



HAL
open science

Développement d'une nouvelle technique d'analyse pour les nanostructures gravées par plasmas : (S)TEM EDX quasi in-situ

Matthieu Serege

► To cite this version:

Matthieu Serege. Développement d'une nouvelle technique d'analyse pour les nanostructures gravées par plasmas : (S)TEM EDX quasi in-situ. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT097 . tel-01798252

HAL Id: tel-01798252

<https://theses.hal.science/tel-01798252>

Submitted on 23 May 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Matthieu SÉRÉGÉ

Thèse dirigée par **Gilles CUNGE**, Directeur de Recherche,
CNRS/LTM, Directeur de thèse

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la
Microélectronique**
dans **l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique,
Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

**Développement d'une nouvelle technique
d'analyse pour les nanostructures gravées
par plasmas : (S)TEM EDX quasi in-situ**

**Development of a new analysis technique
for plasma etched nanostructures: Quasi in-
situ (S)TEM EDX**

Thèse soutenue publiquement le **14 décembre 2017**
devant le jury composé de :

Monsieur Gilles CARTRY

Professeur des Universités, CNRS/PIM/Université Aix Marseille,
Examineur, Président du jury

Monsieur Christophe CARDINAUD

Directeur de Recherche, CNRS/IMN/Université de Nantes, Rapporteur

Monsieur Erik JOHNSON

Chargé de Recherche, CNRS/LPICM/Ecole Polytechnique, Rapporteur

Monsieur Christophe VALLÉE

Professeur des Universités, LTM/CEA LETI, Examineur

Madame Hanako OKUNO-VILA

Directeur de Recherche, CEA/INAC/MEM/CEMMA, Examinatrice

Monsieur Gilles CUNGE

Directeur de Recherche, CNRS/LTM, Directeur de thèse



Remerciements

Bien évidemment, mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse **Gilles Cunge**, chef de l'équipe gravure. Ces trois ans sont passés tellement vite, et ce fut un réel plaisir de te côtoyer, de profiter au quotidien de tes connaissances et de tous tes conseils d'expert. Merci pour toute l'aide que tu m'as apporté pour me remettre dans la bonne direction quand j'étais perdu ainsi que pour la qualité de tes corrections durant la rédaction du manuscrit. Enfin, je te remercie aussi et surtout pour tes qualités humaines, ta gentillesse, et tout le soutien que tu as su m'apporter en cette fin de thèse... Je te dois bien une (ou des) bière(s) à la Passoire ! Sincèrement merci.

Je tiens ensuite à remercier **Olivier Joubert**, (ancien) grand chef du LTM qui m'a offert l'opportunité d'intégrer l'équipe gravure alors que le monde de la microélectronique m'était totalement inconnu. Merci pour ta confiance, ta gentillesse, et conseils scientifiques avisés. Bien que tes nombreuses obligations professionnelles aient des fois raison de ta disponibilité, tu as toujours gardé un œil sur mes travaux, ce que j'ai beaucoup apprécié. Et discuter vélo est toujours un plaisir !

Je souhaite aussi remercier **Laurent Vallier**, personnage emblématique de l'équipe gravure. Ce fut un réel privilège de travailler avec toi et de profiter de ton immense expérience, de toutes tes connaissances et de ton savoir-faire. C'est avec toi que j'ai appris tous les fondamentaux du bon thésard. Merci pour toutes ces heures passées ensemble à manipuler sur les « tools » en salle blanche. J'ai énormément appris et progressé à tes côtés.

Je n'oublie pas non plus **Camille Petit Etienne** qui se « bat » en salle blanche avec les équipements de gravure pour nous offrir des conditions de travail optimales.

Je tiens à remercier **Jumana Boussef**, pour son extrême gentillesse, sa sympathie ainsi que sa bonne humeur permanente. Dès les premiers jours tu as su nous conseiller, nous écouter et nous rassurer sur le déroulement de la thèse, sur les démarches administratives en relation avec l'école doctorale, afin de passer le meilleur séjour possible.

Un grand merci d'une part à **Eddy Latu-Romain**, mon « formateur » sur le TEM Tecnai et sur le FIB SEM. Tes connaissances dans de nombreux domaines notamment en caractérisation, m'ont permis de très vite progresser dans ce domaine. Même si tu es parti avant le terme de ma thèse, ton soutien régulier, ton suivi et ta sympathie m'ont toujours fait avancer dans le droit chemin. Par contre, j'espère que tu as arrêté de fumer... Ce n'est pas bon de cracher ses poumons quand on va courir !

D'autre part, je remercie **Sylvain David**, d'avoir été aussi patient avec moi lors de ma formation sur le FIB SEM en tout début de thèse ! Je t'ai infligé des séances en tête à tête de plus de 4 h des fois, pour parvenir à maîtriser cet engin de malheur ! Grâce à toi j'ai pu réaliser ma première lame mince en près de 5h ! Tes compétences, tes explications toujours de qualité sont venues à bout de tous mes doutes ou réflexions (et il y en avait ! je parlais de très loin !).

Je n'oublie pas non plus **Sandrine Arnaud** qui a toujours été disponible pour m'aider dès que j'étais en galère sur le FIB ! Et c'est arrivé plus d'une fois...

Les beaux graphiques que vous allez voir dans ce manuscrit n'auraient jamais pu voir le jour sans l'aide de **Nicolas Bernier** (responsable du TEM Tecnai) que je remercie sincèrement pour son professionnalisme, ses compétences et sa gentillesse. Très réactif à la moindre panne (et aussi en cas

Remerciements

de casse....), ce pro de la microscopie électronique a permis le bon déroulement de toutes mes analyses.

Je remercie aussi **Bernard Pélissier** pour son grand professionnalisme et pour sa gentillesse. Tu as toujours veillé avec attention au bon fonctionnement des équipements de la zone IMPACT, et pris soin de me prévenir à chaque intervention pour ne pas perturber mes (très) nombreux essais de dépôt dans le métalliseur. De plus, tu as toujours pris quelques minutes, (le temps des longs transferts Adixen !) pour prendre des nouvelles de l'avancée de mes travaux, ce qui témoigne d'une grande qualité humaine que j'ai beaucoup apprécié.

Je remercie **Sébastien Labau** pour son sourire permanent, sa gentillesse et son éternel état d'esprit à la « cool ». Tu as toujours répondu présent dès que j'avais un service à te demander. Ce fut très agréable de te côtoyer durant ces trois ans.

On dit souvent qu'il ne faut jamais baisser les bras dans la vie, c'est pourquoi je dois remercier **Cécile Gourgon** de m'avoir offert une seconde chance en me présentant ce nouveau sujet de thèse au LTM suite à un échec à l'épreuve de sélection sur un premier sujet.

Comment ne pas citer **Marielle Clot** (Malou), **Sylvaine Cetra** et **Gaelle Casale**, les (supers) secrétaires du LTM qui ont assuré depuis le premier jour, et particulièrement lors de du départ en conférence à Nashville aux Etats-Unis. Les démarches administratives n'ont (presque) pas causé de difficulté grâce à vous.

Les journées en thèses sont rythmées (des fois mais pas toujours !) par quelques pauses café, bien utiles pour débriefer des derniers résultats mais surtout pour refaire le monde ! C'est pourquoi je remercie toutes les personnes avec qui j'ai pu échanger durant ces moments de détente. Ce fut toujours très productif : Merci donc à mes collègues de bureau **Elias** (parti bien trop tôt), **Philippe** (personnage haut en couleur et inoubliable !), **Guillaume** (quand tu veux pour une sortie trail à la frontale!), **Vahagn, Reynald, Florentin, Pierre-Edouard, Vincent, Robert, Cyril, Maxime, Marc, Odile, Jérôme, Manu !**

Pour finir, mention spéciale à **ma famille**, et à **mes amis** (qui se reconnaîtront sûrement) de m'avoir accompagné tout au long de cette aventure Grenobloise et qui ont dû me supporter dans les moments difficiles. Sans oublier **Amatxi** qui prie tous les jours la Sainte Vierge pour que je réussisse (les grâces ont été exaucées semble-t-il !). Je pense aussi à mon **Papi** qui a toujours suivi avec attention ma progression et qui va enfin pouvoir lire le manuscrit du petit-fils ! (Je ne suis pas certain de décrocher un prix littéraire pour cette œuvre...)

Je pense enfin à ma petite femme **Margaux**, que j'aime, et à qui je dois beaucoup de choses... Sans toi, je ne serais pas là où je suis maintenant... ce n'est pas grand-chose, mais profondément merci.

Résumé en Français

Avec la diminution perpétuelle des dimensions des circuits intégrés, la gravure de dispositifs à l'échelle nanométrique constitue un véritable défi pour les procédés plasma qui montrent des limites dans le cas d'empilements de couches minces notamment. L'anisotropie de gravure réside sur la formation de couches de passivation sur les flancs des motifs, qui agissent comme film protecteur bloquant la gravure latérale par les radicaux du plasma. Cependant, cette fine couche est responsable de l'apparition de pentes dans les profils gravés et il est difficile de contrôler son épaisseur. De plus, une deuxième couche réactive est aussi formée en fond de motifs grâce à l'action combinée du bombardement ionique énergétique et des radicaux du plasma sur le matériau à graver. Les produits de gravure sont formés au sein de cette couche permettant d'augmenter la vitesse de gravure du substrat. Il a récemment été admis que contrôler l'épaisseur de ces couches réactives constitue le paramètre clé pour obtenir une gravure à très haute sélectivité. En effet, l'arrêt du front de gravure sur une couche ultra mince est uniquement possible si l'épaisseur de cette couche d'arrêt est supérieure à celle de la couche réactive (sans quoi un endommagement des couches sous-jacentes est créé).

Une meilleure compréhension du mécanisme de dépôt de ces couches ainsi que de leur nature et composition chimique est primordiale pour permettre d'améliorer les procédés plasmas. Cependant, les couches réactives à analyser sont hautement réactives, en raison de leur forte concentration en halogènes, et s'oxydent immédiatement lors de la remise à l'air.

Cette étude se propose de développer une approche originale, simple et extrêmement puissante pour observer ces couches de passivation quasi in-situ (sans contact avec l'air ambiant) : Après gravure, l'échantillon est transporté sous vide à l'intérieur d'une valise spécifique jusqu'à une enceinte de dépôt (PVD assisté par magnétron), où il est alors encapsulé par une couche métallique. L'échantillon ainsi encapsulé peut être observé ex-situ sans modification chimique ou morphologique grâce à un FIB SEM (préparation de lame mince) couplé à des analyses STEM EDX : Les observations TEM en haute résolution (HRTEM) permettent de mesurer très précisément les épaisseurs et la morphologie de ces couches ainsi que du dépôt métallique. En parallèle, la technique STEM EDX utilisée en mode cartographie met en évidence les différents éléments atomiques en présence. Le mode profil est aussi utilisé pour des analyses quantitatives plus poussées. De cette manière nous sommes capables d'estimer quantitativement les variations de concentration atomique (relatives) le long d'une ligne de profil tracée sur un motif.

Ces mesures rapides permettent une caractérisation à l'échelle nanométrique et sont très prometteuses pour la compréhension des procédés plasmas.

Table des matières

CHAPITRE I : INTRODUCTION – CONTEXTE DE L'ETUDE

I	GENESE ET EVOLUTION DE LA MICROELECTRONIQUE	10
II	TRANSISTOR TECHNOLOGIE CMOS.....	11
II.1	COMPOSITION	11
II.1.1	<i>Fabrication de circuits intégrés.....</i>	<i>12</i>
II.1.2	<i>Le Front-End.....</i>	<i>12</i>
II.1.3	<i>Le Back end.....</i>	<i>13</i>
II.2	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN TRANSISTOR MOS	14
III	INTERETS DE LA REDUCTION DES DIMENSIONS	15
IV	PROBLEMES LIES A LA MINIATURISATION	17
V	LA GRAVURE PAR PLASMA DES MOTIFS	18
V.1	LA GRAVURE PLASMA	19
V.2	NOTIONS DE BASES SUR LES PLASMAS.....	19
V.2.1	<i>Définition d'un plasma.....</i>	<i>19</i>
V.2.2	<i>Degrés d'ionisation et principe de quasi neutralité</i>	<i>21</i>
V.2.3	<i>Création et maintien du plasma</i>	<i>21</i>
V.2.4	<i>Fonction de distribution.....</i>	<i>22</i>
V.2.5	<i>Zone de charge d'espace : La gaine responsable du bombardement ionique.....</i>	<i>22</i>
V.2.6	<i>Critère de Böhm :.....</i>	<i>23</i>
V.2.7	<i>Utilisation de la radio fréquence (rf).....</i>	<i>24</i>
V.2.8	<i>Phénomène d'auto polarisation du substrat et augmentation de l'énergie des ions.....</i>	<i>25</i>
V.2.9	<i>Comportement dans le cas d'une décharge inductive.....</i>	<i>26</i>
V.2.10	<i>Collisions dans le plasma.....</i>	<i>28</i>
V.2.11	<i>Section efficace d'ionisation et de dissociation, fréquence de collisions.....</i>	<i>29</i>
V.2.12	<i>Fréquence et taux de collision</i>	<i>31</i>
V.2.13	<i>Collisions (inélastiques) neutre-neutre ou ion-neutre</i>	<i>31</i>
V.2.14	<i>Réaction sur les surfaces</i>	<i>31</i>
V.3	LA GRAVURE CHIMIQUE	32
V.4	LA GRAVURE PHYSIQUE	33
V.5	SYNERGIE IONS/NEUTRES	34
V.6	L'ANISOTROPIE.....	35
V.7	LA SELECTIVITE	36
V.8	UNIFORMITE MICROSCOPIQUE	37
V.9	L'ARDE (ASPECT RATIO DEPENDANT ETCHING)	38
V.10	LE CONTROLE DIMENSIONNEL	39
VI	PRINCIPALES LIMITATIONS DES REACTEURS ICP ACTUELS	39
VI.1	DEFAUTS INDUITS LORS DE LA GRAVURE DES MOTIFS : DEFAUTS DE PASSIVATION	39
VI.1.1	<i>Gravure anisotrope.....</i>	<i>40</i>
VI.1.2	<i>Pentes dans les motifs (Tapered profile)</i>	<i>40</i>
VI.1.3	<i>Gravure sous le masque (Undercut)</i>	<i>40</i>
VI.1.4	<i>Profils courbés (Bowling).....</i>	<i>41</i>
VI.1.5	<i>Microtrenching</i>	<i>42</i>
VI.1.6	<i>Gravure latérale aux pieds des motifs (ou notching).....</i>	<i>42</i>
VI.2	DEFAUTS INDUITS LORS DE LA GRAVURE DES MOTIFS : LES COUCHES REACTIVES	42

Table des matières

VII	SOLUTION ENVISAGEE POUR ETUDIER LES COUCHES REACTIVES ET LES COUCHES DE PASSIVATION : METHODE XPS	44
VIII	LIMITES DE LA METHODE XPS	45
IX	NOUVELLE SOLUTION PROPOSEE : LA CARACTERISATION STEM EDX QUASI IN-SITU.....	46
X	DESCRIPTION DU PLAN	47

CHAPITRE II : ANALYSE CHIMIQUE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION : STEM EDX

I	CHOIX DE LA TECHNIQUE.....	54
II	RAPPELS ELEMENTAIRES : INTERACTIONS ELECTRONS-MATIERE	55
II.1	INTERACTIONS ELASTIQUES	56
II.2	INTERACTIONS INELASTIQUES	57
III	PRINCIPES DE BASE DE LA MICROSCOPIE EN TRANSMISSION	57
IV	PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE EDX.....	59
V	AVANTAGES DE LA METHODE STEM EDX.....	62
VI	ANALYSE QUANTITATIVE EN STEM EDX	64
VI.1	BASES DE L'ANALYSE QUANTITATIVE.....	64
VI.1.1	<i>Méthode Cliff Lorimer : Méthode des k-facteurs.....</i>	65
VII	LIMITES EVENTUELLES DE LA METHODE STEM EDX.....	66
VIII	PREPARATION DE LA LAME MINCE AU FIB SEM HELIOS NANOLAB	68
VIII.1	MODE OPERATOIRE : EXTRACTION ET AMINCISSEMENT DE LA LAME	69
VIII.2	PROBLEMES LIES A LA PREPARATION DE LA LAME MINCE	71
IX	ENDOMMAGEMENT DE LA LAME SOUS LE FAISCEAU ELECTRONIQUE DU TEM	72
IX.1	ENDOMMAGEMENT PAR COLLISIONS ELASTIQUES.....	72
IX.2	ENDOMMAGEMENT PAR COLLISIONS INELASTIQUES.....	73
IX.3	CONTAMINATION DE LA LAME.....	74
X	DETERMINATION DE LA RESOLUTION SPATIALE ET DE L'INCERTITUDE SUR LA QUANTIFICATION EN STEM EDX	76
X.1	TENSION D'EXTRACTION ET TENSION D'ACCELERATION	76
X.2	COURANT DE SONDE, DOSE ET DWELL TIME	76
X.3	DETERMINATION THEORIQUE DE LA RESOLUTION SPATIALE	77
X.4	DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA RESOLUTION SPATIALE, METHODOLOGIE.....	78
X.4.1	<i>Détermination de la résolution spatiale sur échantillon standard SiO₂/Si</i>	79
X.4.2	<i>Détermination de la résolution spatiale sur échantillon standard Si₃N₄/Si</i>	85

CHAPITRE III : DESCRIPTION DES EQUIPEMENTS

I	BATI DE GRAVURE APPLIED MATERIALS 300 MM	91
I.1	DESCRIPTION GENERALE	91
I.2	DESCRIPTION DE L'ENCEINTE ICP	92
I.3	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR ICP.....	92

Table des matières

II	BATI DE PULVERISATION CATHODIQUE ALLIANCE CONCEPT AC 450	94
II.1	DESCRIPTION GENERALE.....	94
II.2	ENCEINTE DE DEPOT.....	95
II.2.1	<i>Cibles Métalliques</i>	96
II.2.2	<i>Porte substrat</i>	96
II.3	MECANISME DE PULVERISATION CATHODIQUE (SYSTEME DIODE CLASSIQUE).....	97
II.3.1	<i>Quelques notions de bases</i>	98
II.4	PULVERISATION CATHODIQUE ASSISTE PAR MAGNETRON.....	100
II.5	SOLUTIONS D'OPTIMISATION DES DEPOTS A 40W.....	102
II.6	PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON PAR IMPULSIONS HAUTES PUISSANCES.....	103
III	FIB SEM HELIOS NANOLAB 450 S	106
III.1	DESCRIPTION GENERALE.....	106
III.2	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.....	106
III.2.1	<i>Description de la Colonne FIB</i>	106
IV	MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION TECNAI G2 F20 S-TWIN	110
IV.1	DESCRIPTION GENERALE.....	110
IV.2	ORGANES DE LA COLONNE DU MICROSCOPE.....	111
IV.2.1	<i>Canon à électrons</i>	111
IV.2.2	<i>Lentilles électromagnétiques</i>	112
IV.2.3	<i>Diaphragmes</i>	116
IV.2.4	<i>Porte échantillon</i>	116
V	SPECTROMÈTRE EDX XMAX® SDD DETECTOR WINDOWLESS	117
V.1	DESCRIPTION GENERALE.....	117
V.2	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.....	118
V.3	DESCRIPTION DES ELEMENTS DU DETECTEUR.....	118
VI	MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE S 5000	121
VII	SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS)	122

CHAPITRE IV : ETUDE MORPHOLOGIQUE DES DEPOTS METALLIQUES REALISES DANS LE BATI DE PULVERISATION ASSISTE PAR MAGNETRON

I.	ETUDE MORPHOLOGIQUE DES DEPOTS DC A 100W	127
I.1	DEPOT CHROME.....	128
I.2	DEPOT ALUMINIUM.....	128
I.3	DEPOT TITANE.....	129
I.4	DEPOT TIAL.....	129
I.5	DEPOT PLATINE.....	130
I.6	DEPOT TIN.....	131
I.7	DISCUSSION.....	131
I.8	PROBLEME RENCONTRE.....	132
II	ETUDE MORPHOLOGIQUE DES DEPOTS DC A 40W	133
II.1	DEPOT ALUMINIUM.....	133
II.2	DEPOT TITANE.....	133
II.3	DEPOT TIAL.....	134
II.4	DEPOT PLATINE.....	134

Table des matières

II.5	DEPOTS REALISES SOUS AMBIANCE ARGON ET AZOTE.....	135
II.5.1	<i>Dépôt TiN</i>	135
II.5.2	<i>Dépôt AlN</i>	136
II.6	DEPOTS A 70W SUR TEMPS COURTS	136
II.7	EMPILEMENTS MULTICOUCHES.....	136
III	ETUDE MORPHOLOGIQUE DES DEPOTS DC PULSES A 40 W	138
III.1	DEPOT TITANE	138
III.2	DEPOT TIN	140
III.3	DEPOT TIAL.....	141
III.4	DEPOT PLATINE.....	142
III.5	DEPOT CHROME.....	142
III.6	PROFILS STEM EDX SUR DEPOT TITANE.....	143
III.7	PROFILS STEM EDX SUR DEPOT ALUMINIUM, TIAL ET PLATINE	145
IV	DISCUSSIONS	147
CHAPITRE V : PREUVE DE VALIDATION DE LA TECHNIQUE		
I	GRAVURE DES MOTIFS EN CHIMIE HBR/CL₂/O₂.....	150
II	DEGATS D'IRRADIATION	153
III	EFFET DE L'EPaisseur DE LAME : COMPARAISON LAME FINE ET LAME EPAISSE	155
IV	DEMONSTRATION DE L'INTERET DE LA METHODE : MESURES AVEC ET SANS ENCAPSULATION 158	
V	CHOIX DU METAL D'ENCAPSULATION	161
VI	RESULTATS ET DISCUSSION : NATURE CHIMIQUE ET MECANISMES DE FORMATION DES COUCHES REACTIVES ET DES COUCHES DE PASSIVATION	167
VI.1	OBSERVATION DES COUCHES REACTIVES EN FOND DE MOTIF	167
VI.2	OBSERVATION DES COUCHES DE PASSIVATION SUR LES FLANCS DE GRILLE	172
VII	CONCLUSION SUR LA CHIMIE HBR/CL₂/O₂.....	177
VIII	GRAVURE DES MOTIFS EN CHIMIE SF₆/CHF₃	178
VIII.1	OBSERVATION DES COUCHES DE PASSIVATION SUR LES FLANCS DES MOTIFS	180
VIII.1.1	<i>Couches de passivation sur le SOC</i>	180
VIII.1.2	<i>Couches de passivation sur la grille Silicium</i>	183
VIII.1.3	<i>Couches réactives en fond de motifs</i>	185
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	188

Chapitre I

Introduction - Contexte de l'étude

I Genèse et évolution de la microélectronique

Historiquement, le terme électronique nous vient de l'utilisation de tubes à vides des anciens postes de radio (première moitié du XX^{ème} siècle) qui utilisaient un courant d'électrons, appelés rayons cathodiques (J.J. Thomson, 1897) pour produire, amplifier et traiter des signaux électriques. Aussi appelés lampes, ces tubes cathodiques n'étaient pas utilisés dans le but d'éclairer les postes radio !

En 1925, J.E. Lilienfeld¹ propose d'utiliser un « effet de champs » dans un semi-conducteur afin de moduler un courant par une tension, comme dans un tube à vide.

En 1948, J.Bardeen, W. Braitain, W. Shotckley² observent pour la première fois l'effet transistor en réalisant le tout premier transistor bipolaire (monocristal de germanium). Cette invention leur vaudra le prix Nobel en 1956. Ce premier transistor bipolaire à effet de champs, nommé MOS FET (pour *Metal Oxyde Semiconductor-Field Effect Transistor*) est la brique élémentaire des circuits intégrés.

Le premier circuit intégré voit le jour grâce à la mise au point de nouveaux procédés de fabrication comme la photolithographie en 1955 (première utilisation de masques photographique pour insoler une couche de résine photosensible), et le procédé *planar* qui permet l'interconnexion aluminium des transistors³. La silice est utilisée la fois comme isolant et comme masque. Des fils d'or sont aussi utilisés pour former des circuits intégrés « hybrides »⁴.

En 1964, Murphy⁵ postule que le rendement des transistors (de l'ordre de 20% pour un transistor isolé) est principalement gouverné par la densité de poussière par unité de surface de silicium. Il y a donc une relation entre le rendement et la surface de chaque puce fabriqué. Plus la puce est petite, plus son rendement sera grand. C'est ce postulat qui pousse à la miniaturisation des dispositifs nécessitant les constructions d'usines spécifiques sous atmosphère contrôlé (salles blanches).

En 1965, G. Moore (co fondateur d'Intel en 1968 avec A. Grove et R. Noyce) énonce sa célèbre loi éponyme en se basant sur la diminution du taux d'impuretés⁶. Selon lui, les performances des transistors mis sur le marché doubleraient chaque année. Cette loi est reformulée en 1975 et prédit que le nombre de transistor par puce de silicium doublerait tous les deux ans⁷. Une variante de cette loi prédit que le nombre d'opérations effectuées par Joule dissipé double tous les 1.5 années⁸.

D'un point de vue économique, le nombre toujours plus croissant de composants intégrés par puce, permet la réduction des coûts de fabrication.

Les dimensions d'une puce ne pouvant être augmentées, il devient évident que cette loi implique la réduction des dimensions des transistors. A partir de cette date, la miniaturisation des composants microélectroniques devient la clé de l'amélioration des performances et des rendements économiques.

La loi de Moore (illustrée en **Figure I-1**) se traduit par la publication chaque année d'une feuille de route par l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductor*). La miniaturisation des composants suit ainsi une succession de générations ou nœuds technologiques (130nm, 90nm, 65nm, 45 nm, 32 nm, 22 nm et 14 et 10 nm aujourd'hui). Ainsi, soixante-dix ans après l'invention du tout premier transistor de dimension centimétrique, les générations sub-10nm sont actuellement en cours de développement, constituant un véritable défi technologique.

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

En termes d'intégration, Intel lança en 1971 le premier microprocesseur (le 4004) constitué de 4400 transistors (technologie MOS de 10 microns). Courant 2014, Intel commercialise la septième génération de processeur (technologie 14nm) intégrant plus d'un milliard de transistors. Les microprocesseurs les plus puissants intègrent plus de 10 milliard de transistors.

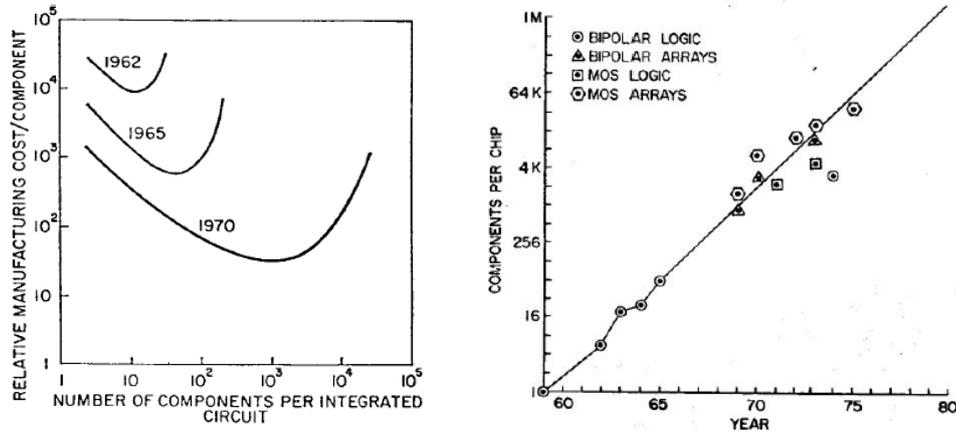


Figure I-1 : Tendence prévue par G.E Moore pour la réduction des coûts de fabrications en 1965 (à gauche) et loi de Moore de 1975 illustrant l'évolution linéaire du nombre de composants par puce (à droite).

II Transistor technologie CMOS

Les semi-conducteurs comme le silicium étant naturellement isolants, ils ne possèdent pas de charges libres capables de se déplacer dans le matériau. Cependant, soumis à un potentiel électrique un semi-conducteur est capable de générer un très faible courant électrique suite à la mise en mouvement de charges (positives ou négatives).

Il est possible d'améliorer ce transport de charge en contrôlant par dopage (implantation ionique) l'introduction d'un léger excès d'électrons (dopage négatif de type n, les porteurs de charges sont les électrons) ou un déficit d'électrons (dopage positif de type p, les porteurs de charges sont les trous). Dans la technologie CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), un transistor MOS de type P est associé à un transistor MOS de type N sur le même substrat, pour former des portes logiques. C'est la technologie plus répandue dans l'industrie de la microélectronique pour la fabrication des microprocesseurs.

II.1 Composition

Un transistor MOS est constitué d'une grille en silicium polycristallin, séparé du substrat par l'oxyde de grille, couche mince de diélectrique le plus souvent SiO₂ (**Figure I-2**). Les zones de source et de drain réalisées au sein même du substrat silicium et se différencient de ce dernier par leur type de dopage (ou conduction). En effet, en fonction du type de conduction, on parlera d'un transistor NMOS ou PMOS. Pour un Transistor MOS réalisé sur substrat de type P, les zones de sources et de drain sont dopées N (on parle de MOS à canal N ou N-MOS, conduction par les électrons), et inversement pour un substrat de type N, les zone de sources et drain seront dopées P (on parle alors de MOS à canal P ou P-MOS, conduction par les trous).

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

Situés de part et d'autre de la grille, les espaceurs permettent d'isoler la grille de la source et du drain, ils sont le plus souvent réalisés en nitrure de silicium (Si_3N_4). L'implantation ionique (dopage) de la source et du drain nécessitant deux étapes (une à faible dose et une à plus forte dose), l'étape de formation des espaceurs a été introduite dans les procédés de fabrication entre ces deux étapes. Ils permettent de limiter la diffusion des dopants sous la grille, et de minimiser la profondeur des extensions de la source et du drain.

Des contacts métalliques au-dessus de la grille, de la source et du drain permettent de polariser le transistor. L'isolation du dispositif actif assurée grâce aux tranchées d'isolations (ou STI pour *shallow trench Isolation*).

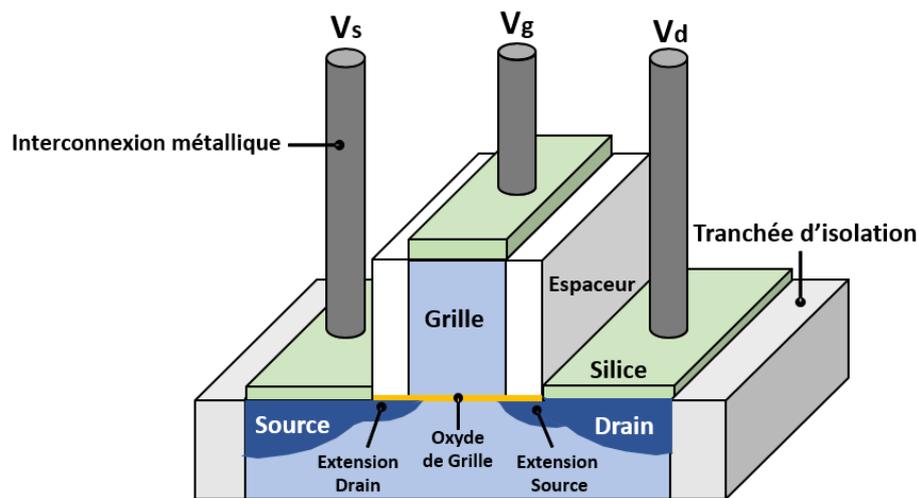


Figure I-2 : Représentation schématique d'un transistor planaire MOS

II.1.1 Fabrication de circuits intégrés

On appelle circuit intégré l'ensemble puce et boîtier protecteur. La puce, cœur du circuit intégré, est composée de milliards de transistors reliés entre eux pour former des portes logiques réalisant des opérations complexes de calculs. La fabrication de circuits intégrés nécessite près de 400 étapes successives (dépôt de couche mince, gravure plasma, attaque chimique en bain acide, implantation ionique, recuit thermique, etc.). Sur chaque substrat silicium, au moins une centaine de puces sont réalisées en même temps. Une fois fabriquées, les puces sont découpées et individualisées pour être encapsulées dans un boîtier protecteur (céramique ou polymère).

Les différentes étapes nécessaires à la fabrication de circuit intégré peuvent être regroupées en deux catégories : Les procédés servant à réaliser la partie active des dispositifs (les transistors) dit *Front-End*, et les procédés qui consistent à réaliser les interconnexions, dit *Back-End*.

II.1.2 Le Front-End

On appelle Front-End (ou FEOL pour *Front End Of Line*) toutes les étapes de fabrications nécessaires à la réalisation du transistor seul à partir du substrat de silicium 300 mm qui sert de substrat initial. Il consiste globalement en une succession d'étapes de dépôt et de gravure, dont les principales sont résumées ci-dessous :

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

- Réalisation des tranchées d'isolations peu profondes (ou STI pour *Shallow Trench Isolation*) qui seront ensuite remplies par un isolant (SiO_2). Ces tranchées permettent d'isoler les zones actives les unes des autres.
- Elaboration du substrat Silicium : Formation des caissons N ou P par implantation ionique. Selon le type de conduction souhaitées (dopage), le phosphore ou le bore sont généralement utilisés pour former des caissons N ou P respectivement.
- Formation l'oxyde de grille : Initialement réalisé en SiO_2 par oxydation thermique (900 et 1000°C) et de plusieurs nanomètres d'épaisseur, il tend à être remplacé par de nouveaux diélectriques à plus forte permittivité. Pour les générations actuelles ainsi que les futures sub-10nm, en dessous d'un nanomètre d'épaisseur l'oxyde de silicium voit ses propriétés isolantes dégradées par l'effet tunnel.
- Formation de la grille du transistor en silicium poly cristallin. Il est bon de rappeler qu'en vue d'étudier les couches de passivation formées durant l'étape de gravure de l'électrode de grille, l'étude minutieuse de cette étape représente l'objectif de cette thèse. Les étapes de fabrication de la grille de transistor sont une succession de dépôts de couches minces et de gravure par plasma (résine photosensible, masque dur, silicium, oxyde métaux).
- Formation des espaceurs en nitrure de silicium (Si_3N_4) de part et d'autre de la grille et implantation ionique formant les jonctions source-drain.
- Siliciuration des zone source/drain et grille des transistors (pour diminuer la résistance de contact) en vue d'être interconnectés grâce à des contacts métalliques (Tungstène). Ce premier niveau de connexion constitue le niveau local.

II.1.3 Le Back end

On appelle *Back-End* ou BEOL (*Back End Of Line*) les étapes visant à interconnecter les éléments actifs du circuit intégré. Actuellement une dizaine de niveau d'interconnexions métalliques sont réalisés (**Figure I-3**) Choisi initialement, l'Aluminium tend à être remplacé par le cuivre en raison d'une plus faible résistivité ($2.7 \mu\Omega.\text{cm}^{-1}$ contre $1.67 \mu\Omega.\text{cm}^{-1}$ respectivement). Les parties des circuits qui ne doivent pas être connectées sont isolées au moyen de tranchées d'isolation. L'oxyde de silicium est remplacé par des matériaux plus performants c'est-à-dire à faible permittivité diélectrique (réduisant ainsi les délais RC).

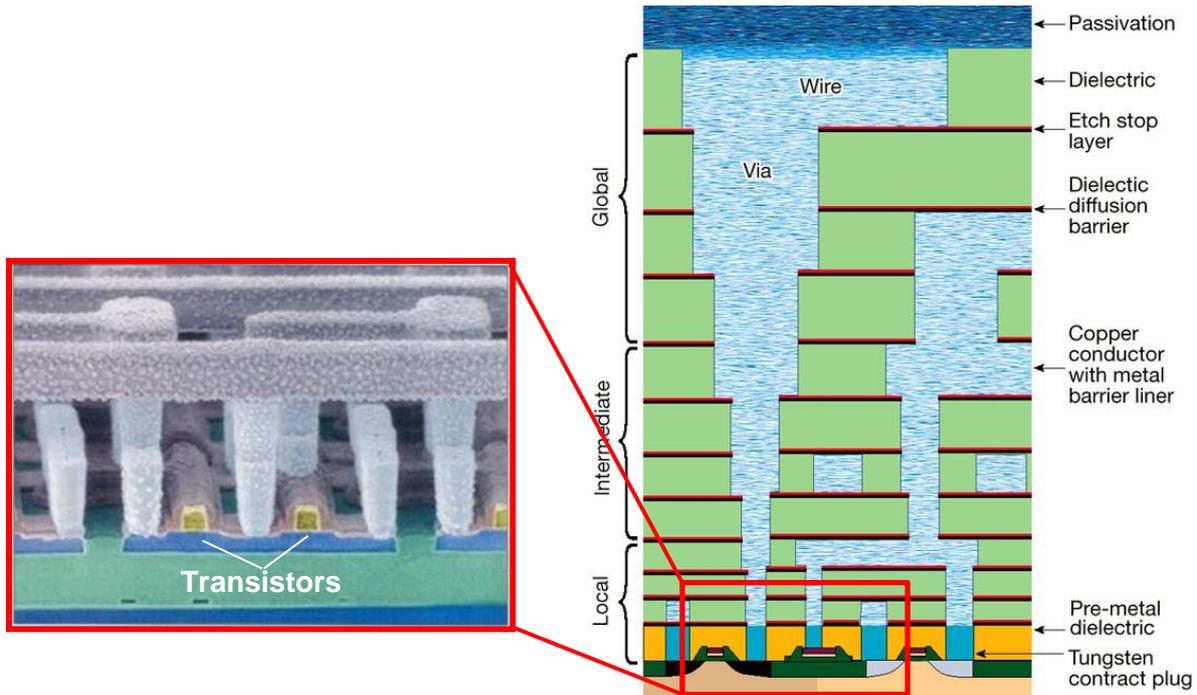


Figure I-3 : Vue en coupe des différents niveaux d'interconnexions métalliques d'une architecture CMOS⁹.

II.2 Principe de fonctionnement d'un transistor MOS

Le principe de fonctionnement d'un transistor MOS est basé sur ce qu'on appelle « l'effet de champ ». Il consiste à moduler de manière électrostatique, une densité de charge mobile dans un semi-conducteur (ici le silicium) entre la source et le drain (**Figure I-4**).

C'est la tension appliquée à la grille V_g qui va contrôler le passage du courant de la source vers le drain: Ainsi, lorsqu'aucune tension n'est appliquée sur la grille ($V_g = 0$), aucun courant ne peut circuler entre source et drain car aucune charge libre négative (électrons) n'est disponible dans le substrat de type p.

En revanche, si une tension positive est appliquée à la grille ($V_g > 0$), et suffisamment élevée, des charges négatives vont s'accumuler de l'autre côté de l'oxyde de grille entre la source et le drain (effet de champ) formant un canal de conduction (conduction de type n dans notre cas). Le courant peut alors circuler de la source vers le drain via le canal de conduction, le transistor est dit passant.

