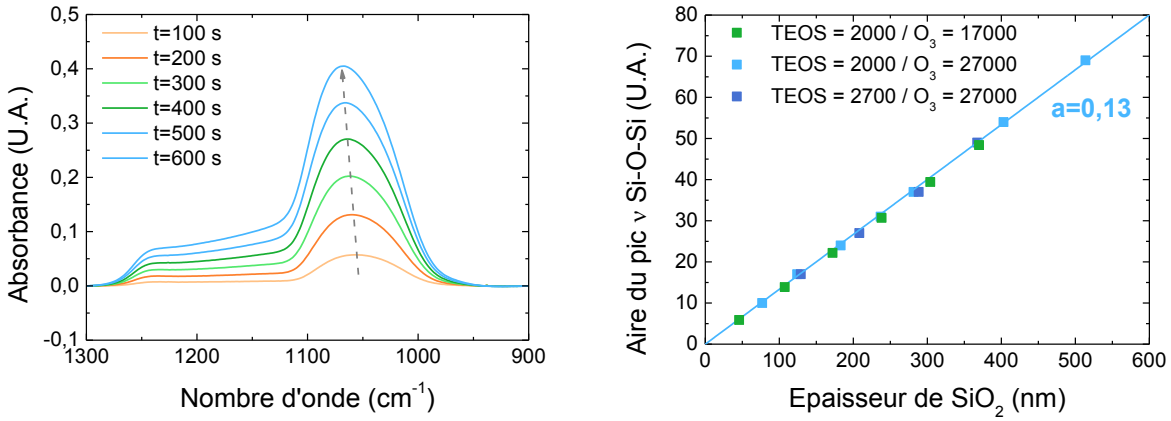
III.1.2.1 Caractérisation des liaisons chimiques par FTIR

L'analyse des spectres FTIR est réalisée pour les conditions présentées dans le paragraphe précédent. Afin de déterminer les propriétés chimiques des films plusieurs pics sont suivis : l'évolution de l'aire et de la position du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si (situé autour de 1070 cm^{-1}) ainsi que l'évolution de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons -OH incorporées durant le dépôt.

- Analyse du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si

L'évolution du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si en fonction du temps de dépôt, pour un débit de TEOS à 2000 $mg.min^{-1}$ et d'O_3 de 17000 $cm^3.min^{-1}$, est présentée sur la Figure 3.5.a. On observe une augmentation croissante de l'intensité du pic en fonction du temps d'exposition. De plus, il y a un décalage de la position du pic vers les plus hauts nombres d'onde, dont les raisons seront détaillées par la suite.
Intéressons-nous tout d'abord à l'évolution de l'aire du pic en fonction de l'épaisseur pour les trois conditions de dépôt étudiées dans les paragraphes précédents (TEOS de 2000 $mg.min^{-1}$ avec un débit d'O_3 de 20000 et 27000 $cm^3.min^{-1}$; TEOS de 2700 $mg.min^{-1}$ avec un débit d'O_3 de 27000 $cm^3.min^{-1}$), comme présenté sur la Figure 3.5.b. D'après ce graphique, l'aire du pic augmente de façon linéaire avec l'épaisseur du film. Ce résultat indique que la quantité de liaison Si-O-Si au sein du film est proportionnelle à son épaisseur. De plus, l'aire des pics, quelle que soit la condition de dépôt étudiée, suit la même évolution en fonction de

l'épaisseur, avec un coefficient directeur de 0,13. Ce résultat montre qu'il y a la même densité de liaison Si-O-Si pour les trois films étudiés et donc que dans ces conditions le squelette Si-O-Si du film de SiO_2 n'est pas modifié.



a) b)

Figure 3.5: a) Absorbance du pic lié aux vibrations d'élongations des liaisons Si-O-Si en fonction du temps de dépôt pour un débit de TEOS de 2000 mg.min^{-1} et un débit d'O_3 de 17000 cm^3.min^{-1} ; b) Evolution de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongations des liaisons Si-O-Si en fonction de l'épaisseur du film SiO_2 pour trois conditions de débit TEOS/O_3 : 2000/17000, 2000/27000 et 2700/27000.

Comme observé sur la Figure 3.5.a, l'augmentation de l'épaisseur du film entraine un décalage de la position du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si vers les plus hauts nombres d'onde. Cette tendance est observée pour les trois films étudiés.

L'évolution de la position du pic en fonction de l'épaisseur du film pour les différentes conditions de dépôt est présentée sur la Figure 3.6. On remarque que la position du pic pour les trois films étudiés suit la même évolution en fonction de l'épaisseur. Pour les épaisseurs inférieures à 100 nm, le pic se décale très rapidement (de 1050 à 1060 cm^{-1}). Puis, pour les épaisseurs de films comprises entre 50 et 600 nm, le pic se décale plus lentement (de 1060 à 1072 cm^{-1}). Cette évolution de la position du pic Si-O-Si en fonction de l'épaisseur est observée pour les oxydes thermiques comme pour les oxydes déposés et a été débattu à maintes reprises dans la littérature. D'après des travaux de Martinet *et al.* [Martinet1995] et de Moreno *et al.* [Moreno1997], le décalage de la position de ce pic vers les plus hauts nombre d'onde, pour un film réalisé dans les mêmes conditions de dépôt, est la conséquence d'effets optiques et géométriques lors de la mesure FTIR. Fitch et Lucovsky [Fitch1988, Lucovsky1989] ont aussi observé ce comportement pour des oxydes thermiques réalisés à différentes températures d'oxydation. Lorsque l'oxyde est réalisé avec deux conditions de température différentes, les courbes de la position du pic Si-O-Si en fonction de l'épaisseur sont décalées de plusieurs cm^{-1} entre les deux films. Dans ce cas, le décalage de position entre des films de même épaisseur est attribué à un changement matériau lié à l'angle de liaison Si-O-Si. Cette hypothèse est aussi proposée par Martinet *et al.*, qui attribuent ce décalage à des variations de densité entre les différents films. Or dans notre cas la position du pic Si-O-Si évolue de manière sensiblement identique quelles que soient les conditions de dépôt,

démontrant que ces films possèdent une structure quasi-identique au niveau de leurs liaisons Si-O-Si.

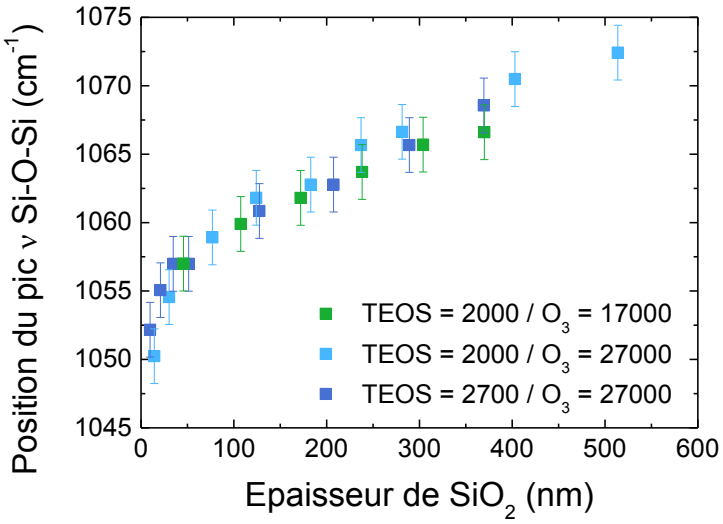
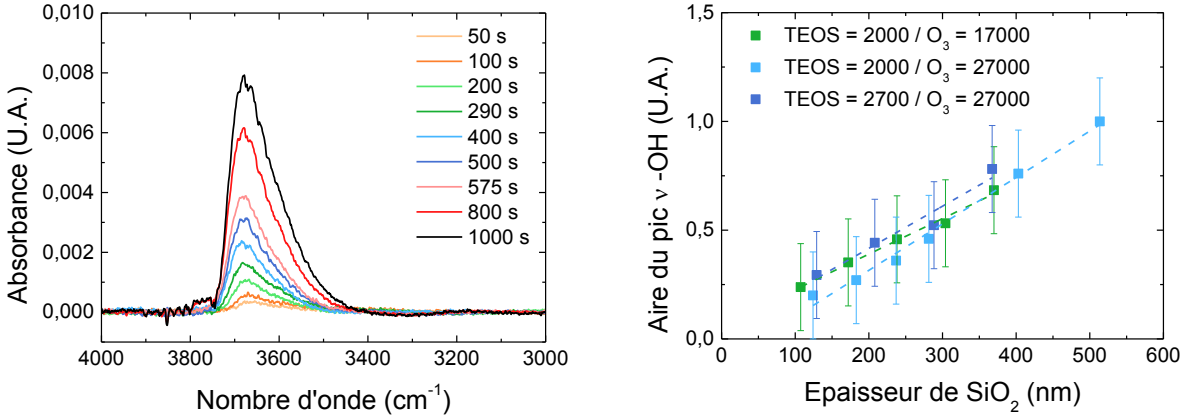


Figure 3.6 : Evolution de la position du pic lié aux vibrations d'élongations des liaisons Si-O-Si en fonction de l'épaisseur du film déposé pour les trois conditions étudiées.

- Analyse de la région -OH

L'évolution du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons -OH, pour différents temps de dépôt et pour un débit de TEOS de 2000 mg.min^{-1} et d'O_3 de 27000 cm^3.min^{-1}, est présentée sur la Figure 3.7.a. De par sa forme (pas d'épaulement à 3400 cm^{-1}) et son positionnement (3670 cm^{-1}), on considère que le pic observé correspond majoritairement à des groupements -OH dans les liaisons silanols Si-OH, comme décrit dans le chapitre II (voir II.2.1.1). Tout comme l'évolution de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si présentée dans le paragraphe précédent, l'intensité et l'aire du pic des liaisons -OH augmente avec le temps de dépôt, et donc l'épaisseur du film.
L'évolution de l'aire de ce pic en fonction de l'épaisseur et des différentes conditions de dépôts étudiées est présentée sur la Figure 3.7.b. On remarque une augmentation linéaire de l'aire du pic (et donc de la quantité de liaison Si-OH au sein du matériau) avec l'épaisseur du film, quelles que soient les conditions de dépôt. Ce résultat indique qu'il y a une incorporation constante de groupements -OH au sein du matériau durant son dépôt. La comparaison de l'évolution de l'aire de ce pic entre les différentes conditions de dépôt ne présente pas de différences significatives. Ainsi, ce résultat valide que les films déposés possèdent des propriétés chimiques très similaires pour les trois conditions de dépôt étudiées.



a) b)

Figure 3.7: a) Absorbance du pic lié aux vibrations d'élongations des liaisons -OH en fonction du temps de dépôt pour un débit de TEOS de 2000 mg.min^{-1} et d'O_3 de 27000 cm^3.cm^{-1} ; b) Evolution de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongations des liaisons -OH en fonction de l'épaisseur du film SiO_2 pour trois conditions de débit TEOS/O_3 : 2000/17000, 2000/27000 et 2700/27000.

III.1.2.2 Caractérisation de la densité du film

L'évolution de la densité des films en fonction de l'épaisseur pour les différents débits de TEOS et d'O_3 étudiés est présentée sur la Figure 3.8.

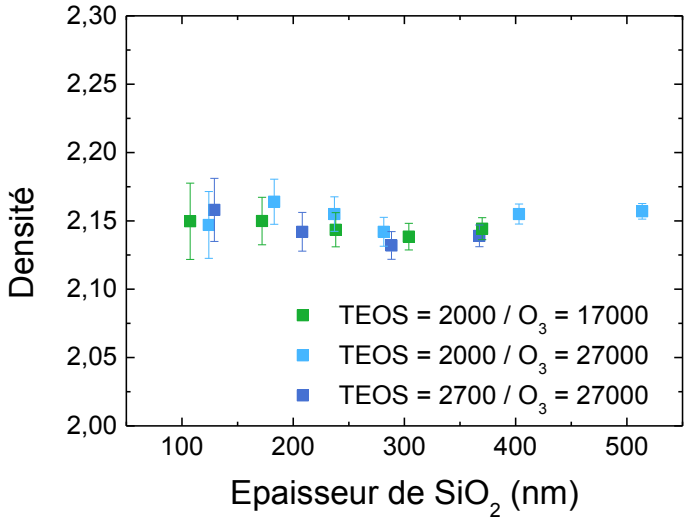


Figure 3.8: Evolution de la densité du film de SiO_2 en fonction de l'épaisseur pour les différents débits de TEOS et d'O_3 étudiés.

Le faible écart de masse du substrat avant et après dépôt de films d'épaisseur inférieure à 100 nm entraine de fortes incertitudes pour le calcul de leur densité. De ce fait, seules les densités des films d'épaisseur supérieure à 100 nm sont étudiées. On remarque que la valeur de densité mesurée est similaire quelle que soit l'épaisseur du film. De plus, si l'on compare les trois conditions étudiées, on observe que les densités sont très proches avec une valeur autour de 2,15. Cette valeur est légèrement inférieure à la densité d'un film de SiO_2 thermique (comprise entre 2,20 et 2,25) mais est dans la moyenne des films de SiO_2 déposés par CVD

[Rojas1990]. La caractérisation des films par FTIR a montré que la quantité de liaisons Si-O-Si de ces trois films est identique et que les légères variations de quantité de liaisons -OH au sein du film sont dans l'incertitude de la mesure. De ce fait, tous les films possèdent un squelette de liaison Si-O-Si et des concentrations de liaisons Si-OH similaires. Il est donc logique que la densité des films soit identique pour les trois conditions de dépôt étudiées.

III.1.2.3 Caractérisation de la contrainte du film

L'évolution de la contrainte du film en fonction de l'épaisseur est présentée sur la Figure 3.9. Tous les films possèdent une contrainte faible et positive, c'est-à-dire en tension. On remarque que la contrainte du film augmente légèrement avec l'augmentation de l'épaisseur du film jusqu'à atteindre un palier autours de 150 MPa. Ce résultat est en accord avec les résultats précédents. En effet, les spectres FTIR et la mesure de densité n'ont pas montré de différences majeures entre les trois conditions étudiées. On peut donc s'attendre à ce que la contrainte des films, liée aux propriétés physico-chimiques du matériau [Haque1997b] soient très similaires.

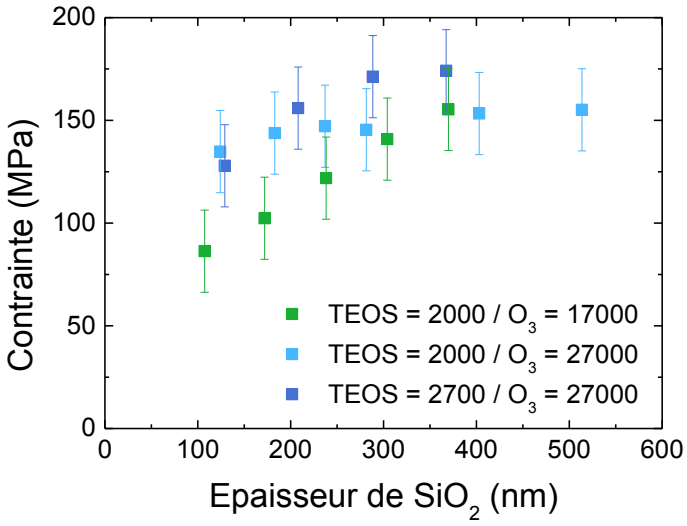


Figure 3.9: Evolution de la contrainte du film de SiO_2 pour les différents débits de TEOS et d'O_3 étudiés.

III.1.2.4 Bilan

La caractérisation des films par FTIR a montré une augmentation linéaire et similaire de la quantité de liaisons Si-O-Si et Si-OH en fonction de l'épaisseur quelles que soient les conditions de dépôt. Ces résultats suggèrent fortement que les trois films déposés possèdent un squelette de liaisons Si-O-Si quasi identique. L'étude des propriétés physiques de ces films corrobore ces résultats, avec des densités (2,15) et des contraintes (100 MPa) similaires quelles que soient les conditions de dépôt.

III.1.3 Conclusions de l'étude

Plusieurs propriétés importantes du dépôt SACVD TEOS/O_3 ont été caractérisées en étudiant l'influence des débits de gaz réactif. La cinétique de dépôt présente deux régimes distincts, conséquence de la dépendance du procédé de dépôt SACVD TEOS/O_3 aux états de surface. De plus, la cinétique est fortement influencée par les débits de gaz réactif, car ils contrôlent la concentration d'espèces intermédiaires, leur degré d'oligomérisation et les « réactions parasites » dans la phase gazeuse. L'étude des propriétés physico-chimiques des films déposés n'a pas montré de différences significatives entre les différentes conditions, que ce soit au niveau des liaisons chimiques, de la densité et de la contrainte du film. En résumé, les trois conditions étudiées permettent principalement de contrôler la cinétique de dépôt des films, dont les propriétés physico-chimiques sont très similaires.
Le paragraphe suivant s'intéresse à l'évolution de ces propriétés physico-chimiques avec le temps de remise à l'air pour les trois films étudiés.

III.2 Etude du vieillissement de l'oxyde SACVD TEOS/O_3

Comme abordé dans le chapitre I (I.2.3.2), les propriétés physico-chimiques des films de SiO_2 déposés par SACVD TEOS/O_3 évoluent avec le temps lors de leur remise à l'air, on parle alors de vieillissement. Ce phénomène est principalement dû à l'interaction entre le film et l'humidité présente dans l'air ambiant. Cette interaction, décrite dans de nombreux articles, conduit à la modification des propriétés du film comme leur densité ou leur contrainte [Haque1997a, Haque1997b]. A cause des contraintes liées aux environnements industriels, la possibilité d'avoir un temps d'attente important entre le dépôt du liner et l'étape de gravure est élevée. Il est donc nécessaire de déterminer l'effet du vieillissement sur les propriétés des films déposés.
Le vieillissement des films déposés avec un débit de TEOS de 2000 $mg.min^{-1}$ et d'O_3 de 27000 $cm^3.min^{-1}$ est présenté dans la première partie. Puis, l'influence des conditions de dépôt sur l'évolution de la densité et la contrainte des films est détaillée dans la deuxième partie.

III.2.1 Etude du vieillissement de films déposés avec un débit de TEOS de 2000 $mg.min^{-1}$ et d'O_3 de 27000 $cm^3.min^{-1}$

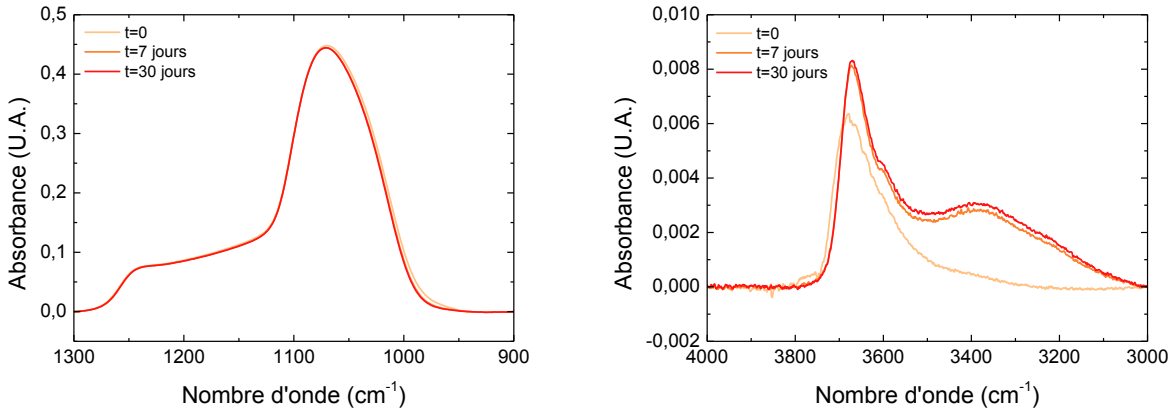
<u>III.2.1.1 Caractérisation de l'évolution des liaisons chimiques avec le temps de vieillissement</u>

Pour étudier le vieillissement, les plaques sont stockées après dépôt dans un réceptacle hermétique (aussi appelé FOUP pour *Front Opening Unified Pod*) qui reste en environnement contrôlé (T=22°C et humidité relative de l'air de 40%). Les Figure 3.10.a et Figure 3.10.b présentent respectivement l'évolution des pics liés aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si et -OH après dépôt et après un vieillissement de 7 et 30 jours, pour un débit de TEOS de 2000 $mg.min^{-1}$, un débit d'O_3 de 27000 $cm^3.min^{-1}$ et un temps dépôt de 800 secondes. Le pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si montre une très légère réduction de sa largeur à mi-hauteur ainsi qu'un faible décalage vers les plus hauts nombres d'onde après 7 jours de vieillissement. Les pics des spectres acquis après 7 et 30 jours de vieillissement sont

quasiment confondus. Ce résultat indique que le vieillissement s'effectue principalement durant les premiers jours et entraine une très légère baisse des liaisons Si-O-Si. Ce phénomène, déjà discuté dans la littérature [Theil1990, Haque1997b, Goullet2000], peut s'expliquer par l'absorption d'eau durant l'exposition à l'air ambiant et par la formation de liaisons Si-OH issues de la réaction entre l'eau et les liaisons Si-O-Si, comme décrit par l'équation suivante [Theil1990] :

$$\text{Si-O-Si} + H_2O \rightarrow \text{Si-OH} + \text{Si-OH}$$

Néanmoins, les variations observées demeurent très légères, laissant supposer que l'absorption d'eau et la formation de liaisons Si-OH dans le film sont faibles.



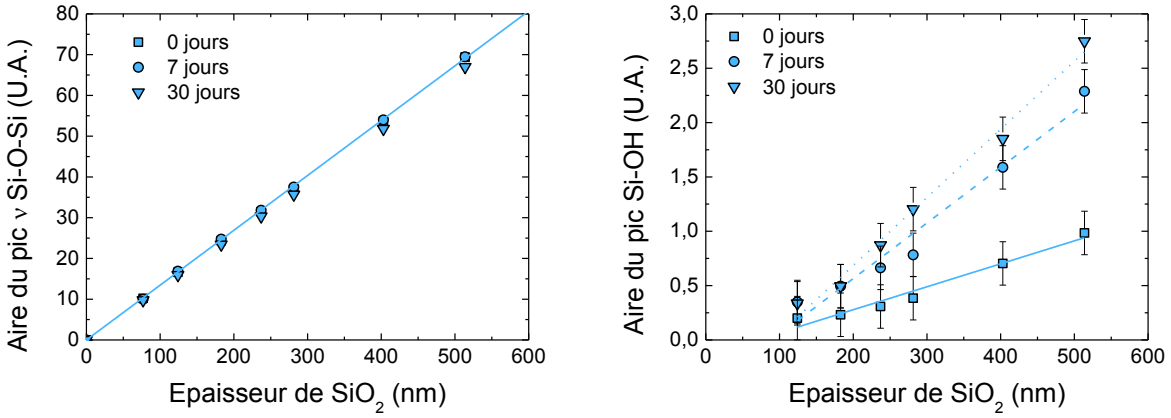
a) b)

Figure 3.10: Pour un film mince déposé avec un débit de TEOS de 2000 mg.min^{-1} et d'O_3 de 27000 cm^3.min^{-1} et un temps de 800 secondes : a) Evolution du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si en fonction du temps de vieillissement ; b) Evolution du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons -OH en fonction du temps de vieillissement.

L'évolution du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons -OH en fonction du temps de vieillissement présente deux résultats : tout d'abord, le pic à 3670 cm^{-1} voit son intensité augmentée ce qui signifie qu'il y a une augmentation du nombre de liaisons Si-OH dans le film. De plus, on observe l'apparition d'un très large pic centré autour de 3380 cm^{-1} sur le spectre obtenu après 7 jours de vieillissement. L'apparition de cette large bande peut être attribuée à l'absorption de l'eau durant l'exposition à l'air ambiant, qui forme des liaisons hydrogènes avec les groupes -OH des silanols présents dans le matériau [Hirishita1993]. Ces résultats confirment donc les hypothèses avancées lors de l'analyse du pic des liaisons Si-O-Si. Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de l'aire de ces deux pics en fonction de l'épaisseur.

L'évolution de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si en fonction de l'épaisseur et du temps de vieillissement est présentée sur la Figure 3.11.a. D'après ce graphique, l'aire augmente toujours de façon linéaire avec l'épaisseur des films quelle que soit la durée du vieillissement. Une très légère baisse de l'aire du pic est observée après vieillissement, issue de la diminution de la largeur à mi-hauteur du pic. Ce phénomène traduit les phénomènes d'absorption d'eau et de formation de liaisons Si-OH évoqués dans le paragraphe précédent.

L'évolution de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons -OH en fonction de l'épaisseur et du vieillissement est présentée sur la Figure 3.11.b. On observe une augmentation significative de l'aire de ce pic avec le temps de vieillissement (7 et 30 jours) par rapport à l'aire mesurée juste après dépôt. Ce résultat indique que le film interagit toujours avec l'humidité de l'air après 7 jours de vieillissement. Cependant, une relative stabilisation du film semble apparaitre après 7 jours de vieillissement car l'augmentation d'aire est plus faible entre 7 et 30 jours que durant les 7 premiers jours. On peut en déduire que l'absorption de l'eau par le film, à l'origine de la formation de liaisons Si-OH supplémentaires et à l'apparition de la large bande entre 3300 et 3600 cm^{-1}, s'effectue principalement durant les 7 premiers jours de vieillissement.



a) b)

Figure 3.11: a) Evolution de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si en fonction de l'épaisseur, après dépôt et après 7 et 30 jours de vieillissement ; b) Evolution de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons -OH en fonction de l'épaisseur, après dépôt et après 7 et 30 jours de vieillissement

III.2.1.2 Caractérisation de l'évolution de la densité avec le temps de vieillissement

L'évolution de la densité des films après dépôt et après un vieillissement de 7 et de 30 jours est présentée sur la Figure 3.12. On remarque que la densité des films après vieillissement a légèrement augmenté par rapport à celle après dépôt quelle que soit l'épaisseur du film (densité moyenne de 2,17 pour les films après vieillissement, contre une densité moyenne de 2,15 juste après dépôt). On peut supposer que l'absorption d'eau dans le matériau est à l'origine de l'augmentation de la densité du film. Il semble aussi y avoir une très légère augmentation de la densité entre le vieillissement de 7 et le vieillissement de 30 jours. Cependant, cette augmentation est dans l'incertitude de la mesure et on ne peut pas conclure.

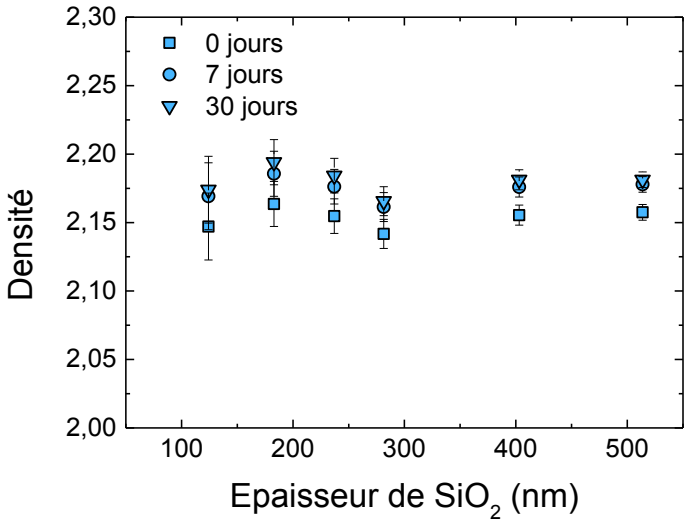


Figure 3.12: Evolution de la densité du film de SiO_2 en fonction de l'épaisseur après dépôt et après 7 et 30 jours de vieillissement.

III.2.1.3 Analyse de l'évolution de la contrainte

L'évolution de la contrainte des films après dépôt et après vieillissement de 7 et 30 jours est présentée sur la Figure 3.13. On remarque que la contrainte des films diminue très fortement après 7 jours de vieillissement, avec une contrainte moyenne du film qui passe de 150 MPa environ à 40 MPa. Un vieillissement supplémentaire (30 jours) semble entrainer une nouvelle baisse de la contrainte du film, mais cette dernière est dans l'incertitude de la mesure et on ne peut pas conclure. D'après la littérature, l'évolution de la contrainte d'un film dépend de sa microstructure et de la « concentration d'impureté » [Haque1997b]. Lors du vieillissement, il y a formation de liaisons hydrogènes entre l'eau absorbée et les silanols Si-OH du matériau. De plus, il est possible que des liaisons Si-OH supplémentaire soient formées durant le vieillissement, comme semble l'indiquer la très légère baisse de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongation Si-O-Si couplée à la hausse de l'intensité du pic Si-OH à 3670 cm^{-1}. Selon leur environnement, les liaisons silanols vont contraindre plus ou moins le squelette de liaisons Si-O-Si et induire une contrainte supplémentaire. Ces deux phénomènes (absorption d'eau dans le film et formation de liaisons Si-OH) influencent la contrainte du film. Cette tendance est probablement responsable de la baisse de contrainte observée des films.

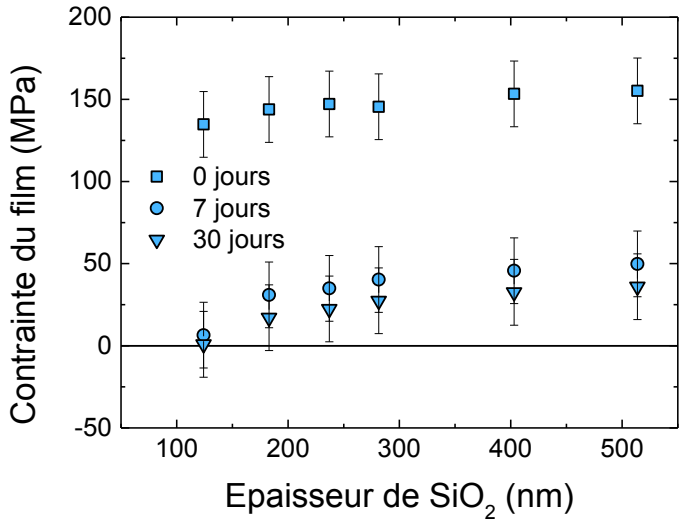


Figure 3.13: Comparaison de la contrainte du film de SiO_2 en fonction de l'épaisseur après dépôt et après 7 et 30 jours de vieillissement.

III.2.1.4 Bilan

L'étude du vieillissement du film déposé avec un débit de 2000 $mg.min^{-1}$ et d'O_3 de 27000 $cm^3.cm^{-1}$ a montré plusieurs résultats intéressants. Tout d'abord, le squelette de liaison Si-O-Si, qui constitue la base du film de SiO_2, évolue très légèrement durant vieillissement avec une réduction de la quantité de liaisons Si-O-Si tandis qu'une légère augmentation des liaisons Si-OH et l'apparition d'une large bande correspondant à l'eau absorbée par le film sont observées. Ces changements matériaux ont pour conséquence une légère augmentation de la densité ainsi qu'une baisse de la contrainte du film. Cette étude a donc montré une forte corrélation entre les propriétés chimiques (liaisons du matériau analysé par FTIR) et les propriétés physiques (densité et contrainte) du film. Les différences minimes observées entre les résultats matériaux obtenus après 7 et 30 jours de vieillissement montrent que le film évolue de manière importante durant les 7 premiers jours de remise à l'air, puis plus lentement par la suite.

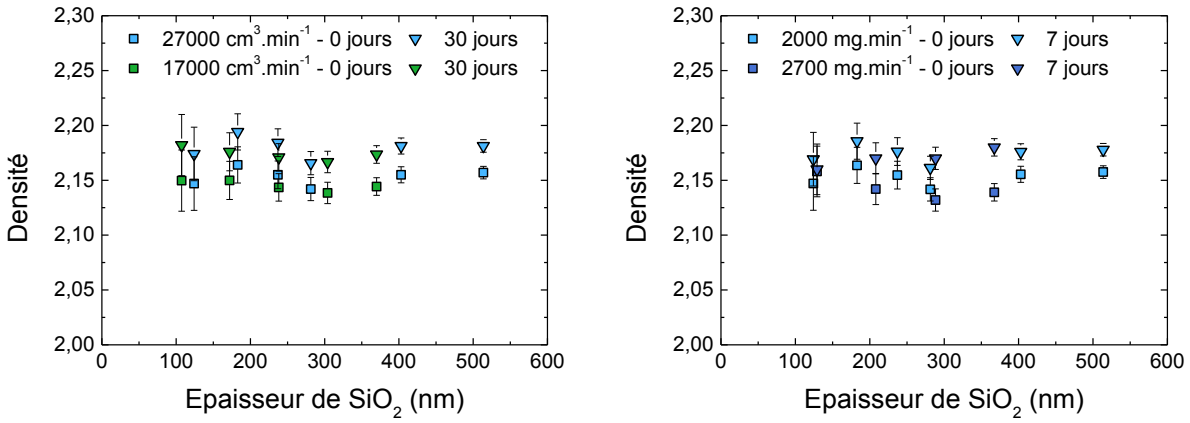
III.2.2 Evolution des propriétés des films en fonction des conditions de dépôt

Dans cette partie, l'influence de la diminution du débit d'O_3 et de l'augmentation du débit de TEOS sur l'évolution de la densité et de la contrainte du film est étudiée. Pour des raisons expérimentales, cette étude a été réalisée pour un vieillissement de 30 jours dans le cas du débit d'O3 et pour un vieillissement de 7 jours dans le cas du débit de TEOS. D'après les résultats précédents, cela ne devrait pas poser de problème car les propriétés du film évoluent en grande partie durant les 7 premiers jours et se stabilisent par la suite.

III.2.2.1 Evolution de la densité en fonction des conditions de dépôt

L'évolution de la densité en fonction de l'épaisseur du film pour les deux débits d'O_3, après dépôt et après une remise à l'air de 30 jours, est présentée sur la Figure 3.14.a. L'évolution de

la densité pour les deux débits de TEOS, après dépôt et après une remise à l'air de 7 jours, est présentée sur la Figure 3.14.b. Une augmentation de la densité des films après vieillissement est observée pour les différents films étudiés. On passe d'une densité de film de 2,15 à une densité de 2,17 quelle que soit l'épaisseur et le temps de vieillissement. Comme précédemment, cette augmentation de la densité peut être reliée à l'absorption d'eau de l'air ambiant, qui induit une augmentation de la quantité de liaisons Si-OH et de l'eau contenue dans le film. Ce résultat laisse supposer que la quantité d'eau absorbée par les différents films est du même ordre de grandeur.

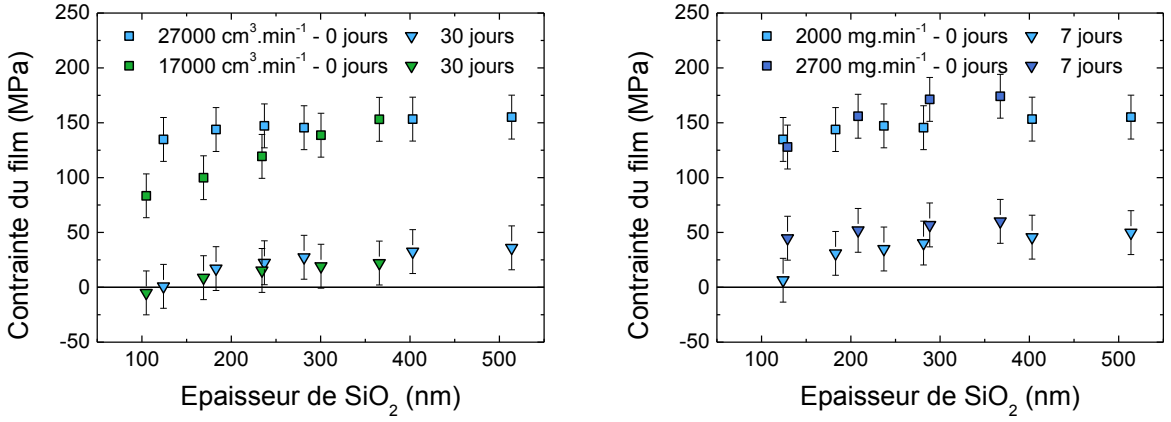


a) b)

Figure 3.14: Comparaison de la densité du film de SiO_2 après dépôt et après vieillissement en fonction de l'épaisseur, pour les conditions suivantes : a) débit de TEOS de 2000 mg.min^{-1} et d'O_3 de 17000 et 27000 cm^3.min^{-1} ; b) débit de TEOS de 2000 et 2700 mg.min^{-1} pour un débit d'O_3 de 27000 cm^3.min^{-1}.

III.2.2.2 Evolution de la contrainte en fonction des conditions de dépôt

L'évolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur du film pour les deux débits d'O_3, après dépôt et après une remise à l'air de 30 jours, est présentée sur la Figure 3.15.a tandis que l'évolution de la contrainte pour les deux débits de TEOS, après dépôt et après une remise à l'air de 7 jours, est présentée sur la Figure 3.15.b. La contrainte du film diminue pour tous les films étudiés selon le même ordre de grandeur précédemment observé (environ -100 MPa). De plus, les valeurs de contraintes mesurées après vieillissement sont proches pour les trois films quel que soit le temps de vieillissement. Le film déposé avec un débit de TEOS de 2700 mg.min^{-1} semble avoir une contrainte légèrement supérieure aux autres mais les écarts étant dans le domaine d'incertitude de la mesure on ne peut pas conclure. Comme pour l'augmentation de la densité, l'évolution de la contrainte est attribuée à l'absorption de l'eau par le film. Ces résultats montrent que les films évoluent de manière identique pour les trois conditions de dépôt et valide que la quantité d'eau absorbée par les trois films est similaire.



a) b)

Figure 3.15: Comparaison de la contrainte du film de SiO_2 après dépôt et après vieillissement en fonction de l'épaisseur pour les conditions suivantes : a) débit de TEOS de 2000 mg.min^{-1} et d'O_3 de 17000 et 27000 cm^3.min^{-1} ; b) débit de TEOS de 2000 et 2700 mg.min^{-1} pour un débit d'O_3 de 27000 cm^3.min^{-1}.

III.2.2.3 Bilan

L'étude de l'influence des débits de gaz réactif sur l'évolution du matériau déposé lors de la remise à l'air a montré que la contrainte et la densité de ces films vieillissent de façon similaire, indépendamment des conditions de dépôt et de l'épaisseur. Ce résultat démontre que les films étudiés ont tous des propriétés physico-chimiques très proches.

III.2.3 Conclusions de l'étude

Cette étude a montré que les films de SiO_2 déposés par SACVD TEOS/O_3 réagissent avec l'humidité de l'air ambiant, entrainant une évolution de leurs propriétés physico-chimiques dépendante du temps de remise à l'air. Cela se traduit majoritairement par une absorption de l'eau par les films. L'absorption d'eau induit des réactions chimiques entre certaines liaisons Si-O-Si du film et l'eau pour former des liaisons Si-OH. Ce phénomène reste néanmoins très faible. Le vieillissement des films opère de manière importante durant les 7 premiers jours, puis se stabilise. L'absorption de l'humidité de l'air ambiant a des conséquences sur la contrainte et la densité du film : une augmentation de la densité et une baisse de la contrainte a été observée pour tous les films étudiés. De plus, les variations de densité et de contrainte sont équivalentes quelle que soient les conditions de dépôt. Ce résultat valide le fait que les différents films étudiés possèdent des propriétés physico-chimiques très similaires.

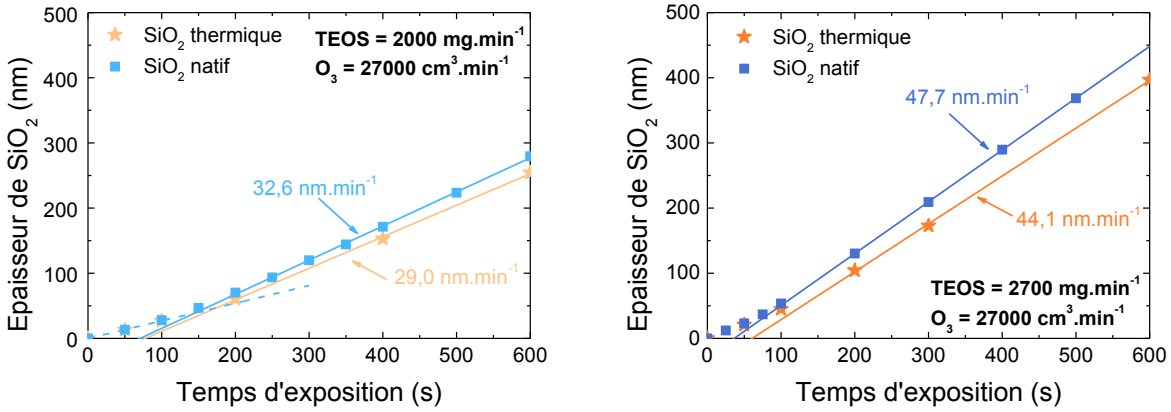
III.3 Cinétique et propriétés physico-chimiques de films déposés sur oxyde thermique

Dans cette étude, la comparaison de la cinétique de dépôt entre des plaques de silicium avec un oxyde natif et des plaques de silicium avec un oxyde thermique est présentée. Avant le

dépôt, les plaques ont subi un traitement thermique sous atmosphère oxydante radicalaire à 850°C avec un temps adapté pour obtenir un oxyde thermique d'une épaisseur de 3 nm. Ainsi, l'état de surface sur ces plaques est le même qu'à l'intérieur des STI. Les 3 nm d'oxyde thermique ont été retirés de l'épaisseur mesurée ellipsométrique afin de calculer l'épaisseur réellement déposée.

III.3.1 Comparaison de la cinétique de dépôt

L'étude de la cinétique de dépôt a été réalisée pour les deux débits de TEOS précédemment cités et un débit d'O_3 de 27000 $cm^3.min^{-1}$. Les cinétiques de dépôt obtenues sur un oxyde thermique sont comparées aux cinétiques sur un oxyde natif du silicium (Figure 3.16a. et Figure 3.16.b). Les vitesses de dépôt du premier régime sont très similaires pour les deux débits de TEOS étudiés. On remarque une légère différence de vitesse pour le deuxième régime entre les deux surfaces : les vitesses de dépôt sur un oxyde thermique sont de 29,0 et 44,1 $nm.min^{-1}$ pour des débits de TEOS respectifs de 2000 et 2700 $mg.min^{-1}$, tandis que sur un oxyde natif, les vitesses sont de 31,2 et 47,4 $nm.min^{-1}$. Ces résultats indiquent que les deux surfaces étudiées ont des états de surfaces proches, entrainant des cinétiques de dépôt similaires.



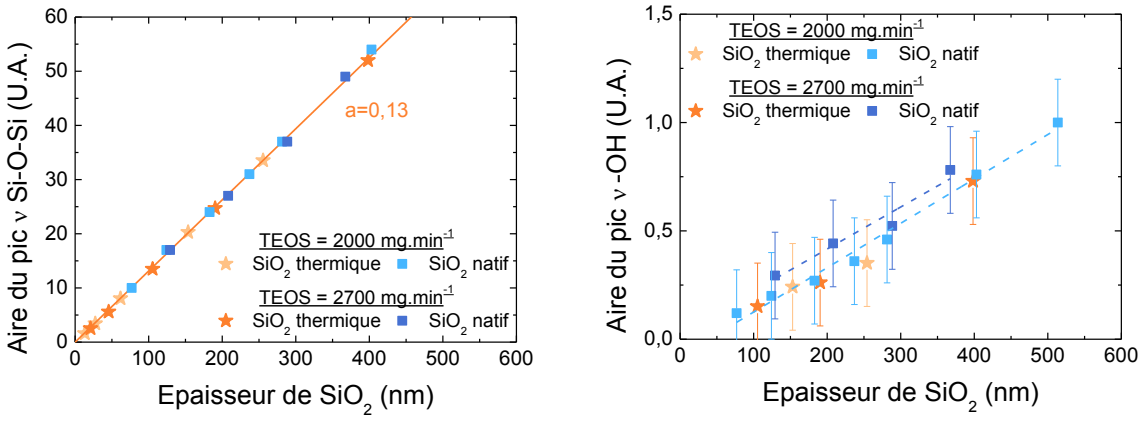
a) b)

Figure 3.16 : Evolution de l'épaisseur du film SACVD TEOS/O_3 en fonction du temps pour un dépôt effectué sur un oxyde natif du silicium et sur oxyde thermique avec des débits de TEOS de : a) 2000 $mg.min^{-1}$; b) 2700 $mg.min^{-1}$.

III.3.2 Comparaison des propriétés physico-chimiques du film

Si l'on s'intéresse à l'aire du pic Si-O-Si d'élongation en fonction de l'épaisseur (Figure 3.17.a) pour les deux débits de TEOS précédemment cités, on remarque que l'aire augmente linéairement avec l'épaisseur de film déposée. De plus, les coefficients directeurs mesurés sont les mêmes (0,13). Ce résultat indique que le dépôt sur un oxyde thermique ne modifie pas le squelette de liaisons Si-O-Si du matériau. Intéressons-nous maintenant à l'évolution de l'aire du pic des liaisons Si-OH en fonction de l'épaisseur (Figure 3.17.b). On remarque que la tendance est la même que celle précédemment observée sur un oxyde natif (augmentation

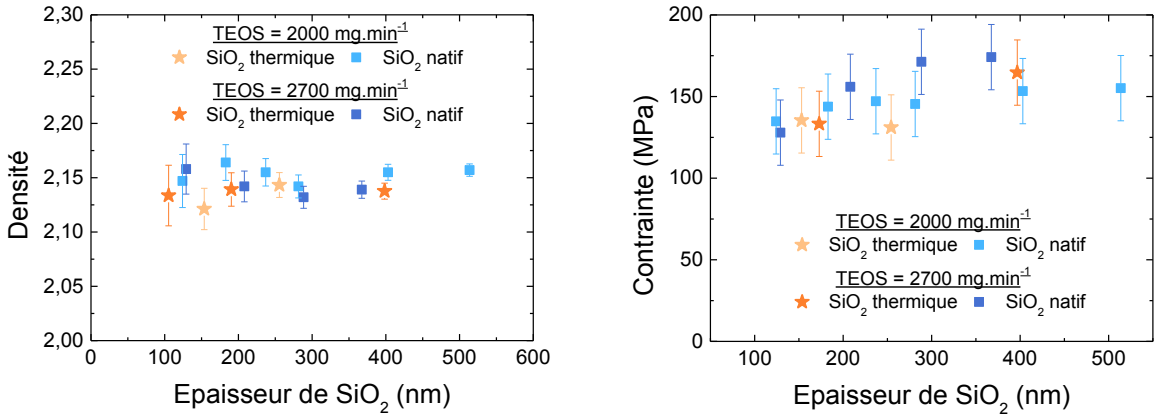
des liaisons Si-OH avec l'épaisseur). De plus, les deux conditions de dépôt suivent la même tendance quelle que soit la surface.



a) b)

Figure 3.17 : Comparaison de l'évolution de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si en fonction de l'épaisseur en fonction de la surface pour des débits de TEOS de 2000 et 2700 mg.min^{-1} ; b) Comparaison de l'évolution de l'aire du pic lié aux vibrations d'élongation des liaisons -OH en fonction de l'épaisseur en fonction de la surface pour des débits de TEOS de 2000 et 2700 mg.min^{-1}.

La densité en fonction de l'épaisseur et de la surface initiale pour les deux conditions de dépôt étudiées est présentée sur la Figure 3.18.a. La densité des films reste constante avec l'augmentation de l'épaisseur du film et aucune différence n'est observée quelle que soient les conditions ou la surface de dépôt. Nous avons donc des films dont les densités sont équivalentes sur un oxyde natif et sur un oxyde thermique. La mesure de contrainte pour les deux films déposés est présentée en fonction de l'épaisseur et de la surface initiale sur la Figure 3.18.b. La contrainte des films déposés ne présente pas de réelle différence entre les deux types de surfaces. Comme pour la densité, les films déposés sur un oxyde thermique possèdent les mêmes contraintes que celles observées sur un oxyde natif.



a) b)

Figure 3.18 : Comparaison des propriétés physico-chimiques des films déposés en fonction de la surface initiale et pour deux débits de TEOS (2000 et 2700 mg.min^{-1}) : a) Evolution de la densité en fonction de l'épaisseur ; b) Evolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur.

III.3.3 Conclusions de l'étude

Cette étude a permis de comparer la dépendance à la surface de la SACVD TEOS/O_3 entre l'oxyde natif du silicium et l'oxyde thermique utilisé pour l'intégration des STI des technologies CMOS avancées. Les résultats ont montré des vitesses de dépôt très similaires pour le premier régime et des vitesses de dépôt légèrement plus faibles pour le deuxième régime. Cela indique que les deux surfaces étudiées ont des états de surfaces (densité de liaisons pendantes) proches, entrainant des cinétiques de dépôt similaires. De même, les propriétés physico-chimiques des films déposés (liaisons chimiques, contraintes et densité) n'ont pas montré de réelles différences entre les deux types de surface.
Toutes les études précédentes ont démontré que les propriétés physico-chimiques des films déposés sont similaires quelles que soient les conditions et les surfaces étudiées. Ainsi, le choix des conditions de dépôt pour l'étape du liner va se porter sur la conformité. Les résultats de cette étude ainsi que de l'intégration du liner pour la stratégie de remplissage L-E-G sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.4 Intégration des étapes de dépôt dans de la stratégie L-E-G

Dans la stratégie L-E-G, le remplissage final « G » est dépendant des étapes précédentes que sont le dépôt du liner et la gravure. Il est nécessaire de contrôler toutes les étapes afin d'obtenir un remplissage final des STI ayant les propriétés désirées (épaisseur, uniformité et remplissage sans cavités dans l'oxyde). Les différents paramètres qui vont influencer le remplissage final du procédé L-E-G ont été identifiés comme étant : la conformité, l'effet de la topographie des plaques sur l'épaisseur du liner, l'effet du vieillissement du liner déposé sur la vitesse de gravure et l'effet de la surface après gravure sur le dépôt final.
Tout d'abord, l'influence des trois conditions de dépôts sur la conformité du dépôt est présentée, permettant de sélectionner les conditions de dépôt du liner pour la stratégie L-E-G. Ensuite, l'influence de la topographie des plaques avec motifs sur la vitesse de dépôt du liner est détaillée. Puis, l'étude de l'influence du vieillissement de l'oxyde sur la gravure est présentée. Enfin, les propriétés du remplissage final sont détaillées dans un dernier paragraphe.

III.4.1 Influence des paramètres de dépôt sur la conformité du liner

L'objectif de cette étude est de caractériser la conformité pour les trois films afin de sélectionner les meilleures conditions de dépôt pour le liner. Le temps de dépôt de chaque liner est défini grâce aux cinétiques présentées dans le paragraphe III.1.1 afin d'obtenir la même épaisseur pour chaque conditions (40 nm sur plaques vierges de tout motifs et appelées pleines plaques par la suite). L'étude de conformité des films est réalisée par coupe MEB sur des plaques issues de la technologie CMOS 28 nm de STMicroelectronics. Un schéma simplifié du motif sur lequel est analysée la conformité des films est présenté sur la Figure 3.19. Pour comparer les différents dépôts, l'épaisseur du film est mesurée en fond de tranchée (zone large « SiO_2 TT »), au milieu de la zone active et sur la zone active (zone large « Si_3N_4 »).

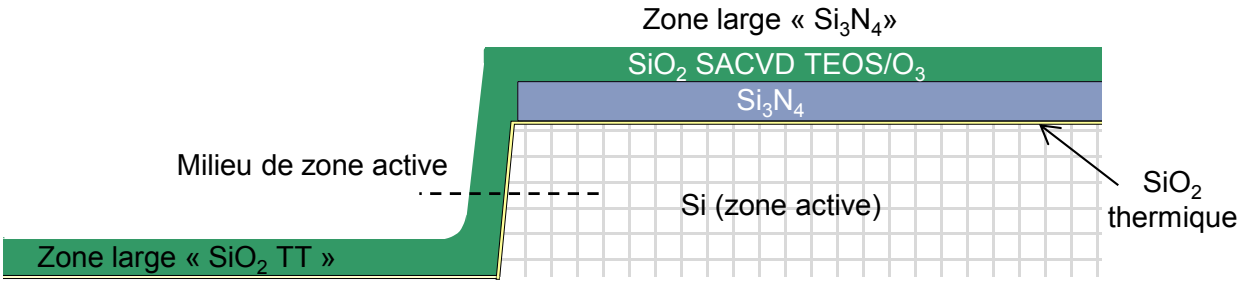


Figure 3.19 : Schéma de la zone dans laquelle la conformité des films a été évaluée.

Les coupes obtenues dans ces structures sont présentées sur la Figure 3.20. En comparant les différentes conditions de dépôt entre elles, on n'observe pas de différence d'épaisseur significative quel que soit l'endroit de la mesure. Ce résultat indique que les trois conditions permettent le dépôt d'un film avec une conformité équivalente.