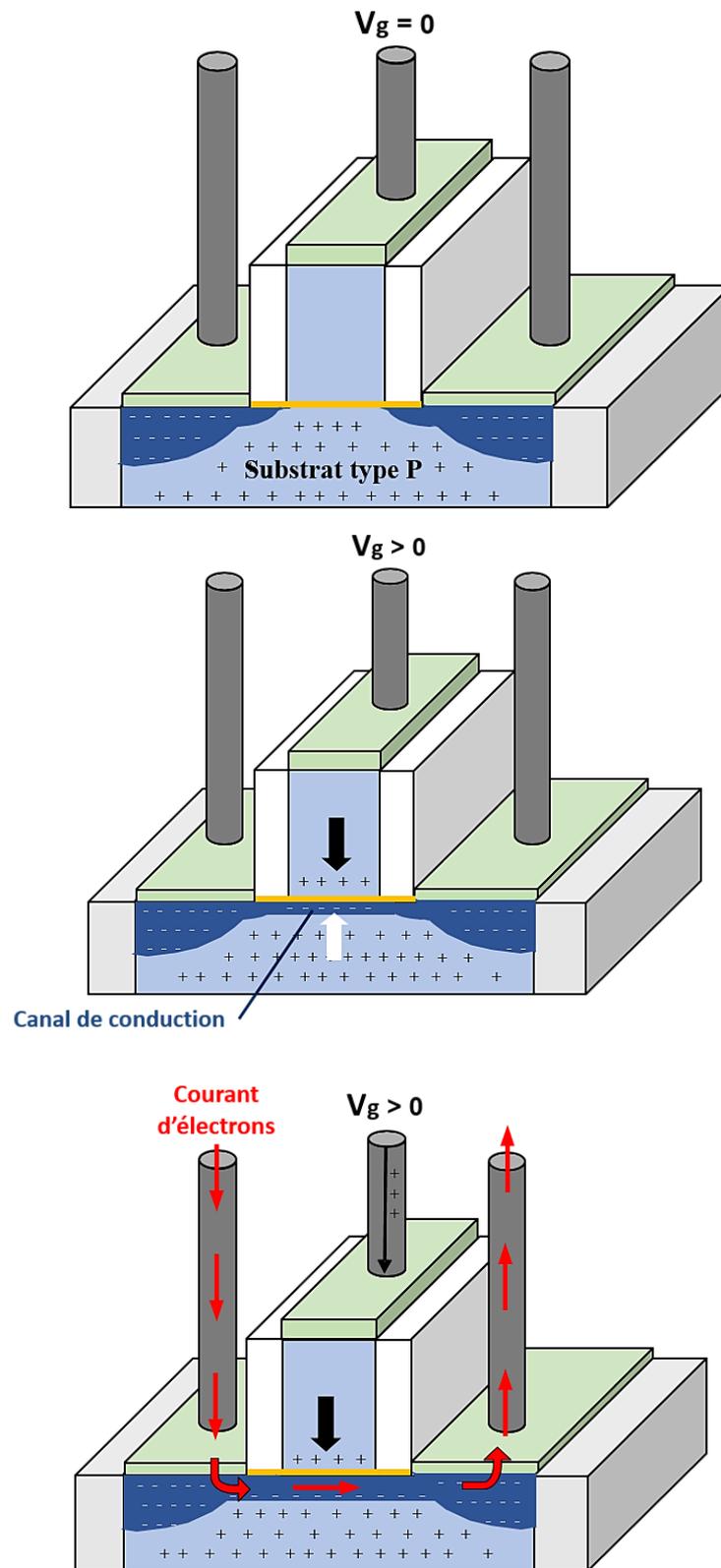


Figure I-4 : Représentation schématique simplifiée du fonctionnement d'un transistor N-MOS

III Intérêts de la réduction des dimensions

Depuis 1965, il est admis par tous que la réduction des dimensions est la clé de l'amélioration des performances technologiques ainsi que des rendements économiques. La diminution du facteur

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

d'échelle permet une augmentation de la densité de transistor par unité de surface et de ce fait : une diminution du temps de propagation du signal, une diminution des capacités parasites, une fréquence de commutation de l'état ON à l'état OFF plus élevée, un plus grand nombre d'opérations effectués à la seconde, ainsi qu'une baisse de la consommation énergétique des microprocesseurs.

De plus, un microprocesseur n'est pas fabriqué à l'unité mais par plaque entière appelé substrat (ou communément « *wafers* » de silicium). Puisque le coût d'un substrat reste constant, plus le nombre de puces par substrat est grand, plus le coût de fabrication par puce diminue. D'un point de vue économique, il devient évident de réaliser les puces les plus petites possibles, ou d'augmenter les dimensions des substrats.

Ainsi, depuis les années 70, les procédés de fabrication de l'industrie microélectronique ont utilisés successivement des substrats de diamètre 51 mm (années 60), 100 mm (années 70), 150 mm (années 80), 200 mm (années 90) pour atteindre depuis le début des années 2000 un diamètre de 300 mm (pour 775 micromètres d'épaisseur). Sur chaque substrat de silicium est réalisé jusqu'à une centaine de puces qui seront découpées et individualisées.

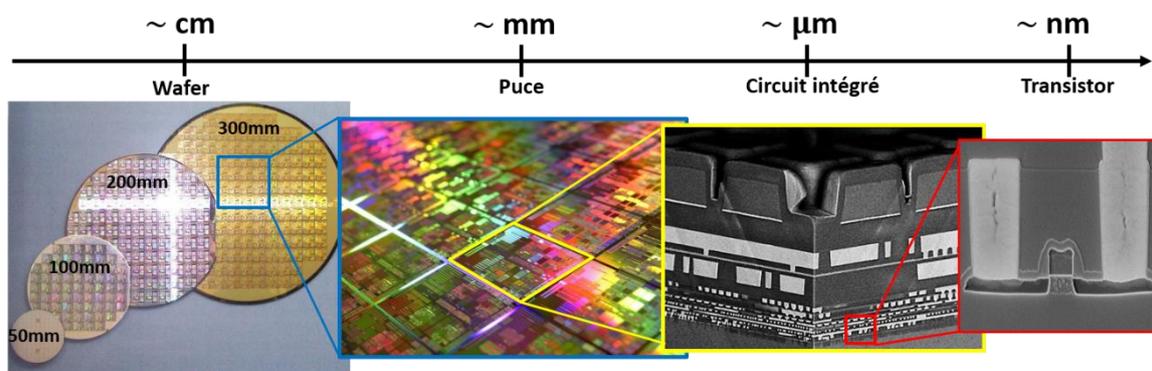


Figure I-5 : Evolution des dimensions des substrats de silicium utilisés en microélectronique (à gauche) composés de centaines de puces qui intègrent des milliards de transistors interconnectés

Les montants relatifs aux investissements nécessaires pour le développement et la commercialisation d'une technologie en 200 mm avoisinaient le milliard de dollars, 5 milliards pour le 300 mm, et représenterait près de 10 milliards de dollars pour l'hypothétique future technologie 450 mm. On comprend mieux pourquoi les multinationales de la microélectronique sont de moins nombreuses à pouvoir suivre l'évolution des technologies. Seules les plus robustes parviennent à se maintenir (une demi-douzaine aujourd'hui contre une vingtaine au départ).

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

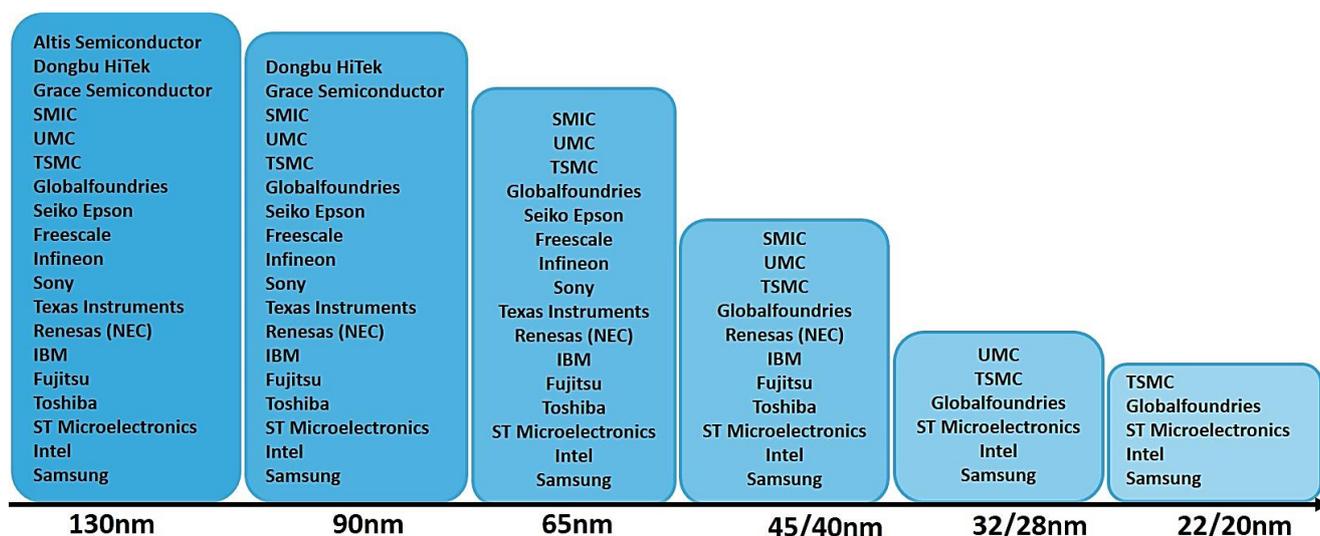


Figure I-6 : Principales compagnies engagées dans la fabrication de CMOS pour chaque nœud technologique ¹⁰

Les successions de générations auront permis de diminuer la largeur des motifs gravés d'un facteur 1.4 tous les 3 ans, soit un nombre de transistor par puce multiplié par 4 tous les 3 ans. Chaque nœud technologique est nommé par le plus petit motif que l'on peut graver (largeur du masque dictée par la lithographie).

	1971	1980	1989	1998	2007	2016
Dimension du plus petit motif gravé (en μm)	10	3	0.8	0.25	0.09	0.010

Tableau I-1 : Evolution des dimensions minimales des transistors atteintes en gravure plasma

IV Problèmes liés à la miniaturisation

Les années 70 sont considérées comme le décollage de l'industrie microélectronique basé sur la technologie MOS. Pourtant dès 1971, on pointe déjà les limites de cette technologie. L'épaisseur d'oxyde de grille ne pourra pas être inférieure à 50 Å à cause de l'effet tunnel intervenant à cette échelle¹¹.

Bien que cette limite soit franchie dans les années 90 la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille ne posait pas de réel problème avant le nœud sub-100 nm des années 2000. Avec une épaisseur de 1.2 nm, cette dimension ne peut alors plus être réduite sous peine d'augmenter considérablement les courants de fuite à l'état OFF (effet tunnel) ce qui dégrade les performances du transistor.

L'augmentation linéaire des performances des transistors est alors ralentie. Il devient évident qu'il faut repenser l'architecture des dispositifs et intégrer de nouveaux matériaux pour les générations à suivre.

Ainsi, le nœud technologiques 65 nm voit l'intégration par Intel de nouveaux matériaux dits « *high-k* » et « *low-k* » (forte et faible permittivité). La permittivité k d'un matériau représente sa capacité à bloquer un champ électrique ou au contraire à le laisser passer. Un matériau sera dit *low-k* (à faible permittivité diélectrique) s'il bloque les champs électriques et inversement, un matériau sera dit *high-k* (à forte permittivité diélectrique) s'il favorise le passage des champs électriques. La valeur prise comme référence est celle de l'oxyde de silicium ($k_{\text{SiO}_2}=3.9$).

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

Les matériaux à haute permittivité sont utilisés comme oxyde de grille en remplacement du SiO₂. Avec une constante diélectrique de 25, le HfO₂ améliore considérablement l'effet de champs, ce qui permet (à capacité constante) de conserver une épaisseur d'oxyde plus importante qu'avec le traditionnel SiO₂ (typiquement 2.5 nm contre 1.2 nm respectivement). Les courants de fuite sont ainsi diminués. Des grilles en métal sont également introduites pour permettre une meilleure compatibilité entre les matériaux *high-k* ou *low-k* et le matériau constituant l'électrode de grille.

Afin de minimiser les courants de fuite et de mieux contrôler la quantité de charges circulant entre source et drain dans le canal de conduction, de nouvelles architectures apparaissent. En 2011 sont commercialisés les FinFET. Ils offrent une configuration 3D comparé à la technologie planaire CMOS classique. Placé au-dessus du canal dans la technologie CMOS, la grille d'un FinFET est dite enrobante (ou « trigate »). Le canal est ainsi entouré par trois grille ce qui apporte un meilleur contrôle des charges.

D'un point de vue économique, le coût de fabrication d'un transistor a été divisé par 1000 depuis les années 2000, et par plus d'un million par rapport au premier transistor ! Mais pour la première fois depuis les années 70, le coût de fabrication par transistor a augmenté pour les technologies 28 nm et 14 nm. Et cette tendance semble se confirmer pour le développement sub-10 nm. En raison de la complexité des architectures, de l'apparition de nouveaux matériaux, des épaisseurs infimes à graver tout en conservant un contrôle dimensionnel nanométrique, les procédés de fabrication actuels sont aujourd'hui mis en défaut.¹²⁻¹³⁻¹⁴

V La gravure par plasma des motifs

Elle consiste à transférer des motifs à définis par un masque en résine (déposé par lithographie), dans un autre matériau situé sous ce masque en utilisant un plasma réactif (**Figure I-7**).

La couche mince de résine photosensible est déposée sur le matériau à graver. Elle est ensuite sélectivement exposée à la lumière via un masque lithographique qui définit les dimensions des motifs à graver. Les zones protégées ne sont pas insolées. Les zones exposées sont retirées par plasma ou bain chimique. Les motifs ainsi définis dans la résine photosensible servent à leur tour de masque et sont transférés dans le substrat sous-jacent par gravure par plasma. En fin de procédé, le masque restant est supprimé.

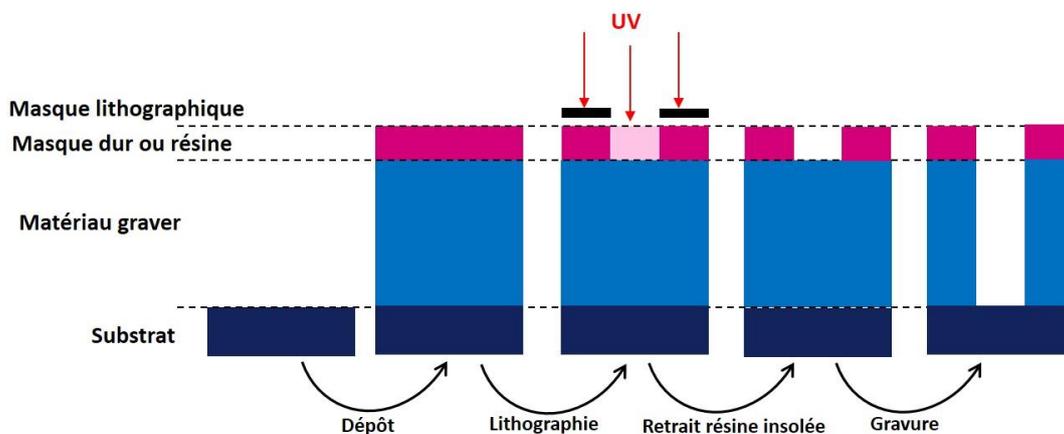


Figure I-7 : Représentation schématique et simplifiée des différentes étapes nécessaires pour la gravure de motifs.

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

Initialement, les étapes de gravure étaient réalisées en voie humide. Ce procédé utilise un bain acide qui consomme le matériau à graver par attaque chimique. Les dimensions des motifs à graver étant de plusieurs centaines de microns à cette époque, le contrôle des dimensions à l'échelle nanométrique n'apparaît pas encore comme une nécessité.

Les premières gravures assistées par plasma apparaissent dans les années 70. Ce procédé (aussi appelé voie sèche) permet la réalisation de motifs de dimensions sub-micrométriques dans un substrat silicium. Ce procédé est basé sur l'utilisation d'un plasma qui grâce à des réactions de dissociation et d'ionisation d'un gaz, crée des espèces chimiquement réactives pour graver le matériau (ions positifs et neutres principalement). Avec l'apparition de nouveaux réacteurs plasma au cours des années 80 puis 90 (réacteur capacitif et à couplage inductif), la gravure plasma supplante définitivement la gravure en bain chimique car bien plus efficace en matière de vitesse de gravure et d'anisotropie.

V.1 La gravure plasma

Le principe fondamental de la gravure assistée par plasma est d'utiliser une décharge électrique pour dissocier et/ou ioniser des molécules de gaz introduit dans une enceinte. Il se crée des radicaux très réactifs chimiquement et des espèces ioniques (positives et négatives) principalement. La nature du gaz introduit dans le réacteur est choisie de manière à créer des espèces qui vont réagir avec le matériau à graver : L'action combinée des ions et des radicaux forme des produits de gravure volatils. On obtient ainsi des vitesses de gravure importantes.

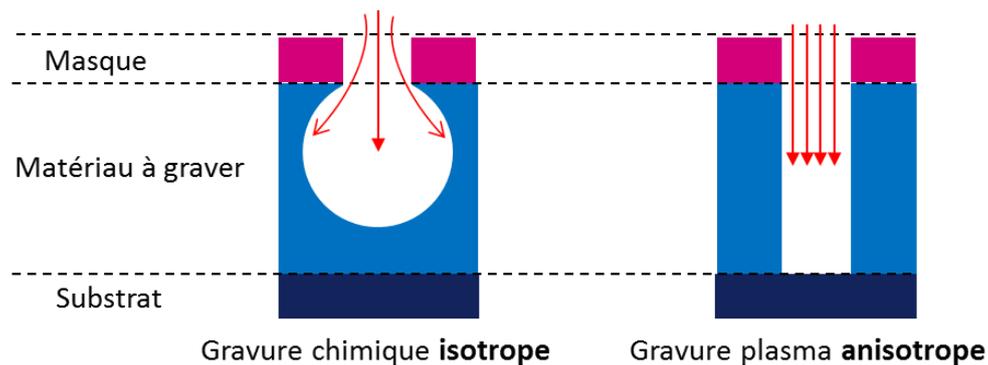


Figure I-8 : Comparaison entre la gravure humide (bain chimique) isotrope, et la gravure sèche (plasma) anisotrope.

V.2 Notions de bases sur les plasmas ¹⁵

Les travaux de cette thèse font appel à la technologie plasma et plus précisément la gravure assistée par plasma. Ce paragraphe a pour but d'introduire les notions élémentaires des plasmas nécessaires à la compréhension des mécanismes mis en jeu.

V.2.1 Définition d'un plasma

Le terme de plasma proposé par Langmuir dès 1923, fait son apparition officielle en 1928¹⁶ et 1929¹⁷ pour décrire un gaz composé d'ions, d'électrons et d'espèces atomique moléculaires neutres (appelées neutres) présentant un comportement collectif :

“Except near the electrodes, where there are sheaths containing very few electrons, the ionized gas contains ions and electrons in about equal numbers, so that the resultant space charge is very small.

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

We shall use the name **plasma** to describe this region containing balanced charges of ions and electrons”.

Le plasma est décrit comme le quatrième état de la matière après l'état solide, liquide et gazeux (par ordre croissant sur l'échelle des températures) et constitue la quasi-totalité de l'univers observable (près de 99%) sous forme d'un gaz de très faible densité.

On distingue principalement deux catégories suivant leur température et leur taux de dissociation : les plasmas dits « chauds » (plasmas thermonucléaires fortement ionisés dont la température est de l'ordre de 10^7 K,) et les plasmas « froids » (faiblement ionisés, de température inférieure 10^4 K).

Ces plasmas froids sont classés selon deux sous-catégories :

- Les plasmas en équilibre thermodynamique local (ETL) dans lesquels les températures des ions, des électrons et des neutres sont du même ordre de grandeur. C'est le cas des plasmas thermiques (arcs électriques, torches plasma).
- Les plasmas hors équilibre thermodynamique local dans lesquels la température électronique est largement supérieure à la température des ions. Parmi eux on distingue les plasmas les plus célèbres comme les tubes fluorescents (néon) ou les écrans plasma.

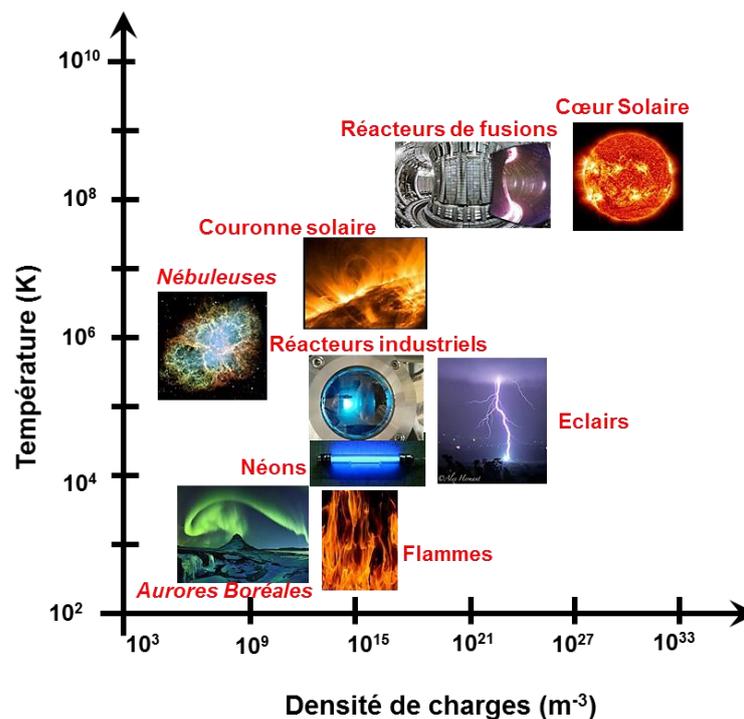


Figure I-9 : Diagramme de classification des plasmas en fonction de leur densité de charges et de leur température

En microélectronique, nous utilisons les plasmas froids, hors équilibre thermodynamique. Dans ce cas, la température électronique ($\sim 10^4$ K) est bien supérieure à celle des ions ou des neutres (~ 300 K). Ces plasmas de décharge sont créés dans une enceinte dans lequel un gaz est maintenu à basse pression (de quelques mTorr à la centaine de mTorr) et soumis à un fort champ électrique. Les premiers électrons libres présents dans l'enceinte sont accélérés à des énergies de plusieurs eV. Ces électrons énergétiques excités provoquent des collisions avec les autres molécules présentes : collisions ionisante produisant des paires électrons/ions (majoritairement positifs), ou collisions dissociatives

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

conduisant à la production des radicaux neutres, très réactifs chimiquement. Le plasma s'auto-entretient si l'ionisation permet de compenser le taux de perte des paires électrons/ions sur les parois.

V.2.2 Degrés d'ionisation et principe de quasi neutralité

Les plasmas sont caractérisés par les densités d'espèces présentes. Ils sont composés d'espèces neutres, de particules chargées (ions positifs et négatifs, électrons). Un plasma est aussi générateur de lumière, en effet les collisions électroniques sur les atomes et molécules du plasma génèrent une forte production de photons (visibles).

Les plasmas sont classés en fonction de leur densité électronique n_e ainsi que de leur température électronique T_e (en eV). Le degré d'ionisation α est défini tel que :

$$\alpha = \frac{n_{i(+)}}{n_{i(+)} + n}$$

Les plasmas sont en fait majoritairement composés d'espèces atomiques neutres (de densité n), avec une petite fraction d'ions positifs de densité $n_{i(+)}$ (la densité d'ion négatif $n_{i(-)}$ est négligée ici par simplicité), ainsi que d'électrons de densité n_e . On parle de plasmas froids faiblement ionisés (dissociés) lorsque α est compris entre 10^{-4} et 10^{-1} . Dans le cas des réacteurs ICP utilisés dans le cadre de cette thèse, la densité de neutres est donc typiquement 100 à 10 000 fois supérieure à la densité d'ions (positifs).

Bien que le plasma soit constitué d'espèces électriquement chargées et de particules neutres, il est considéré comme globalement électriquement neutre et satisfait la condition de quasi-neutralité. La densité d'électrons n_e au sein du plasma est égale à la densité des ions positifs $n_{i(+)}$ (les densités s'exprimant en nombre d'espèces par cm^3). En supposant la proportion d'ions négatifs $n_{i(-)}$ négligeable devant la densité électronique n_e , le principe de quasi neutralité est défini tel que :

$$n_e + n_{i(-)} \sim n_{i(+)} \longleftrightarrow n_e \sim n_{i(+)}$$

Cette propriété est toujours vérifiée au cœur du plasma, cependant nous verrons par la suite que cette condition n'est plus vraie dans la zone dites de charge d'espace positive aux parois du réacteur (les gaines).

V.2.3 Création et maintien du plasma

Le gaz contenu dans l'enceinte contient quelques rares électrons disponibles qui vont initier les réactions de dissociations et d'ionisations par collisions successives avec les molécules du gaz.

En raison de leur très faible masse et de leur faible inertie, la puissance P_{rf} fournie au plasma est majoritairement absorbée par les électrons. Ils acquièrent alors une énergie bien supérieure à celles des ions et voient leur température augmentée considérablement. Le transfert d'énergie par collisions avec les ions et les radicaux étant très faible, un déséquilibre thermique entre électrons hautement énergétique d'une part et ions (ainsi que neutres) d'autre part s'établit (T_e est typiquement de 35 000 K, soit 3 eV contre 300 à 1000 K pour T_i et T_n).

En revanche, le transfert d'énergie entre ions et neutres est plus efficace (de masses comparables). En raison d'un fort taux de collisions des neutres sur les parois du réacteur, leur température respective tend à s'équilibrer. Ainsi, la température des neutres, des ions et des parois du réacteur sont à peu près similaires.

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

Les premiers électrons présents dans le réacteur commencent à dissocier et ioniser les molécules et atomes de gaz. La densité du plasma augmente alors jusqu'à ce que l'on obtienne un équilibre entre paires électrons/ion créées et paire électron/ion perdu aux parois (par unité de temps). Plus la pression est élevée et plus la température électronique est faible ($T_e=1\text{eV}$ à 500mTorr, alors $T_e= 6\text{eV}$ à 1mTorr).

V.2.4 Fonction de distribution

Dans un plasma, on considère généralement que chaque espèce est en équilibre thermodynamique avec elle-même. Dans le cas des électrons, cela signifie que la fonction de distribution en énergie $f(E)$ est du type Maxwellienne, caractérisée par une température électronique T_e . Cette fonction de distribution est caractérisée par un grand nombre d'électrons de faibles énergies suivie d'une décroissance exponentielle du nombre d'électrons à plus haute énergie. On détermine une énergie moyenne (aussi appelée température électronique) autour de 3eV.

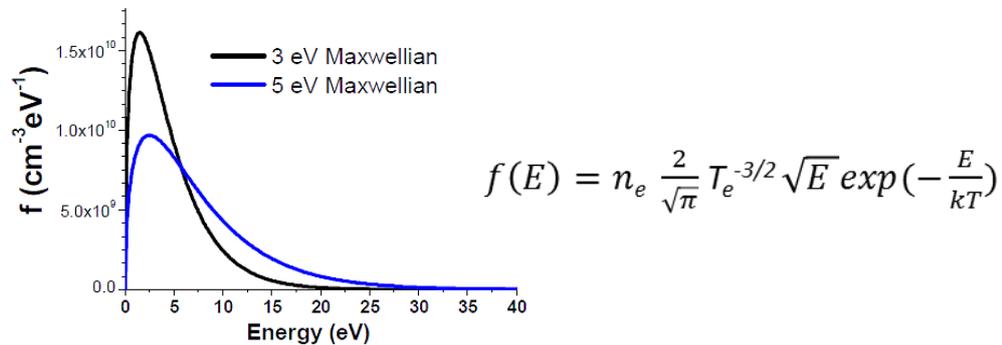


Figure I-10 : Fonction de distribution en énergie des électrons d'énergie moyenne 3 eV (courbe noire) et 5 eV (courbe bleue) dans un plasma d'argon

V.2.5 Zone de charge d'espace : La gaine responsable du bombardement ionique

La température électronique des électrons étant très supérieure à la température des ions et des neutres en raison de la différence de leurs masses respectives, le flux thermique d'électrons ϕ_{e^-} perdus aux parois est bien plus élevé que le flux ions ϕ_{ion} . Or d'après la condition de quasi neutralité, le flux d'électrons perdu aux parois doit être égal au flux d'ions positifs perdu. Les flux sont définis comme suit :

$$\phi_{e^-} = \frac{1}{4} n_0 \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} \quad \phi_{ion} = \frac{1}{4} n_0 \sqrt{\frac{8kT_i}{\pi m_i}}$$

Avec $m_e \ll m_i$, et $T_e \gg T_i$, on déduit que $\phi_{e^-} \gg \phi_{ion}$, la perte d'électrons aux parois est très largement supérieure à la perte d'ions positifs (environ 3000 fois supérieure). Le plasma perd ses électrons ce qui est incohérent avec le fait qu'un plasma doit rester électriquement neutre.

Cependant, le plasma dispose d'un moyen « d'auto défense ». En effet, dès lors qu'il est en contact avec une surface (ici paroi du réacteur ou surface du matériau à traiter), le plasma se protège en formant une zone d'espace de charge positive, appelée gaine : à mesure que les électrons sont perdus aux parois, une différence de potentiel s'établit entre le cœur du plasma (qui perd ses électrons) et les parois (recevant les électrons). Le potentiel plasma V_{plasma} devient de plus en plus positif par rapport à celui des parois, V_{parois} devient de plus en plus négatif. C'est cette chute de potentiel qui va permettre de réduire le flux d'électrons perdus en surface. Le champ électrique ainsi créé entre le plasma et les

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

parois permet de confiner les électrons (ainsi que les ions négatifs) les moins énergétiques au cœur du plasma.

De cette manière, la différence de potentiel entre le plasma et les parois s'adapte de manière à équilibrer la perte d'électrons et d'ions sur une surface. La condition de quasi neutralité est alors respectée, le plasma peut alors être auto entretenu. L'épaisseur de cette gaine est de l'ordre de 100 μm à 1 cm.

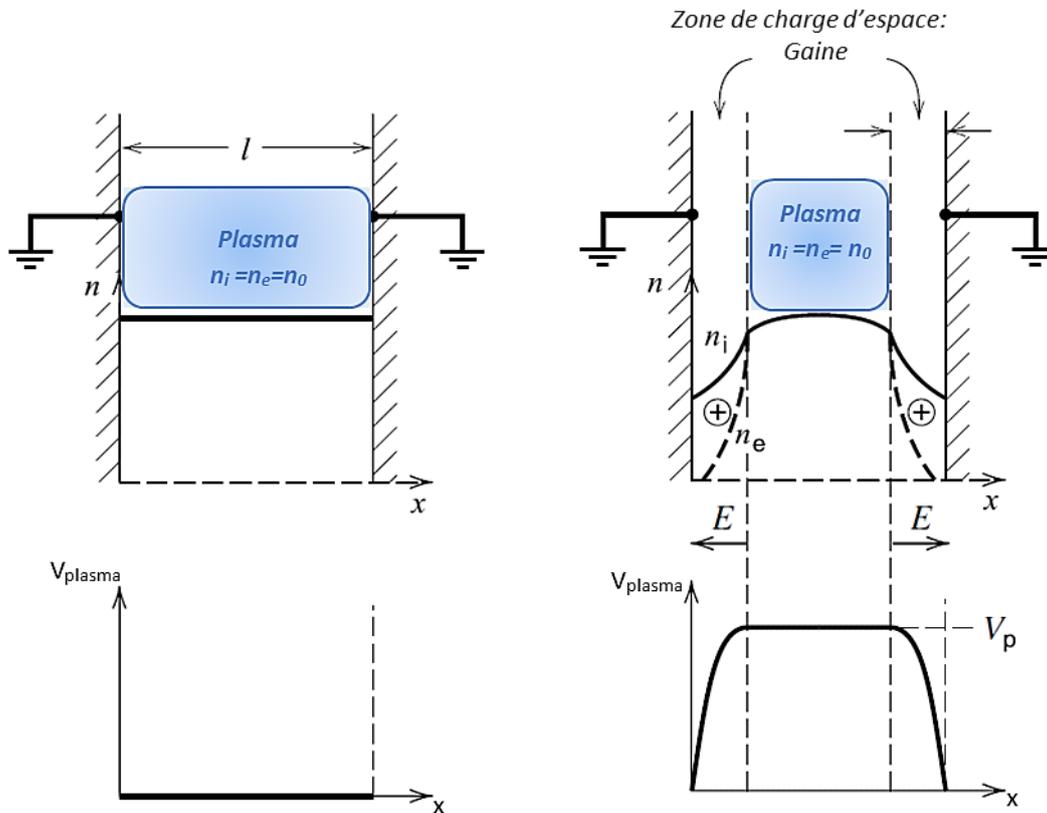


Figure I-11 : Principe de formation de la gaine : Représentation des densités et du potentiel plasma à l'état initial (à gauche) et après allumage du plasma et formation de la gaine (à droite) ¹⁸

V.2.6 Critère de Böhm :

L'énergie thermique des électrons étant bien supérieure à celle des ions, les électrons ont tendance à diffuser plus rapidement vers les parois que les ions. Une différence de potentiel se crée entre le plasma et les parois, freinant la diffusion des électrons, et accélérant les ions vers les parois. Une séparation de charge se produit permettant la formation de la gaine qui confine les électrons dans le plasma et accélère les ions vers les parois. Cependant la formation de cette gaine n'est possible que si un champ électrique existe en bordure de la gaine pour accélérer les ions vers la gaine. En effet, d'après le critère de Böhm, la gaine ne peut se former que si les ions acquièrent une certaine vitesse dirigée vers les parois, appelée vitesse de Böhm V_B , telle que $V_B = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}}$. Un faible champ électrique $\frac{kT_e}{2e}$ s'établit alors dans une région de charge d'espace positive appelée pré-gaine et étant située entre le plasma et la gaine.

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

En raison de cette chute de potentiel, la densité d'électron dans la pré-gaine décroît de manière exponentielle telle que $n_e(\text{pré-gaine}) = n_o \exp(-\frac{1}{2}) \sim 0.6 n_o$ (n_o densité d'électrons dans le plasma).

Le flux d'ions entrant dans la gaine $\phi_{ion} = 0,6 \cdot n_{i0} \cdot V_B$, (n_{i0} densité d'ions dans le plasma) est aussi le flux d'ions qui bombarde les parois (absence de collision dans la gaine). Il est appelé flux de Böhm.

Comme dit précédemment, la barrière de potentiel de la gaine s'ajuste de manière à équilibrer le flux d'ions ϕ_{ion} et d'électrons ϕ_{e-} perdus aux parois ($\phi_{ion} = \phi_{e-}$) et ainsi maintenir le principe de quasi neutralité du plasma. Ce potentiel $V_{gaine} = V_{plasma} - V_{paroi}$ est tel que :

$$V_{plasma} - V_{paroi} = V_{gaine} = \frac{T_e}{2} + \frac{T_e}{2} \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right) = \frac{T_e}{2} \left(1 + \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right)\right)$$

Concrètement, dans le cas d'un plasma d'argon de $T_e = 3$ eV, $V_{plasma} - V_{paroi} = 15$ eV. Cette chute de potentiel est appelé potentiel plasma. Ce qui veut dire que les électrons dotés d'une énergie inférieure à 15 eV ne peuvent franchir la barrière énergétique et se retrouvent confinés au cœur du plasma. Les ions positifs entrent dans la gaine et bombardent les parois du réacteur avec énergie minimale de 15 eV. (L'énergie des ions est de l'ordre de 0.05eV dans le plasma et de 1 à 5eV dans la pré-gaine). Le profil du potentiel plasma dans la pré-gaine est représenté **Figure I-12**.

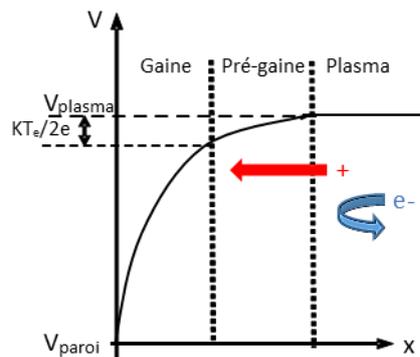


Figure I-12 : Profil du potentiel plasma dans la région du plasma, dans la pré-gaine et dans la gaine

V.2.7 Utilisation de la radio fréquence (rf)

Les parois isolantes du réacteur ainsi que les nombreux matériaux à graver de nature isolante (oxyde, polymères, etc.) imposent l'utilisation d'une puissance rf (un potentiel DC étant impossible car les substrats sont souvent isolants).

On définit une fréquence ou pulsation plasma pour les électrons ω_{pe} et une pulsation plasma pour les ions ω_{pi} qui correspond à la capacité des électrons et des ions de répondre aux variations du champ électrique telle que :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{m_e \epsilon_0}} \quad \omega_{pi} = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{m_i \epsilon_0}}$$

La fréquence plasma des électrons (~ 1 GHz) étant très supérieur à la fréquence plasma des ions (~ 3 MHz), en raisons de la grande disparité de leur masse, les électrons répondent instantanément aux fluctuations du champ électrique dans le temps, alors que les ions ne peuvent répondre qu'à une valeur moyenne de ce même champs électrique.

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

Les électrons acquièrent la majeure partie de l'énergie dans les champs rf ce qui permet d'engendrer des collisions entre les différentes espèces présentes pour entretenir le plasma. Ainsi la fréquence de fonctionnement des réacteurs plasma se situe entre 13.56 MHz et 200 MHz (domaine rf), c'est-à-dire entre les deux fréquences de pulsation des ions et des électrons, ω_{pe} et ω_{pi} respectivement.



Figure I-13 : Le domaine de fréquence rf utilisé se situe entre les fréquences de pulsations des ions et des électrons

L'accélération des électrons et des ions respectivement γ_{e^-} et γ_i , est définie telle que :

$$\gamma_{e^-} = -\frac{Ee}{m_e} \quad \gamma_i = -\frac{Ee}{m_i}$$

A titre d'exemple, dans un plasma d'hydrogène $\frac{\gamma_{e^-}}{\gamma_i} = 1836$. Ce rapport, qui est en fait un simple rapport des masses, peut aller jusqu'à 10^5 dans un plasma de gravure ce qui illustre que les électrons, sont plus aptes à réagir instantanément aux fluctuations du champ électrique rf que les ions bien plus « lents ».

V.2.8 Phénomène d'auto polarisation du substrat et augmentation de l'énergie des ions

Une surface exposée à un plasma subit un bombardement d'ions énergétiques directionnel. C'est ce phénomène qui rend les plasmas extrêmement intéressants pour des applications type traitement de surface et dans notre cas la gravure plasma. Grâce à l'accélération des ions positifs de la gaine vers les parois du réacteur, l'énergie des ions bombardant le substrat peut être contrôlé en modulant le potentiel dans la gaine.

C'est donc la différence de potentiel entre le plasma et la surface à traiter qui détermine l'énergie des ions bombardant notre substrat. Or l'énergie minimale de 15 eV (i.e. la valeur du potentiel plasma) est trop faible pour atteindre des vitesses de gravure importante.

Pour augmenter l'énergie des ions, une solution consiste à polariser négativement le porte substrat grâce à l'application d'une tension, dit « de bias ». Cependant, le porte échantillon étant électriquement isolant, cela impose là aussi une polarisation rf et proscrit la polarisation DC.

Initialement, lorsque la tension V_{rf} est appliquée sur le porte substrat, durant une partie du cycle rf, le potentiel de ce dernier ($V_{\text{porte échantillon}} = V_{rf}$) devient supérieur au potentiel plasma V_p qui est fixé par la source inductive (**Figure I-14**). Cela entraîne une perte excessive d'électrons du plasma, ce qui va à l'encontre du principe de quasi neutralité. En effet le potentiel de la gaine doit toujours rester positif pour pouvoir confiner les électrons au cœur du plasma, l'électrode (porte échantillon) ne peut donc pas afficher un potentiel supérieur au potentiel plasma. Il s'agit cependant d'un effet transitoire : durant un certain nombre de cycles rf, la perte excessive d'électrons va charger négativement la capacité de blocage de la boîte d'accord en impédance (située entre le générateur rf et le chuck) de telle sorte qu'un potentiel DC négatif se forme à la surface du porte échantillon. On parle d'autopolarisation : à l'état stationnaire, le potentiel rf de l'électrode oscille autour d'une valeur DC négative de manière à maintenir une valeur de potentiel plasma toujours supérieur à la tension V_{rf}

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

appliquée. Ce potentiel DC négatif est appelé V_{bias} ($V_{\text{bias}} \sim V_{\text{rf}}$) et il s'agit d'une grandeur importante puisqu'elle contrôle l'énergie des ions.

En effet, les électrons, très mobiles, répondent aux variations du potentiel rf instantanément ce qui signifie qu'ils sont perdus en surface lorsque le potentiel V_{rf} est au maximum, correspondant au potentiel de gaine minimal (la barrière énergétique que les électrons doivent franchir est minimale). A l'inverse, lorsque V_{rf} est au minimum, le potentiel de gaine est maximal, les électrons ne peuvent franchir cette barrière énergétique et restent confinés dans le plasma.

En raison de leur masse élevée les ions sont accélérés vers le substrat car ils ne voient que la valeur moyenne du potentiel au cours du temps, qui correspond au potentiel de la gaine (ici $V_p - V_{\text{bias}}$). C'est cette valeur qui détermine l'énergie cinétique E_i avec laquelle les ions bombardent le substrat. On montre que $E_i \sim eV_{\text{bias}} \sim 0.8 \times V_{\text{rf}}$. Ainsi, l'énergie des ions peut être contrôlée en modulant V_{rf} . C'est ainsi qu'est contrôlée l'énergie des ions bombardant le substrat, dans la gamme 15 eV - 1 keV.

Contrairement aux électrons qui sont perdus par vague une fois par cycle rf, les ions sont perdus de manière continue sur le porte échantillon. L'énergie minimale avec laquelle les ions bombardent le substrat étant de 15eV, peut être artificiellement augmentée pour atteindre des valeurs très importantes de l'ordre de keV. Le flux des ions atteignant la surface est donné par le flux de Bohm.

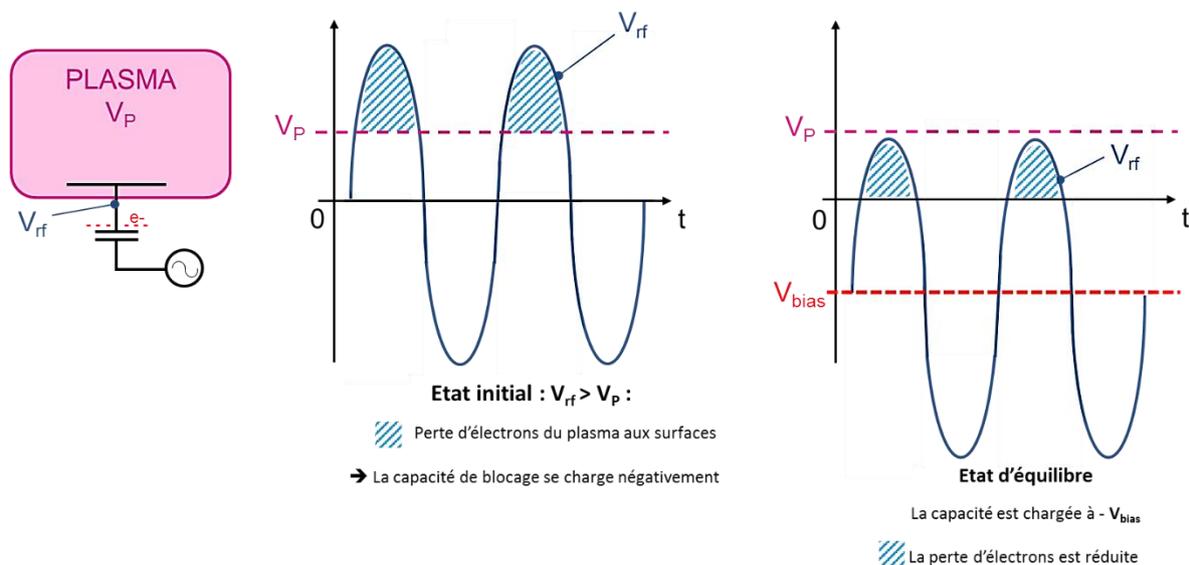


Figure I-14 : Représentation schématique du phénomène d'auto polarisation

V.2.9 Comportement dans le cas d'une décharge inductive

Plusieurs types de réacteurs plasma sont utilisés dans l'industrie et en laboratoire, mais on peut distinguer principalement deux catégories : Les réacteurs capacitifs (ou CCP pour *Capacitive-Coupled Plasma*) et les réacteurs inductifs (ou ICP pour *Inductively-Coupled Plasma*).

Un réacteur capacitif est composé de deux électrodes (symétrique ou asymétrique). Une tension rf est appliquée sur l'une d'elles. Un champ électrique axial est créé entre ces deux électrodes. Ce champ électrique fournit l'énergie aux électrons permet de créer le plasma. La tension rf appliquée sur une des deux électrodes en contact avec le plasma se traduit par une forte accélération des ions du plasma en direction de la plus petite des deux électrodes. Les plasmas créés dans les réacteurs capacitifs sont dits basse densité caractérisés par un faible flux d'ions ($< 10^{11}$ ions/cm³) car une grande partie de la

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

puissance rf fournie au plasma est absorbée par les ions plutôt que les électrons. Cependant, en raison de ce faible flux, l'énergie des ions peut atteindre plusieurs centaines d'eV. Ce type de réacteur souffre de trois limitations majeurs : **1)** Un faible flux ionique mais à haute énergie (pouvant endommager les motifs à graver), **2)** ils ne permettent pas de contrôler indépendamment l'énergie et le flux d'ions, et **3)** ils ne fonctionnent qu'à haute pression. Nous ne développerons pas plus la description de ce type de réacteur.

Dans un réacteur utilisant une source à couplage inductif (ICP), la puissance source P_{rf} est générée par la circulation d'un courant électrique, I_{RF} , dans une antenne circulaire externe au plasma, à l'extérieur du réacteur (sur le toit du réacteur en diélectrique). Le courant variable traversant la bobine induit un flux magnétique B oscillant à l'intérieur de l'enceinte, ce qui en retour induit un champ électrique azymuthal dans le réacteur. C'est ce champ qui va accélérer les électrons pour maintenir le plasma. La décharge inductive est initiée et entretenue à basse pression (de 1 à 100 mTorr) et le flux d'ions (densité ionique) est piloté par la puissance RF injectée dans l'antenne inductive. En effet, la puissance source RF est majoritairement absorbée par les électrons en comparaison des ions car dans une source inductive les gaines sont à basse tension.

Enfin, Un second générateur permet de transmettre la puissance « bias », P_{bias} , aux ions du plasma directement via le porte substrat. Ceci permet de contrôler l'énergie avec laquelle les ions produits dans le plasma bombardent notre substrat (phénomène d'auto polarisation du substrat via un couplage capacitif de puissance rf sur le porte substrat)

Ainsi, dans une décharge à couplage inductif, le flux ionique varie linéairement avec la puissance absorbée par les électrons (puissance source). Ces ions bombardent les parois du réacteur avec une énergie d'environ 15eV minimum. Cette énergie peut être augmentée localement au niveau du substrat grâce à un second générateur, dit « de bias ».

L'utilisation de deux générateurs permet donc de contrôler indépendamment le flux ainsi que l'énergie des ions (ce qui n'était pas le cas pour les réacteurs capacitifs). Une relation simplifiée permet de lier la puissance bias, P_{bias} , l'énergie des ions, eV_{bias} , et le courant d'ions, I_{ion} :

$$P_{bias} = V_{bias} \cdot I_{ion} \sim V_{bias} \cdot \Phi_{ion}$$

Cette relation simplifiée illustre bien ce qui a été dit précédemment, à savoir qu'à flux ionique Φ_{ion} constant (strictement déterminé par la puissance source), il est possible de faire varier l'énergie des ions, ici V_{bias} , en jouant sur le paramètre P_{bias} , qui est la puissance rf fournie par le second générateur.

C'est dans ce type de réacteur que nous utilisons pour toutes les étapes de gravure au cours de cette thèse.

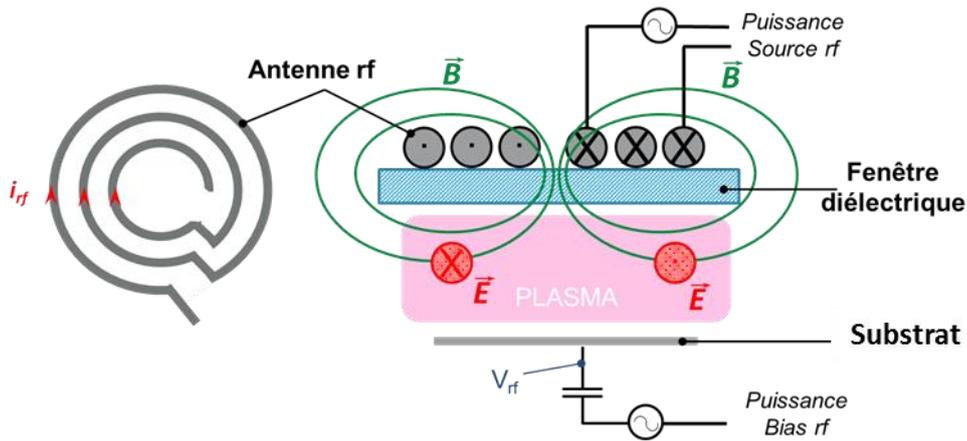


Figure I-15 : Représentation schématique d'un réacteur de gravure à couplage inductif

V.2.10 Collisions dans le plasma

Pour résumer d'une manière simpliste les collisions au sein du plasma sont globalement de deux sortes, élastiques ou inélastiques. Si lors d'une collision, l'énergie interne d'une particule est conservée, cette collision est dite élastique, dans le cas contraire, elle est dite inélastique. Le type de collision va aussi dépendre de la nature des espèces impliquées.

V.2.10.1 Collision Élastiques

Considérons une particule A de masse m_A dotée d'une énergie cinétique E_A , et une autre particule B de masse m_B au repos, l'énergie transférée de A vers B est donnée par la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement :

$$\Delta E = \frac{2 m_A m_B}{m_A + m_B} \cdot E_A$$

Dans le cas d'une collision élastique entre un électron de masse m_e et une particule neutre de masse m_n (que l'on peut considérer au repos en raison de la vitesse très élevée des électrons), l'énergie cédée est très faible (car $m_e \ll m_n$). C'est pour cette raison que les neutres ne sont pas à l'équilibre thermodynamique avec les électrons. Seuls les électrons les plus énergétiques participent au transfert d'énergie par collisions inélastiques.

V.2.10.2 Collisions inélastiques électroniques

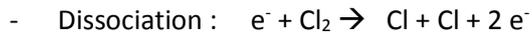
Les collisions les plus probables au sein d'un plasma de gravure sont du type électrons-molécules (ou électrons-neutres) qui se caractérise par l'excitation des molécules. Dans ce cas, les électrons interagissent avec le cortège électronique des atomes du plasma, et cèdent une partie de leur énergie initiale (les interactions élastiques et inélastiques seront plus détaillées et discutées dans la partie STEM EDX).

- Excitation directe : $e^- + Ar \rightarrow Ar^* + e^-$

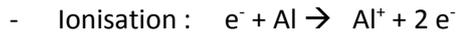
La durée de vie d'une espèce électroniquement excitée étant très brève (10^{-9} à 10^{-6} s), ce processus est suivi d'une désexcitation rapide avec émission de photon $Ar^* \rightarrow Ar + h\nu$.

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

Cette durée de vie très courte ne permet pas aux espèces excitées d'atteindre la surface à traiter, leur contribution à la gravure par plasma est donc négligeable.



Permet de convertir une molécule peu réactive en radical très réactif. Les électrons énergétiques cassent une ou plusieurs liaisons de la molécule créant des radicaux très réactifs qui servent de précurseurs pour la gravure. C'est la présence de ces radicaux qui permet les réactions chimiques de surface de se produire à basse température, ce qui ne serait pas possible avec des molécules non dissociées peu réactives.



C'est le type de collision le plus important car il fournit des ions positifs et des électrons indispensables au maintien du plasma. Dans le cas des molécules les processus de dissociation et d'ionisation peuvent se produire lors d'une seule collision (ionisation dissociative) : $e^- + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F + 2 e^-$



Certaines molécules ayant une grande affinité électronique ont tendance à capturer des électrons de faible énergie pour former des ions négatifs. L'énergie acquise par la molécule lors de ce processus suffit pour permettre sa dissociation (par excitation/attachement dissociatif) : $e^- + Cl_2 \rightarrow (Cl_2^+)^* \rightarrow Cl + Cl^-$ (seuil énergétique autour de 1 eV). Les ions négatifs peuvent modifier les propriétés du plasma, notamment lorsque que leur densité devient comparable à celle des électrons (condition de quasi neutralité). Cependant ces ions négatifs ne jouent pas un rôle majeur car ils ne peuvent atteindre la surface à graver en raison de la gaine qui les confine au cœur du plasma.

D'autres types d'excitations existent dans un plasma impliquant des mouvements moléculaires (excitation rotationnelle), des mouvements d'atomes au sein d'une molécule (excitation vibrationnelle), des recombinaisons dissociatives ou des détachements électroniques mais elles sont généralement négligeables. En effet, la dissociation et l'ionisation sont les deux mécanismes majoritaires.

V.2.11 Section efficace d'ionisation et de dissociation, fréquence de collisions

Nous venons de voir que les collisions électroniques sont responsables de la création de la plupart des espèces dans le plasma (ions, neutres, radicaux). La densité d'électrons, n_e , ainsi que leur fonction de distribution en énergie (ou EEDF en anglais pour *Electrons Energie Distribution Fonction*) permettent de caractériser un plasma.

Afin de déterminer quel type de collisions inélastiques est prédominante en phase gazeuse, il faut corréler la fonction de distribution en énergie des électrons avec la section efficace σ de chaque processus. On peut définir une section efficace comme la probabilité qu'un événement se produise (ici processus d'ionisation ou de dissociation). Cette section efficace peut aussi être interprétée comme la dimension d'une cible vue par un électron en mouvement. Plus la vitesse de l'électron est grande, plus la taille de cette cible diminue, et plus la probabilité qu'il a de l'atteindre aussi. On comprend alors que ce processus est très fortement dépendant de l'énergie (**Figure I-16**).

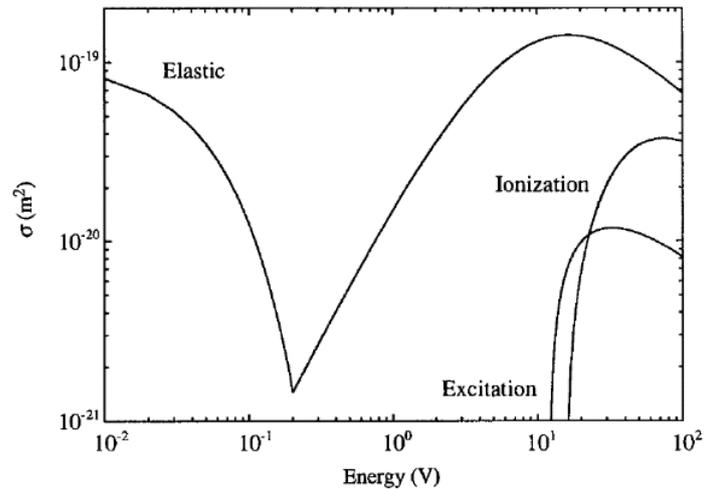


Figure I-16 : Sections efficaces de collisions inélastiques relatives au processus d'ionisation et d'excitation et de collisions élastiques en fonction de l'énergie des électrons dans plasma d'argon ¹⁹

Nous remarquons que la courbe concernant les collisions élastiques ne présente pas de seuil en énergie. Les collisions élastiques se produisent indépendamment de l'énergie des électrons même pour des faibles énergies.

En revanche les collisions inélastiques (ionisation et dissociation) présentent une énergie seuil, ce qui signifie que les électrons doivent avoir une énergie minimale pour pouvoir exciter et/ou ioniser un atome du plasma. En dessous de ce seuil énergétique ce type de collisions est impossible.

La probabilité de réaction est donnée comme le produit des fonctions précédentes, à savoir la « superposition » des représentations de l'EEDF et de la fonction représentant les sections efficaces des processus d'ionisation ou d'excitation en fonction de l'énergie (Figure I-17).

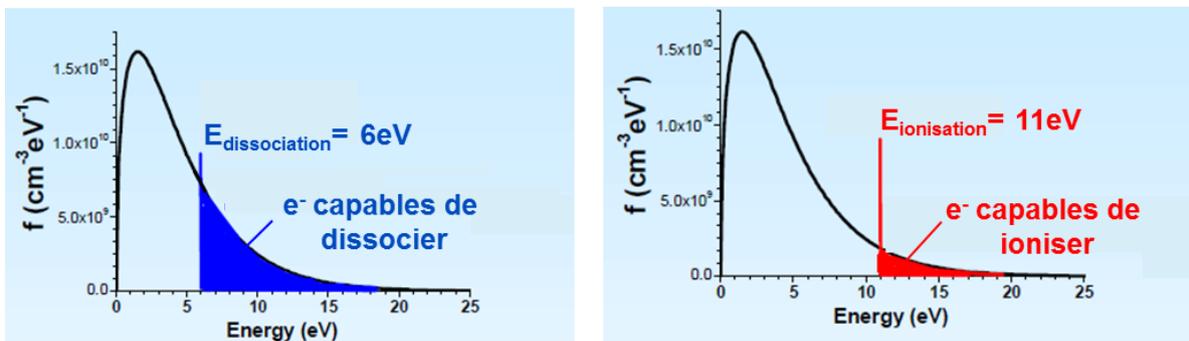


Figure I-17 : Produit d'une fonction de distribution en énergie des électrons de type Maxwellienne (de température électronique moyenne $T_e = 3$ eV) avec la section efficace de dissociation (à gauche) et avec la section efficace d'ionisation dans un plasma de Cl_2 (à droite).

Nous constatons clairement que la quasi-totalité des électrons ont une énergie moyenne de l'ordre de 3 eV et que seulement un très faible pourcentage d'électrons énergétiques est capable de dissocier ou ioniser les molécules de gaz. Ils peuvent être représentés comme l'intégrale de la courbe représentant l'EEDF au-delà de l'énergie seuil du processus concerné. Cependant, un électron ayant une énergie supérieure à une énergie seuil, ne sera pas nécessairement capable d'ioniser ou dissocier. La probabilité que se déroule tel type de réaction dépend aussi de la section efficace.

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

Les processus à faible énergie sont favorisés. Les collisions inélastiques dissociatives dont le seuil d'énergie est proche des énergies de liaison moléculaire (quelques eV) sont favorisées. C'est pour cette raison que les plasmas de gravure sont faiblement ionisés mais fortement dissociés.

V.2.12 Fréquence et taux de collisions

On définit la fréquence de collisions ν_e dans le plasma comme le nombre de collisions dans le gaz par seconde pour chaque électron (respectant une EEDF Maxwellienne). Cette fréquence est donnée comme le produit de la densité du gaz n_g , par le taux de réaction K , avec $K = \langle \sigma v \rangle$ (v étant la vitesse électronique, K s'exprimant en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

La fréquence de collisions s'exprime donc tel que : $\nu_e = n_g \langle \sigma v \rangle$.

Le taux de collisions K est défini dans la littérature tel que : $K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{th}}{T_e}\right)$, où E_{th} est l'énergie seuil correspondant à la réaction (l'indice th pour *threshold*) et T_e la température électronique.

$$\text{On déduit alors que } \nu_e = n_g \cdot K = n_g \cdot K_0 \exp\left(-\frac{E_{th}}{T_e}\right)$$

Cette expression illustre le fait que la fréquence de collisions ν_e diminue de manière exponentielle avec E_{th} . Ce qui veut dire que les processus de collisions à basse énergie sont favorisés. Aussi on note que le taux de collisions varie de manière exponentielle en $-1/T_e$, ce qui signifie qu'il sera d'autant plus élevé que la température électronique sera elle aussi élevée (en diminuant la pression par exemple).

V.2.13 Collisions (inélastiques) neutre-neutre ou ion-neutre

Ce type de collision peut avoir des conséquences importantes sur le comportement physico-chimique du plasma. On peut citer :

- Collision ion-neutre d'échange de charge : $A^+_{(rapide)} + B_{(lent)} \rightarrow A_{(rapide)} + B^+_{(lent)}$
Lorsque la pression est suffisamment élevée, ce type de collision joue un rôle important dans la gaine. L'échange de charge génère des ions de faibles énergies à partir d'ions plus énergétiques. Par conséquent, la fonction de distribution en énergie des ions (IEDF) s'en voit modifiée, se décalant vers les basses énergies. D'autre part l'échange de charge produit des neutres énergétiques susceptibles de chauffer le gaz.
- Collisions neutre-neutre entre atome et molécules peuvent mener à des réactions chimiques : Les réactions de recombinaisons ($\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2$) sont négligeables à basse pression car elles nécessitent une collision avec un troisième corps (M) pour stabiliser le produit de la réaction. Elles sont cependant très importantes sur les surfaces (parois du réacteur). Les réactions d'échange ($\text{SiCl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiOCl} + \text{Cl}$) ont des taux indépendants de la pression et peuvent être rapides même dans un réacteur ICP.

V.2.14 Réaction sur les surfaces

L'utilisation des basses pressions réduit le taux de collisions entre radicaux mais augmente le taux de collisions des radicaux avec les parois du réacteur. De fait, dans un réacteur ICP la plupart de la chimie du plasma est déterminée par les réactions chimiques prenant place sur les parois du réacteur.

Lorsqu'une espèce neutre arrive sur une surface (substrat ou parois du réacteur), elle peut soit simplement « rebondir » dessus, soit réagir avec une autre espèce physiosorbée à la surface pour

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

former un produit volatil puis retourner dans le plasma (recombinaison homogène du chlore atomique $\text{Cl}_{(s)} + \text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)}$). Cette probabilité de recombinaison dépend fortement de la nature chimique de la surface (substrat et parois du réacteur). Enfin, elle peut réagir chimiquement avec la surface si elle rencontre un atome avec une ou des liaison(s) pendante(s) (site d'adsorption). On parle alors de chemisorption. La probabilité de réaction des radicaux avec les parois est caractérisée par un coefficient de réaction souvent dit de « collage » β . Ce coefficient va dépendre fortement de la nature chimique et de la température des parois ainsi que de l'espèce incidente.

Les parois sont donc des zones de production ou de perte d'espèces réactive et ont ainsi un fort impact sur la composition chimique du plasma. Les mécanismes de chemisorption peuvent aussi conduire à la formation d'un dépôt qui peut être responsable de la dérive (manque de reproductibilité) des procédés de gravure.

Il en est de même pour les ions arrivant sur une surface. Dotés d'une énergie cinétique de 15 eV jusqu'à une centaine d'eV, ils sont capables d'amorcer des phénomènes de pulvérisation. L'énergie est alors dissipée dans les premières couches atomiques et a pour conséquence d'activer les phénomènes de désorption mais aussi de casser des liaisons chimiques créant des liaisons pendantes.

L'énergie électrique fournie au plasma est convertie en énergie cinétique (électrons rapides et bombardement ionique), en énergie chimique (création d'espèces réactives) et en énergie lumineuse (création de photons visibles)

Cette triple conversion de l'énergie électrique rend les technologies plasmas très attrayantes, ce qui leur vaut d'être omniprésents dans de très nombreux domaines de l'industrie : Métallurgie, biomédecine, automobile, aérospatial et bien sûr microélectronique. C'est dans ce dernier domaine que l'impact des plasmas a été le plus important : traitement de surface (nettoyage, dépollution, stérilisation), dépôt de couches minces (semi-conducteurs, métaux, isolants, High-K, low-K, résine), gravure sélective, gravure aux échelles nanométriques et atomiques.

Les technologies actuelles permettent de réaliser par gravure plasma des motifs de dimensions inférieurs à 10 nanomètre, soit 10 000 fois plus petite que le diamètre d'un cheveu humain.

Lors de la gravure d'un substrat, le but est de retirer un matériau de manière directionnelle et sélectivement par rapport à un autre afin de former des motifs. On peut utiliser les radicaux, créés dans le plasma pour former des produits de gravure volatiles qui vont se désorber de la surface (gravure chimique). On peut aussi utiliser le bombardement ionique qui pulvérise les atomes du substrat favorisant l'éjection des atomes de la surface (gravure physique).

V.3 La gravure chimique

Les radicaux générés dans le plasma peuvent réagir avec le substrat pour former des produits de gravure volatils (gravure spontanée)²⁰. Lors de la gravure du silicium par des radicaux fluorés issus d'un plasma de CF_4 , les réactions peuvent être résumées comme suit :

1 : Création d'espèces chimiquement réactives dans le plasma

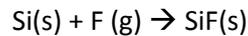


Les atomes de fluor saturent la surface, s'insèrent entre les atomes silicium du substrat, et réagissent provoquant la rupture des liaisons Si-Si. Une fine couche réactive type Si-F est alors formée en surface (quelques nanomètres). Il est obligatoire que les atomes de fluor puissent diffuser dans le matériau

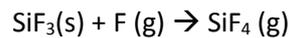
Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

pour former des produits de gravures volatils SiF_4 (rupture de liaison Si-Si) pour se désorber et quitter la surface.

2 : Adsorption des espèces réactives à la surface du substrat pour former des intermédiaires de réactions



3 : Formation des produits de gravure volatils par fluorination successive (SiF , SiF_2 , SiF_3 , puis SiF_4)



Les indices (s) et (g) signifiant respectivement état solide et gazeux. Les produits de gravure volatils formés type SiF_4 désorbent spontanément pour retourner en phase gazeuse (plasma) avant d'être pompés à l'extérieur de l'enceinte.

La chimie utilisée est adaptée de sorte à pouvoir former un produit de gravure stable et volatil afin de graver le substrat voulu. Dans le cas du silicium, les plasmas à base d'halogènes sont couramment utilisés pour cet effet (création d'espèce Si-X, avec $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Pour les résines polymères, l'utilisation de plasma d'oxygène favorise ce mécanisme (formation de CO_2 , CO , H_2O , rapidement évacué du réacteur).

La gravure chimique est donc un phénomène sélectif de surface dépendant de l'interaction entre les réactifs neutres et le substrat. C'est ce qui fait le grand attrait de la gravure chimique. En effet, lorsque plusieurs matériaux sont gravés en même temps, il est possible de graver sélectivement un matériau tout en préservant l'autre.

Cependant la gravure chimique étant isotrope, elle devient limitée pour la réalisation de motifs de petites dimensions ou à forts facteurs de forme.

V.4 La gravure physique

Aussi appelée pulvérisation physique (ou *physical sputtering*), elle est basée sur le bombardement ionique énergétique du plasma : Les ions (positifs) dotés d'une énergie incidente E_i allant de 15 eV (potentiel plasma) à plusieurs centaines d'eV (avec polarisation du porte échantillon) impactent la surface du substrat. Le transfert d'énergie par impact ionique, peut aller jusqu'à la pulvérisation d'atomes en surface si l'énergie incidente est supérieure à l'énergie seuil E_s .

Sigmund²¹ est l'un des premiers à proposer un modèle à la pulvérisation physique par bombardement ionique : Selon lui, les ions accélérés bombardent la surface de l'échantillon (ou du réacteur) et transfèrent leur énergie à chaque impact avec un atome du substrat (cascade collisionnelle). Les différents phénomènes mis en jeu lors du bombardement ionique sont définis en fonction de l'énergie incidente E_i :

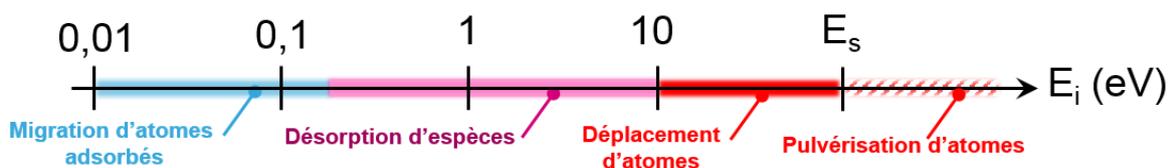


Figure I-18 : Mécanismes impliqués en gravure physique en fonction de l'énergie des ions

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

L'unidirectionalité du flux d'ions bombardant le substrat permet d'obtenir une gravure relativement anisotrope. Cependant, du fait que les rendements de pulvérisation sont souvent maximaux pour un angle d'incidence des ions de 60 degrés environ, la pulvérisation génère des profils de gravure ayant cette pente. De plus, la gravure physique est non sélective, ce qui provoque la dégradation rapide du masque ou du substrat si l'énergie incidente des ions incidents est trop importante.

V.5 Synergie ions/neutres

Nous venons de voir qu'il est possible de graver un matériau soit grâce à l'action des radicaux soit grâce au bombardement ionique. Cependant les vitesses de gravure obtenues (en nm/min) sont relativement faibles.

Evoqué pour la première fois par *J. Coburn* et *H.F. Winters*²², la synergie ions/neutres permet d'accélérer considérablement les cinétiques de gravure d'un matériau.

La grande force de ce type de gravure (appelée aussi gravure ionique réactive ou RIE) est qu'elle combine à la fois les avantages de la gravure chimique et de la gravure physique, à savoir sélectivité et anisotropie. Les vitesses de gravure obtenues sont très largement supérieures à celles obtenues en gravure physique seule ou chimique seule.

Les mécanismes de gravure de la synergie ions/neutres sont décrits comme suit :

- **Adsorption** : Le bombardement ionique favorise la création de liaisons pendantes à la surface du substrat, et peut permettre la dissociation des neutres à la surface, augmentant le nombre de sites d'absorption. L'incorporation d'espèces réactives en surface est favorisée.
- **Réaction** : Grâce aux défauts de structures créés (liaisons pendantes, rugosité), et à l'apport énergétique du bombardement ionique, la probabilité de réaction des radicaux réactifs augmente.
- **Désorption** : Le bombardement ionique accélère la formation et la désorption des produits de réaction et supprime toute espèce susceptible de freiner la gravure (espèces inhibitrices, ou précurseurs de dépôt).

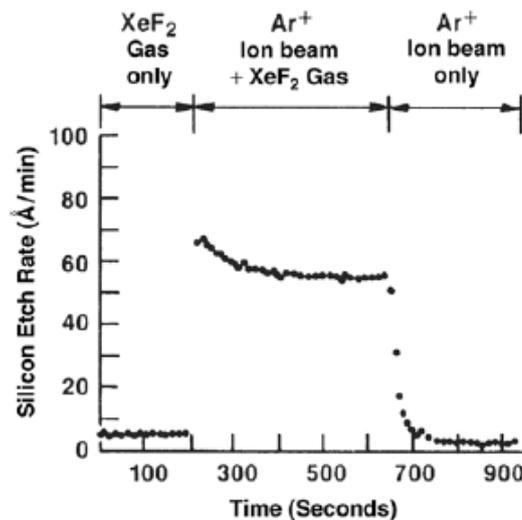


Figure I-19 : Mise en évidence de la synergie ions-neutres : Evolution de la vitesse de gravure du silicium par l'action des radicaux seuls, par l'action combinée des ions et des neutres, puis des ions seuls²³

L'action conjuguée des ions et des radicaux permet d'atteindre des vitesses de gravures importantes. En effet, la synergie ions-neutres repose sur la formation d'une couche réactive de plusieurs nanomètres d'épaisseur à la surface du matériau à graver lorsque celui-ci est soumis à un plasma de gravure : Le bombardement ionique intense provoque la rupture de liaisons chimiques laissant des liaisons pendantes à la surface favorisant les chemins de diffusions pour les radicaux réactifs issus du plasma. Ces derniers viennent s'adsorber puis diffusent dans le matériau pour former des produits de gravure volatils. Le bombardement ionique permet aussi de favoriser la désorption rapide des produits de gravure²⁴.

V.6 L'anisotropie

On peut considérer l'anisotropie de gravure comme la résultante de plusieurs contributions :

- D'une gravure verticale de vitesse V_v , qui fait référence au bombardement ionique unidirectionnel.
- D'une gravure horizontale de vitesse V_L caractéristique des neutres réactifs (gravure latérale ou spontanée).
- De la formation d'un dépôt protecteur sur les flancs (ou couche de passivation), de vitesse V_D (de sens opposé à V_L).

On parle d'une gravure anisotrope lorsque la vitesse de gravure verticale est très supérieure à la gravure latérale. La gravure latérale résultant de la compétition entre l'attaque chimique des neutres du plasma d'une part, et de la formation de couches de passivation d'autre part (qui protègent ces flancs).

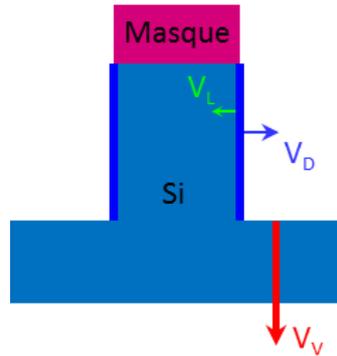


Figure I-20 : Anisotropie de gravure : Illustration des différentes contributions

On définit l'anisotropie de gravure A est définie tel que :

$$A = 1 - \frac{V_{latérale}}{V_{verticale}}$$

La gravure anisotrope parfaite est obtenue pour $A = 1$, c'est-à-dire lorsque la vitesse de gravure verticale est bien supérieure aux deux gravures latérales. Lorsque la profondeur des motifs gravés est très supérieure à la largeur, on parle de structure à fort facteur d'aspect (ou *aspect ratio*, qui est le rapport profondeur sur largeur).

La gravure latérale peut être stoppée en adaptant la chimie du plasma au matériau à graver (silicium, oxyde, polymère, métal, etc.) pour favoriser la formation de couches de passivation sur les flancs. En effet, une chimie de gravure judicieusement ajustée dans les bonnes proportions peut mener à des passivations efficaces pour bloquer la gravure latérale (gaz polymérisant hydrocarboné/fluorocarboné, avec faible quantité d'oxygène). Elles ont cependant un impact sur le contrôle du profil de gravure. L'observation de ces couches de passivation qui sont responsables de l'anisotropie de gravure est au cœur de cette thèse et le mécanisme de dépôt de ces couches sera discuté ultérieurement.

V.7 La sélectivité

L'étape de gravure consiste à éliminer un matériau sélectivement par rapport à un ou plusieurs autres, dans les mêmes conditions et mêmes durées d'expositions au plasma. Dans le cas de la gravure classique de grille silicium avec masque, le matériau à ne pas graver est le masque (oxyde ou polymère).

La sélectivité s'exprime sous la forme du rapport des vitesses de gravure des deux matériaux de nature différente, soit :

$$S = \frac{V_{matériau\ à\ graver}}{V_{matériau\ à\ ne\ pas\ graver}}$$

Lorsque $S \gg 1$, on parle de sélectivité infinie.

V.8 Uniformité microscopique

Il est évident que la gravure doit être uniforme en tout point du substrat (disque de 300 mm de diamètre). On définit les termes de « *loading* » pour décrire la relation entre la vitesse de gravure et la surface du substrat en contact avec le plasma.

Plus la surface en contact avec le plasma est grande plus la consommation des neutres réactifs est grande : Si la vitesse de réaction des radicaux sur la surface du matériau est plus rapide que la quantité de réactifs créés dans le plasma, alors la densité de radicaux chute dans le plasma et la vitesse de gravure également : On parle alors de *loading*.

Ce phénomène macroscopique n'est pas à confondre avec le phénomène microscopique dit de « micro-loading » et qui traduit des différences dans les vitesses et les profils de gravure des structures en réseaux denses comparées aux structures isolées.

En effet, l'anisotropie de gravure est basée sur la formation de couches de passivation sur les flancs des motifs. Le mécanisme de dépôt peut être, par exemple dans le cas de la gravure du silicium dans les plasmas de Cl_2/O_2 , la re-déposition (puis oxydation) des produits de gravure SiCl_x . Ceux-ci sont issus du substrat sous forme de SiCl_4 très volatil mais qui est rapidement dissocié dans le plasma pour former des radicaux SiCl_x qui vont revenir par diffusion coller sur les flancs des motifs. Les atomes d'oxygène permettent d'incorporer ce silicium redéposé à la couche de passivation de nature SiOCl . Cependant, les motifs à graver étant composés de réseaux de lignes denses et de lignes isolées. Dans une structure à fort facteur d'aspect, l'angle solide de collection des radicaux vu par le fond ou les flancs des structures denses est très faible (à cause de l'écrantage par le motif voisin) et les radicaux du plasma atteignent difficilement le fond. Les radicaux (SiCl_x , O) responsables de la formation des couches de passivation voient donc leur flux diminuer lorsque le facteur d'aspect des structures augmente. La conséquence est que les couches de passivation sont en général plus épaisses sur les flancs des lignes isolées que sur ceux des motifs en réseaux gravés en même temps.

Dans une zone où un motif est isolé, l'angle solide de collection est très important et varie peu en fonction de la hauteur ce qui permet une passivation épaisse. Dans une zone à forte densité de motifs, cet angle diminue en fonction du facteur d'aspect et de la profondeur gravée. La passivation sera alors plus fine. Cette non uniformité dans l'épaisseur des couches de passivation, se traduit par une perte du contrôle dimensionnel des structures gravées car les couches de passivation génèrent de la pente dans le profil de gravure (du fait de leur dépôt sur les flancs du masque en cours de gravure). Comme illustré **Figure I-21**, plus les couches sont épaisses et plus la pente est importante. Soulignons ici qu'il s'agit d'un problème majeur en gravure par plasma. Pour obtenir un contrôle des dimensions au nanomètre près il faut être capable de contrôler l'épaisseur, la morphologie et l'uniformité (isolé/dense).

Par ailleurs, même dans une ligne isolée la couche de passivation est plus épaisse au sommet des motifs tout simplement car ce dernier a été exposé plus longtemps au plasma qui forme ce dépôt. Cet effet est accentué dans les cas où les espèces passivantes viennent uniquement du plasma car les effets de proximité font que l'angle solide de collection des espèces qui forment le dépôt diminue avec la profondeur gravée. Dans tous les cas, le pied des motifs est très peu protégé et peut être sujet à une attaque latérale en fin de gravure (on parle de « notching »). Cependant, il existe aussi des procédés dans lesquels une partie des précurseurs à la formation des couches de passivation est issue du fond des motifs (pulvérisation de polymères carbonés ou de produits de gravure non saturés et peu volatils). Ces produits se redéposent alors directement sur les flancs : la passivation est issue du fond des motifs,

et les effets du facteur d'aspect sur la passivation sont différents²⁵. Ce mécanisme résulte donc en une morphologie différente des couches de passivation entre lignes isolées et en réseau que lorsque les précurseurs au dépôt sont issus du plasma. L'observation des couches de passivation au TEM/EDX a ainsi pour but de nous permettre de mieux comprendre (et donc contrôler) les mécanismes de passivation des procédés de gravure plasma.

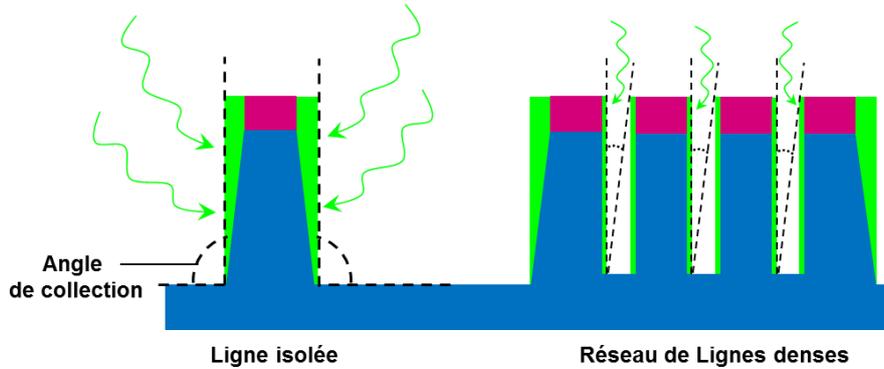


Figure I-21 : Illustration de l'uniformité macroscopique

V.9 L'ARDE (Aspect Ratio Dépendant Etching)

La vitesse de gravure est limitée par le flux et l'énergie d'espèces pénétrant dans les structures. Elle va donc dépendre du transport des neutres et des ions à l'intérieur des microstructures gravées qui est directement lié au facteur de forme. Concernant les ions, les effets de charges sur le haut des profils peuvent modifier leur trajectoire rendant plus difficile l'accès au fonds des motifs²⁶. Pour éviter une diminution de la vitesse de gravure, il convient d'augmenter l'énergie incidente pour se passer de ces effets parasites. Tout comme les électrons, les radicaux ont une distribution de vitesse isotrope, c'est l'angle solide de collection de la structure qui va déterminer le flux de radicaux pouvant atteindre le fond des motifs. Ce dernier diminue avec la profondeur gravée. Les radicaux sont majoritairement perdus aux parois avant de pouvoir atteindre le fond²⁷. En raison de ces mécanismes, une structure à fort rapport d'aspect (étroite et profonde) est gravée moins rapidement qu'une structure à plus faible facteur d'aspect.