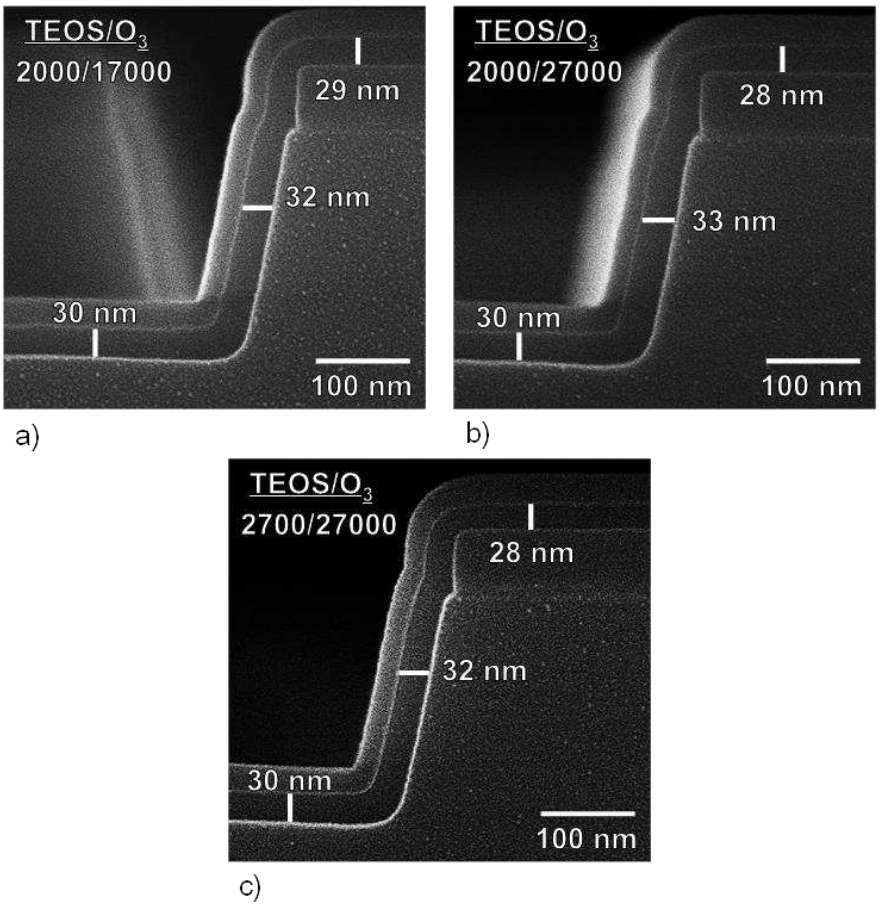


Figure 3.20 : Coupes MEB réalisées dans des zones larges pour différentes conditions de dépôt du liner : a) TEOS=2000 mg.min^{-1} - O_3=17000 cm^3.min^{-1} ; b) TEOS=2000 mg.min^{-1} - O_3=27000 cm^3.min^{-1} ; c) TEOS=2700 mg.min^{-1} - O_3=27000 cm^3.min^{-1}.

Pour les trois films, une épaisseur différente est observée entre le fond de tranchée (30 nm) et le masque dur de nitrure (28-29 nm). Ce résultat indique qu'il y a une vitesse de dépôt légèrement plus faible sur le nitrure par rapport à l'oxyde thermique sur silicium. Cela s'explique par la dépendance à la surface du dépôt SACVD TEOS/O_3. Enfin, l'épaisseur mesurée sur les coupes (comprise entre 28 et 30 nm pour les trois films) est plus faible que

celle attendue sur pleine plaque (40 nm). Ce phénomène est attribué à un effet de charge global du dépôt et est discuté plus en détail dans le paragraphe suivant.
Etant donné que les conditions de dépôt donnent des propriétés physico-chimiques similaires et une conformité identique, c'est le dépôt le plus rapide qui a été sélectionné pour être le liner dans la stratégie L-E-G. Ainsi, le liner étudié dans les paragraphes suivants est déposé avec un **débit de TEOS de 2700 mg.min^{-1}** et un **débit d'O_3 de 27000 cm^3.min^{-1}**.

III.4.2 Influence de la topographie sur l'épaisseur du liner

Une épaisseur de film plus faible que celle mesurée sur pleine plaque a été observée par coupe MEB sur des plaques avec motifs. Afin d'évaluer l'influence de la topographie de la plaque sur l'épaisseur du liner déposé, des dépôts (34, 40 et 46 nm) sont développés sur pleines plaques puis appliqués à des plaques avec motifs. La caractérisation ellipsométriques sur ces plaques est réalisée dans de très grandes zones (100x52 µm²), l'une de type « SiO_2 TT » et l'autre de type « Si_3N_4 » (voir Figure 3.19). Une cartographie ellipsométrique de 17 points est réalisée sur toute la plaque pour chaque zone.
La Figure 3.21 présente l'épaisseur de SiO_2 mesurée sur des plaques avec motifs en fonction de l'épaisseur de ces films (34, 40 et 46 nm) mesurée sur pleine plaque.

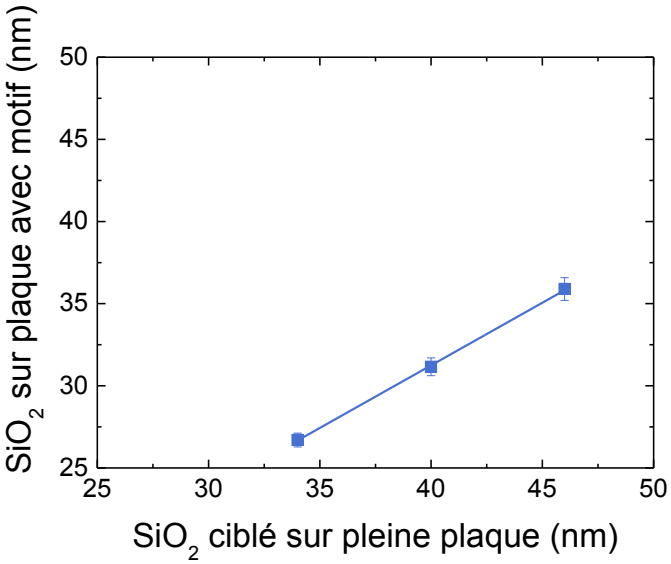


Figure 3.21 : Mesure de l'épaisseur de SiO_2 déposé sur des plaques avec motifs de la technologie CMOS 28 nm en fonction de l'épaisseur déposée sur pleine plaque.

D'après ce résultat, l'épaisseur sur plaque avec motifs évolue linéairement avec l'augmentation de l'épaisseur sur pleine plaque. Les valeurs d'épaisseurs moyennes mesurées sur les plaques avec motifs sont 20% plus faibles que sur les pleines plaques. La différence d'épaisseur déposée entre les pleines plaques et les plaques avec motifs montre des effets de charge du procédé SACVD TEOS/O_3. L'effet de charge d'un procédé provient du fait que les plaques avec motifs possèdent une surface déployée bien plus grande que les pleines plaques, ce qui entraine une baisse de la concentration surfacique des espèces intermédiaires. Ainsi, d'après ce résultat, l'effet de charge globale du procédé de dépôt est évalué à 20% pour la technologie CMOS 28 nm de STMicroelectronics. Lors du développement du procédé L-E-G

pour la technologie CMOS 14 nm (voir Chapitre V), il sera nécessaire de prendre en compte cet effet de charge.

III.4.3 Effet du vieillissement du liner sur la gravure

L'étape de gravure sera détaillée intégralement dans le chapitre IV. Cependant, il nous a semblé pertinent d'évaluer l'effet du vieillissement précédemment discuté sur la vitesse de gravure du procédé Siconi. Dans cette étude, trois films de 200 nm d'épaisseur sont déposés sur pleines plaques à un moment t_0 et dans des conditions de type liner. Puis, 4 jours plus tard, trois autres films sont déposés dans les mêmes conditions (t_1). Ensuite, la cartographie d'épaisseur de ces films est effectuée par ellipsométrie le plus rapidement possible, afin de réduire au maximum le temps d'attente entre l'étape de dépôt et de gravure des plaques. Ainsi, le laps de temps entre le dépôt et la gravure pour les plaques déposés à t_1 est inférieur à une heure.
Ces plaques sont ensuite gravées selon les conditions décrites dans le Tableau 3.2 . Les gravures E_1 et E_2 sont des procédés ayant des conditions différentes (ratio de gaz réactif $NF_3/(NF_3+NH_3)$ et puissance plasma utilisée). Pour le premier essai, la gravure E_1 visée est de 6 nm, pour le deuxième essai, la gravure E_1 de 6 nm a été suivie d'une gravure E_2 de 12 nm. Enfin, une gravure E_2 de 15 nm est utilisée pour le troisième essai. Puis, les plaques déposées à t_1 sont à nouveau caractérisées par ellipsométrie. Finalement, le même protocole est appliqué aux plaques déposées à t_0.

Tableau 3.2: Conditions de gravure de l'expérience sur l'influence du temps de vieillissement de l'oxyde.

Essai	Plaques déposées à t1	Plaques déposées à t0
N° 1	E_1 = 6 nm	E_1 = 6 nm
N° 2	E_1 = 6 nm + E_2 = 12 nm	E_1 = 6 nm + E_2 = 12 nm
N° 3	E_2 = 15 nm	E_2 = 15 nm

L'épaisseur de SiO_2 gravée en fonction des différentes gravures et du temps de vieillissement est présentée sur la Figure 3.22. Tout d'abord, on constate une légère augmentation de l'épaisseur de SiO_2 gravée pour les plaques avec 4 jours de vieillissement. De plus, cette augmentation est la même pour tous les essais de gravure (autours de 7%). Ces résultats indiquent qu'il existe une influence du vieillissement de l'oxyde SACVD TEOS/O3 sur la vitesse de gravure. Visiblement, les conditions de gravure ne semblent pas avoir d'influence sur cet effet. Etant donné que l'augmentation relative est la même pour tous les essais, on peut ainsi considérer que la différence de vitesse de gravure s'explique par le changement du matériau lié au vieillissement.

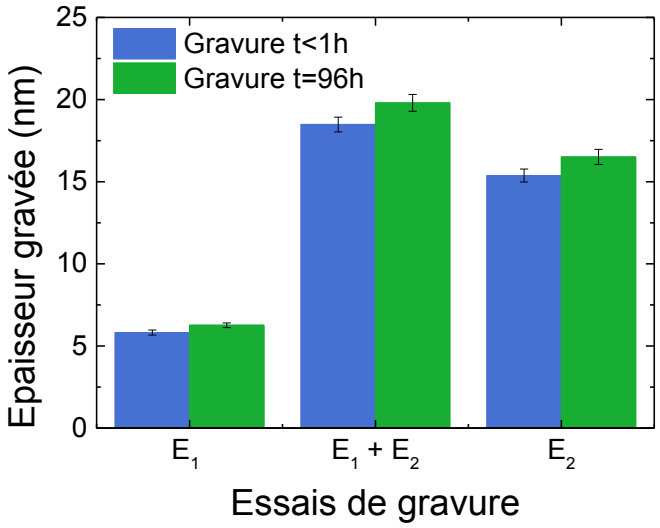


Figure 3.22 : Epaisseur de SiO_2 gravée en fonction de différents essais de gravure sur des plaques venant d'être déposées (t<1h) et des plaques avec 4 jours de vieillissement (t=96h).

Ce résultat a deux conséquences. La première concerne l'étude du procédé de gravure Siconi (voir Chapitre IV). Il va être nécessaire de travailler avec des films ayant le même vieillissement afin de limiter d'éventuelles variations de vitesse liées à l'effet de vieillissement sur la gravure. La deuxième conséquence concerne l'industrialisation du procédé. En effet, il va être nécessaire d'évaluer l'influence du vieillissement sur le remplissage final du procédé L-E-G, afin de déterminer si ces variations induites par le vieillissement sont acceptables ou non. Si elles ne le sont pas, il faudra mettre en place des temps d'attente contrôlés entre l'étape de dépôt du liner et sa gravure pour limiter les variations de la gravure induite par le vieillissement.

III.4.4 La croissance de l'oxyde après gravure

Le remplissage final « G » s'effectue dans des conditions bien différentes du dépôt du liner. Il se déroule en trois étapes de dépôts dans lesquelles le ratio TEOS/O_3 est fortement modifié, comme présenté sur la Figure 3.23. Dans la première étape de dépôt, il y a une rampe de TEOS, c'est-à-dire que le débit de TEOS est augmenté de 10 $mg.min^{-1}$ toutes les secondes de 1125 à 2700 $mg.min^{-1}$ avec un débit d'O_3 de 27000 $cm^3.cm^{-1}$. Ensuite, dans la deuxième étape de dépôt, les paramètres sont les mêmes que ceux pour le dépôt du liner. Puis dans la troisième étape, le débit de TEOS est très fortement augmenté, en passant à 6000 $mg.min^{-1}$, tandis que le débit d'O_3 est diminué à 18000 $cm^3.cm^{-1}$. De plus, un débit d'O_2 de 18000 $cm^3.cm^{-1}$ est ajouté afin d'augmenter la dilution d'O_3 dans la phase gazeuse. Les deux premières étapes de dépôt sont lentes et conformes ce qui permet de remplir les STI de faible largeur (les plus critiques en termes de remplissage). Dans la troisième étape, la vitesse de dépôt est fortement augmentée (hausse du débit de TEOS et baisse du débit d'O_3) afin de remplir les STI plus larges. La succession de ces trois étapes correspond au procédé de

remplissage initialement utilisé pour remplir les STI des technologies précédant le nœud CMOS 28 nm.

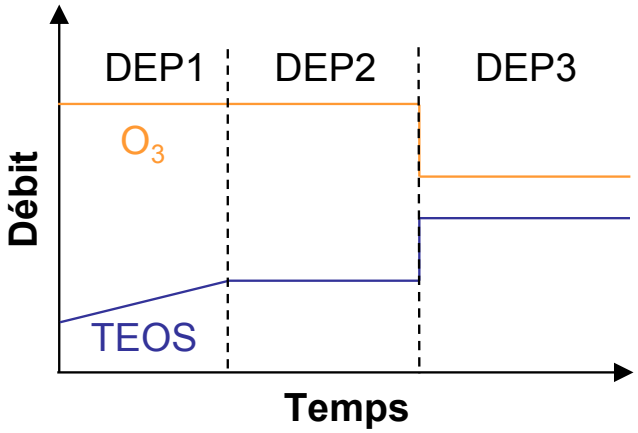


Figure 3.23 : Les trois étapes de dépôt du remplissage « G » du L-E-G.

Cette étude est réalisée sur des plaques de la technologie CMOS 28 nm de STMicroelectronics. Les épaisseurs obtenues pour un dépôt « G » sans intégration L-E-G sont comparées aux épaisseurs obtenues pour un dépôt « G » réalisé avec intégration L-E-G (l'épaisseur du liner après gravure ayant été retirée) pour les deux types de zones larges sur la Figure 3.24. Tout d'abord, on remarque une différence d'épaisseur entre les deux zones larges quelle que soit l'intégration, avec un film plus mince sur le nitrure. Ce résultat s'explique par la dépendance à la surface de la SACVD TEOS/O_3 et confirme les résultats MEB (paragraphe III.4.1) montrant une épaisseur de dépôt plus faible sur nitrure que sur oxyde thermique.

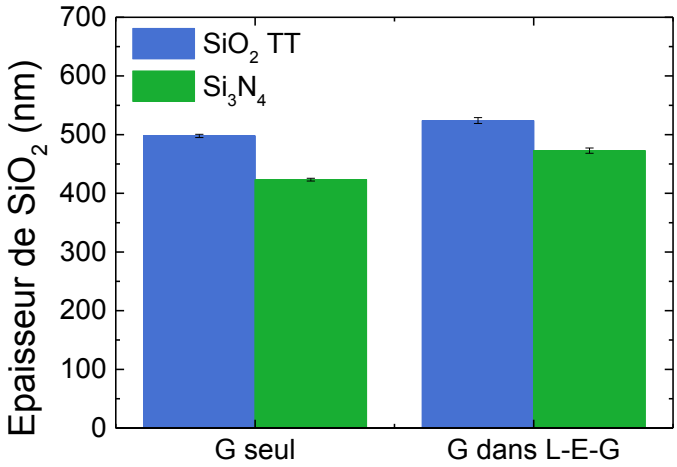


Figure 3.24 : Comparaison de l'épaisseur du dépôt G mesurée sur plaques avec motifs dans le cadre d'un dépôt seul (G seul) ou dans le cadre de la stratégie L-E-G (G dans L-E-G).

La comparaison entre les deux intégrations montre une légère augmentation de l'épaisseur du film (quel que soit le type de surface) dans le cadre de la stratégie L-E-G. Ce résultat peut aussi s'expliquer par la dépendance à la surface et montre que la vitesse de dépôt est plus importante sur un oxyde SACVD TEOS/O_3 après gravure que sur nitrure ou un oxyde

thermique. Ce phénomène sera à prendre en considération pour obtenir l'épaisseur finale voulue lors de le développement de la stratégie L-E-G pour la technologie CMOS 14 nm (voir Chapitre V).

III.4.5 Conclusions de l'étude

Cette étude a montré que la gamme de débit étudiée n'a pas d'effet sur la conformité du film déposé. De ce fait, les conditions permettant le dépôt le plus rapide ont été sélectionnées. Différents phénomènes ont mis été en avant et sont à prendre en compte lors du développement de la stratégie L-E-G pour le remplissage des STI des nœuds technologiques avancés. Le premier phénomène est un effet de charge du dépôt du liner (de l'ordre de 20% pour la technologie 28 nm), entrainant une épaisseur de liner déposé sur les plaques avec motifs plus faible que sur pleine plaque. Deuxièmement, la gravure du film est influencée par son vieillissement avec des épaisseurs gravées qui augmentent d'environ 7% sur les films ayant un vieillissement de 4 jours. Enfin, la dépendance de la surface des dépôts SACVD TEOS/O_3 entraine un dépôt légèrement plus rapide lorsque le dépôt est effectué sur un liner partiellement gravé. Afin d'obtenir le remplissage voulu (épaisseur du liner après dépôt et après gravure, et après remplissage final), il est nécessaire de prendre en compte ces différents phénomènes. Ce sera le cas dans le Chapitre V pour l'intégration de la stratégie L-E-G pour la technologie CMOS 14 nm.

III.5 Conclusions générales

Tout d'abord, l'influence du débit des gaz réactifs sur la cinétique et les propriétés physico-chimiques du film déposé a été étudiée. D'après les résultats, les débits de gaz et les états de surface contrôlent la cinétique du dépôt du film de SiO_2. De plus, la topographie de la surface entraine un effet de charge qui réduit la vitesse de dépôt sur les plaques avec motifs. Les propriétés physico-chimiques des films déposés n'ont pas montré de changements significatifs en fonction des débits et des surfaces avant dépôt : squelettes de liaisons Si-O-Si et Si-OH équivalents, densité correcte (2,15) et faible contrainte en tension (100 MPa). De plus, la conformité du dépôt n'est pas influencée par la gamme de débit étudiée. Ainsi, les conditions permettant la vitesse de dépôt la plus élevée ont été sélectionnées pour l'étape de dépôt du liner.

Après remise à l'air, les films interagissent avec l'humidité de l'air ambiant, ce qui induit de légères modifications de leurs propriétés physico-chimiques : formation de liaisons Si-OH supplémentaires, augmentation de la densité et baisse de la contrainte des films. Le vieillissement des films entraine aussi une augmentation de la vitesse de gravure (étape « E » du L-E-G). Ce phénomène est à prendre en considération pour de l'intégration du procédé L-E-G.

Ce chapitre s'est intéressé aux propriétés de dépôt de films de SiO_2 par SACVD TEOS/O_3 dans le but de l'intégrer à la stratégie de remplissage L-E-G. Cela a permis de déterminer les conditions optimales pour l'étape du dépôt du liner et d'identifier les différents paramètres

(effet de surface, effet de charge et vieillissement du film) à contrôler pour le remplissage final. Les propriétés de gravure Siconi (étape centrale de la stratégie L-E-G) sur pleine plaque sont étudiées dans le chapitre suivant afin d'en comprendre les mécanismes.

Chapitre IV - Etude du procédé de gravure Siconi

L'objectif de ce chapitre est d'étudier et de comprendre les mécanismes de la gravure Siconi. Pour rappel, ce procédé de gravure se déroule en deux étapes distinctes. Durant la première étape, l'exposition à un plasma délocalisé de NF_3/NH_3 entraine la consommation du SiO_2 avec la formation d'une couche de produits de gravure non-volatile. Puis, durant la deuxième étape, cette couche est sublimée par une montée en température du substrat, achevant ainsi la gravure.
Dans une première partie, les deux étapes qui composent le procédé Siconi sont étudiées en détail (caractérisation de la couche formée et état de surface après sublimation) afin de comprendre le procédé. Ensuite, la cinétique de gravure est détaillée pour une condition plasma afin de présenter les différentes notions nécessaires à la compréhension des mécanismes. Puis, l'étude de l'influence des conditions plasma est présentée en détail dans une troisième partie. Tout au long de cette étude, les propriétés physico-chimiques de la couche de produit formée durant la gravure sont corrélées aux cinétiques observées. Dans une quatrième partie, une limitation du procédé de gravure est exposée. Enfin, un modèle de gravure s'appuyant sur tous les résultats obtenus est proposé dans un dernier paragraphe.

IV.1 Etude de la gravure Siconi

L'étude du procédé de gravure Siconi est réalisée sur des substrats de silicium vierges, sans traitement particulier (pas de retrait de l'oxyde natif), recouverts d'un film SiO_2 déposé par SACVD TEOS/O_3. Ce dépôt est réalisé avec les mêmes paramètres de dépôt (débit de gaz, pression, température) que ceux sélectionnés pour le liner, comme présentés dans le chapitre III. Seul le temps de dépôt a été modifié afin d'obtenir l'épaisseur voulue.
Les paragraphes suivants présentent la caractérisation des deux étapes de gravure afin de connaitre les propriétés physico-chimiques de la couche de produit de gravure formée durant la première étape, ainsi que l'état de la surface du SiO_2 restant après l'étape de la sublimation de la couche.

IV.1.1 Caractérisation de la couche formée durant l'exposition au plasma

La couche de produit de gravure formée sur le film de SiO_2 durant l'exposition au plasma est caractérisée par différentes techniques (FTIR, XPS, AFM, MEB, XRD et ellipsométrie spectroscopique) afin de déterminer sa nature chimique et ses propriétés structurales. Dans ce but, la plaque est sortie du réacteur Siconi juste après l'étape d'exposition au plasma sans l'étape de montée en température du substrat afin de caractériser la couche avant sublimation.
Les conditions dans lesquelles a été générée la couche de produit sont les suivantes :

- une distance entre le substrat et la douche chauffante de 15,2 mm ;
- un ratio de débit de gaz réactif $(NF_3)/(NF_3+NH_3)$ de 0,66 pour un débit total de 195 $cm^3.min^{-1}$;
- un débit d'He de 1100 $cm^3.min^{-1}$;
- une puissance plasma de 50 W, une température de substrat de 30°C et une pression de 3 Torr dans le réacteur.

IV.1.1.1 Caractérisation chimique par FTIR

Le protocole de mesure mis en place pour cette étude est décrit dans les lignes qui suivent. Tout d'abord, le substrat de silicium est analysé par FTIR avant et après dépôt du film de SiO_2 par SACVD TEOS/O_3. Puis, le film de SiO_2 est exposé au plasma, pour être ensuite à nouveau analysé par FTIR. Enfin, la couche formée sur le substrat est sublimée dans le réacteur de gravure puis le substrat est une dernière fois caractérisé par FTIR. Nous disposons donc de quatre spectres :

(1) le spectre {Si}
(2) le spectre {Si + SiO_2 **avant gravure**}
(3) le spectre {Si + SiO_2 + couche formée pendant l'exposition au plasma}
(4) le spectre {Si + SiO_2 **après gravure**}

Il est possible d'obtenir différentes informations intéressantes par soustraction de ces spectres. Nous allons tout d'abord nous intéresser à une soustraction de type (3-4), qui correspond au spectre de la couche formée lors de l'exposition au plasma. Ce spectre est présenté sur la Figure 4.1.

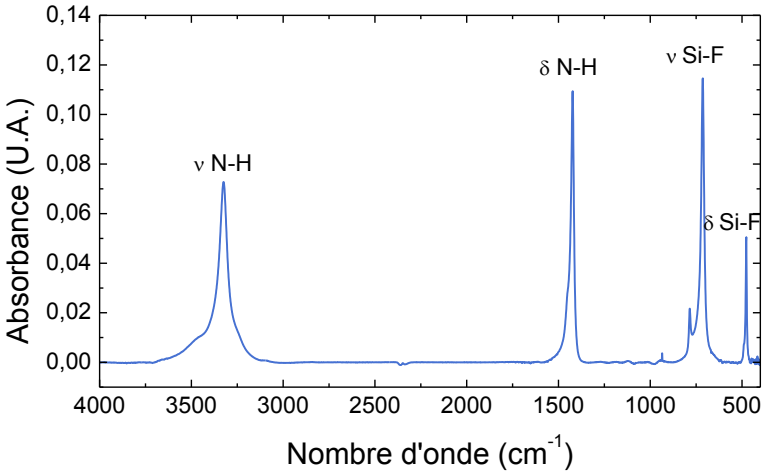


Figure 4.1 : Spectre d'absorption FTIR de type (3-4) de la couche formée durant l'exposition au plasma.

On observe quatre pics majeurs sur ce spectre : le premier à 3324 cm^{-1}, le deuxième à 1422 cm^{-1}, le troisième à 713 cm^{-1} et le quatrième à 476 cm^{-1}. Ces pics correspondent, respectivement, au pic d'élongation ν N-H, de balancement δ N-H, d'élongation ν Si-F et de balancement δ Si-F. L'ensemble de ces pics ont été répertoriés dans la littérature de ces 25 dernières années (voir Tableau 4.1), et correspondent à des vibrations de liaisons caractéristiques des sels fluorés de type hexafluorosilicate d'ammonium (ou $(NH_4)_2SiF_6$) [Knolle1988, Sidhwa1993]. Ces sels fluorés sont issus de liaisons ioniques entre deux cations NH_4^+ (liaisons N-H du spectre) et un anion SiF_6^{2-} (liaisons Si-F du spectre).

Les seules différences notables par rapport aux spectres décrits dans la littérature sont observées pour les pics des liaisons ν Si-F et δ N-H. Le pic ν Si-F présente deux composantes distinctes : un pic majeur à 713 cm^{-1}, référencé dans la littérature, et un pic mineur à 785 cm^{-1}. De même, le pic δ N-H possède un pic majeur à 1422 cm^{-1}, lui aussi référencé dans la littérature, ainsi qu'un épaulement à 1451 cm^{-1} (trop fin pour être observé sur la Figure 4.1).

Seuls Ogawa *et al.* observent ces pics pour des composantes uniques situées à des nombres d'onde de 783 cm^{-1} et de 1454 cm^{-1}, respectivement pour les vibrations des liaisons ν Si-F et δ N-H [Ogawa2002]. Cette mesure a été réalisée par FTIR-*Reflection Absorption Spectroscopy* (FTIR-RAS) qui consiste en l'utilisation d'un faisceau IR polarisé formant un angle d'incidence très faible (10°) avec le substrat, tandis qu'un FTIR à incidence normale a été utilisé dans les autres articles. D'après la littérature [Harbecke1985, Berreman1963], dans le cas d'une incidence normale, un seul mode vibratoire est excité : il s'agit du mode TO (pour *Transverse Optic*). Ce n'est pas le cas d'une analyse en incidence oblique qui entraine l'excitation d'un mode vibratoire supplémentaire : le mode LO (pour *Longitudinal Optic*). Il y a donc excitation des modes LO et TO dans le cas d'une analyse avec un faisceau d'incidence oblique. C'est le cas avec l'équipement FTIR de STMicroelectronics qui possède un angle d'incidence avec le substrat de 60° (voir II.2.1.1).

Tableau 4.1 : Principaux pics observés pour les couches de sels fluorés étudiées.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Nature du pic	Bibliographie
476-478	Balancement δ Si-F	[Knolle1988, Sidwha1993, Nishino1993]
713-720	Elongation ν Si-F	[Knoll1988, Sidwha1993, Nishino1993]
1422-1426	Balancement δ N-H	[Knoll1988, Sidwha1993, Niwano1993, Nishino1993]
3322-3328	Elongation ν N-H	[Knoll1988, Sidwha1993, Niwano1993, Nishino1993]
3450 (épaulement)	Elongation ν $N-H_2$	[Soh2005]

Nous avons donc émis l'hypothèse que l'incidence oblique entre le substrat et le faisceau infrarouge entraine l'observation d'un pic ν Si-F avec ces deux modes vibratoires : 713 cm^{-1} pour la composante TO et 785 cm^{-1} pour la composante LO. Il en est de même pour le pic δ N-H avec une composante TO à 1422 cm^{-1} et une composante LO à 1451 cm^{-1}. Afin de confirmer cette hypothèse, l'échantillon a été analysé sur un FTIR à incidence normale. La comparaison entre deux spectres de type (3-4), l'un obtenu avec une incidence oblique (60°) et l'autre avec une incidence normale (90°), est présentée sur la Figure 4.2. Le pic observé à 1105 cm^{-1} correspond à l'oxygène interstitiel du silicium [Lau1999] et provient du fait que les deux plaques de silicium utilisées pour la soustraction du spectre sont différentes pour des raisons expérimentales. Si l'on s'intéresse aux pics δ N-H et ν Si-F, on constate que les spectres obtenus avec une incidence oblique présentent des pics avec les deux composantes décrites : le pic à 785 cm^{-1} pour pic ν Si-F ainsi que le discret épaulement du pic δ N-H à 1451 cm^{-1}. Or, pour les spectres obtenus avec une incidence normale, les deux pics possèdent une seule composante correspondant au mode TO. Ce résultat confirme l'hypothèse de l'apparition du mode vibratoire LO pour les spectres obtenus avec une incidence oblique de 60°, et que le pic à 785 cm^{-1} et l'épaulement à 1451 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes vibratoires LO des pic ν Si-F et δ N-H.

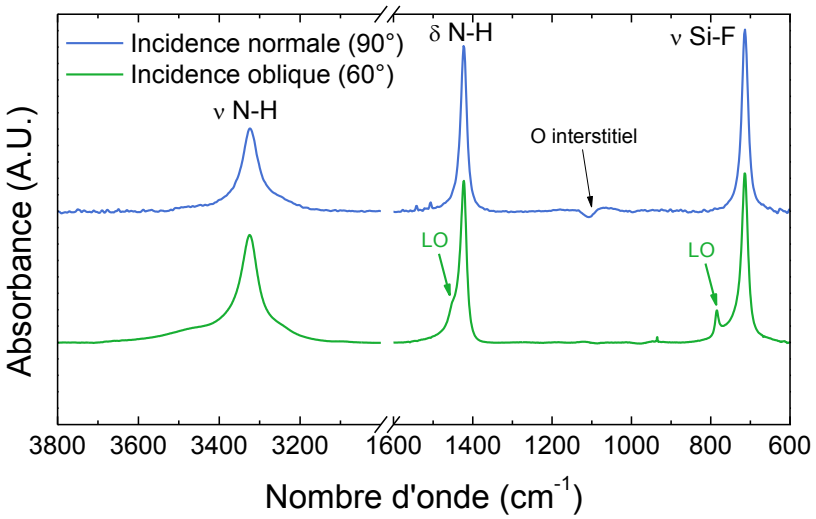


Figure 4.2 : Comparaison des spectres FTIR de la couche de produit de gravure formée durant la première étape de gravure Siconi, obtenus respectivement pour une incidence oblique de 60° et une incidence normale.

Le spectre obtenu avec une soustraction de type (3-2) est présenté sur la Figure 4.3. En plus des pics déjà observés sur la Figure 4.1, correspondant au $(NH_4)_2SiF_6$ formé durant l'exposition au plasma, on remarque deux nouveaux pics négatifs.

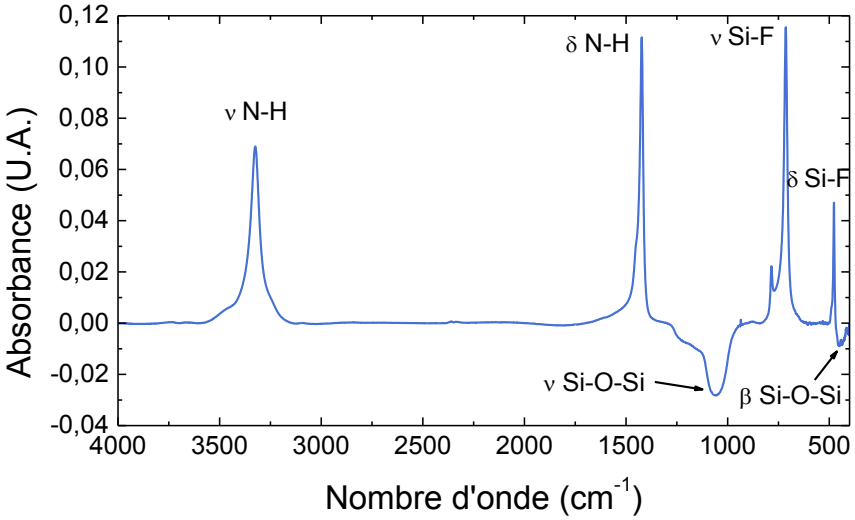


Figure 4.3 : Spectre FTIR (3-2) de de la couche de produit de gravure formée durant la première étape de gravure Siconi et du SiO_2 consommé durant l'exposition au plasma.

Ces derniers correspondent aux vibrations d'élongation ν (autours de 1070 cm^{-1}) et de rotation β (450 cm^{-1}) des liaisons Si-O-Si. Ces pics sont négatifs car ils sont issus du SiO_2 consommé lors de la formation des sels fluorés. A noter que le pic de vibration de balancement δ Si-O-Si (820 cm^{-1}) n'est pas observé. Cela est sans doute dû à sa faible intensité par rapport aux autres pics. Il est donc possible de relier la quantité de SiO_2 retirée (aire négative du pic des liaisons ν Si-O-Si) durant l'exposition au plasma à la quantité de sels fluorés générés (aire des pics des liaisons N-H et Si-F).

Le vieillissement d'une couche de sels fluorés a été caractérisé par FTIR, afin de déterminer si l'interaction entre cette couche et l'air modifie ses propriétés chimiques. Les spectres de type (3-2) obtenus après exposition au plasma (t=0h) et après 5 jours d'attente (t=120h) sont présentés sur la Figure 4.4. La soustraction entre le spectre après cinq jours de remise à l'air et le spectre après exposition au plasma (t=120h - t=0h) ne montre pas de variation significative. Cela signifie que la couche de sels fluorés est très stable après sa sortie du réacteur de gravure et qu'elle réagit peu avec l'air ambiant. De ce fait, il est possible de caractériser de façon reproductible la couche de sels fluorés sans craindre une évolution de ses propriétés physico-chimiques avec le temps.

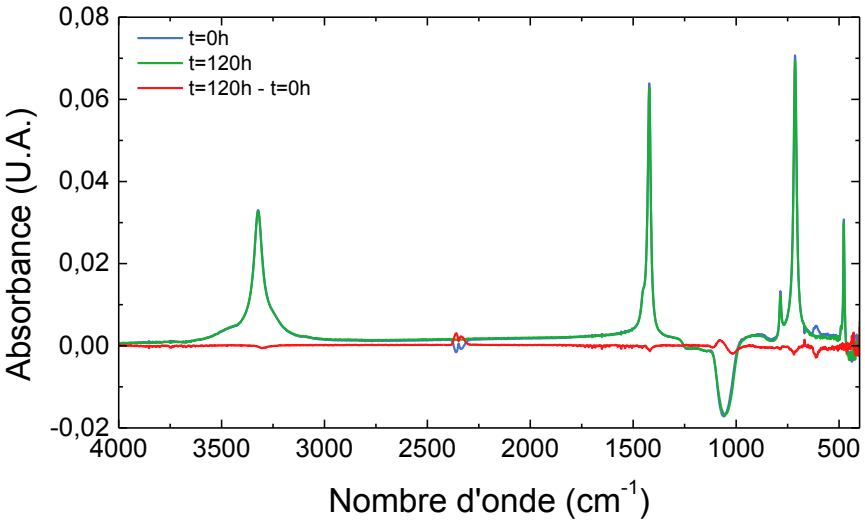


Figure 4.4 : Spectres FTIR (3-2) d'une couche de sels fluorés après exposition au plasma (t=0h) et après cinq jours de remise à l'air (t=120h).

IV.1.1.2 Caractérisation chimique de la surface par XPS

Le spectre XPS de la couche de produits formée après exposition au plasma est présenté sur la Figure 4.5. Différents pics sont identifiables : le pic de fluor F1s à 686,0 eV, le pic d'azote N1s à 402,7 eV et les pics de silicium Si2s et Si2p, respectivement à 154,7 et 104,0 eV. Les pics Auger du fluor se situent dans une zone comprise entre 600 et 650 eV. La quantification des éléments a été réalisée comme décrit dans le protocole du chapitre II.2.1.2. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2 ci-dessous. Sur la colonne de gauche sont présentées les concentrations atomiques théoriques des sels fluorés, sur la colonne de droite les concentrations mesurées. Les mesures expérimentales sont très proches des concentrations théoriques. Cela valide donc le fait que la couche de sels fluorés générée durant l'exposition au plasma a une composition chimique de type $(NH_4)_2SiF_6$. La décomposition des différents pics XPS ne présente qu'une seule composante par élément chimique, indiquant que seules des liaisons de types Si-F et N-H sont présentes dans le matériau (voir Annexe B).

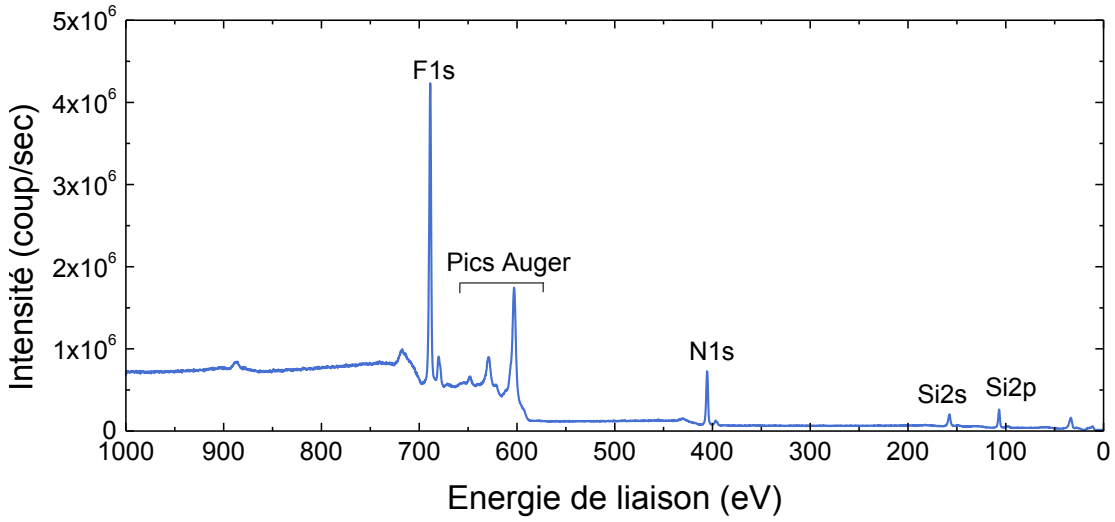


Figure 4.5 : Spectre XPS de la couche de sels fluorés.

Tableau 4.2 : Concentrations atomiques théoriques et mesurées par XPS des différentes espèces de la couche de sels fluorés.

Pic XPS	% at. théorique	% at. mesurée
F1s	67	67
N1s	22	23
Si2p	11	10

IV.1.1.3 Caractérisation morphologique par MEB

La couche formée durant l'exposition au plasma a été caractérisée par MEB afin d'obtenir des informations sur la morphologie des sels fluorés et leur organisation macroscopique sur la plaque. La Figure 4.6 présente l'évolution des clichés MEB obtenus pour une même région, scan après scan. Tout d'abord, on constate que la première image est peu détaillée avec un faible contraste topographique. Néanmoins, on observe une couche craquelée et organisée en ce qui semble être des grains. Les scans suivant montrent que les sels fluorés évoluent sous le faisceau d'électron du MEB avec une dégradation progressive de l'intégrité de la couche. Il est donc difficile de savoir si les sels fluorés sont restés intègres lors du premier scan, ce qui rend l'interprétation difficile. Le dégrossissement présenté en (5) démontre que la couche analysée a été complétement modifiée sous le faisceau d'électron du MEB comme si elle avait été partiellement sublimée. Ce résultat peut s'expliquer par un échauffement induit par le faisceau d'électrons, qui entrainerait la sublimation des sels fluorés. Afin d'éviter ce phénomène, une analyse par cryo-MEB a été mise en place au Centre Technologique des Microstructures (CTµ) de Lyon. L'intérêt de ce type de caractérisation est de compenser l'apport en énergie du faisceau par une diminution importante de la température de l'échantillon à analyser. Pour cela, l'échantillon est fixé sur un suscepteur refroidi à l'azote liquide avant son analyse MEB, permettant d'abaisser la température de l'échantillon à une valeur proche de -150 °C. Cependant, pour des raisons inhérentes au MEB, il n'a pas été possible d'obtenir de meilleurs clichés que ceux obtenus sans refroidissement bien qu'aucune altération de la couche n'ait été observée.

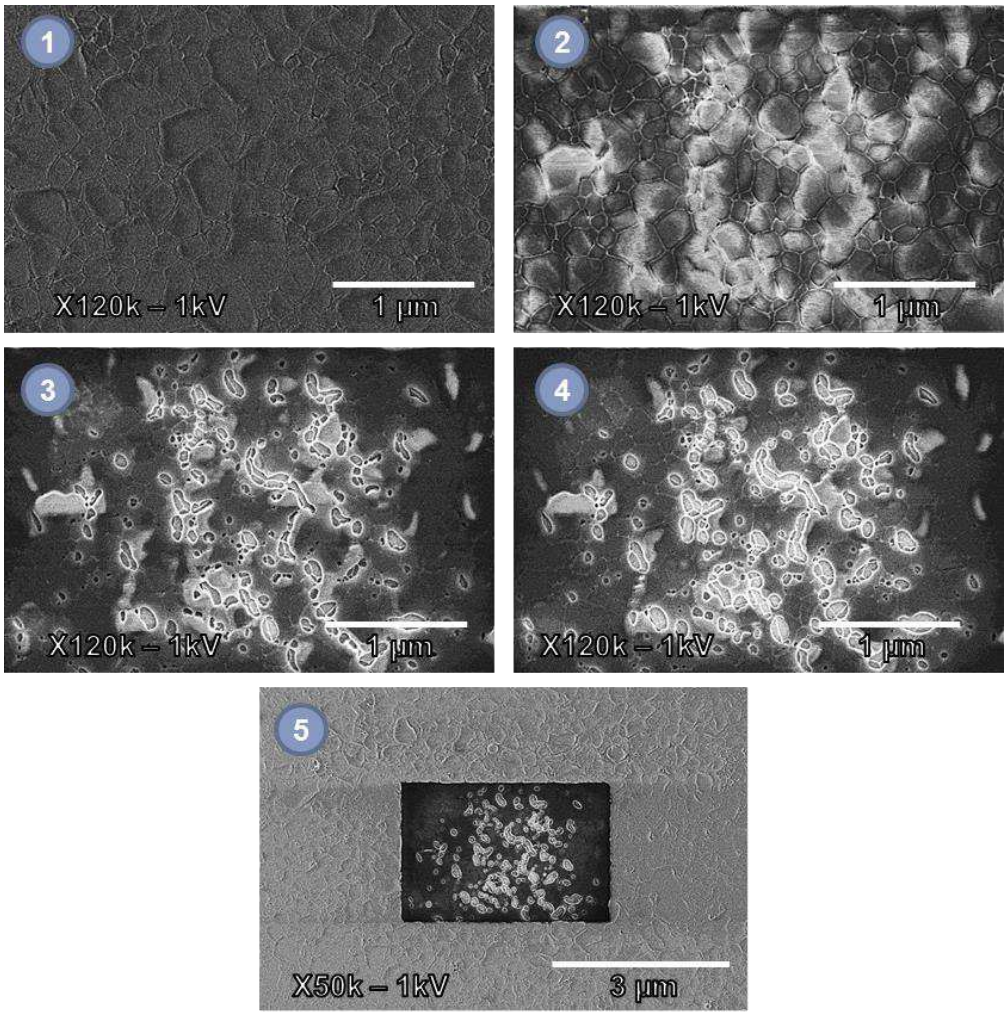


Figure 4.6 : Evolution des clichés MEB d'une couche de sels fluoré : (1) après le 1er scan, (2) après le 2ème scan , (3) après le 3ème scan, (4) après le 4ème scan , (5) après dégrossissement de la zone exposée au faisceau.

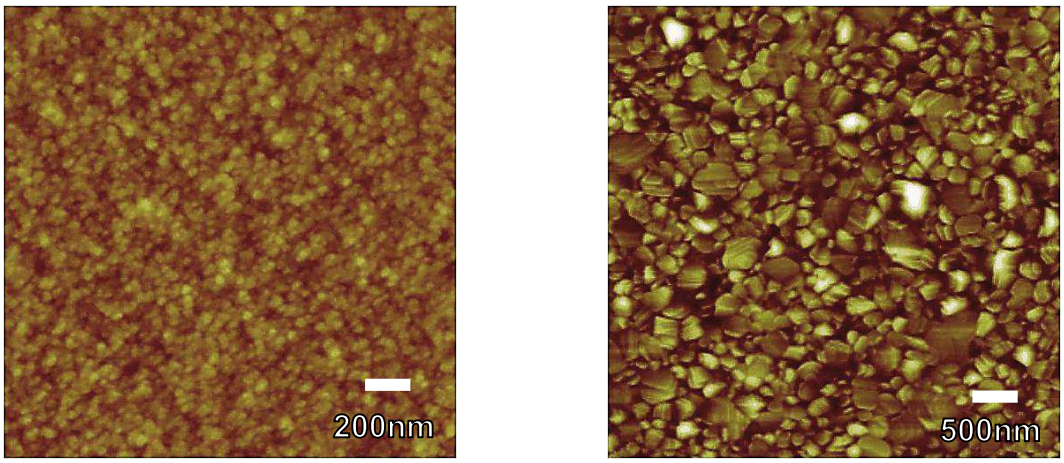
En conclusion, la technique MEB n'est pas adaptée à l'analyse morphologique de la couche formée durant l'exposition au plasma car les sels fluorés sont trop fragiles pour permettre une observation correcte. De ce fait, la couche de sels fluorés a été caractérisée par AFM. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.1.1.4 Caractérisation de l'état de surface par AFM

Afin d'obtenir une image de la couche de sels fluorés et de déterminer sa rugosité de surface, les échantillons ont été caractérisés par AFM. La caractérisation de la rugosité avant exposition au plasma est présentée sur la Figure 4.7.a et après exposition au plasma sur la Figure 4.7.b. La moyenne quadratique de la rugosité de surface (ou RMS) augmente d'un facteur huit après la formation des sels fluorés. Nous sommes donc en présence d'une couche très rugueuse. La texture de la couche laisse penser qu'elle est composée d'une multitude de cristaux. La variation d'amplitude maximum R_{max} est de 64 nm pour l'échantillon de la Figure 4.7.b. Cette hauteur est plus importante que l'épaisseur gravée pour cette condition (30 nm), ce qui indique que les sels fluorés occupent un volume supérieur à la couche de SiO_2

consommée. En conclusion, la couche formée durant l'exposition au plasma présente une forte rugosité par rapport au film initial. De plus, cette couche se présente sous la forme de cristaux, dont certains cristaux possèdent une hauteur bien plus grande que l'épaisseur finale de SiO_2 gravée.

Afin de caractériser plus en détail les propriétés structurales de la couche de sels fluorés, ses propriétés cristallines ont été analysées par XRD (IV.1.1.5) et son volume par ellipsométrie spectroscopique (IV.1.1.6).

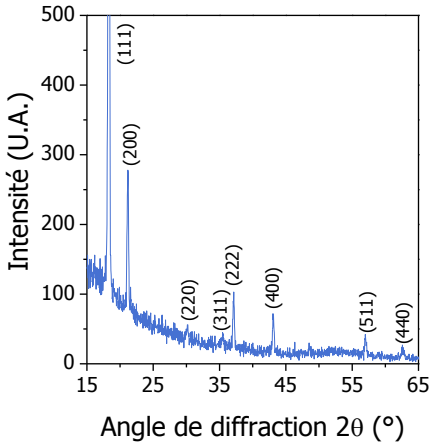


a) **RMS = 0,8 nm** b) **RMS = 6,4 nm**

Figure 4.7 : Images AFM d'un film de SiO_2 de 40 nm : a) avant exposition au plasma (surface de 2x2 µm²); b) après exposition (surface de 5x5 µm²).

IV.1.1.5 Caractérisation structurale par XRD

Le spectre XRD de la couche de produits formée durant l'exposition au plasma est présenté sur la Figure 4.8.a. L'identification des huit pics de ce spectre, leur position et leur intensité relative par rapport au pic (111) sont présentés sur le tableau de la Figure 4.8.b. D'après la littérature [Roberts1990, Kalem2004], ces pics correspondent aux différentes phases cristallines (hkl) de la phase cubique des sels fluorés $(NH_4)_2SiF_6$, aussi appelé cryptohalite.



a)

Pic	Position (°)	Intensité relative
(111)	18,3	100%
(200)	21,2	15%
(220)	30,1	1%
(311)	35,5	1%
(222)	37,1	6%
(400)	43,1	4%
(511)	57,0	2%
(440)	62,5	1%

b)

Figure 4.8 : a) Spectre XRD de la couche de sels fluorés $(NH_4)_2SiF_6$ générée durant l'exposition au plasma ; b) Tableau des caractéristiques des différents pics observés (identification, position et intensité relative).

IV.1.1.6 Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique

La couche formée a été caractérisée par ellipsométrie spectroscopique afin d'extraire l'épaisseur moyenne de la couche ainsi que l'indice optique du matériau. Il n'existait pas, à ce jour, de publication s'intéressant à la mesure de l'épaisseur de ces sels par ellipsométrie et donc aucun modèle n'avait été développé pour ce matériau. Un schéma de l'empilement expérimental à modéliser est présenté sur la Figure 4.9.

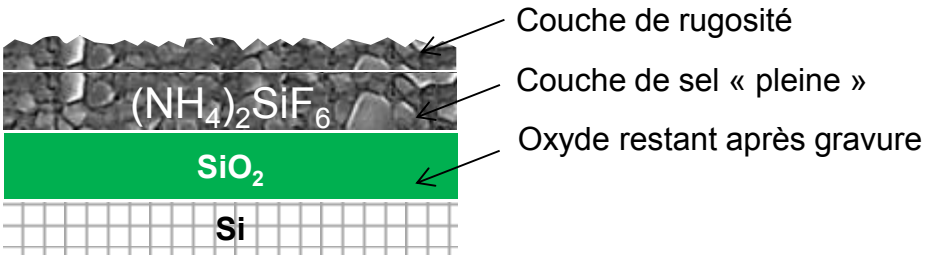


Figure 4.9 : Schéma de l'empilement modélisé par ellipsométrie spectroscopique pour la mesure de l'épaisseur de la couche de sels fluorés.

Afin de limiter le nombre de variable lors de la modélisation, les paramètres du film de SiO_2 (indice optique et épaisseur) sont fixés dans le modèle en se basant sur la mesure ellipsométrique post-gravure réalisée sur d'autres plaques dans les mêmes conditions. Ce protocole a été mis en place car on estime que les procédés, réalisés dans des réacteurs industriels, sont très stables et reproductibles avec des variabilités très faibles (quelques nanomètres). La modélisation de la couche de sels fluorés a été divisée en deux parties distinctes (voir Figure 4.9) afin de pouvoir simuler sa forte rugosité.
La première, en contact avec le SiO_2, a été modélisée avec une simple loi de Cauchy décrivant la dispersion d'une onde électromagnétique au sein d'un matériau transparent, tel que :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

Où n est l'indice optique du matériau en fonction de la longueur d'onde λ du faisceau incident, A et B les coefficients de Cauchy pour une couche transparente.
La deuxième couche, en contact avec la couche de sels fluorés « pleine », a été ajoutée à ce modèle pour simuler la rugosité importante du matériau. Cette couche est composée à 50% de vide, simulé par un matériau avec un indice optique égal à celui de l'air, et à 50% de sels fluorés, dont les paramètres sont les mêmes que ceux de la couche inférieure. L'utilisation de cette deuxième couche permet d'obtenir un meilleur ajustement des spectres obtenus qu'avec une couche de sels fluorés « pleine ». La qualité de l'ajustement du spectre théorique par rapport au spectre expérimental est donné par l'erreur quadratique moyenne MSE (pour « *Mean-Squared Error* »), tel que :

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M}\chi^2}$$

Où N est le nombre de paires (Ψ, Δ) mesurées, et M le nombre de paramètres variables du modèle. Un exemple de modélisation d'un spectre ellipsométrique avec cet empilement est présenté sur la Figure 4.10.

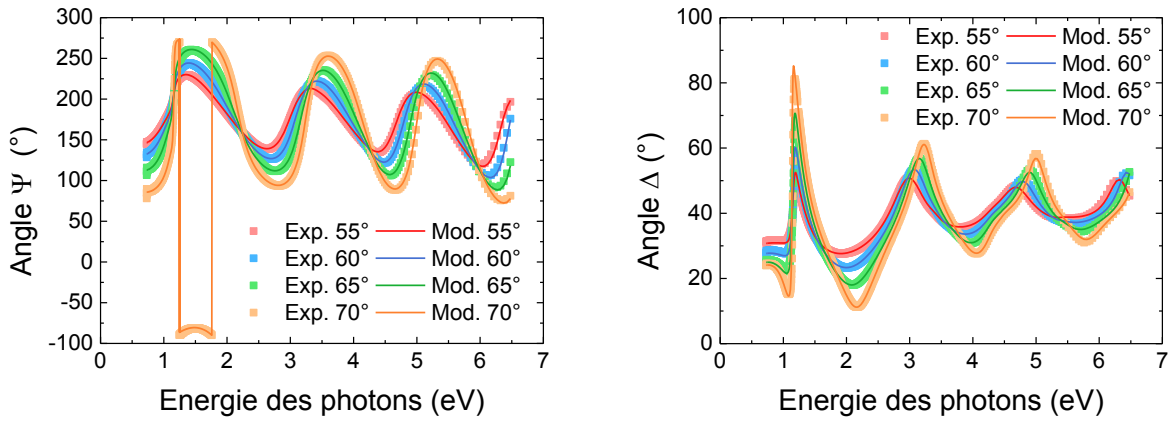


Figure 4.10 : Spectres expérimentaux et modélisés des angles Ψ et Δ en fonction de l'énergie du faisceau ellipsométrique pour un film de SiO_2 résultant de 174 nm et une couche de sels fluorés de 91 nm (avec un MSE=72).