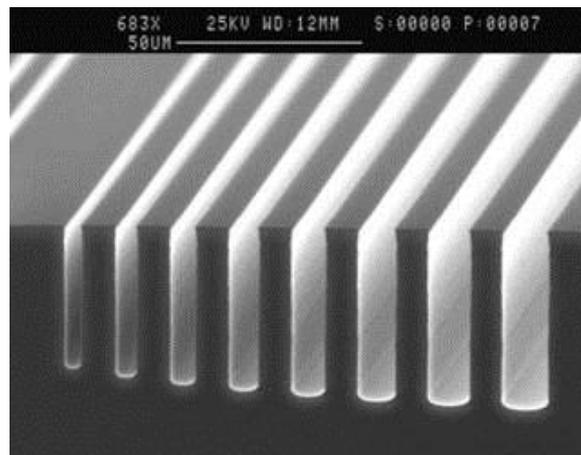


Figure I-22 : Illustration de l'ARDE²⁸

V.10 Le contrôle dimensionnel

Les dimensions des motifs sont définies par l'étape de lithographie. Tout l'enjeu de la gravure est de transférer le plus fidèlement possible ces dimensions avec une certaine tolérance. Cependant, chaque étape de fabrication introduit des défauts, il devient alors compliqué de maintenir les dimensions initiales durant toutes les étapes de gravure. L'écart entre la dimension initiale fixée par la lithographie et la dimension finale est appelée dimension critique (CD). Il ne peut excéder les 10 %. Respecter cette norme industrielle dictée par l'ITRS se révèle être un vrai défi pour le nœud sub-10nm car la dérive tolérée ne peut être supérieure au nanomètre.

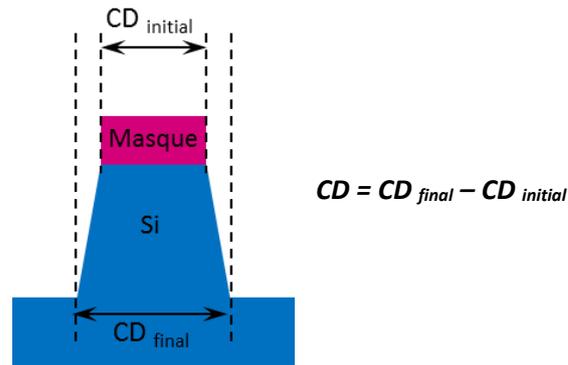


Figure I-23 : Illustration du contrôle dimensionnel

VI Principales limitations des réacteurs ICP actuels

L'anisotropie de gravure est basée sur la formation de couches de passivation sur les flancs des motifs gravés²⁹⁻³⁰⁻³¹. Il existe cependant la gravure cryogénique qui bloque toute réactivité des radicaux avec le matériau à graver et supprime toute gravure latérale. Cette solution ne sera pas traitée dans ce manuscrit. Cependant, si l'épaisseur de ces couches est mal contrôlée, il apparaît des défauts de gravure.

VI.1 Défauts induits lors de la gravure des motifs : Défauts de passivation

Une gravure parfaitement anisotrope avec un parfait contrôle des CD n'est pas si triviale à obtenir en pratique, et de nombreux défauts sont observés lors de la gravure de motifs :

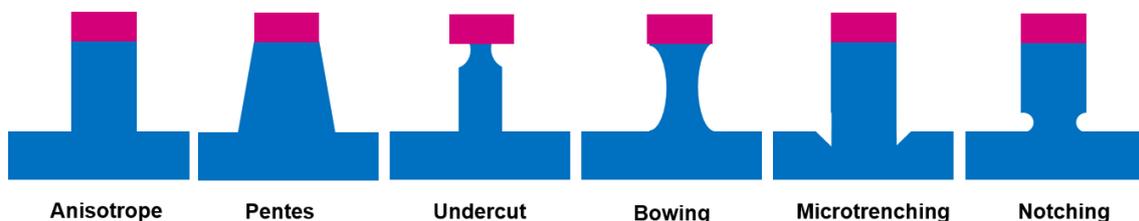


Figure I-24 : Principaux défauts de gravure

VI.1.1 Gravure anisotrope

Les flancs des motifs sont parfaitement verticaux et le contrôle CD parfait. Ce cas idéal correspondrait à des couches de passivation ultraminces et parfaitement protectrices.

VI.1.2 Pentés dans les motifs (*Tapered profile*)

En réalité, la formation des couches de passivation se traduit par une pente dans le profil de gravure car leur dépôt sur les flancs du masque fait que la dimension de ce dernier augmente continuellement pendant la gravure. Ce mécanisme conduit à des motifs ayant une base plus large que le masque (augmentation de CD). Le gain en CD par rapport au masque est de deux fois l'épaisseur des couches de passivation, ce qui explique la nécessité de contrôler l'épaisseur de ces couches au nanomètre près.

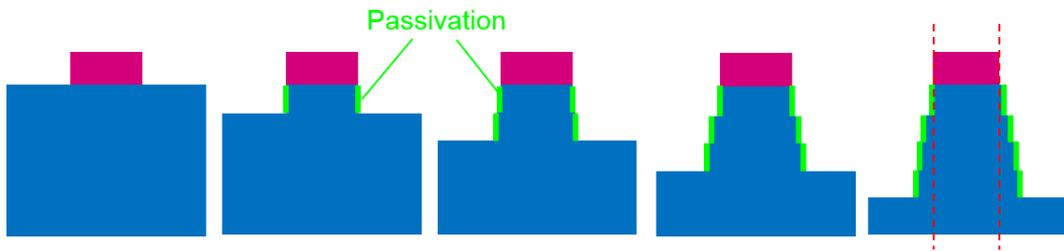


Figure I-25 : Apparition de pentes pendant la gravure en raison de passivations trop épaisses

Un autre phénomène peut aussi être à l'origine de l'apparition de pentes dans les profils. En effet, l'érosion progressive du masque par le plasma ne protège plus efficacement le matériau sous-jacent. Ainsi sous le masque, les extrémités du matériau ne sont plus protégées. Il est alors gravé ce qui conduit à une réduction de dimension sous le masque.

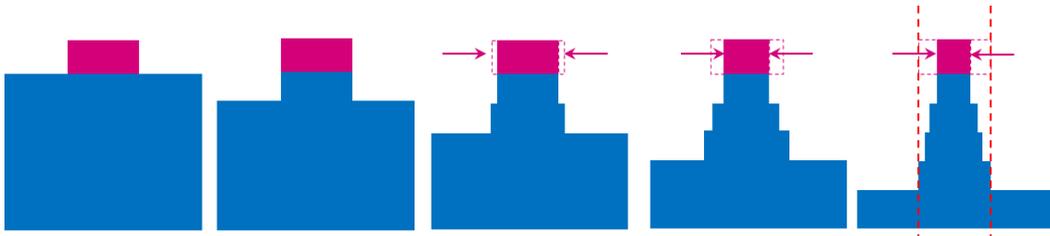


Figure I-26 : Apparition de pentes pendant la gravure en raison de l'érosion du masque

VI.1.3 Gravure sous le masque (*Undercut*)

Causé principalement par une passivation trop fine ou inexistante, ne pouvant empêcher la gravure latérale des neutres du plasma, ce type de défaut est assez fréquent lors de la gravure de structures à fort facteur d'aspect car il est difficile de passiver leurs flancs, comme nous l'avons vu précédemment.

VI.1.4 Profils courbés (*Bowing*)

Apparaît lors de la gravure des trous de contact ou des tranchées d'isolation. Ce type de déformation est critique car ces structures ont pour vocation d'être remplies par un matériau conducteur (tungstène ou cuivre pour les interconnexions) ou isolant (SiO_2 pour l'isolation). Ce défaut de gravure entraîne un mauvais remplissage des cavités (formation d'un vide) qui constitue un point de faiblesse dans la structure.

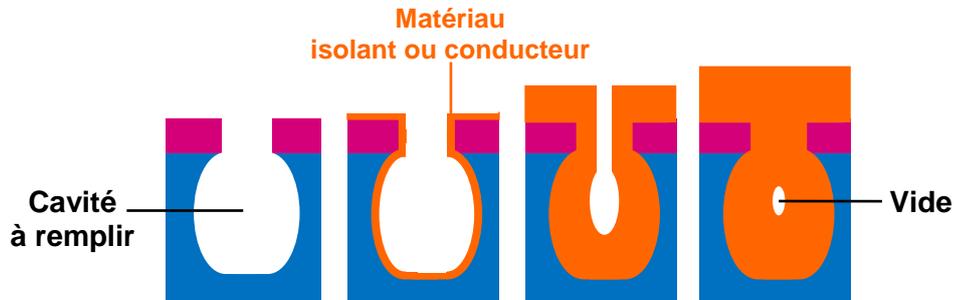


Figure I-27 : Conséquence du Bowing lors du remplissage de la cavité

Le *bowing* peut s'expliquer principalement par 3 phénomènes³² :

- Les effets de charges : Lors de la gravure de surfaces isolantes comme les oxydes ou le masque en résine polymère³³, les charges atteignant la surface ne s'évacuent pas ce qui permet localement l'apparition d'un champ électrique sur le masque. Sous l'effet de ce champ, la trajectoire des ions est légèrement déviée bombardant non pas le fond des motifs, mais les flancs.
- L'existence d'une composante latérale de vitesse des ions : Dans le cas d'une gaine collisionnelle, les ions n'ont pas une trajectoire parfaitement normale au substrat. La fonction de distribution angulaire des ions est donc plus large que dans le cas d'une gaine sans collision et un flux plus important d'ions peut atteindre les flancs des motifs.
- La réflexion des ions suite à l'érosion du masque : Les ions énergétiques incidents heurtant les bords du masque sont renvoyés sur le flanc opposé.

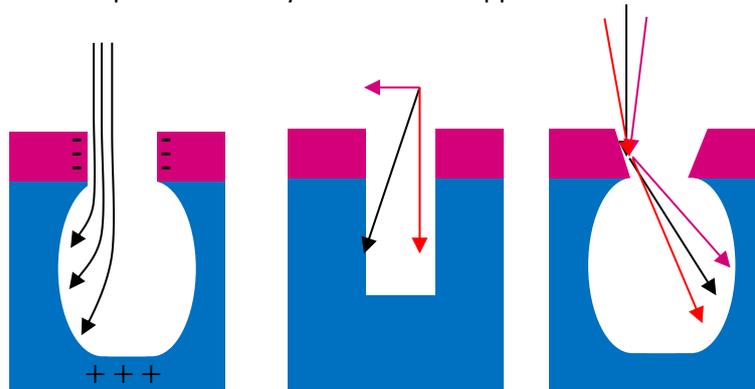


Figure I-28 : Représentation schématique des principales causes du bowing : effets de charge (gauche), composante de vitesse latérale (au centre) et érosion du masque (droite).

VI.1.5 Microtrenching

C'est une gravure accentuée aux pieds des motifs. Dans ce cas, la fine couche d'oxyde située sous la grille de transistor est endommagée. Il a été montré que le *microtrenching* est causé d'une part par la réflexion des ions sur les parois inclinées³⁴ et par les effets de charges d'autre part (particulièrement lors de la gravure de surfaces isolantes)³⁵ qui focalisent les ions aux pieds des motifs (réflexion en incidence rasante sur les flancs des motifs).

VI.1.6 Gravure latérale aux pieds des motifs (ou *Notching*)

Ce type de défaut intervient surtout lors de la gravure d'un matériau conducteur qui débouche sur un matériau isolant (couche d'arrêt). Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer ce phénomène : Absence de passivation à cet endroit et trop forte concentration en réactif à l'arrêt de gravure, influence des parois du réacteur³⁶⁻³⁷, accumulation de contraintes aux pieds des motifs³⁸, ou encore déviation des ions causée par les effets de charges³⁹⁻⁴⁰. L'épaisseur de la couche d'oxyde sous la grille peut aussi provoquer des cas de gravure latérale si celle-ci est trop épaisse. En effet, les charges s'accumulent aux pieds des motifs lors de la gravure. Elles peuvent cependant être évacuées par effet tunnel si l'épaisseur d'oxyde est faible empêchant la formation du notch. Dans le cas contraire, un notch apparaît car les ions viennent éroder la couche de passivation aux pieds des motifs⁴¹.

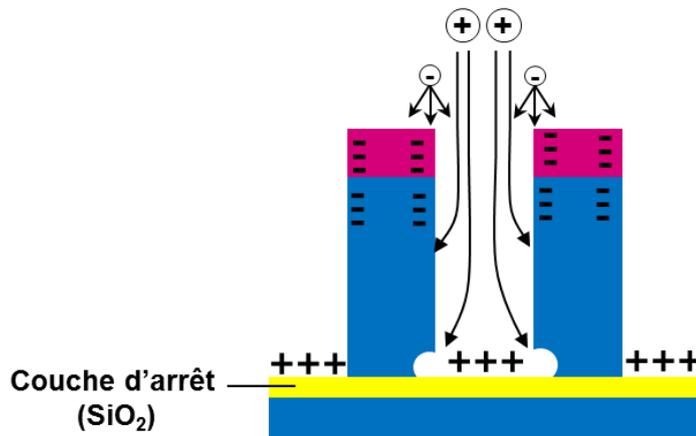


Figure I-29 : Représentation schématique de la formation d'un notch causé par les effets de charges

VI.2 Défauts induits lors de la gravure des motifs : Les couches réactives

Les procédés plasmas sont devenus indispensables pour la gravure de motifs à l'échelle nanométrique. Les réacteurs ICP apparus dans les années 90 sont caractérisés par une forte densité électronique et ont été synonymes d'améliorations et de progrès comparés aux anciens réacteurs CCP, particulièrement concernant le contrôle indépendant de l'énergie et du flux ionique. Néanmoins, ils présentent toujours certaines faiblesses en matière de dégâts induits par le plasma.

Depuis plusieurs années déjà, ils montrent leurs limites en termes de sélectivité et/ou défauts induits dans les couches ultraminces. C'est notamment le cas lors de la gravure de nouveaux matériaux de natures chimiques différentes, intégrés dans les architectures de grilles (*low-k*, *high-k*, métal, graphène, III-V) et en particulier sur les nouvelles architectures complexes (FinFET, FDSOI).

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

Les plasmas de gravure font appel à un bombardement ionique énergétique qui endommage les surfaces : Lors de la gravure du silicium par un plasma de Cl_2 , une couche réactive type SiCl_x de plusieurs nanomètres d'épaisseur se forme à la surface du silicium. Cette couche, permet la gravure rapide du silicium, mais rend difficile voire impossible l'arrêt sur une couche ultra mince puisque celle-ci sera endommagée sur plusieurs nanomètres de profondeur avant même d'avoir fini la gravure du silicium.

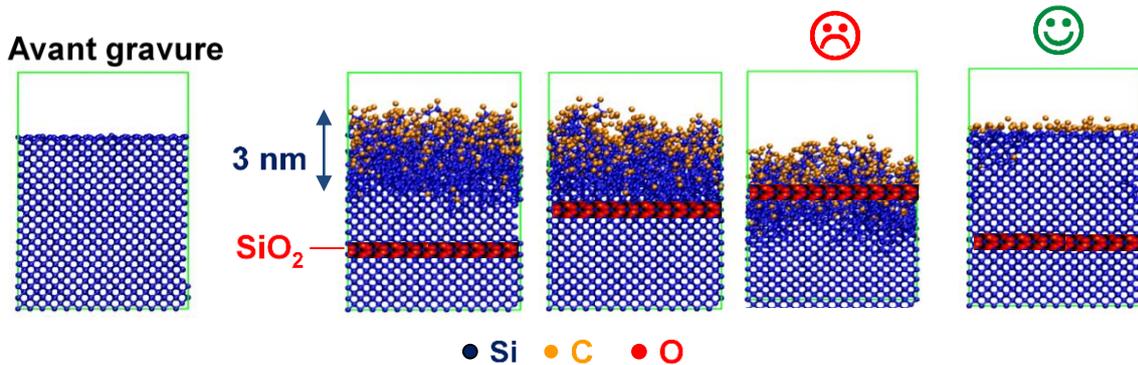


Figure I-30 : Simulation (dynamique moléculaire) de la gravure d'un substrat silicium cristallin par un plasma Cl_2 à forte énergie : Une couche réactive SiOCl_x est formée. Le substrat silicium est endommagé sur plusieurs nanomètres. L'arrêt de la gravure sur une couche mince (ici le SiO_2) est impossible. L'objectif étant de minimiser l'épaisseur de cette couche pour une gravure « douce » à l'échelle atomique (à droite)⁴²

Ce problème s'est révélé critique lors de la gravure des grilles de transistors CMOS (composées d'empilements de couches minces de nature différentes) car il se traduit par une consommation excessive et inacceptable du silicium (de même pour la gravure des grilles de transistors sur substrat FDSOI, architecture non développée ici).

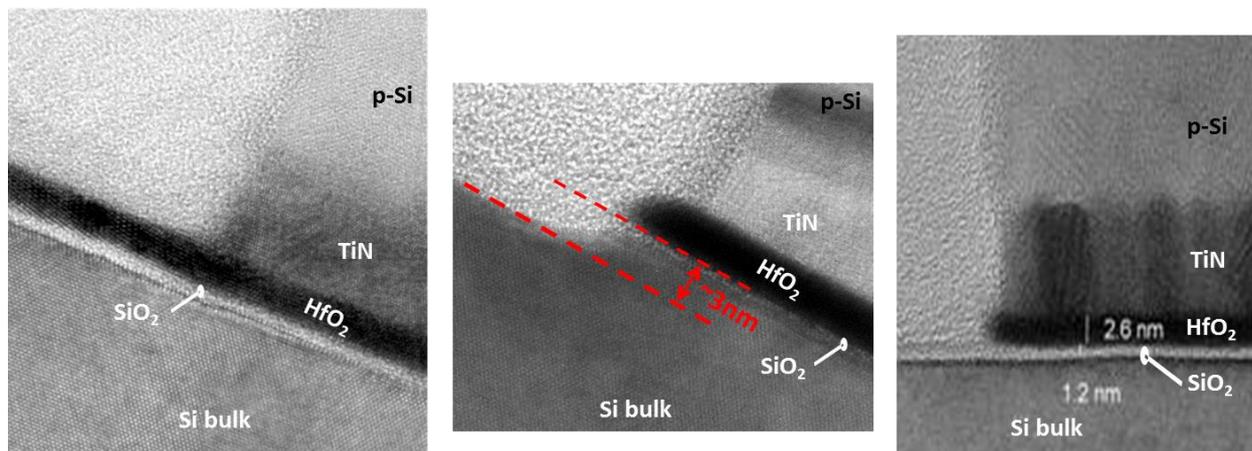


Figure I-31 : Illustration du « Silicon recess » : Clichés HRTEM d'un empilement p-Si/TiN/HfO₂/SiO₂ sur substrat Si : Avant gravure du HfO₂ (à gauche) et après gravure du HfO₂ (au centre). Le silicium est consommé sur près de 3 nm. A droite, le front de gravure s'arrête sur l'oxyde⁴³

Plusieurs stratégies ont été envisagées dans le but de minimiser les dégâts occasionnés par les ions trop énergétiques. L'utilisation des plasmas pulsés a permis de diminuer l'épaisseur des couches modifiées/amorphisées jusqu'à 1 nm⁴⁴⁻⁴⁵. Des résultats similaires ont aussi été montrés grâce au développement de nouvelles chimies de plasma utilisant les éléments légers (hélium, hydrogène)⁴⁶.

De nouvelles technologies visant à diminuer l'épaisseur des couches réactives sont actuellement à l'étude partout dans le monde. Elles se basent sur l'analyse et le contrôle de l'épaisseur des couches réactives qui est rendue difficile par leur finesse mais aussi par leur réactivité chimique. En effet toute remise à l'air se traduit immédiatement par l'oxydation de ces couches. L'observation doit donc impérativement se faire de manière in-situ.

VII Solution envisagée pour étudier les couches réactives et les couches de passivation : Méthode XPS

Par le passé, des analyses XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ont été menées pour déterminer la composition chimique sur les flancs des motifs gravés⁴⁷⁻⁴⁸⁻⁴⁹. Cette technique, a réussi à mettre en évidence des couches type SiOCl ou SiOBr sur les flancs des motifs gravés en plasmas halogénés ce qui a permis une meilleure compréhension des mécanismes de passivation. Lors de la gravure de différents matériaux, ces couches ont pu être analysées par XPS en utilisant le mode parallèle et perpendiculaire aux lignes gravées. Ces mesures ont permis de distinguer plusieurs mécanismes de passivation :

- **Passivation par dépôt d'espèces provenant de la phase gazeuse (plasma) :** C'est le mécanisme le plus courant. Dans ce cas les espèces en suspension se condensent et s'accumulent sur les motifs. La vitesse de dépôt va donc dépendre de l'angle de collection (ARDE). Ce type de passivation peut induire une pente dans les profils gravés surtout dans le cas de motifs isolés.
C'est notamment le cas lors de la gravure de polymères carbonés avec masque SiO₂ en chimie SO₂/O₂⁵⁰⁻⁵¹ (la chimie O₂ ne pouvant pas être utilisée seule car sa dissociation mène à de l'oxygène atomique très réactif qui conduit à une forte gravure spontanée latérale). Les couches formées sur les flancs sont de type CS₂ qui résulte de la dissociation des molécules de SO₂ dans le plasma et de l'adsorption du soufre sur le polymère. Cette couche de CS₂ bloque la gravure spontanée causée par les radicaux d'oxygène.
A l'inverse, lors de la gravure du SiO₂ utilisant un masque carboné (gravure des trous de contact à forts rapports d'aspect) en chimie C₄F₈/CO/O₂, une couche fortement fluorée type CF_x est formée sur les flancs suite à la dissociation puis à la condensation des espèces gazeuses C_xF_y. Ce dépôt peut aussi se former sélectivement sur la sous couche en silicium à la fin de la gravure, assurant ainsi la sélectivité de ce type de procédé.
- **Passivation par dépôt des produits de gravure issus de l'érosion du masque :** Lorsqu'un matériau est difficile à graver il est nécessaire d'utiliser un bombardement ionique très énergétique (à haute puissance bias) pour éviter toute gravure latérale. C'est le cas lors de la gravure de l'aluminium (avec masque carboné) en plasma BCl₃/Cl₂⁵². Les analyses topographiques XPS des flancs mettent en évidence une couche riche en carbone et en chlore. Cette forte présence de carbone s'explique par la pulvérisation du masque soumis au bombardement ionique intense. Les espèces type CCl_x faiblement volatiles retournent dans le plasma et se redéposent sur les flancs empêchant l'aluminium d'être gravé par les radicaux chlorés très réactifs.
- **Passivation par re déposition des produits de gravure :** C'est le cas qui va nous intéresser particulièrement car c'est ce type de mécanisme qui entre en jeu lors de la gravure du silicium avec masque SiO₂ en plasma HBr/Cl₂ avec ajout d'O₂ utilisé au cours de cette thèse. Ce type de plasma très étudié est maintenant bien connu⁵³.

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

En plasma HBr/Cl₂, les produits de gravure volatils formés au fond des motifs (type SiCl_x, et SiBr_x) retournent dans le plasma (ou sur les parois du réacteur) avant de se redéposer sur les flancs. Or cette couche halogénée ne peut pas être considérée comme protectrice car elle peut être gravée facilement par les radicaux présents dans le plasma (Cl et Br). L'ajout d'oxygène dans un plasma de gravure permet d'oxyder les produits de gravure en surface pour former une couche SiO, SiOCl, SiOBr ou encore SiO_xCl_yBr_z qui stoppe la gravure latérale. Le flux de radicaux SiCl_x étant très élevé, le taux de dépôt de ces couches (et donc leur épaisseur) est piloté par le flux d'O₂ injecté dans le plasma. L'épaisseur de ces couches peut ainsi varier de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. De même, l'ajout de CF₄ dans la chimie oxy-halogénée du plasma modifie la nature chimique des précurseurs au dépôt et les passivations type SiOCl évoluent d'abord en un mélange SiOCF_x avant de devenir des couches de passivation type CF_xCl_y majoritaire en CF_x⁵⁴⁻⁵⁵.

- **Passivation par les espèces issues du fond des motifs** : Le bombardement ionique forme des produits de gravure faiblement volatils qui ne peuvent pas retourner dans le plasma mais peuvent se déposer sur les flancs des motifs voisins. L'épaisseur de la couche formée n'évolue que peu en fonction du temps de gravure. Elle reste uniforme sur les flancs car moins dépendante du facteur d'aspect et de l'angle solide de collection. Le contrôle dimensionnel étant meilleur, les chimies fluorocarbonées type SF₆/CH₂F₂ ont remplacé les chimies HBr/Cl₂/O₂ pour la gravure des grilles de transistor utilisant un masque carboné amorphe. La vitesse de gravure verticale est pilotée par la concentration en fluor dans le plasma, pendant que la passivation est la résultante de la compétition entre le dépôt des espèces CF_x et la gravure de cette couche par les atomes de fluor⁵⁶.

Cette méthode XPS a été utilisée après gravure du silicium sous différentes chimie⁵⁷⁻⁵⁸, de résines polymères⁵⁹⁻⁶⁰, d'empilements métalliques⁶¹, d'empilements type p-Si/TiN/HfO₂⁶²⁻⁶³, ou encore de matériaux low-k⁶⁴. Les couches réactives en fond de motif (ou sur pleine plaque) ainsi que les couches de passivation formées sur les flancs ont pu être analysées et fournir ces informations précieuses sur la cinétique et les mécanismes de formation de ces couches.

VIII Limites de la méthode XPS

Malgré toutes les informations récoltées sur ces couches réactives grâce à la méthode XPS, cette dernière s'avère limitée à l'analyse de structures à faibles facteurs de forme : Seuls les premiers nanomètres des flancs gravés peuvent être analysés (l'XPS reste une technique de caractérisation de surface). De plus des masques spécifiques doivent être utilisés.

Des caractérisations physico chimiques utilisant la microscopie électronique en transmission couplé à des analyses EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) ont aussi apporté des informations qualitatives supplémentaires sur la chimie de ces couches réactives. Or, ces mesures ont été réalisées ex-situ, c'est-à-dire après remise à l'air de l'échantillon et présentent de fortes quantités d'oxygène dans les couches sondées. Il est alors difficile de déterminer si cette présence d'oxygène provient d'une contamination de l'intérieur du réacteur (parois en Al₂O₃) ou de la remise à l'air de l'échantillon, et dans quelle proportion. De plus, ces analyses ex-situ ne mettent pas clairement en évidence les couches type SiOCl ou SiOBr (désorption des halogènes lors de la remise à l'air)⁶⁵⁻⁶⁶.

Les quantités exactes d'oxygène, de chlore et de brome sont alors difficiles à déterminer. Il est donc primordial que ces mesures soient réalisées in-situ. En effet, les couches à analyser sont hautement

réactives en raison de leur forte concentration en halogènes, et elles sont immédiatement oxydées au contact de l'air ambiant.

IX Nouvelle solution proposée : La caractérisation STEM EDX quasi in-situ

Pour parvenir à observer des couches de passivation et des couches réactives de dimensions nanométriques de manière quasi in-situ et ainsi faciliter le développement de procédés innovants, nous proposons dans le cadre de ce travail de thèse une nouvelle technique originale : L'encapsulation quasi in-situ couplée à une analyse (S)TEM-EDX.

Le principe est qu'immédiatement après la gravure plasma dans le réacteur, le substrat 300 mm est transporté *sous vide* grâce à une valise ADIXEN vers un bâti de pulvérisation métallique. Un dépôt métallique inerte est alors formé sur les nanostructures gravées. Ce dépôt a pour but de protéger les couches réactives formées durant la gravure plasma de toute exposition à l'air jusqu'à leur observation TEM/STEM-EDX.

Les observations TEM à haute résolution (HRTEM) permettent de visualiser très précisément la morphologie des couches réactives, des motifs gravés ainsi que de l'encapsulation métallique, tandis que les analyses STEM-EDX fournissent des informations chimiques sur les principaux éléments atomiques présents dans les couches analysées. Les analyses STEM-EDX en mode « profil » permettent d'accéder à une information (semi) quantitative, où l'on obtient directement les variations des concentrations atomiques des différents éléments en présence dans les couches sondées. Par ailleurs, la technique permet d'effectuer des mesures quel que soit le facteur d'aspect des motifs, la chimie de gravure et le masque utilisé.

Pour mener à bien cette étude, nous devons obligatoirement réaliser successivement la gravure des motifs, le transport sous vide, l'encapsulation, la préparation d'échantillon et enfin, la caractérisation réalisée dans un microscope électronique en transmission (**Figure I-32**).

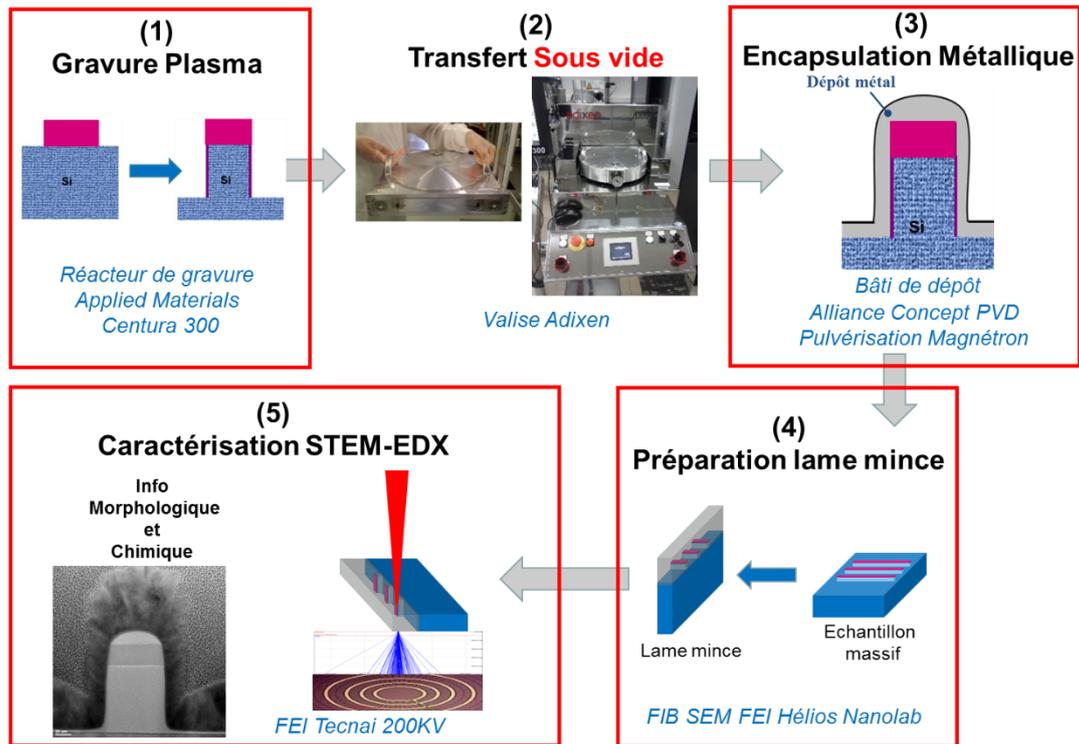


Figure I-32 : Protocole expérimental jusqu'à la caractérisation STEM EDX quasi in-situ de nos motifs gravés

X Description du plan

Les mécanismes de formation des couches réactives à la surface du silicium et des couches de passivation sur les flancs des motifs gravés restent aujourd'hui mal connus. Ces couches sont responsables de nombreux défauts de gravure qui ne sont plus acceptables en raison des contraintes imposées en matière de contrôle dimensionnel. Les équipements que nous utilisons pour la gravure plasma sont alors mis en défaut. L'objectif de cette thèse est de permettre une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu à l'échelle nanométrique. Nous proposons de développer une technique capable d'analyser ces couches quasi in-situ. Ce manuscrit est organisé en 5 chapitres. Le **Chapitre I** rappelle le contexte de l'étude et introduit les notions de bases de la gravure plasma, indispensables à la compréhension de la suite du manuscrit. Le **Chapitre II** présente en détails la technique de caractérisation choisie (STEM EDX). D'après la **Figure I-32**, une caractérisation quasi in-situ impose l'utilisation successive de plusieurs équipements. Ils sont présentés dans le **Chapitre III**. Le **Chapitre IV** est consacré à l'étude morphologique des dépôts métalliques réalisés dans le bâti de pulvérisation dans le but d'obtenir une encapsulation imperméable à l'air. Enfin, le **Chapitres V** présente les principaux résultats obtenus au cours de cette étude (profils STEM EDX réalisés sur des motifs gravés et encapsulés avec différents métaux). Ce dernier chapitre constitue la preuve de la validité de la technique.

Bibliographie du chapitre I

¹ **J.E. Lilienfeld**

"Method and apparatus for controlling electric currents", US Patent 1745175 A (1930)

² **J. Bardeen and W. Brattain**

"The Transistor, a Semi-Conductor Triode", **Physical Review** 74 pp. 230-231 (1948)

³ **R.N. Noyce**

"Semiconductor device-and-lead structure", **U. S. Patent 2981877** (1961)

⁴ **J.S. Kilby**

"Miniaturized Electronic Circuits", **U. S. Patent 3138743** (1964)

⁵ **B.T Murphy**

"Cost-size optima of monolithic Integrated Circuits", IEEE (1964)

⁶ **G.E. Moore**

"Cramming more components onto integrated circuits", *Electronics* pp. 114-117, (1965)

⁷ **G.E. Moore**

"Progress in Digital Integrated Electronics", International Electron Devices Meeting, IEEE (1975) pp. 11-13

⁸ **J.G. Koomey, S. Berard, M. Sanchez, H. Wong**

"Implications of Historical Trends in the Electrical Efficiency of Computing", *Annals of the History of Computing*, IEEE, vol.33, no.3, pp.46-54 (2011)

⁹ **P.S. Peercy**

"The drive to miniaturization", *Nature* Vol 406 406 (2000)

¹⁰ **www.isupply.com**

¹¹ **B. Hoeneisen, C.A. Mead**

"Fundamental limitations in microelectronic", *Solid-State Electronics*, Vol.15 pp. 819-829 (1972)

¹² **www.zdnet.com**

¹³ **www.realworldtech.com**

¹⁴ **www.chipworks.com**

¹⁵ **G. Cunge**

"Silicon Device Technology: Materials and Processing, Overview- Part II", *Semiconductor Technology, Nanotechnology and Telecommunications*, pp 93-154 (2007)

¹⁶ **I. Langmuir**

"Oscillations in Ionized Gases," *Proc. Nat. Acad. Sci.* 14, 627, (1928)

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

¹⁷ **L. Tonks, I. Langmuir**

"Oscillations in Ionized Gases", Phys.Rev. 33, 195 (1929)

¹⁸ **M. Lieberman, A.J. Lichtenberg**

"Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", p21 (2005)

¹⁹ **M. Lieberman, A.J. Lichtenberg,**

"Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", p73 (2005)

²⁰ **J. W. Coburn, H.F. Winters**

"Plasma etching - A discussion of mechanisms", J. Vac. Sci. Technol. 16, 391 (1979)

²¹ **P. Sigmund**

"Theory of Sputtering: I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets", Phys. Rev. 184.2 383-416 (1969)

²² **J. W. Coburn, H.F. Winters**

"Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry - An important effect in plasma etching", J. Appl. Phys. 50.5 (1979) 3189-3196

²³ **M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg**

"Principles of plasma discharges and materials processing" (2005)

²⁴ **J.L. Mauer, J.S. Logan, L.B. Zielinski, G.C. Schwartz**

"Mechanism of silicon etching by a CF₄ plasma", J. Vac. Sci. Technol. 15.5 (1978) 1734-1738

²⁵ **O. Luere**

"Analyse des différentes stratégies de procédés de gravure de grille métal-high k pour les nœuds technologiques 45 nm et 32 nm", Thèse Université de Grenoble (2011)

²⁶ **O. Joubert, G.S. Oehrlein, W.Zhang**

"Fluorocarbon high density plasma. V. Influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in an electron cyclotron resonance plasma", J. Vac. Sci. Technol. A 12(3), p.658 (1994)

²⁷ **R.A. Gottscho and C.W. Jurgensen**

"Microscopic uniformity in plasma etching", Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena 10, 2133 (1992)

²⁸ <http://www.oxfordplasma.de>

²⁹ **D.L. Flamm and V.M. Donnelly**

"The Design of Plasma Etchants", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 1, No. 4 (1981)

³⁰ **G.S. Oehrlein, J.F. Rembetski, E.H. Payne**

"Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine-based reactive ion etching of silicon trenches", Journal of Vacuum Science & Technology B 8, 1199 (1990)

³¹ **L. Desvoivres, L. Vallier, and O. Joubert**

"X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch processes", Journal of Vacuum Science & Technology B 19, 420 (2001)

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

³² A.P. Mahorowala, H.H. Sawin, R. Jones, A.H. Labun

“Etching of polysilicon in inductively coupled Cl₂ and HBr discharges. I. Experimental characterization of polysilicon profiles”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 20, 1055 (2002)

³³ D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, M. Assous, P. Berruyer, R. Blanc

“Etch mechanisms of low dielectric constant polymers in high density plasmas: Impact of charging effects on profile distortion during the etching process”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 19, 2223 (2001)

³⁴ A.P. Mahorowala and H.H. Sawin

“Etching of polysilicon in inductively coupled Cl₂ and HBr discharges. III. Photoresist mask faceting, sidewall deposition, and microtrenching”, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 20, 1077 (2002)

³⁵ A.M. Schaepkens, G.S. Oehrlein

“Symmetric microtrenching during inductively coupled plasma oxide etching in the presence of a weak magnetic field”, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1293 (1998)

³⁶ G. Cunge, O. Joubert, N. Sadeghi

“Enhancement of the recombination rate of Br atoms by CF₄ addition and resist etching in HBr/Cl₂/O₂ plasmas”, *Journal of Applied Physics* 94, 6285 (2003)

³⁷ G. Cunge, M.Kogelschatz, O.Joubert, N.Sadeghi

“Plasma–wall interactions during silicon etching processes in high-density HBr/Cl₂/O₂ plasmas”, *Plasma Sources Sci. Technol.* 14 (2005) S42–S52

³⁸ J.P. Chang, H.H. Sawin

“Notch formation by stress enhanced spontaneous etching of polysilicon”, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 19, 1870 (2001)

³⁹ K. P. Giapis, G.S Hwang

“Pattern-dependent charging and the role of electron tunneling”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 37 Pt.1, No 4B (1998)

⁴⁰ T. Nozawa, T. Kinoshita, T.Nishizuka, A. Narai, T Inoue and A. Nakaue

“The electron charging effects of plasma on notch profile defects”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 34 (1995) pp. 2017- 2013

⁴¹ E. Pargon, M. Darnon, O. Joubert, T. Chevolleau, L. Vallier, T. Mollard

“Towards a controlled patterning of 10 nm silicon gates in high density plasmas”, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 23, 1913 (2005)

⁴² P.Brichon

“Vers une gravure plasma de précision nanométrique : Simulations de dynamique moléculaire en chimie Si-Cl”, Thèse Université de Grenoble (2015)

⁴³ P. Bodart

“SiCl₄/Cl₂ plasmas: A new chemistry to etch high-k material selectively to Si-based alloys”, These Université de Grenoble (2012)

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

44 M. Haass

“Développement de procédés de gravure à base de plasmas réactifs pulsés”, Thèse Université de Grenoble (2012)

45 P. Bodart, M. Brihoum, G. Cunge, O. Joubert, N. Sadeghi

“Analysis of pulsed high-density HBr and Cl₂ plasmas: Impact of the pulsing parameters on the radical densities”, J. Appl. Phys. 110, 113302 (2011)

46 J. Dubois

“Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultra-minces à l'échelle nanométrique”, Thèse Université de Grenoble (2016)

47 F.H. Bell, O. Joubert, L. Vallier

“Polysilicon gate etching in high density plasmas. II. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of silicon trenches etched using a chlorine-based chemistry”, J. Vac. Sci. Technol. B 14(3) (1996)

48 F. H. Bell, O. Joubert

“Polysilicon gate etching in high density plasmas. III. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation of silicon trenches using an oxide hard mask”, J. Vac. Sci. Technol. B 14(4), (1996)

49 F. H. Bell, O. Joubert

“Polysilicon gate etching in high density plasmas. V. Comparison between quantitative chemical analysis of photoresist and oxide masked polysilicon gates etched in HBr/Cl₂/O₂ plasmas”, J. Vac. Sci. Technol. B 15(1), (1997)

50 C. Monget, O. Joubert

“X-ray photoelectron spectroscopy analyses of oxide-masked organic polymers etched in high density plasmas using SO₂ /O₂ gas mixtures”, Journal of Vacuum Science & Technology B 17, 1406 (1999)

51 P. Czuprynski, O. Joubert

“X-ray photoelectron spectroscopy analyses of silicon dioxide contact holes etched in a magnetically enhanced reactive ion etching reactor”, Journal of Vacuum Science & Technology B 16, 1051 (1998)

52 P. Czuprynski, O. Joubert, L. Vallier, M. Puttock, M. Heitzmann

“X-ray photoelectron spectroscopy analyses of metal stacks etched in Cl₂ / BCl₃ high density plasmas”, Journal of Vacuum Science & Technology B 16, 147 (1998)

53 L. Desvoivres, L. Vallier, O. Joubert

“X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch processes” Journal of Vacuum Science & Technology B 19, 420 (2001)

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

“Chemical topography analyses of silicon gates etched in HBr/Cl₂ /O₂ and HBr/Cl₂ /O₂ /CF₄ high density plasmas”, Journal of Vacuum Science & Technology B 21, 904 (2003)

55 G. Cunge, R.L. Inglebert, O. Joubert, L. Vallier

“Ion flux composition in HBr/Cl₂/O₂ and HBr/Cl₂/O₂/CF₄ chemistries during silicon etching in industrial high-density plasmas”, J. Vac. Sci. Technol. B 20.5 (2002)

56 O. Luere, E. Pargon, L. Vallier, B. Pélissier, O. Joubert

“Etch mechanisms of silicon gate structures patterned in SF₆/CH₂F₂/Ar inductively coupled plasmas”, J. Vac. Sci. Technol. B 29(1) (2011)

Chapitre I : Introduction – Contexte de l'étude

57 S.D. Lee, S.Y. Nam, J.H. Ha, J.W. Park

“Analysis of the sidewall films formed during Si trench etching with photoresist mask in Cl₂/HBr-based plasma”, Applied Surface Science 165 (2000) 1–8

58 M. Haass, M. Darnon, O. Joubert

“Sidewall passivation layer thickness and composition profiles of etched silicon patterns from angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy analysis”, Journal of Applied Physics 111, 124905 (2012)

59 E. Pargon, O. Joubert, N. Posseme, L. Vallier

“Resist-pattern transformation studied by x-ray photoelectron spectroscopy after exposure to reactive plasmas. I. Methodology and examples”, Journal of Vacuum Science & Technology B 22, 1858 (2004)

60 E. Pargon, O. Joubert, S. Xu, T. Lill

“Characterization of resist-trimming processes by quasi in situ x-ray photoelectron spectroscopy”, Journal of Vacuum Science & Technology B 22, 1869 (2004)

61 P. Czuprynski, O. Joubert, L. Vallier

“X-ray photoelectron spectroscopy analyses of metal stacks etched in Cl₂/BCl₃ high density plasmas”, J. Vac. Sci. Technol. B 16.1. (1998)

62 E. Sungauer, X. Mellhaoui, E. Pargon, O. Joubert

“Plasma etching of HfO₂ in metal gate CMOS devices”, Microelectronic Engineering 86 965–967 (2009)

63 M. Darnon, T. Chevolleau, D. Eon, R. Bouyssou, B. Pelissier, L. Vallier, O. Joubert, N. Posseme, T. David, F. Bailly, J. Torres

“Patterning of narrow porous SiOCH trenches using a TiN hard mask Microelectronic Engineering”, Microelectronic Engineering, Elsevier, pp.85 (2008) 2226-2235

64 D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, and M. Bonvalot

“High density plasma etching of low k dielectric polymers in oxygen-based chemistries”, Journal of Vacuum Science & Technology B 19, 447 (2001)

65 R.Szymanski, J.Lynch

“Specimen limitations in nanocharacterization by TEM/STEM of industrial heterogeneous catalyst: In-situ, irradiation damage and micro/macro correlations”, Ultramicroscopy 28 295-301 (1989)

66 S. Bouchoule, G. Patriarche, S. Guilet, L. Gatilova, L. Largeau, P. Chabert

“Sidewall passivation assisted by a silicon coverplate during Cl₂/H₂ and HBr inductively coupled plasma etching of InP for photonic devices”, J. Vac. Sci. Technol. B 26(2) (2008)

Chapitre II

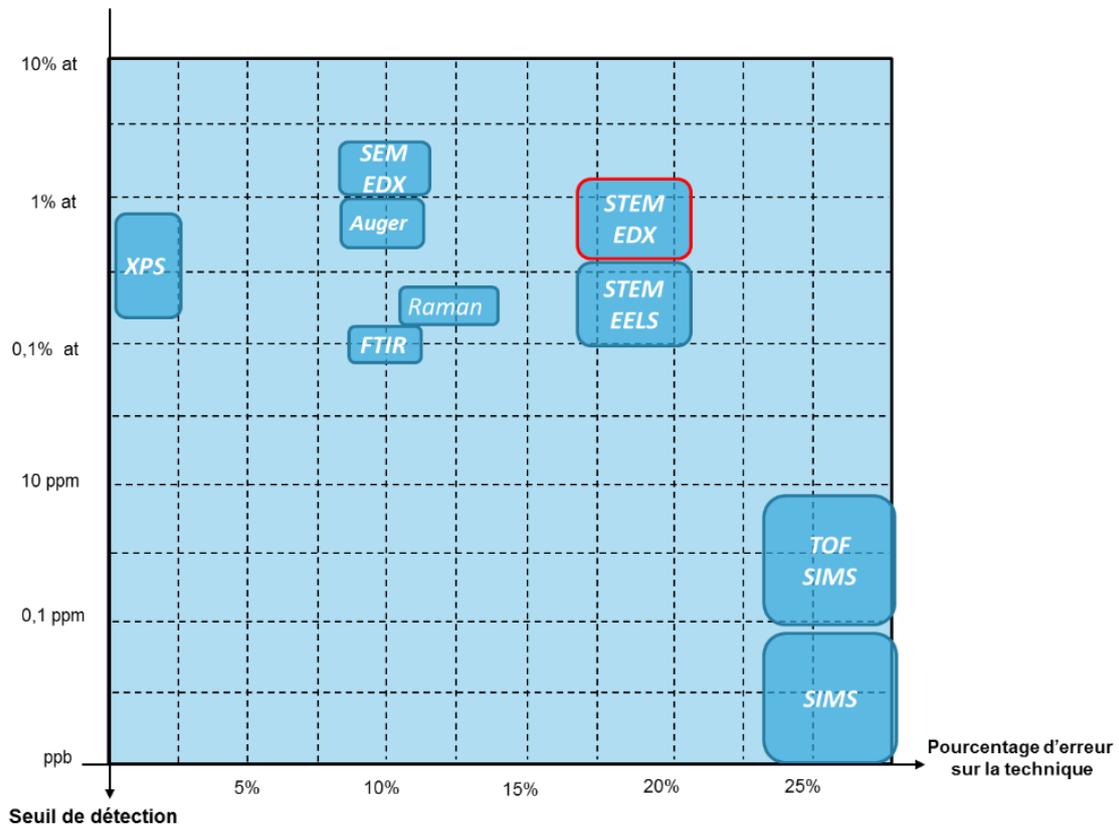
Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

Dans ce chapitre, nous proposons de décrire la technique de caractérisation choisie. Cette méthode fait appel à la microscopie électronique en transmission (le plus souvent appelée TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) où un faisceau d'électrons énergétique (200 kV dans notre cas) est utilisé pour interagir avec notre échantillon. Les électrons doivent traverser l'échantillon pour être collectés par différents détecteurs. Il est donc obligatoire que ces électrons puissent traverser l'échantillon ce qui n'est pas le cas avec un échantillon massif (utilisé en microscopie électronique à balayage notamment). Une lame mince doit donc être extraite de l'échantillon massif puis amincie pour être utilisée en TEM. Après un bref rappel de quelques principes de base, nous décrirons la phase de préparation des échantillons qui permet d'obtenir une lame mince. Les avantages ainsi que les limites de la méthode seront discutés. Enfin les tests d'étalonnage effectués sur des échantillons standards seront présentés dans le but de déterminer la résolution spatiale des analyses STEM EDX. Toutes les caractérisations ont été faites dans le microscope *Tecnai G2 F20 200kV* commercialisé par la société FEI.

I Choix de la technique

De très nombreuses techniques de caractérisation permettent de sonder un échantillon en surface ou en profondeur pour fournir des informations chimiques avec une précision variable selon le besoin. Elles se différencient principalement par leur résolution spatiale, par le volume sondé, par leur seuil de détection ou encore par la précision des analyses (pourcentage d'erreur). Afin de mieux se représenter les caractéristiques de chacune d'entre elles, les techniques d'analyses les plus couramment utilisées¹⁻² sont regroupées **Figure II-1**.



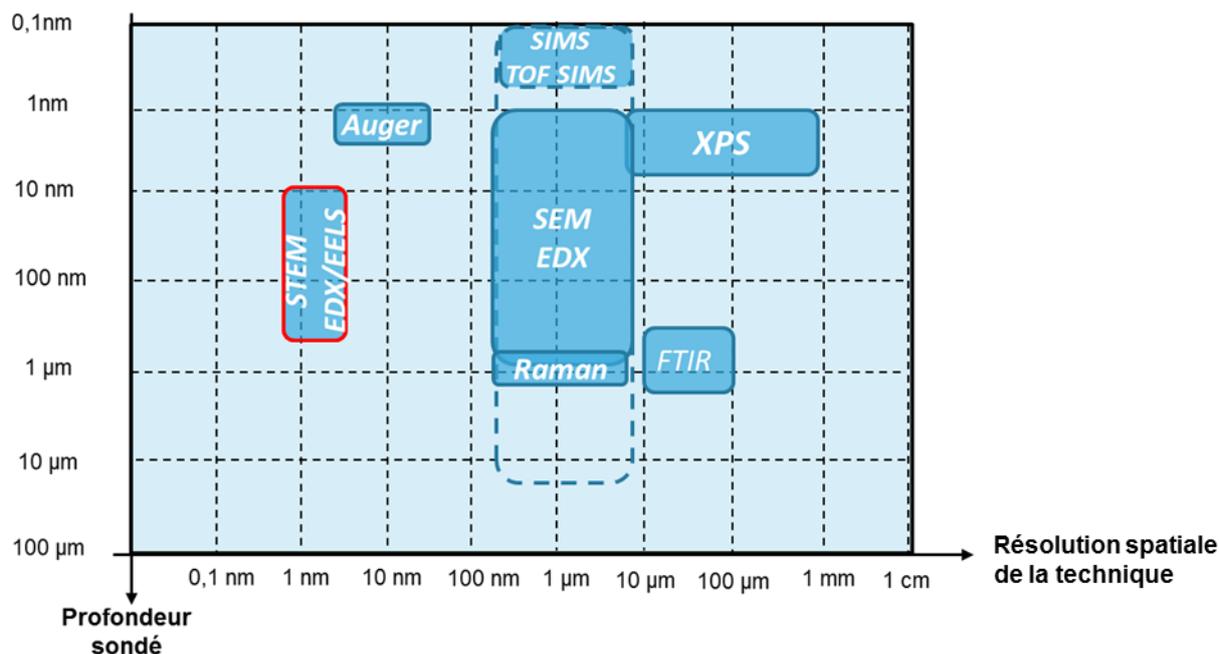


Figure II-1: Diagrammes regroupant les principales caractéristiques des techniques de caractérisation les plus couramment utilisées (les pointillés indiquent que le SIMS et le TOF SIMS sont des techniques de caractérisation de surface mais capables de creuser dans la matière)

Dans l'objectif de déterminer la composition chimique de couches d'épaisseur nanométrique, il est obligatoire de disposer d'une technique offrant une résolution du même ordre de grandeur. Sont donc éliminées toutes celles dont la résolution n'atteint pas le nanomètre. De plus, une analyse en volume est indispensable pour connaître avec précision l'homogénéité des couches. Sont alors éliminées les analyses surfaciques. Les techniques offrant un seuil de détectabilité très poussé (la quantification atteignant le ppb pour le SIMS) sont plus adaptées à l'analyse de gros objets (de l'ordre du μm voir plus).

Les couches à observer étant de dimensions nanométriques et composées de silicium, d'halogènes (Chlore, Fluor, Brome) ainsi que d'oxygène en faible quantité, un seuil de détection de l'ordre du pourcent (% at) est acceptable. Par élimination, La méthode STEM EDX offre un excellent compromis entre résolution spatiale, sensibilité, et volume sondé. Eventuel point faible de la technique, un pourcentage d'erreur non négligeable sur la quantification, de l'ordre de 10 à 20 %. Cette technique semble cependant parfaitement convenir à la caractérisation chimique des couches que nous nous proposons d'étudier.

II Rappels élémentaires : Interactions électrons-matière

Dans un microscope électronique en transmission, un faisceau d'électrons énergétiques bombarde un échantillon type lame mince. Ces électrons subissent, avec les atomes de l'échantillon, des interactions élastiques et inélastiques, générant tous types de signaux secondaires, résumés **Figure II-2**.

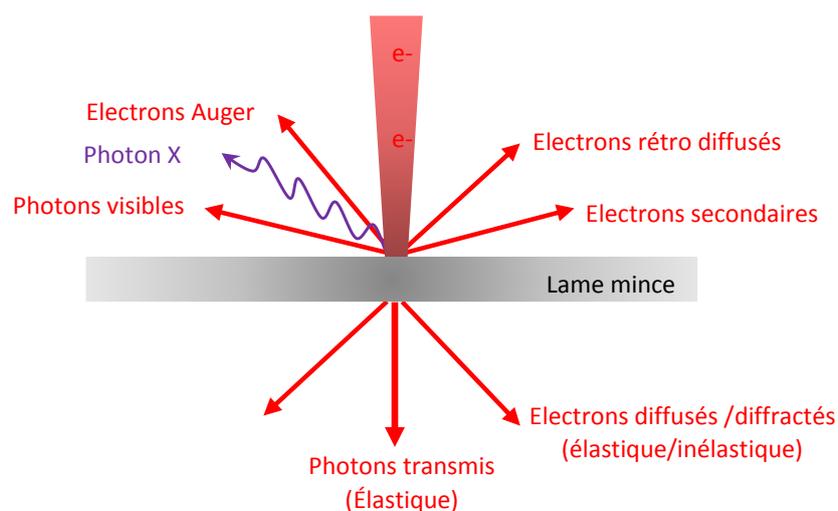


Figure II-2 : Signaux générés par l'échantillon sous l'effet du bombardement électronique

II.1 Interactions élastiques

Les électrons incidents interagissent avec le potentiel électrostatique des atomes (interactions de type Coulombienne) ce qui les dévient de leur trajectoire initiale (**Figure II-3**). Cette déviation est caractérisée par une très faible perte d'énergie, considérée comme négligeable. En effet, la masse d'un électron est très petite devant celle d'un atome. Comme introduit au **Chapitre I** (paragraphe V.2.11 *Section efficace d'ionisation et de dissociation, fréquence de collision*) on définit une section efficace d'interaction comme la probabilité qu'un évènement se produise (ici une collision élastique) ou comme la dimension d'une cible vue par un électron en mouvement. Plus la vitesse de l'électron est grande, plus la taille de cette cible diminue, et plus la probabilité qu'il a de l'atteindre aussi. Autrement dit, la section efficace d'interaction élastique $\sigma_{\text{élastique}}$ augmente proportionnellement en Z^2 (Z numéro atomique), et inversement proportionnel à E^2 (E énergie incidente).

Les interactions élastiques électron-noyau se traduisent par des déviations à grand angle (voir même de rétrodiffusés), ce qui permet d'obtenir le contraste en imagerie TEM.

De plus, bien que l'énergie transférée par les électrons aux noyaux soit faible pour des faibles angles de déviation, les conséquences sont non négligeables concernant les déviations à grand angle et rétro diffusées. Le transfert d'énergie n'est plus négligeable et endommage l'échantillon. Différents effets sont observables :

- Effet thermiques ($\leq 1\text{eV}$) : Oscillation de l'atome créant des vibrations dans le matériau se traduisant sous forme de chaleur (plasmons et phonons).
- Effets Chimiques (quelques eV) : Rupture des liaisons faibles pouvant créer des instabilités dans la couche analysée.
- Déplacement atomique ($\leq 10\text{eV}$) : Déplacements d'atomes dégradant la résolution en imagerie ainsi que l'analyse chimique STEM (cartographie, profils).

Ces différents effets seront à prendre en compte dans la caractérisation de couches réactives instables et constituées d'élément légers (carbone, oxygène, et halogènes). Ils seront discutés au paragraphe IX *Endommagement de la lame sous le faisceau électronique du TEM*.

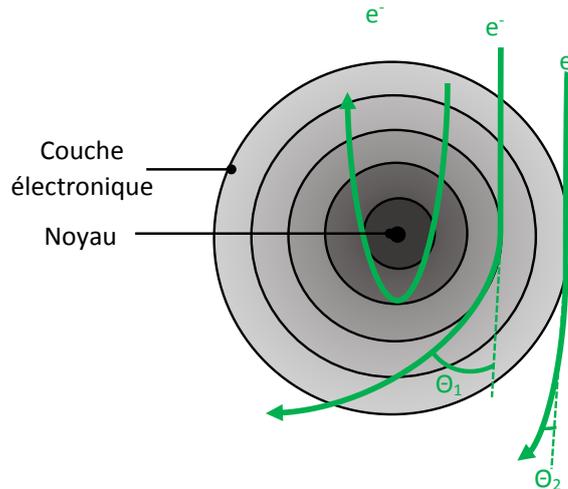


Figure II-3 : Représentation schématique des interactions inélastiques électron-atome isolé : La faible intensité de l'attraction Coulombienne par les couches les plus éloignées du noyau entraîne de faibles déviations. L'attraction du noyau étant plus importante, les électrons passant plus près de celui-ci sont déviés à plus grand angle ($>90^\circ$) voir même rétro diffusés.

II.2 Interactions inélastiques

Les électrons du faisceau interagissent avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon, perdant une partie de leur énergie initiale. Cette énergie transmise se traduit le plus souvent par l'excitation des atomes de l'échantillon. Le transfert d'énergie inter-électrons est important puisque les particules présentent les mêmes dimensions et même masses (mais négligeable devant l'énergie incidente). La section efficace d'interaction inélastique $\sigma_{\text{inélastique}}$, augmente avec Z , et diminue en E^2 .

Cette interaction se traduit par l'éjection d'un électron d'une orbitale atomique d'un atome de l'échantillon (ionisation) qui se trouve alors dans un état excité ou instable. Les mécanismes de désexcitation produisent différentes sortes de signaux caractéristiques des éléments analysés et sont récoltés grâce à différents détecteurs (électrons Auger, photons X, **Figure II-6**). Ce sont ces interactions inélastiques qui permettent l'analyse chimique EDX car elle est basée sur la détection des photons X émis lors de ces réactions d'ionisations.

Dans le cas de l'ionisation, l'électron incident n'est que peu dévié, l'angle de diffusion reste faible (quelques mrad, soit quelques centièmes ou dixièmes de degrés).

III Principes de base de la microscopie en transmission

Le but de ce paragraphe n'est pas de décrire de manière exhaustive ni la physique de la microscopie en transmission (diffraction, cristallographie, phénomènes quantiques, etc...) ni le fonctionnement d'un tel microscope, déjà bien décrit dans la littérature existante. Le microscope utilisé lors de cette étude de thèse, son fonctionnement ainsi que ses composants seront donc décrits de manière succincte. Il sera présenté plus en détails au chapitre suivant.

En microscopie électronique en transmission classique (ou TEM) on utilise un faisceau d'électrons parallèles (ou onde plane) qui traverse l'échantillon. Pour former une image globale nous collectons les électrons transmis ou diffractés sous l'échantillon grâce à différents détecteurs. Pour une épaisseur de lame homogène, les éléments ayant un numéro atomique Z élevé (ou les zones cristallines) auront

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

tendance à diffracter les électrons à grands angles. Les éléments à Z plus faible (ou les zones amorphes) ne dévieront que peu les électrons. Le contraste de l'image s'obtient en insérant au niveau du diagramme de diffraction un diaphragme objectif qui sélectionne :

- Soit le faisceau **transmis** (électrons peu ou pas déviés) qui n'a pas ou peu subi d'interaction. On parle d'image en champs clair (ou BF pour *Bright Field*).
- Soit le faisceau **diffracté**, on parle alors d'image en champs sombre (ou DF pour *Dark Field*).

Ainsi, dans le cas où les électrons diffractés sont occultés pour ne garder que le faisceau transmis, les zones à Z faible ou amorphes apparaîtront plus claires que les zones à Z élevées (imagerie en champs clair). À l'inverse, si les électrons transmis sont occultés au profit des électrons diffractés à grands angles (imagerie en champs sombre), les zones cristallines ou à Z élevées apparaîtront plus claires. Le raisonnement est le même pour des zones épaisses et fines (**Figure II-4**).

Il est aussi possible de travailler en balayage, on parle alors de microscopie électronique en transmission à balayage (ou STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy*). Dans ce cas, le faisceau d'électrons est focalisé en une sonde très fine sur l'échantillon (le diamètre de la sonde est alors de l'ordre du nanomètre). Cette sonde balaye l'échantillon point par point. L'image se forme en phase avec le balayage. Le contraste s'obtient en utilisant des détecteurs annulaires qui collectent les électrons diffractés (sous l'échantillon) aux différents angles : Détecteur BF (angle de diffraction de 1 à 10 mrad soit de 0.057° à 0.56°), détecteur ADF pour *Annular Dark Field* (angle de diffraction compris entre 10 mrad et 50 mrad soit 0.5° et 2.86°) ou HAADF pour *High Angular Annular Dark Field* (angle de diffraction supérieur à 50 mrad). Le meilleur contraste est obtenu en imagerie STEM HAADF. En effet, l'intensité va dépendre du numéro atomique de l'élément sondé et suit une loi en Z^α : α variant de 1.6 à 1.9 pour des angles de diffraction de 50 mrad à 200 mrad respectivement. On estime qu'aux grands angles de diffraction l'intensité est proportionnelle en Z^2 . C'est donc l'intérêt majeur de travailler à grand angle de diffraction (contraste en Z^3).

En STEM HAADF, le faisceau peut balayer :

- Une surface prédéfinie : Dans ce cas nous obtenons une **cartographie** des différents éléments atomiques présents dans la zone analysée.
- Une ligne prédéfinie : C'est le mode **profil** qui nous permet d'obtenir la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence le long d'une ligne prédéfinie.

En chaque point d'analyse (ou *pixel*), un spectre dispersif en énergie est reconstruit : Le mode cartographie fournit une information qualitative mais ne permet pas de remonter à une quantification en raison d'un trop faible signal par point d'analyse. En revanche, le mode profil fournit une information (semi) quantitative grâce à une information statistique bien supérieure sur chaque pixel ($>10^6$ coups par spectres). C'est ce mode qui va particulièrement nous intéresser lors de cette étude de thèse. Ce faisceau focalisé converge en un point de l'échantillon. Le courant est alors très fort à cet endroit générant beaucoup de signal (photons X énergétiques), mais peut engendrer de nombreux dégâts d'irradiation, pouvant aller jusqu'à la formation de trous si le faisceau est maintenu trop longtemps en position statique sur la lame mince.

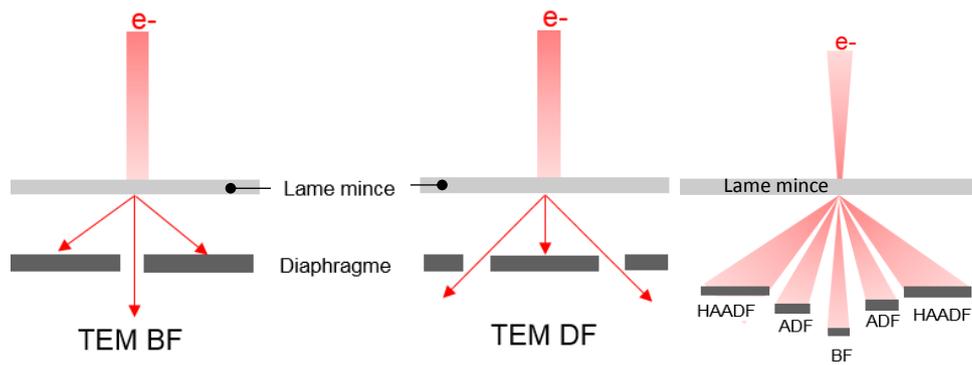


Figure II-4 : Représentation schématique du contraste en imagerie TEM BF (à gauche), TEM DF (au centre) et STEM (à droite).

Les analyses TEM et STEM EDX (Clichés, cartographies, profils) sont réalisées dans le microscope électronique en transmission « **FEI Tecnai G2 f20 S-Twin** » fonctionnant à 200 kV, sur lequel est installé un spectromètre EDX équipé de la nouvelle génération de détecteur SDD sans fenêtre (décrit au chapitre suivant), particulièrement compatible avec la détection d'éléments légers.

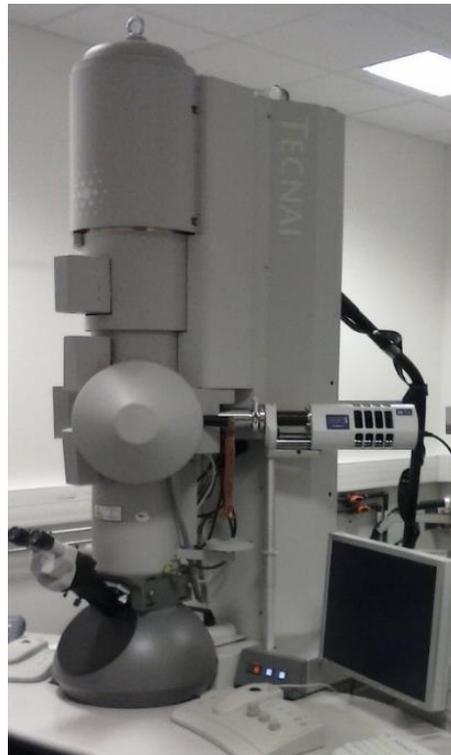


Figure II-5 : Microscope électronique en transmission FEI Tecnai G2 f20 S-Twin utilisé au cours de cette thèse

IV Principe de la spectroscopie EDX ⁴

La spectroscopie dispersive en énergie, ou EDX (pour *Energy Dispersive X-ray*), EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) ou bien encore XEDS (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*) permet de déterminer les différents éléments atomiques qui composent un échantillon. Cette technique est basée sur les interactions inélastiques, c'est-à-dire sur les réactions d'ionisation des atomes de l'échantillon lorsqu'il est soumis au bombardement électronique.

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

Considérons la structure de l'atome comme constituée de niveaux électroniques d'énergie discrète, appelées couches (K, L, M, etc...) et sous couches (L_1 , L_2 , L_3 , etc...). Le niveau électronique de cœur, le plus profond est le plus lié au noyau est noté K.

Considérons maintenant un électron incident d'énergie E_0 (appartenant au faisceau), qui pénètre dans le nuage électronique d'un atome de l'échantillon et interagit de manière inélastique avec un de ses électrons de cœur, appartenant à la couche K. Si $E_0 > E_c$ (E_c : Energie critique d'ionisation de l'atome cible), l'électron de la couche K est éjecté (ionisation).

Une lacune (aussi appelé trou) est créée sur ce niveau K. L'atome se trouve alors dans un état excité (d'énergie supérieure à son état fondamental) pendant une durée très courte (10^{-15} s).

Le processus de désexcitation (retour à l'état de plus basse énergie ou état fondamental) se fait en plusieurs étapes : La lacune créée va être comblée par transition d'un électron d'une orbitale moins profonde (L_1 dans notre exemple) vers le niveau K. L'énergie libérée par l'atome cible est égale à la différence d'énergie entre ces deux niveaux, soit $E_K - E_{L_1}$. Cette libération d'énergie se traduit soit par l'émission d'un photon X (transition radiative donnant lieu à une raie caractéristique sur le spectre X) soit par un électron ternaire, appelé électron Auger (transition non radiative KL_1L_3 dans notre exemple). Dans ces deux processus, l'énergie du photon ou de l'électron Auger est caractéristique de l'atome cible ionisé. L'électron incident continue son chemin dans l'échantillon pouvant créer d'autres réactions d'ionisation. Ces deux types de désexcitations (présentés **Figure II-6**) sont en compétition.

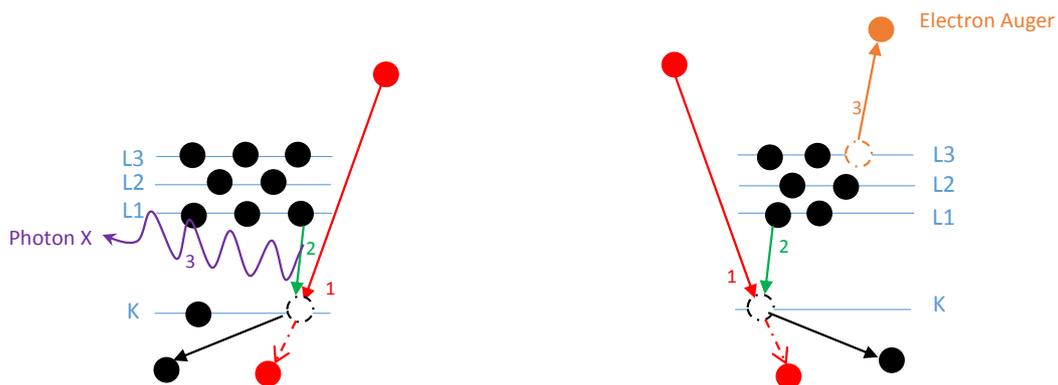


Figure II-6 : Représentation schématique du processus de désexcitation d'un atome lors d'une réaction d'ionisation : Désexcitation par émission d'un photon X (à gauche) : Un électron énergétique rentre en collision avec un électron de la couche K de l'atome (1). Ce dernier est éjecté. Un électron d'une couche supérieure, ici L_1 , vient combler la lacune créée (2). Cette transition est caractérisée par l'émission de photon X d'énergie $E_K - E_{L_1}$ (3) - Désexcitation par émission d'électron Auger (à droite) : Un électron énergétique rentre en collision avec un électron de la couche K de l'atome (1). Ce dernier est éjecté. Un électron d'une couche supérieure, ici L_1 , vient combler la lacune créée (2). Cette transition est caractérisée par l'émission d'un électron Auger provenant de la couche L_3 .

Suivant le niveau dans la couche de l'électron éjecté et celui de l'électron remplaçant, différentes raies peuvent être émises (**Figure II-7**). Les raies caractéristiques ainsi produites se superposent au spectre du rayonnement continu.

La désignation des photons émis se fait au moyen d'une lettre majuscule K, L, M, etc. représentant la couche sur laquelle le "trou" a été produit, et d'une lettre grecque α , β , γ indiquant l'origine de l'électron remplaçant (α : couche immédiatement supérieure, β : couche suivante, etc.).

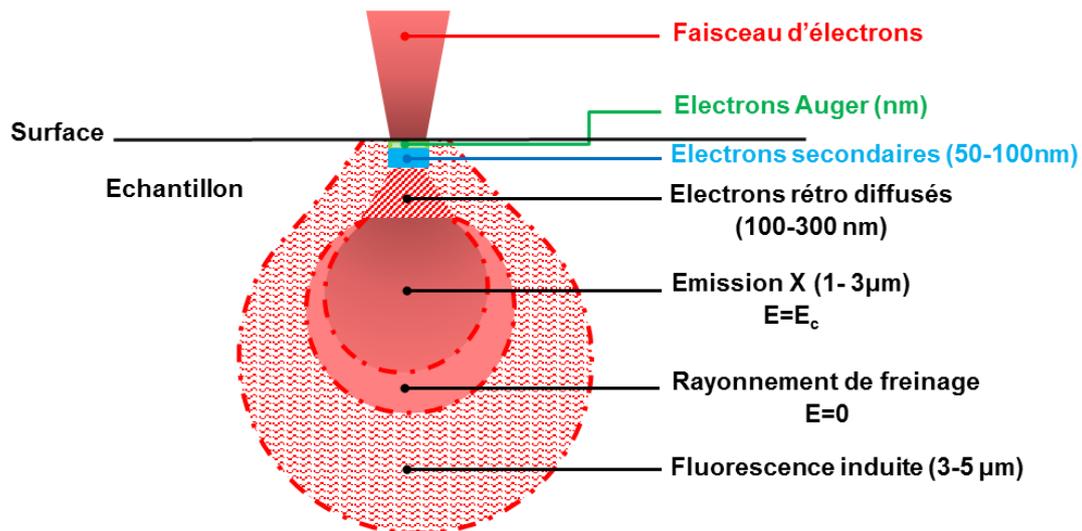
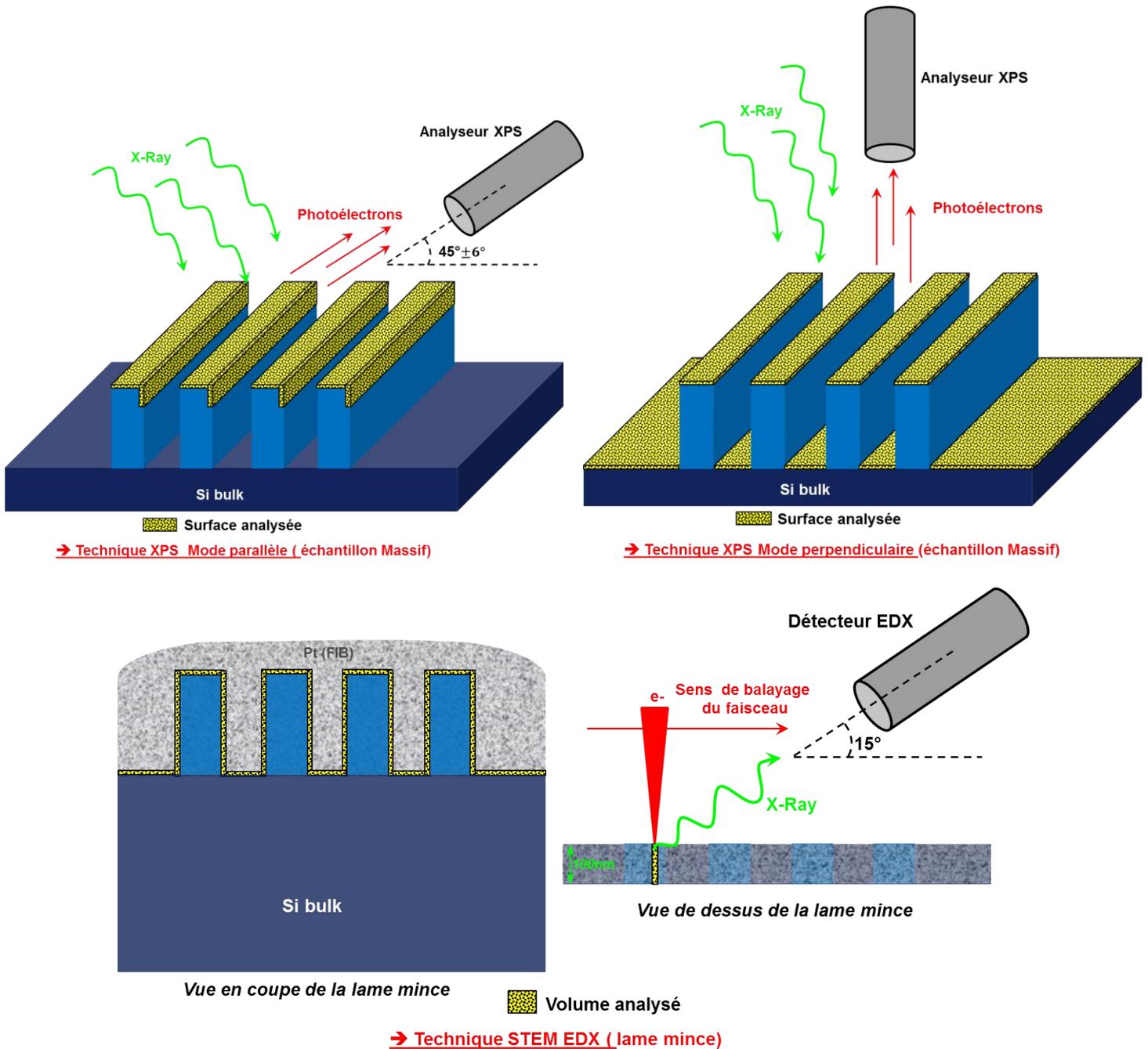


Figure II-8 : Représentation schématique des différents types de rayonnements dans l'échantillon soumis à un bombardement électronique intense en mode STEM

Ces photons X sont ensuite collectés pour nous permettre de déterminer quels éléments sont présents dans la zone analysée (analyse qualitative et quantitative). Comme montré **Figure II-7**, de très nombreuses raies d'émissions sont possibles. La largeur d'un spectre allant des raies provenant des éléments les plus légers (108.5 eV pour la raie $k_{\alpha 1}$ du béryllium, 277 eV pour le carbone, 524.9 eV pour l'oxygène) aux plus lourds (111.3 KeV et 114.530 KeV pour la raie $K_{\beta 1}$ et $K_{\beta 2}$ de l'uranium). L'hydrogène n'étant pas détectable en EDX.

V Avantages de la méthode STEM EDX

Evoqué au chapitre précédent, dans le but d'étudier les couches réactives, les chercheurs du LTM utilisaient par le passé la méthode XPS sous différents modes pour déterminer la composition chimique de la surface d'un échantillon ou des des flancs des motifs. Très bien décrite dans la littérature, l'inconvénient de cette méthode, en plus d'être longue et fastidieuse, est qu'elle se limite à un facteur de forme très faible pour l'analyse des flancs. De plus, les signaux récoltés (photoélectrons) ne proviennent que des tout premiers nanomètres de l'échantillon, rendant l'analyse en volume impossible (**Figure II-9-Haut**). La méthode STEM EDX que nous proposons d'utiliser, fait appel à la microscopie en transmission. Comme son nom l'indique, cette technique de caractérisation impose obligatoirement que l'échantillon puisse être traversé par les électrons du faisceau incident pour récupérer les signaux émis (électrons diffractés pour l'imagerie TEM et STEM, photons X pour l'EDX). Ainsi le faisceau électronique focalisé en une sonde très fine frappe non pas la surface de l'échantillon massif comme en XPS mais frappe la tranche de la lame mince. Le faisceau balaye ensuite sur toute la tranche de la lame mince générant des photons X en volume qui sont par la suite analysés. Cette technique nous permet de sonder aisément notre échantillon en volume à n'importe quel endroit, et en particulier le long des flancs des motifs gravés et en fond de motifs, le tout en une seule étape de mesure. C'est d'ailleurs le grand avantage de cette technique sur la précédente (**Figure II-9-Bas**).