La courbe obtenue par modélisation suit le même profil que le spectre obtenu par l'expérience et le MSE est assez faible ce qui valide le modèle utilisé. Il est donc possible de remonter à l'indice optique (ou RI pour *Refractive Index*) et à l'épaisseur du matériau. La valeur moyenne de RI mesurée pour des couches de sels fluorés épaisses est comprise entre 1,35 et 1,36 à une longueur d'onde de 633 nm. La comparaison entre l'épaisseur de sels fluorés (91 nm) et l'épaisseur de SiO_2 gravée après sublimation (28 nm) indique que la couche de sels fluorés occupe un volume plus de trois fois supérieur au SiO_2 gravé dans cette condition. L'influence du temps d'exposition et des conditions du plasma sur l'épaisseur de la couche de sels fluorés formée sera étudiée par la suite.

IV.1.1.7 Mécanismes de formation des sels fluorés

La formation de sels fluorés à l'aide du plasma de NF_3/NH_3 fait entrer en jeu différentes espèces réactives. Ces espèces réactives sont issues de la dissociation et de la recombinaison des gaz réactifs dans le plasma. Si l'on s'intéresse aux propriétés des gaz réactifs utilisés dans ce procédé de gravure (Tableau 4.3), on remarque que l'énergie de liaison des molécules de NF_3 est plus faible que celles du NH_3.

Tableau 4.3 : Propriété des gaz réactifs utilisés pour le procédé de gravure [NIST].

Molécule	Distance interatomique (Å)	Energie de liaison (eV)
NF_3	N-F : 1,37	2,9
NH_3	N-H : 1,01	4,1

Cette différence d'énergie de liaison entre les deux molécules implique la nécessité d'apporter une énergie plus importante au NH_3 qu'au NF_3 pour qu'il se dissocie par impact électronique. Ceci est cohérent avec les valeurs du Tableau 4.4, qui présente l'énergie nécessaire pour dissocier ces deux molécules.

Tableau 4.4 : Dissociation des gaz réactifs utilisés dans un procédé Siconi [NIST].

Réaction	Energie de dissociation (eV)
$NF_3 \rightarrow NF_2 + F$	2,5
$NF_2 \rightarrow NF + F$	3,3
$NF \rightarrow N + F$	3,1
$NH_3 \rightarrow NH_2 + H$	4,5
$NH_2 \rightarrow NH + H$	3,9
$NH \rightarrow N + H$	3,7

D'après Nishino *et al.* [Nishino1993], qui furent les premiers à développer un procédé de gravure à base d'un plasma délocalisé NF_3/NH_3, les espèces réactives entrant en jeu dans la formation des sels sont de type NH_4F et NH_4HF_2. De manière simplifiée (en ne s'intéressant qu'aux dissociations par impact électronique de premier ordre), les réactions suivantes peuvent se produire dans la phase gazeuse :

- Dissociation moléculaire du NF_3 par impact électronique dans le plasma [Greenberg1985, Konuma1992, Ji2004]
  - $NF_3 + e^- \rightarrow NF_{3-x} + xF + e^-$ (avec x=[1,3])
  - $NF_3 + e^- \rightarrow NF + F_2 + e^-$
- Dissociation moléculaire du NH_3 par impact électronique dans le plasma [Rejoub2001, Fridman2008]
  - $NH_3 + e^- \rightarrow NH_2 + H + e^-$
  - $NH_3 + e^- \rightarrow NH + H_2 + e^-$
  - $NH_3 + e^- \rightarrow NH + H + H + e^-$
- Réactions de recombinaison dans la phase gazeuse
  - $H + F \rightarrow HF$
  - $NH_3 + HF \rightarrow NH_4F$
  - Des recombinaisons de type $NH_4F + HF \rightarrow NH_4HF_2$

Ces espèces réagissent avec le film de SiO_2 pour former les sels fluorés caractérisés dans cette étude. En supposant que les réactions chimiques sont les mêmes que celles décrites dans la littérature traitant de la gravure humide du SiO_2 dans une solution d'HF/NH_4F [Kikyuama1991], la réaction totale est :

$$SiO_2 + 4\ HF + 2\ NH_4F \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 2\ H_2O$$

D'après le diagramme de phase de l'eau, dans les conditions de température et de pression standard du procédé (30 °C et 3 Torr), l'eau générée par cette réaction chimique est en phase gazeuse. Ainsi, on suppose que les molécules d'eau sont des produits de gravure volatiles et qu'elles sont évacuées du réacteur de gravure par le système de pompage.

A partir de cette équation de réaction, on peut comptabiliser le nombre d'atomes nécessaires à la formation d'une molécule de sels fluoré. Il faut douze atomes d'hydrogène, six atomes de fluor et deux atomes d'azote pour générer une molécule de sels fluoré à partir d'une molécule de SiO_2. L'HF et le NH_3 sont les molécules essentielles à la formation des sels fluorés. Il faut six molécules d'HF pour former une molécule de sels fluorés (deux pour former les espèces réactives de type NH_4F et quatre participant à la réaction).

A l'aide d'un calcul simple, on peut avoir une idée plus précise du ratio de gaz permettant la formation des sels fluorés dans les conditions stœchiométriques du schéma réactionnel. Prenons un cas très simplifié, où les gaz réactifs se dissocient une seule fois et de façon telle que pour un NF_3 se dissociant en NF_2 + F, un NH_3 se dissocie en NH_2 + H. Dans ce cas, il faut huit NH_3 et six NF_3 pour former des sels fluorés selon le schéma réactionnel présenté, soit un ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ égal à 0,43. De ce fait, il va falloir plus de NH_3 que de NF_3 pour former des sels fluorés selon ce schéma réactionnel.

IV.1.1.8 Bilan

La couche de produits formée durant l'exposition au plasma est composée de cristaux de sels fluorés ayant une composition de type $(NH_4)_2SiF_6$. Les cristaux sont très rugueux en surface et semblent occuper un volume plus de trois fois supérieur au SiO_2 gravé. A partir de ces résultats, les premiers mécanismes de formation des sels fluorés, ainsi qu'un schéma réactionnel, ont été proposés. Ils seront étayés par la suite, lors de l'étude de l'influence des conditions plasma.
La première étape du procédé de gravure a été caractérisée en détail dans cette partie. Les paragraphes suivant présentent l'analyse de la surface après sublimation de la couche de sels fluorés durant la deuxième étape de gravure.

IV.1.2 Caractérisation de la surface après la deuxième étape

La seconde partie de la gravure consiste en une montée en température du substrat en le rapprochant de la douche chauffante (180 °C), afin de sublimer la couche de sels fluorés générée durant la première étape. La surface après sublimation été caractérisée par FTIR, XPS et AFM. Les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.
Les conditions de sublimation sont les suivantes :

- une distance entre le substrat et la douche chauffante (180°C) de 3,8 mm ;
- un temps de recuit de 120 secondes ;
- des débits d'Ar et d'H_2 de 5000 $cm^3.min^{-1}$ chacun ;
- une pression dans le réacteur de 2,5 Torr.

IV.1.2.1 Caractérisation chimique par FTIR

Les spectres FTIR d'un film de SiO_2 obtenus avant et après la gravure Siconi sont présentés sur la Figure 4.11. Sur ce graphique, on constate une baisse de l'intensité des différents pics liés aux modes vibratoires des liaisons Si-O-Si (ν, δ et β Si-O-Si), ce qui est dû à la consommation du SiO_2 durant la gravure. Hormis cette baisse d'intensité, aucun nouveau pic ou nouvelle composante ne sont observés. Ce résultat indique que la couche de sels fluorés a bien été sublimée et qu'il n'y a pas de modification en profondeur du film de SiO_2 durant la gravure.

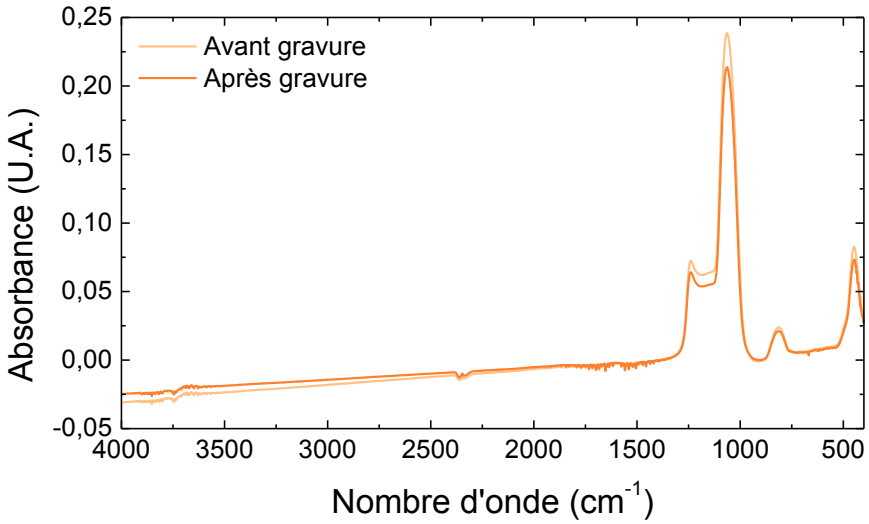


Figure 4.11 : Comparaisons des spectres FTIR d'un film de SiO_2 avant et après gravure.

IV.1.2.2 Caractérisation chimique de la surface par XPS

Le spectre XPS du film de SiO_2 après sublimation des sels fluorés est présenté sur la Figure 4.12 ci-dessous. Le film de SiO_2 est bien présent, avec un pic O1s très intense à 533,3 eV, et les pics Si2s et Si2p, respectivement à 155,0 et à 104,0 eV. Concernant les sels fluorés, le pic d'azote N1s a complétement disparu du spectre. Cependant, le pic de fluor F1s des liaisons Si-F est toujours présent sur le spectre à 687,7 eV, même si son intensité a très fortement diminué.

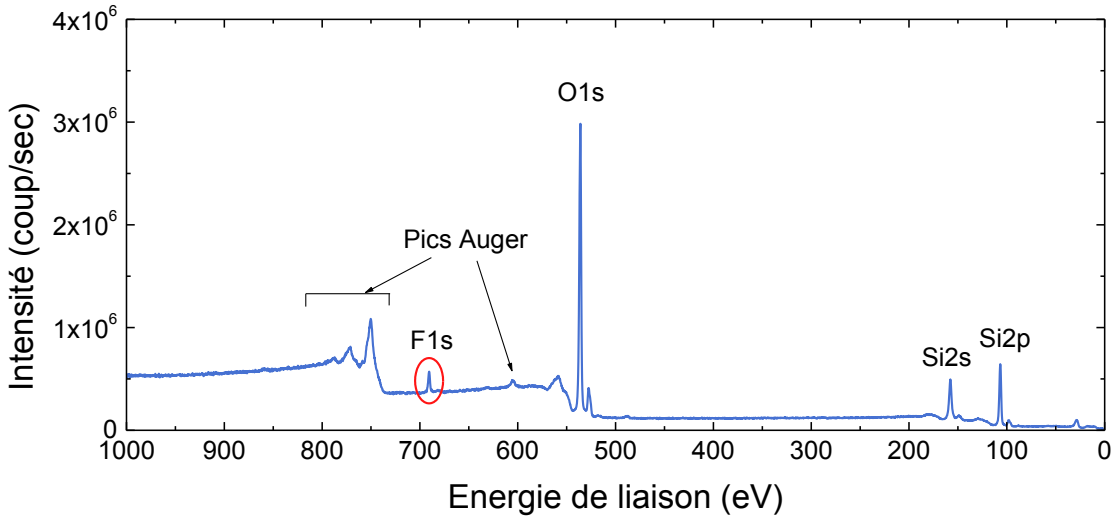


Figure 4.12 : Spectre XPS de la surface du film de SiO_2 après sublimation des sels fluorés.

Les résultats de la quantification des éléments sont présentés dans le Tableau 4.5 ci-dessous. Les mesures expérimentales de la concentration atomique de Si et d'O à la surface du film sont très proches d'un film de SiO_2. Les différences par rapport aux valeurs attendues s'expliquent par l'incertitude de la mesure ainsi qu'une concentration en fluor non négligeable

(de l'ordre de 3%). Une hypothèse pour expliquer le fluor résiduel est la transformation incomplète du SiO_2 en sels fluorés lors de l'exposition au plasma, d'où la présence de liaisons de type Si-F. Elles se forment au niveau du front de gravure et ne sont pas totalement éliminées durant la montée en température du substrat.

Tableau 4.5 : Concentrations atomiques théoriques et mesurées par XPS des différentes espèces à la surface du film de SiO_2 après gravure.

Pic XPS	% at. théorique	% at. mesurée
Si2p	67	68
O1s	33	29
F1s	0	3

L'évolution du pic de fluor a été suivie en fonction du temps d'exposition à l'air. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.13. La mesure des concentrations atomiques relatives est détaillée sur le Tableau 4.6.

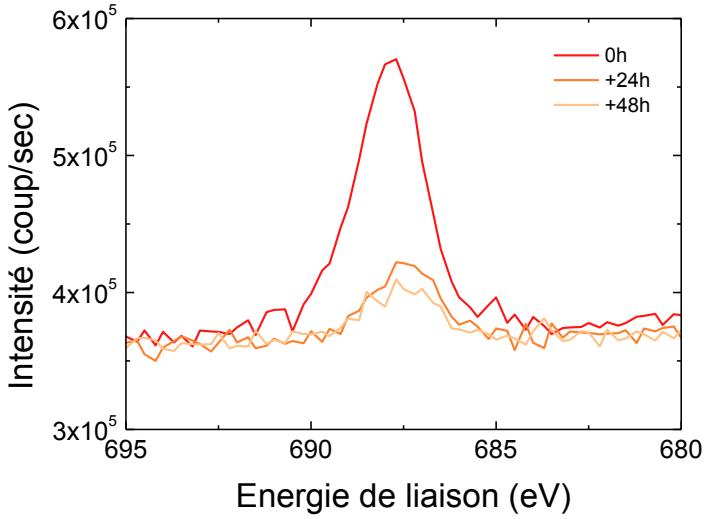


Figure 4.13 : Evolution temporelle du pic F1s après l'étape de sublimation des sels fluorés.

Tableau 4.6 : Concentrations atomiques mesurées par XPS des différentes espèces de la couche de sels fluorés en fonction du temps après la gravure.

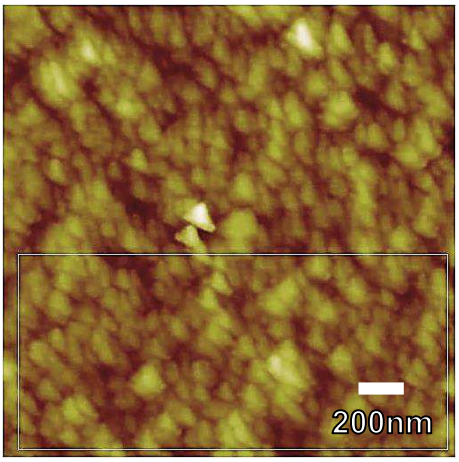
Pic XPS	0 heures	24 heures	48 heures
Si2p	68	70	71
O1s	29	29	29
F1s	3	1	<1

Une diminution de l'intensité du pic F1s (et donc de la concentration de fluor à la surface) est observée après 24 heures d'attente, avec un passage de 3 % à 1 %. L'évolution de la concentration de fluor sur les 24 heures suivantes est plus faible, avec une concentration atomique inférieure à 1 %, démontrant ainsi une stabilisation de la surface. On peut donc émettre l'hypothèse que la disparition du fluor s'effectue lors de l'interaction entre le substrat et l'air ambiant. Cela a été confirmé par des mesures de la qualité de l'air à l'intérieur du

FOUP (pour rappel, il s'agit d'un réceptacle hermétique contenant les plaques), qui montre une augmentation des espèces acides et d'HF dans l'air après l'étape de sublimation.
Ces résidus fluorés évoluant avec le temps ne sont pas désirables dans le cadre d'un procédé industriel, car ils peuvent diffuser aux interfaces ou former du HF lors de procédés ultérieurs. De ce fait, différentes techniques ont été étudiées pour retirer ces résidus après la gravure. Les résultats, plus liés à une problématique d'intégration, sont présentés dans le Chapitre V (voir V.4.1).

IV.1.2.3 Caractérisation de l'état de surface par AFM

Une caractérisation de la rugosité de surface après la sublimation des sels a été effectuée par AFM. Le résultat est présenté sur la Figure 4.14. La rugosité du film est proche de sa valeur originale après le dépôt de SiO_2 (RMS à 1,3 nm au lieu de 0,8 nm après dépôt). Ce résultat est très important : il montre que le procédé de gravure conserve la planéité de la surface malgré la forte rugosité des sels fluorés.



RMS = 1,3 nm

Figure 4.14 : Mesure AFM d'une surface de 2x2 µm² d'un film de SiO_2 d'épaisseur originale de 40 nm après les deux étapes de gravure.

Afin d'expliquer ce résultat, il faut réfléchir aux mécanismes amenant à la formation de sels fluorés durant l'exposition au plasma. La formation de cristaux est issue de l'interaction entre les espèces réactives générées dans le plasma et la surface du film de SiO_2. Le fait que l'on observe une surface peu rugueuse après gravure alors que les cristaux de sels fluorés sont très rugueux laisse penser qu'il existe un front de réaction uniforme au niveau de l'interface entre le SiO_2 et les sels fluorés. De ce fait, la croissance de la couche de sel s'effectue à l'interface, à la manière d'une oxydation thermique, et non par le dessus de la couche comme dans un dépôt. Les sels fluorés générés à un temps t_0 s'éloignent progressivement du front de réaction au fur et à mesure que d'autres sels fluorés sont générés. Ainsi, la situation des sels fluorés en surface (forte rugosité, variation de hauteur importante) est très éloignée de la situation au niveau du front de réaction, uniforme et planaire. Ce mécanisme de formation des sels fluorés sera très important pour la suite.

IV.1.2.3 Bilan

Dans cette partie, nous avons caractérisé par AFM, XPS et FTIR la couche de SiO_2 après l'étape de sublimation des sels fluorés. L'ensemble de ces caractérisations montrent que l'étape de sublimation permet de retirer les sels fluorés de manière efficace. La microscopie par AFM révèle que la rugosité de la surface du film est proche de celle mesurée après dépôt et ce malgré les dimensions importantes des cristaux de sels fluorés (IV.1.1.3). Cela indique la présence d'un front de formation des sels uniforme et planaire durant l'exposition au plasma. La composition chimique du film en volume (FTIR) et de la surface (XPS) après l'étape de sublimation est représentative d'un film de SiO_2. Cependant, des traces significatives de résidus fluorés ont été décelées (de l'ordre de quelques %), résultant d'une transformation incomplète d'oxyde en $(NH_4)_2SiF_6$ durant l'exposition au plasma. L'analyse de l'évolution de la concentration de fluor en fonction du temps montre une diminution progressive de ces résidus lors de la remise à l'air du substrat.
Les deux étapes du procédé Siconi ont été étudiées en détail, permettant de proposer les premiers mécanismes de gravure. Les paragraphes suivant présentent l'étude de la cinétique de gravure du procédé Siconi afin de compléter ces mécanismes.

IV.2 Etude d'une cinétique de gravure

Dans les paragraphes qui suivent, la méthodologie employée puis l'étude de la cinétique de gravure (c'est-à-dire l'épaisseur gravée en fonction du temps) pour une condition plasma donnée sont présentées. Ensuite, l'évolution des propriétés physico-chimique de la couche formée en fonction du temps d'exposition est confrontée à la cinétique de gravure. Enfin, à partir de ces résultats, des hypothèses concernant les mécanismes de gravure sont proposés.

IV.2.1 Méthodologie

L'étude de la cinétique de gravure a été réalisée sur des substrats de silicium sur lesquels ont été déposé des films de SiO_2 de 200 nm d'épaisseur. Comme décrit dans le Chapitre III (voir III.4.3), le vieillissement du film de SiO_2 a une légère influence sur sa vitesse de gravure (+7 %). Afin de s'affranchir de ce phénomène, les substrats déposés sont directement analysés par ellipsométrie spectroscopique (afin d'obtenir la cartographie de l'épaisseur du film avant gravure), puis gravés moins d'une heure après dépôt et analysés à nouveau par ellipsométrie. La soustraction entre les deux cartographies permet de connaitre précisément l'épaisseur gravée en chaque point mesuré du substrat. Ce protocole expérimental a été appliqué à chaque substrat gravé. Un exemple des différentes étapes menant à l'obtention d'une cartographie de l'épaisseur gravée est présenté sur la Figure 4.15, avec la cartographie d'un film de SiO_2 avant gravure (Figure 4.15.a), la cartographie du même film après gravure (Figure 4.15.b) et, enfin, la cartographie de l'épaisseur gravée (Figure 4.15.c). Les conditions opératoires de gravure pour l'étude de la cinétique sont les mêmes que celles décrites précédemment dans les paragraphes IV.1.1 et IV.1.2. Seul le temps de sublimation a été augmenté en fonction du temps d'exposition afin d'anticiper une éventuelle formation de sels fluoré plus importante.

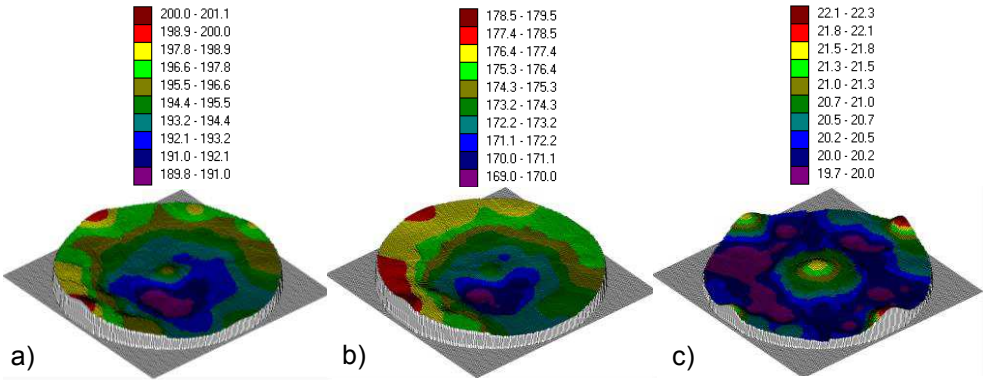


Figure 4.15 : Cartographie de l'épaisseur : a) d'un film de SiO_2 avant gravure ; b) d'un film de SiO_2 après gravure ($NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,66 – 50 W – 60 secondes) ; c) de l'épaisseur gravée (20,5 ± 0,7 nm à 1σ).

IV.2.2 Etude de la cinétique de gravure

La Figure 4.16 présente l'évolution de l'épaisseur gravée en fonction du temps d'exposition au plasma (durant la première étape) selon les conditions décrites ci-dessus.

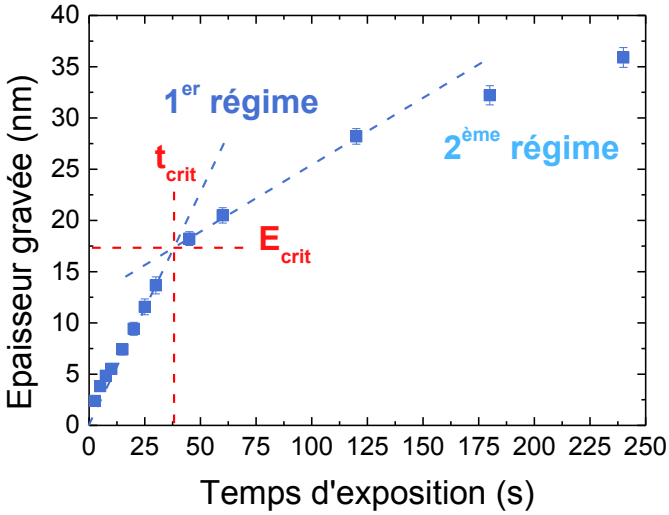


Figure 4.16 : Epaisseur gravée en fonction du temps d'exposition pour un ratio de gaz (NF_3)/(NF_3+NH_3)=0,66 et une puissance de 50 W.

La première chose remarquable est que l'évolution de l'épaisseur gravée n'augmente pas linéairement avec le temps. En effet, il y a un ralentissement de la gravure au bout d'un certain temps, permettant de distinguer deux régimes différents :

- un **premier régime linéaire R_1** avec une vitesse moyenne de 0,5 nm.s^{-1};
- un **deuxième régime** plus lent que le premier et qui semble être non linéaire.

Il y a donc un ralentissement significatif de la gravure à partir d'un temps critique **t_{crit}** (38 secondes dans cette condition), correspondant à une épaisseur gravée critique **E_{crit}** (17,5 nm). Ces deux valeurs sont obtenues par l'interpolation entre le premier régime et le début du deuxième régime (assimilé à une droite par simplification) comme présenté sur la Figure 4.16. Les premières hypothèses expliquant ce phénomène de ralentissement de la gravure sont formulées dans le paragraphe IV.2.4, après la caractérisation des sels fluorés présentées dans le paragraphe suivant.

IV.2.3 Caractérisation physico-chimique des sels fluorés

IV.2.3.1 Analyse des spectres FTIR

Les sels fluorés générés dans ces conditions ont été caractérisés par FTIR et ellipsométrie pour des temps d'exposition au plasma allant de 5 à 60 secondes. L'évolution des spectres FTIR en fonction du temps d'exposition est présentée sur la Figure 4.17.

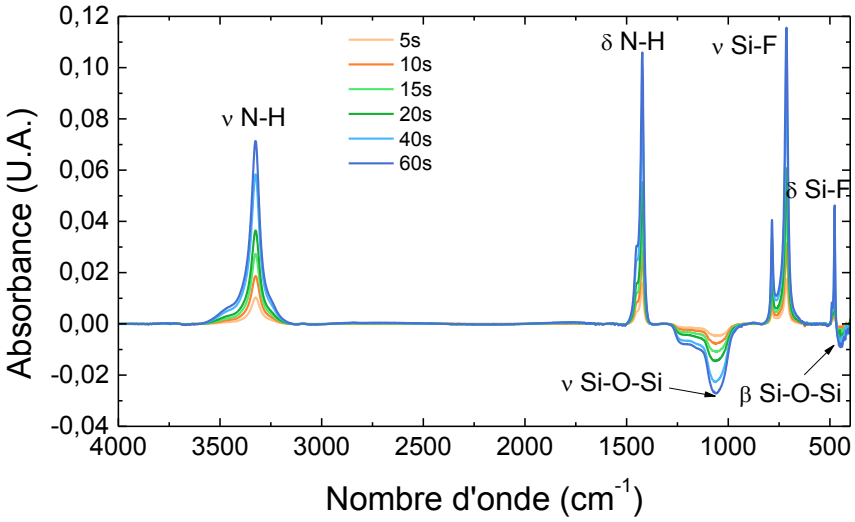


Figure 4.17 : Evolution des spectres FTIR en fonction du temps d'exposition pour un ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,66 et une puissance plasma de 50 W.

Les différents pics majeurs (ν N-H, δ N-H, ν Si-F et δ Si-F) décrits dans le paragraphe IV.1.1.1 ont une intensité et une aire qui augmentent avec le temps de gravure. On remarque aussi que l'intensité et l'aire du pic ν Si-O-Si augmentent négativement avec le temps d'exposition au plasma. Cela correspond à l'augmentation de l'épaisseur de SiO_2 consommée durant la formation des sels fluorés.

L'évolution de l'aire des quatre principaux pics en fonction de l'épaisseur gravée est présentée sur la Figure 4.18.

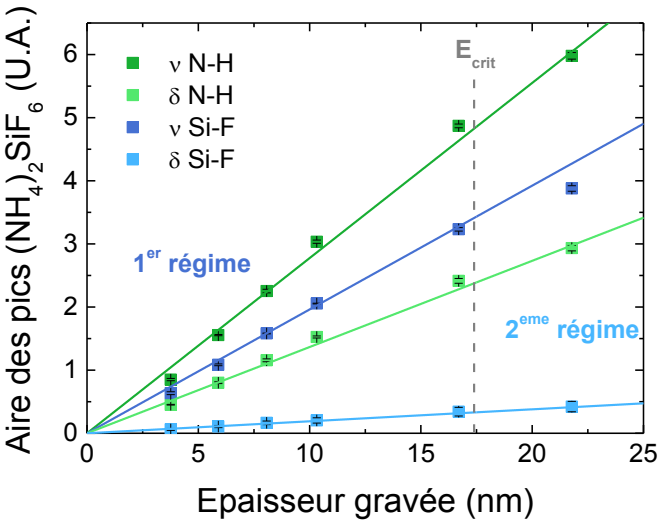


Figure 4.18 : Aire des pics du spectre FTIR des sels fluorés en fonction de l'épaisseur gravée pour un ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,66 et une puissance plasma de 50 W.

L'aire de chacun des pics suit la même tendance, avec une nette augmentation en fonction de l'épaisseur de SiO_2 gravée. De plus, cette évolution est linéaire quelle que soit la nature du pic : les points expérimentaux et la régression linéaire sont très bien corrélés (coefficient de corrélation R^2=0,998).
Ce résultat indique qu'il y a une augmentation croissante et linéaire de la quantité de liaisons N-H et Si-F (et donc de sels fluorés) générées durant l'exposition au plasma. L'épaisseur gravée est directement corrélée à la quantité de sels fluorés générée quel que soit le régime. Il est possible d'extraire d'autres informations importantes des spectres FTIR. En effet, on peut suivre l'évolution de l'aire d'un pic par rapport à un autre. Si l'on s'intéresse à l'évolution de l'aire d'un pic des liaisons Si-F en fonction de l'aire d'un pic des liaisons N-H, on obtient un bon indicateur de l'évolution temporelle de la composition des sels fluorés. Etant donné la forte intensité et la faible largeur à mi-hauteur des pics δ N-H et ν Si-F, ces derniers ont été sélectionnés pour suivre cette évolution. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.19.

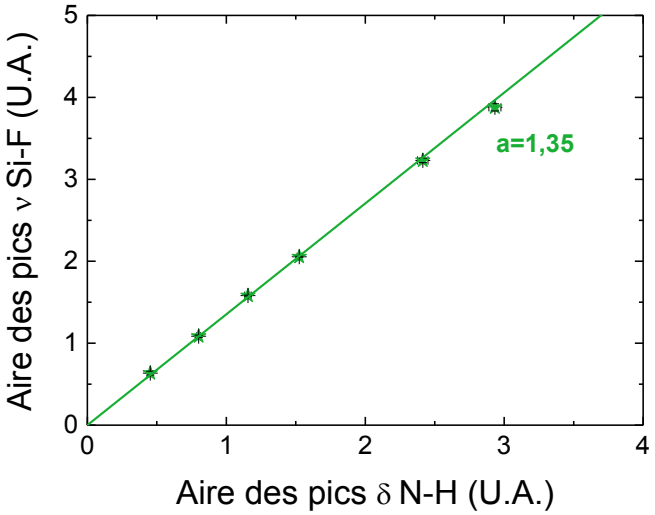


Figure 4.19 : Evolution de l'aire du pic ν Si-F en fonction de l'aire du pic δ N-H pour un ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,66 et une puissance plasma de 50 W.

D'après ce graphique, l'évolution de l'aire des deux pics est parfaitement proportionnelle au cours du temps (facteur de corrélation R^2=1). Ce résultat indique donc que la composition chimique des sels fluorés n'évolue pas au cours du temps pour la condition étudiée. Par la suite, le coefficient directeur de ce rapport d'aire (ici, 1,35) sera étudié en fonction des conditions plasma.

IV.2.3.2 Caractérisation de l'épaisseur des sels fluorés

Comme décrit précédemment, le modèle ellipsométrique développé permet d'avoir accès à l'épaisseur des sels fluorés générés durant l'exposition au plasma. L'évolution de l'épaisseur des sels fluorés en fonction de l'épaisseur de SiO_2 gravée est présentée sur la Figure 4.20. Les barres d'erreur employées sont importantes (± 5 nm). Cela s'explique par le fait que les sels fluorés ont une rugosité importante qu'il faut prendre en compte dans l'incertitude de la mesure d'épaisseur. En effet, malgré le fait qu'une couche simule la rugosité des sels fluorés dans le modèle ellipsométrique, le résultat ne donne que l'épaisseur moyenne de la couche

étudiée. Malgré cette incertitude, le graphique montre que l'épaisseur des sels fluorés augmente de façon linéaire avec l'épaisseur de SiO_2 gravée (R^2=0,99). Ce résultat est cohérent avec les résultats FTIR qui ont été discutés dans le paragraphe précédent. Le coefficient directeur de cette droite est égal à 3,1. On en déduit que les sels fluorés occupent un volume plus de trois fois supérieur au SiO_2 consommé durant l'exposition au plasma. Cette propriété des sels fluorés à occuper un volume important par rapport au SiO_2 gravé, déjà observé par AFM et lors du premier résultat ellipsométrique analysé, est confirmée par cette étude. Le volume des sels fluorés sera un des facteurs important du changement de pente par le procédé de gravure pour la stratégie de remplissage L-E-G (voir chapitre V).

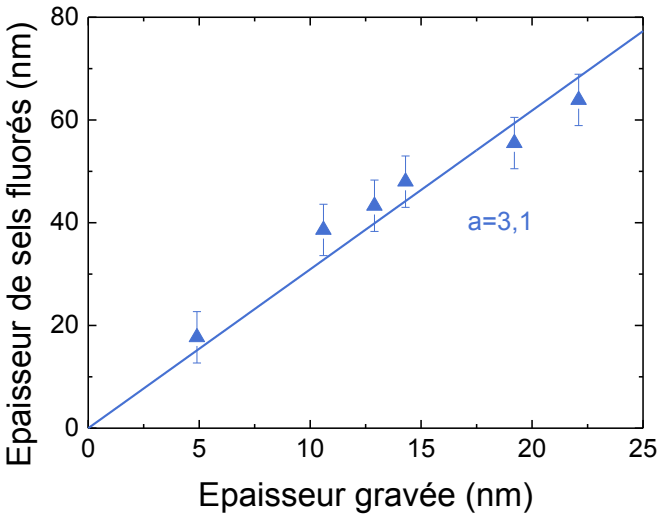


Figure 4.20 : Evolution de l'épaisseur des sels fluorés formés durant l'exposition au plasma en fonction de l'épaisseur de SiO_2 gravé.

IV.2.4 Bilan

Dans ce paragraphe, plusieurs résultats majeurs ont été présentés. Tout d'abord, la cinétique de gravure n'est pas linéaire au cours du temps. Elle peut être décomposée en deux régimes distincts, un premier régime linéaire et un deuxième régime non-linéaire et plus lent que le premier. Il y a donc, au bout d'un **temps critique** correspondant à une **épaisseur gravée critique**, un ralentissement important de la cinétique de gravure.
L'analyse chimique et structurale des sels fluorés par FTIR montre que la quantité de sels fluorés est linéaire avec l'épaisseur de SiO_2 gravée quel que soit le régime. De plus, les quantités de liaisons N-H et Si-F sont proportionnelles, ce qui signifie que la composition des sels fluorés reste identique au cours de leur croissance. L'analyse par ellipsométrie indique que les sels fluorés occupent un volume plus de trois fois supérieur à celui du SiO_2 gravé. L'ensemble de ces résultats permettent de conclure que l'épaisseur de SiO_2 gravée dépend de la cinétique de croissance des sels fluorés.

Les hypothèses concernant les mécanismes de formation des sels fluorés sont les suivantes :
1ère hypothèse : la formation d'espèces volatiles à base de silicium durant l'exposition au plasma est négligeable ou nulle, de telle façon que la gravure du SiO_2 n'est due qu'à la

formation de sels fluorés de type $(NH_4)_2SiF_6$. Ces sels fluorés sont générés à l'interface $SiO_2/(NH_4)_2SiF_6$, appelé front de gravure, comme décrit dans le paragraphe IV.1.2.3.

2ème hypothèse : le ralentissement de la gravure observé n'est pas lié à une modification des propriétés physico-chimique des sels fluorés générés, car ces derniers restent stables quel que soit le régime (même composition, même volume occupé).

Proposition de mécanismes : la cinétique de gravure (liée à la formation des sels fluorés) résulte de la diffusion des espèces réactives pour atteindre le front de gravure, dont le chemin de diffusion dépend au premier ordre de l'épaisseur des sels fluorés. Un parallèle peut être fait entre cette façon de former des sels fluorés et le modèle d'oxydation thermique proposé par Deal & Grove [Deal1965]. D'après ce modèle, il existe deux régimes de formation d'oxyde. Dans le premier régime, l'apport en espèces chimiques est tel que la vitesse de formation du SiO_2 est contrôlé par la vitesse de réaction à la surface du silicium. La cinétique d'oxydation est alors linéaire. **Pour des temps plus long**, l'épaisseur devient trop importante et les phénomènes de diffusion réduisent progressivement l'apport en espèces oxydante à l'interface entre le Si et le SiO_2. Dans ce régime, l'épaisseur de SiO_2 formée en fonction du temps est exprimée par une équation de type :

$$x_0 = \sqrt{Bt}$$

Où x_0 est l'épaisseur de SiO_2 formée, t le temps et B un coefficient appelé « constante de vitesse parabolique ». La modélisation de la cinétique de gravure avec un modèle de ce type est présentée sur la Figure 4.21.

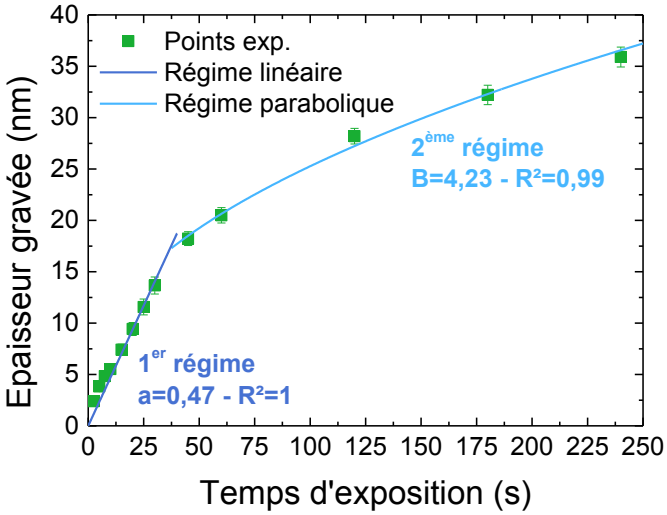


Figure 4.21 : Modélisation de la cinétique de gravure avec un modèle de diffusion proposé par Deal & Grove.

Le premier régime est modélisé par une fonction affine sur des temps d'exposition compris entre 10 et 30 secondes tandis que le deuxième régime est ajusté sur des temps d'exposition compris entre 45 et 240 secondes. Comme on peut le voir sur le graphique, les deux régimes sont bien modélisés par un modèle type Deal & Grove, avec des coefficients de corrélation R^2 très proche ou égaux à un. Cependant, il faut considérer plusieurs différences entre le cas de Deal & Grove et le nôtre. La première est que, contrairement au modèle d'oxydation avec l'oxygène comme seule espèce oxydante, il existe plusieurs espèces réactives participant à la formation des sels fluorés. Ces espèces, selon leur nature (dimension et réactivité), peuvent

diffuser différemment dans la couche de sels fluorés. Deuxièmement, dans le cadre du modèle de Deal & Grove, le produit de la réaction entre le silicium et les espèces oxydantes est un film amorphe, tandis que dans le cas de la gravure Siconi, le produit est une couche composée de cristaux. De ce fait, il serait nécessaire de prendre en compte, en plus des phénomènes de diffusion interstitielle qui existent dans une couche amorphe, des phénomènes de diffusion aux joints de grain et de diffusion lacunaire (déplacement des espèces au niveau des imperfections cristallines) propres à ce type de couche. Ces mécanismes s'ajoutent aux phénomènes classiques de diffusion interstitielle décrits par le modèle de Deal & Grove et peuvent rendre la modélisation plus compliquée. De ce fait, seuls les paramètres de la gravure décrits sur la Figure 4.16, comme la vitesse du premier régime et l'épaisseur gravée critique E_{crit}, sont étudiés en fonction des conditions plasma dans les paragraphes suivant, afin d'affiner les mécanismes de gravure proposé.

IV.3 Etude paramétrique de la gravure

Pour étayer les mécanismes proposés, la cinétique de gravure est étudiée en faisant varier plusieurs paramètres plasma du procédé. Dans un premier temps, l'étude de l'influence du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ sur la cinétique de gravure et les propriétés physico-chimiques des sels fluorés est présentée. Puis, dans un deuxième temps, l'influence de la puissance plasma est détaillée. Enfin, dans une troisième partie, l'influence du débit de gaz réactif total sur la cinétique de gravure est présentée.

IV.3.1 Etude de l'influence du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$

Dans ce paragraphe, l'influence du ratio de gaz réactif $NF_3/(NF_3+NH_3)$ sur la cinétique de gravure est étudiée à une puissance de 50 W. Les autres paramètres sont les mêmes que ceux décrits dans le paragraphe IV.2.1. Dans un premier temps, l'influence des ratios de gaz sur la cinétique de gravure est détaillée et des hypothèses sont proposées pour expliquer les résultats observés. Puis, dans un deuxième temps, les caractérisations des sels fluorés générés sont confrontées aux hypothèses précédemment formulées, permettant ainsi d'étayer les mécanismes de gravure.

IV.3.1.1 Influence du ratio de gaz sur la cinétique de gravure

La Figure 4.22 présente l'évolution de l'épaisseur de SiO_2 gravée en fonction de temps d'exposition au plasma pour des ratios de gaz de 0,40, 0,50 et 0,60. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type de la distribution de l'épaisseur gravée à 1σ (niveau de confiance égal à 68,2%). Elles sont un bon indicateur de l'uniformité de la gravure sur le substrat. Les barres d'erreur du ratio de gaz à 0,50 augmentent de façon surprenante à partir d'un temps d'exposition de 120 secondes. Ce résultat, laissant tout d'abord penser à une forte dégradation de l'uniformité de gravure, a été étudié en détail par analyse ellipsométrique et par caractérisation de la surface. Les résultats de ces analyses permettant d'expliquer les raisons de cette dégradation sont discutés dans le paragraphe IV.4.

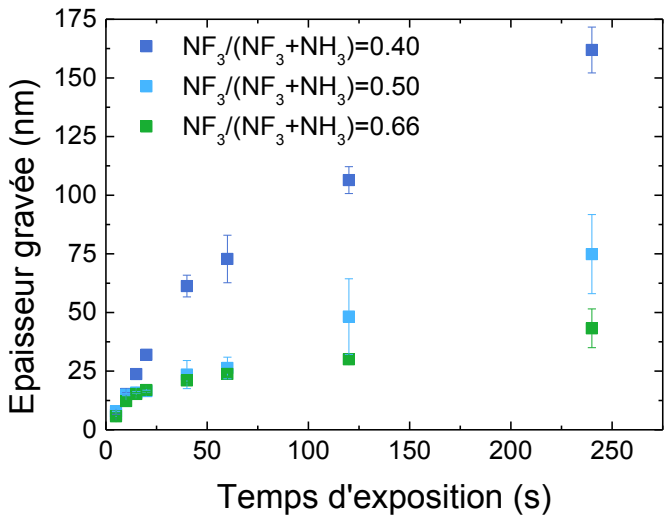


Figure 4.22: Influence du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ sur l'évolution de l'épaisseur gravée en fonction du temps d'exposition au plasma pour une puissance plasma de 50 W.

Concernant l'évolution de l'épaisseur gravée en fonction du temps, on observe systématiquement une cinétique de gravure présentant deux régimes, quelles que soient les conditions plasma. De plus, la cinétique de gravure est très fortement influencée par le ratio de gaz réactif. Sur cette gamme de ratio de gaz, l'augmentation du ratio de gaz (l'augmentation du débit de NF_3 au dépend du débit de NH_3) entraine une diminution de l'épaisseur gravée en fonction du temps, et donc de la vitesse de gravure.

Afin d'interpréter les résultats obtenus lors de cette étude, différents paramètres ont été extraits des courbes de gravure :

- R_1, la vitesse de gravure du premier régime ;
- E_{crit}, l'épaisseur gravée correspondant à la transition de régime (voir Figure 4.16).

La Figure 4.23 montre l'influence du ratio de gaz sur la vitesse de gravure du premier régime R_1 pour les ratios de gaz précédemment cités, auxquels ont été ajoutés les ratios suivant : 0,25, 0,33 et 0,66 afin d'avoir un plus grand nombre de points.

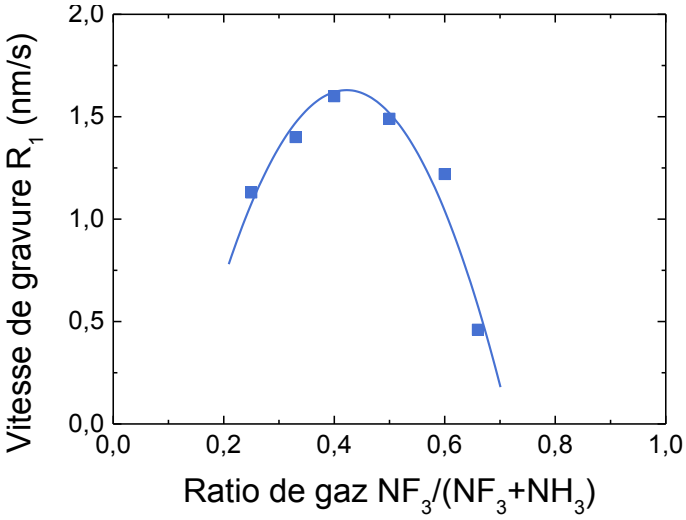


Figure 4.23 : Influence du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ sur la vitesse de gravure du premier régime R_1 pour une puissance plasma de 50 W.

Comme constaté dans le paragraphe précédent, la vitesse de gravure du premier régime est fortement influencée par le ratio de gaz. L'évolution de la vitesse décrit une parabole avec une augmentation importante de la vitesse entre les ratios de gaz 0,25 et 0,4, ratio pour lequel une vitesse maximale de 1,6 $nm.s^{-1}$ est atteinte. Ensuite, la vitesse décroit progressivement, jusqu'à atteindre une valeur inférieure à 0,5 $nm.s^{-1}$ pour un ratio de gaz de 0,66.
Comme énoncé dans le paragraphe IV.2.4, on peut considérer que dans le premier régime, la vitesse de gravure n'est pas limitée par les phénomènes de diffusion à travers la couche de sels fluorés mais par la vitesse de formation des sels au niveau du front de gravure. Ainsi, la concentration des espèces réactives arrivant au front de gravure ainsi que leur réactivité contrôlent la vitesse de gravure. D'après le schéma réactionnel discuté précédemment, la cinétique de formation des sels fluorés est liée à la concentration d'HF générée dans la phase gazeuse (l'HF participant à la réaction et à la formation d'autres espèces réactives). En augmentant le ratio de gaz, la concentration en espèces fluorées devient plus élevée, conduisant à une formation d'HF plus importante. Cela entraine une augmentation de la cinétique de croissance des sels fluorés jusqu'à atteindre un ratio de gaz « optimal » où la concentration globale d'espèces réactives est maximale (pour un ratio de 0,4 dans cette condition), tout comme la vitesse de gravure. Pour des ratios de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ plus important, la phase gazeuse devient plus riche en espèces fluorées qu'en espèces hydrogénées. Cela a pour conséquence de réduire la quantité d'HF produite, le NH_3 devenant le réactif limitant de la réaction, et par conséquent de diminuer la vitesse de gravure. Cependant, il faut pondérer cette hypothèse par le schéma réactionnel, proposé dans le paragraphe IV.1.1.7, qui implique que différentes espèces réactives participent à la formation des sels fluorés. De ce fait, il est envisageable que le ratio de gaz influence également la nature et les concentrations relatives de chacune des espèces réactives (c'est-à-dire le ratio $HF/NH_4F/NH_4HF_2$).
La Figure 4.24 présente l'influence du ratio de gaz sur l'épaisseur gravée E_{crit} à partir de laquelle la gravure bascule du premier régime, rapide et linéaire au deuxième régime, lent et parabolique.

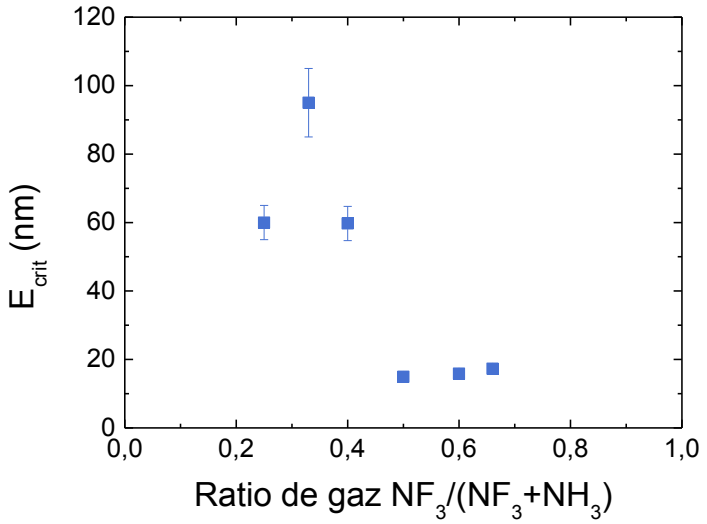


Figure 4.24 : Influence du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ sur l'épaisseur critique correspondant à la transition entre les deux régimes pour une puissance plasma de 50 W.

L'épaisseur critique E_{crit} augmente entre les ratios de 0,25 et 0,33, puis décroit très rapidement jusqu'à atteindre sa valeur minimale pour un ratio de gaz de 0,50 où elle devient stable. On observe donc un effet très clair des ratios de gaz sur E_{crit}. Des transitions de régime à de faibles épaisseurs gravées (de l'ordre de 15 nm) s'effectuent pour les forts ratios de gaz (supérieurs ou égaux à 0,50), soit des chimies très fluorées, tandis que des transitions à des épaisseurs gravées élevées (supérieures à 60 nm) sont observées pour des ratios de gaz plus faibles. D'après les mécanismes de gravure proposés dans le paragraphe IV.2.4, la transition de régime d'explique par une épaisseur de sels fluorés critique à partir de laquelle la diffusion des espèces réactives limite les réactions au niveau du front de gravure. A partir de ce mécanisme, le résultat observé sur la Figure 4.24 peut s'expliquer par deux hypothèses :

- **1ère hypothèse :** le volume de sels fluorés est influencé par les ratios de gaz, ce qui changerait l'épaisseur critique de gravure en fonction du ratio ;
- **2ème hypothèse :** la diffusion des espèces réactives à travers cette couche est influencée par les ratios de gaz.

Afin de déterminer laquelle de ces deux hypothèses est valide, l'épaisseur de la couche de sels fluorés est caractérisée pour plusieurs conditions plasma. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.3.1.2 Caractérisation des sels fluorés

L'évolution de l'épaisseur des sels fluorés en fonction de l'épaisseur gravée pour trois ratios de gaz différents (0,33, 0,50 et 0,66) et pour des temps d'exposition allant de 5 à 60 secondes est présentée sur la Figure 4.25.

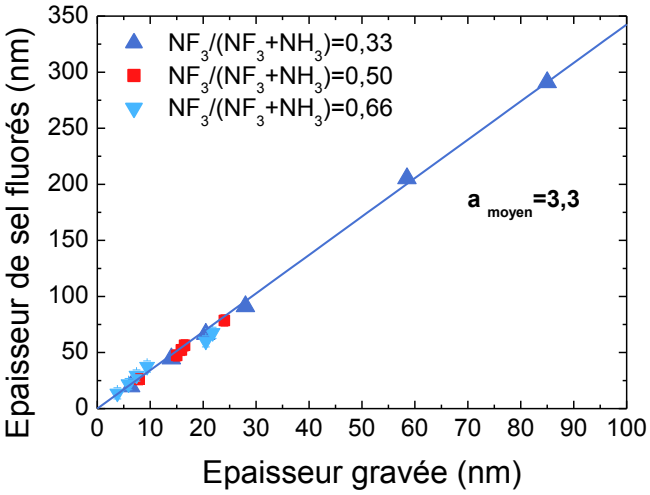


Figure 4.25 : Epaisseur des sels fluorés mesurée en fonction de l'épaisseur gravée pour différents ratios de gaz (0,33, 0,50 et 0,66) et pour une puissance plasma de 50 W.

Comme on peut le voir, les sels fluorés ont un comportement similaire quels que soient les ratios de gaz : leur épaisseur augmente linéairement avec l'épaisseur de SiO_2 gravé et le coefficient directeur est proche de celui observé précédemment (3,3 contre 3,1). Etant donné l'incertitude de la mesure ellipsométrique (liée au fait que la surface est très rugueuse), on peut estimer que les différences observées en fonction des ratios de gaz ne sont pas

significatives. En conclusion, pour une épaisseur de SiO_2 gravée, l'épaisseur de la couche de sels fluorés est toujours du même ordre de grandeur quels que soient les ratios de gaz. Ce résultat invalide donc la **1ère hypothèse** proposée, selon laquelle les sels fluorés occuperaient un volume différent selon les ratios de gaz.

Ce résultat nous mène à la **2ème hypothèse** proposée, dans laquelle la diffusion des espèces réactives serait influencée par les ratios de gaz. Au sein de cette hypothèse, deux mécanismes différents sont possibles :

- **Hypothèse A :** les propriétés physico-chimiques des sels fluorés (composition, densité, arrangement cristallin) pourraient être différentes selon les conditions plasma, ayant ainsi une influence sur la diffusion des espèces réactives.
- **Hypothèse B :** les ratios de gaz influenceraient la nature des espèces réactives générées dans le plasma, chacune ayant une diffusivité différente. On aurait alors des espèces réactives plus ou moins diffusives selon les conditions plasma.

Afin d'étudier la validité de l'**hypothèse A**, les propriétés physico-chimiques des couches de sels fluorés sont caractérisées par FTIR et XRD pour les différents ratios de gaz précédemment cités. Les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

Les substrats précédemment caractérisés par ellipsométrie ont été caractérisés par FTIR afin d'en extraire l'aire des pics δ N-H et ν Si-F. L'évolution de l'aire du pic δ N-H en fonction de l'aire du pic ν Si-F pour trois ratios de gaz différents (0,33, 0,50 et 0,66) et pour des temps d'exposition allant de 5 à 60 secondes est présentée sur la Figure 4.26.

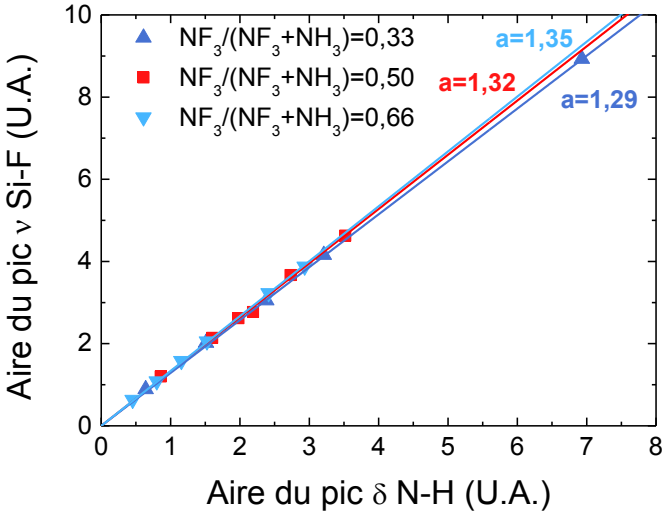


Figure 4.26 : Evolution de l'aire du pic δ N-H en fonction de l'aire du pic ν Si-F pour différents ratios de gaz (0,33, 0,50 et 0,66) et pour une puissance plasma de 50 W.

On observe une augmentation linéaire de l'aire du pic ν Si-F en fonction de l'aire du pic δ N-H, selon un coefficient directeur de 1,29 pour le plus faible ratio de gaz (0,33) et de 1,35 pour le plus fort ratio de gaz (0,66). La différence de coefficient directeur entre les deux conditions peut signifier que les sels fluorés générés avec un fort ratio de gaz (c'est-à-dire riche en NF_3) présentent un rapport de liaison Si-F/N-H plus important que ceux générés à faible ratio de gaz. Cependant, la différence entre ces deux coefficients est faible et pourrait être considérée comme étant comprise dans l'incertitude de la mesure ou de l'analyse des spectres. En effet, malgré la rigueur du protocole de traitement des spectres, l'ajustement de la

ligne de base et la mesure de l'aire peuvent induire une légère incertitude de mesure. L'étude d'autres conditions plasma devrait permettre d'apporter une réponse plus précise à cette question (voir paragraphe IV.3.2.2).

Les sels fluorés ont aussi été caractérisés par XRD à des épaisseurs proches (comprises entre 40 et 60 nm) pour comparaison. Un zoom sur les deux pics principaux (111) et (200) est présenté sur la Figure 4.27. L'intensité des pics est, au premier ordre, liée à l'épaisseur des sels fluorés mais les caractéristiques optiques de l'équipement ne nous permettent pas d'être plus précis. En comparant les différents spectres, on remarque que les sels fluorés obtenus avec un ratio de gaz de 0,33 et de 0,50 semblent très similaires, avec un pic (111) très marqué et un pic (200) proche du bruit de la mesure. Le spectre des sels fluorés obtenu pour un ratio de gaz de 0,66 montre une forte différence au niveau de l'intensité des deux pics par rapport aux autres conditions. L'intensité du pic (111) est bien plus faible que pour les deux autres conditions, tandis que le pic (200) présente une intensité plus importante. Cela peut être dû à une orientation cristalline préférentielle différente entre les conditions à faible et fort ratio de gaz. Ces résultats indiquent qu'il peut exister une différence structurale significative des sels fluorés selon les conditions plasma. On peut supposer que cette différence peut modifier les cinétiques de gravure en influençant notamment les mécanismes de diffusion à travers la couche.

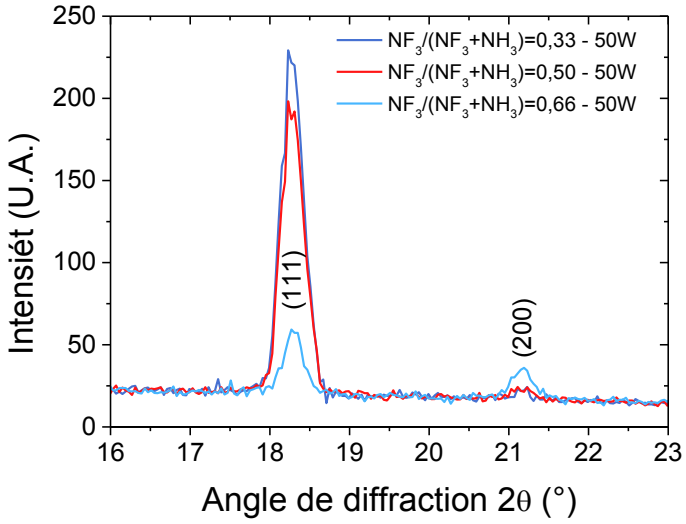


Figure 4.27 : Spectres XRD des sels fluorés obtenu pour différents ratios de gaz (0,33, 0,50 et 0,66) et pour une puissance plasma de 50 W.

La caractérisation de la couche de sels fluorés par FTIR et XRD pour différents ratios de gaz montre des différences au niveau des liaisons chimiques ainsi que de l'organisation structurale des sels fluorés. Ces deux résultats valident l'**hypothèse A**, selon laquelle les propriétés physico-chimiques des sels fluorés évoluent en fonction du ratio de gaz, pouvant expliquer en partie l'influence des ratios de gaz sur E_{crit}. Cependant, ils n'infirment pas pour autant l'**hypothèse B** concernant l'influence des espèces réactives. La validité de cette hypothèse est étudiée dans le paragraphe suivant.

Une expérience où le ratio de gaz est modifié en cours de procédé à partir de l'épaisseur gravée critique E_{crit} a été réalisée pour quantifier l'influence des espèces réactives de la phase gazeuse. Le ratio de gaz initialement utilisé (0,50) est modifié après avoir atteint son E_{crit}

(15 nm en 10 secondes) pour passer à un ratio de 0,33, condition dans laquelle l'épaisseur critique est bien supérieure (90 nm en 65 secondes). Le résultat, comparé à la cinétique de gravure des ratios de gaz de 0,33 et de 0,50, est présenté sur la Figure 4.28. Ce graphique montre qu'en changeant le ratio de gaz après la transition de régime (ici de 0,50 à 0,33), il est possible de modifier le régime de gravure en obtenant des vitesses plus importantes que celle du ratio initial. Cependant, la vitesse de gravure obtenue (1,0 $nm.s^{-1}$) reste inférieure à celle obtenue avec le ratio 0,33 seul, confirmant la validité de l'**hypothèse A**. Ce résultat démontre que la diffusion des espèces réactives à travers les sels fluorés n'est pas uniquement contrôlée par leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi par la nature et les concentrations d'espèces réactives, validant ainsi l'**hypothèse B**. On peut donc conclure que l'épaisseur gravée critique dépend des propriétés physico-chimiques des sels fluorés ainsi que de la nature et les concentrations d'espèces réactives dans la phase gazeuse, ces deux paramètres étant contrôlés par les ratios de gaz.

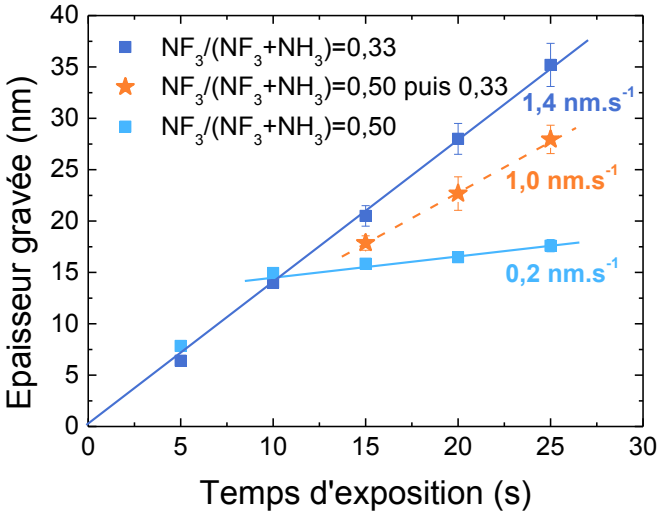


Figure 4.28 : Epaisseur gravée en fonction du temps, pour deux ratios de gaz (0,33 et 0,50). La troisième condition a été réalisée en passant d'un ratio de 0,50 à 0,33 après avoir atteint l'épaisseur critique de changement de régime de gravure.

IV.3.1.3 Conclusions

L'influence du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ sur la cinétique de gravure et sur les propriétés physico-chimiques des sels fluorés a été présentée dans cette partie. Les résultats ont montré que la cinétique de gravure dépend du ratio de gaz. Dans le régime linéaire, la vitesse de gravure suit une évolution parabolique en fonction des ratios de gaz, avec une vitesse maximale obtenue pour un ratio de gaz « optimal » ($NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,4). On suppose que la concentration globale d'espèces réactives est maximale. En dessous de ce ratio de gaz « optimal », le NF_3 est le gaz réactif limitant de la réaction, tandis que pour des ratios de gaz supérieurs, c'est le NH_3 qui devient le gaz réactif limitant. On a aussi observé une influence du ratio de gaz sur l'épaisseur gravée critique qui détermine le début du deuxième régime de gravure. D'après les mécanismes proposés, la variation d'épaisseur critique est liée à des différences de diffusion des espèces réactives à travers la couche de sels fluorés. Les résultats

de l'étude ont montré que la diffusion des espèces réactives est contrôlée par les propriétés physico-chimiques des sels fluorés ainsi que par la nature et les concentrations des espèces réactives.
Dans le but de valider et d'étayer ces mécanismes de gravure, l'influence de la puissance plasma sur la cinétique de gravure a été étudiée. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.3.2 Influence de la puissance plasma

Dans cette étude, les cinétiques de gravure pour des ratios de gaz de 0,33, 0,50 et 0,66 ont été caractérisées pour des puissances de 30 et 40 W et comparées à celles obtenues à 50 W.

IV.3.2.1 Influence de la puissance plasma sur la cinétique de gravure

Comme pour l'étude paramétrique de la cinétique de gravure pour une puissance de 50 W, la vitesse de gravure du premier régime R_1 et l'épaisseur critique E_{crit} ont été extraits des cinétiques de gravure obtenues en fonction de la puissance plasma. L'évolution de la vitesse de gravure R_1 en fonction des ratios de gaz pour différentes puissances est présentée sur la Figure 4.29. Ces résultats montent que le couple [ratio de gaz + puissance] influence la cinétique de gravure.

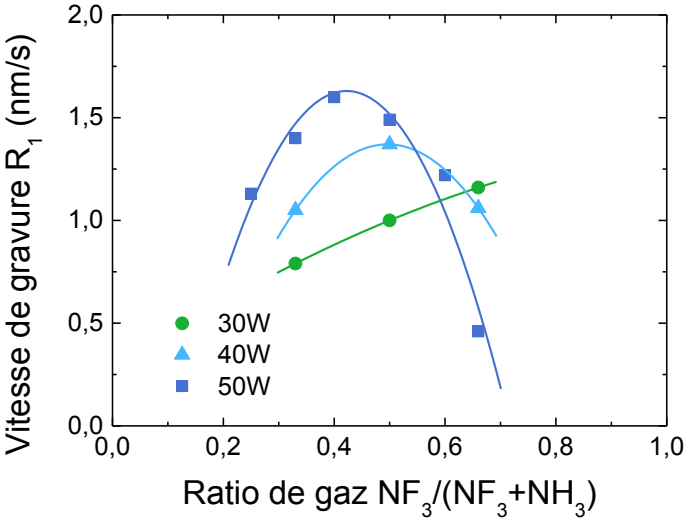


Figure 4.29 : Vitesse de gravure du premier régime en fonction du ratio de gaz, pour des puissances de 30, 40 et 50 W.

Si l'on résume les résultats observés sur ce graphique, l'augmentation de la puissance plasma entraine :

- Une augmentation de la vitesse de gravure maximale observée.

La puissance est reliée à l'énergie apportée au plasma. En augmentant la puissance plasma, l'énergie et la densité des électrons augmentent ce qui entraine un taux de dissociation des gaz réactifs plus important. D'après le schéma réactionnel discuté précédemment, la cinétique de formation des sels fluorés est liée notamment à la concentration d'HF générée dans la phase gazeuse. On peut supposer qu'en augmentant la puissance plasma, on accroit le taux de

dissociation des molécules de NH_3 et de NF_3. De ce fait, on augmente la quantité d'hydrogène et de fluor disponible pour la formation d'HF et donc la concentration d'espèces réactives. Ainsi, l'augmentation de la puissance plasma peut conduire à une cinétique de formation des sels fluorés plus élevée et, par conséquent, une vitesse de gravure plus importante.

- Un décalage de la vitesse de gravure maximale vers de plus faible ratio de gaz.

Comme décrit dans le paragraphe IV.3.1.1, l'évolution parabolique de la vitesse de gravure semble liée à la concentration d'espèces réactives (notamment l'HF) générée dans le plasma, avec une vitesse de gravure maximale obtenue pour un ratio de gaz « optimal ». Ainsi, le décalage de la vitesse de gravure maximale vers de plus faible ratio de gaz peut s'expliquer par un décalage du ratio de gaz « optimal » avec l'augmentation de la puissance plasma. Ce résultat indique donc que la quantité d'hydrogène et de fluor disponible pour la formation d'HF dans la phase gazeuse est contrôlée par le couple de paramètres [ratio de gaz/puissance plasma]. D'après le réactionnel proposé dans le paragraphe I.1.1.7, ce résultat pourrait signifier que le NF_3 est plus dissocié que le NH_3 lorsque la puissance plasma diminue.

La Figure 4.30 présente l'épaisseur critique E_{crit} en fonction du ratio de gaz pour les différentes puissances étudiées. Il est possible d'extraire deux paliers différents en fonction des conditions de gravure utilisées. Le premier palier est situé entre 10 et 20 nm et correspond à une épaisseur critique faible. Ce phénomène est observé avec des ratios de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ très fluorés (0,66) et des puissance de 30, 40 et 50 W ainsi qu'avec un ratio de gaz moins fluoré (0,50) et une puissance de 50 W. Le deuxième palier, entre 60 et 100 nm de gravure pour des ratios de gaz peu fluorés (0,25 ; 0,33 et 0,40) quelle que soit la puissance et pour des ratios moyennement fluorés (0,50) à 30 et 40W.

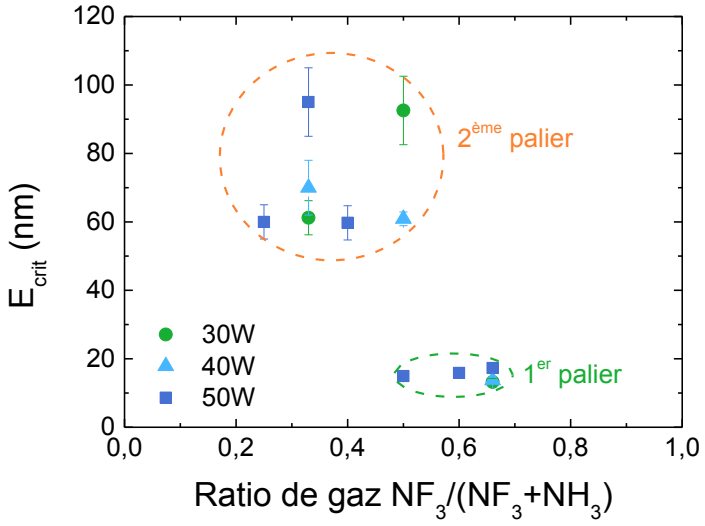


Figure 4.30 : Epaisseur gravée mesurée lors de la transition entre les deux régimes en fonction du ratio de gaz, pour des puissances de 30, 40 et 50 W.

Ces différentes distributions indiquent que la transition de régime dépend des conditions plasma employées (ratios de gaz et puissance). Il est à noter qu'il n'existe pas de corrélation évidente entre l'épaisseur critique et la vitesse de gravure du premier régime. D'après les mécanismes proposés, la transition entre le premier et le deuxième régime de gravure est due à la diminution des concentrations d'espèces réactives au niveau du front de réaction ce qui limite la cinétique de formation des sels fluorés. Comme discuté dans le paragraphe

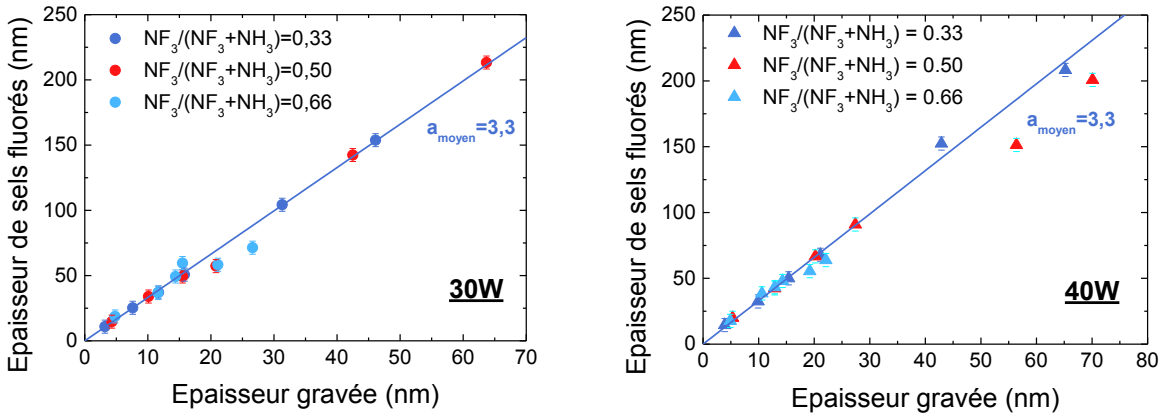
précédent, les conditions plasma contrôlent les concentrations globales et relatives des espèces réactives générées. Or, ces deux paramètres peuvent expliquer la transition de régime. En effet, d'après le modèle de Deal & Grove, la concentration d'espèces réactives arrivant à l'interface dépend du coefficient de diffusion des espèces réactives mais aussi de la concentration initiale d'espèces arrivant à la surface des sels fluorés.

On peut donc dire que, dans le cas d'épaisseurs critiques faibles, nous sommes en présence d'espèces peu diffusives et/ou de concentration globale faible, ce qui est observé principalement pour une chimie très fluorée. Au contraire, dans le cas d'épaisseurs critiques élevées, nous sommes en présence d'une concentration globale d'espèces importante et/ou ces dernières sont très diffusives. Etant donné qu'il n'y a pas de corrélation forte entre ces résultats et les cinétiques de gravure de la Figure 4.29, on en déduit que la concentration globale des espèces réactives n'est pas la seule contributrice au niveau de transition entre les deux régimes. De ce fait, on peut conclure que les ratios de gaz et la puissance plasma ont une influence sur la concentration relative ou la nature des espèces réactives ce qui influence la transition de régime de la gravure.

L'étude précédente a montré qu'en plus des concentrations d'espèces réactives dans la phase gazeuse, les propriétés physico-chimiques des sels fluorés influencent aussi la transition entre les deux régimes de gravure. De ce fait, les sels fluorés ont été caractérisés pour les différentes puissances étudiées, avec les mêmes protocoles expérimentaux que ceux utilisés précédemment. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.3.2.2 Caractérisation physico-chimique des sels fluorés

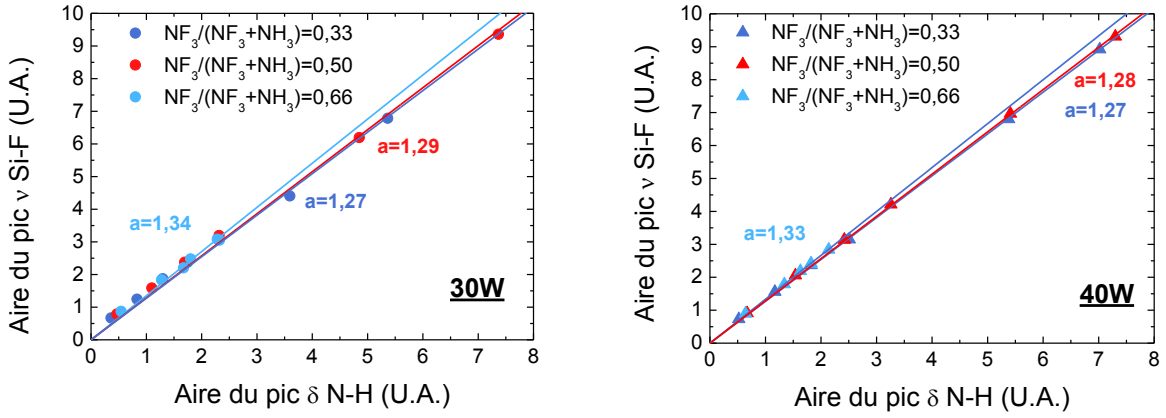
Les Figure 4.31.a et Figure 4.31.b présentent l'évolution de l'épaisseur des sels fluorés, mesurés par ellipsométrie, en fonction de l'épaisseur de SiO_2 gravé et des ratios de gaz, respectivement pour des puissances de 30 et 40W. Comme observé avec une puissance de 50 W, l'épaisseur des sels fluorés augmente linéairement avec l'épaisseur de SiO_2 gravée avec un coefficient directeur moyen obtenu par régression linéaire de 3,3. Ces résultats confirment que les sels fluorés générés occupent toujours un volume similaire plus de trois fois supérieur à celui du SiO_2 gravée quelles que soient les conditions plasma.



a) b)

Figure 4.31 : Evolution de l'épaisseur des sels en fonction de l'épaisseur de SiO_2 gravé pour différents ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ et une puissance de : a) 30 W ; b) 40 W.

Les Figure 4.32.a et Figure 4.32.b présentent l'évolution de l'aire du pic ν Si-F en fonction de l'aire du pic δ N-H pour des ratios de gaz allant de 0,33 à 0,66 avec une puissance de 30 et 40 W. On observe une évolution linéaire, avec des coefficients directeurs très proches de ceux déjà observés pour une puissance de 50 W : entre 1,27 pour les ratios de gaz faibles en fluor (0,33) et 1,34 pour les ratios de gaz les plus riches en fluor (0,66) à 30 et 40 W. Dans le paragraphe IV.3.1.2, la question était de savoir si cette différence de coefficient directeur était significative ou pas pour une puissance de 50 W. Etant donné que les mêmes tendances sont observées pour les puissances plasma plus faibles, cette différence de coefficient directeur semble interprétable. Cela signifie qu'il existe une légère différence de composition des sels fluorés selon les ratios de gaz utilisés. Plus le coefficient directeur a une valeur élevée, plus le rapport de concentration de liaison Si-F/N-H est grand.



a) b)

Figure 4.32 : Evolution de l'aire des pics δ N-H en fonction de l'aire des pic ν Si-F pour différents ratio de gaz (NF_3/NF_3+NH_3) et une puissance de : a) 30 W ; b) 40 W.

Pour plus de précision, les coefficients directeurs extraits des graphiques précédents sont présentés sur la Figure 4.33 en fonction des ratios de gaz et de la puissance plasma.

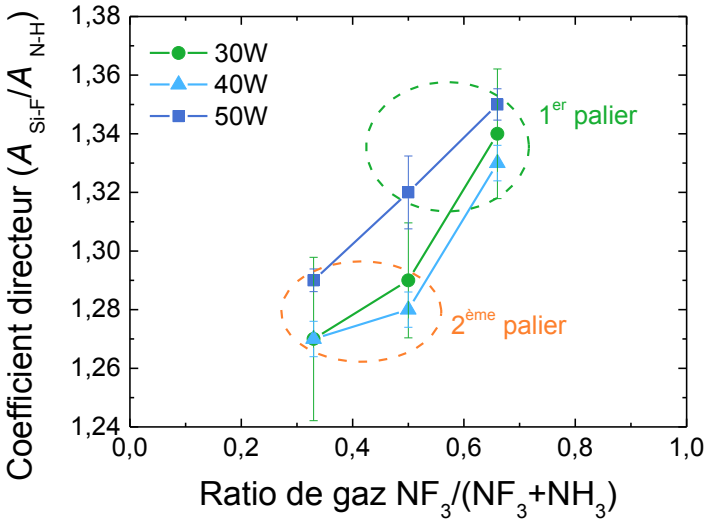


Figure 4.33 : Evolution des coefficients directeur ($A_{Si\text{-}F}/A_{N\text{-}H}$) en fonction du ratio de gaz (NF_3/NF_3+NH_3) et de la puissance plasma.

Les barres d'incertitudes présentent sur ce graphique correspondent à l'erreur type des régressions linéaires. L'erreur type des essais réalisés à 30 W est assez importante tandis que celles des essais réalisés à 40 W et 50 W sont moindres. On discerne une tendance à l'augmentation du coefficient directeur avec l'augmentation du ratio de gaz ainsi qu'une corrélation entre les deux paliers d'E_{crit} (voir Figure 4.30) et le coefficient directeur. Par conséquent, cette différence de composition peut être à l'origine des épaisseurs critiques E_{crit} différentes observées précédemment.
Enfin, les sels fluorés ont été caractérisés par XRD. Comme pour l'étude réalisée à 50 W, les conditions ont été sélectionnées pour obtenir une épaisseur de sels fluorés comparable (entre 40 et 60 nm). Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 4.34.

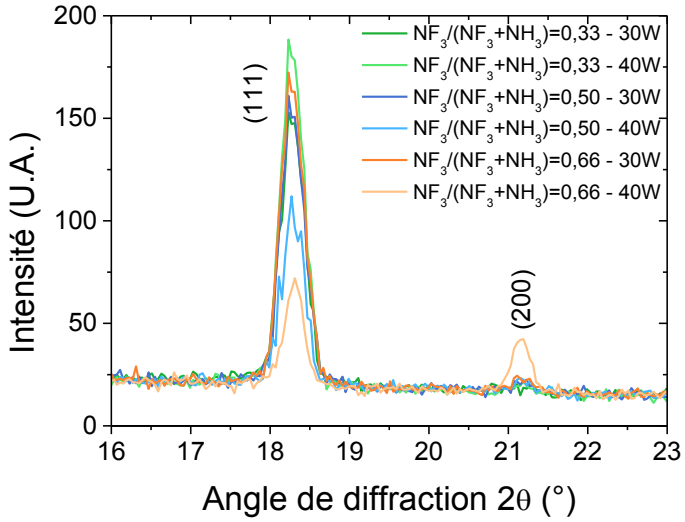


Figure 4.34 : Focus sur les pics (111) et (200) des spectres XRD de sels fluorés obtenus pour différent ratio de gaz (0,33, 0,50 et 0,66) à des puissances de 30 et 40 W.

Les spectres obtenus sont similaires, hormis pour la condition de ratio de gaz de 0,66 à 40 W, qui présente les même caractéristiques que celles observées à 50 W dans le paragraphe IV.2.2.2. Il y a donc, dans ces conditions, un arrangement cristallin proche, qui est différent de tous les autres couples [ratio de gaz/puissance]. Cependant, ce résultat n'est pas totalement corrélé aux différents paliers d'E_{crit} observé.

IV.3.2.3 Bilan

Cette étude a démontré que le couple ratio de gaz / puissance plasma contrôle la cinétique de gravure, en jouant sur les paramètres des régimes de gravure (vitesse de gravure et épaisseur critique). En effet, la vitesse de gravure du premier régime, en fonction du ratio de gaz et de la puissance, suit une évolution parabolique. La vitesse maximale est atteinte pour une concentration d'espèces réactives supposée maximale, ou pour une concentration relative d'espèces réactives qui est optimale par rapport au schéma réactionnel proposé. L'épaisseur critique qui détermine la transition vers le deuxième régime présente deux paliers, selon les conditions plasma. Des transitions à faibles épaisseurs de SiO_2 gravé sont atteintes pour des ratios de gaz riches en fluor, tandis que des transitions à plus fortes épaisseurs de SiO_2 gravé se font pour les ratios de gaz riches en hydrogène.

L'étude des propriétés physico-chimiques des sels fluorés a montré des différences en termes de composition et d'arrangement cristallin pour certaines conditions plasma. On observe notamment des sels plus riches en fluor et une structure différente pour la plupart des ratios de gaz fortement fluorés. Ces deux phénomènes confirment l'influence des ratios de gaz sur les propriétés des sels. D'autres propriétés des sels fluorés (densité et distribution de la taille des grains) qui n'ont pu être mesurée peuvent aussi contribuer aux différentes cinétiques de gravure observées en fonction des conditions.
Dans le paragraphe suivant, l'influence du débit total de gaz réactif sur la cinétique de gravure est étudiée.

IV.3.3 Influence du débit total de gaz réactif

Dans cette étude, seul le débit total de gaz réactif (NF_3+NH_3) a été changé. Afin d'en connaitre l'influence, ce débit total a été baissé de 60% (passant de 195 à 80 $cm^3.min^{-1}$) pour un ratio de gaz (0,50) et une puissance (50 W). La cinétique de gravure obtenue pour des débits de 80 et 195 $cm^3.min^{-1}$est présentée sur la Figure 4.35. La vitesse de gravure du premier régime est de 0,5 $nm.s^{-1}$ et on observe la transition entre les deux régimes de gravure au bout de 30 secondes. L'épaisseur gravée lors de la transition de régime (E_{crit}) est de 12 nm. De plus, l'écart-type de la gravure après E_{crit} reste très faible, contrairement à la gravure réalisée avec un débit total de 195 $cm^3.min^{-1}$. Pour rappel, les raisons de l'augmentation importante de l'écart-type de la gravure sont explicitées dans le paragraphe IV.4.

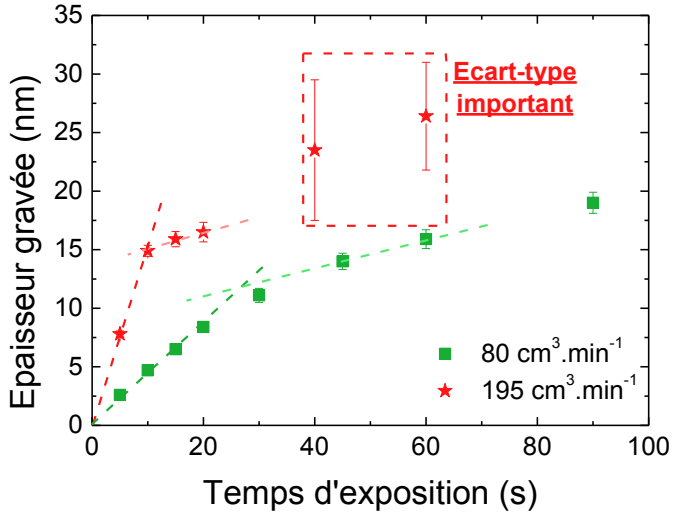


Figure 4.35 : Cinétique de gravure pour un débit total de gaz réactif NF_3+NH_3 de 80 et 195 $cm^3.min^{-1}$ avec un ratio de gaz de 0,50 et une puissance de 50 W.

L'évolution de l'épaisseur gravée du premier régime en fonction du temps pour trois débits totaux de gaz réactifs différents : 80 (-60 %), 195 (standard) et 310 $cm^3.min^{-1}$ (+60 %) sont présentés sur la Figure 4.36.

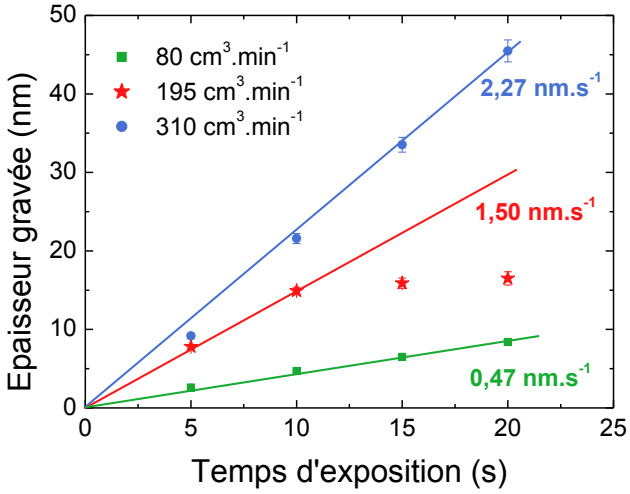


Figure 4.36 : Evolution de l'épaisseur gravée en fonction du temps d'exposition au plasma pour trois débits totaux de gaz réactifs différents.

Ce graphique montre que l'épaisseur gravée est influencée par le débit total de gaz réactif. En effet, l'extraction des vitesses de gravure indique qu'une augmentation de la vitesse de gravure avec l'augmentation du débit total de gaz réactif. Cela peut s'expliquer par le fait que lorsque l'on augmente le débit total de gaz réactif, on augmente intrinsèquement la quantité d'espèces hydrogénées et fluorées introduites dans la cavité plasma. Par conséquent, la concentration d'espèces réactives générées augmente ce qui entraine une vitesse de gravure plus élevée. De plus, aucune transition vers un deuxième régime n'est observée pour le débit de gaz à 310 $cm^3.min^{-1}$, contrairement aux deux autres conditions.

Cela peut aussi être en relation avec la quantité d'espèces réactives générées dans la phase gazeuse. En effet, d'après le modèle de Deal & Grove, le flux d'espèces diffusant à travers une couche pour réagir avec le substrat dépend de la concentration initiale d'espères réactives atteignant la surface de l'échantillon. Si l'on extrapole ces mécanismes à la cinétique de gravure, on se rend compte donc que le ralentissement de la gravure est proportionnel à la concentration des espèces réactives dans le plasma. Hors, la valeur de E_{crit} pour un débit total standard est légèrement supérieure à 15 nm et aucun ralentissement n'est observé pour le débit total de 310 $cm^3.min^{-1}$ dans la gamme de temps d'exposition étudiée. Ce résultat montre que le débit total de gaz réactif NF_3+NH_3 a une influence sur la valeur de gravure critique (et donc de l'épaisseur de sels fluorés critique). Afin d'expliquer ce phénomène, on peut émettre l'hypothèse que le débit total de gaz réactif NF_3+NH_3 influence majoritairement la concentration globale d'espèces réactives générées dans le plasma. Cela concorderait donc avec le fait que le ralentissement de la gravure soit dépendant en partie de la concentration globale d'espèces réactives générés dans le plasma, en plus de l'influence de la nature des espèces réactives et des propriétés physico-chimiques des sels fluorés.

IV.4 Limitations de la gravure dans certaines conditions

IV.4.1 Identification des défauts de surface

Lors de l'étude de l'influence des paramètres du procédé sur la cinétique de gravure, une augmentation importante de l'écart-type de la gravure est observée pour certaines conditions de gravure dont un exemple est présenté dans le paragraphe IV.2.2.1. D'autres conditions ont aussi montré ce phénomène, comme la cinétique de gravure obtenue avec un ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ de 0,66 et une puissance plasma fixée à 30 W, présentée sur la Figure 4.37.

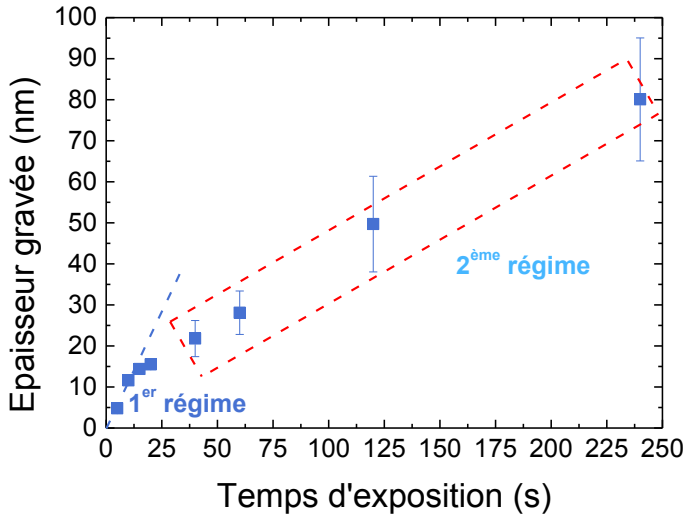


Figure 4.37 : Cinétique de gravure obtenue avec un ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ de 0,66 et une puissance de 30 W.

L'écart-type de la gravure augmente dans le deuxième régime, pour des temps d'exposition supérieurs ou égaux à 40 secondes. La qualité de la modélisation d'un spectre ellipsométrique est exprimée par le « GOF » (pour « *Goodness Of Fit* »), qui correspond à une formule reliant le χ^2 résiduel (c'est-à-dire la différence d'ajustement entre le spectre ellipsométrique expérimental et le spectre théorique modélisé) au facteur de corrélation R^2. Par définition, plus le GOF est proche de 1, meilleur est l'ajustement entre le spectre théorique et le spectre expérimental. L'analyse du « GOF » des mesures ellipsométriques pour des temps d'exposition supérieur à 40 secondes a montré que certains points sur la plaque ont des valeurs de « GOF » dégradées (inférieures à 0,75). Afin d'illustrer ce phénomène, l'évolution du « GOF » des points mesurées sur le substrat en fonction de l'épaisseur du film et du temps d'exposition est présentée sur la Figure 4.38. Le « GOF » standard des points est généralement compris entre 0,75 et 0,9 (soit au-dessus de la ligne verte sur le graphique). Comme on peut le voir, pour des temps de gravures supérieurs ou égaux à 40 secondes, il a une dégradation systématique du « GOF » de certains points mesurés sur le substrat. Ce résultat laisse penser que les forts écart-types observés sont liés à une mauvaise mesure de l'épaisseur du film de SiO_2 résultant après gravure.

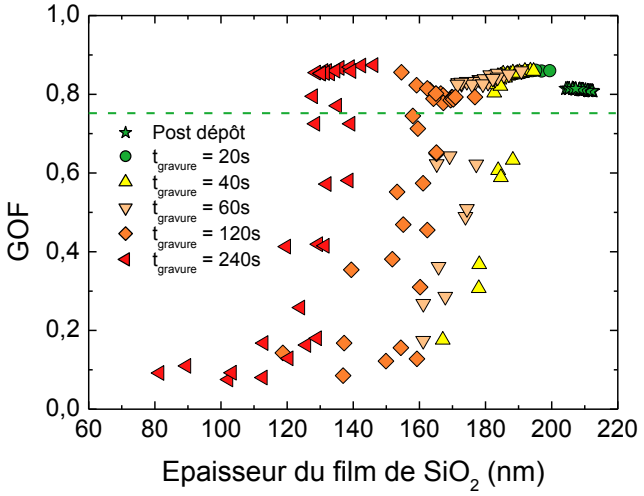


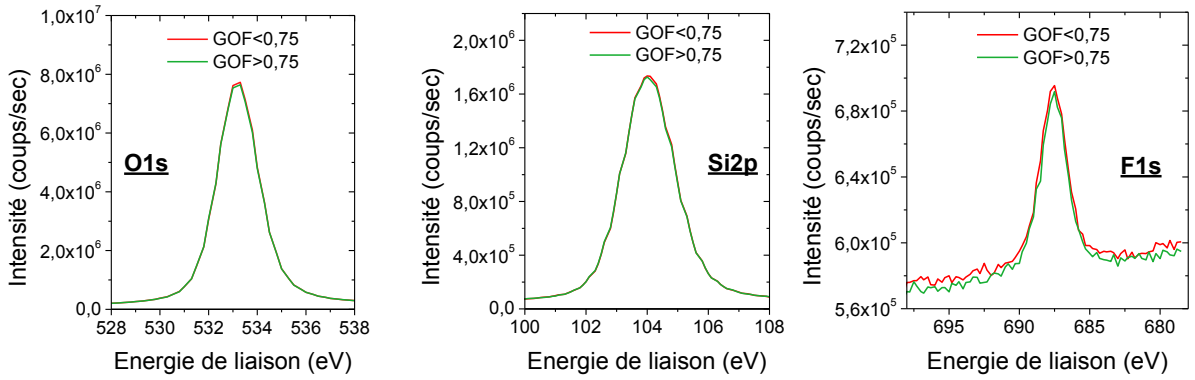
Figure 4.38 : « GOF » des points mesurés par ellipsométrie en fonction de l'épaisseur du film avant et après différents temps d'une gravure avec un ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,66 et une puissance de 30 W.

Le Tableau 4.7 présente le nombre de points ayant un « GOF » dégradé pour différents temps de gravure. Plus le temps de gravure augmente, plus le nombre de points ayant un « GOF » dégradé est important. Il semble donc que le phénomène entrainant la dégradation des « GOF » est accentué par l'augmentation du temps d'exposition.

Tableau 4.7: Nombre de points mesurés avec un « GOF » inférieur à 0,75 pour différents temps de gravure.

Temps de gravure (s)	Points avec un « GOF » < 0,75
20	0
40	6
60	9
120	16
240	17

La première hypothèse formulée pour expliquer cette dégradation de « GOF » est que les sels fluorés n'auraient pas été totalement sublimé. Dans ce cas, d'importants résidus de sels resteraient sur la plaque et rendrait le modèle ellipsométrique de mesure inadapté à la situation. Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses XPS ont été réalisées pour déterminer et comparer la composition de la surface sur un point avec un bon « GOF » et un autre avec un mauvais « GOF ». Les spectres O1s, Si2p et F1s sont présentés sur la Figure 4.39 pour les deux points mesurés. Les concentrations atomiques extraites de ces spectres ne montrent aucune différence significative entre les deux points. La chimie de surface est sensiblement identique ce qui indique que l'hypothèse de résidus de sels fluorés à la surface n'est pas valide.



a) b) c)

Figure 4.39 : Analyse XPS sur des points ayant un bon et un mauvais GOF : a) pic de l'oxygène O1s ; b) pic du silicium Si2p ; c) pic du fluor F1s.

Pour trouver une autre explication à ce phénomène, la plaque a été analysée par microscopie optique afin d'essayer d'observer une modification topographique de la surface qui pourrait expliquer des « GOF » inférieurs à 0,75. Deux images obtenues pour un temps d'exposition de 240 secondes sont présentées sur la Figure 4.40. On observe la présence d'aspérités très marquées à la surface, avec des formes faisant penser à des cristaux. L'analyse chimique de ces défauts par EDX (pour Energie Dispersive à rayon X) montre qu'ils sont uniquement constitués de SiO_2, confirmant ainsi le précédent résultat obtenu par XPS. Afin de déterminer la topographie (concave ou convexe) et les dimensions de ces défauts, une analyse par AFM a été mise en place. La caractérisation de la surface par AFM a été réalisée sur un échantillon avec un temps de gravure de 240 secondes, afin de maximiser le nombre de défauts présents sur la plaque et pouvoir facilement les observer (la surface maximale analysée par AFM étant de 30x30 µm²). Un des résultats obtenus est présenté sur la Figure 4.41.

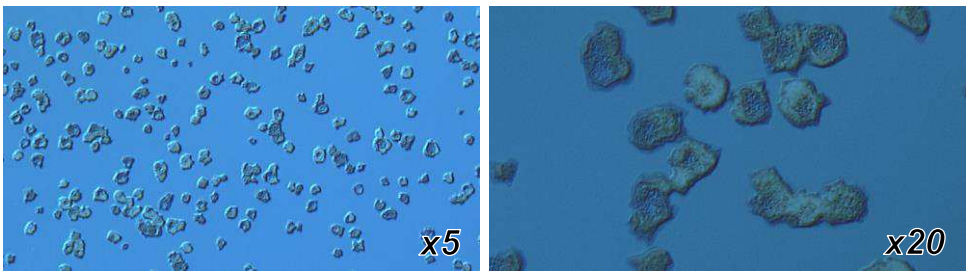


Figure 4.40 : Images obtenues par microscopie optique (grossissement 5x et 20x) de la surface d'un substrat après gravure de 240 secondes dans les conditions suivantes : $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,66 et puissance fixée à 30 W.

Tous les clichés présentent un résultat similaire, avec des défauts de la forme d'une crevasse d'un diamètre compris entre 15 et 20 µm et d'une profondeur maximale comprise entre 50 et 100 nm. Ces défauts semblent avoir une périphérie très profonde (coupe profilométrique bleue des Figure 4.41.a et b) avec un îlot moins profond présent au milieu (coupe profilométrique rouge des Figure 4.41.a et b).

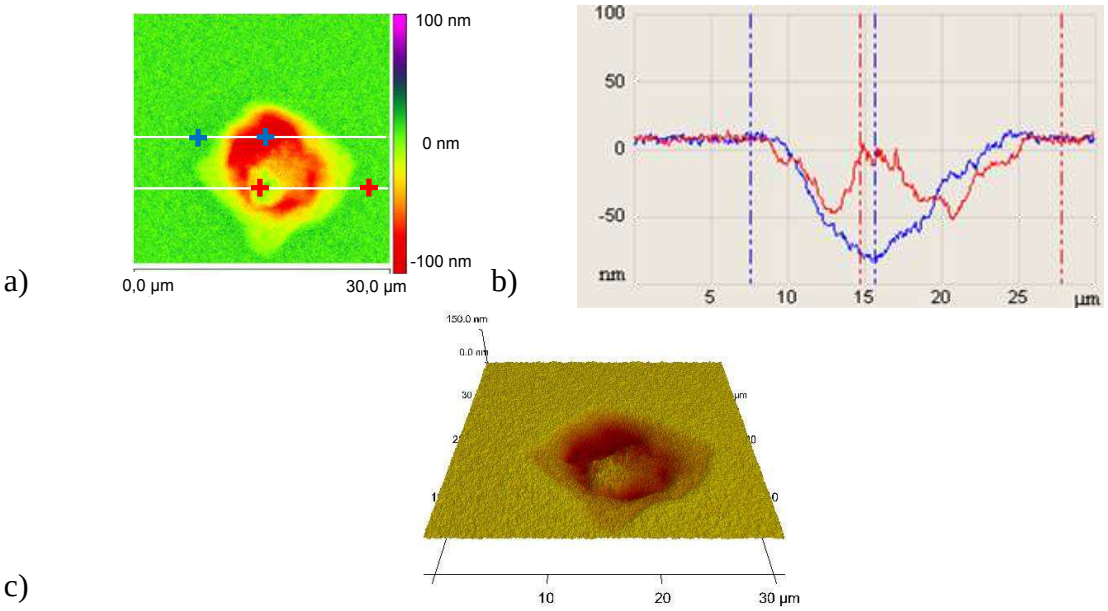


Figure 4.41 : Caractérisation par AFM d'un défaut obtenu lors d'une gravure de 240 secondes dans les conditions suivantes : $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,66 – P=30 W. a) vue du dessus ; b) les deux coupes profilométrique ; c) vue en 3D.

En comparant à la gravure constatée par ellipsométrie sur les points ayant un « GOF » correct, on constate que la profondeur des crevasses est plus de deux fois supérieure à l'épaisseur de SiO_2 gravée. D'autres analyses AFM sur cette plaque ont validé ces mesures (voir annexe C). Afin d'avoir plus d'information à propos de ces défauts, les échantillons ont été caractérisés par profilométrie optique. Cette technique permet d'avoir accès rapidement à la topographie de la surface sur des zones bien plus étendues que celles caractérisées par AFM. On peut notamment analyser la densité de crevasses sur une surface plus importante, avec une information sur leur profondeur. Les gravures réalisées avec des temps d'exposition au plasma inférieurs à 20 secondes présentent des cartographies (surface de 1,8 x 2,4 mm²) comme celle de la Figure 4.42, où aucune crevasse n'est observée et la rugosité RMS est proche de celle observée avant gravure (1,22 nm).

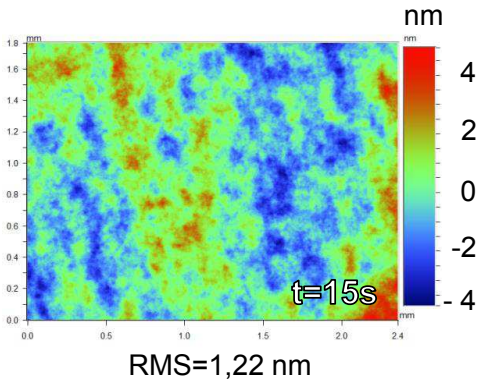


Figure 4.42 : Caractérisation par profilométrie optique de la surface après gravure avec un temps d'exposition au plasma de 15 secondes ($NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,66 – P=30 W).

Les résultats (pour une surface de 176 x 235 µm²) et pour des temps de gravure compris entre 20 et 240 secondes, sont présentés sur la Figure 4.43.

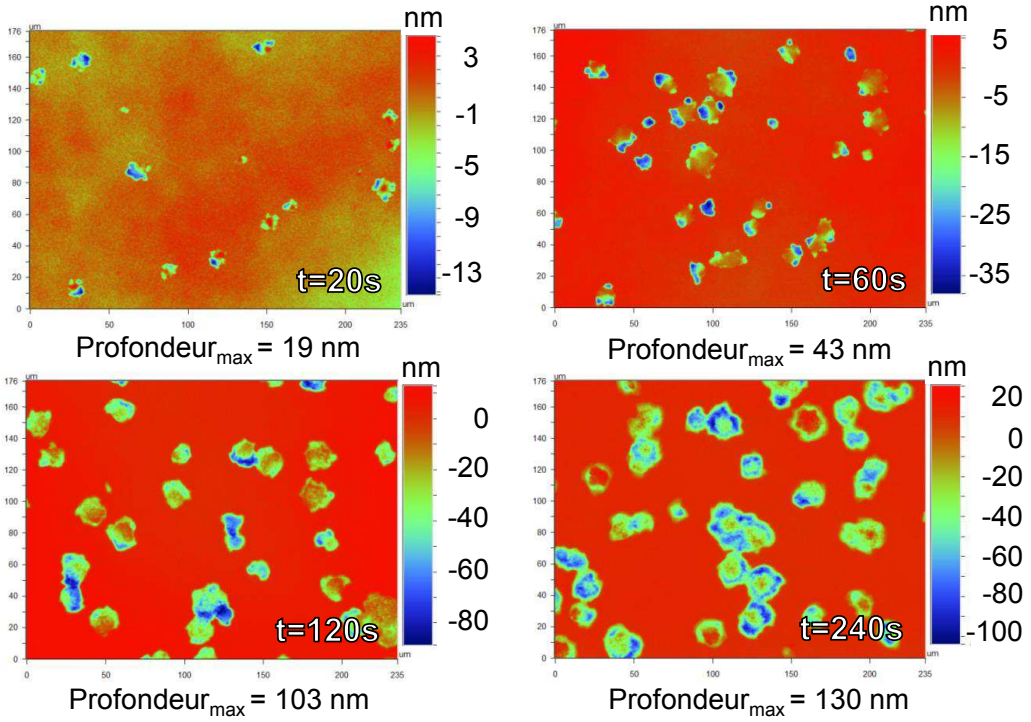


Figure 4.43 : Caractérisation par profilométrie optique de la surface après gravure pour différents temps d'exposition au plasma ($NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,66 – P=30 W).

La présence de crevasse est observée dès 20 secondes de gravure, alors que les mesures réalisées par ellipsométrie n'indiquent pas de problème pour cette condition. On peut supposer que cela est dû à la faible densité (le spot ellipsométrique est de 30x30 µm²) ainsi qu'à la faible profondeur de ces défauts pour ce temps d'exposition. Cela signifie que l'ellipsométrie n'est pas la technique la plus adaptée pour détecter l'apparition de ce problème. Cette technique permet juste de d'identifier le phénomène de crevasse lorsqu'il est déjà bien étendu sur la plaque. On remarque que la densité de crevasse, ainsi que leur profondeur, augmentent avec le temps d'exposition ce qui montre que le phénomène s'amplifie avec le temps d'exposition. Ces résultats sont cohérents avec l'augmentation des points mesurés par ellipsométrie ayant un « GOF » inférieur à 0,75.

IV.4.2 Hypothèses et mécanismes

D'après ces résultats, la formation de crevasses apparait au cours de la croissance des sels fluorés pour des temps d'exposition longs. On peut décrire ce phénomène comme deux modes de gravure distincts ayant lieu simultanément sur la plaque. Le premier mode, correspondant au mécanisme de gravure usuel, est uniforme sur la plaque (2,2 nm de rugosité RMS hors crevasse mesuré par AFM sur l'échantillon à 240 secondes de gravure). Le deuxième mode de gravure, à l'origine des crevasses observées, semble beaucoup plus rapide. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène est basée sur l'empreinte particulière de ces défauts. En effet, les crevasses sont très profondes à leurs extrémités et peu profonde en leur centre. Cela laisse penser que quelque chose protège la zone centrale de la « sur-gravure » ou en atténue l'effet. Comme discuté dans la partie IV.2.4, la gravure est liée à la diffusion des espèces réactives à travers les sels fluorés. Les phénomènes de diffusion présentés dans cette partie possèdent des vitesses de diffusion différentes, proportionnelles à leur coefficient de diffusion D. D'après la

littérature, les coefficients de diffusion D_v à travers un volume (comprenant les diffusions lacunaires et les diffusions interstitielles) sont inférieurs aux coefficients de diffusion aux joints de grains D_g des cristaux, eux même inférieurs aux coefficients de diffusion à la surface Ds. En résumé, on a l'ordre suivant $D_s > D_g > D_v$ [Mehrer2007]. Cela implique que les phénomènes de diffusion aux joints de grain sont favorisés (la forte diffusion à la surface est synonyme de mobilité à la surface et les espèces vont se mouvoir jusqu'aux sites où elles peuvent facilement diffuser à travers la couche: les joints de grain des cristaux). Si, dans les conditions où se forment des crevasses, il y a aussi agglomération de sels fluorés sous la forme de cristaux de taille importante, on peut imaginer que de par leur imposante structure, la diffusion est limitée en leur centre, augmentant ainsi la concentration locale d'espèces réactives à leur joints de grain et entrainant une sur-gravure à cet endroit. Un schéma résumant ces hypothèses est présenté sur la Figure 4.44.