→ **Technique XPS Mode parallèle** (échantillon Massif)

→ **Technique XPS Mode perpendiculaire** (échantillon Massif)

→ **Technique STEM EDX** (lame mince)

Figure II-9 : Comparaison de la technique XPS en mode parallèle et perpendiculaire (Haut) et STEM EDX (Bas)

La spectroscopie EDX, peut être réalisée dans un microscope électronique à balayage (aussi appelé MEB ou SEM (pour *Scanning Electron Microscopy*) ou dans un microscope électronique en transmission (TEM). Or la résolution est directement corrélée à l'élargissement du faisceau électronique à l'intérieur de l'échantillon, appelée poire d'interaction (**Figure II-10**). Cette poire correspond à la profondeur sondée par le faisceau électronique dans l'échantillon. La grosseur de cette zone dépend de la nature du matériau et surtout de l'énergie des électrons incidents. Dans un MEB, la tension d'accélération est le plus souvent limitée à 30 kV et le diamètre initial de la sonde est de 10 nm environ. Ces conditions sont donc favorables à l'élargissement du faisceau dans l'échantillon (interactions élastiques) et rendent compliqué voire impossible l'analyse d'éléments lourds (les électrons incidents n'ont pas l'énergie suffisante pour ioniser les atomes les plus lourds). On comprend alors que l'analyse STEM

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

EDX offre de bien meilleures performances en termes de résolution (taille de sonde nanométrique) et de performance d'analyse chimique (tension d'accélération de 200 kV) par rapport à l'analyse EDX dans un MEB. Le fait d'utiliser une lame mince d'une centaine de nanomètres d'épaisseur permet de limiter considérablement l'élargissement du faisceau et de conserver une résolution nanométrique, comme illustré sur la **Figure II-10**.

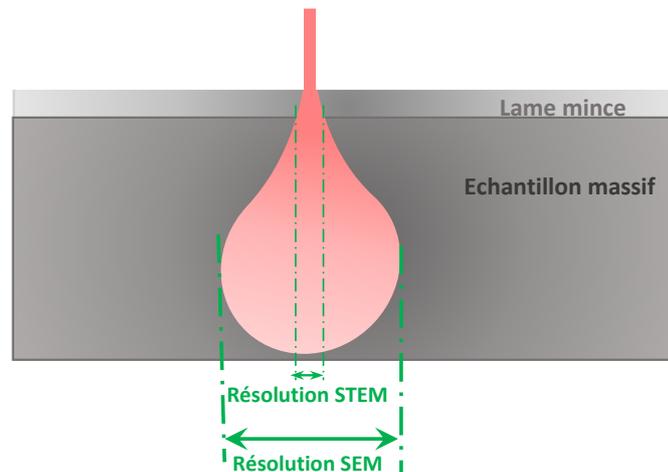


Figure II-10 : Représentation schématique de la « poire » d'interaction formée dans un échantillon massif utilisé en SEM comparée à un échantillon type lame mince utilisée en TEM/STEM

VI Analyse quantitative en STEM EDX ⁵

L'analyse STEM EDX peut fournir des informations qualitatives via le mode cartographie. Cependant il est possible d'obtenir une analyse quantitative en utilisant le mode profil. En effet, en chaque point parcouru sur la surface de l'échantillon par le faisceau, un spectre dispersif en énergie est enregistré. Il contient toute l'information chimique de chaque pixel analysé. C'est la position en énergie ainsi que l'intensité des raies caractéristiques obtenues sur ce spectre EDX qui nous permet de déterminer la composition des différents éléments présents dans la zone sondée par le faisceau d'électrons. Elle est donnée en pourcentage atomique le plus souvent. La méthode de quantification la plus utilisée est celle de *Cliff-Lorimer*, aussi appelée méthode des *k*-facteurs. C'est sur ce modèle que se base le logiciel *Oxford* utilisé lors de cette thèse pour remonter à une analyse quantitative.

VI.1 Bases de l'analyse quantitative

Les bases de la quantification en spectroscopie EDX sont énoncées dans les années 50 par Castaing⁶. Il utilise la microanalyse par sonde électronique (ou EPMA pour *Electron Probe MicroAnalysis*) qui s'effectue sur des échantillons massifs. Selon lui, un élément *i* de concentration C_i dans un échantillon, génère une raie caractéristique de l'élément *i* d'intensité I_i .

Or, il est difficile en pratique de déterminer l'intensité réelle des raies générées par l'échantillon. Il compare alors les intensités mesurées (et non générées) d'un l'élément *i* sur un échantillon standard de concentration connue $C_{i(\text{standard})}$, avec un échantillon inconnu de concentration $C_{i(\text{inconnue})}$. L'analyse est réalisée sous les mêmes conditions de faisceau incident (tension d'accélération, durée d'acquisition, dimension de la sonde) et de détection de rayonnement (paramètres du détecteur identiques). Il propose l'approximation suivante :

$$\frac{C_i(\text{standard})}{C_i(\text{inconnu})} = [K] \frac{I_i(\text{standard})}{I_i(\text{inconnu})}$$

Avec $I_i(\text{standard})$ et $I_i(\text{inconnu})$ l'intensité mesurée des raies X de l'élément i dans l'échantillon standard et de l'échantillon inconnu respectivement.

K est défini comme facteur de sensibilité (non constant). Il prend en compte la différence entre l'intensité réelle des raies générées et des raies mesurées de l'échantillon standard et l'échantillon inconnu. Ce facteur dépend de trois paramètres, on parle de correction ZAF :

- Le numéro atomique Z
- L'absorption A des raies X dans l'échantillon
- Le taux de fluorescence dans l'échantillon.

Il est ainsi possible de déterminer la composition en élément i dans un échantillon inconnu grâce aux raies X générées si l'on dispose d'un standard qui sert de référence. Si ce standard est pur (100% de l'élément i , donc $C_i(\text{standard}) = 1$) alors la relation se simplifie. De cette manière, Il est possible de déterminer la composition d'un échantillon composé de plusieurs éléments sous réserve de disposer de bons standards purs pour chaque élément présent.

Cependant le calcul du facteur de sensibilité est extrêmement long et complexe.

VI.1.1 Méthode Cliff Lorimer : Méthode des k-facteurs

Le besoin d'échantillons minces « transparents » aux électrons pour la microscopie électronique en transmission notamment (TEM analytique) va permettre de simplifier considérablement la procédure de correction. En effet, le fait d'utiliser des échantillons minces permet de négliger les termes d'absorption et de fluorescence, ce qui n'est pas possible avec des échantillons massifs. Le facteur de sensibilité K est alors seulement dépendant du numéro atomique Z . C'est l'avantage majeur qu'offre la quantification réalisée en microscopie électronique analytique sur la microanalyse par sonde électronique.

En 1975, Cliff et Lorimer⁷⁻⁸ proposent une nouvelle méthode dont le principe est basé sur le rapport d'intensités des raies mesurées des éléments d'un échantillon. Les concentrations peuvent être déterminées grâce à l'utilisation d'un k-facteur (ou facteur de Cliff Lorimer). Ce k-facteur est calculé au préalable grâce à des échantillons standards. L'originalité de cette méthode est que les intensités sont mesurées simultanément en une seule acquisition. Ainsi, pour quantifier deux éléments A (de concentration C_A et d'intensité de raie I_A) et B (de concentration C_B et d'intensité de raie I_B) présents dans un échantillon inconnu, l'équation de Cliff-Lorimer, s'écrit :

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

K_{AB} est le facteur de Cliff Lorimer, aussi appelé facteur de sensibilité.

- Sa valeur peut être déterminée rapidement expérimentalement si l'on dispose de standard de composition connue. Dans ce cas, l'intensité de l'élément A et de l'élément B est déterminée grâce au spectre EDX, les concentrations de A et de B étant connues, le K-facteur est déduit rapidement. En remplaçant cette valeur dans l'équation de Cliff Lorimer de l'échantillon inconnu, avec I_A et I_B les intensités déterminées sur le spectre EDX de l'échantillon inconnu.

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

Pour obtenir les valeurs de C_A et C_B , une deuxième équation est nécessaire. En supposant que nous sommes dans un système binaire, on a $C_A + C_B = 100\%$. Les concentrations C_A et C_B sont rapidement obtenues. On peut ensuite étendre cette équation à un système contenant trois éléments A, B et C (voir plus), Avec $C_A + C_B + C_C = 100\%$. On définit les k-facteurs pour chaque couple d'éléments qui peuvent être calculés grâce à des standards :

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad \frac{C_B}{C_C} = K_{BC} \frac{I_B}{I_C} \quad \frac{C_A}{C_C} = K_{AC} \frac{I_A}{I_C}$$

Dans le cas où l'échantillon inconnu est composé de plus de 3 éléments, il va devenir difficile de se procurer de bons standards et cette méthode devient vite limitée. En effet, disposer de standards homogènes à petite échelle (nanomètre) n'est pas si évident. De plus, dans le cas de couches contenant des composés halogénés, il n'existe pas de standard permettant le calcul des k-facteurs. La valeur des k-facteurs expérimentaux varient selon le microscope, le type de détecteur, et les conditions expérimentales choisies (tension d'accélération notamment). C'est pour cela que les K-facteurs ne peuvent être comparés que si les conditions sont rigoureusement identiques.

- Les k-facteurs peuvent aussi être déterminés théoriquement⁹. Cette approche, pratique dans le cas d'un système comprenant de nombreux éléments, demeure longue, fastidieuse et moins précise. Elle prend en compte de nombreux paramètres qui peuvent être mal connus : Section efficace d'ionisation, taux de fluorescence de chaque élément dans l'échantillon, coefficient d'absorption des éléments du détecteur et des éléments dans l'échantillon entre eux, probabilité de raies d'émissions, densité de phase. Bien que de nombreux termes soient donnés dans la littérature, il subsiste néanmoins une incertitude non négligeable sur le calcul de certains termes pouvant induire une erreur de 10 à 15% sur les quantifications.

Le logiciel Oxford dispose de ses propres k-facteurs calculés théoriquement. Afin d'évaluer la qualité et la précision de la quantification donnée par le logiciel, nous avons testé le mode profil STEM EDX en utilisant des échantillons standards de SiO_2 et Si_3N_4 stœchiométriques sous différentes conditions. Il s'avère que l'erreur sur la quantification ne s'élève qu'à quelques pourcents sur ces éléments. Nous pouvons donc accorder un grand degré de confiance dans ces quantifications EDX pour l'étude que nous proposons de mener.

Enfin, plus récemment a été développé la technique dite des ζ -facteurs¹⁰⁻¹¹ (ou Zeta-facteurs) qui permet d'améliorer encore la technique précédente. Elle optimise le calcul en apportant une correction sur la mesure des facteurs d'absorption des raies X dans l'échantillon. Mais elle nécessite de pouvoir mesurer in-situ le courant de sonde ce qui n'est pas possible dans le TEM Tecnai utilisé. Cette méthode ne sera pas détaillée ici.

VII Limites éventuelles de la méthode STEM EDX

La microanalyse X nécessite d'irradier un échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé. Les durées d'acquisition pour des analyses quantitative requièrent obligatoirement plusieurs minutes d'acquisition. Ces conditions sont favorables à l'endommagement de l'échantillon. De plus, il est possible de détecter des raies caractéristiques ne provenant pas de l'échantillon. Les limites de la technique peuvent provenir de l'environnement dans lequel l'échantillon est placé, ou du système de détection. Certaines de ces limites sont discutées dans ce paragraphe.

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

- A cause d'un angle de collection trop faible, seule une faible partie des photons X est collecté dans le détecteur : Le spectromètre EDX que nous utilisons à un angle solide de 0.30 srad , l'angle de collection total valant 4π , on déduit que le détecteur ne collecte au final qu'à peine plus de 2 % pourcent de la totalité des photons X émis.

- La probabilité d'obtenir un électron Auger lors du processus de désexcitation d'un atome ionisé est plus importante pour des atomes de faible numéro atomique, en l'occurrence les éléments légers (**Figure II-11**). L'émission de photons X devient prépondérante à partir d'éléments plus lourds ($Z > 30$ pour les raies $K\alpha$). Par conséquent l'analyse des photons X ne permet pas de sélectionner la majeure partie des signaux émis par le bombardement électronique ce qui limite considérablement les analyses.

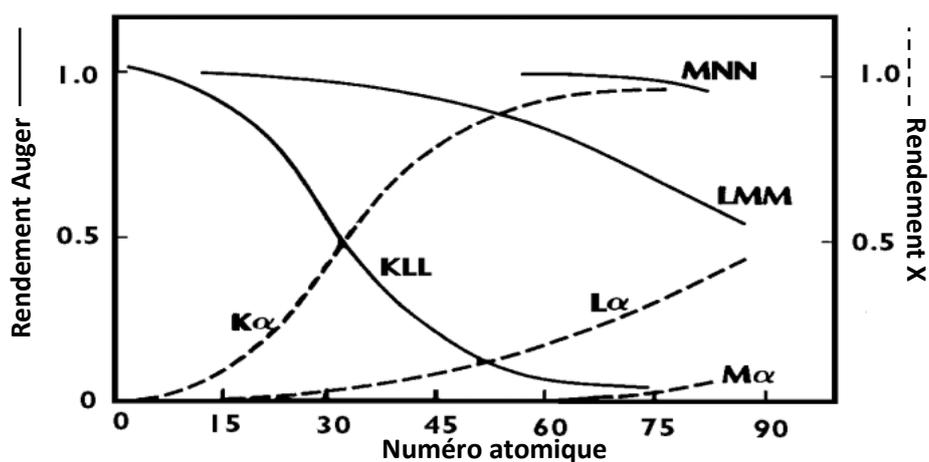


Figure II-11 : Comparaison entre le rendement d'émission d'électrons Auger et de photons X en fonction du numéro atomique pour différentes transitions.

- Même si négligés dans le cadre d'un échantillon type lame mince (épaisseur inférieure à 200 nm), les phénomènes de fluorescence et d'absorption des photons X de faibles énergies (correspondant aux éléments légers) à l'intérieur de l'échantillon et par les éléments constitutifs du détecteur peuvent influencer sur les quantifications. Certains éléments peuvent être surestimés ou sous-estimés. Tous les échantillons analysés dans le cadre de cette thèse sont composés d'un substrat silicium. Cette forte proportion de silicium entraîne une fluorescence silicium importante, ce qui explique qu'il soit surestimé dans les analyses EDX (de l'ordre de quelques pourcents).

- L'apparition de pics parasites peut venir polluer les spectres EDX : Cette présence non souhaitée peut provenir des éléments constitutifs du microscope (diaphragmes notamment), du porte échantillon sur lequel la grille TEM est positionnée, ou encore de la grille TEM (en cuivre). En effet, ces éléments peuvent aussi être ionisés par des électrons déviés ou rétrodiffusés et émettre à leur tour des raies caractéristiques parasites. Pour minimiser cette pollution, l'extrémité du porte échantillon est en béryllium. Ce matériau n'émet pas de raie caractéristique en raison de son faible numéro atomique Z.

- Les dégâts d'irradiations causés par le faisceau en position statique ou en mode balayage suffit à modifier considérablement voire détruire les structures fragiles en cas d'analyse prolongé. Ne disposant que d'un seul capteur contre quatre pour certains TEM, les analyses quantitatives demandent une durée importante d'acquisition pour accumuler suffisamment de signal. Les zones à analyser peuvent donc subir des modifications morphologiques et chimiques (migrations et désorption d'espèces) au cours d'une acquisition, ce qui peut expliquer le pourcentage d'erreur de la technique.

- Lorsque le faisceau électronique balaye l'échantillon, il peut apparaître à sa surface une « tache » de contamination. Cette contamination est due à une présence de molécules hydrocarbonées à la surface de l'échantillon (pollution lors de la préparation au FIB SEM). Cette couche carbonée vient croître sur la zone balayée par le faisceau. La quantification de l'élément carbone est alors très difficile à déterminer.

VIII Préparation de la lame mince au FIB SEM Hélios Nanolab

Les observations haute résolution ainsi que les analyses STEM EDX faisant appel à la microscopie électronique en transmission, il est impératif que les électrons puissent traverser aisément l'échantillon afin d'obtenir un signal transmis le plus important possible. Les échantillons massifs, trop épais, utilisés en MEB ne peuvent convenir. C'est pour cette raison que l'on extrait d'abord une « tranche » de l'échantillon massif, pour l'amincir ensuite (les principales étapes sont résumées **Figure II-12**). Cette opération, longue et minutieuse est réalisée dans un FIB SEM (FIB pour *Focus Ion Beam*, ou faisceau d'ion focalisé). L'élaboration de cette fine lamelle représente une étape majeure de la caractérisation, car de la qualité de la préparation dépendra la qualité des observations TEM et des analyses STEM EDX. En effet, une lame trop épaisse, ou d'épaisseur non uniforme dégrade la qualité des observations. L'amorphisation et l'endommagement des flancs de la lame causé par les ions galium de la colonne FIB peut entraîner des modifications des couches analysées et impacter les analyses chimiques STEM EDX.

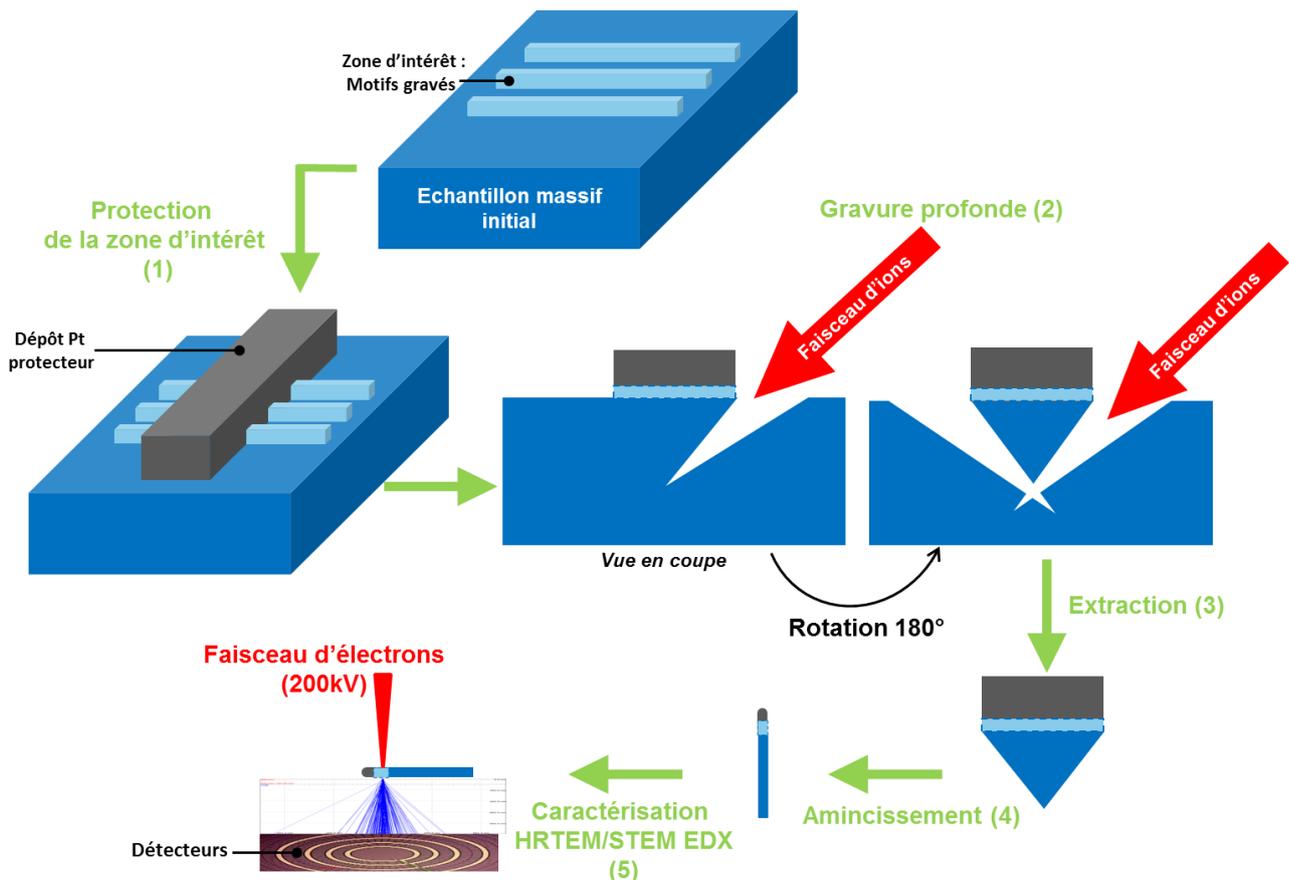


Figure II-12 : Mode opératoire des étapes réalisées en FIB SEM : Protection de la zone d'intérêt, gravure profonde, extraction et amincissement

VIII.1 Mode opératoire : Extraction et amincissement de la lame

L'échantillon est placé à l'intersection des axes des deux colonnes, au point de focalisation des colonnes FIB et SEM (position eucentrique) ce qui permet de conserver une bonne focalisation après de grands déplacements ou tilt du porte échantillon. En effet le mode opératoire pour extraire et amincir une lame nécessite des déplacements importants. L'imagerie SEM se fait à 5 kV et 50 pA, alors qu'en FIB elle se fait à 30 kV et 40 pA.

La première étape consiste à protéger la zone d'intérêt afin de limiter les dégâts causés par le faisceau d'ions gallium. Pour ce faire, un dépôt platine (carboné) est déposé sur la zone d'intérêt (dimensions du dépôt de forme rectangulaire : 20-25 μm de longueur, 4 μm de largeur et 100 nm d'épaisseur). L'injecteur de gaz est placé au-dessus de la zone à traiter (**Figure II-13-a**). Le précurseur gazeux est introduit dans la chambre. Ce dépôt est réalisé sous faisceau d'électrons (colonne SEM) à 5 kV et 13 nA. Le faisceau d'électron vient craquer (ou décomposer) les molécules de gaz, qui se déposent sur l'échantillon. La même opération est ensuite réalisée sous faisceau d'ions. La colonne FIB étant inclinée de 52° par rapport à la colonne SEM, l'échantillon est incliné à 52° pour que la zone d'intérêt soit bien en face de la colonne FIB. Le gaz introduit dans l'enceinte est cette fois craqué sous faisceau d'ions (colonne FIB) à 30 kV avec un courant de 0.43 nA. Nous obtenons ainsi un second dépôt par-dessus le précédent (de mêmes dimensions) constitué de gros grains de platine. Ces deux dépôts superposés ont pour but de bien protéger la zone d'intérêt sous-jacente des courants les plus intenses utilisés lors de l'extraction de la lame (**Figure II-13-b**). L'injecteur platine est alors retiré.

Une fois la zone d'intérêt protégée, deux gravures latérales profondes de plusieurs micromètres sont réalisées de part et d'autre du dépôt utilisant un faisceau d'ions très énergétiques 30 kV, 21 nA. Ces deux gravures se rejoignent en profondeur sous la zone d'intérêt comme indiqué sur la **Figure II-12**. Une gravure latérale permet de libérer un côté. La lame est alors encore solidaire de l'échantillon massif que par un côté (**Figure II-13-c-d-e**). L'échantillon est toujours incliné à 52°.

Le micromanipulateur est introduit dans la chambre en même temps que l'injecteur platine (**Figure II-13-f**). Le but est de mettre en contact la pointe du micromanipulateur et la lame puis de coller la pointe sur la lame via le dépôt platine (**Figure II-13-g-h**). Lors de l'approche du micromanipulateur, l'imagerie SEM et FIB est utilisée simultanément pour nous permettre de nous situer dans l'espace. Le collage est réalisé sous faisceau d'ions à 30 kV et 0.43 nA. Il ne reste plus qu'à libérer complètement la lame en gravant la petite partie latérale qui maintient encore la lame au reste de l'échantillon. Cette étape est réalisée sous faisceau d'ions à 30 kV et 0.73 nA (**Figure II-13-i-j**). Durant toutes ces étapes, l'échantillon est toujours incliné à 52°.

La lame ainsi extraite est ensuite collée sur une grille TEM en cuivre (**Figure II-13-k**) grâce à un dépôt platine réalisé sous faisceau d'ions à 30 kV et 43 nA (**Figure II-13-l-m**). C'est cette grille TEM qui sera transportée du FIB SEM jusqu'au TEM. La dernière étape consiste à libérer définitivement la lame de la pointe. Une gravure sous faisceau d'ions (30 kV et 0.73 nA) sépare enfin la lame du micromanipulateur (**Figure II-13-n**). La lame est maintenant prête pour l'amincissement, toujours inclinée à 52 degrés, dans l'axe de la colonne FIB. L'imagerie FIB donne une image du dessus de la lame, alors que l'imagerie SEM nous donne une image de la tranche de la lame (vue en coupe) où les motifs sont visibles. Les deux types d'imageries sont utilisés conjointement (**Figure II-13-o**).

L'amincissement se fait sous faisceau d'ions. D'abord rapidement à fort courant (30 kV, 2.5 nA) pour diminuer l'épaisseur de la lame, de 4 μm à 1 μm environ. Ensuite, une diminution progressive du courant est nécessaire pour minimiser les dégâts du faisceau d'ions sur les flancs de la lame : De 2.5

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

nA à 0.73 nA jusqu'à 500 nm d'épaisseur, puis 0.23 nA jusqu'à 200-250 nm, toujours à 30 kV (**Figure II-13-p**).

Pour éviter d'endommager nos motifs et ne pas trop dégrader les deux faces, un amincissement « doux » est préconisé. La tension de la colonne FIB est alors abaissée à 8 kV puis 5 kV. La lame est successivement tiltée à 54° puis 50° de manière à ce que le traitement sur chaque face soit identique. Cette opération à faible courant permet de « gratter » de manière douce les deux faces. La même opération se poursuit en réduisant la tension à 2 kV, la lame étant tiltée à 48 puis à 56°.

A très faible courant (2 kV voire même 1 kV), le signal devient très faible dégradant considérablement la qualité de l'imagerie FIB, ce qui rend les étapes d'amincissement à faible courant particulièrement minutieuses.

L'amincissement est terminé lorsque l'épaisseur de platine déposé en début de séance pour protéger les motifs n'est plus suffisante. L'imagerie SEM (vue en coupe) nous permet de visualiser l'épaisseur de dépôt restant (**Figure II-13-q**). L'épaisseur de la lame obtenue peut être contrôlée : de 50 nm ou moins en vue d'observations TEM, et autour des 100 nm pour des analyses chimiques EDX.

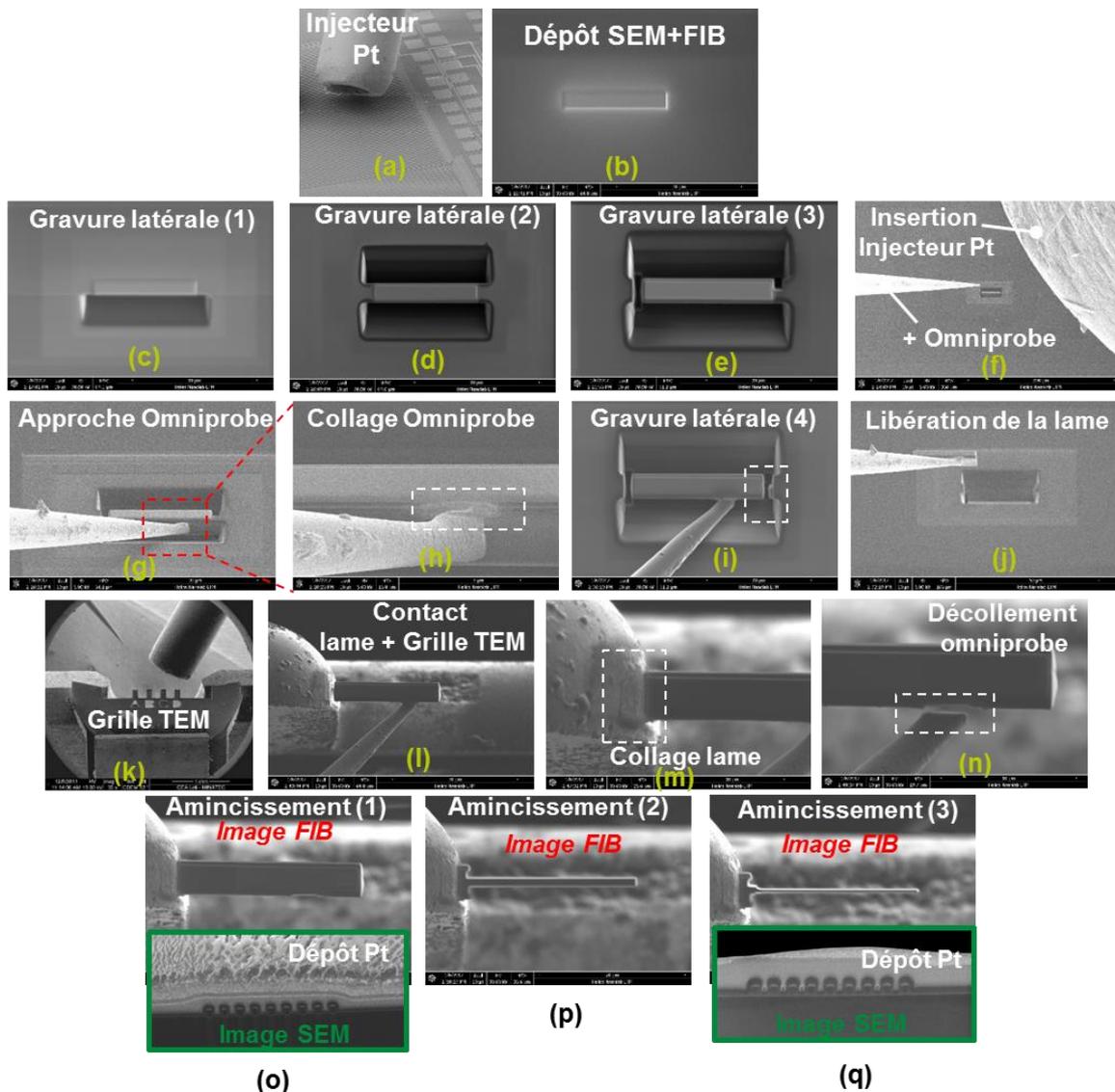


Figure II- 13 : Etapes réalisées au FIB SEM pour l'extraction et l'amincissement de la lame mince

VIII.2 Problèmes liés à la préparation de la lame mince¹²⁻¹³⁻¹⁴⁻¹⁵

Les ions gallium utilisés par la colonne FIB pour extraire et amincir la lame sont à peu près 130 000 fois plus lourds qu'un électron utilisé en imagerie SEM, et 20 000 fois plus grand. Les dégâts occasionnés en FIB sont donc bien plus importants. L'amorphisation des flancs de la lame dans le silicium peut aller jusqu'à 15-20 nm pour un faisceau d'incidence rasante (**Figure II-14**), et jusqu'à 80 nm de profondeur pour un faisceau d'incidence normale à 30kV. C'est pour cette raison qu'un dépôt protecteur platine d'épaisseur 100 nm est déposé au tout début de la séance d'extraction de la lame.

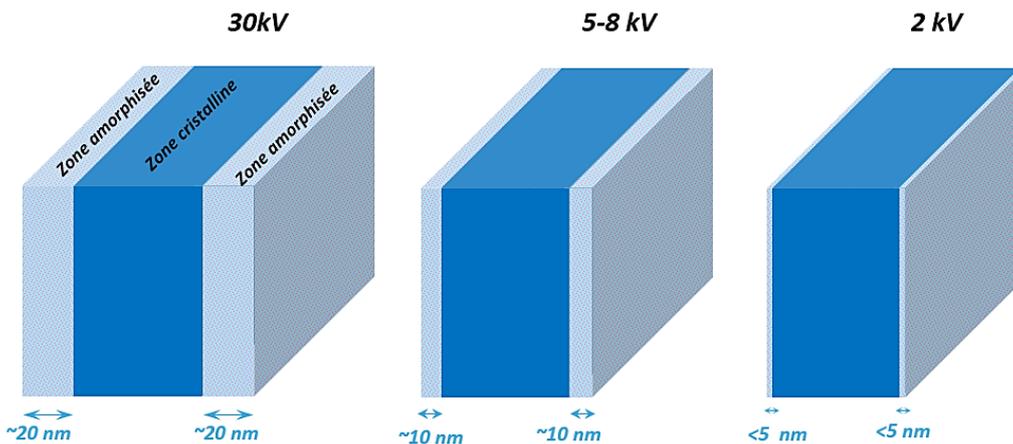


Figure II- 14 : Représentation schématique de l'amorphisation des flancs de la lame lors de l'amincissement sous différents courants d'ions (faisceau d'incidence rasante)

De plus, lorsque l'échantillon est composé de motifs, eux-mêmes constitués d'empilements de couches différentes, l'amincissement ne sera pas parfaitement homogène sur toute la lame, ce qui entraîne une variation de l'épaisseur le long de la lame (illustré **Figure II-15**).

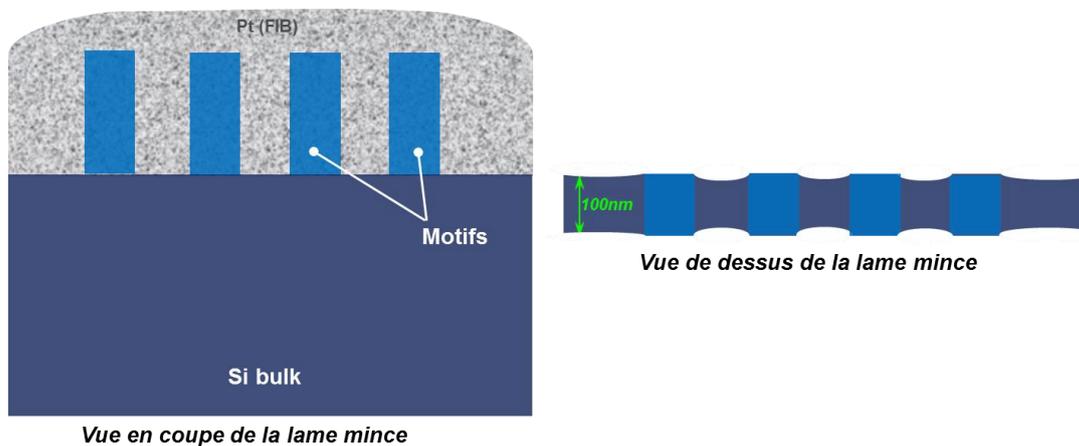


Figure II-15 : Gradient d'épaisseur de la lame lors de l'amincissement.

La diminution du courant (30, 8, 5 puis 2 kV) devient nécessaire pour diminuer le taux de pulvérisation par ion gallium incident (**Tableau II-1**). Typiquement, pour des intensités de l'ordre de 10-20 nA (gravure profonde) le diamètre de sonde est de 10 nm, alors que pour des intensités plus faibles (dépôt, imagerie et gravure douce) le diamètre de sonde avoisine le nanomètre.

Energie des ions (kV)	Nombre d'atomes pulvérisés par ion incident dans le silicium
30	1.98 - 2.4
8	1.46 - 2
5	1 - 1.4

Tableau II- 1 : Taux de pulvérisation du silicium par les ions gallium pour différentes énergies

IX Endommagement de la lame sous le faisceau électronique du TEM

Présentées plus haut, les interactions électrons-matière peuvent causer des modifications de la structure de l'échantillon. Afin de comprendre d'éventuelles modifications chimique et/ou morphologique dans les matériaux à caractériser, il est important de s'intéresser aux énergies transférées par les électrons du faisceau à 200 keV dans ces mêmes matériaux.

En effet, les électrons incidents ont une énergie initiale $E_0 = 200 \text{ keV}$ (fournie par la source FEG, décrite au **chapitre III**). Lorsqu'ils interagissent avec un échantillon, une partie de cette énergie, E , est cédée. Elle est transférée aux atomes de notre échantillon. Cette énergie cédée au matériau augmente proportionnellement avec E_0 .

Le transfert d'énergie peut aller de quelques eV à plusieurs dizaines d'eV en fonction des matériaux et de la tension d'accélération. Si le transfert d'énergie est supérieur à l'énergie de cohésion du matériaux, alors il peut provoquer des déplacements d'atomes. De même, des réactions d'ionisations sont possibles, entraînant d'autres types de signaux (électrons secondaires ou Auger, photons X), si E est supérieur au seuil énergétique critique d'ionisation d'atomes E_c .

Il est important de garder à l'esprit que l'énergie seuil de déplacement pour un atome de silicium est estimé aux alentours de 12.9 eV¹⁶. Ce seuil est estimé à 15 et 16 eV pour le titane et l'aluminium respectivement, et de 30 eV pour le platine. Il est aux alentours de 5 eV pour les composés carbonés (3.5 eV pour une liaison C-C, et 6.24 eV pour une liaison C=C) et inférieur à 10 eV pour l'oxyde de silicium et les polymères (dépend du type de liaisons)¹⁷.

IX.1 Endommagement par collisions élastiques

Les interactions élastiques, de type Coulombienne, entre les électrons du faisceau et le potentiel électrostatique du noyau des atomes du matériau sont responsables de la déviations des électrons incidents. Ces interactions sont à la base de la diffraction qui permet d'obtenir le contraste en imagerie TEM.

L'énergie transférée dans le cas d'interactions élastiques, même faible, peut être suffisante pour causer un déplacement d'atome. On parle alors d'effet *knock-on* : En effet l'énergie E cédée dans le matériau par les électrons diffractés aux faibles angles est généralement négligée car inférieure à 1 eV. En revanche, si cette énergie E est supérieure au seuil énergétique de déplacement E_d (aussi appelé énergie de liaison), cela peut entraîner des déplacements d'atomes au sein du matériau (accumulation de défauts dans la matrice), particulièrement dans le cas d'électrons diffractés à grand angle. Le transfert d'énergie doit alors être pris en considération.

Cet effet est le principal responsable de l'endommagement du silicium sous le faisceau électronique particulièrement lorsque celui-ci est focalisé sur l'échantillon en une sonde très fine (permettant d'obtenir une très forte densité de courant localement).

L'énergie maximale transférée dans le cas d'une interaction élastique à 200 kV (diffraction à 180° ou rétrodiffusion) est de l'ordre de 18 eV dans le silicium, 19 eV pour l'aluminium, 25.5 eV pour le titane. Pour des matériaux plus fragiles comme l'oxygène, le nitrure et le carbone, l'énergie maximale transférée à 200 kV atteint 32 eV, 38 eV et 44 eV respectivement ¹⁸.

Pour les atomes situés en surface (flancs de la lame) cette énergie de déplacement est en moyenne deux fois plus faible que pour un atome situé au cœur de l'échantillon. Dans ce cas on parle d'énergie de pulvérisation E_s (S pour *sputtering*) pour les atomes de surface.

IX.2 Endommagement par collisions inélastiques

Le transfert d'énergie engendré par les collisions inélastiques (entre électrons du faisceau et électrons du nuage électronique des atomes du matériau) est responsable des réactions d'ionisation (spectroscopie EDX) et de l'émission d'électrons secondaires (imagerie SEM), mais peut aussi causer de gros dégâts d'irradiations comme la rupture de liaisons atomiques. On parle dans ce cas de radiolyse. Ce phénomène s'accompagne d'un réarrangement atomique formant des cavités dans la matrice cristalline. Bien que les énergies transférées soient de l'ordre de 7 eV¹⁹, ce qui reste inférieur au seuil énergétique de déplacement d'atomes dans le silicium cristallin, pour des matériaux plus fragiles, ce phénomène est à prendre en compte, d'autant plus que la radiolyse est température-dépendant. Ces phénomènes entraînent une baisse de cristallinité, une destruction des structures amorphes, une perte de masse de l'échantillon (formation de trous) et une pulvérisation préférentielle d'atomes dans le cas d'alliages, d'oxydes ou d'halogènes.

Ceci est particulièrement vrai dans le cas de matériaux inorganiques, d'oxydes, et/ou contenant des halogènes qui sont très sensibles aux irradiations et dans notre cas cela peut mener à la perte d'halogènes au sein des couches analysées. De même, les oxydes ont tendance à se décomposer, l'effet de radiolyse augmente la probabilité d'éjection des atomes d'oxygène¹⁷⁻²⁰⁻²¹. Cette perte d'éléments légers en surface par pulvérisation peut conduire à une sous estimation des concentrations atomiques après une longue période d'acquisition sous le faisceau, indispensable lors d'analyses quantitatives (STEM-EDX). Plus la lame est fine, plus cet effet est prépondérant.