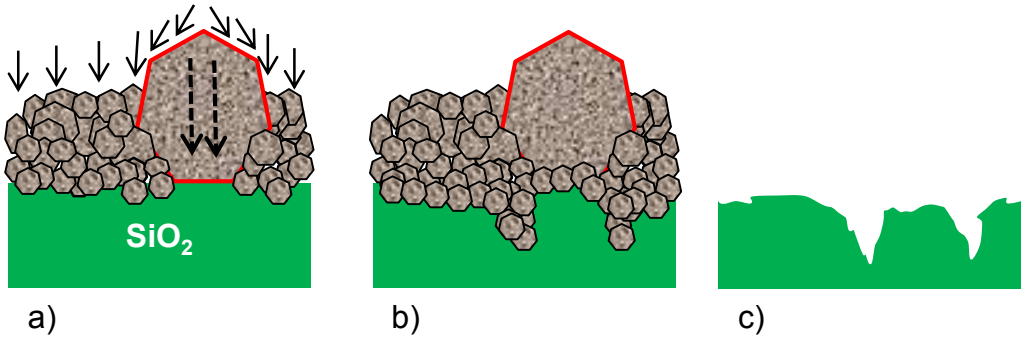


Figure 4.44 : Schéma représentant la formation de crevasse : a) diffusion des espèces réactives majoritairement aux joints de grain du gros sel ; b) conséquence au niveau de la formation des sels fluorés ; c) Présence de crevasse après sublimation des sels fluorés.

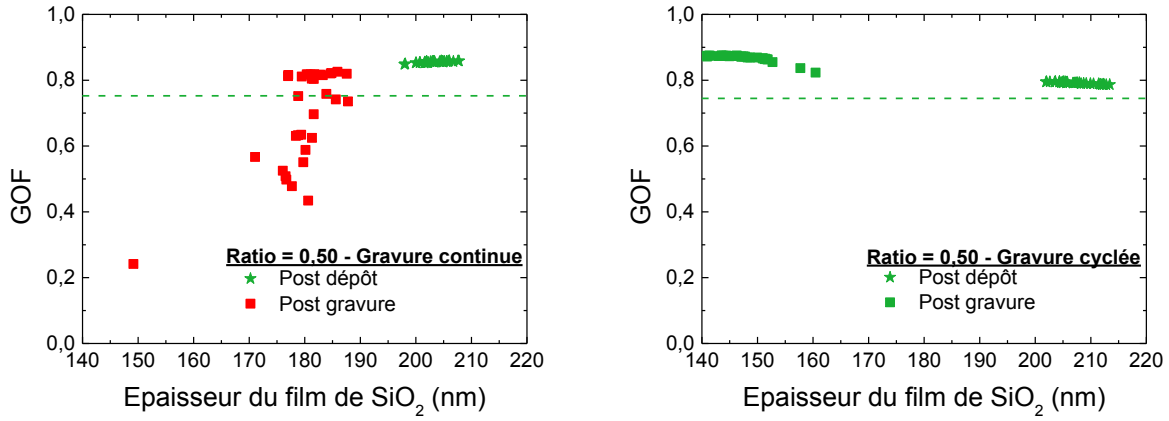
IV.4.3 Influence des cycles sur le phénomène de formation de crevasse

L'analyse des « GOF » pour toutes les conditions étudiées a été réalisée afin d'identifier les conditions générant un « GOF » inférieur à 0,75. Le Tableau 4.8 présente les épaisseurs gravées et les temps d'exposition associés, en fonction du ratio de gaz et de la puissance, jusqu'auxquelles les « GOF » restent supérieurs à 0,75.

Tableau 4.8: Epaisseur gravée et temps d'exposition associé (entre parenthèse) jusqu'auxquelles aucune dégradation de GOF n'est observée. Au delà de ces valeurs, une baisse du « GOF » est observée. Pour les cases oranges, seuls quelques points ont un « GOF » inférieur à 0,75 et pour les cases rouges, de nombreux points sont en dessous des 0,75.

Ratio de gaz	30 W	40 W	50 W
0,25	-	-	
0,33	30,0 nm (40 s)	62,8 nm (60 s)	82,6 nm (60 s)
0,40	-	-	61,3 nm (40 s)
0,55	40,2 nm (40 s)	53,6 nm (40 s)	23,5 nm (40 s)
0,60	-	-	30,0 nm (120s)
0,66	15,5 nm (20 s)	20,6 nm (60 s)	

Hormis pour les cases vertes, ou aucune dégradation n'a été observée, on considère qu'il y a une dégradation de la gravure au-delà des valeurs indiquées. Cette dégradation peut être très légère (cases orange) ou importante (cases rouge). D'après le tableau, il n'existe que peu de conditions pour lesquelles il n'y a pas de dégradation de « GOF ». L'apparition de crevasse n'est **jamais observée avant l'épaisseur critique.** La densité et l'épaisseur gravée à partir de laquelle le phénomène est observé sont très variables selon les conditions plasmas.
Il convient de replacer ce phénomène de formation de défauts dans le contexte du procédé L-E-G. Etant donné la largeur des plus petites STI des nœuds technologiques avancés (54 nm pour le CMOS 28 nm et 42 nm pour le CMOS 14 nm), il est peu probable que la gravure dépasse les 20 ou 25 nm, afin de ne pas graver tout le liner. Cependant, la situation risque d'être problématique s'il s'avère nécessaire de graver une épaisseur d'oxyde importante dans une condition formant des crevasses rapidement. En supposant que les crevasses apparaissent dans le deuxième régime de gravure, il est possible de s'affranchir de ce problème en réalisant l'enchainement de cycles [exposition au plasma + sublimation des sels fluorés]. Le « GOF » des points mesurés pour un ratio de gaz 0,50 à 50 W a été analysé après dépôt et après gravure pour un temps d'exposition de 40 secondes (épaisseur gravée supérieure à E_{crit}) et de 4x10 secondes (épaisseur gravée par cycle inférieure à E_{crit}). Comme on peut le constater, le « GOF » est dégradé pour de nombreux points après la gravure continue (Figure 4.45.a), contrairement aux « GOF » des points après une gravure réalisée en plusieurs cycles (Figure 4.45.b). Ce résultat indique qu'il n'y a donc pas de formation de crevasse lors d'une gravure avec cycles pour des temps d'exposition restant dans le premier régime. Ce résultat confirme que la formation de crevasse est liée au deuxième régime de gravure, et qu'il est possible d'obtenir une épaisseur gravée importante sans crevasse, quelles que soient les conditions, en réalisant une gravure par cycle. Il conviendra donc d'étudier l'influence des cycles de gravure dans le chapitre V.



a) b)

Figure 4.45 : Evolution du GOF du film avant et après gravure pour un ratio de gaz de 0,50, une puissance de 50 W et un temps d'exposition au plasma de 40 secondes lors d'une gravure : a) continue ; b) par cycle (4x10 secondes).

IV.5 Proposition d'un modèle de gravure

La gravure se déroule en trois phases. Dans la première, les espèces réactives sont formées dans le plasma après dissociation des gaz réactifs. Les espèces réactives réagissent ensuite avec le SiO_2 pour former une couche de sels fluorés. Cette couche de sel fluoré est un produit de la gravure du SiO_2 et est sublimée lors de la montée en température du substrat. Les étapes de génération d'espèces réactives et de formation des sels fluorés ainsi que la cinétique de gravure sont présentés dans les paragraphes suivant.

a) Génération des espèces réactives dans la phase gazeuse :

Dans la cavité du plasma délocalisé, les gaz réactifs introduits se dissocient par impact électronique, comme présenté ci-dessous.

- $NF_3 + e^- \rightarrow NF_{3-x} + xF + e^-$ (avec x=[1;3])
- $NH_3 + e^- \rightarrow NH_{3-x} + xH + e^-$ (avec x=[1;3])

Ensuite, les espèces dissociées se recombinent dans la phase gazeuse. Des exemples de recombinaison possibles dans la phase gazeuse sont présentés ci-dessous.

- $H + F \rightarrow HF$
- $NH_3 + HF \rightarrow NH_4F$
- $NH_4F + HF \rightarrow NH_4HF_2$

b) Formation des sels fluorés :

Les espèces réactivent diffusent dans la phase gazeuse jusqu'au film de SiO_2, avec lequel elles réagissent pour former des sels fluorés de types $(NH_4)_2SiF_6$. Une des réactions chimiques possibles pour la formation des sels fluorés est :

- $SiO_2 + 4\ HF + 2\ NH_4F \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 2\ H_2O$

A partir de cette équation de réaction, on déduit que la consommation du SiO_2 entraine la formation de la couche de sels fluorés. Ainsi, l'épaisseur des sels fluorés est totalement corrélée à l'épaisseur de SiO_2 consommée, avec un volume des sels plus de trois fois supérieur à celui du SiO_2 gravé, preuve d'un encombrement stérique important de ce composé.

La réaction permettant la formation des sels fluorés s'effectue à l'interface entre ces derniers et le film de SiO_2 : c'est le front de réaction. Ainsi, la couche se forme au niveau du front de réaction, qui descend progressivement avec la baisse de l'épaisseur de SiO_2 tandis que l'épaisseur de sels fluorés augmente constamment. Pour que la gravure continue alors que le film de SiO_2 est recouvert de la couche de sels fluorés, les espèces réactives diffusent à travers cette couche de sel fluoré, dont l'épaisseur augmente constamment, jusqu'au front de réaction où elles peuvent, à leur tour, participer à la formation de sels fluorés. De par leur dimension imposante à la surface, on peut supposer que les sels fluorés s'agglomèrent progressivement au fur et à mesure que la gravure progresse. Un schéma présentant la formation de ces sels est présenté sur la Figure 4.46.

Dans certaines conditions plasma, la rugosité de surface après sublimation des sels fluorés augmente fortement, avec des apparitions de crevasse (des gravures plus profondes que la ligne de base à l'échelle du substrat). L'hypothèse proposée pour expliquer cette formation de

crevasse s'appuie sur l'agglomération des sels fluorés en très gros grains pour des temps d'exposition long. Ces très gros grains privilégient la diffusion d'espèces réactives aux niveaux de leurs joints de grain, entrainant des accumulations d'espèces réactives en ces points. Ainsi, après diffusion, les espèces réactives entrainent des sur-gravures locales au niveau des joints de grain, et donc la formation de crevasse.

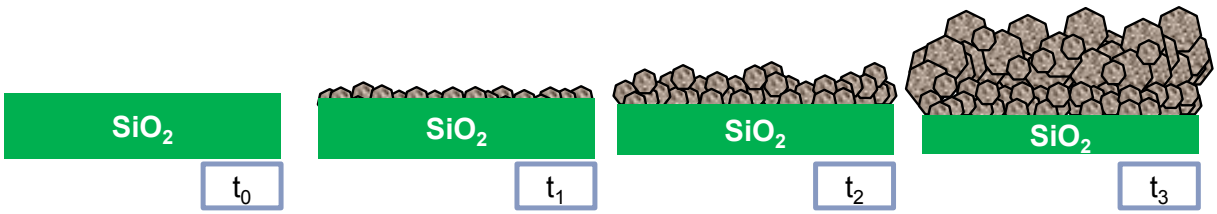


Figure 4.46 : Représentation schématique de l'évolution de la couche de sels fluorés avec le temps d'exposition au plasma.

c) Cinétique de gravure:

La cinétique de gravure (et donc de formation des sels fluorés) est composée de deux régimes distincts. Le premier régime de gravure est linéaire et l'apport en espèces réactives au niveau du front de réaction n'est pas impacté par leur diffusion à travers les sels fluorés. Puis, à partir d'une épaisseur gravée critique E_{crit} (pour un temps d'exposition critique t_{crit}), les phénomènes de diffusion réduisent significativement la concentration d'espèces réactives présentes au niveau du front de réaction. Alors, un ralentissement progressif de la vitesse de gravure est observé.

La vitesse de gravure du premier régime est contrôlée par la nature et la concentration globale et relative (c'est-à-dire le ratio entre les différentes espèces) des espèces réactives participant à la réaction. Le ratio de gaz réactif, leur débit ainsi que la puissance plasma permettent de contrôler la physico-chimie du plasma et, par conséquent, les espèces réactives.

Selon les conditions plasma, la nature et les concentrations d'espèces réactives ainsi que les propriétés de la couche de sels fluorés sont différentes. De ce fait, la transition entre les deux régimes s'effectue à des épaisseurs gravées critiques très variables selon les ratios de gaz, leur débit ou la puissance plasma utilisée.

Les conditions plasma contrôlent la nature et les concentrations d'espèces réactives générées. Ces concentrations d'espèces réactives influencent les propriétés physico-chimiques de la couche de sels fluorés formée et les vitesses de réaction au niveau du front de gravure. La diffusion des espèces réactives à travers la couche de sels fluorés dépend des concentrations d'espèces réactives et des propriétés physico-chimiques des sels fluorés. Par conséquent, la cinétique de gravure (et donc de formation des sels fluorés) est contrôlée par la concentration globale et la nature (concentrations relatives) des espèces réactives.

Chapitre V - Développement et intégration du procédé de gravure Siconi

Ce chapitre porte sur l'étude du changement de pente induit par le procédé de gravure et son influence sur la qualité du remplissage des STI. Dans un premier temps, le développement de la gravure sur des plaques avec motifs de la technologie CMOS 28 nm est présenté. Ensuite, l'étude du changement de pente en fonction des conditions plasma est détaillée. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, le développement et l'intégration du procédé de remplissage L E-G est présentée pour le nœud technologique CMOS 14 nm de STMicroelectronics.

V.1 Effet des plaques avec motifs sur le procédé de gravure Siconi

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de la topographie des plaques avec motifs sur la gravure de l'oxyde SACVD TEOS/O_3 en fonction des conditions de gravure. Dans ce but, plusieurs conditions plasma ont été sélectionnées : trois ratios de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ et trois puissances plasma différentes, faisant un total de neuf essais. Ces conditions sont présentées plus en détail dans le Tableau 5.1. Les autres paramètres (débits, température et pression) sont les même que ceux décrits dans le Chapitre IV. A partir de ces conditions plasma, deux épaisseurs de gravure sont choisies sur pleine plaque : 10 nm, où toutes les conditions plasma étudiées sont dans le premier régime de gravure, et 20 nm, où plusieurs conditions plasma sont dans le deuxième régime de gravure (voir Chapitre IV). Enfin, les épaisseurs gravées sont réalisées en un ou plusieurs cycles de gravure (pour rappel, un cycle de gravure correspond à une exposition au plasma suivi de la sublimation des sels fluorés) : 1x10 nm et 2x5 nm pour la gravure de 10 nm ; et 1x20 nm, 2x10 nm et 4x5 nm pour la gravure de 20 nm.

Tableau 5.1 : Les différents ratios de gaz et puissances plasma étudiées dans cette étude.

$NF_3/(NF_3+NH_3)$	Puissance plasma (W)
0,33	30
0,50	40
0,66	50

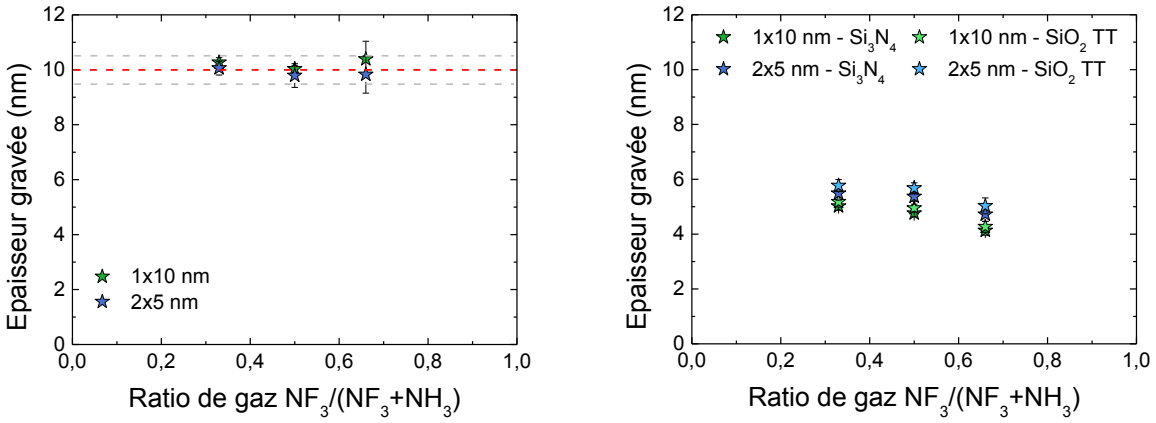
V.1.1 Méthodologie

Le développement de chaque procédé de gravure a d'abord été réalisé sur pleine plaque. Un film d'oxyde SACVD TEOS/O_3 de 40 nm est déposé sur la plaque puis mesuré par ellipsométrie. Ensuite, la plaque est gravée avec le procédé Siconi et l'épaisseur du film est à nouveau mesurée. La soustraction entre les deux épaisseurs mesurées permet de remonter à l'épaisseur gravée par le procédé. Si l'épaisseur gravée est proche de la gravure visée (± 5%), le procédé est conservé. Sinon, le temps d'exposition est ajusté et le procédé de gravure est à nouveau qualifié jusqu'à atteindre l'épaisseur de gravure désirée. Sur plaque avec motifs, le liner de 40 nm est déposé sur la plaque et son épaisseur est mesurée par ellipsométrie dans des

zones larges (100x52 µm²) correspondant au masque dur de nitrure (zones « Si_3N_4 ») et au fond des STI (zone « SiO_2 TT »), comme décrit dans le Chapitre III. Ensuite, le procédé de gravure développé au préalable sur pleine plaque est appliqué. Enfin, l'épaisseur du liner après gravure est mesurée pour les deux zones par ellipsométrie et on calcule l'épaisseur gravée.
La comparaison entre les résultats de gravure obtenus sur pleine plaque et sur plaque avec motifs de la technologie CMOS 28 nm est présentée dans le paragraphe suivant.

V.1.2 Comparaison de l'épaisseur gravée

Les épaisseurs gravées sur pleine plaque et sur plaque avec motifs pour une gravure visée de 10 nm sont respectivement présentées sur la Figure 5.1.a et la Figure 5.1.b. On constate que les épaisseurs gravées moyennes sont comprises entre 4 et 6 nm sur plaque avec motifs tandis qu'elles sont proches de la gravure visée (10,0 ± 0,5 nm) sur pleine plaque. Ce résultat montre une diminution significative de l'épaisseur gravée sur les plaques avec motifs, quelles que soient les conditions plasma et cycles de gravure. Les écarts d'épaisseur gravée moyenne entre les zones larges « SiO_2 TT » et les zones larges « Si_3N_4 » ne sont pas significatifs car ils sont compris dans la déviation standard de la gravure. Par souci de clarté, seules les épaisseurs gravées mesurées dans les zones larges « Si_3N_4 » seront présentées par la suite.
La diminution de l'épaisseur gravée sur plaque avec motifs est attribuée à un effet de charge global de la gravure. Pour rappel, l'effet de charge global (aussi appelée *L* pour *Loading*) provient du fait que la surface déployée d'une plaque avec motifs est plus grande que la surface d'une pleine plaque. Ainsi, la surface de matériau avec laquelle peuvent réagir les espèces réactives issues du plasma est beaucoup plus importante, ce qui induit une diminution de leur concentration surfacique. Cet effet de charge global entraine une baisse de l'épaisseur de SiO_2 gravée par rapport aux pleines plaques.



a) b)

Figure 5.1 : a) Epaisseur gravée sur pleine plaque en fonction du ratio de gaz pour des gravures de 1x10 nm et 2x5 nm et une puissance de 50 W ; b) Epaisseur gravée sur plaque avec motifs pour les même gravures.

L'effet de charge global est donné par la formule ci-dessous :

$$\boldsymbol{L} = \left(1 - \frac{E_{pm}}{E_{pp}}\right) \times 100$$

Où E_{pm} est l'épaisseur gravée sur plaque avec motifs et E_{pp} l'épaisseur gravée pour le même procédé sur pleine plaque.
L'effet de charge global (dans les zones larges « Si_3N_4 ») en fonction du ratio de gaz et des cycles de gravure est présentée sur la Figure 5.2. Pour les ratios de gaz 0,33 et 0,50, l'effet de charge global est de l'ordre de 40% pour une gravure de 2x5 m tandis qu'elle est de 50 % pour une gravure de 1x10 nm. Pour le ratio de gaz 0,66, l'effet de charge est 10 % plus élevé, avec des valeurs de 50 et 60 %, pour des gravures respectives de 2x5 nm et 1x10 nm. Ces résultats suggèrent qu'outre la topographie des plaques, des mécanismes additionnels modifient l'effet de charge (qui sera qualifié d'effet de charge apparent par la suite) du procédé de gravure Siconi. Ainsi, une augmentation de l'effet de charge apparent est observée avec la diminution de l'épaisseur gravée par cycle ainsi que pour les ratios de gaz très fluorés (0,66).

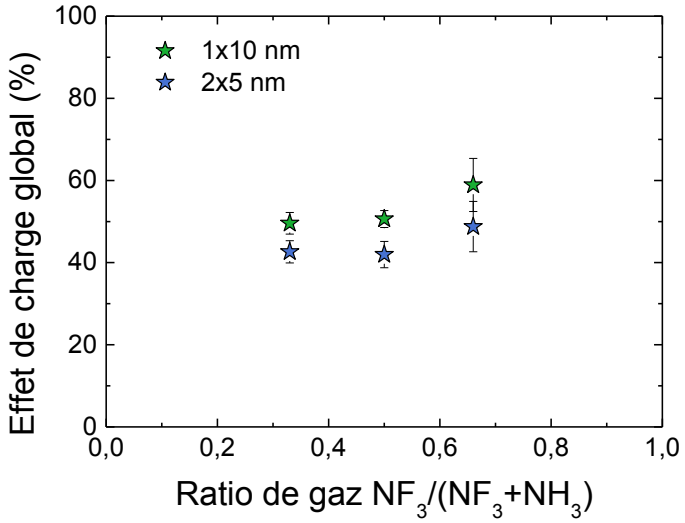


Figure 5.2 : Effet de charge global pour différents ratio de gaz et des cycles de gravure de 1x10 nm et 2x5 nm, avec une puissance plasma de 50 W.

Les épaisseurs gravées sur pleine plaque et sur plaque avec motifs pour une gravure visée de 20 nm sont respectivement présentées la Figure 5.3.a et la Figure 5.3.b. Ces résultats montrent une baisse significative de la gravure sur plaque avec motifs quelles que soient les conditions, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour la gravure de 10 nm. En effet, on constate que les épaisseurs gravées moyennes sont comprises entre 8 et 12 nm sur plaque avec motifs tandis qu'elles sont proches de la gravure visée (20,0 ± 1,0 nm) sur pleine plaque. Cependant, pour une gravure de 1x20 nm réalisée avec un ratio de gaz de 0,50, l'épaisseur gravée est de l'ordre de 16 nm ce qui est beaucoup plus élevée que pour les autres gravures et peu cohérent avec les précédents résultats. Ce phénomène n'est pas lié à l'effet de charge global mais est relatif à la cinétique de gravure. Les mécanismes expliquant ce résultat seront discutés ultérieurement dans le paragraphe.

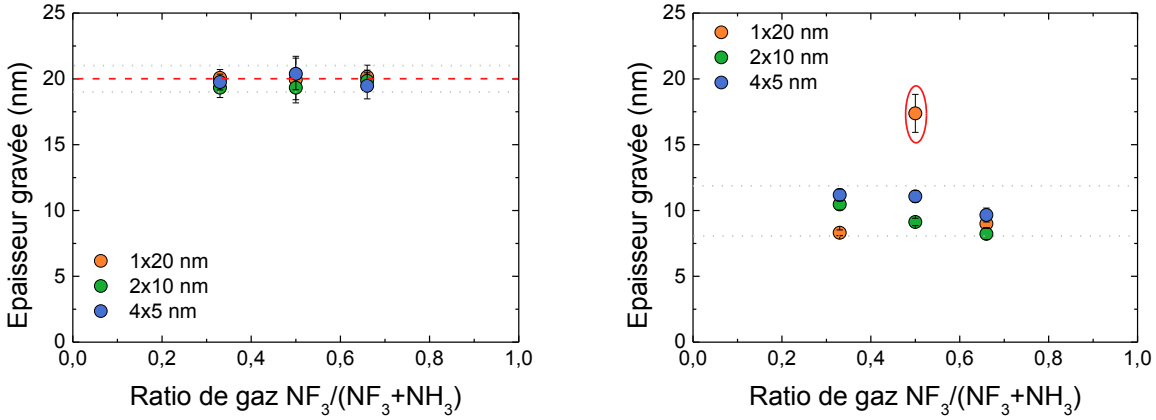


Figure 5.3 : a) Epaisseur gravée sur pleine plaque pour des gravures de 1x20 nm, 2x10 nm et 4x5 nm en fonction du ratio de gaz et pour une puissance de 50 W ; b) Epaisseur gravée sur plaque avec motifs pour les même gravures.

L'effet de charge apparent de la gravure en fonction du ratio de gaz pour les cycles de 5 et de 10 nm est respectivement présenté sur la Figure 5.4.a et la Figure 5.4.b. Tout d'abord, on remarque que l'effet de charge apparent augmente avec le ratio de gaz quels que soient les cycles de gravure. Il a été montré dans le chapitre IV que les conditions plasma influencent les concentrations et la nature des espèces réactives dans la phase gazeuse. Ce type de changement peut avoir des répercussions sur l'effet de charge apparent du procédé [Mohammadi2012]. De plus, les effets de charge sont plus importants pour les cycles de gravure de 10 nm (entre 50 et 60%) que pour ceux de 5 nm (entre 40 et 50%). Ce résultat met clairement en évidence que l'effet de charge apparent est influencé par l'épaisseur gravée durant chaque cycle.

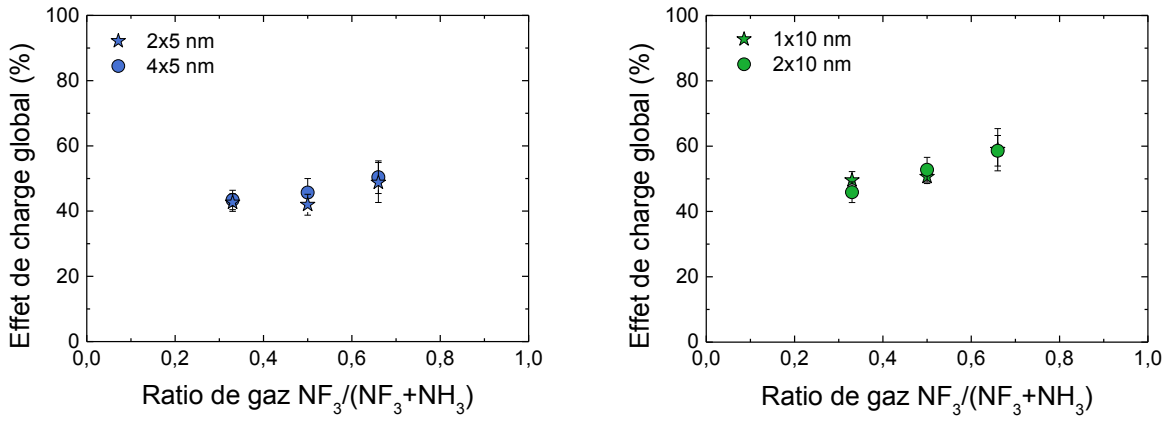
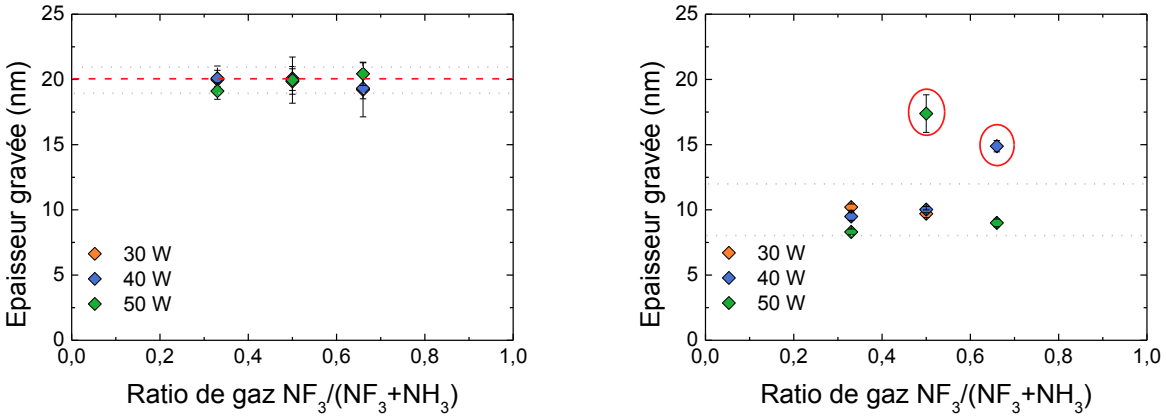


Figure 5.4 : Effet de charge apparent de la gravure en fonction du ratio de gaz avec une puissance plasma de 50 W et des cycles de gravure de : a) 5 nm ; b) 10 nm.

Enfin, si l'on compare les résultats d'effet de charge pour des cycles de 5 nm (2x5 et 4x5 nm), on observe des comportements très similaires entre les deux gravures. Il en est de même pour l'effet de charge des cycles de 10 nm (1x10 et 2x10 nm). On considère que la couche de sels fluorés est deux fois plus épaisse pour un cycle de 10 nm que pour un cycle de 5 nm. La

différence d'épaisseur de sels fluorés générée par cycle pourrait être à l'origine de leur influence sur l'effet de charge apparent. En effet, plus l'épaisseur de sels fluorés formée à chaque exposition plasma est importante, plus la couche va recouvrir les différents motifs. Cela entraine une modification de la topographie de surface du substrat ce qui peut expliquer la différence d'effet de charge observé.

Revenons sur le point de gravure hors tendance observé sur la Figure 5.3.b. La différence entre cette condition plasma et les autres est que l'épaisseur de transition entre les deux régimes (E_{crit}) est plus faible que pour les autres ratios. De ce fait, le temps d'exposition nécessaire pour atteindre 20 nm de gravure sur pleine plaque est trois fois supérieur à celui pour atteindre E_{crit} (31 secondes contre un t_{crit} de 10 secondes). On peut émettre l'hypothèse que la « sur-gravure » observée soit liée à cette différence. Afin d'étayer cette proposition, les résultats de gravure 1x20 nm pour différents ratios de gaz et des puissances plasma de 30 et 40 W sont présentés sur les Figure 5.5.a (sur pleine plaque) et Figure 5.5.b (sur plaque avec motifs). Pour rappel, à ces puissances, le ratio de gaz 0,66 à 30 et 40 W présente une transition de régime inférieure à l'épaisseur de gravure visée (E_{crit} = 15 nm). Ces deux conditions présentent une « sur-gravure » tandis que les autres conditions plasma, possédant des E_{crit} supérieures à 20 nm, ont toutes des épaisseurs gravées de l'ordre de 10 nm.



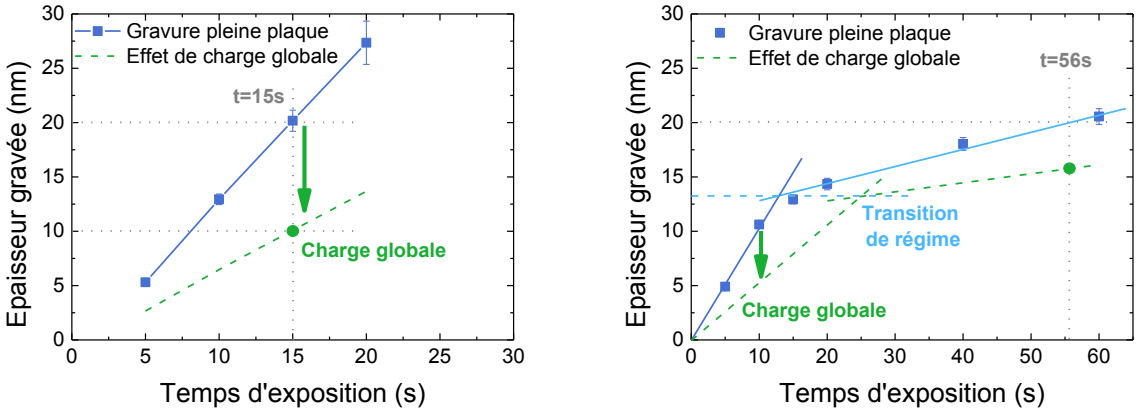
a) b)

Figure 5.5 : a) Epaisseur gravée sur pleine plaque pour des gravures de 1x20 nm, 2x10 nm et 4x5 nm en fonction du ratio de gaz et de la puissance plasma ; b) Epaisseur gravée sur plaque avec motifs pour les même gravures.

Afin d'expliquer le phénomène de « sur-gravure » pour les conditions plasma ayant une valeur E_{crit} faible (15 nm), il est nécessaire de les comparer aux cinétiques de gravure présentant un effet de charge global « standard » (soit compris entre 50 et 60 %). Un exemple de cinétique de gravure linéaire (ratio de gaz de 0,50 à 40 W), ainsi que sa courbe de gravure théorique sur plaque avec motif (50% plus lente par effet de charge), est présentée sur la Figure 5.6.a. Pour un temps d'exposition de 15 secondes, on obtient une gravure de 10 nm, soit une valeur similaire à celle mesurée sur plaque avec motif.

A présent, considérons la cinétique de gravure d'une condition plasma conduisant à une « sur-gravure » sur plaque avec motifs, comme par exemple le ratio de gaz de 0,66 avec une puissance de 40 W (Figure 5.6.b). Comme énoncé précédemment, la gravure visée se situe bien après la transition entre les deux régimes. En considérant que l'effet de charge

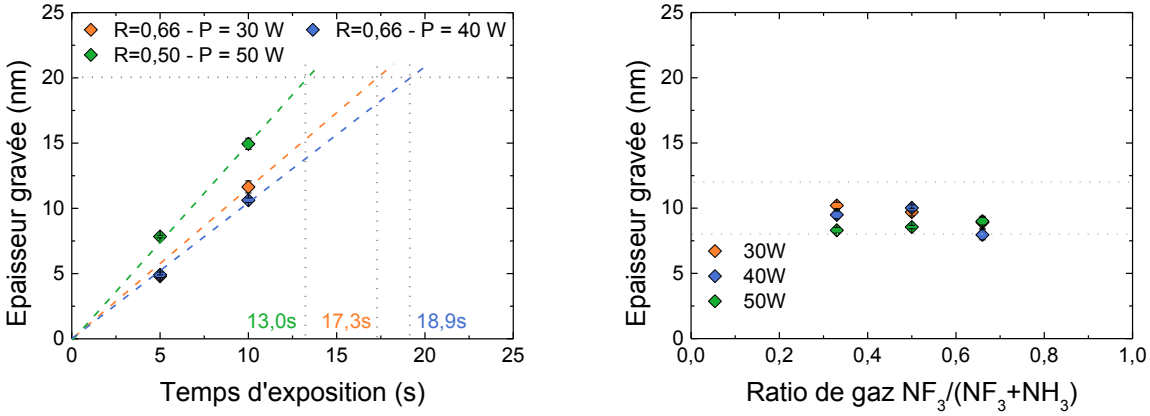
« standard » s'applique aux deux régimes, on obtient la cinétique de gravure théorique sur plaque avec motifs, représentée par les droites vertes sur le graphique. Ainsi, la transition de régime est atteinte pour un temps critique deux fois plus long et la vitesse de gravure du deuxième régime est deux fois plus lente. Ceci conduit à une épaisseur gravée théorique de l'ordre de 15,5 nm, correspondant à la valeur mesurée sur plaque avec motifs (Figure 5.5.b). Ce résultat démontre que la « sur-gravure » observée est la conséquence du couplage entre l'effet de charge global du procédé de gravure et la transition entre les deux régimes. Par conséquent, l'épaisseur gravée sur plaque avec motifs dépend bien de l'effet de charge global et des mécanismes additionnels (chimie de la phase gazeuse et recouvrement du substrat par les sels fluorés).



a) b)

Figure 5.6 : Cinétique de gravure mesurée sur pleine plaque et supposée sur plaque avec motifs pour : a) un temps d'exposition situé dans le 1er régime (ratio de gaz de 0,50 et une puissance de 40 W) ; b) un temps d'exposition situé dans le 2ème régime (ratio de gaz de 0,66 et une puissance de 40 W).

Les différences d'épaisseurs gravées entre les conditions de gravure linéaires et non-linéaires vont rendre leur comparaison compliquée. De ce fait, de nouveaux essais de gravure ont été réalisés pour les conditions présentant une « sur-gravure », avec pour objectif d'atteindre une épaisseur gravée proche de 10 nm sur plaque avec motifs. La transition entre les deux régimes de gravure s'opère après 10 nm de gravure (Ecrit=15 nm). De ce fait, on peut supposer que le prolongement du régime linéaire jusqu'à 20 nm devrait permettre d'obtenir une épaisseur gravée de 10 nm sur les plaques avec motifs grâce à l'effet de charge global. L'extrapolation du premier régime jusqu'à 20 nm d'épaisseur gravée, pour les trois conditions de gravure non-linaires, ainsi que l'extraction du temps d'exposition associé pour la gravure sont présentés sur la Figure 5.7.a. Les épaisseurs gravées obtenues sur les plaques avec motifs pour ces temps d'exposition sont présentées sur la Figure 5.7.b. Ces épaisseurs, comprises entre 8 et 10 nm, sont conformes aux attentes. Ce résultat confirme les mécanismes de gravure proposés. En conclusion, il est nécessaire de prendre en compte la cinétique de gravure ainsi que les effets de charge pour obtenir des épaisseurs gravées équivalentes sur plaque avec motifs.



a) b)

Figure 5.7 : a) Extrapolation du régime linéaire jusqu'à 20 nm pour des conditions de gravure à faible E_{crit} ; b) Epaisseurs gravées sur plaque avec motifs pour toutes les conditions plasma, après ajustements du temps d'exposition des conditions de gravure non-linéaire.

V.1.3 Conclusions

Dans cette partie, l'épaisseur gravée sur pleine plaque a été comparée à l'épaisseur gravée sur plaque avec motifs en fonction des conditions plasma et des cycles de gravure. Cette étude a montré une diminution significative de l'épaisseur gravée sur les plaques avec motifs, quelles que soient les conditions de gravure. Ce résultat est attribué à un effet de charge global du procédé de gravure Siconi. Cet effet décrit la diminution de la concentration surfacique des espèces réactives induite par la surface déployée plus grande des plaques avec motifs. Or, des différences d'effet de charge sont observées selon le nombre de cycle de gravure et les conditions plasma, suggérant des mécanismes additionnels. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'évolution de la topographie due au recouvrement progressif de la plaque par les sels fluorés ainsi que par l'influence des conditions plasma sur les concentrations d'espèces réactives en phase gazeuse. De plus, il a été démontré que l'effet de charge global de la gravure, couplé à des cinétiques de gravure non-linéaire ($E_{crit} << E_{ciblé}$) induit des épaisseurs gravées sur plaque avec motifs beaucoup plus importantes que pour des gravures ayant une cinétique linéaire. Afin d'avoir des résultats comparables pour les études suivantes, le temps d'exposition des gravures non-linéaire a été réajusté.
Dans le paragraphe suivant, l'influence du temps d'exposition sur le profil de gravure dans différentes structures de test est présentée.

V.2 Etude de l'évolution d'une gravure

V.2.1 Méthodologie

L'étude de l'évolution de la gravure sur les motifs des plaques issues de la technologie CMOS 28 nm a été réalisée par coupe MEB dans des zones denses, en respectant le protocole expérimental de préparation d'échantillon décrit dans le chapitre II (voir II.2.3.1). Ces zones denses sont des structures de test qui ont des propriétés topographiques différentes

(périodicité, largeur des STI et des zones actives). Un exemple de coupe MEB après dépôt du liner est présenté sur la Figure 5.8.

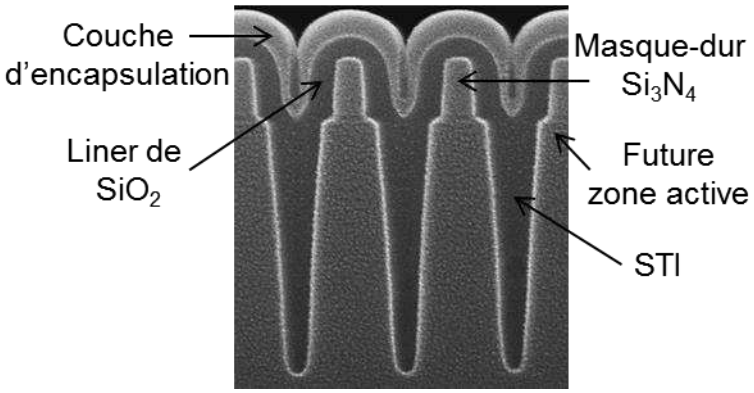
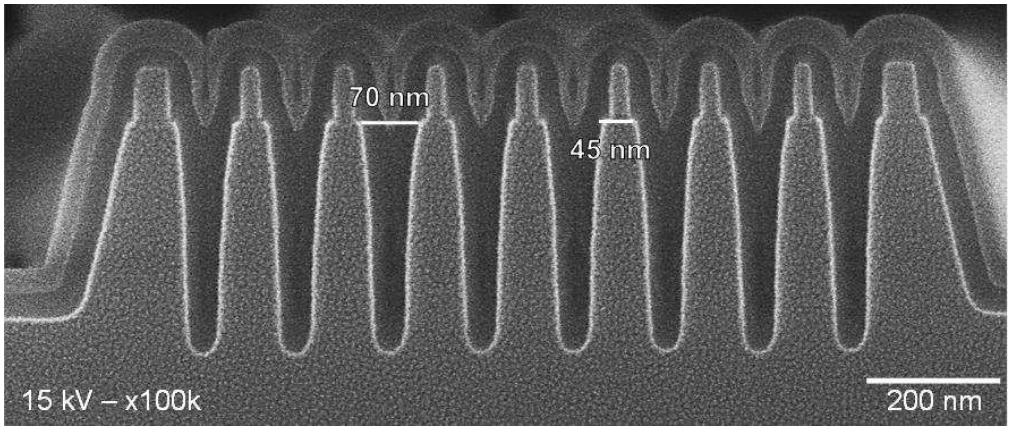
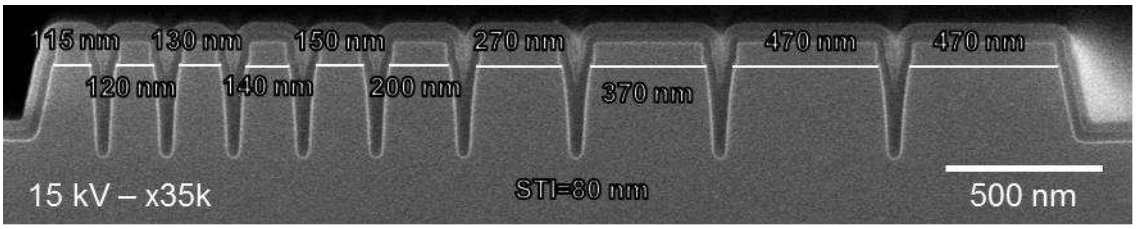


Figure 5.8 : Exemple de coupe MEB réalisée après le dépôt du liner dans une structure de test de la technologie CMOS 28 nm.

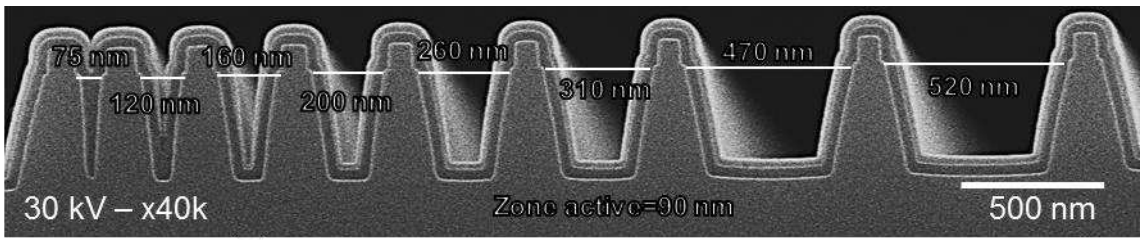
Il existe plusieurs types de structures différentes. Les premières, avec des motifs (une future zone active et une STI, comme décrit sur la coupe MEB) périodiques, dont les dimensions varient selon les structures. Dans les autres types de structures, la largeur des zones actives ou des STI augmente de manière croissante. Pour cette étude, trois structures différentes offrant une différente gamme de largeur de zones actives et de STI ont été sélectionnées. Il s'agit d'une structure à répétition de motif périodique, d'une structure avec des zones actives de largeur fixe et des STI de largeur variable et d'une structure avec des zones actives de largeur variable avec des STI de largeur fixe.

La structure à motifs périodiques après dépôt du liner est présentée sur la Figure 5.9.a. Elle possède neuf motifs avec des zones actives de 45 nm et des STI étroites de 70 nm de large. La première structure avec des motifs à largeur variable est présentée sur la Figure 5.9.b après l'étape de dépôt du liner. Les STI sont de 80 nm de large, tandis que la largeur des zones actives évolue progressivement de 115 à 470 nm. Enfin, la Figure 5.9.c présente la deuxième structure à motifs de largeur variable. Les zones actives ont une largeur fixe de 90 nm tandis que la largeur des STI varie de 75 à 520 nm.

a) 



b)



c)

Figure 5.9 : Coupes MEB des différentes structures étudiées, après l'étape de dépôt du liner : a) structure périodique avec des zones actives de 45 nm et des STI étroites de 70 nm ; b) structure avec des zones actives de largeur variable (de 115 à 470 nm) et des STI étroites de 80 nm ; c) structure avec des zones actives de 90 nm et des STI de largeur variable (de 75 à 520 nm).

Afin de pouvoir caractériser le procédé de gravure Siconi, différents paramètres du film gravé sont étudiés (voir Figure 5.10) :

- la hauteur H_1 du liner mesurée au milieu du masque dur de Si_3N_4. L'épaisseur gravée au-dessus du masque dur est obtenue en calculant la différence entre le H_1 d'une plaque de référence et le H_1 post gravure ;
- la profondeur P de gravure mesurée à partir de l'intersection des flancs du liner jusqu'au haut du masque dur ;
- l'angle de pente θ du liner mesuré en face du masque dur. La base est prise une dizaine de nanomètres sous le haut du nitrure par convention.

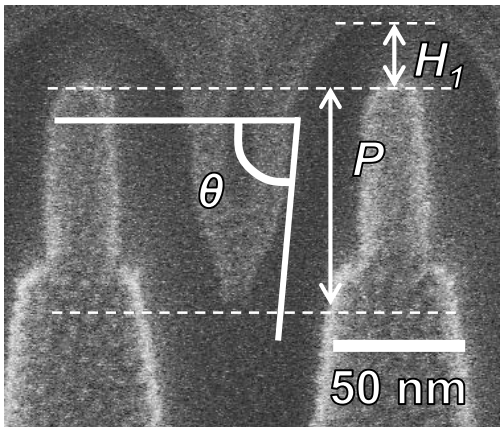


Figure 5.10 : Coupe MEB dans la structure périodique après dépôt du liner représentant les trois paramètres suivis pour l'étude de la gravure sur motifs.

Les différents paramètres mesurés dans les structures périodiques ont été moyennés sur les neuf motifs de la structure périodique afin de rendre les résultats plus précis. Dans les

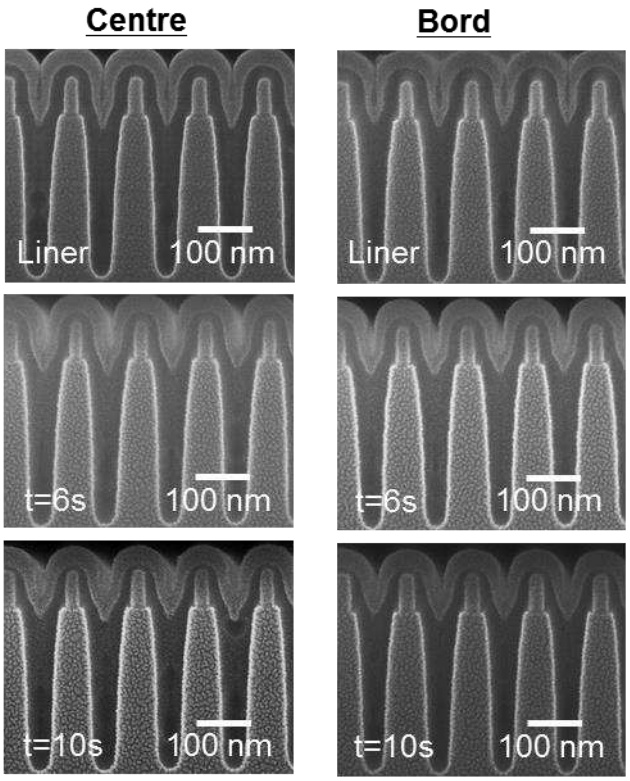
structures de largeur variable, les paramètres mesurés ne peuvent être moyennés car la largeur des STI ou des actives augmentent progressivement. De ce fait, l'incertitude sur le résultat est plus grande.

V.2.2 Evolution de la gravure en fonction du temps

Dans cette partie, l'évolution des trois paramètres présentés précédemment est étudiée en fonction du temps pour une condition de gravure donnée : un ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50 avec un débit global de gaz réactif de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W. L'étude a été réalisée avec un liner SiO_2 de 40 nm (épaisseur sur pleine plaque) déposé sur des plaques issues de la technologie CMOS 28 nm avec une étape de retrait de nitrure préalable de 15 nm (voir intégration des STI dans le chapitre I). Les différents temps de gravure étudiés sont de 4, 6, 8, 10 et 13 secondes.

V.2.2.1 STI étroites

Différents clichés obtenus sur des échantillons prélevés au centre et au bord de la plaque sont présentés sur la Figure 5.11, pour les conditions de gravure précédemment explicitées et les temps d'exposition suivants : 0 (correspondant à la référence du liner), 6, 10 et 13 secondes. D'après ces clichés, l'épaisseur du liner décroit progressivement sur le dessus du masque dur, tandis qu'une pente de plus en plus favorable au remplissage se créée. Afin d'être quantitatif, les différents paramètres du profil du liner en fonction du temps de gravure sont détaillés dans les prochains paragraphes.



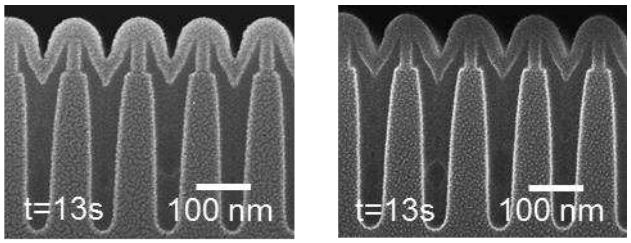


Figure 5.11 : Coupes MEB, centre et bord, réalisées dans une structure périodique à STI étroites pour différents temps d'exposition et dans les conditions plasma suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

L'épaisseur gravée sur le dessus du masque dur en fonction du temps d'exposition au plasma, mesurée par ellipsométrie et par MEB au centre et au bord de la plaque, est présentée sur la Figure 5.12. Quelle que soit la technique de mesure, l'épaisseur gravée augmente selon une loi linéaire en fonction du temps d'exposition. Dans un premier temps, intéressons-nous aux mesures réalisées par MEB. On constate que l'épaisseur gravée entre le centre et le bord ne présente pas d'écart significatif. Ce résultat MEB indique que la gravure du liner est uniforme sur toute la plaque. Cela est cohérent avec l'uniformité de la gravure mesurée sur les plaques par ellipsométrie (de l'ordre de 2%).

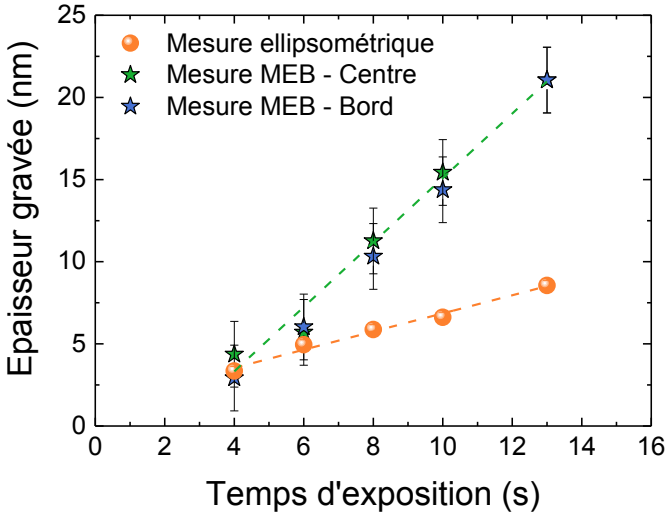


Figure 5.12 : Comparaison de l'épaisseur gravée mesurée au-dessus du masque dur (H_1) par coupe MEB (centre et bord) et par ellipsométrie en fonction du temps d'exposition et dans les conditions plasma suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

Si l'on compare l'épaisseur gravée mesurée par les deux techniques, on constate une épaisseur gravée beaucoup plus faible pour les mesures ellipsométriques. La différence entre ces deux mesures est que les coupes MEB sont réalisées dans des structures à la topographie dense, tandis que les caractérisations par ellipsométrie sont effectuées dans des zones très larges et planes. L'hypothèse pour expliquer les écarts d'épaisseur gravée entre ces deux mesures est basée sur cette différence de topographie. En haut des structures denses, les fronts de gravure latéraux (sur les flancs du liner) et les fronts de gravure horizontaux (au-dessus du masque

dur) se rejoignent progressivement avec le temps d'exposition, entrainant localement une augmentation de la concentration d'espèces réactives. Ce phénomène est appelé effet de coin. Dans le cas des zones actives de faible largeur, comme celles de la structure étudiée, l'effet de coin prédomine sur tout le haut du masque dur ce qui entraine une épaisseur gravée importante. Or, dans les zones larges mesurées par ellipsométrie il n'y a qu'un front de gravure horizontal et, par conséquent, l'épaisseur gravée est plus faible.
L'évolution de l'angle θ de la pente du liner, au centre et au bord de la plaque, en fonction du temps d'exposition au plasma de gravure est présentée sur la Figure 5.13. Comme pour l'évolution de l'épaisseur gravée, l'angle de pente montre des résultats très homogènes entre le centre et le bord de la plaque. De ce fait, les prochains résultats seront discutés uniquement pour des échantillons prélevés au centre de la plaque.