Les dommages les plus importants sont observés sur des matériaux organiques principalement (polymères carbonés, éléments légers, structure amorphe). La rupture des liaisons (covalentes, Van der Waals) entraîne la perte des atomes les plus légers et particulièrement l'hydrogène (non détecté en EDX), les halogènes et l'oxygène (perte de masse de l'échantillon) ainsi qu'un réarrangement des atomes au sein du matériaux détruisant/ modifiant la structure cristalline/amorphe initiale. L'effet de radiolyse est de plus amplifiée par la création d'électrons secondaires et par les effets de charges²²⁻²³.

Les interactions inélastiques sont aussi responsables de l'augmentation locale de la température, attribué aux plasmons (oscillation collective des électrons libres dans le matériaux) et aux phonons (oscillation collective des atomes d'une matrice cristalline) sous l'effet d'un bombardement électronique intense, notamment chez les métaux. Le transfert d'énergie est de l'ordre de 0.1 eV. Ce phénomène est donc négligeable pour des matériaux ayant une bonne conductivité thermique. En revanche, pour ceux ayant une conductivité thermique faible comme les polymères, l'élévation de la température ne peut être négligée.

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

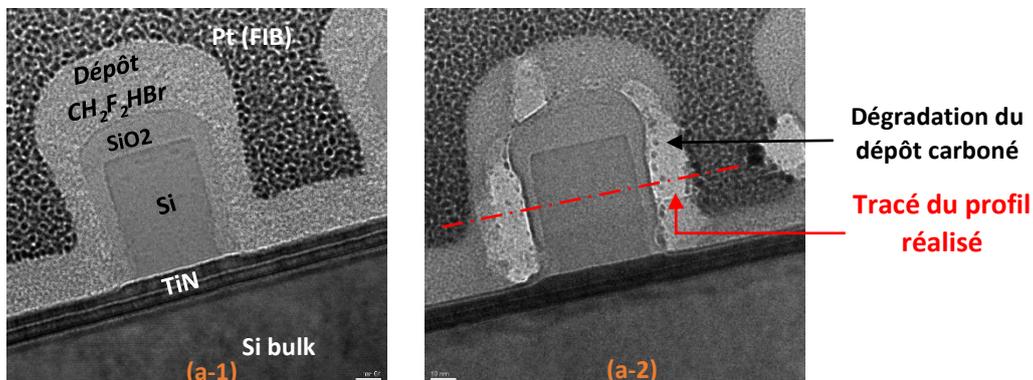
L'effet de radiolyse est majoritairement attribué aux interactions inélastiques (réactions d'ionisation principalement, entraînant des ruptures de liaisons chimiques). Les déplacements par effet *knock-on* sont attribués aux interactions élastiques qui déplacent les atomes au cœur de la matrice, et peuvent pulvériser ceux qui se trouvent en surface. Ces deux phénomènes s'exercent cependant simultanément sur un échantillon irradié par un faisceau électronique à 200 kV.

Les matériaux inorganiques sont endommagés par rupture de liaison sous l'effet de la radiolyse, par déplacement d'atomes (effet *knock-on*), et par ces deux effets simultanément. On peut néanmoins dire que l'effet *knock-on* est le mécanisme principal de l'endommagement des matériaux inorganiques conducteurs comme le silicium. L'endommagement par radiolyse sera prépondérant sur les matériaux inorganiques isolant, type oxydes, et sur les matériaux organiques, amplifié par la production d'électrons secondaires ainsi que des effets de charges.

Enfin, on peut préciser que la formation d'électrons secondaires au sein de l'échantillon peut aussi conduire à des déplacements d'atomes légers faiblement liés comme l'hydrogène. Cependant l'hydrogène n'étant pas détectable en EDX, cet effet ne sera pas développé (à 200 kV).

IX.3 Contamination de la lame ²⁴⁻²⁵

Un autre soucis récurrent lors de la caractérisation (en SEM, TEM et STEM) est la contamination hydrocarbonée. Bien que les vides très poussés atteints dans la colonne du TEM ont permis de diminuer les sources de contaminations (composants internes de la colonne, joints, etc.), la source de contamination peut provenir de l'échantillon lui-même. Des molécules présentes à la surface de l'échantillon viennent polymériser sur la surface sous l'action du faisceau d'électrons. Dans la majorité des cas, cette contamination est due à la préparation de lame mince dans un FIB SEM (éventuellement aussi lors du stockage de la lame mince, ou de la remise à l'air lors du transfert entre le FIB SEM et le TEM). Sous le faisceau d'électrons, la diffusion de molécules hydrocarbonées se traduit en pratique par une tache en forme d'anneau de diamètre égal à celui du faisceau d'électrons nettement visible en imagerie TEM et STEM après exposition prolongée. Ce phénomène peut être minimisé par l'utilisation d'un plasma « nettoyant » (ou *cleaner*). Dans ce cas, l'échantillon est exposé à un plasma à base d'oxygène durant quelques secondes qui pulvérise les molécules d'hydrocarbures à la surface des faces de la lame mince. L'échantillon est ensuite introduit dans la colonne TEM. L'inconvénient majeur de ce plasma *cleaner* est qu'il oxyde la surface de l'échantillon.



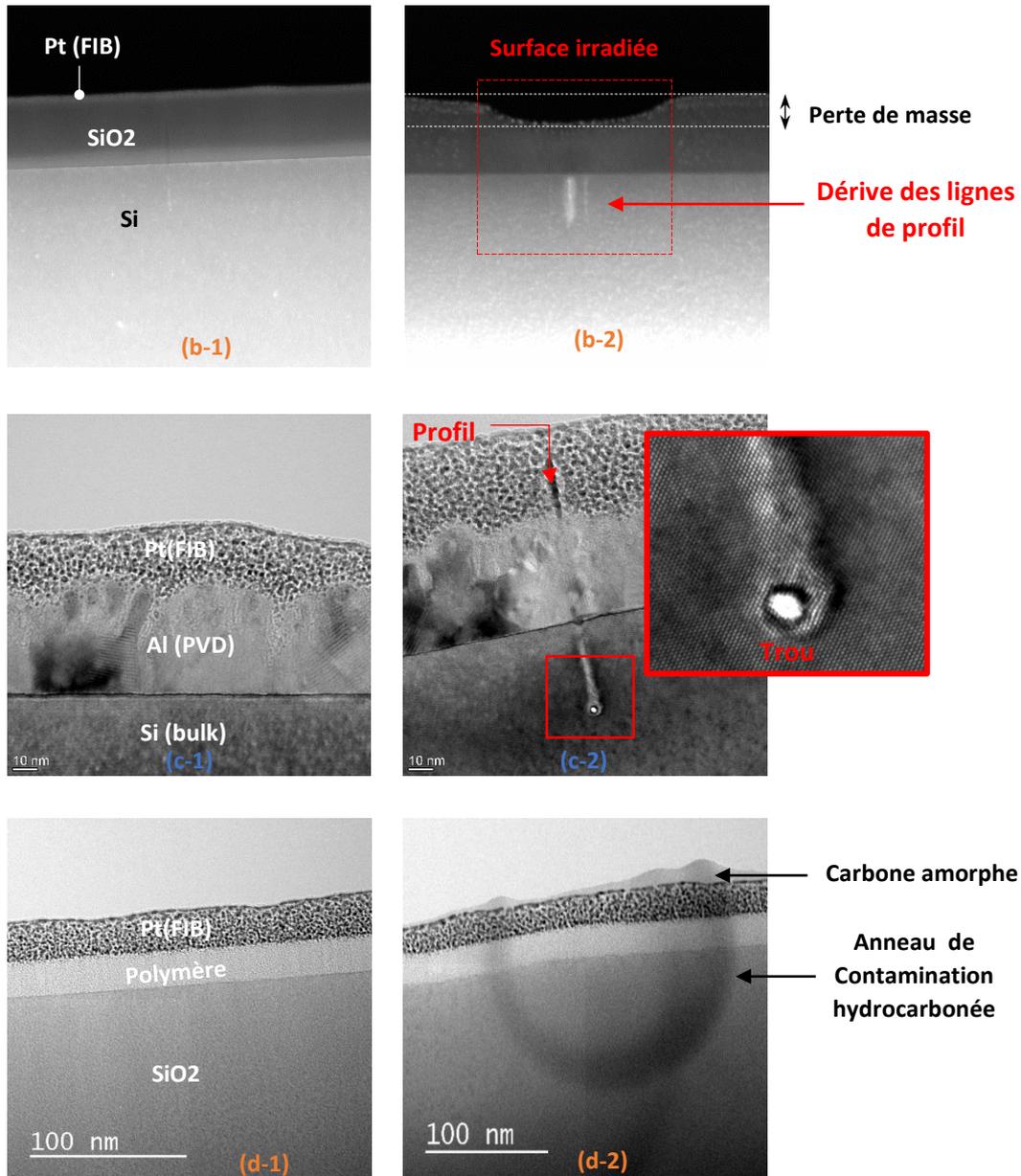


Figure II-16 : Dégâts d'irradiations lors d'observations TEM et analyses STEM EDX: Clichés HRTEM d'une grille transistor encapsulée avec un dépôt hydrocarboné avant profil (a-1) et après 120s d'acquisition en mode profil STEM-EDX (a-2) : le dépôt carboné s'avère instable sous le faisceau, les dégâts sont nettement visibles - Clichés STEM à l'interface SiO₂/Si avant profil (b-1) et après 480s d'acquisition en mode profil STEM-EDX (b-2) : La couche SiO₂ est clairement endommagée en fin d'acquisition entraînant une dérive progressive des lignes de scan - Clichés HRTEM d'un dépôt Al sur un substrat silicium avant (c-1) et après 360s d'acquisition en mode profil STEM-EDX (c-2) - Clichés TEM d'un empilement SiO₂/polymère (d-1) et même empilement après cliché à fort grandissement (d-2) : l'anneau sombre correspond à la contamination hydrocarbonée suite à l'exposition prolongée sous le faisceau

X Détermination de la résolution spatiale et de l'incertitude sur la quantification en STEM EDX

Il est nécessaire de définir les principaux paramètres pour l'analyse STEM EDX en mode profil.

X.1 Tension d'extraction et tension d'accélération

L'extraction des électrons depuis la source FEG se fait à tension fixe (3800 V en TEM et 4500 V en STEM) alors que l'accélération des électrons se fait à tension variable (de 20 à 200 kV dans le Tecnai). C'est cette dernière qui fournit aux électrons leur énergie initiale lors de l'impact avec l'échantillon (interactions électrons/matière). Pour l'analyse des matériaux semi-conducteurs, elle est généralement de 120 à 200 kV mais peut être abaissée à 80 à 60 kV dans le cas de matériaux fragiles comme les polymères, les oxydes, ou encore les nanotubes de carbones et graphène.

X.2 Courant de sonde, dose et *dwell time*

La qualité des analyses va dépendre de la quantité d'information récoltée dans l'échantillon grâce au faisceau d'électrons. Ce dernier est caractérisé par son **courant de sonde** (en nA). Il correspond au nombre d'électrons atteignant l'échantillon. On définit aussi la **dose** électronique comme la quantité d'électrons reçue par pixel, et par unité de temps (nA/s). En pratique une sonde électronique de dimension nanométrique a un courant autour du nA (0.5 nA pour la source FEG du Tecnai G2 F20 utilisé pendant cette thèse).

Pour chaque profil, la durée d'analyse (ou durée d'acquisition) va dépendre du nombre de points définis par ligne, ainsi que du temps passé par la sonde sur chaque point d'analyse, appelé ***dwell time***, c'est-à-dire la durée d'exposition par pixel. Plus ce ***dwell time*** est grand, plus le signal récolté par pixel est important (augmentation du nombre de coups par seconde, diminution du rapport signal sur bruit). Cependant la durée totale d'acquisition se verra considérablement augmentée. Typiquement, le temps de pause par pixel pour une cartographie rapide est de l'ordre de la μ s, alors que pour un profil quantitatif nécessitant une bien meilleure information statistique, il est de l'ordre de la ms.

Le ***dwell time*** est généralement choisi court avec un nombre de points élevé (plutôt qu'un ***dwell time*** long et un trop faible nombre de points) pour une meilleure résolution. De plus, en fonction de la longueur de la ligne de profil prédéfinie et du diamètre nanométrique de la sonde, on choisira un nombre de points cohérent, soit un point d'analyse par nanomètre environ.

Les dégâts d'irradiation seront d'autant plus importants que le courant est fort, et le ***dwell time*** élevé, particulièrement sur les zones « fragiles » ou les zones les plus minces. Bien qu'une longue durée d'acquisition soit souhaitable pour accumuler assez de signal, elle augmente la probabilité d'endommager le matériau sondé. De plus, pour un signal trop important par pixel, il existe un risque de saturation du détecteur (temps mort). C'est le cas pour les matériaux à Z élevé ou pour un très fort courant de sonde.

Il est possible de corriger la dérive éventuelle de l'échantillon lors d'une acquisition (dérive mécanique, effets de charges, dégradation) grâce à l'option « *AutoLock* » du logiciel Oxford. Un cliché STEM rapide de la zone d'intérêt est réalisé (de qualité moyenne avec balayage rapide de la surface, faible ***dwell time***, résolution moyenne afin de ne pas trop détériorer la surface avant l'analyse). Ensuite une ligne de profil est tracée manuellement directement sur ce même cliché sur la zone d'intérêt. Or, la durée nécessaire pour tracer cette ligne manuellement peut avoisiner la dizaine de secondes, et l'échantillon peut dériver légèrement dans l'espace (vibrations extérieures, dilatation thermique, effets de charges,

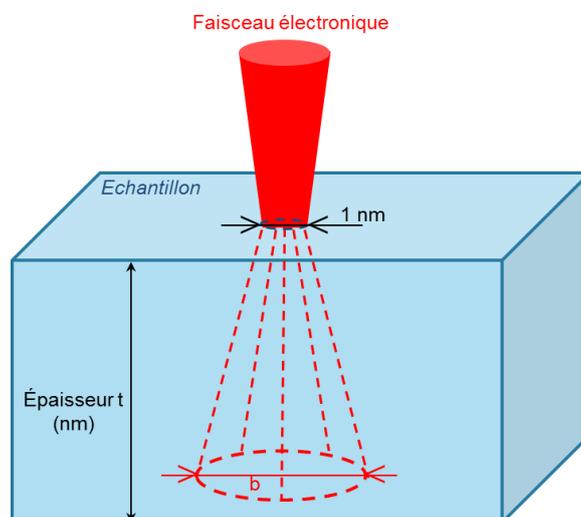
etc.). C'est pour cela qu'avant que le faisceau ne commence le balayage de la ligne, la fonction *Autolock* reprend un cliché rapide de cette même zone d'analyse pour se fixer un point de repère arbitraire. Il en est de même à chaque fin de balayage : un cliché rapide permet de corriger toute dérive éventuelle par rapport au point de repère du cliché précédent. C'est le même courant de sonde pour les clichés STEM et pour les profils, seul le dwell time et la résolution est ajustée.

Le faisceau balaye cette ligne point par point ou pixel par pixel, en chaque point un spectre dispersif en énergie est obtenu. L'analyse de tous les éléments présents dans l'échantillon se fait simultanément. C'est à partir de ces spectres que les profils de concentration sont reconstitués via la méthode des K-facteurs décrite précédemment. On obtient ainsi une analyse semi quantitative, où nous pouvons observer les variations des concentrations des différents éléments (en % at) présents dans l'échantillon le long de la ligne.

Ainsi, lors d'une analyse quantitative nécessitant un temps d'acquisition conséquent, cette option permet de conserver une bonne résolution en mode profil, particulièrement aux interfaces de différentes couches (la durée d'acquisition s'allonge si la dérive persiste, le temps de corriger la dérive).

X.3 Détermination théorique de la Résolution spatiale

Elle peut se définir comme la plus petite distance entre deux volumes sondés par le faisceau électronique dans l'échantillon, et pour laquelle, deux analyses indépendantes peuvent être obtenues. Elle est directement corrélée à l'élargissement du faisceau b dans le volume de l'échantillon. En effet, les signaux collectés en EDX proviennent de la zone irradiée par le faisceau. En supposant une taille de sonde focalisée à la surface de 1 nm de diamètre, l'élargissement théorique b du faisceau dans l'échantillon est décrit comme suit (**Figure II-17**) :



$$b = 8 \cdot 10^{-12} \frac{Z}{E_0} N v^{1/2} t^{3/2} \qquad b = 6,25 \cdot 10^5 \frac{Z}{E_0} \left(\frac{\rho}{A}\right)^{1/2} t^{3/2}$$

Figure II-17 : Représentation schématique de l'élargissement du faisceau électronique b dans un échantillon d'épaisseur t . Cet élargissement b pouvant être calculé théoriquement par ces deux relations ²⁶⁻²⁷.

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

Où Z numéro atomique (14 pour le silicium), N_v le nombre d'atomes par unité de volume ($5 \cdot 10^{28}$ atomes/ m^3 pour le silicium), t l'épaisseur de la lame (en nm), E_0 l'énergie initiale des électrons (ici 200 keV).

Avec ρ la densité (2.33 g.cm^{-3} pour le silicium) et A masse molaire (28 g.mol^{-1} pour le silicium).

Pour chacune des relations, les résultats de l'élargissement sont très similaires ce qui confirme que ce sont deux bons moyens d'approximation. Les résultats sont résumés dans le **Tableau II-2**.

	Elargissement à 200 keV (en nm)	Elargissement à 120 keV (en nm)
t = 50 nm	1.4	2.3
t = 100 nm	4	6.6
t = 150 nm	7.3	12.2
t = 200 nm	11.3	18

Tableau II-2 : Evaluation de l'élargissement du faisceau électronique à 200 keV, puis à 120keV dans un échantillon de silicium d'épaisseur 50 nm, 100 nm, 150 nm et 200 nm.

Ces estimations permettent d'obtenir une idée de l'étalement (théorique) du faisceau électronique dans le silicium. Cet étalement de la sonde reste de l'ordre du nanomètre dans l'échantillon (pour une taille de sonde initiale de 1 nm), donc les analyses EDX menés lors de ce travail sur des couches nanométriques restent cohérentes.

Cependant, les structures à analyser ne sont pas homogènes. En effet, les couches réactives que nous nous proposons de caractériser sont constituées de plusieurs éléments, à l'interface avec plusieurs couches de compositions et de structures différentes. Ce qui complexifie à la fois les conditions d'étalement du faisceau dans ces couches, mais aussi les quantifications.

X.4 Détermination expérimentale de la résolution spatiale, Méthodologie

Afin de déterminer la résolution maximale des analyses STEM EDX en mode profil ainsi que la véracité des résultats quantitatifs, des travaux de calibration de la méthode ont été réalisés sur des échantillons standards de composition connue (**Figure II-18**) : Le premier est constitué de 100 nm d'oxyde de silicium, SiO_2 (oxyde thermique) stœchiométrique déposé sur substrat silicium. Le second de 100 nm de nitrure de silicium, Si_3N_4 , sur substrat silicium. Le faisceau électronique balaye l'interface SiO_2/Si . En chaque point, un spectre en énergie est reconstruit permettant d'obtenir un profil de concentration le long de cette interface. De même pour le $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$.

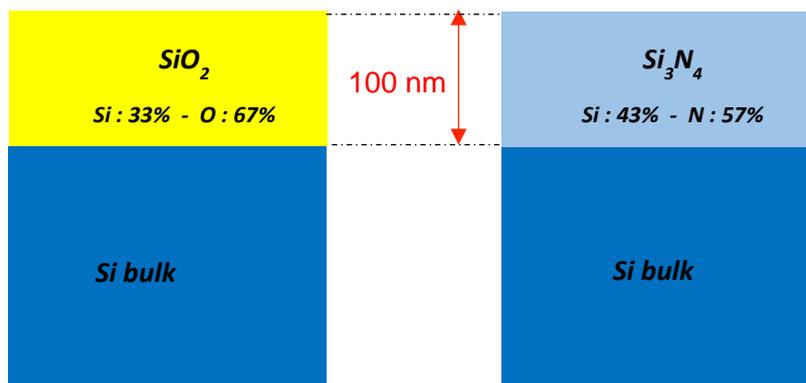


Figure II- 18 : Représentation schématique des échantillons standards de SiO_2 (à gauche) et Si_3N_4 (à droite) stœchiométriques

Pour chaque standard, 3 préparations de lames sont réalisées au FIB SEM : lame épaisse (~200 nm d'épaisseur), lame medium (~100 nm) et lame fine (~50 nm). Pour chaque lame, des durées d'acquisition différentes sont réalisées, de 60 s (soit 20 balayages) à 480 s (160 balayages). Le but étant de déterminer l'impact de l'épaisseur de la lame sur la résolution et sur la quantification, et d'étudier les dégâts d'irradiation éventuels du faisceau sur l'échantillon. La résolution R à l'interface des deux matériaux est déterminé comme présenté **Figure II-19**.

Un balayage est constitué de 500 points de mesure par ligne de profil. Le temps de pause par pixel est fixé à 5 ms. La fonction *Autolock* du logiciel Aztec est activée (la dérive mécanique de l'échantillon est corrigée à la fin de chaque scan). La durée de chaque balayage est d'environ 3 s.

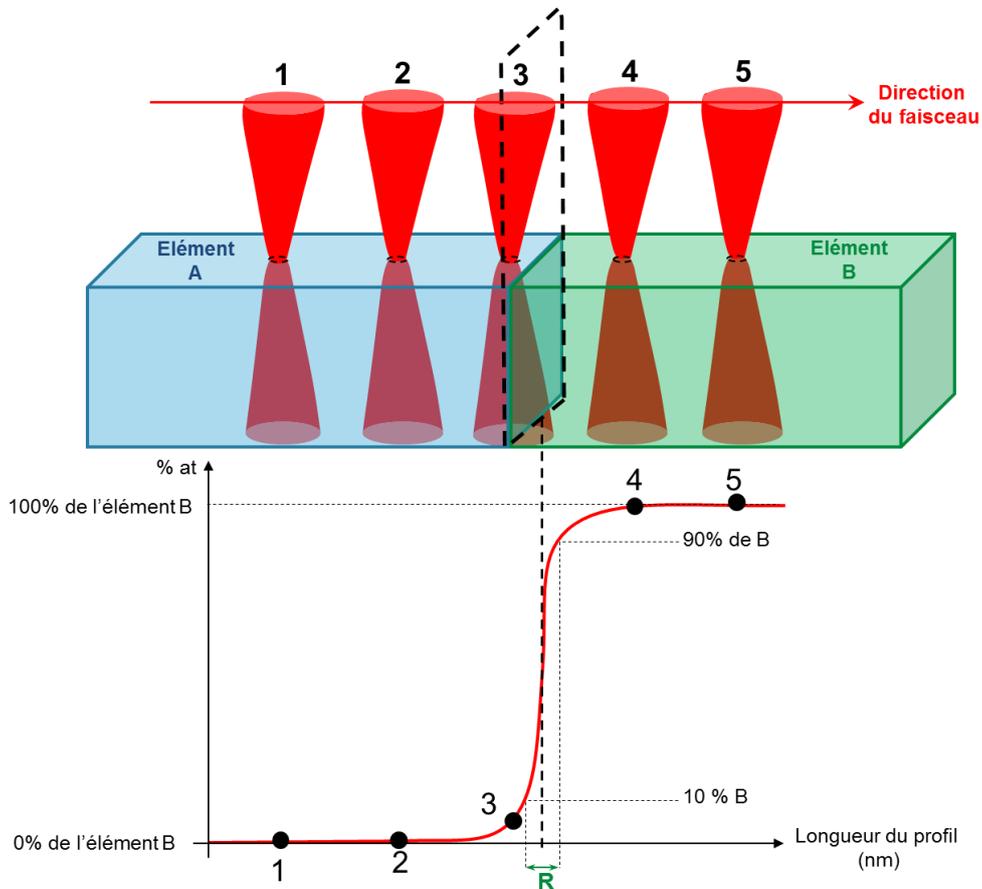


Figure II- 19 : Détermination expérimentale de la résolution maximale R des profils STEM EDX

Il est plus simple de déterminer expérimentalement R en se basant entre les valeurs de 10 à 90% (ce qui représente 50 % des électrons de la sonde ou largeur à mi-hauteur) plutôt qu'entre 2% et 98% en raison d'un bruit non négligeable pour les faibles durées d'acquisition.

X.4.1 Détermination de la résolution spatiale sur échantillon standard SiO_2/Si

Les profils STEM EDX à l'interface SiO_2/Si réalisés sur une lame mince et épaisse sont présentés **Tableau II-3**. Cette comparaison nous permet d'observer l'influence de l'épaisseur de la lame à la fois sur la précision de la quantification mais aussi sur la résolution à l'interface. La stœchiométrie théorique au sein de la couche SiO_2 donne Si : 33 % et O : 67 %.

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

La première remarque que nous pouvons faire au vu de ces résultats est que les profils sont bien plus bruités sur la lame fine que sur la lame épaisse, particulièrement pour des durées d'acquisition courtes. Cela est normal puisque plus la lame est fine, moins il y a d'interactions électrons-matière susceptibles de générer des réactions d'ionisation. Les électrons du faisceau traversent la lame mince sans interagir si la lame est trop mince. Ce qui explique le manque de signal et donc un rapport signal sur bruit important pour une lame très mince. En revanche, dans le cas de la lame épaisse, même une durée d'acquisition courte permet d'obtenir un profil peu bruité et exploitable. Ainsi, il n'est pas utile d'acquérir pendant des durées longues pour avoir un nombre de coups suffisant.

Concernant la stoechiométrie dans la couche de SiO_2 , on remarque que le silicium (en vert) est légèrement surrestimé pour la lame épaisse puisqu'il est estimé autour des 40 % au lieu des 33% attendu (pour toutes les durées d'acquisition). L'oxygène est donc sous-estimé ici, de l'ordre de 60 % au lieu des 67 % théorique. Cette légère surreévaluation du silicium peut être dû à la forte présence de silicium du substrat (phénomène bien connu). On remarque aussi que le niveau d'oxygène dans le substrat silicium reste très faible pour les deux préparations de lames (même si bruité pour la lame fine), ce qui confirme que l'oxydation des flancs de la lame préparée au FIB SEM lors du transfert jusqu'au TEM est quasi nulle.

Pour la stoechiométrie dans le SiO_2 dans le cas de la lame fine, il est difficile de conclure en raison du bruit très important pour les faibles durées d'acquisition. Sur les profils acquis durant 240 s et 480s, (plus exploitable) la stoechiométrie est autour de 30% / 70%, ce qui est plus proche de la composition théorique.

Enfin, un élargissement à l'interface SiO_2/Si est clairement visible à partir de 120 s d'acquisition dans le cas de la lame mince. Ce phénomène n'est pas observé pour la lame épaisse. Il s'ensuit une dégradation catastrophique de la résolution spatiale de nos analyses à l'interface SiO_2/Si . Les clichés STEM pris après acquisition présentés en **Figure II-20** nous permettent de visualiser la cause principale de cette dégradation de résolution. En effet, nous pouvons voir que dès 60 s d'acquisition, la couche de SiO_2 très fine commence à subir des dégâts d'irradiation. On note une diminution de la hauteur de la couche de SiO_2 (initialement 100 nm), qui met en évidence une perte de masse. Ensuite, plus la durée d'acquisition du profil augmente, plus cette perte de masse est importante, ce qui modifie considérablement la morphologie de la couche sondée (déformation de la lame à l'endroit du profil ce qui entraîne une dérive des lignes de profil).

On peut penser que la pulvérisation des atomes de silicium dans la couche endommagée explique pourquoi la concentration de silicium dans le SiO_2 de la lame fine est si faible.

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

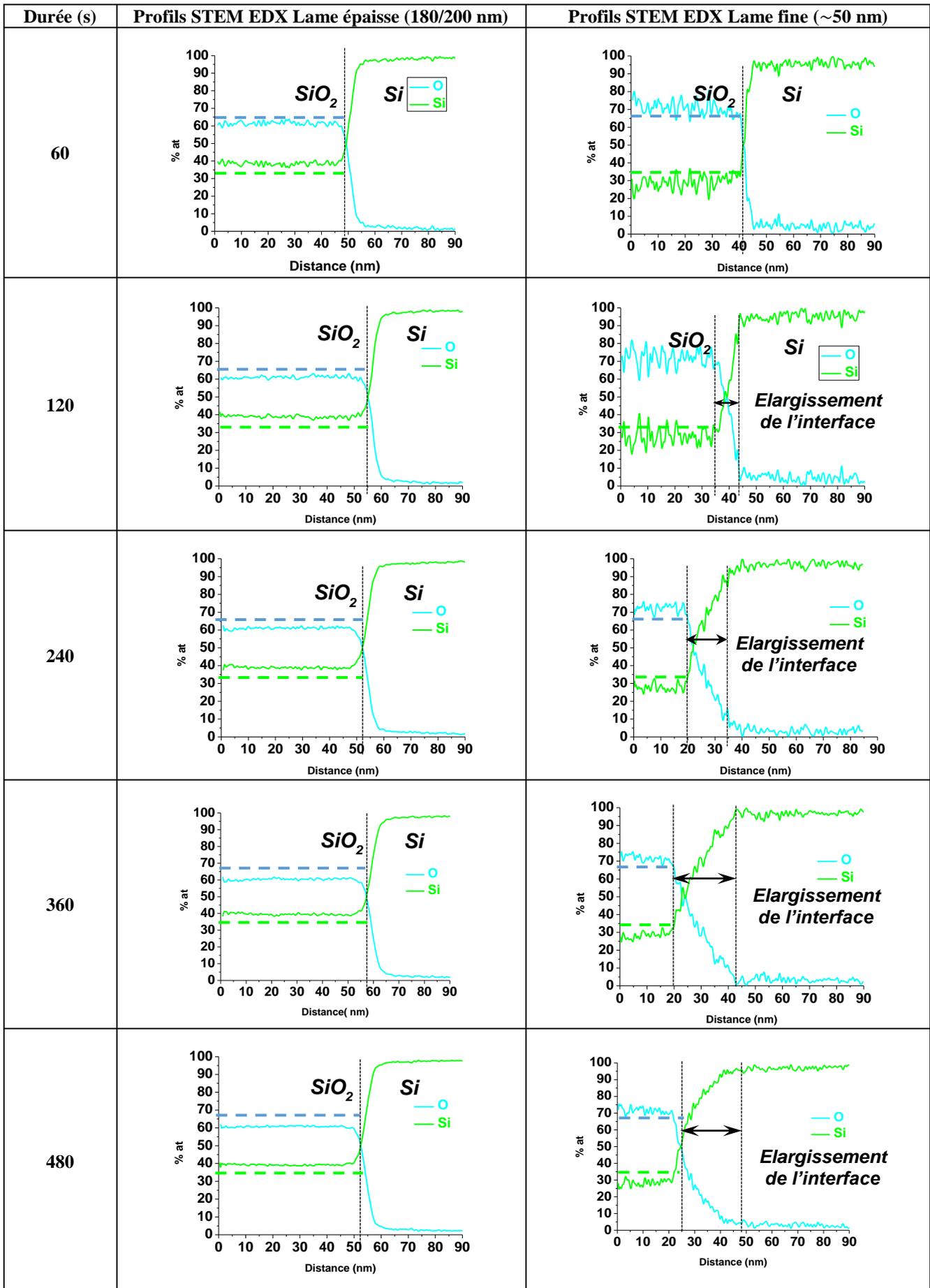


Tableau II- 3 : Comparaison des profils STEM EDX réalisés sur échantillon standard SiO₂/Si entre une lame épaisse (à gauche) et une lame fine (à droite) pour différentes durées d'acquisition (60s, 120s, 240s, 360s et 480s) - La stoechiométrie théorique est indiquée par les pointillés bleu (clair) pour l'oxygène et vert pour le silicium

Enfin, si nous nous focalisons sur la résolution à l'interface des couches SiO₂/Si, nous remarquons que dans le cas de la lame épaisse, en raison d'un signal important émis, la durée d'acquisition n'a pas d'importance sur la résolution. Cette dernière est de l'ordre de 7 nm. Or, nous avons vu précédemment que l'étalement du faisceau dans le silicium dans une lame de 150-200 nm est de 7-11nm (à 200 kV). La résolution spatiale obtenue dans nos expériences est en totale cohérence avec ces valeurs théoriques. Nous ne pouvons donc pas obtenir une meilleure résolution pour cette épaisseur de lame (180-200 nm ici). Nous pensons qu'avec une épaisseur de lame la plus faible possible nous obtiendrons une meilleure résolution. Mais la couche de SiO₂ s'est révélée trop fragile sous le faisceau électronique (*Figure II-20*).

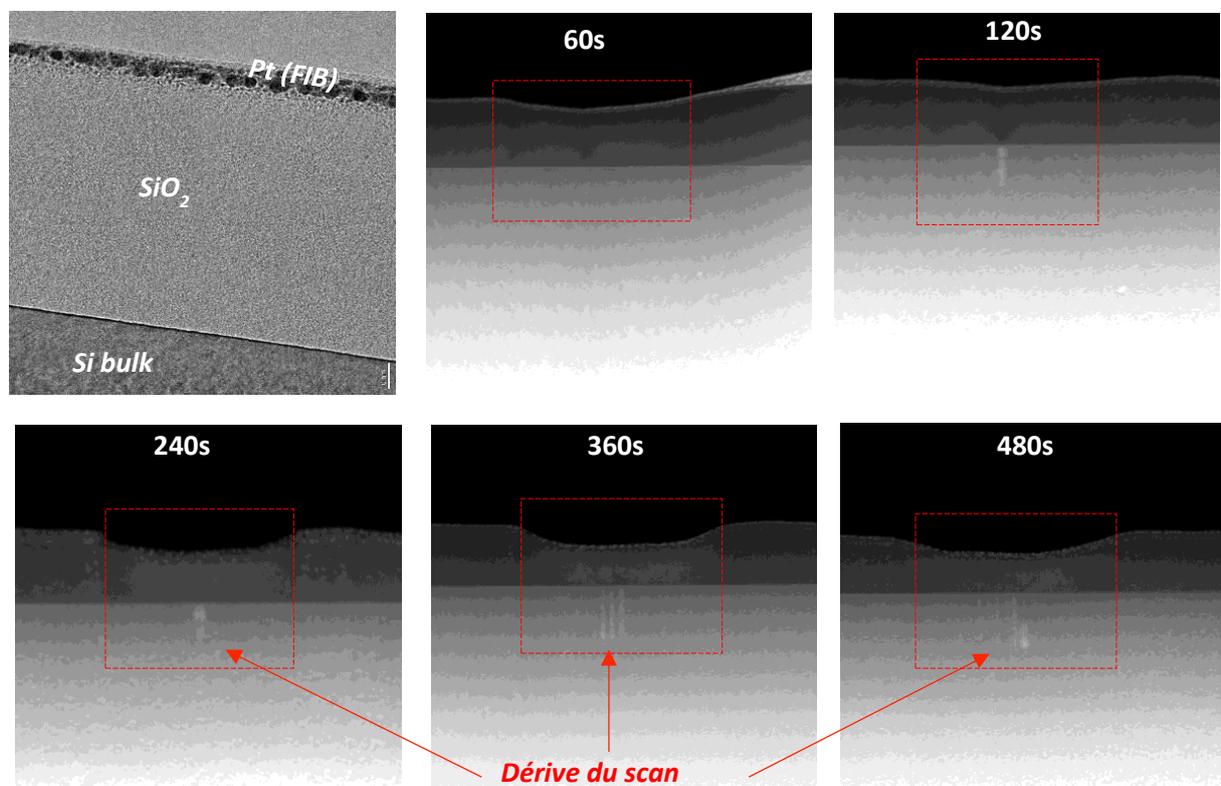


Figure II-20 : Image TEM (haut à gauche) de la lame fine (vue en coupe de l'empilement Si bulk / SiO₂ / Pt(FIB)) - Images STEM de la même lame après 60s, 120s, 240s, 360s et 480s d'acquisition en mode profil. La zone en pointillé rouge délimite la surface exposée au faisceau durant l'acquisition

Nous pouvons donc conclure que les résolutions spatiales des analyses STEM EDX sont très dépendantes de l'épaisseur de la lame. Dans le cas d'une lame épaisse, nous ne pouvons pas obtenir de résolution inférieure à 7-8 nm en raison notamment de l'étalement du faisceau dans l'échantillon. Une trop faible épaisseur ne permet pas non plus d'obtenir une meilleure résolution (dans le cas d'un matériau fragile). D'un point de vue stoechiométrique, on remarque que le silicium est surévalué pour une lame épaisse par rapport à l'oxygène, mais que les quantifications de la lame mince sont plus proches de la stoechiométrie théorique. On peut en déduire que les raies émises par les atomes

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

d'oxygène (de faible énergie, à 524.9eV) au cœur de la lame épaisse sont légèrement absorbées dans le matériau par les atomes de silicium (émettant à 1739.98 eV) avant de pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. Ce phénomène ne se produisant pas sur la lame fine, on obtient une quantification plus proche de la réalité.

A la fois en terme de quantification et de résolution spatiale, nous constatons qu'il serait judicieux de préparer une épaisseur de lame intermédiaire, c'est-à-dire d'une centaine de nanomètres. De cette manière, la quantification pourrait être plus proche de la réalité tout en offrant la meilleure résolution à l'interface en minimisant les dégâts d'irradiation. L'expérience a été réalisée sur les mêmes standards pour une épaisseur de lame de 100 nm environ. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau II-4**.

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

Durée (s)	Profils STEM EDX Lamé Medium (~100 nm)
60	
120	
240	
360	
480	

Tableau II- 4 : Profils STEM EDX réalisés sur échantillon standard SiO₂/Si d'épaisseur 100nm (lame Medium) pour différentes durées d'acquisition (60s, 120s, 240s, 360s et 480s). La stoechiométrie théorique est indiquée par les pointillés bleu (clair) pour le l'oxygène et vert pour le silicium

Les profils présentés ci-dessus concernant la lame médium offrent en moyenne une résolution de 4 nm à l'interface (valeur toujours cohérente avec l'étalement du faisceau théorique calculé précédemment). Une durée d'acquisition de l'ordre de 360 s, voire plus, est cependant nécessaire pour obtenir un rapport signal/bruit convenable, mais aussi pour affiner précisément la quantification. La stoechiométrie obtenue est très proche de celle attendue théoriquement dans la couche de SiO₂ (particulièrement pour 480 s d'acquisition). Les résultats quantitatifs sont donnés avec une erreur relative inférieure à 3% dans le meilleur des cas.

Nous pouvons donc conclure qu'une lame de 100 nm est en effet un choix judicieux pour des analyses STEM EDX. Ce choix de préparation offre les meilleurs résultats en terme de résolution et de quantification.

X.4.2 Détermination de la résolution spatiale sur échantillon standard

Si₃N₄/Si

Les profils STEM EDX à l'interface Si₃N₄/Si sont présentés **Tableau II-5**. La stoechiométrie théorique au sein de la couche Si₃N₄ donne Si : 43 % et N : 57 %. Nous avons choisi de ne montrer que les profils réalisés sur la lame médium d'épaisseur 100 nm.