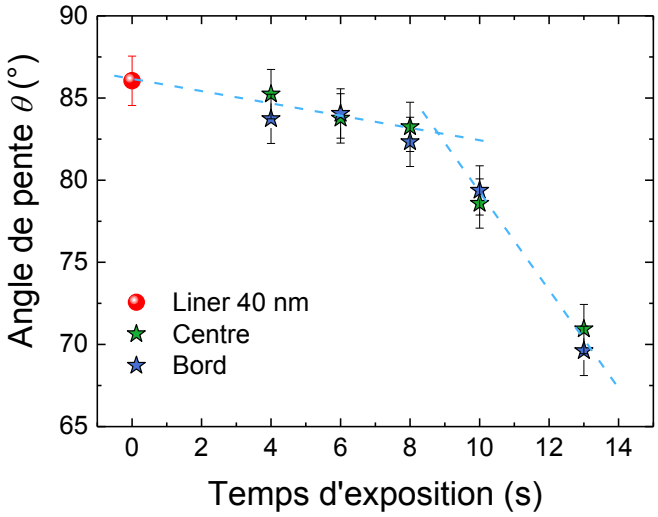


Figure 5.13 : Evolution de l'angle de pente θ du liner, au centre et au bord de la plaque, en fonction du temps d'exposition et dans les conditions plasma suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

Une diminution de l'angle (et donc, l'apparition d'une pente plus favorable au remplissage final) est observée avec l'augmentation du temps d'exposition. Comme on peut le voir sur le graphique, la diminution de l'angle de la pente du liner est non-linéaire, avec deux régimes distincts. Durant les 8 premières secondes d'exposition au plasma (premier régime), la variation de l'angle est faible (de 86° à 83°). Puis dans le deuxième régime, l'angle de pente chute de manière significative pour atteindre une valeur de 70° à 13 secondes d'exposition au plasma. Deux mécanismes de création de pente sont proposés pour expliquer ces résultats. La création de pente dans le premier régime repose sur l'angle de collection des espèces réactives (ou angle solide) qui définit leur concentration arrivant en un point donné en fonction de la topographie. L'angle de collection est maximal pour les surfaces planes et diminue progressivement au fur et à mesure que l'on descend à l'intérieur du motif. Cela entraine un gradient de concentration d'espèces réactives en fonction de la profondeur des STI. De ce fait, la formation de sels fluorés est inhomogène et la gravure non-conforme. Avec l'augmentation du temps de gravure, l'épaisseur de la couche de sels fluorés augmente jusqu'à obturer

complètement la tranchée. En effet, pour 10 secondes d'exposition, l'épaisseur gravée est de 15 nm, soit une couche de sels fluorés de plus 45 nm sur chaque flanc du STI d'après les résultats du Chapitre IV. Cette valeur est bien supérieure à l'espacement entre les deux flancs du liner (50 nm). On peut donc considérer que le motif est totalement obturé par les sels fluorés. La gravure est alors contrôlée par la diffusion des espèces réactives à travers la couche de sels fluorés. Or, le chemin de diffusion est bien plus élevé au centre de la tranchée qu'en haut des flancs et le dessus du masque dur. Ainsi, l'apport en espèces réactives est plus important en haut qu'en bas des flancs du liner. Par conséquent, la non-conformité de la gravure est accentuée lors de l'obturation des motifs ce qui entraine le deuxième régime de création de pente.

L'évolution de la profondeur *P* en fonction du temps d'exposition au plasma de gravure est présentée sur la Figure 5.14. On constate de faibles variations de *P*, provenant de la non-uniformité de profondeur des STI en fonction des échantillons. Hormis les points à 6 et 13 secondes, la profondeur *P* mesurée reste très stable (ligne rouge sur le graphique). Ce résultat indique qu'il n'y a pas de gravure au niveau de l'intersection des flancs du liner (aussi appelé fond du motif) pour cette largeur de STI. Or, les résultats précédents (Figure 5.12) ont montré une gravure importante sur le dessus du masque dur. Il y a donc un phénomène empêchant la gravure au fond de ces motifs. On peut supposer que cela vient de la faible largeur des STI qui génère un motif très pincé après l'étape de dépôt du liner. Ainsi, les espèces réactives ne peuvent atteindre le fond du motif et aucune gravure ne s'y produit.

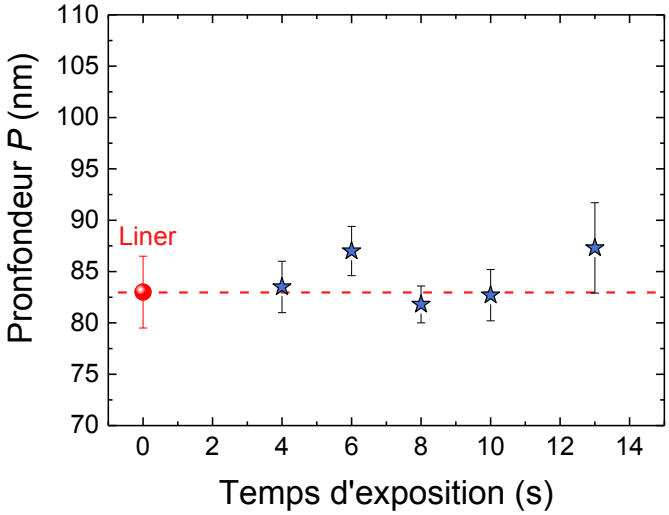


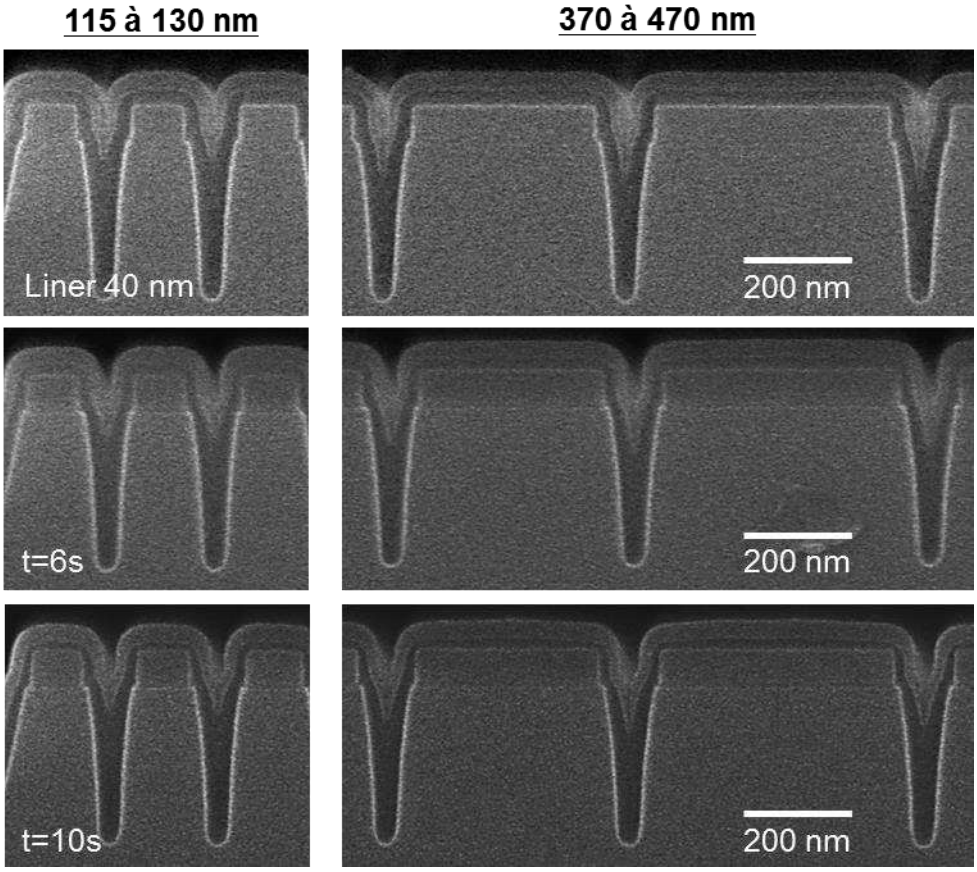
Figure 5.14 : Evolution de la profondeur *P* du liner en fonction du temps d'exposition et dans les conditions suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

En conclusion, cette étude montre différents mécanismes de gravure. L'épaisseur gravée dépend de la topographie de la plaque. En effet, pour les zones larges, les mécanismes de gravure sont similaires à ceux observés sur pleine plaque, tandis que sur le dessus des petites zones actives (45 nm), des effets de coin entrainent des gravures beaucoup plus importantes. En outre, aucune gravure n'a été observée en fond de motif car les tranchées sont trop étroites pour que les espèces réactives y parviennent.

Un changement de pente est observé dans le liner qui présente deux régimes distincts en fonction du temps d'exposition. Le premier régime entraine une faible création de pente et semble être contrôlé par l'angle solide de la structure. Le deuxième régime apparait quand les structures sont totalement obturées par la couche de sels fluorés. Le changement de pente, beaucoup plus importante que dans le premier régime, est alors contrôlé par la diffusion des espèces réactives à travers la couche de sels fluorés.
Enfin, la comparaison entre la gravure au centre et au bord de la plaque n'a pas montré d'écart significatif : la gravure étudiée est très uniforme sur toute la plaque.

V.2.2.2 Effet de la largeur des zones actives sur la gravure

Différents clichés MEB, pour les conditions de gravure précédemment explicitées et les temps d'exposition suivants : 0 (référence liner), 6, 10 et 13 secondes, sont présentés sur la Figure 5.11 (zones actives de faible largeur à gauche et zones actives très larges à droite). Comme précédemment, on voit apparaitre progressivement une pente plus favorable au remplissage avec le temps d'exposition quelle que soit la largeur de la zone active. L'épaisseur gravée calculée à partir de H_1 et l'angle de pente θ du liner sont détaillés dans les prochains paragraphes en fonction de la largeur des zones actives.



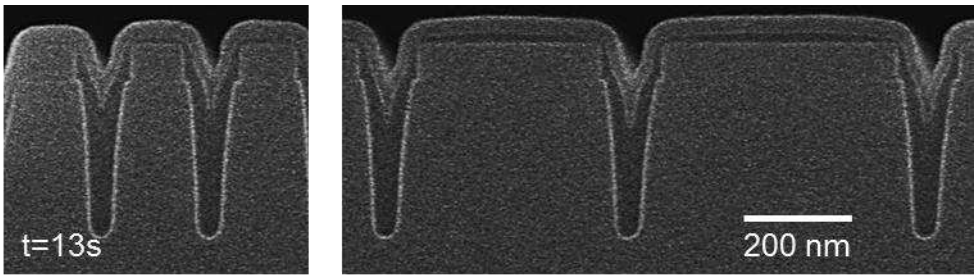


Figure 5.15 : Coupes MEB réalisées dans une structure avec des zones actives de largeur variable pour différents temps d'exposition et dans les conditions plasma suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

L'évolution de l'épaisseur gravée sur le dessus du masque dur en fonction du temps d'exposition au plasma et de la largeur des zones actives est présentée sur la Figure 5.16. L'augmentation du temps d'exposition entraine une hausse de l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur ce qui est cohérent avec les précédentes observations. De plus, on constate une diminution de l'épaisseur gravée avec l'augmentation de la largeur des zones actives pour des temps d'exposition supérieurs à 6 secondes. Ce résultat s'explique par le fait que l'effet de coin prédomine pour les petites zones actives tandis que l'épaisseur gravée au milieu des zones actives larges est contrôlée par un unique front de gravure horizontal. Ce phénomène est parfaitement illustré sur la colonne de droite de la Figure 5.15 où la gravure est plus importante sur les coins des zones actives qu'en leur milieu. L'épaisseur gravée sur les larges zones actives se rapproche des valeurs mesurées par ellipsométrie dans les zones larges, confirmant ainsi cette hypothèse. Il y a donc un important effet de la largeur des zones actives sur l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur.

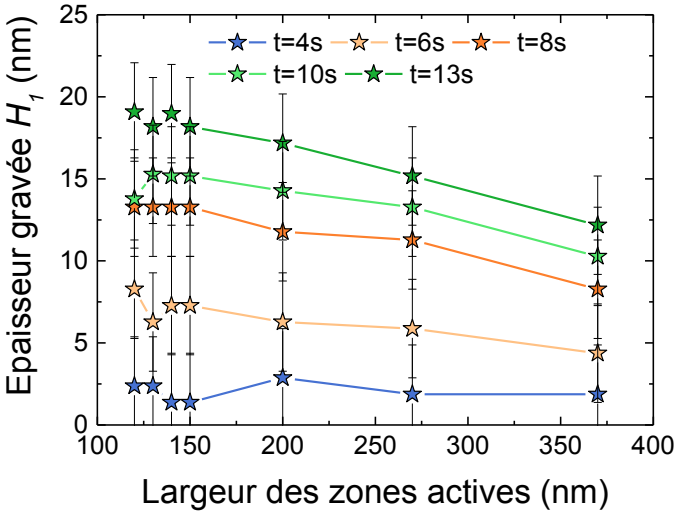


Figure 5.16 : Evolution de l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur (H_1) en fonction de la largeur des zones actives pour différents temps d'exposition et dans les conditions suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

L'évolution de l'angle de pente θ du liner en fonction du temps d'exposition au plasma de gravure est présentée sur la Figure 5.17. On observe la même évolution que sur la structure

périodique à STI étroites, avec une diminution significative de l'angle de pente en fonction du temps (selon deux régimes, comme observé sur la Figure 5.13). Les variations d'angle de pente observées en fonction de la largeur des zones actives sont dans l'incertitude de la mesure et considérées comme étant non significatives. Ce résultat indique que la largeur des zones actives n'influence pas significativement le changement de pente dans le liner de SiO_2.

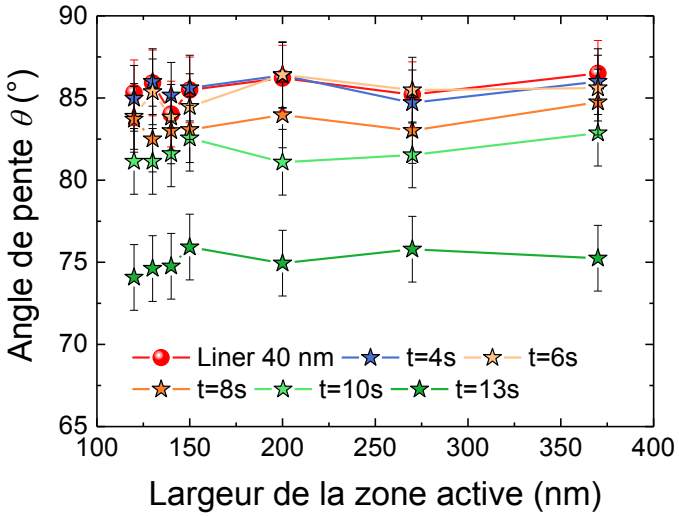


Figure 5.17 : Evolution de l'angle de pente *θ* du liner en fonction de la largeur des zones actives pour différents temps d'exposition et dans les conditions suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

L'étude de l'influence de la largeur des zones actives a validé l'hypothèse d'effet de coin proposée pour décrire la gravure au-dessus des masques durs des petites zones actives. En effet, l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur diminue avec l'augmentation de la largeur des zones actives car l'effet de coin devient moins important à l'échelle de la structure. D'autre part, le changement de l'angle de pente en fonction du temps présente la même évolution que celle observée sur la structure périodique avec des STI étroites. Par conséquent, cette étude a montré que la largeur des zones actives influence l'épaisseur gravée mais pas le changement de pente dans le liner de SiO_2.

V.2.2.3 Effet de la largeur des STI sur la gravure

Comme pour les structures précédemment étudiées, les clichés MEB pour les conditions de gravure précédemment explicitées sont présentés sur la Figure 5.18 (STI étroites à gauche et STI larges à droite). On remarque d'importantes différences d'épaisseur de liner entre le dessus du masque dur et le bas des STI. De ce fait, nous allons suivre les épaisseurs gravées calculées à partir de H_1 et H_2 du liner (voir Figure 5.18), qui correspondent respectivement à la hauteur du liner au-dessus du masque dur et au fond des STI. Comme pour la structure avec des zones actives de largeur variable, le paramètre de profondeur *P* n'est pas jugé pertinent et n'est pas discuté par la suite.

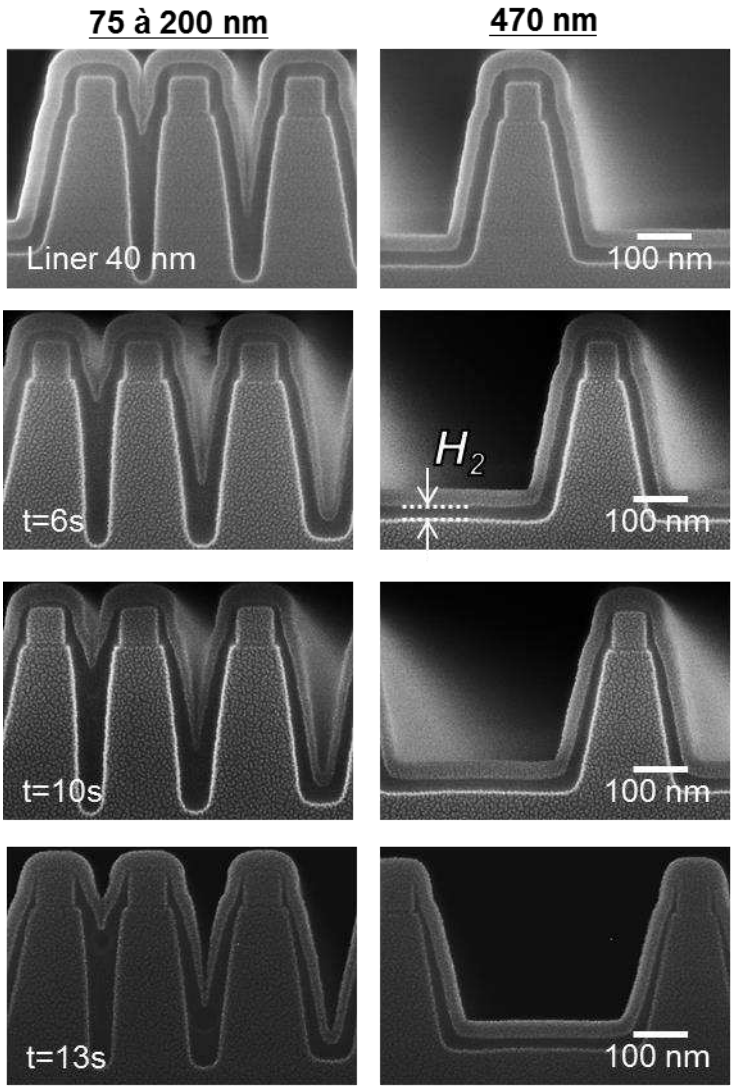


Figure 5.18 : Coupes MEB réalisées dans une structure à largeur de STI variable pour différents temps d'exposition au plasma et dans les conditions suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

L'évolution de l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur (calculée à partir de la hauteur H_1) en fonction de la largeur des STI pour différent temps d'exposition au plasma de gravure est présentée sur la Figure 5.19. Comme pour les précédentes structures, une augmentation de l'épaisseur gravée est observée avec l'augmentation du temps d'exposition. De plus, on constate que l'épaisseur gravée est similaire quelle que soit la largeur des STI. Si l'on compare les résultats à ceux obtenus sur la structure périodique, on constate que les épaisseurs gravées sont similaires. Ces résultats mettent en évidence que la largeur des STI n'a pas d'influence sur l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur.

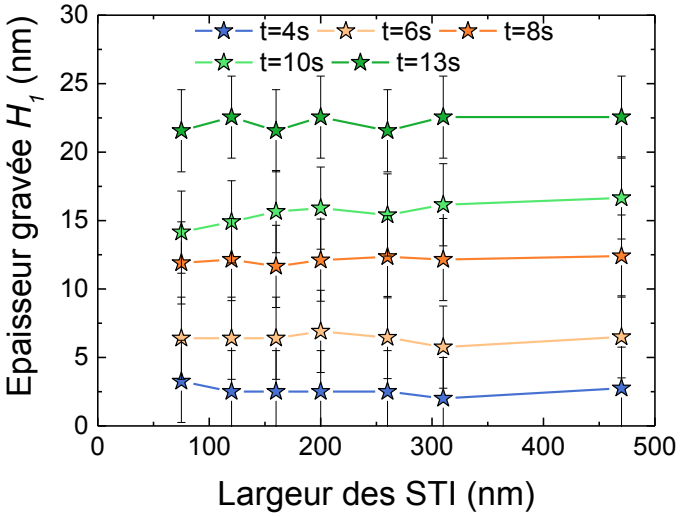


Figure 5.19 : Evolution de l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur (H_1) en fonction de la largeur des STI pour différents temps d'exposition et dans les conditions suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

L'évolution de l'épaisseur gravée en fond de tranchée (calculée à partir de H_2) en fonction de la largeur des STI et du temps d'exposition au plasma de gravure est présentée sur la Figure 5.20.

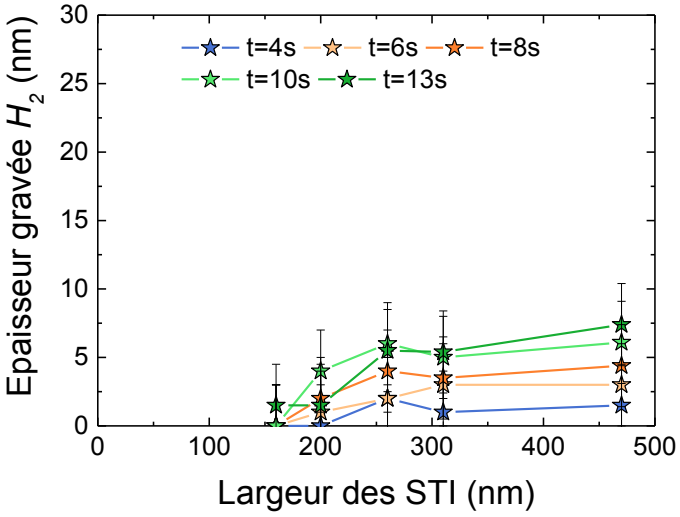


Figure 5.20 : Evolution de l'épaisseur gravée en fond de tranchée (H_2) en fonction de la largeur des STI pour différents temps d'exposition et dans les conditions suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

Pour les STI de largeur inférieure à 160 nm, l'épaisseur H_2 du liner est supérieure à sa valeur de dépôt car les structures sont pincées et les flancs du liner se rejoignent. De ce fait, aucune gravure n'est mesurable pour ces dimensions. Pour des STI de largeur supérieures ou égales à 200 nm, on observe une faible épaisseur gravée qui augmente progressivement jusqu'à

atteindre une valeur maximale pour les STI les plus larges (470 nm). Il y a donc une tendance à l'augmentation de l'épaisseur gravée en fond de motif avec la largeur des STI. Cette tendance peut s'expliquer par l'augmentation de l'angle solide en fond de STI avec leur largeur, ce qui induit une hausse de la quantité d'espèces réactives et donc de l'épaisseur gravée. Enfin, l'épaisseur gravée augmente progressivement avec le temps d'exposition, ce qui est cohérent avec les résultats précédents. La comparaison entre les épaisseurs gravées mesurées en fond de STI large (470 nm) et celles mesurées au-dessus du masque dur montre des valeurs bien plus faibles. Ce résultat s'explique par le fait qu'il n'y a pas d'effet de coin en fond de motif, contrairement au haut des zones actives. Par conséquent, la gravure en fond de STI est contrôlée uniquement par un front de gravure horizontal comme les zones larges mesurées par ellipsométrie (voir Figure 5.12). Ce mécanisme est confirmé par des épaisseurs gravées très similaires dans les deux zones.

L'évolution de l'angle de pente θ du liner en fonction de la largeur des STI et du temps d'exposition au plasma de gravure est présentée sur la Figure 5.21. On constate une diminution de l'angle de pente avec le temps d'exposition ce qui est cohérent avec les précédents résultats. De plus, le changement d'angle de pente du liner est de plus en plus faible avec l'augmentation de la largeur des STI. En effet, l'angle de pente dans les STI étroites est proche des précédentes observations, puis augmente progressivement avec l'accroissement de la largeur des STI jusqu'à atteindre un palier. Ce palier est proche de l'angle de pente initial pour les temps d'exposition courts et de l'ordre de 80° pour les temps d'exposition supérieurs à 8 secondes. Ce résultat indique clairement que le changement de pente du liner par la gravure dépend de la largeur des STI.

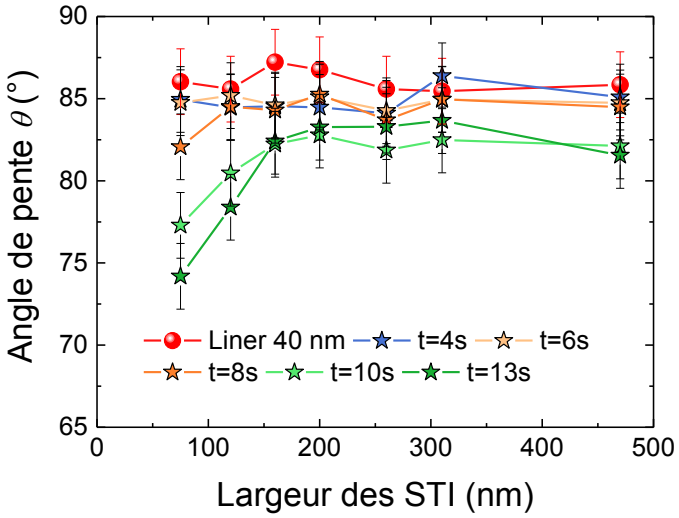


Figure 5.21 : Evolution de l'angle de pente θ du liner en fonction de la largeur de STI pour différents temps d'exposition et dans les conditions suivantes : ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$=0,50, débit de gaz réactif total de 195 $cm^3.min^{-1}$ et une puissance plasma de 50 W.

Comme énoncé dans les paragraphes précédents, le changement de pente du liner est contrôlé par l'angle solide des structures ainsi que par leur obturation via les sels fluorés. Dans le cas des petites structures, ces deux mécanismes entrent en jeu. Avec l'accroissement de la largeur

des STI (largeur supérieure ou égale à 160 nm), la couche de sels fluorés n'est plus assez épaisse pour obturer les motifs. L'angle de pente est alors contrôlé par l'angle solide des STI, comme dans le premier régime de changement de pente. Ce phénomène se traduit par une création de pente beaucoup moins importante dans les STI larges.
Le paragraphe suivant résume les mécanismes de gravure dans les STI proposés pour expliquer les résultats observés durant cette étude.

V.2.3 Mécanismes de gravure du liner de SiO_2 dans les STI

V.2.3.1 Rappels

Avant d'entrer dans le détail des mécanismes de gravure, il est nécessaire de rappeler certains résultats obtenus dans l'étude paramétrique de la gravure sur pleine plaques (chapitre IV). Tout d'abord, nous avons observé que la gravure est liée à la formation de sels fluorés lors de l'exposition au plasma et que le volume occupé par les sels fluorés est plus de trois fois supérieur au SiO_2 gravé. Les cinétiques de gravure présentent toujours deux régimes distincts. Le premier régime est linéaire et limité par la vitesse de réaction entre les espèces réactives et le SiO_2. Après une épaisseur gravée critique E_{crit}, correspondant à une épaisseur de sels fluorés critique, un ralentissement de la gravure est observé. Ce deuxième régime est contrôlé par les phénomènes de diffusion des espèces réactives à travers la couche de sels fluorés. La transition entre les deux régimes de gravure (E_{crit}) est dépendante de la nature des espèces réactives générées et de la structure des sels fluorés. Ces deux paramètres sont contrôlés par les conditions plasma. Selon les conditions, il est possible d'obtenir des cinétiques de gravure avec des E_{crit} faible (15 nm, comme pour la gravure étudié dans cette partie) ou élevé (supérieur à 60 nm).

V.2.3.2 Mécanismes de création de pente dans le liner de SiO_2

Dans les STI étroites, une gravure importante est observée au-dessus du masque dur tandis qu'aucune gravure n'est observée en fond de tranchée. De ce fait, le changement de la pente peut être décrit par la diminution progressive de la gravure latérale lorsque l'on descend le long du flanc du liner du haut vers le bas de la STI. Par conséquent, le procédé de gravure Siconi n'est pas conforme. Avant de rentrer dans le détail des mécanismes de changement de pente, il est nécessaire de présenter en détail l'évolution de l'angle solide dans les STI étroites. Un schéma présentant la mesure de l'angle solide dans ces structures est présenté sur la Figure 5.22. On considère que l'angle solide sur le dessus du masque dur est un angle « plat » de 180° car il n'y a aucun obstacle pour l'arrivée des espèces réactives en ce point. L'angle solide sur le haut et le milieu des flancs est, respectivement, de 95 et 55°, tandis qu'à l'intersection des flancs, l'angle solide est très faible, avec une valeur de 30°. Il existe un lien entre la concentration d'espèces réactives apportée en un point donné et l'angle solide [Gottscho1992, Abraham-Shrauner1995, Bailey1995, Keil2001] : plus l'angle solide est petit, plus l'apport en espèces réactives dans cette zone va être faible. Ainsi, la variation de l'angle solide le long des flancs du liner va induire une répartition inhomogène des espèces réactives sur le motif, avec une concentration importante sur le dessus et le haut des flancs du liner qui

décroit à mesure qu'on descend le long du liner. Ce postulat sert de base à l'élaboration des mécanismes de création de pente dans les STI étroites.

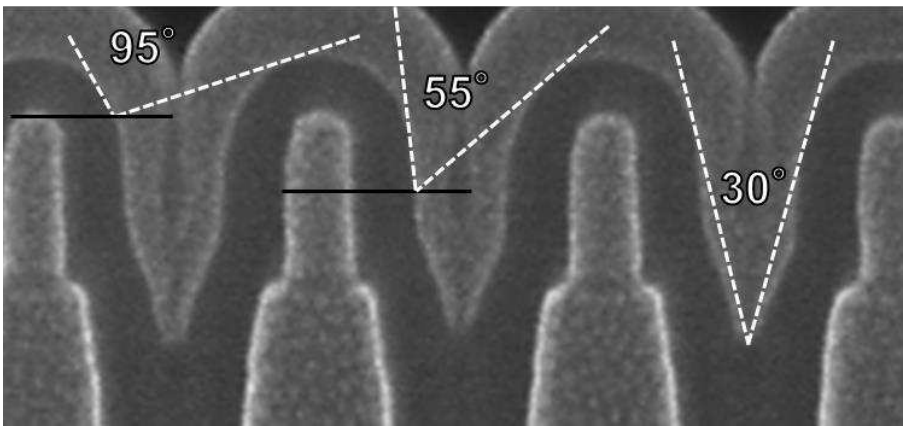


Figure 5.22 : Schéma représentant différentes mesure d'angle solide dans les STI étroites. La première (gauche) est réalisée à hauteur du masque dur, la deuxième (centre) au milieu du flanc du liner et la troisième (droite) à l'intersection des deux flancs du liner.

La Figure 5.23 est une représentation schématique de l'évolution de la formation de la couche de sels fluorés dans les STI étroites pour différents temps d'exposition. Les sels fluorés sont assimilés à une couche par simplification. Le gradient de concentration d'espèces réactives arrivant sur le liner est représenté sur le schéma (1), les flèches symbolisant les espèces réactives avec une taille proportionnelle à leur concentration. Cela va entrainer la formation d'une couche de sels fluorés inhomogène comme présenté en (2), dont l'épaisseur va augmenter progressivement avec le temps d'exposition jusqu'à ce que les sels fluorés obturent totalement la STI (3). Une fois ce stade atteint, la surface qui voit les nouvelles espèces réactives arriver est assimilée à une surface plane. La gravure n'est alors plus dominée par l'angle solide mais par des phénomènes de diffusion. Comme on peut le voir en (3), le chemin de diffusion est bien plus important au centre de tranchée que sur les flancs et le dessus du masque dur.

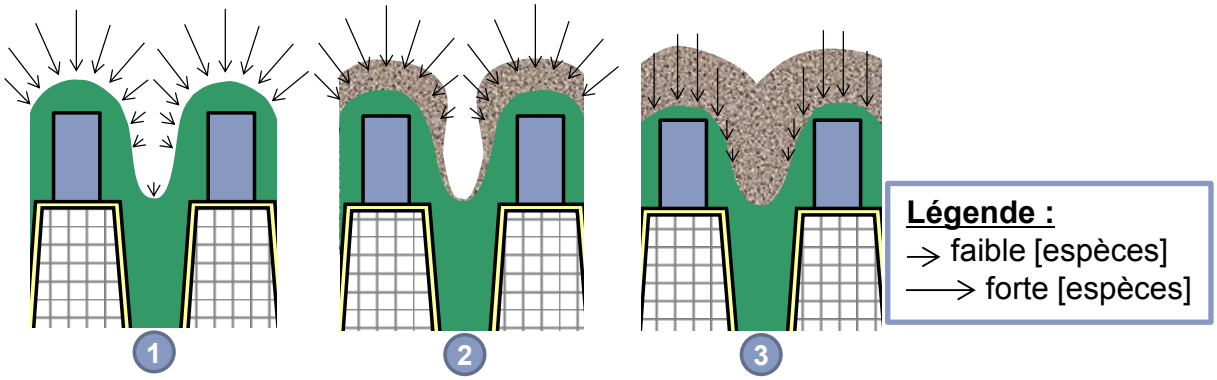


Figure 5.23 : Schéma de principe de la création de pente dans les petites STI. Le schéma (1) montre le gradient d'espèces réactives arrivant à la surface du liner. La couche de sels fluorés créée est non conforme (2) à cause du gradient d'espèces réactives. Pour des temps d'exposition plus long, la structure est obturée par la couche de sels fluorés (3).

Dans les STI plus larges (supérieure à 160 nm), le changement de pente induit par la gravure Siconi est beaucoup plus faible que dans les STI étroites. D'après les mécanismes proposés, le changement de pente est la conséquence de deux phénomènes : dans un premier temps, l'angle solide induit une gravure non conforme, puis, dans un deuxième temps, l'obturation des STI par les sels fluorés entraine une gravure encore moins conforme. Or, on peut supposer que dans les STI plus larges, il n'y a pas ou peu de phénomène d'obturation. Cette hypothèse est confirmée par le fait que l'épaisseur gravée au fond des STI larges est similaire à celle mesurée dans les zones larges par ellipsométrie. Un schéma de principe de la formation des sels fluorés dans les STI larges est présenté sur la Figure 5.24. Le gradient de concentration d'espèces réactives, induit par l'angle solide, est représenté en (1) par les flèches. La couche de sels fluorés générée dans cette structure est présentée en (2). La STI n'étant pas obturée, le changement de pente reste dans le premier régime lié à l'angle solide.

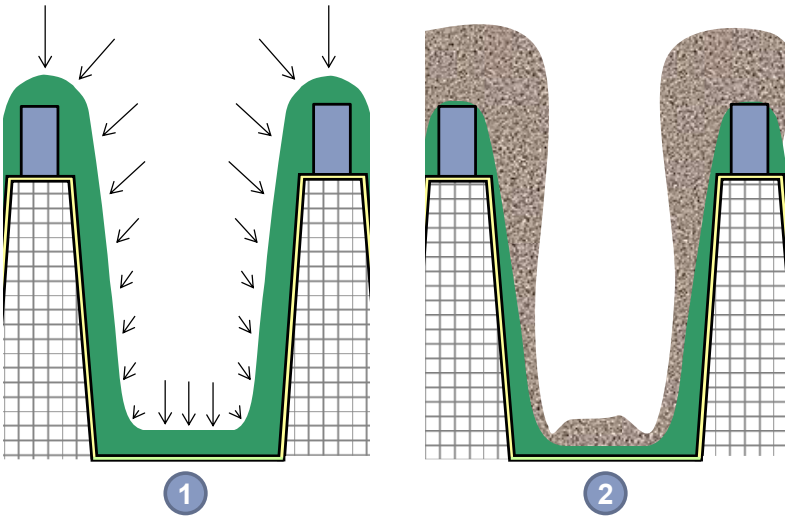


Figure 5.24 : Schéma de principe de formation des sels fluorés dans les STI larges. Le schéma (1) montre le gradient d'espèces réactives à la surface du liner. La couche de sels fluorés générée après un long temps d'exposition est présentée sur le schéma (2).

V.2.3.3 Effet de gravure dans les coins des tranchées

Des différences importantes d'épaisseur gravée au-dessus du masque dur ont été observées entre les petites et les grandes zones actives. Cette différence de gravure s'explique par des effets de coin. Cet effet correspond au couplage du front de gravure latéral (sur les flancs) au front de gravure horizontal (au-dessus du masque dur). Un schéma représentant l'importance de l'effet de coin entre une petite et une grande zone active est présenté sur la Figure 5.25. Dans le cas de petites zones actives (1), le couplage entre les deux fronts de gravure prédomine ce qui entraine une forte épaisseur gravée. Dans le cas de zones actives larges (2), c'est le front de gravure horizontal qui prédomine à l'échelle de la structure. Ainsi, une épaisseur gravée équivalente à celle mesurée sur les petites zones actives est observée dans les coins, tandis qu'elle est plus faible au centre du motif.

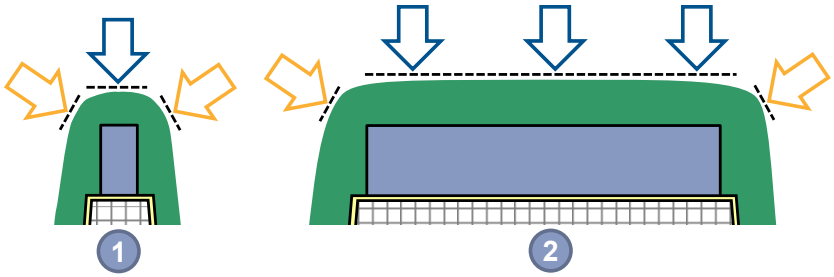


Figure 5.25 : Schéma de principe des fronts de gravure horizontaux (flèches bleues) et latéraux (flèches oranges) entrainant l'effet de coin : (1) pour une petite zone active ; (2) pour une grande zone active.

V.2.4 Conclusions de l'étude

Différents mécanismes de gravure ont été proposés pour expliquer les phénomènes de gravure dans les STI. La gravure au-dessus des zones actives est contrôlée par des fronts de gravures horizontaux et latéraux qui entrainent des épaisseurs gravées plus importante sur les coins des structures. Cet effet de coin est prédominant pour les petites zones actives, entrainant des épaisseurs gravées importantes, tandis que les fronts de gravure horizontaux prédominent pour les zones actives plus larges. D'après les mécanismes proposés, le changement de pente dans les STI larges (supérieures ou égales à 160 nm) est principalement contrôlé par l'angle solide qui va déterminer l'apport en espèces réactives le long du liner. L'angle solide étant plus important en haut qu'en bas des flancs du liner, il existe un gradient de concentration d'espèces réactives qui conduit à une gravure non-conforme. Pour les STI plus étroites, l'obturation du motif par la couche de sels fluorés engendre un mécanisme de changement de pente additionnel. Dans ces conditions, une différence de chemin de diffusion des espèces réactives est observée entre le centre des STI et le dessus des zones actives (haut des flancs du liner et du masque dur). Dans la condition plasma étudiée (faible E_{crit}), cela va induire une différence de cinétique de gravure entre le bas (2ème régime de gravure) et le haut des flancs du liner (1er régime de gravure). Par conséquent, le procédé de gravure devient encore moins conforme, expliquant la formation d'une pente plus importante.
Lors de l'étude paramétrique de la gravure (voir chapitre IV), les résultats ont montré que la diffusion des espèces réactives à travers la couche de sels fluorés est fortement dépendante des conditions plasma, telles que le ratio de gaz ou la puissance. Si les mécanismes proposés sont exacts, les conditions plasma devraient jouer un rôle dans le changement de pente. Afin de valider cette hypothèse, nous allons nous intéresser à l'influence des conditions plasma sur le changement de pente. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

V.3 Etude du changement de pente en fonction des conditions plasma

Cette étude présente l'influence des conditions plasma (ratios de gaz, puissance plasma et cycles de gravure) sur l'épaisseur gravée H_1 et H_2, ainsi que l'angle de pente θ. L'utilisation de cycles de gravure permet de diminuer l'épaisseur de sels fluorés à traverser pour une même épaisseur gravée et, par conséquent, peut modifier les propriétés de gravure. Dans un premier temps, l'étude de l'influence des ratios de gaz avec une épaisseur gravée de 20 nm pour

différents cycles (déterminée sur pleine plaque) est présentée pour une structure périodique avec des STI étroites. Puis, les mêmes paramètres sont étudiés sur une structure avec des STI de largeur variable. Enfin, l'effet de la puissance plasma avec une épaisseur gravée de 20 nm est présenté sur la structure périodique avec des STI étroites.

V.3.1 Influence des ratios de gaz et des cycles de gravure

V.3.1.1 Gravure dans les STI étroites

Les résultats de l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur (H_1) en fonction des ratios de gaz et du nombre de cycle de gravure pour une puissance de 50 W et une gravure visée de 20 nm (sur pleine plaque), sont présentés sur la Figure 5.26.

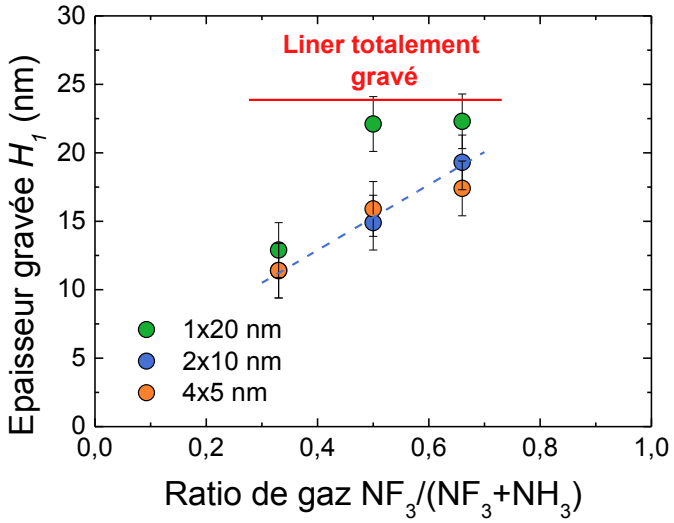


Figure 5.26 : Epaisseur gravée en fonction du ratio de gaz et des cycles de gravure pour des STI étroites, une gravure visée de 20 nm sur pleine plaque et une puissance de 50 W.

Tout d'abord, on remarque que la plupart des conditions plasma, à l'exception de la gravure 1x20 nm avec un ratio de gaz 0,50, suivent une même tendance : une augmentation linéaire de l'épaisseur gravée avec le ratio de gaz quel que soit le nombre de cycle de gravure utilisé. Comme proposé dans les mécanismes de gravure, l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur des petites zones actives est dominée par l'effet de coin. Une hypothèse pouvant expliquer cette tendance serait que le ratio de gaz influence les vitesses de gravure latérale, induisant ainsi des effets de coin plus ou moins importants selon les ratios de gaz. Ainsi, la vitesse de gravure augmenterait au-dessus du masque dur des zones petites zones actives avec les ratios de gaz. Un moyen de vérifier cette hypothèse est de mesurer l'épaisseur gravée au centre de zones actives plus larges.

L'épaisseur gravée au centre des zones actives larges (470 nm) est présentée sur la Figure 5.27. On n'observe pas de réelle tendance et toutes les épaisseurs gravées sont comprises entre 10 et 15 nm. Ainsi, ce résultat confirme que les gravures observées sur les petites zones actives sont bien liées à des effets de coin plus ou moins importants selon les ratios de gaz. Cette influence pourrait s'expliquer par la nature des espèces réactives et la structure des sels

fluorés générées qui sont contrôlées par les conditions plasma d'après les résultats présentés dans le Chapitre IV. Cependant, il est difficile d'apporter plus de précisions quant à ces mécanismes pour le moment. Le point hors tendance a une épaisseur gravée très proche de celle du liner déposé et est obtenu pour un cycle de gravure de 1x20 nm. Dans ces conditions, les STI étroites sont totalement obturées par la couche de sels fluorés contrairement aux gravures avec des cycles de 5 et 10 nm. De plus, cette condition plasma a un E_{crit} faible. Il est donc possible que l'effet de coin soit exacerbé quand ces deux conditions sont réunies (épaisseur de sels fluorés importante et E_{crit} faible). Cependant, les mécanismes expliquant ce phénomène ne sont pas évidents et il nous est difficile d'être plus précis.

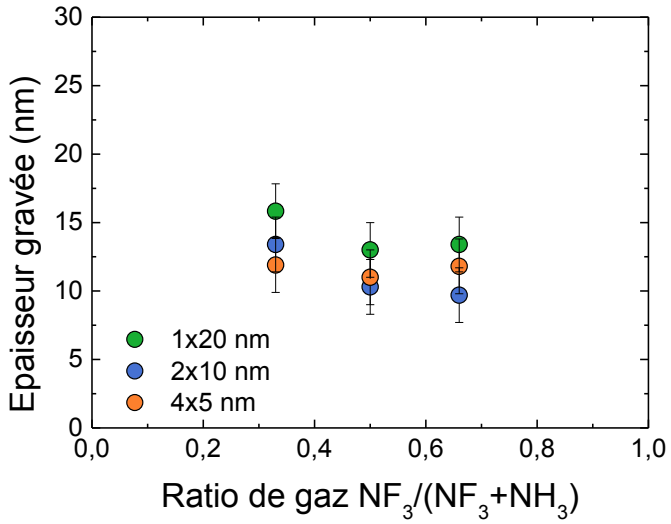


Figure 5.27 : Epaisseur gravée en fonction du ratio de gaz et des cycles de gravure, pour des zones actives larges (470 nm), une gravure visée de 20 nm sur pleine plaque et une puissance de 50 W.

Les résultats du changement de l'angle de pente θ, en fonction du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ et du nombre de cycle de gravure sont présentés sur la Figure 5.28. On constate une baisse quasi linéaire de l'angle de pente avec l'augmentation du ratio de gaz quel que soit le nombre de cycle de gravure. Un seul point se situe en dehors de cette tendance, avec une pente importante (de l'ordre de 70°) pour une gravure de 1x20 nm et un ratio de gaz de 0,50, tandis que les gravures de 2x10 et 4x5 nm ont une pente plus faible (entre 76 et 77°).
Intéressons-nous tout d'abord à l'influence du ratio de gaz sur le changement de pente. L'augmentation du ratio de gaz entraine un changement de pente plus important quel que soit le nombre de cycle de gravure. Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur avec le ratio de gaz précédemment observée. En effet, comme évoqué dans les mécanismes de gravure, le changement de pente est la conséquence de la diminution de la gravure latérale à mesure que l'on descend le long des flancs du liner. L'épaisseur gravée augmentant avec le ratio de gaz élevé, il est cohérent que la différence de gravure entre le haut et le bas des flancs soit plus marquée et que l'angle de pente soit plus bas.
Concernant le point hors tendance (ratio de gaz de 0,50), comparons le tout d'abord aux gravures réalisées avec un plus grand nombre de cycle (2x10 et 4x5 nm). Pour ces conditions,

les tranchées ne sont pas obturées et la gravure est contrôlée par l'angle solide et les effets de coin. Or, dans le cas de la gravure de 1x20 nm, la tranchée est obturée par la couche de sels fluorés. Dans cette condition, les phénomènes de diffusion des espèces réactives à travers la couche de sels fluorés contrôlent la gravure. Le ratio de gaz 0,33 a un E_{crit} trop élevé (90 nm, soit plus de 270 nm des sels fluorés) pour induire des différences de régime de gravure entre les flancs et le dessus du liner, contrairement au ratio de gaz de 0,50 (pour rappel E_{crit}=15 nm). De ce fait, pour le ratio de gaz de 0,50, il existe des différences de vitesse de gravure importantes entre le bas et le haut des flancs du liner, ce qui entraine des changements de pente conséquents pour la gravure 1x20 nm. Si aucun écart n'est constaté entre les différents cycles pour le ratio de gaz 0,66, c'est que le changement de pente important induit par l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur (effet de coin) dans cette condition suffit à atteindre la pente maximale dans la structure.

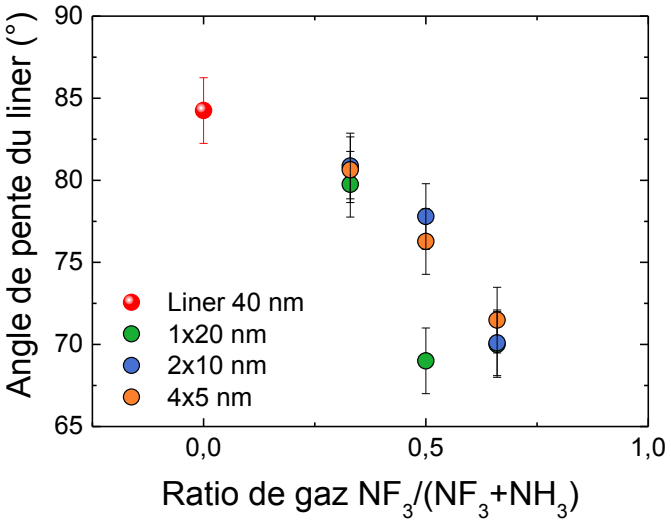


Figure 5.28 : Pente du liner en fonction du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ à 50 W, pour des gravures de 1x20 nm, 2x10 nm et 4x5 nm.

En effet, d'un point de vue strictement géométrique, il est impossible d'obtenir une pente plus importante dans ces structures sans consommer une partie du masque dur. Pour illustrer ces propos, la Figure 5.29 présente le profil du liner avant et après une gravure (1x20 nm - ratio de gaz de 0,50 - puissance de 50 W) permettant d'obtenir un angle de pente de 70°.

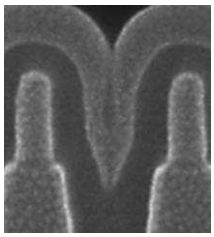
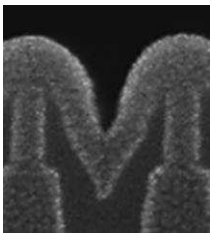
a)  b) 

Figure 5.29 : Comparaison du profil du liner : a) après dépôt ; b) après gravure menant à une pente de 70°.

V.3.1.2 Structure à STI de largeur variable

L'évolution de l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur (H_1) en fonction de la largeur des STI, pour différents ratios de gaz est présenté sur les Figure 5.30.a, Figure 5.30.b et Figure 5.30.c, respectivement pour des gravures de 1x20, 2x10 et 4x5 nm. Tout d'abord, on constate que l'épaisseur gravée est constante quelle que soit la largeur des STI. Ce résultat valide que l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur est indépendante de la largeur de STI. Pour la gravure de 1x20 nm, on observe deux populations. La première, pour le ratio de gaz 0,33, présente une épaisseur gravée inférieure à 15 nm. La deuxième, pour des ratios de gaz de 0,50 et 0,66, présente une gravure supérieure à 20 nm. Ces épaisseurs gravées sont en accord avec les résultats obtenus dans la structure périodique. De même, l'évolution de l'épaisseur gravée avec l'augmentation du nombre de cycle présente aussi des résultats cohérents avec ceux de la structure périodique.

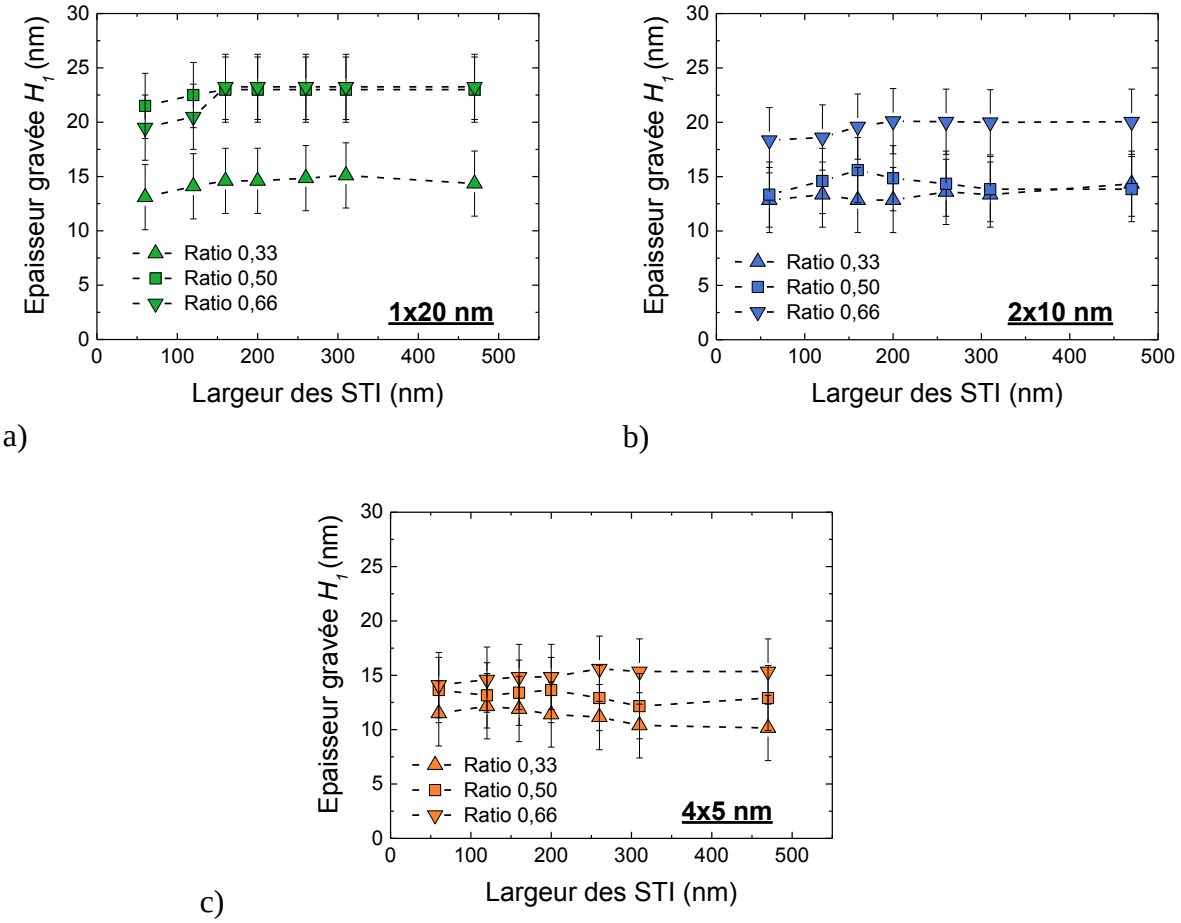


Figure 5.30 : Epaisseur gravée au-dessus du masque dur (H_1), en fonction de la largeur des STI et du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ à 50 W : a) pour une gravure de 1x20 nm ; b) pour une gravure de 2x10 nm ; c) pour une gravure de 4x5 nm.

L'évolution de l'épaisseur de gravure au fond des tranchées (H_2) en fonction de la largeur des STI et pour différents ratios de gaz est présenté sur les Figure 5.31.a, Figure 5.31.b et Figure 5.31.c, pour des gravures respectives de 1x20, 2x10 et 4x5 nm.

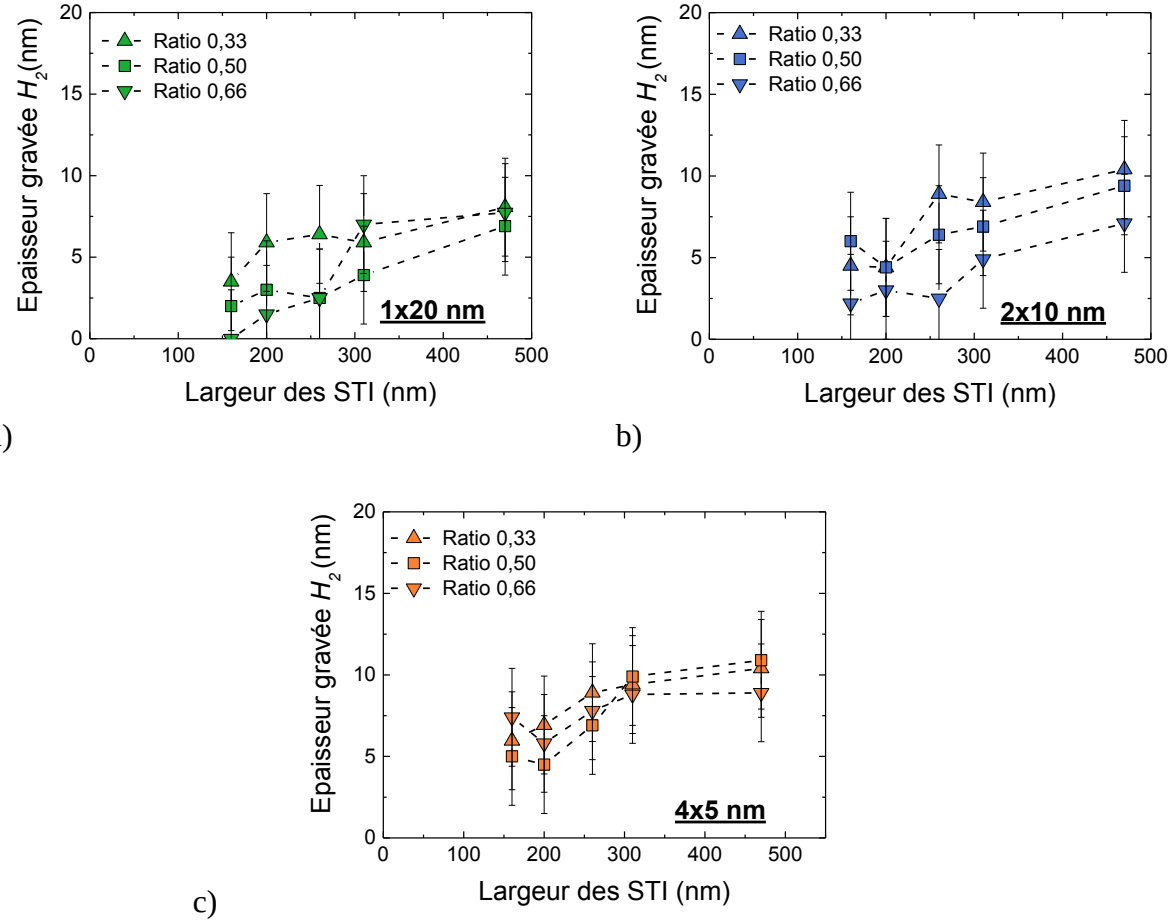


Figure 5.31 : Epaisseur gravée en fond de tranchée (H_2), en fonction de la largeur des STI et du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ à 50 W : a) pour une gravure de 1x20 nm ; b) pour une gravure de 2x10 nm ; c) pour une gravure de 4x5 nm.

Comme précédemment, le fond des STI n'est pas gravé pour des largeurs inférieures à 160 nm à cause d'un angle solide trop faible limitant l'apport d'espèces réactives. Pour les STI plus larges (supérieure à 160 nm), une gravure est observée en fond de tranchée. L'épaisseur gravée augmente légèrement avec la largeur des STI. De plus, des gravures légèrement plus importantes sont observées pour le ratio de gaz 0,33. Dans cette condition, l'épaisseur gravée atteint sa valeur maximale très rapidement (STI de 200 nm). Pour les autres ratios de gaz (0,50 et 0,66), l'épaisseur gravée maximale est obtenue pour les STI les plus larges (470 nm). En outre, les épaisseurs gravées sont légèrement plus importantes pour les gravures de 2x10 et 4x5 nm, quel que soit le ratio de gaz. Ce résultat indique que l'utilisation des cycles de gravure permet d'augmenter l'épaisseur gravée en fond de tranchée pour tous les ratios de gaz. Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse d'obturation des tranchées par les sels fluorés pour des temps d'exposition importants (1x20 nm). On peut considérer que dans cette condition, les STI les moins larges (160 nm) sont en grande partie obturées par la couche de sels fluorés. De ce fait, c'est la diffusion des espèces réactives à travers la couche de sels fluorés qui permet de continuer la gravure. Or, la diffusion des espèces réactives pour un ratio de gaz de 0,33 est beaucoup plus importante (E_{crit}=90 nm) que pour les ratios de gaz

de 0,50 et 0,66 (E_{crit}=15 nm). Ainsi, il est logique que dans ces conditions, l'épaisseur gravée en fond de tranchée dans les STI de « petite dimension » (160, 200 et 270 nm) soit plus importante pour le ratio de gaz de 0,33 que pour les ratios de gaz de 0,50 et 0,66. Si l'épaisseur gravée augmente progressivement avec la largeur des STI, c'est que l'obturation des motifs par les sels fluorés devient partielle. Cette hypothèse est validée par l'augmentation du nombre de cycle, qui permet de diminuer l'épaisseur de sels fluorés formée à chaque exposition au plasma. En effet, la diffusion des espèces réactives est moins limitée dans ces conditions et l'épaisseur gravée augmente dans les petites STI, même pour les ratios de gaz avec un E_{crit} faible.

L'évolution de l'angle de pente θ en fonction de la largeur des STI et pour différents ratios de gaz est présentée sur les Figure 5.32.a, Figure 5.32.b et Figure 5.32.c, respectivement pour des gravures de 1x20, 2x10 et 4x5 nm.

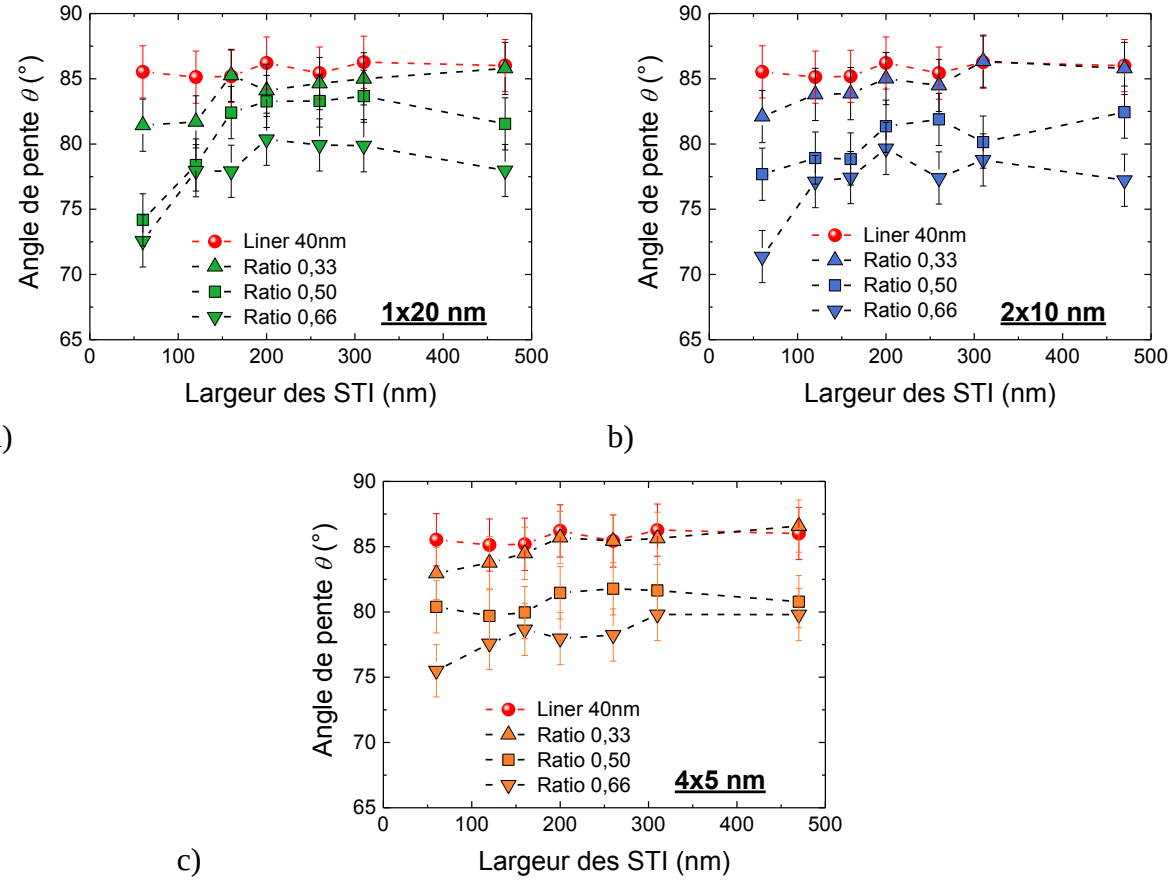


Figure 5.32 : Angle de pente *θ* du liner, en fonction de la largeur des STI et du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ à 50 W : a) pour une gravure de 1x20 nm ; b) pour une gravure de 2x10 nm ; c) pour une gravure de 4x5 nm.

Pour le cycle de gravure de 1x20 nm, on constate deux populations. Les ratios de gaz 0,50 et 0,66 montrent la même tendance, avec un angle de pente faible (entre 70 et 75°) dans les STI étroites suivi d'une augmentation progressive de l'angle de pente avec la largeur des STI pour se stabiliser (autours de 80°). Le ratio de gaz 0,33 crée peu de pente même dans les STI étroites. En passant une gravure de 2x10 nm, les ratios de gaz de 0,33 et 0,66 conservent des

angles de pente similaires. Seul le ratio de gaz de 0,50 présente une augmentation de l'angle de pente pour les STI les plus étroites par rapport à la gravure de 1x20 nm. Cela provient du fait que les STI ne sont que partiellement obturées dans cette condition. Ainsi, le changement de pente est régi par l'angle solide et les effets de coin précédemment décrits. L'angle solide entraine une augmentation de l'angle de pente avec la hausse de la largeur des STI car les flancs sont de plus en plus exposés à la gravure et l'effet de coin permet de conserver l'influence des ratios de gaz sur le changement de pente. Enfin, la gravure de 4x5 nm ne présente que peu de différences entre les STI étroites et celles plus larges. Seuls l'effet de coin et l'angle solide régissent la création de pente pour cette condition.

V.3.2 Influence de la puissance plasma dans les STI étroites

Les résultats de l'épaisseur gravée au-dessus du masque dur en fonction des ratios de gaz, pour des puissances plasma allant de 30 à 50 W et une gravure visée de 20 nm, sont présentés sur la Figure 5.33.

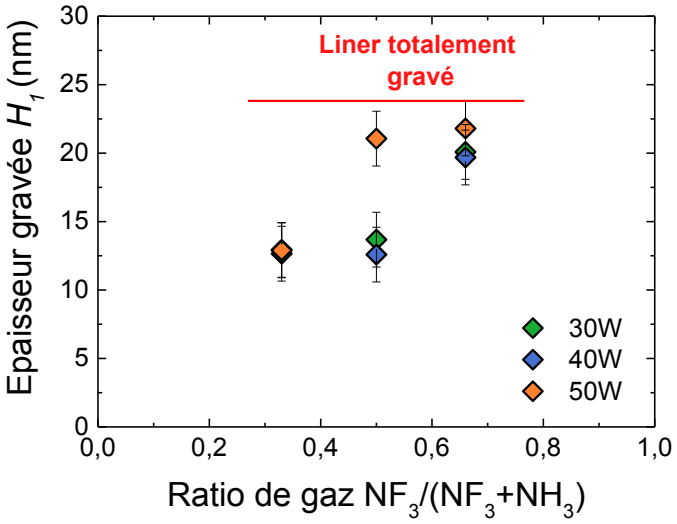


Figure 5.33 : Epaisseur gravée au-dessus du masque dur (H_1) en fonction du ratio de gaz, pour des petites zones actives et des STI étroites, une gravure visée de 20 nm sur pleine plaque et différentes puissances plasma.

Tout d'abord, on remarque qu'il y a deux populations différentes de gravure : la plus faible, autour de 13 nm de gravure, obtenue pour les ratios de gaz de 0,33 quelle que soit la puissance, et le ratio de 0,50 pour une puissance de 30 et 40 W. La deuxième population correspond à des gravures beaucoup plus importantes (de l'ordre de 20 nm, certaines touchant le masque dur) obtenues pour le ratio de 0,50 à 50 W et le ratio de 0,66, quelle que soit la puissance plasma. Les points communs entre les points de chacune des populations est qu'ils correspondent soit à des conditions ayant une transition de régime de gravure tardive (épaisseur gravée « faible ») ou une transition de régime très rapide (épaisseur gravée « conséquente »). Ce résultat est cohérent avec ceux observés précédemment : les conditions plasma ont une influence importante sur les effets de coin pour les petites zones actives.
L'évolution de l'angle de pente θ en fonction du ratio de gaz, pour un cycle de gravure de 1x20 nm et différentes puissances plasma est présentée sur la Figure 5.34. On observe

différents angles de pente selon les couples ratio de gaz / puissance, avec deux populations distinctes. La première, avec un angle de pente d'environ 80°, est obtenue pour les ratios de gaz peu fluoré : 0,33 quelle que soit la puissance et 0,50 pour des puissances de 30 et 40 W. La deuxième distribution, avec un angle de pente d'environ 70°, est obtenue pour les ratios fortement fluorés : tous les ratios de gaz de 0,66 quelle que soit la puissance et le ratio de 0,50 pour une puissance de 50 W. Ces deux distributions observées correspondent aux distributions de transition de régime E_{crit} précédemment observées dans le chapitre IV. Ainsi, ces résultats sont en accord avec les mécanismes d'obturation des STI étroites proposée dans les paragraphes précédents.

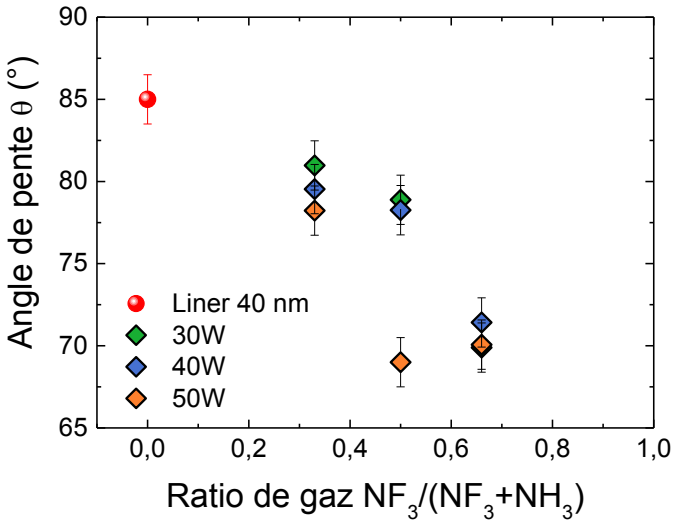


Figure 5.34 : Angle de pente *θ* du liner en fonction du ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$, pour un cycle de 1x20 nm et pour différentes puissances plasma.

V.3.3 Conclusions

La gravure observée sur le dessus du masque dur des petites zones actives a été corrélée à l'effet de coin décrit dans le paragraphe V.2.3.3. De plus, une forte influence des conditions plasma sur cet effet a été observée. Effectivement, pour les conditions plasma menant à un faible E_{crit} l'effet de coin est très marqué, tandis qu'il est plus faible dans le cas de conditions plasma menant à un E_{crit} élevé. En outre, il existe une forte corrélation entre l'effet de coin et la pente crée dans les STI étroites : plus l'effet de coin est important, plus le changement de pente est élevé. Enfin, l'obturation des STI étroites par les sels fluorés pour des temps d'exposition importants joue un rôle selon les conditions plasma. Pour les conditions plasma menant à un faible Ecrit, les différences de vitesse de gravure importantes entre le haut et le bas des flancs du liner entrainent des changements de pente important, contrairement aux conditions plasma menant à un E_{crit} élevé.

Une augmentation progressive de l'épaisseur gravée en fond de motif est observée avec l'augmentation de la largeur des STI et du nombre de cycle de gravure. Ces résultats étayent fortement l'hypothèse d'obturation des STI par les sels fluorés. Avec l'augmentation de la largeur des STI, l'angle de pente du liner augmente pour deux raisons. La première est que les STI ne sont plus obturées par les sels fluorés ce qui limite les effets de diffusion exacerbant la

non-conformité de gravure. La deuxième raison est que l'angle solide augmente ce qui réduit l'inhomogénéité de répartition des espèces réactives le long du flanc du liner et rend la gravure plus conforme. Ainsi, ce sont les effets de coin relatifs aux conditions plasma couplés à l'angle solide des structures qui contrôlent le profil de pente dans ces structures.

V.4 Intégration du procédé

Dans cette partie est décrite l'intégration et le développement de la stratégie de remplissage L-E-G pour la technologie CMOS 14 nm de STMicroelectronics (mise en production prévue pour fin 2014). Dans un premier temps, une brève étude de procédés permettant le retrait des résidus fluorés observés dans le Chapitre IV est présenté. Puis, dans un deuxième temps, le développement du procédé de remplissage pour la technologie 14 nm de STMicroelectronics est présenté : le choix de l'épaisseur du liner « L », les conditions de gravure « E » et leur influence sur la qualité de remplissage final « G ».

V.4.1 Procédés de retrait des résidus fluorés après gravure

Lors de l'analyse par XPS de la surface du SiO_2 après gravure, il a été observé une quantité non négligeable de résidus fluorés (de l'ordre de 3%). Il a aussi été démontré que ces résidus fluorés disparaissaient de la plaque progressivement après remise à l'air dans le FOUP. Cette façon de retirer le fluor des plaques n'est pas acceptable pour plusieurs raisons. D'une part, il faut un temps d'attente non négligeable (plus de 48 heures) pour que le fluor soit retiré de la plaque. D'autre part, l'analyse de l'atmosphère du FOUP a montré que le fluor y reste présent, pouvant par la suite contaminer les plaques à des niveaux ultérieurs d'intégration. Pour ces raisons, il a fallu trouver des procédés permettant de retirer ces résidus. Trois axes différents ont été étudiés pour le retrait de ces résidus fluorés :

- le retrait par traitement *in situ* dans la chambre de Siconi ;
- le retrait par traitement thermique ou plasma dans des réacteurs de dépôt ;
- le retrait avec des traitements chimiques peu agressifs.

Tout d'abord, les plaques sont gravées avec le même procédé de gravure après un dépôt d'oxyde SACVD TEOS/O_3. Puis, les plaques sont analysées par XPS. Ensuite, le traitement testé est réalisé et la plaque est à nouveau caractérisée par XPS. Les résultats de ces différents traitements sont décrits dans les paragraphes suivants.

V.4.1.1 Traitement *in situ* dans le réacteur Siconi

Pour les traitements *in situ*, deux plasmas sont évalués pendant l'étape de sublimation des sels fluorés, le premier à base de NH_3 et le deuxième à base de H_2. L'idée est d'apporter des espèces hydrogénées à la surface pour qu'elles réagissent avec le fluor afin de former des espèces volatiles. Les spectres XPS du pic F1s, sont présentés sur la Figure 5.35. Aucun changement n'est observé du pic F1s avec ou sans traitements *in-situ*. Ce résultat nous indique qu'aucune réaction entre les gaz et le substrat n'a eu lieu, laissant les états de surface identiques à ceux après la gravure standard. On peut supposer que le fait que le plasma soit délocalisé rend les traitements inefficaces quelle que soit la nature du gaz utilisé.

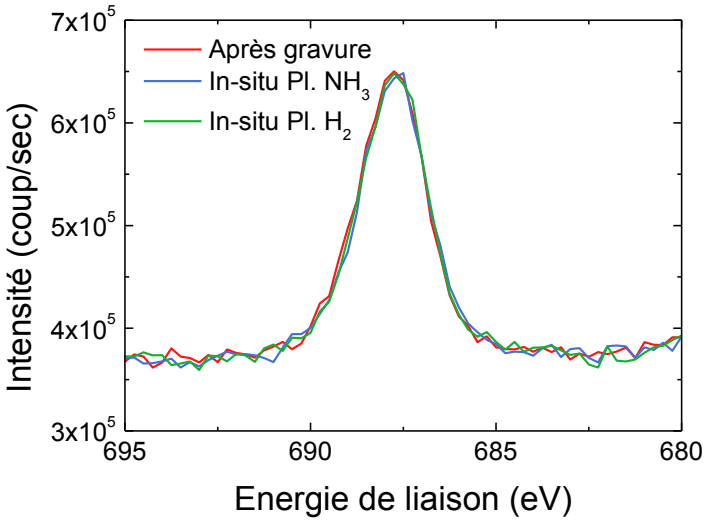


Figure 5.35 : Pic F1s extrait des spectres XPS obtenus après gravure Siconi et pour deux traitements plasma délocalisés *in situ* (plasma H_2 et plasma NH_3).

Des traitements *ex situ*, réalisés dans des réacteurs de dépôt, ont été évalués. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

V.4.1.2 Traitement thermique ou plasma réalisés *ex situ*

Le premier traitement consiste en un recuit à 540°C dans la chambre de SACVD TEOS/O_3 et le deuxième traitement utilise un plasma H_2 (puissance de 375 W, pression de 3 Torr et température de la plaque à 400 °C). Les pics F1s obtenus avant et après traitement sont présentés sur la Figure 5.36.

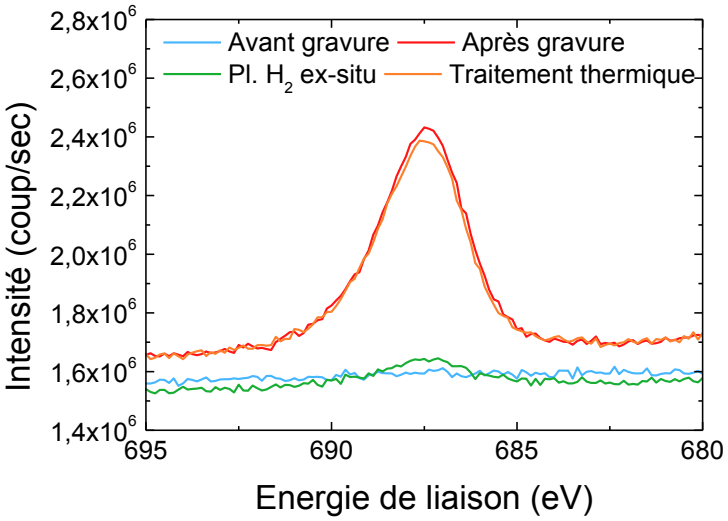


Figure 5.36 : Pic F1s extrait des spectres XPS obtenus avant et après gravure Siconi, et pour deux traitements *ex situ* : traitement thermique à 540°C et un plasma H_2.

Sur ce graphique, on remarque tout d'abord que le recuit réalisé dans la chambre de dépôt SACVD TEOS/O_3 à 540°C n'a pas produit de baisse significative du pic de fluor. La température ne semble donc pas être un paramètre permettant le retrait des résidus fluorés. Par contre, si l'on s'intéresse à au pic F1s obtenu après le traitement plasma, on observe une baisse très significative de l'intensité de ce pic et donc de la quantité de fluor à la surface (concentration atomique de l'ordre de 0,5%). Ce procédé permet de retrouver une valeur de fluor résultante proche de celle qui est obtenue après deux jours de remise à l'air (voir paragraphe IV.I.2.2).

V.4.1.3 Traitement humide par voie chimique

Enfin, dans un troisième temps, deux traitements chimiques peu agressifs ont été utilisés pour essayer de retirer les résidus fluorés. Le premier traitement chimique, appelé WET_1 par la suite, est basé sur la succession de deux bains chimiques, le premier composé d'ammoniac NH_3, d'eau oxygénée H_2O_2 et d'eau H_2O (rapport 1:2:80), et le deuxième composé d'acide chlorhydrique HCl à 1 %. Le deuxième traitement chimique (WET_2) comprend un premier bain chimique d'acide sulfurique H_2SO_4 et d'H_2O_2 suivi d'un deuxième bain de $NH_3/H_2O_2/H_2O$. Les pics XPS F1s obtenus après les traitements chimiques sont présentés sur la Figure 5.37.

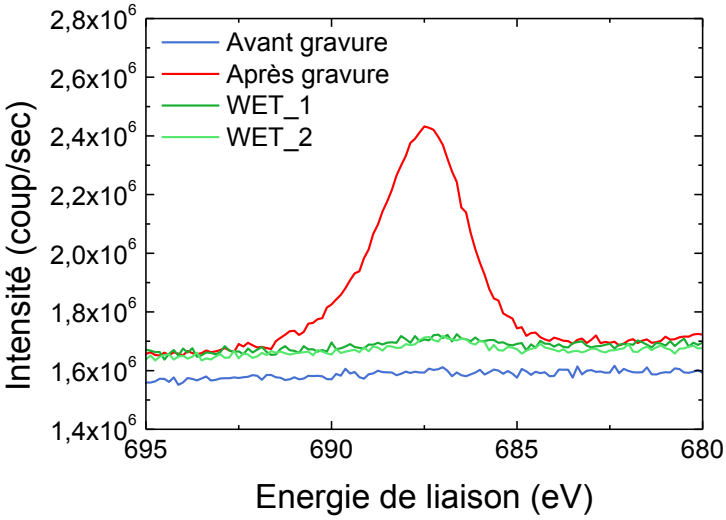


Figure 5.37 : Pic F1s extrait des spectres XPS obtenus avant et après gravure Siconi et pour deux traitements humides par voie chimique.

On observe une baisse très significative du pic de fluor, et donc une plus faible concentration de résidus fluorés à la surface, avec les deux traitements chimiques. Il n'y a pas de différence significative entre les deux traitements, avec des quantités de fluor résiduel proches du seuil de détection de l'XPS. L'épaisseur d'oxyde après les traitements chimiques a été mesurée par ellipsométrie avant et après traitement chimique, afin de s'assurer que le film d'oxyde n'a pas été gravé. Les résultats montrent des variations d'épaisseur proches de l'incertitude de la mesure (0,2 nm). Ces deux procédés sont donc parfaitement adaptés au cahier des charges. Le WET_1 a été sélectionné pour assurer le traitement du liner après gravure Siconi car il s'agit d'un procédé standard sur le site de STMicroelectronics.

V.4.1.4 Conclusions

Cette étude a été réalisée dans le but de trouver des traitements permettant le retrait des résidus fluorés post gravure sans endommager le film d'oxyde déposé par SACVD TEOS/O_3. Les traitements réalisés *in situ* n'ont pas donné de résultats satisfaisants, probablement car le type de plasma n'est pas adapté. Le traitement par plasma H_2 *ex situ* ainsi que les traitements chimiques peu agressifs ont montré des résultats très satisfaisants, avec des concentrations de fluor résultantes proche du seuil de détection de l'XPS et sans consommer l'oxyde. Le traitement chimique utilisant un premier bain de $NH_3/H_2O_2/H_2O$ suivi d'un deuxième bain de HCl a été sélectionné et est désormais en production pour la stratégie de remplissage L-E-G.

V.4.2 Développement de la stratégie L-E-G pour la technologie CMOS 14nm

Le passage de la technologie 28 nm vers la technologie 14 nm voit la largeur minimum des STI réduite de 54 nm à 42 nm, ce qui correspond à une baisse de plus de 20%. De ce fait, les dimensions des deux premières étapes (« L » et « E ») de la stratégie de remplissage L-E-G aux dimensions critiques de la technologie 14 nm de STMicroelectronics. Dans un premier temps, l'épaisseur du liner ainsi que l'épaisseur de gravure sont étudiés. Puis dans un deuxième temps, le remplissage final est analysé et comparé à un remplissage réalisé par le procédé standard de SACVD TEOS/O_3 (sans liner ni gravure).

V.4.2.1 Epaisseur du liner pour la technologie CMOS 14 nm

Le but de cette étude est de déterminer l'épaisseur de liner optimale pour le procédé L-E-G. Il est nécessaire de trouver une épaisseur d'oxyde ne remplissant pas totalement les STI les plus étroites. Cependant, il faut trouver l'épaisseur la plus importante possible afin d'obtenir un changement de pente important. En effet, les expériences réalisées en début de chapitre ont montré que la pente est créée pour des temps de gravure assez longs et donc des épaisseurs gravées élevées. Dans le cas de liners trop fins, il est fort probable que la gravure ne puisse pas entrainer un changement de pente suffisant pour améliorer le remplissage.
De ce fait, trois épaisseurs différentes de liner sont testées : 20, 25 et 30 nm, dont les temps de dépôt ont été déterminés à l'aide de mesures ellipsométriques sur pleine plaque. En utilisant les mêmes conditions de dépôt, les épaisseurs de SiO_2 mesurées dans les zones larges sur les plaques avec motifs sont plus faibles de 25% en raison de l'effet de charge global de la SACVD TEOS/O_3. Les résultats ellipsométriques, obtenus sur pleine plaque et dans les zones larges avec motifs (« SiO_2 TT ») en fonction du temps de dépôt sont présentés sur la Figure 5.38.

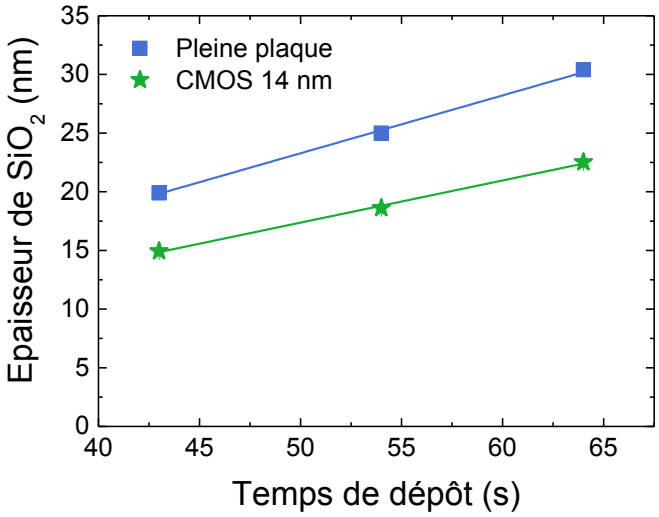
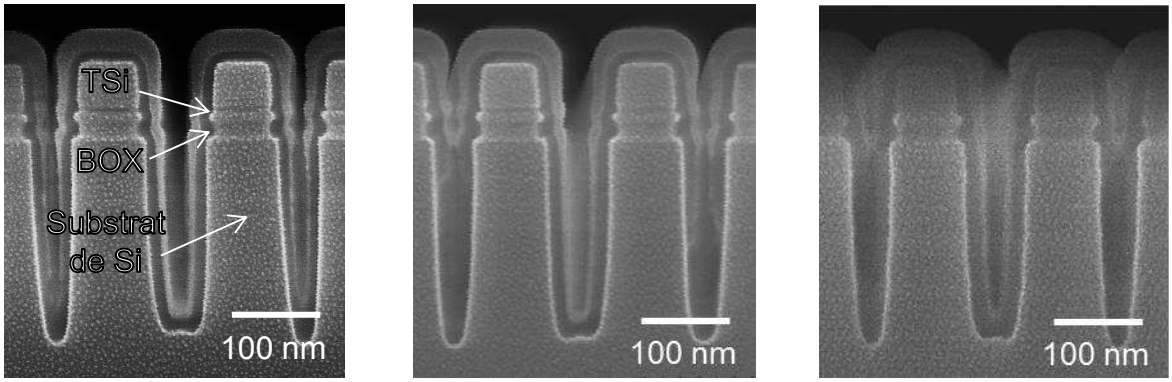


Figure 5.38 : Epaisseur du liner en fonction du temps de dépôt, pour les dépôts effectués sur pleine plaque et sur plaques avec motifs de la technologie CMOS 14 nm.

Après encapsulation par une couche de nitrure, les coupes MEB des différents liners sont réalisées dans des structures critiques de la technologie CMOS 14 nm : les SRAM (pour *Static Random Acces Memory*). Ces structures ont plusieurs avantages. D'une part, ce sont des structures fonctionnelles, contrairement aux structures de test précédemment étudiées. D'autre part, elles possèdent les STI les plus étroites (42 nm) de la technologie CMOS 14 nm de STMicroelectronics. Pour des raisons de performances électriques, ce nœud technologique est réalisé sur des substrats de FDSOI (pour *Fully Depleted Silicon On Insulator*). Ils sont composés d'une fine couche de silicium cristallin (TSi) sur une couche de SiO_2 amorphe (aussi appelé BOX pour *Burried OXide*), sur un substrat de silicium classique. L'empilement est détaillé sur la Figure 5.39.a, où les STI sont recouvertes du liner de 20 nm. Les coupes MEB des Figure 5.39.b et Figure 5.39.c présentent, respectivement, les liners de 25 et 30 nm.



a) b) c)

Figure 5.39 : Coupes MEB réalisées dans les SRAM de la technologie CMOS 14 nm après dépôt du liner et son encapsulation, pour des épaisseurs : a) 20 nm ; b) 25 nm ; c) 30 nm.

Quelle que soit l'épaisseur du liner déposé, le film ne remplit pas totalement les STI les plus étroites. Ces trois liners peuvent donc être utilisés pour la stratégie L-E-G. Dans le paragraphe suivant, les différentes conditions de gravure sur ces liners sont présentées.

V.4.2.2 Détermination du couple épaisseur de liner / épaisseur gravée

Après avoir validé que les différentes épaisseurs de liner sont adaptées aux plus petites dimensions des STI de la technologie CMOS 14nm, l'étape de gravure a été développée. Nous avons vu dans les paragraphes précédents que selon les conditions de gravure, il y avait une création de pente plus ou moins importante. Pour la technologie 14 nm, nous avons donc choisi dans un premier temps de travailler avec un ratio de gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$ de 0,50, une puissance plasma de 50 W et un débit global de gaz réactif de 195 $cm^3.min^{-1}$. Cette condition plasma a démontré de très bons résultats de création de pente ainsi qu'une cinétique de gravure rapide. Ensuite, deux épaisseurs de gravure ont été sélectionnées pour être testées. Le but est de trouver un bon compromis pour l'épaisseur gravée. D'après les résultats précédents, une épaisseur gravée suffisante est indispensable à la création de pente et une sur-gravure risquerait d'atteindre le masque dur de Si_3N_4. Ceci est important pour sécuriser l'intégration du procédé L-E-G. En effet, l'étape d'aplanissement par CMP post-remplissage est très sensible aux variations de hauteur du masque dur ce qui peut induire des dégradations de rendement des circuits intégrés.
Les résultats des mesures de gravure, réalisées sur pleine plaque et sur plaques avec motifs, sont présentés sur la Figure 5.40. Une forte baisse de la gravure est constatée dans les zones larges des plaques CMOS 14 nm, avec un effet de charge global évalué à 65%, contre des valeurs mesurées entre 50 et 60% sur la technologie CMOS 28 nm. Cette augmentation de l'effet de charge global est due à une surface déployée plus importante pour la technologie CMOS 14 nm.

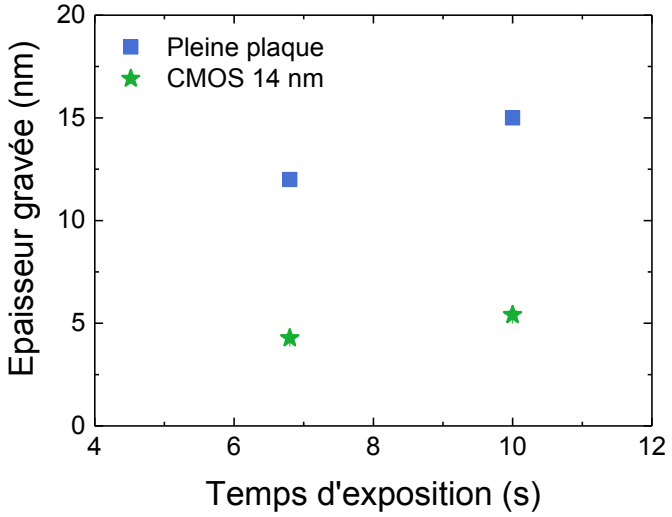
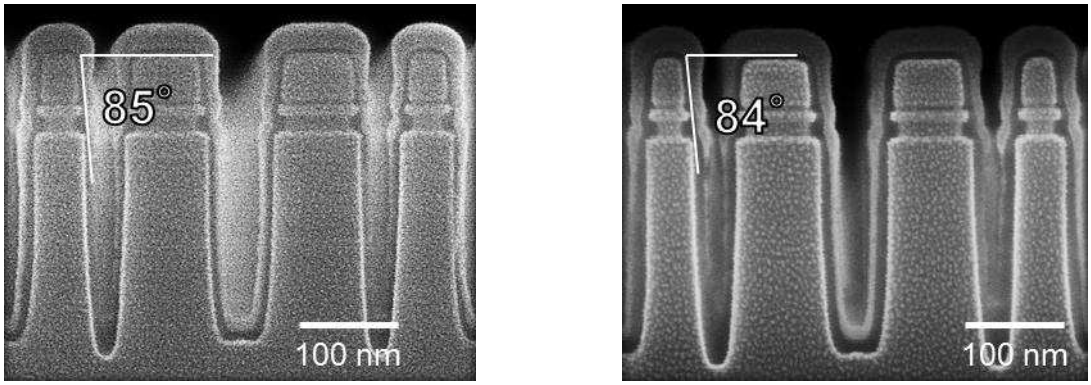


Figure 5.40 : Epaisseur gravée en fonction du temps d'exposition au plasma, pour les dépôts effectués sur pleine plaque et sur plaques avec motifs de la technologie CMOS 14 nm.

Les gravures ont été testées de la manière suivante sur les plaques : des gravures de 12 nm sur les liners de 20 et 25 nm et des gravures de 15 nm sur les liners de 25 et 30 nm. Par convention, les épaisseurs de liner ainsi que les épaisseurs gravées sont celles mesurées sur pleine plaque. Les coupes MEB des liners 20 et 25 nm après gravure de 12 nm et encapsulation sont présentées sur les Figure 5.41.a et Figure 5.41.b. On observe des pentes

dans le liner très proches de celles du masque dur (86°), avec des valeurs moyennes de 85° et 84°, respectivement pour les liners de 20 et 25 nm.

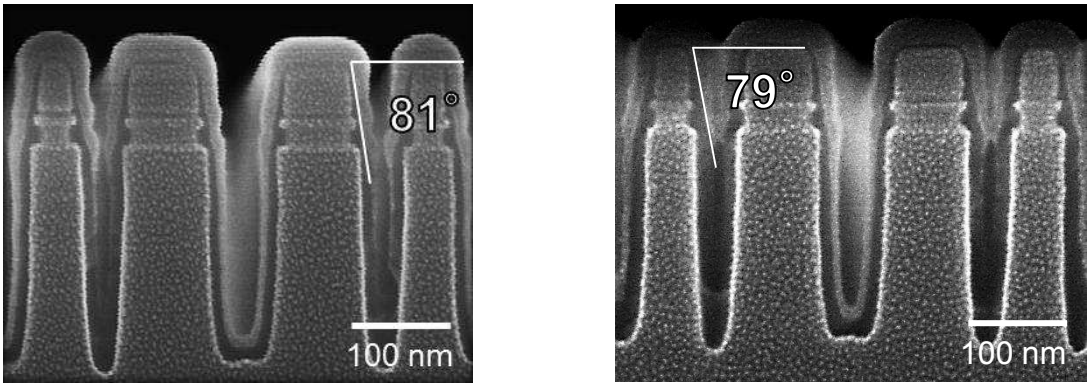


a) b)

Figure 5.41 : Coupes MEB réalisées dans les SRAM de la technologie CMOS 14 nm après gravure du liner de 12 nm et encapsulation pour des épaisseurs de liner de : a) 20 nm ; b) 25 nm.

Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus lors de l'évolution de la création de pente en fonction du temps d'exposition. En effet, les angles de pente obtenus pour des temps d'exposition au plasma de gravure inférieurs à 10 secondes ne présentent pas de réelle création de pente.

Enfin, les coupes MEB des liners 25 et 30 nm après gravure de 15 nm et encapsulation sont présentées sur les Figure 5.42.a et Figure 5.42.b.



a) b)

Figure 5.42 : Coupes MEB réalisées dans les SRAM de la technologie CMOS 14 nm après gravure du liner de 15 nm et encapsulation pour des épaisseurs de liners de : a) 25 nm ; b) 30 nm.

Pour ces conditions de gravure, un angle de pente plus faible (et donc un profil plus favorable au remplissage) est observé, avec des valeurs comprises entre 81 et 79°, respectivement pour les liners de 25 et 30 nm. Comme pour la gravure de 12 nm, ces valeurs sont en accord avec celles mesurées lors de l'étude de l'influence du temps d'exposition sur la création de pente.

Cette étude a montré que pour créer de la pente, il fallait une épaisseur de liner assez importante (afin d'avoir assez de matière) et des gravures assez longues afin de favoriser la

non-conformité de gravure. Dans le prochain paragraphe, l'influence des différents couples épaisseur de liner / épaisseur gravée sur le remplissage final est détaillée.

V.4.2.3 Remplissage finale des STI

Pour cette étude, les différents couples L-E décrits dans le paragraphe précédent ont servi de base à un remplissage de type L-E-G. Ensuite, les plaques ont poursuivi la brique STI décrite dans le Chapitre I (densification, polissage et retrait du masque dur). Afin d'analyser la qualité du remplissage, les structures SRAM caractérisées par coupes dans les paragraphes précédents sont analysées par MEB en vue de dessus. Les résultats sont ensuite comparés à une plaque de référence où le remplissage a été effectué avec un dépôt de SACVD TEOS/O_3 seul. Deux exemples de clichés MEB de ce remplissage sont présentés sur la Figure 5.43.

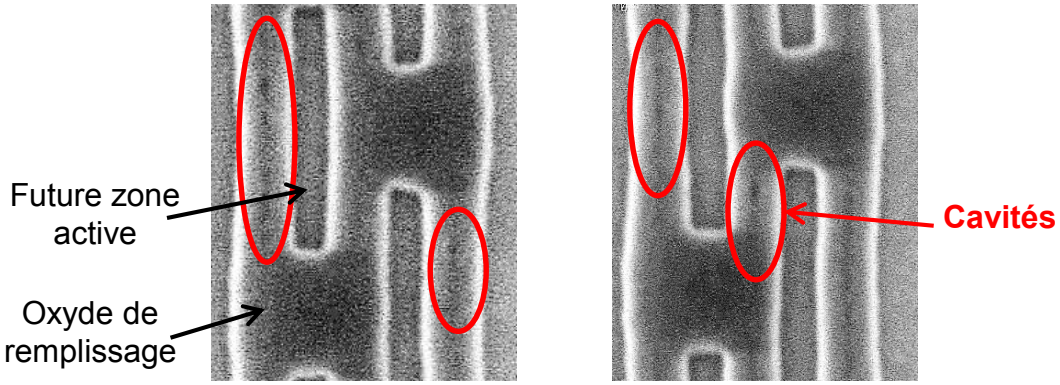


Figure 5.43 : Clichés MEB en vue de dessus réalisés dans les SRAM de la technologie CMOS 14 nm pour un remplissage avec un procédé SACVD TEOS/O_3 standard.

Afin de pouvoir faire de la statistique, une trentaine de clichés ont été pris pour chaque essai de remplissage. Les résultats ont été classés en deux catégories selon le nombre de cavités observées. Le remplissage est considéré comme étant **mauvais** quand on observe plus d'une cavité par cliché. A l'inverse, quand aucune cavité n'est observée sur les clichés le remplissage est considéré comme étant **bon**. Un exemple des clichés obtenu pour chacun des essais est présenté sur la Figure 5.44. On observe de nombreuses cavités par clichés pour les essais réalisés avec les couples épaisseur de liner 20-25 nm/ épaisseur gravée 12 nm. Comme on pouvait s'y attendre, la modification de profil de pente pour ces deux essais est trop faible pour améliorer réellement le remplissage. Par contre, pour les couples épaisseur de liner 25-30 nm/ épaisseur gravée 15 nm, le remplissage est de bonne qualité. Aucune cavité n'est observée sur les clichés obtenus dans ces conditions. Cela confirme donc l'influence importante de la pente sur la formation de cavité lors du remplissage. Grâce à ces résultats, le procédé L-E-G avec un liner de 30 nm et une gravure de 15 nm a été mis en production pour la technologie CMOS 14 nm de STMicroelectronics.

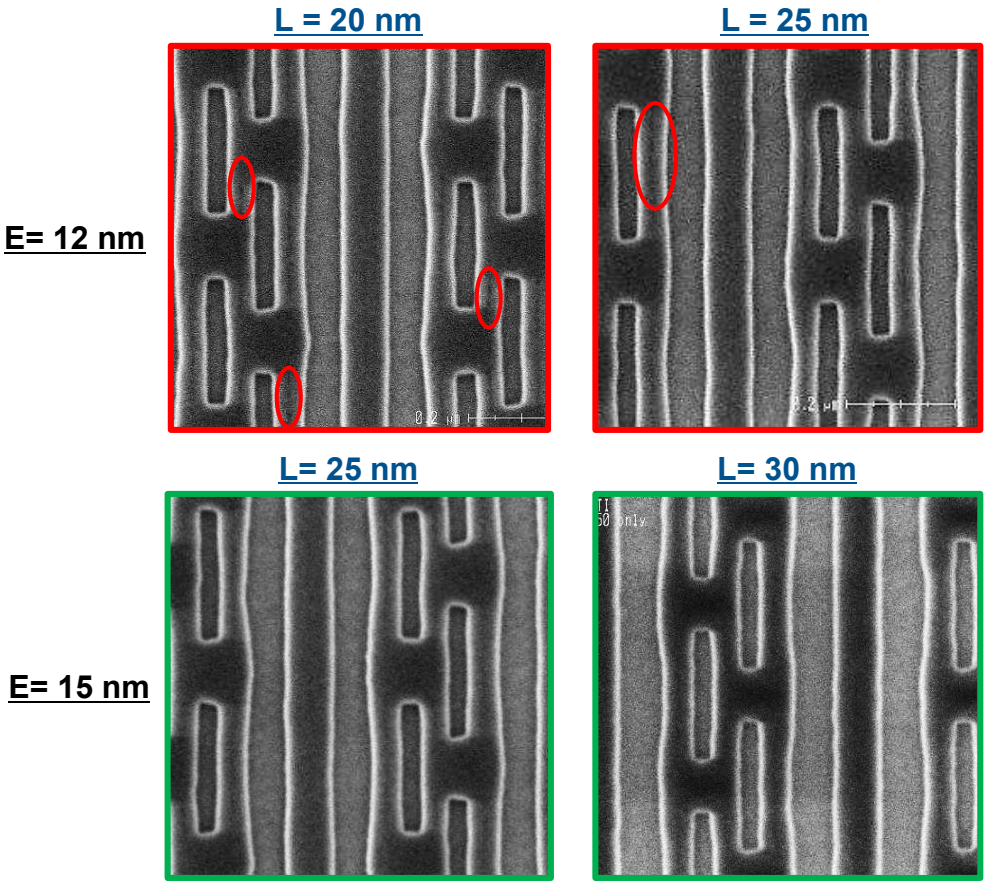


Figure 5.44 : Clichés MEB en vue de dessus réalisées dans les SRAM de la technologie CMOS 14 nm après remplissage avec différents couples L-E.

V.4.2.4 Conclusions

En conclusion, le développement de la stratégie L-E-G a permis de sélectionner les épaisseurs de dépôt et de gravure pour permettre un bon remplissage des STI de la technologie CMOS 14 nm de STMicroelectronics. Un liner trop fin n'est pas viable car il ne dispose pas d'assez de matière pour permettre une création de pente. Les résultats de changement de pente dans le liner sont en accord avec ceux précédemment, avec une meilleure pente pour des épaisseurs gravées importantes. Enfin, l'étude du remplissage final a validé la corrélation entre la pente créée grâce aux étapes « L » et « E » et la qualité du remplissage « G ». Pour des couples épaisseur de liner / épaisseur gravée créant peu de pente, la qualité du remplissage est moyenne avec des cavités dans l'oxyde déposé. Pour les couples épaisseur de liner / épaisseur gravée créant une pente plus importante (de l'ordre de 80°), le remplissage des STI devient de très bonne qualité sans aucune cavité observée dans l'oxyde. De ce fait, le procédé de remplissage avec le couple « L-E » le plus adapté a été mis en production pour la technologie CMOS 14 nm de STMicroelectronics.

V.5 Conclusions générales

Dans cette étude, le procédé de gravure a été appliqué à la création de pente afin d'en comprendre les mécanismes et de l'intégrer pour la stratégie de remplissage L-E-G.
Tout d'abord, nous avons observé des vitesses de gravure sur plaque avec motifs inférieures à celles sur pleine plaque. Ce résultat a été attribué principalement à un effet de charge due à une surface déployée de SiO_2 plus importante. En outre, des mécanismes additionnels semblent affecter la vitesse de gravure et génère un effet de charge apparent qui diffère selon les conditions de gravure (cycle et conditions plasma).
L'étude de la gravure dans les STI a montré que le changement de pente résulte d'une différence de vitesse de gravure entre le haut et le bas des motifs. Deux paramètres contrôlent le changement de pente dans les STI larges (supérieures à 160 nm). Tout d'abord, un effet de coin (couplage entre les fronts gravure horizontaux et latéraux) dépendant des conditions plasma et aussi l'angle solide de collection qui contrôle le flux d'espèces réactives arrivant sur les flancs. Dans les STI plus étroites, un phénomène additionnel participe au changement de pente pour les conditions de gravure où les tranchées sont obturées par la couche de sels fluorés. En effet, dans le cas de conditions plasma menant à une épaisseur critique faible (voir Chapitre IV), des phénomènes de diffusion induisent une différence des cinétiques de gravure plus marquée entre le haut et le bas des motifs. Pour cette raison, des angles de pentes proches de 70° sont observés dans ces conditions.
L'influence du couple épaisseur de liner / épaisseur gravée a été étudiée pour l'intégration de la stratégie L-E-G sur la technologie CMOS 14 nm de STMicroelectronics. Nous avons démontré qu'il est nécessaire d'avoir une épaisseur de liner conséquente (au moins 25 nm) afin de ne pas attaquer le masque dur de nitrure durant la gravure et d'avoir assez de matière pour créer de la pente. Cette étude a montré que de faibles épaisseurs gravées (12 nm) ne permettent pas d'obtenir une pente suffisante pour obtenir un remplissage final de bonne qualité (nombreuses cavités observées dans l'oxyde de remplissage). Les épaisseurs gravées plus importantes (gravure de 15 nm) ont permis d'obtenir une bonne pente dans les STI (80°) et par conséquent un très bon remplissage. Le procédé le plus adapté, avec un liner de 30 nm et une gravure de 15 nm, a donc été mis en production pour la technologie CMOS 14 nm à la suite de cette étude.
Enfin, les résidus fluorés observés à la surface du film de SiO_2 après l'étape de gravure (voir Chapitre IV) ont été retirés via différentes technique. Un traitement chimique peu agressif a montré un retrait quasi-total du fluor sur la plaque et une bonne compatibilité avec l'intégration. De ce fait, il a été mis en production.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur le développement d'une nouvelle stratégie de remplissage des tranchées d'isolation entre transistors pour le nœud technologique CMOS 14 nm. Cette stratégie, appelée L-E-G pour « Liner - Etch-back - Gap-fill », repose sur la succession de trois étapes distinctes. La première étape consiste à déposer une couche mince de SiO_2 par SACVD TEOS/O_3. Puis, dans la deuxième étape, les flancs du liner sont facettés par un procédé de gravure Siconi afin de créer une pente favorable au remplissage final. La troisième étape consiste à remplir les tranchées d'isolation par SACD TEOS/O_3. Ainsi, nous avons étudié en détail les mécanismes de dépôt et de gravure afin de développer la stratégie L-E-G. L'objectif final de cette thèse est d'intégrer cette stratégie pour obtenir un remplissage sans cavité des tranchées d'isolation de la technologie CMOS 14 nm.

Tout d'abord, l'influence des différents paramètres de dépôt a été caractérisée afin de sélectionner les conditions les plus adaptées pour le dépôt du liner de la première étape et d'identifier les paramètres d'intégration ayant une influence sur le remplissage final.
Les débits de gaz réactif (TEOS et O_3) permettent de contrôler la cinétique de dépôt. L'augmentation du débit de TEOS entraine une hausse de la vitesse car la concentration des espèces intermédiaires augmente dans la phase gazeuse. A contrario, l'augmentation du débit d'O_3 entraine une diminution de la vitesse car elle favorise notamment des réactions « parasites » dans la phase gazeuse. Ainsi, le choix judicieux de débit de TEOS et d'O_3 permet d'obtenir la vitesse de dépôt souhaitée. La nature de la surface avant dépôt ainsi que de la topographie des plaques influencent aussi la vitesse du dépôt, mais dans une moindre mesure que les débits de gaz réactif.
Dans la gamme de débits étudiés (TEOS et O_3), les propriétés physico-chimiques des films déposés sont quasiment identiques. Ils possèdent tous un squelette de liaisons Si-O-Si et une faible quantité de liaisons Si-OH dont les concentrations sont très similaires. Leur densité et leur contrainte sont identiques quelles que soient les conditions de dépôt. De plus, la conformité des films n'est pas influencée par les conditions de dépôt étudiées. Ainsi, les conditions de dépôt sélectionnées pour l'étape de liner de la stratégie L-E-G sont celles permettant la vitesse de dépôt la plus élevée.
Enfin, nous avons observé une évolution des propriétés physico-chimiques des films lors de leur remise à l'air. L'humidité ambiante est absorbée par le film et peut entrainer la formation de liaisons Si-OH, ainsi qu'une hausse de la densité et une baisse de la contrainte. Nous avons montré que le vieillissement entraine aussi une hausse de la vitesse de gravure. Ce phénomène sera à prendre en considération lors de l'industrialisation du procédé L-E-G.

Dans un deuxième temps, le procédé de gravure a été étudié sur pleine plaque afin d'en comprendre les mécanismes. Cette étude a montré que les espèces réactives générées dans le plasma délocalisé (de type $HF/NH_4F/NH_4HF_2$) diffusent dans la phase gazeuse jusqu'au film de SiO_2, avec lequel elles réagissent pour former une couche des sels fluorés de types $(NH_4)_2SiF_6$. Cette couche formée de cristaux présente une rugosité de surface ainsi qu'un

volume très important (plus de trois fois celui du SiO_2 gravé). L'épaisseur de la couche est totalement corrélée à l'épaisseur de SiO_2 gravée.
Les mécanismes de gravure suivant ont été proposés. Au début de l'exposition au plasma, la formation des sels fluorés s'effectue à la surface du SiO_2. Ensuite, la couche de sels fluorés recouvre l'intégralité du substrat et le front de réaction descend progressivement à l'interface entre les sels fluorés et le film de SiO_2. Dans ces conditions, les espèces réactives doivent diffuser à travers la couche de sels fluorés jusqu'au front de réaction où elles peuvent à leur tour, participer à la formation de nouveaux sels fluorés. Ces phénomènes de diffusion sont à l'origine d'une cinétique de gravure en deux régimes.
Dans le premier régime, la vitesse de gravure est limitée par la vitesse de réaction à l'interface et la cinétique de gravure est linéaire. La vitesse de gravure du premier régime est contrôlée par la nature et les concentrations globales et relatives (c'est-à-dire le ratio entre les différentes espèces) des espèces réactives participant à la réaction. Le ratio de gaz réactif, leur débit ainsi que la puissance plasma permettent de contrôler la nature et les concentrations d'espèces réactives et par conséquent la vitesse de gravure.
Puis, à partir d'une épaisseur critique (correspondant à une épaisseur de sels fluorés critique), les phénomènes de diffusion des espèces réactives à travers la couche de sels fluorés réduisent significativement leurs concentrations au niveau du front de réaction, ce qui entraine un deuxième régime de gravure avec un ralentissement progressif de la vitesse. Selon les conditions plasma, la couche de sels fluorés a des propriétés physico-chimiques (composition et structure) sensiblement différentes et les concentrations d'espèces réactives générées sont modifiées. Ces phénomènes sont à l'origine d'épaisseurs critiques variables selon les conditions plasma.
Pour certaines conditions plasma et des temps d'exposition long, nous avons mis en évidence une limitation du procédé de gravure avec la formation de crevasse. On suppose que les sels fluorés semblent s'agglomérer en très gros grains, favorisant la diffusion des espèces réactives aux joints de grain. Ainsi, cette accumulation locale d'espèces réactives entraine des zones de sur-gravure conduisant à la formation de crevasse. Il est donc important de bien sélectionner les conditions plasma pour pallier cette limitation du procédé.

Nous avons étudié le changement de pente induit par le procédé de gravure Siconi dans le but d'en comprendre les mécanismes et de sélectionner les conditions de procédé pour la stratégie de remplissage L-E-G.
Le changement de la pente (ou non-conformité de gravure) est la conséquence d'une baisse progressive de la gravure lorsque l'on descend le long du flanc du liner. Nous avons montré que pour des épaisseurs gravées faibles (quelques nanomètres), quelles que soient la largeur des STI, la non-conformité de gravure s'explique principalement par l'effet de coin et la variation de l'angle solide de collection des espèces réactives. L'effet de coin est contrôlé par les conditions de gravure (épaisseur gravée, ratios de gaz et puissance) alors que l'angle solide dépend au premier ordre du facteur de forme des tranchées.
Dans les tranchées étroites (inférieures à 160 nm), un phénomène additionnel de changement de pente est observé, dans certaines conditions plasma, lorsque les tranchées sont obturées par les sels fluorés. La gravure est alors dominée par des phénomènes de diffusion, avec un

chemin de diffusion plus important entre le haut et le bas des flancs. Dans le cas de gravure ayant une faible épaisseur critique, on observe une différence de vitesse de gravure entre le haut et le bas des flancs, qui augmente significativement le changement de pente.

Pour l'intégration de la stratégie L-E-G sur la technologie CMOS 14 nm de STMicroelectronics, nous avons mis en évidence l'importance du choix du couple épaisseur de liner / épaisseur gravée. En effet, il est nécessaire d'avoir une épaisseur de liner conséquente (au moins 25 nm) afin de ne pas attaquer le masque dur de nitrure et d'avoir assez de matière pour créer de la pente. Ainsi, nous avons montré que pour des tranchées d'isolation de 42 nm, le choix optimal du couple épaisseur de liner / épaisseur gravée est de 30 nm / 15 nm. Dans ces conditions, le masque dur de nitrure n'est pas atteint et la pente (80°) est suffisante pour éviter la formation de cavité dans l'oxyde de remplissage. Ce procédé a donc été mis en production pour la technologie CMOS 14 nm.
En outre, un traitement chimique peu agressif permettant de retirer le fluor résiduel post gravure a été mis en place dans le schéma d'intégration pour anticiper un éventuel problème de fiabilité des transistors.

D'un point de vue scientifique, une caractérisation précise des espèces en phase gazeuse est nécessaire pour approfondir les mécanismes de gravure. Cependant, comme montré dans l'annexe A, ce type de caractérisation n'est pas trivial étant donné la localisation du plasma et la pression importante du procédé. Il serait aussi intéressant de caractériser plus en détail les sels fluorés en termes de densité et de distribution de taille de grains en fonction des conditions plasma.
Dans le cadre de l'intégration du procédé L-E-G, il faudra tenir compte du temps de vieillissement du liner qui est acceptable pour éviter des variations de procédé trop importantes. En effet, nous avons montré que la vitesse de gravure change avec le vieillissement du film de SiO_2.
Pour les nœuds technologiques sub-14 nm, on peut se poser la question sur la possibilité d'utiliser la stratégie L-E-G. En effet, si l'on prend en compte la réduction de la largeur des tranchées d'isolation à chaque nouveau nœud technologique, on peut considérer que les plus petites dimensions seront proches des 30 nm de larges pour la technologie CMOS 10 nm. De ce fait il va être nécessaire de déposer des liners plus fins que pour la technologie CMOS 14 nm, impliquant une épaisseur gravée plus faible. Or, nous avons montré que pour obtenir un changement de pente important, il était nécessaire de d'avoir des épaisseurs de liner et des épaisseurs gravées les plus fortes possibles. Cela laisse donc présager des difficultés importantes pour l'extension de cette stratégie au prochain nœud technologique.
Néanmoins, quelques pistes d'amélioration sont envisageables. Tout d'abord, on peut optimiser les conditions plasma afin d'obtenir des transitions de régime de gravure à plus faible épaisseur critique. En effet, cela permettrait d'augmenter le changement de pente dans les tranchées d'isolation les plus étroites.
De plus, nous pouvons aussi envisager de multiplier le nombre de cycles « L-E ». On peut supposer que cela permette d'augmenter le changement de pente. Cependant, il n'est pas sûr que cette solution soit intéressante d'un point de vue industriel pour des raisons de productivité.

Enfin, si aucune des solutions précédentes n'est viable, il reste l'utilisation de nouveaux procédés de remplissage, tel que le Flowable-CVD ou le SOD (voir Chapitre I). Ces procédés ont l'énorme avantage de remplir facilement tous les types de structure grâce à des phénomènes de capillarité. Cependant, un important travail d'intégration (conversion des films en SiO_2 par différents traitements, recuit de densification, nouvelles CMP,..) devra être mené pour mettre en place ces procédés.

Références bibliographiques

[Abraham-Shrauner1995] Abraham-Shrauner, B., & Wang, C. D. (1995). Neutral etching and shadowing in trench etching of semiconductors. Plasma Science, 1995. IEEE Conference Record - Abstracts., 1995 IEEE International Conference on , 164.

[Adachi1992] Adachi, M., Okuyama, K., Tohge, N., Shimada, M., Satoh, J., & Muroyama, M. (1992). Gas-phase nucleation in an atmospheric pressure chemical vapor deposition process for SiO2 films using tetraethylorthosilicate (TEOS). Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters), 31(10A), 1439–1442.

[Appels1970] Appels, J., Kooi, E., Paffen, M., Schatorje, J., & Verkuylen, W. (1970). Local oxidation of silicon and its application in semiconductor-device. Technology Philips Research Reports, 118–132.

[Attebery] J. Atteberry, How Scanning Electron Miscoscopes Work. How stuff works (http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm).

[Azzam1988] Azzam, R. M. A., & Bashara, N. M. (1988). Ellipsometry and Polarized Light. North-Holland Personal Library.

[Bailey1995] Bailey, A. D., Van de Sanden, M. C. M., Gregus, J. A., & Gottscho, R. A. (1995). Scaling of Si and GaAs trench etch rates with aspect ratio, feature width, and substrate temperature. Journal of Vacuum Science & Technology B, 13(1), 92–104.

[Bardeen1948] Bardeen, J., & Brattain, W. H. (1948). The Transistor, A Semi-Conductor Triode. Phys. Rev., 74(2), 230–231.

[Barrow1962] Barrow, G. (1962). Introduction to molecular Spectroscopy. McGraw-Hill.

[Benson1957] Benson, S. W., & Axworthy, A. E. (1957). Mechanism of the Gas Phase, Thermal Decomposition of Ozone. The Journal of Chemical Physics, 26(6), 1718–1726.

[Berreman1963] Berreman, D. W. (1963). Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films. Physical Review, 130(6), 2193–2198.

[Binnig1986] Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic Force Microscope. Phys. Rev. Lett., 56(9), 930–933.

[Briggs1983] Briggs, G., & Seah, M. P. (1983). Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, Volume 1st edition.

[Bryant1994] Bryant, A., Hansch, W., & Mii, T. (1994). Characteristics of CMOS device isolation for the ULSI age. Electron Devices Meeting, 1994. IEDM ’94. Technical Digest., International, 671–674.

[Castex2005] Castex, A. (2005). Vers les matériaux à très faible constante diélectrique : étude des mécanismes réactionnels des dépôts plasma d'organosiliciés, influence des molécules précurseurs du dépôt et optimisation du nettoyage du réacteur, thèse de l’INPG de Grenoble.

[Chang2004] Chang, C., Abe, T., & Esashi, M. (2004). Trench filling characteristics of low stress TEOS/ozone oxide deposited by PECVD and SACVD. Microsystem Technologies, 10(2), 97–102.

[Chatterjee1996] Chatterjee, A., Rogers, D., McKee, J., Ali, I., Nag, S., & Chen, I.-C. (1996). A shallow trench isolation using LOCOS edge for preventing corner effects for 0.25/0.18 µm CMOS technologies and beyond. Electron Devices Meeting, 1996. IEDM ’96., International, 829–832.

[Cheng1999] Cheng, D., Tsukamoto, K., Komiyama, H., Nishimoto, Y., Tokumasu, N., & Maeda, K. (1999). Thermal desorption spectra of SiO2 films deposited on Si and on thermal SiO2 by tetraethylorthosilicateO3 atmospheric-pressure chemical vapor deposition. Journal of Applied Physics, 85(10), 7140–7145.

[Chiu1982] Chiu, K.-Y., Moll, J. L., & Manoliu, J. (1982). A Bird’s Beak Free Local Oxidation Technology Feasible for VLSI Circuits Fabrication. Solid-State Circuits, IEEE Journal of, 17(2), 166–170.

[Chiu1983] Chiu, K. Y., Moll, J. L., Cham, K. M., Lin, J., Lage, C., Angelos, S., & Tillman, R. L. (1983). The sloped-wall SWAMI : A defect-free zero bird’s-beak local oxidation process for scaled VLSI technology. Electron Devices, IEEE Transactions on, 30(11), 1506–1511.

[Chung2002] Chung, S.-W., Ahn, S.-T., Sohn, H.-C., Ku, J., Park, S., Song, Y., Park, H.-S., et al. (2002). Novel shallow trench isolation process using flowable oxide CVD for sub-100 nm DRAM. Electron Devices Meeting, 2002. IEDM ’02. International, 233–236.

[Cotton1988] Cotton, F.A., and G. Wilkinson. 1988. Advanced Inorganic Chemistry. 5th ed. New York: Wiley.

[Deal1965] Deal, B. E., & Grove, A. S. (1965). General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. Journal of Applied Physics, 36(12), 3370–3378.

[Devillez2004] Devillez, A., Lesko, S., & Mozer, W. (2004). Cutting tool crater wear measurement with white light interferometry. Wear, 256(1–2), 56–65.

[Dobkins2003] Dobkin, D. M., & Zuraw, M. K. (2003). Principles of Chemical Vapor Deposition. 1st ed. Kluwer Academic Publishers.

[Fitch1989] Fitch, J. T., Lucovsky, G., Kobeda, E., & Irene, E. A. (1989). Effects of thermal history on stress-related properties of very thin films of thermally grown silicon dioxide. Journal of Vacuum Science & Technology B (Microelectronics Processing and Phenomena), 7(2), 153–162.

[Fridman2008] Fridman, A., Plasma Chemistry, 1st Edition, (New York : Cambridge University Press), 2008.

[Fujino1990] Fujino, K., Nishimoto, Y., Tokumasu, N., & Maeda, K. (1990). Silicon dioxide deposition by atmospheric pressure and low-temperature CVD using TEOS and ozone. Journal of the Electrochemical Society, 137(9), 2883–2887.

[Galeener1976] Galeener, F. L., & Lucovsky, G. (1976). Longitudinal Optical Vibrations in Glasses: GeO2 and SiO2. Phys. Rev. Lett., 37(22), 1474–1478.

[Galeener1979] Galeener, F. L. (1979). Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. Physical Review B (Condensed Matter), 19(8), 4292–4297.

[Gill1997] Gill, W. N., & Ganguli, S. (1997). Gas phase and surface reactions in subatmospheric chemical vapor deposition of tetraethylorthosilicate-ozone. Journal of Vacuum Science & Technology B (Microelectronics and Nanometer Structures), 15(4), 948–954.

[Goldstein2003] Goldstein, J. I. Lyman, C. E., Newbury, D. E., Lifshin, E., Echlin, P., Sawyer, L., Joy, D. C., & Michael, J. R. (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York: Springer, 3rd edition.

[Gottscho1992] Gottscho, R. A., Jurgensen, C. W., & Vitkavage, D. J. (1992). Microscopic uniformity in plasma etching. Journal of Vacuum Science & Technology B, 10(5), 2133–2147.

[Goullet2000] Goullet, A., Vallee, C., Granier, A., & Turban, G. (2000). Optical spectroscopic analyses of OH incorporation into SiO2 films deposited from O2/tetraethoxysilane plasmas. Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 18(5), 2452–2458.

[Greenberg1985] Greenberg, K. E., & Verdeyen, J. T. (1985). Kinetic processes of NF3 etchant gas discharges. Journal of Applied Physics, 57(5), 1596–1601.

[Hagimoto2007] Hagimoto, Y., Ugajin, H., Miyakoshi, D., Iwamoto, H., Muraki, Y., & Orii, T. (2007). Evaluation of the Plasmaless Gaseous Etching Process. Solid State Phenomena, 134, 7–10.

[Haque1997a] Haque, M. S., Naseem, H. A., & Brown, W. D. (1997). Residual stress behavior of thin plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon dioxide films as a function of storage time. Journal of Applied Physics, 81(7), 3129–3133.

[Haque1997b] Haque, M. S., Naseem, H. A., & Brown, W. D. (1997). Correlation of stress behavior with hydrogen-related impurities in plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon dioxide films. Journal of Applied Physics, 82(6), 2922–2932.

[Harbecke1985] Harbecke, B., Heinz, B., & Grosse, P. (1985). Optical properties of thin films and the Berreman effect. Applied Physics A (Solids and Surfaces), A38(4), 263–267.

[Hartmann2012] Hartmann J., (2012). Planar Fully Depleted Technology at 28nm and below for extremely power-efficient SoCs, Fully Depleted Transistors Technology Symposium.

[Hirishita1993] Hirashita, N., Tokitoh, S., & Uchida, H. (1993). Thermal Desorption and Infrared Studies of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited SiO Films with Tetraethylorthosilicate. Japanese Journal of Applied Physics, 32(Part 1, No. 4), 1787–1793.

[Hui1981] Hui, J., Chiu, T. Y., Wong, S., & Oldham, W. G. (1981). Selective oxidation technologies for high density MOS. Electron Device Letters, IEEE, 2(10), 244–247.

[Hui1985] Hui, J., Voorde, P. V, & Moll, J. (1985). Scaling limitations of submicron local oxidation technology. Electron Devices Meeting, 1985 International, 31, 392–395.

[Ikeda1990] Ikeda, Y., Numasawa, Y., & Sakamoto, M. (1990). Ozone/Organic-source APCVD for Conformal Doped Oxide Films. J. Electron. Mater., 19(1), 45–49.

[Ji2004] Ji, B., Yang, J. H., Badowski, P. R., & Karwacki, E. J. (2004). Optimization and analysis of NF3 in situ chamber cleaning plasmas. Journal of Applied Physics, 95(8), 4452–4462.

[Kalem2004] Kalem, S. (2004). Synthesis of ammonium silicon fluoride cryptocrystals on silicon by dry etching. Applied Surface Science, 236(1-4), 336–341.

[Keil2001] Keil, D., & Anderson, E. (2001). Characterization of reactive ion etch lag scaling. Journal of Vacuum Science & Technology B, 19(6), 2082–2088.

[Kikuchi1994] Kikuchi, J., Iga, M., Ogawa, H., Fujimura, S., & H., Y. (1994). Native oxide removal on Si surfaces by NF3-added hydrogen and water vapor plasma downstream treatment. Japanese Journal of Applied Physics, 33, 2207–2211.

[Kikuchi1996] Kikuchi, J., Nagasaka, M., Fujimura, S., Yano, H., & Horiike, Y. (1996). Cleaning of silicon surfaces by NF3-added hydrogen and water-vapor plasma downstream treatment. Japanese Journal of Applied Physics, 35, 1022–1026.

[Kikyuama1991] Kikyuama, H., Miki, N., Saka, K., Takano, J., Kawanabe, I., Miyashita, M., & Ohmi, T. (1991). Principles of wet chemical processing in ULSI microfabrication. Semiconductor Manufacturing, IEEE Transactions on, 4(1), 26–35.

[Kim1987] Kim, S. S., Tsu, D. V, & Lucovsky, G. (1987). The Electrical Properties of Silicon Oxide Deposited By Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Rpecvd). MRS Proceedings, 105, 109–114.

[Kim2012] Kim, H., Lee, S., Lee, J.-W., Bae, B., Choi, Y., Koh, Y.-H., Yi, H., et al. (2012). Novel flowable CVD process technology for sub-20nm interlayer dielectrics. Interconnect Technology Conference (IITC), 2012 IEEE International, 1–3.

[Knolle1988] Knolle, W. R., & Huttemann, R. D. (1988). Ammonium Hexafluorosilicate Formation during Plasma Etching of Silicon Nitride. Journal of The Electrochemical Society , 135 (10), 2574–2578.

[Konuma1992] Konuma, M., & Bauser, E. (1992). NF3 plasma generation by commercial 50 Hz alternating current discharge for dry etching. Applied Physics Letters, 61(18), 2159–2161.

[Kuhn2001] Kuhn, K. J., Mei, D., Post, I., & Neirynck, J. (2001). Scaling challenges for 0.13 µm generation shallow trench isolation. Semiconductor Manufacturing Symposium, 2001 IEEE International, 187–190.

[Kwok1994] Kwok, K., Yieh, E., Robles, S., & Nguyen, B. C. (1994). Surface related phenomena in integrated PECVD/ozone-TEOS SACVD processes for sub-half micron gap fill: electrostatic effects. Journal of the Electrochemical Society, 141(8), 2172–2177.

[Langan1996] Langan, J. G., Beck, S. E., Felker, B. S., & Rynders, S. W. (1996). The role of diluents in electronegative fluorinated gas discharges. Journal of Applied Physics, 79(8), 3886–3894.

[Latu-Romain2007] Latu-Romain, E., Mermoux, M., Crisci, A., Delille, D., & Kwakman, L. F. T. (2007). Local strain measurements in shallow trench insulator structures using near-ultraviolet Raman spectroscopy: Simulation and experiment. Journal of Applied Physics, 102(10), 103506–103508.

[Lau1999] Lau, W. S. (1999). Infrared characterization for microelectronics. World Scientific Publishing

[LeCam2006] Le Cam, C., Guyader, F., De Buttet, C., Guyader, P., Ribes, G., Sardo, M., Vanbergue, S., et al. (2006). A Low Cost Drive Current Enhancement Technique Using Shallow Trench Isolation Induced Stress for 45-nm Node. VLSI Technology, 2006. Digest of Technical Papers. 2006 Symposium on, 82–83.

[Lubnin1998] Lubnin, A., & Kudriavtsev, V. (1998). SiO_2 TEOS/Ozone CVD: Mechanism, Kinetic scheme and process implications.

[Lucovsky1983] Lucovsky, G., Wong, C. K., & Pollard, W. B. (1983). Vibrational properties of glasses: intermediate range order. Journal of Non-Crystalline Solids, 59–60, 839 – 46.

[Lucovsky1989] Lucovsky, G., Fitch, J. T., Tsu, D. V, & Kim, S. S. (1989). Atomic structure in SiO2 thin films deposited by remote plasma #x2010;enhanced chemical vapor deposition. Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 7(3), 1136–1144.

[Martinet1995] Martinet, C., & Devine, R. A. B. (1995). Analysis of the vibrational mode spectra of amorphous SiO2 films. Journal of Applied Physics, 77(9), 4343–4348.

[Matsuura1991] Matsuura, M., Hayashide, Y., Kotani, H., & Abe, H. (1991). Film Characteristics of APCVD Oxide Using Organic Silicon and Ozone. Japanese Journal of Applied Physics, 30(Part 1, No. 7), 1530–1538.

[Mehrer2007] Mehrer, H., (2007). Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Series: Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 155.

[Mizuno1987] Mizuno, T., Sawada, S., Maeda, S., & Shinozaki, S. (1987). Oxidation rate reduction in the submicrometer LOCOS process. Electron Devices, IEEE Transactions on, 34(11), 2255–2259.

[Mohammadi2012] Mohammadi, V., De Boer, W. B., Scholtes, T. L. M., & Nanver, L. K. (2012). Pattern Dependency and Loading Effect of Pure-Boron-Layer Chemical-Vapor Deposition. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 1(1), Q16–Q20.

[Moore1965] Moore, G. E. (1965). Cramming More Components Onto Integrated Circuits. Electronics, 38(8), 114–117.

[Moore1975] Moore, G. E. (1975). Progress in digital integrated electronics. Electron Devices Meeting, 1975 International, 21, 11–13.

[Moreno1997] Moreno, J. A., Garrido, B., Samitier, J., & Morante, J. R. (1997). Analysis of geometrical effects on the behavior of transverse and longitudinal modes of amorphous silicon compounds. Journal of Applied Physics, 81(4), 1933–1942.

[Moulder1992] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. (1992). Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy, Physical Electronics.

[Mungekar2006] Mungekar, H. P., & Lee, Y. S. (2006). High density plasma chemical vapor deposition gap-fill mechanisms. Journal of Vacuum Science & Technology B, 24(2), L11.

[Nandakumar1998] Nandakumar, M., Chatterjee, A., Sridhar, S., Joyner, K., Rodder, M., & Chen, I.-C. (1998). Shallow trench isolation for advanced ULSI CMOS technologies. Electron Devices Meeting, 1998. IEDM ’98. Technical Digest., International, 133–136.

[Nishimura2002] Nishimura, H., Takagi, S., Fujino, M., & Nishi, N. (2002). Gap-Fill Process of Shallow Trench Isolation for 0.13\,μm Technologies. Japanese Journal of Applied Physics, 41(Part 1, No. 5A), 2886–2893.

[Nishino1993] Nishino, H., Hayasaka, N., & Okano, H. (1993). Damage-free selective etching of Si native oxides using NH3/NF3 and SF6/H2O down-flow etching. Journal of Applied Physics, 74(2), 1345–1348.

[Niwano1993] Niwano, M., Kurita, K., Takeda, Y., & Miyamoto, N. (1993). Formation of hexafluorosilicate on Si surface treated in NH4F investigated by photoemission and surface infrared spectroscopy. Applied Physics Letters, 62(9), 1003–1005.

[Ogawa2002] Ogawa, H., Arai, T., Yanagisawa, M., Ichiki, T., & Horiike, Y. (2002). Dry cleaning technology for removal of silicon native oxide employing hot NH3/NF3 exposure. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 (Regular Papers, Short Notes & Review Papers), 41(8), 5349–5358.

[Oldham1982] Oldham, W. G. (1982). Isolation technology for scaled MOS VLSI. Electron Devices Meeting, 1982 International, 28, 216–219.

[Pai1986] Pai, P. G., Chao, S. S., Takagi, Y., & Lucovsky, G. (1986). Infrared spectroscopic study of SiOx films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. Journal of Vacuum Science Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films), 4, 689–694.

[Pfiester1993] Pfiester, J. R., Kenkare, P. U., Subrahmanyan, R., Lin, J.-H., & Crabtree, P. (1993). Nitride-Clad LOCOS Isolation For 0.25 µm CMOS. VLSI Technology, 1993. Digest of Technical Papers. 1993 Symposium on, 139–140.

[Pliskin1977] Pliskin, W. A. (1977). Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods. Journal of Vacuum Science and Technology, 14(5), 1064–1081.

[Rejoub2001] Rejoub, R., Lindsay, B. G., & Stebbings, R. F. (2001). Electron-impact ionization of NH3 and ND3. The Journal of Chemical Physics, 115(11), 5053–5058.

[Roberts1990] W.L. Roberts, G.R. Rapp, & T.J. Campbell. (1990). Enc. Of Minerals, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

[Rojas1990] Rojas, S., Modelli, A., Wu, W. S., Borghesi, A., & Pivac, B. (1990). Properties of silicon dioxide films prepared by low-pressure chemical vapor deposition from tetraethylorthosilicate. Journal of Vacuum Science & Technology B, 8(6), 1177–1184.

[Romet2001] Romet, S., Couturier, M. F., & Whidden, T. K. (2001). Modeling of silicon dioxide chemical vapor deposition from tetraethoxysilane and ozone. Journal of the Electrochemical Society, 148(2), 82–90.

[Ruste2013] Ruste, J. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. Techniques de l'ingénieur (http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/).

[Saito2009] Saito, S., Hagimoto, Y., Iwamoto, H., Muraki, Y. (2009). Mechanism of Plasma-Less Gaseous Etching Process for Damaged Oxides from the Ion Implantation Process, , Solid State Phenomena, 227, 145–146.

[Shareef1995] Shareef, I. A., Rubloff, G. W., Anderle, M., Gill, W. N., Cotte, J., & Kim, D. H. (1995). Subatmospheric chemical vapor deposition ozone/TEOS process for SiO2 trench filling. Journal of Vacuum Science Technology B (Microelectronics and Nanometer Structures), 13, 1888–1892.

[Shareef1996] Shareef, I. A., Rubloff, G. W., & Gill, W. N. (1996). Role of gas phase reactions in subatmospheric chemical-vapor deposition ozone/TEOS processes for oxide deposition. Journal of Vacuum Science & Technology B (Microelectronics and Nanometer Structures), 14(2), 772–774.

[Sherman1987] Sherman, A. (1987). Chemical vapor deposition for microelectronics : principles, technology and applications, Noyes publications, Reprint edition.

[Shirley1972] Shirley, D. A. (1972). High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. Phys. Rev. B, 5(12), 4709–4714.

[Sidwha1993] Sidhwa, A. J., Goh, F. C., Naseem, H. A., & Brown, W. D. (1993). Reactive ion etching of crystalline silicon using NF3 diluted with H2. Journal of Vacuum Science Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films), 11, 1156–1160.

[Smith1995] Smith, D. (1995). Thin-Film Deposition: Principles and Practice, McGraw-Hill Professional.

[Soh2005] Soh, M. T. K., Savvides, N., Musca, C. A., Martyniuk, M. P., & Faraone, L. (2005). Local bonding environment of plasma deposited nitrogen-rich silicon nitride thin films. Journal of Applied Physics, 97(9), 093714–093718.

[Sometani2009] Sometani, M., Hasunuma, R., Ogino, M., Kuribayashi, H., Sugahara, Y., & Yamabe, K. (2009). Improvement of Dielectric Properties on Deposited SiO2 Caused by Stress Relaxation with Thermal Annealing. Japanese Journal of Applied Physics, 48(5), 05DB03.

[Stoney1909] Stoney, G. G. (1909). The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 82(553), 172–175.

[Tedder1991] Tedder, L. L., Lu, G., & Crowell, J. E. (1991). Mechanistic studies of dielectric thin film growth by low pressure chemical vapor deposition: The reaction of tetraethoxysilane with SiO2 surfaces. Journal of Applied Physics, 69(10), 7037–7049.

[Theil1990] Theil, J. A., Tsu, D. V, Watkins, M. W., Kim, S. S., & Lucovsky, G. (1990). Local bonding environments of Si-OH groups in SiO2 deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition and incorporated by postdeposition exposure to water vapor. Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 8(3), 1374–1381.

[Tilke2006] Tilke, A. T., Hampp, R., Stapelmann, C., Culmsee, M., Conti, R., Wille, W., Jaiswal, R., et al. (2006). STI Gap-Fill Technology with High Aspect Ratio Process for 45nm CMOS and beyond. Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, 2006. ASMC 2006. The 17th Annual SEMI/IEEE, 71–76.

[Trivedi2009] Trivedi, K., Floresca, C., Kim, S., Kim, H., Kim, D., Kim, J., Kim, M. J., et al. (2009). Void-free filling of spin-on dielectric in 22 nbsp;nm wide ultrahigh aspect ratio Si trenches. Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 27(6), 3145–3148.

[Tsukamoto1999] Tsukamoto, K., Cheng, D., Komiyama, H., Nishimoto, Y., Tokumasu, N., & Maeda, K. (1999). Morphology evolution of SiO2 films deposited by tetraethylorthosilicate/O3 atmospheric-pressure chemical vapor deposition on thermal SiO2. Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters), 38(1A-B), 68–70.

[Wang2007] Wang, A., Bloking, J., Wang, L., Vellaikal, M., Jeon, J. H., Lee, Y. S., & Whitesell, H. S. (2007). Extending HDP for STI fill to 45nm with IPM. Semiconductor Manufacturing, 2007. ISSM 2007. International Symposium on, 1–5.

[Widden1999] Whidden, T. K., & Lee, S. Y. (1999). In situ Fourier transform infrared spectroscopy near the substrate in tetraethoxysilane/ozone chemical vapor deposition. Electrochemical and Solid-State Letters, 2(10), 527 – 30.

[Wolf1986] Wolf, S., Tauber, R. N. (1986). Silicon Processing for the VLSI Era, Vol. 1: Process Technology, 1st edition.

Annexe A : Analyse de la phase gazeuse par RGA

A.1 Principe et dispositif expérimental

La spectrométrie de masse est une technique de caractérisation permettant d'analyser la phase gazeuse d'un plasma. Elle permet d'identifier et de quantifier les ions du plasma à partir de leur rapport m/q (m étant la masse de l'ion et q sa charge). Dans la suite, on considérera des ions ne possédant qu'une charge. Les spectres seront donc tracés directement en masse. Les espèces neutres peuvent également être analysées après leur passage dans une chambre d'ionisation, mais l'interprétation des spectres est alors plus délicate en raison de la fragmentation des espèces neutres dans la chambre d'ionisation.
L'appareil utilisé est un RGA (pour *Residual Gas Analyser*) de type Transpector CPM commercialisé par la société Inficon. Le spectromètre de masse est constitué de cinq parties : un extracteur, une source d'ionisation, un analyseur en énergie, un analyseur de masse quadripolaire et un détecteur. Les neutres provenant de la phase gazeuse sont ionisés puis filtrés en énergie et analysés par le filtre de masse à quadripôle, pour être finalement collectés par le détecteur. Le RGA est relié au réacteur Siconi par un tombac de 40 cm environ, comme présenté sur la Figure A.1.

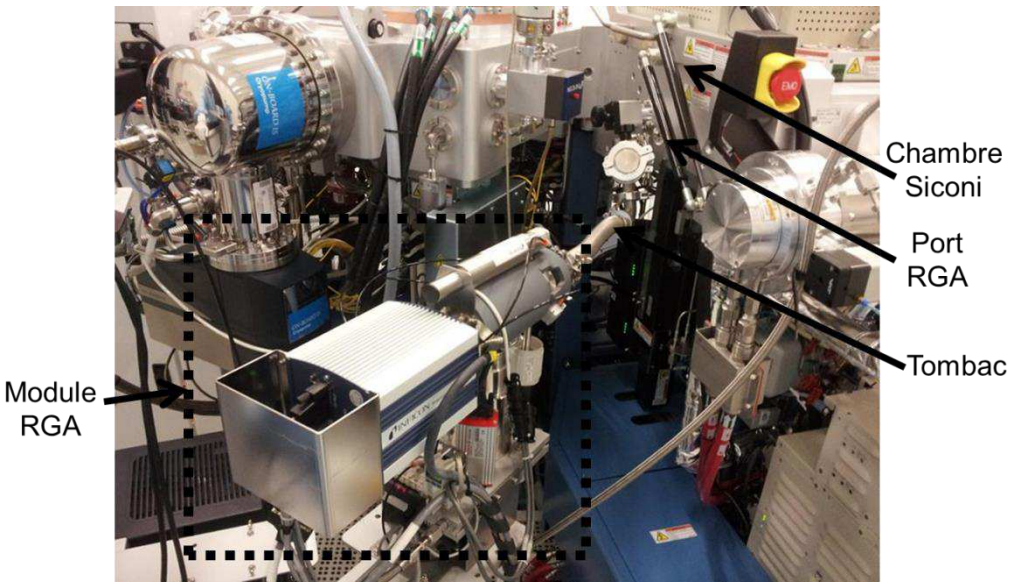


Figure A.1 : Dispositif expérimental de la caractérisation de la phase gazeuse par RGA.

Deux types d'acquisitions peuvent être réalisés :
- Un balayage en masse de 1 à 100 uma (unité de masse atomique) pour obtenir le spectre de masse des espèces présentes dans la phase gazeuse (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 répartition en énergie des ions de même masse.

Il est nécessaire d'avoir un bon vide dans le spectromètre pour ne pas avoir de collisions entre le gaz résiduel et les ions collectés. Pour cela, le spectromètre de masse est pompé par une

pompe turbo moléculaire. Elle est assistée d'un pompage primaire (10 mTorr). La pression dans le spectromètre ne doit pas dépasser 5.10^{-6} Torr pour ne pas endommager les détecteurs.

A.2 Résultats

Sur la Figure A.2, on a représenté le spectre de masse d'un plasma de NF_3/NH_3 réalisé dans le réacteur Siconi sur SiO_2.

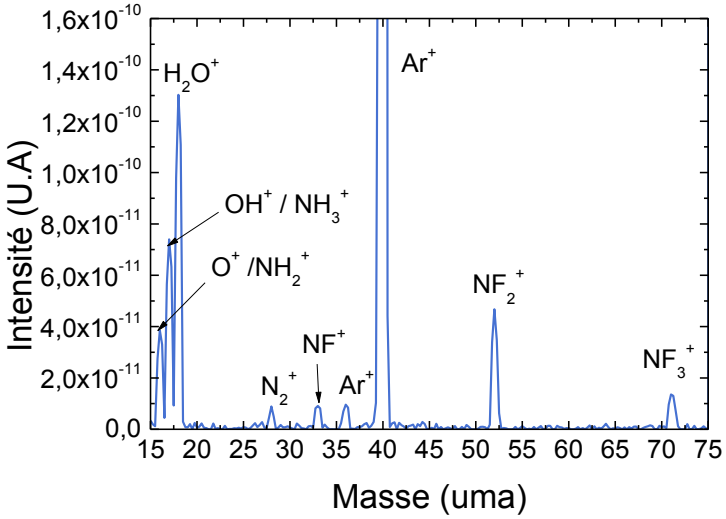


Figure A.2 : Spectre de masse d'un plasma délocalisé de NF_3/NH_3 à 3 Torr et une puissance de 50 W sur un substrat de silicium recouvert de SiO_2 dans le réacteur Siconi.

Les neutres ionisés majoritaires sont l'Ar^+, les dérivés du NF_3 (NF_3^+, NF_2^+ et NF^+) et du NH_3 (NH_3^+ et NH_2^+). L'eau (H_2O^+, OH^+ et O^+) ainsi que l'azote N_2^+ sont présents naturellement dans la chambre sans plasma. Cependant, aucun des spectres obtenus n'ont pas permis d'observer des masses correspondant aux espèces réactives (F^+=19 ; HF^+=20 ; NH_4F^+=37 et $NH_4HF_2^+$=56) attendues, ni même les produits issus de la sublimation des sels fluorés (SiF_3^+=85). Ces résultats s'expliquent sans doute par le fait que le RGA soit relié au réacteur Siconi par un tombac. On peut supposer que les espèces réactives ne parviennent pas au RGA car elles se recombinent avant (phase gazeuse ou sur les parois du tombac). Or, il nous a été impossible de nous affranchir de ce tombac pour des raisons expérimentales et la caractérisation des espèces réactives en phase gazeuse n'a pu être réalisée.

Annexe B : Décomposition des pics XPS des sels fluorés

Les pics majeurs (Si2p, N1s et F1s) composant le spectre XPS expérimental des sels fluorés ainsi que leur décomposition sont présentés sur la Figure B.1. On constate sur les trois graphiques que les pics expérimentaux sont confondus les pics théoriques et qu'il n'y a qu'une composante par pic. Ce résultat indique donc que l'environnement chimique constituant les sels fluorés est simple : les pics Si2p et F1s correspondent à des liaisons Si-F et le pic N1s correspond aux liaisons N-H. Ce résultat est cohérent avec les spectres FTIR présentés dans le Chapitre IV.

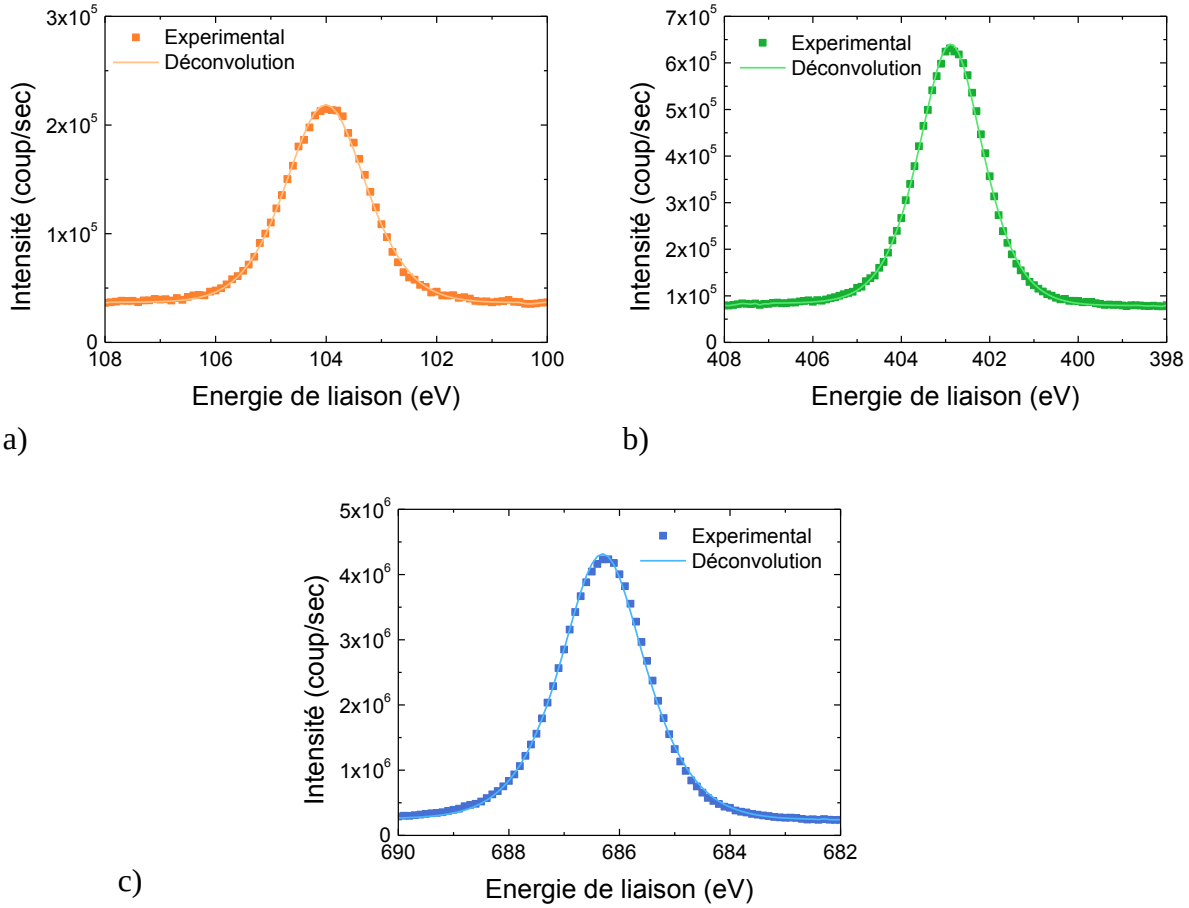


Figure B.1: Décomposition des pics XPS composant les sels fluorés : a) pic du silicium Si2p ; b) Pic de l'azote N1s ; c) Pic du fluor F1s.

Annexe C : Analyse des défauts de gravure par AFM

Comme énoncé dans le paragraphe IV.4.1, plusieurs crevasses ont été caractérisées par AFM. Ces crevasses sont observées pour un ratio de gaz de 0,66, une puissance de 30 W et un temps d'exposition de 240 secondes. Deux mesures ont été réalisées au centre de la plaque et deux au bord de la plaque, comme présenté sur la Figure C.1.

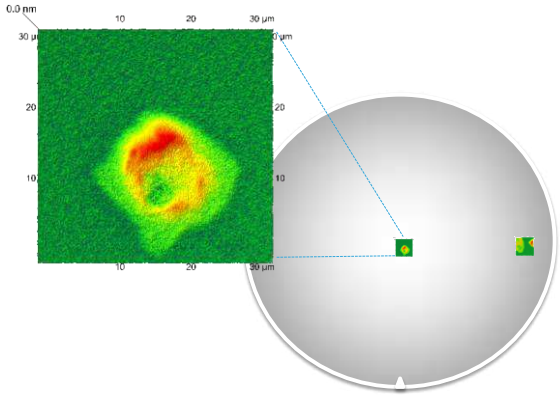


Figure C.1: Cartographie de la mesure des défauts par AFM.

Les deux mesures réalisées au centre de la plaque présentent une zone « isolée » et une zone « dense » de crevasse (plus d'une crevasse sur la surface de 30x30 µm²). Les vues en 3D (à gauche) et les coupes profilométriques (à droite) sont présentées sur la Figure C.2.

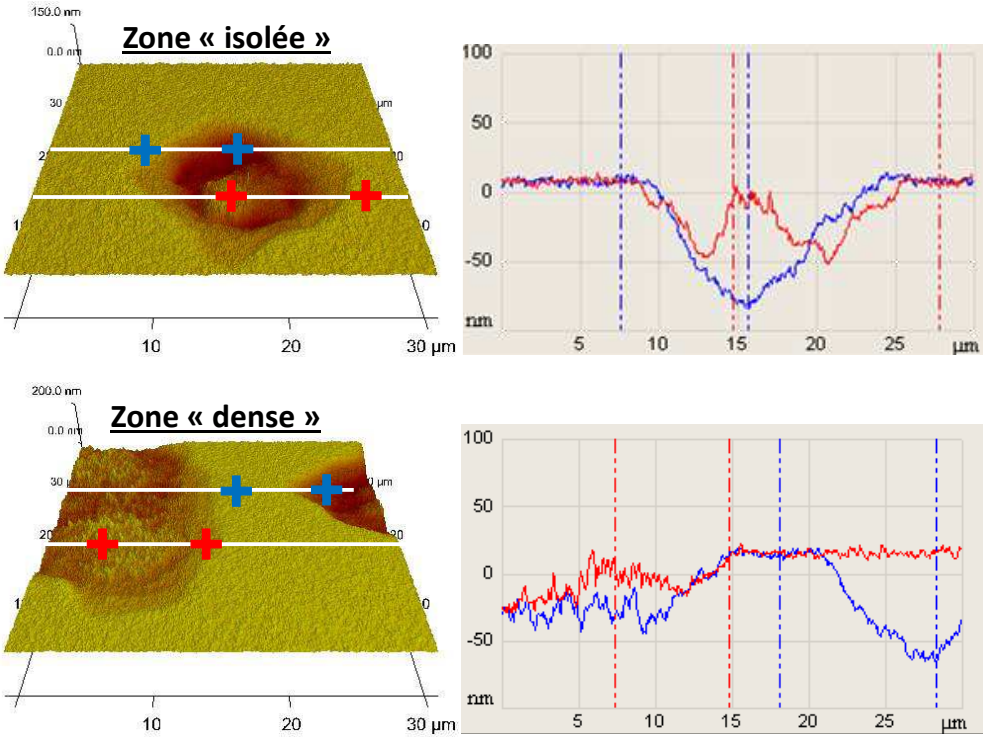


Figure C.2 : Zone isolée et dense de crevasses mesurées au centre de la plaque par AFM : les vues 3D sont présentées à gauches et les coupes profilométriques sont présentées à droite.

Les deux mesures réalisées au bord de la plaque présentent une zone isolée et une zone « dense » de crevasse. Les vues en 3D (à gauche) et les coupes profilométriques (à droite) sont présentées sur la Figure C.3.

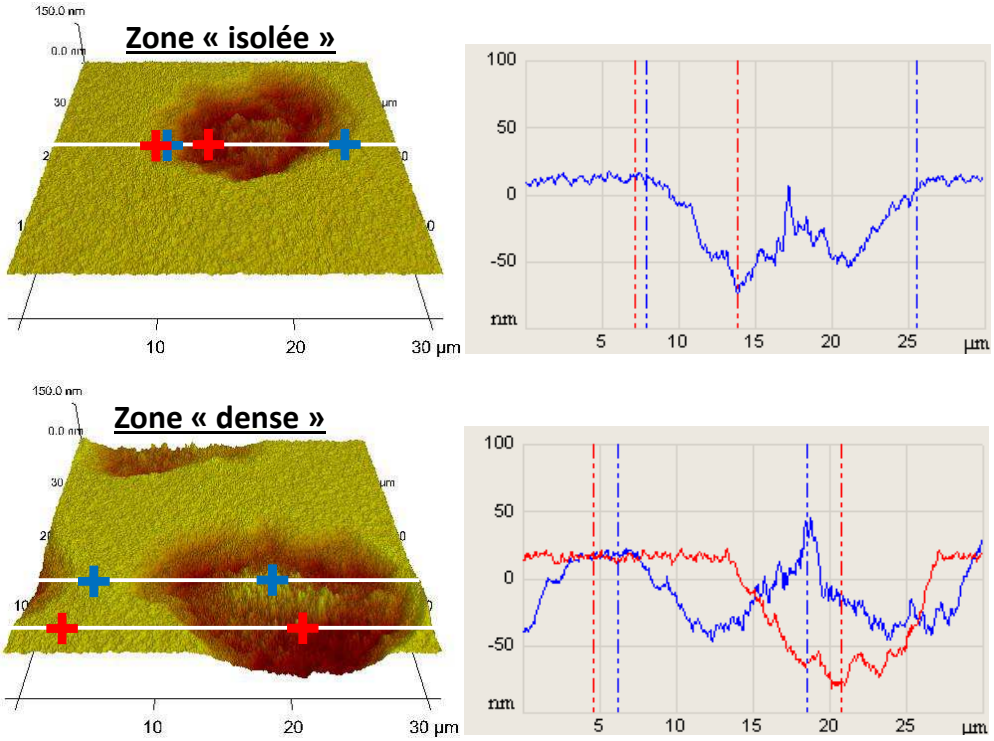


Figure C.3 : Zone isolée et dense de crevasses mesurées au bord de la plaque par AFM : les vues 3D sont présentées à gauches et les coupes profilométriques sont présentées à droite.

Ces résultats montrent des profondeurs de crevasse similaire comprises entre 50 et 80 nm, quelle que soient la position sur la plaque ou la densité de la zone de mesure. De plus, on constate l'empreinte particulière des crevasses, déjà décrite dans le Chapitre IV, avec un « anneau » extérieur profond et une « îlot » central moins profond.

Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées

Réalisées au début du processus de fabrication des circuits intégrés, les tranchées d'isolation permettent d'éviter les fuites de courant latérales qui pourraient avoir lieu entre les transistors. Les tranchées sont remplies par un film d'oxyde de silicium réalisé par des procédés de dépôt chimiques en phase vapeur (aussi appelés CVD). Le remplissage des tranchées est couramment réalisé par un procédé CVD à pression sub-atmosphérique (SACVD TEOS/O3). Cependant, la capacité de remplissage de ce procédé pour les nœuds technologiques CMOS 28 nm et inférieurs est dégradée à cause de profils trop verticaux dans les tranchées. Cela induit la formation de cavités dans l'oxyde et entraine des courts-circuits. Afin de pallier ce problème, une nouvelle stratégie de remplissage en trois étapes est proposée pour la technologie CMOS 14 nm. Dans la première étape, un film mince d'oxyde est déposé dans les tranchées. Puis, dans la deuxième étape, les flancs du film sont gravés à l'aide d'un procédé de gravure innovant, basé sur un plasma délocalisé de NF3/NH3, permettant de créer une pente favorable au remplissage final réalisé au cours de la troisième étape. Le développement de cette nouvelle stratégie de remplissage s'est déroulé selon plusieurs axes. Tout d'abord, le procédé de dépôt a été caractérisé afin de sélectionner les conditions optimales pour la première étape de la stratégie. Puis, le procédé de gravure innovant a été caractérisé en détail. L'influence des paramètres de gravure a été étudiée sur pleine plaque et sur plaques avec motifs afin de comprendre les mécanismes de gravure et de changement de pente dans les tranchées. Enfin, dans un troisième temps, la stratégie de remplissage a été développée et intégrée pour la technologie CMOS 14 nm. Nous montrons ainsi qu'il est possible de contrôler le changement de pente avec les conditions de gravure et que cette stratégie permet un remplissage des tranchées d'isolation sans cavités.

Mots-clés : microélectronique, tranchées d'isolation, CVD, gravure, film mince, caractérisation.

Development of an innovative process for shallow trench isolation gap-filling of advanced CMOS technology nodes

Achieved at the beginning of the integrated circuits manufacturing, shallow trench isolation permits to electrically isolate transistors from each other's to avoid current leakage. Trenches are filled with silicon dioxide film deposited by chemical vapor deposition (also called CVD). Trenches gap-filling is usually performed by TEOS/O3 Sub-Atmospheric Chemical Vapor Deposition (TEOS/O3 SACVD). However, trenches gap-filling with SACVD process reveals some limitations for advanced technology nodes (mainly 28 nm & 14 nm) due to quasi-vertical trenches profile and slope sensitivity of SACVD, which can lead to voids formation in gap-filling oxide and consequently to electrical isolation failure. To solve this issue, a new three steps gap-fill strategy is proposed for the CMOS 14 nm technology node. During the first step, a thin oxide liner is deposited into trenches. Then, in the second step, film sidewalls are etched with an innovative process, based on downstream plasma of NF3/NH3, to create tapered profile favorable for final SACVD gap-fill achieved in the third step. The development of this strategy has followed three work leads. First, the deposition process has been characterized to select best conditions for the first step. Then, the innovative etching process has been widely characterized. The influence of etching parameters has been studied on blanket and patterned wafers to understand etching mechanisms and slope modification. Finally, the gap-fill strategy has been developed and integrated for the CMOS 14 nm technology node. We demonstrate that it is possible to control the slope modification by tuning etching conditions and that strategy allows a void-free trenches filling.

Key words: microelectronics, isolation trenches, CVD, etching, thin film, characterization.