En effet, pour la lame fine (50nm) et épaisse (180-200nm) les mêmes observations que précédemment sont valables ici :

- Les profils effectués sur la lame fine sont bien plus bruités que ceux effectués sur la lame épaisse, et qu'une analyse STEM EDX avec une durée d'acquisition courte n'est pas exploitable par manque de signal principalement.
- La stoechiométrie dans la couche de Si₃N₄ s'avère très proche dans le cas de la lame épaisse : Les pourcentages atomiques du silicium ainsi que du nitrure sont donnés avec une erreur relative comprise entre 1% et 3%. Une durée de seulement 60 s suffit ici pour obtenir un signal suffisant, mais une durée plus importante est nécessaire pour affiner une quantification plus précise. Le seul inconvénient de la lame épaisse est sa résolution à l'interface qui est au mieux de 6-7 nm.
- A la différence de la lame fine SiO₂, dans le cas de la lame fine Si₃N₄, nous n'observons pas de dégradation de la résolution spatiale de nos analyses à l'interface Si₃N₄ (même pour une durée de 480 s). La **Figure II-21** confirme que cette couche est bien plus résistante que l'oxyde SiO₂ précédent, nous n'observons pas de dégât majeur d'irradiation du faisceau électronique. La lame fine offre d'ailleurs les meilleures résolutions, de l'ordre de 4 nm, mais avec un bruit non négligeable même pour des durées d'acquisitions importantes. De plus, les quantifications s'éloignent des valeurs théoriques.

Les conditions optimales sont regroupées dans le **Tableau II-5** concernant la lame médium. La résolution à l'interface est de l'ordre 4 nm, ce qui représente la valeur minimale que nous pouvons obtenir pour cette épaisseur de lame. En revanche, le silicium est légèrement sous évalué dans le Si₃N₄ (< 40%) ce qui est surprenant ici puisque les résultats de la lame épaisse étaient très proches des valeurs théoriques. Le nitrure est évalué autour des 60% voir moins dans certains cas ce qui est relativement proche de la stoechiométrie initiale.

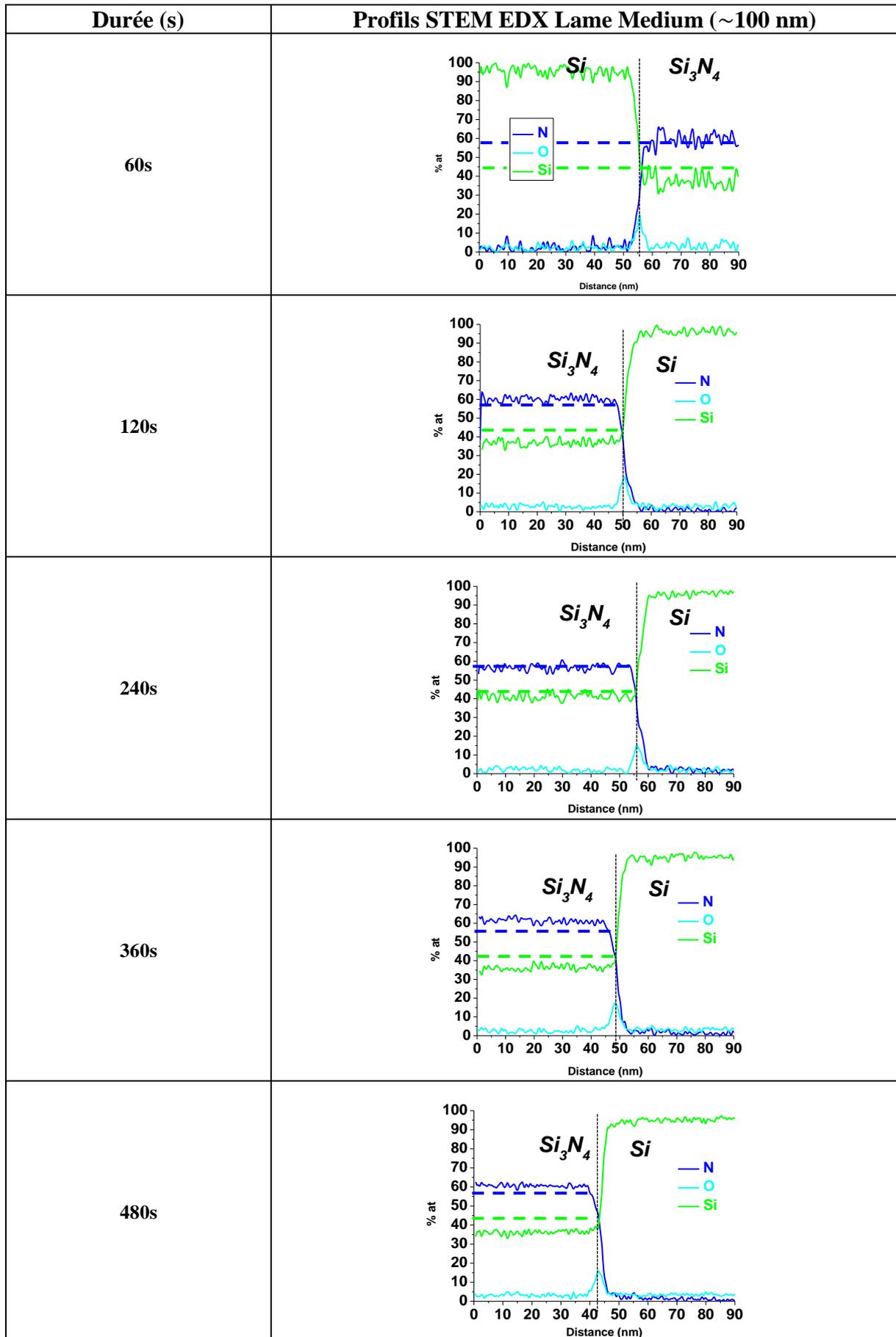


Tableau II- 5 : Profils STEM EDX réalisés sur échantillon standard $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ d'épaisseur 100nm (lame Medium) pour différentes durées d'acquisition (60s, 120s, 240s, 360s et 480s) – La stoechiométrie théorique est indiquée par les pointillés bleu (foncé) pour le nitruure et vert pour le silicium. Le profil à 60s est inversé !

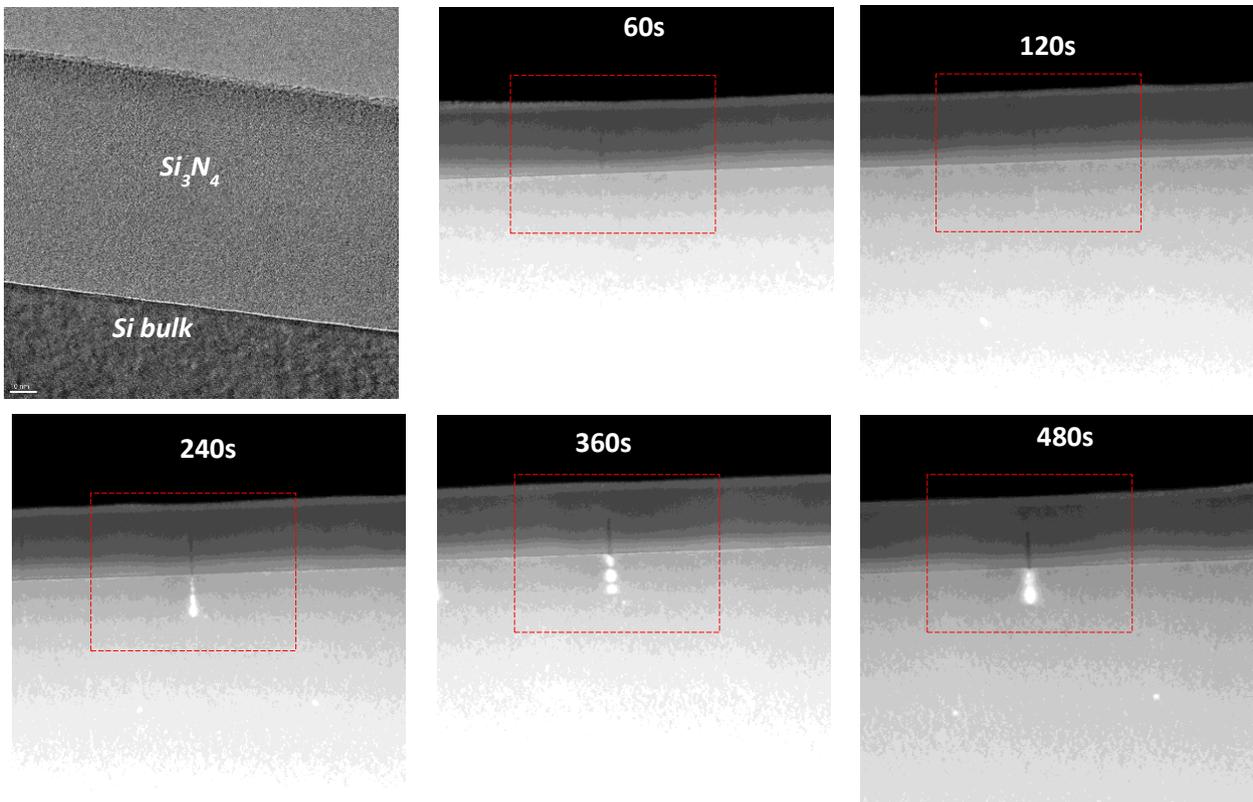


Figure II-21 : Image TEM (haut à gauche) de la lame fine (vue en coupe de l'empilement $\text{Si bulk}/\text{Si}_3\text{N}_4$) et images STEM de la même lame après 60s, 120s, 240s, 360s et 480s d'acquisition en mode profil. La zone en pointillé rouge délimite la surface exposée au faisceau durant l'acquisition

En conclusion des tests d'étalonnage de la technique :

- Nous pouvons avoir une grande confiance dans les résultats quantitatifs donnés par les profils STEM EDX car ils sont en accord avec les valeurs théoriques. Même si un pourcentage d'erreur subsiste.
- Les lames *Medium* ont offert les meilleurs résultats en terme de résolution et de quantification. A l'avenir, toutes les lames préparées pour des analyses EDX auront une épaisseur de 100 nm pour conserver un signal suffisant mais aussi pour minimiser les dégâts du faisceau électronique observés sur une lame très mince.
- Cette résolution nanométrique nous permettra donc d'analyser des couches de même ordre de grandeur, ce qui est l'objectif de cette thèse.
- En raison d'un manque de coups (un seul détecteur dans la colonne du TEM) par analyse, nous sommes contraints d'acquérir sur des durées de près de 8 minutes, ce qui s'avère fatal pour des matériaux fragiles (SiO_2 ici). Nous allons voir plus tard au **Chapitre V** que les couches fragiles comme les couches de passivation sont particulièrement vulnérables à ces dégâts d'irradiation.

Bibliographie du chapitre II

¹ ***www.eaglabs.fr***

² ***www.nanolabtechnologies.com***

³ ***P. Hartel, H. Rose, C. Dinges***

“Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM”, *Ultramicroscopy* 63(2) (1996) 93-114

⁴ ***D.B. Williams, C.B Carter***

“Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science, Second Edition”, Springer New York (2009), Chap 4 pp. 53-71

⁵ ***D.B. Williams, C.B Carter***

“Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science, Second Edition”, Springer New York NY (2009) , Chap 35 pp. 639-662

⁶ ***R. Castaing***

“Application des Sondes Electroniques à une Méthode d’Analyse Ponctuelle Chimique et Cristallographique”, Thèse Université de Paris (1951)

⁷ ***G. Cliff, G.W. Lorimer***

“The quantitative analysis of thin specimens”, *Journal of Microscopy*, Vol. 103, Pt 2 (1975), pp, 203-207

⁸ ***G. Cliff, G.W. Lorimer***

“Quantitative analysis of thin foils using EMMA-4 the ratio technique”, *Proc. Fifth Eur. Congr. Electron Microsc. Manchester*, 140, Institute of Physics, London (1972)

⁹ ***J.I Goldstein, D.B Williams, G.Cliff***

“Principles of Analytical Electron Microscopy”, Springer US (1986) Chap. 5 pp. 155-217

¹⁰ ***M. Watanabe and D.B. Williams***

“The new form of the ζ -factor method for quantitative microanalysis in AEM-XEDS and its evaluation”, *Microscopy Microanalysis, Suppl.2* pp. 88-89 (1999)

¹¹ ***M. Watanabe, D.B. Williams***

“The quantitative analysis of thin specimens: a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new ζ -factor methods”, *Journal of Microscopy*, Vol. 221, Pt 2 (2006) pp. 89–109

¹² ***L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie***

“Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice” (2005)

¹³ ***T. Ishitani, H. Tsuboi, T. Yaguchi, H. Koike***

“Transmission Electron Microscope Sample Preparation Using a Focused Ion Beam”, *Electron Microsc* 43: 322-326 (1994)

¹⁴ ***B.I. Prenitzer, C.A. Urbanik-Shannon, L.A. Giannuzzi, S.R. Brown, R.B. Irwin, T.L. Shofner, F.A. Stevie***

“The Correlation between Ion Beam/Material Interactions and Practical FIB Specimen Preparation”, *Microsc. Microanal.* 9, 216–236 (2003)

Chapitre II : Analyse chimique en microscopie électronique en transmission : STEM EDX

¹⁵ **N. I. Kato**

“Reducing focused ion beam damage to transmission electron microscopy samples” *Journal of Electron Microscopy* 53(5): 451–458 (2004)

¹⁶ **J. J. Loferski, P. Rappaport**

“Radiation Damage in Ge and Si Detected by Carrier Lifetime Changes: Damage Thresholds, *Phys. Rev.* Vol 111, N. 2 (1958)

¹⁷ **R.F. Egerton**

“Mechanisms of radiation damage in beam-sensitive specimens, for TEM accelerating voltages between 10 and 300 kV”, *Microscopy Research and Technique*, 75:1550–1556 (2012)

¹⁸ **R.F. Egerton, R. McLeod, F. Wang, M.Malac**

“Basic questions related to electron-induced sputtering in the TEM”, *Ultramicroscopy* 110 (2010) 991–997

¹⁹ **L.W. Hobbs**

“Radiation effects in analysis by TEM.” In: Hren, J.J., Goldstein, J.I., Joy, D.C. (Eds.), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, pp. 399–445.

²⁰ **R.F. Egerton, P.A. Crozier and P. Rice**

“Electron energy-loss spectroscopy and chemical change”, *Ultramicroscopy* 23 (1987) 305-312

²¹ **R.F. Egerton, P. Li, M. Malac**

“Radiation damage in the TEM and SEM”, *Micron* 35 (2004) 399–409

²² **J. Cazaux**

“Correlations between ionization radiation effects in transmission electron damage and microscopy”, *Ultramicroscopy* 60 (1995) 411-425

²³ **N. Jiang, J. Silcox**

“Electron irradiation induced phase decomposition in alkaline earth multi-component oxide glass”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, No. 5 (2002)

²⁴ **J.J. Hren**

“Specimen contamination in analytical electron microscopy : Sources and solutions”, *Ultramicroscopy* 3 (1979) 375-380

²⁵ **S.Hettler, M. Dries, P. Hermann, M.Obermair, D.Gerthsen, M.Malac**

“Carbon contamination in scanning transmission electron microscopy and its impact on phase plate applications”, *Micron* (2017)

²⁶ **D.B. Williams, C.B Carter**

“Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science, Second Edition”, Springer New York NY (2009) , Chap 36 pp. 665

²⁷ **J.I Goldstein, D.B Williams**

“X-Ray analysis in the TEM STEM”, *Scanning Electron Microscopy* (1977) Vol.1

Chapitre III

Dispositif Expérimental

Chapitre III : Dispositif expérimental

Pour réussir à réaliser une caractérisation physico chimique quasi-in situ de nos motifs gravés par plasma, notre technique nécessite l'utilisation de différents équipements. Pour mener à bien cette étude nous devons successivement passer du réacteur de gravure 300 mm, au bâti de pulvérisation métallique via le transfert sous vide Adixen. Puis, après une minutieuse phase de préparation d'échantillon, celui-ci est amené sous forme de lame mince jusqu'au microscope électronique en transmission (**Figure III-1**). Ces différents équipements sont présentés dans ce chapitre.

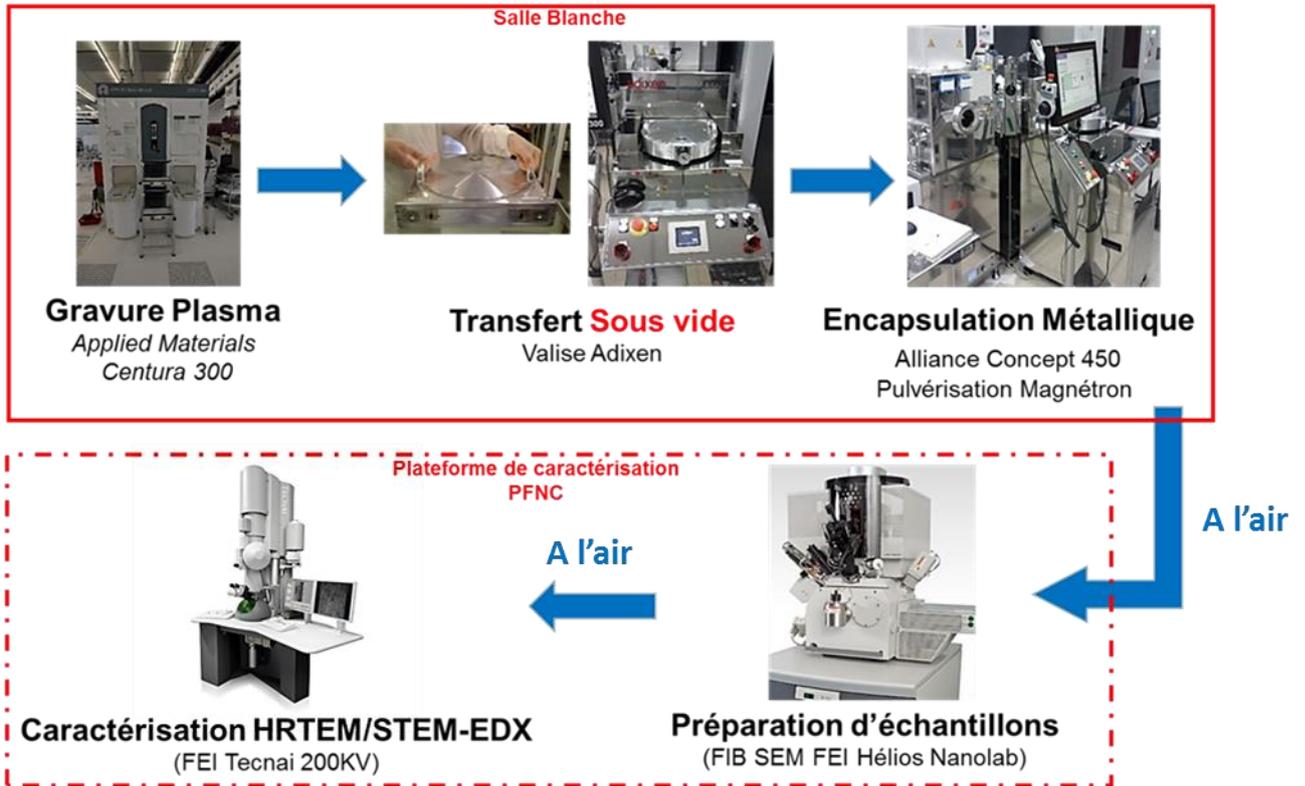


Figure III-1 : Equipements utilisés dans le cadre de cette étude de thèse

I Bâti de gravure *Applied Materials* 300 mm

I.1 Description générale

Le bâti de gravure *Centura 300* (**Figure III-2**) commercialisé par la société *Applied Materials* est composé de deux postes de chargements pouvant chacun accueillir un lot de 25 substrats. Ces derniers sont ensuite transférés dans une chambre de distribution (sous vide) grâce à un robot manipulateur qui distribue les substrats du poste de chargement jusqu'aux réacteurs de gravure. Le bâti comprend deux chambres (ou réacteurs) principales : Une chambre ICP (pour *Inductively Coupled Plasma*) utilisé tout au long de cette thèse et une chambre CCP (pour *Capacitive Coupled Plasma*). Cette dernière ne sera pas décrite ici. Des pompes primaires et turbo moléculaires assurent le maintien du vide nécessaire au fonctionnement de l'équipement.

Chapitre III : Dispositif expérimental

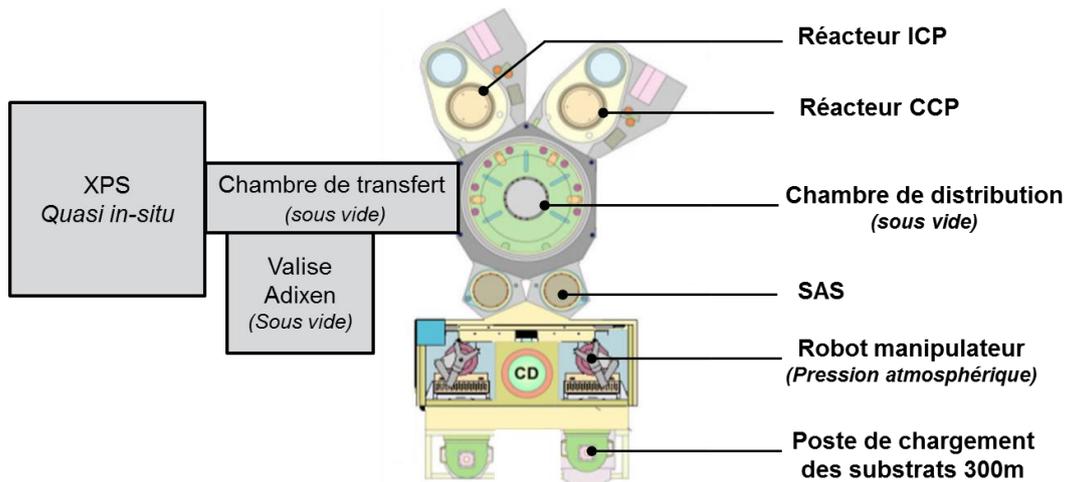


Figure III-2 : Schéma du Bâti de gravure Centura 300 d'Applied Materials

I.2 Description de l'enceinte ICP

La chambre ICP est de forme cylindrique avec un diamètre et une hauteur d'environ 50 cm et 20 cm respectivement. Elle accueille des substrats de 300 mm de diamètre. Les parois isolantes (à l'intérieur du réacteur) sont constituées d'alumine (Al_2O_3) et le porte substrat est équipé d'un système de clamping électrostatique. Un flux d'hélium balaye le substrat en face arrière et assure le bon transfert thermique entre le porte substrat et le substrat silicium. Ainsi, la température des substrats est contrôlée autour d'une valeur consigne (65°C dans notre cas). Différents outils de caractérisation permettant le diagnostic plasma sont aussi installés sur le réacteur : Sonde de flux d'ions, analyseur d'énergie des ions (sonde RFEA), spectromètre d'absorption VUV, spectromètre de masse et un ellipsomètre pour les mesures d'épaisseurs in-situ. Ils ne seront pas décrits dans ce chapitre.

I.3 Principe de fonctionnement d'un réacteur ICP

Dans un réacteur utilisant une source à couplage inductif (ICP), la puissance source P_{rf} est générée par la circulation d'un courant électrique, I_{rf} dans une bobine concentrique située sur le toit du réacteur. Le courant variable traversant la bobine induit un champ magnétique B à l'intérieur de l'enceinte. Les oscillations de ce champ axial vont induire un champ électrique oscillant E_{rf} azimutale au sein du plasma : c'est ce dernier qui permet d'accélérer les électrons et de maintenir le plasma. La décharge inductive est donc initiée et entretenue à basse pression, typiquement de 1 à 100 mTorr (ou de 1.10^{-3} mbar à 1.10^{-1} mbar) grâce aux champs électriques externes radiofréquences, dont l'intensité contrôle le flux d'ions créé dans le réacteur (densité ionique). En effet, la puissance source rf est majoritairement absorbée par les électrons en raison de leur faible inertie en comparaison des ions (la puissance absorbée par les ions reste faible car les gaines entourant les parois du réacteur sont à basse tension, typiquement 15 V). Son principe de fonctionnement est illustré **Figure III-3**.

Un second générateur rf à 13.56 MHz permet de transmettre la puissance dite « de bias », P_{bias} , aux ions du plasma directement via le porte substrat. Ce système permet de contrôler l'énergie avec laquelle les ions produits dans le plasma bombardent notre substrat (phénomène d'auto polarisation du substrat via un couplage capacitif de puissance rf sur le porte substrat).

Ainsi, dans une décharge à couplage inductif, le flux ionique varie linéairement avec la puissance absorbée par les électrons (puissance source). Ces ions bombardent les parois du réacteur avec une

Chapitre III : Dispositif expérimental

énergie d'environ 15 eV minimum. Au niveau du substrat, cette énergie peut être augmentée grâce au second générateur, dit « de bias ».

L'utilisation de deux générateurs permet donc de contrôler indépendamment le flux et l'énergie des ions (ce qui n'était pas le cas pour les réacteurs capacitifs). Une relation simplifiée permet de lier la puissance bias, P_{bias} , l'énergie des ions, eV_{bias} , et le courant d'ions, I_{ion} :

$$P_{\text{bias}} = V_{\text{bias}} \cdot I_{\text{ion}} \sim V_{\text{bias}} \cdot A \cdot e \cdot \phi_{\text{ion}}$$

Où A est la surface du substrat. Cette relation simplifiée illustre bien ce qui a été dit précédemment, à savoir qu'à flux ionique ϕ_{ion} constant (strictement déterminé par la puissance source), il est possible de faire varier l'énergie des ions, ici V_{bias} uniquement en jouant sur le paramètre P_{bias} , (qui est la puissance rf fournie par le second générateur). On parle aussi de réacteur DPS (pour *Decoupled Plasma Source*). La puissance source sera notée W_s et la puissance bias W_b dans la suite de cette thèse.

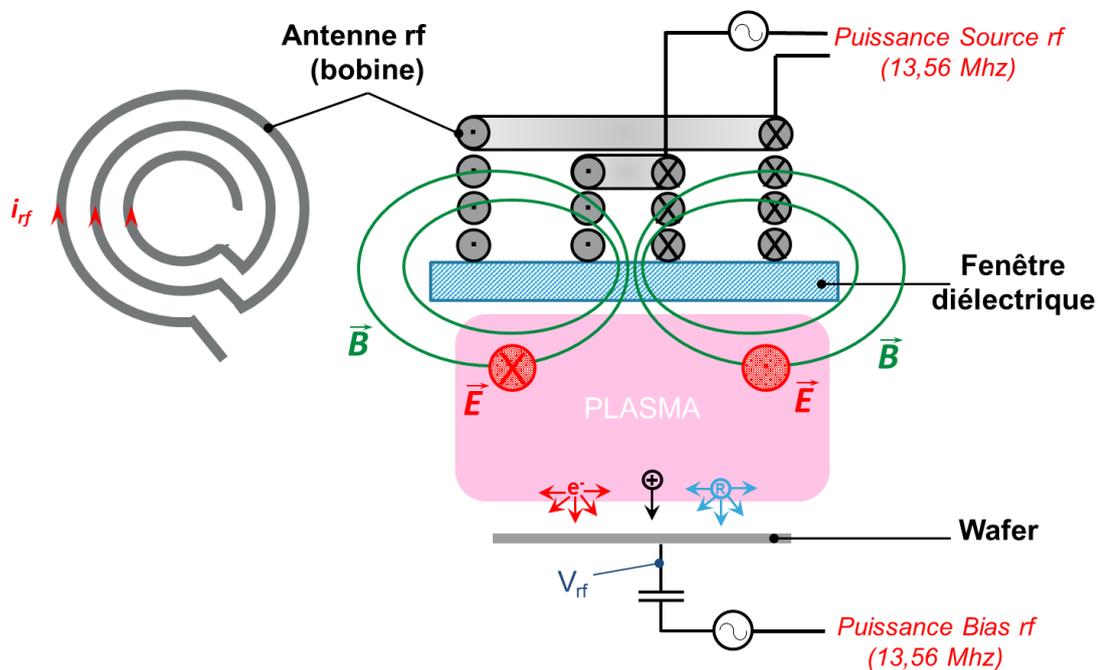


Figure III-3 : Principe de fonctionnement d'un réacteur de gravure à couplage inductif

Le réacteur est rattachée via une chambre de transfert sous vide à un bâti de caractérisation XPS permettant des mesures quasi in-situ. Le vide étant maintenu de la chambre de gravure à la chambre XPS autour de 10^{-7} mTorr. De plus, le réacteur est équipé d'une plateforme de transfert rendant possible le transfert sous vide d'échantillons du bâti de gravure vers d'autres équipements grâce à une valise Adixen (**Figure III-4**).

Le vide à l'intérieur de cette valise hermétique est maintenu autour de $1 \cdot 10^{-5}$ à $3 \cdot 10^{-5}$ mTorr permettant d'enchaîner plusieurs traitements sur différents équipements en salle blanche (nettoyage, gravure, dépôt, etc.) en évitant toute contamination carbonée et surtout toute oxydation des surfaces même après plusieurs heures de stockage dans la valise Adixen ¹⁻².

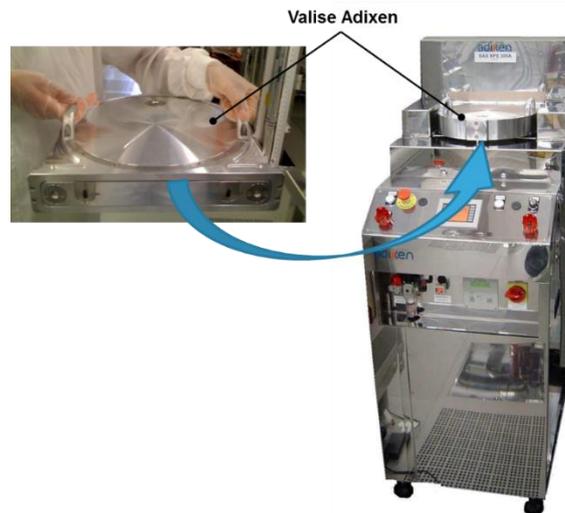


Figure III-4 : SAS de chargement/déchargement et valise Adixen

Ce dispositif nous permet par exemple de passer notre échantillon directement de la chambre de gravure au bâti de pulvérisation métallique.

II Bâti de pulvérisation cathodique ALLIANCE CONCEPT AC 450

II.1 Description générale

Le bâti de dépôt par pulvérisation cathodique assisté par magnétron utilisé lors de cette thèse est commercialisé par Alliance Concept (**Figure III-5**). Il permet de déposer différents matériaux sous forme de couches minces. Les métaux utilisés au cours de ces travaux de thèse sont le titane (Ti), l'aluminium (Al), le platine (Pt), le chrome (Cr), l'alliage TiAl (50%-50%) ainsi que du TiN.

Le métalliseur PVD (pour *Physical Vapour Deposition*) se situe à quelques mètres du réacteur de gravure. Il est accolé à un autre bâti de mesure XPS qui permet des caractérisations in-situ sur les dépôts. Les substrats sont introduits grâce à une interface Adixen qui permet de charger un échantillon à pression atmosphérique, ou déjà sous vide (provenant d'un autre équipement dans la valise Adixen). Ce système nous permet de transférer nos échantillons gravés depuis le bâti de gravure 300 mm, sans remise à l'air. Le SAS de chargement est muni de son propre système de pompage. Un robot manipulateur assure le transfert des substrats depuis la valise Adixen jusqu'à l'enceinte de dépôt via une chambre de transfert située entre le bâti XPS et le bâti de dépôt. Ce dispositif permet le chargement d'échantillons sans perturber le vide de l'enceinte principale.

L'enceinte de dépôt assisté par magnétron est alimentée en argon et en azote. La ligne azote ayant été installée au cours de la thèse pour la réalisation de dépôts TiN, AlN ou encore TiAlN dans l'espoir d'augmenter les propriétés barrière des dépôts.

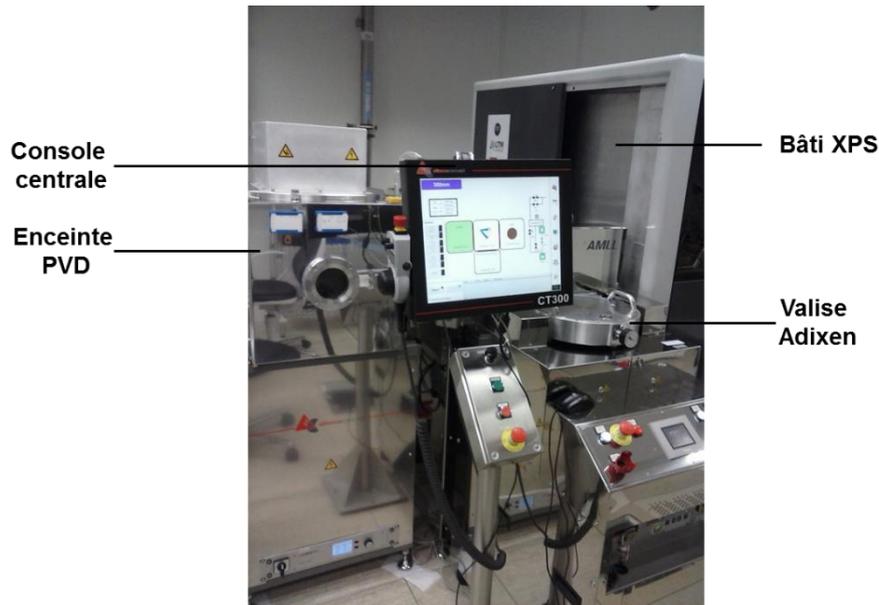


Figure III-5 : Bâti de dépôt métallique Alliance Concept AC 450

II.2 Enceinte de dépôt

L'enceinte de dépôt est de forme cubique de 60 cm de côté. L'enceinte peut s'ouvrir manuellement après retour à pression atmosphérique grâce à une porte rectangulaire équipée d'un hublot de 92 mm de diamètre et d'épaisseur 22mm qui nous permet de contrôler visuellement l'intérieur de l'enceinte lorsque le plasma est initié.

La pulvérisation se fait grâce à deux cathodes cylindriques montées sur la face supérieure du réacteur (l'une centrée, l'autre décalée). Chacune étant alimentée par le générateur de tension continue (ou DC pour *Direct Current*). Cette double disposition rend possible un revêtement de surface multicouches.

Les cathodes, de hauteurs réglables, sont équipées d'un cache individuel ajustable en hauteur. La distance entre ces deux éléments est de 1 cm environ. Ce cache est gardé en position fermé durant les étapes de pré pulvérisation, ce qui permet de retirer la fine couche d'oxyde formée en surface de la cible métallique, et d'homogénéiser le plasma pour préparer la phase de dépôt, tout en évitant aux particules pulvérisées d'atteindre le substrat. Plusieurs tests réalisés durant une phase de pré pulvérisation ont montré que le cache en position fermé n'avait pas d'impact significatif sur le substrat situé sous la cible.



Figure III-6 : Intérieur de l'enceinte de dépôt

II.2.1 Cibles Métalliques

Les cibles métalliques sont fixées magnétiquement sur ces cathodes. Elles se présentent sous forme de disques de 33 mm de diamètre (l'épaisseur varie d'un métal à l'autre). Ces cibles sont soit pures (Ti, Al, Pt, Cr) soit sous forme d'alliage (TiAl).

	Ti	TiAl	Pt	Cr	Al	TiN
Pureté (%)	99,99	99,95	99,95	99,95	99,999	99,9

Tableau III-1 : Pureté des différentes cibles métalliques utilisées lors de cette thèse

Une rondelle visée en face arrière (ou *keeper*) permet de fixer magnétiquement la cible à la cathode, ne nécessitant pas de clampage mécanique.

Pour certains métaux difficiles à usiner sans les détériorer (céramiques, oxydes), les cibles sont constituées d'une face avant (composée du métal à déposer, elle fait face au plasma) et d'une face arrière (généralement cuivrée, en contact magnétique avec la cathode). Il est primordial qu'un bon contact thermique et électrique puisse s'établir entre la face arrière et la cathode pour permettre un bon transfert de puissance au plasma.

Le cuivre de la face arrière est communément utilisé pour ses bonnes propriétés thermiques et électriques (on peut aussi utiliser de l'aluminium, de l'inox ou encore du molybdène si le coefficient d'expansion thermique du matériau à déposer n'est pas compatible avec celui du cuivre). Les deux faces de la cible sont liées entre elles grâce à un procédé thermique (brasure, soudure ou simple collage) qui peut être de type métallique pur ou à l'aide d'un élastomère (époxy mélangé à un métal, solution moins onéreuse)³⁻⁴.

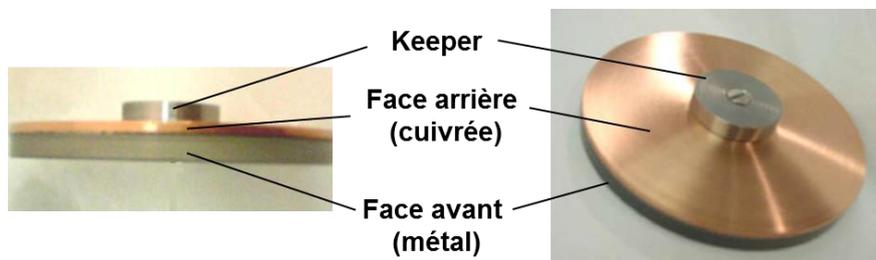


Figure III-7 : Cible magnétron métallique sur support cuivre

II.2.2 Porte substrat

Le porte substrat oscillant, positionné sur la face inférieure de l'enceinte, sous les cathodes, permet d'accueillir des substrats 200 et 300 mm. Bien qu'il ne soit pas équipé pour permettre les rotations, il est possible d'effectuer des dépôts en mode statique, en mode balayage, ou bien alterner ces deux modes: Le mode dynamique permet de réaliser des mouvements de tilt avec une amplitude maximale de $\pm 20^\circ$ d'inclinaison du substrat pendant le dépôt. Les vitesses de balayage sont données en unité arbitraire (rpm pour rotation par minutes).

Chapitre III : Dispositif expérimental

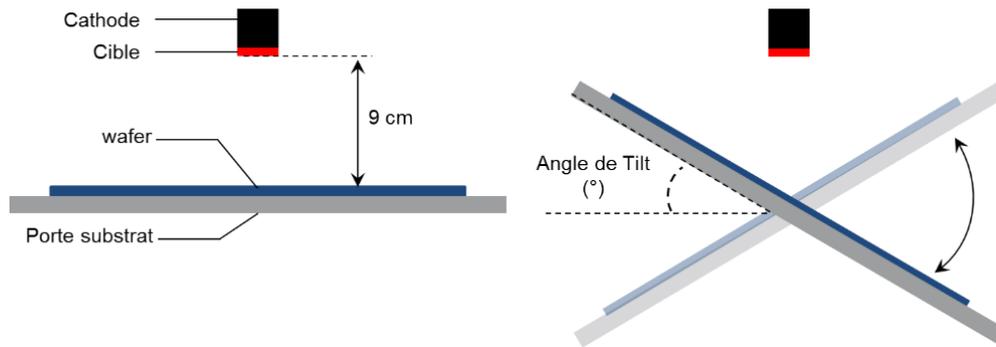


Figure III-8 : Porte échantillon en mode statique (à gauche) et en mode dynamique (à droite)

La distance cible-porte substrat est fixée à 9 cm puis sera diminuée à 7 cm au cours de la thèse : Une trop grande distance peut favoriser le dépôt de couches peu denses et perméables à l'oxygène. À l'inverse, une faible distance est favorable à la formation de dépôts denses.

Enfin, un circuit d'eau permet de refroidir les cibles ainsi que la pompe turbo moléculaire. L'enceinte est maintenue sous vide (10^{-7} mbar) grâce à un couplage pompe primaire et turbo moléculaire. Ce bâti permet de déposer à des faibles pressions de travail, typiquement de 1.10^{-3} mbar à 1.10^{-1} mbar.

II.3 Mécanisme de pulvérisation cathodique (système diode classique)

Le terme de pulvérisation vient de l'interaction entre les ions d'un plasma (chargés positivement) avec une surface polarisée négativement (ici cible métallique, ou cathode).

Ce phénomène a été initialement observé dans un système diode dans lequel un gaz (généralement de l'argon) est introduit entre deux électrodes se faisant face et soumises à une différence de potentiel (typiquement de 100 à 300 V). Un plasma est alors créé dans l'espace inter-électrode. Le gaz porteur utilisé dans l'enceinte est généralement de l'argon.

La décharge électrique créant le plasma peut être entretenue par une tension continue (procédé diode DC) ou alternative (procédé diode rf) ce qui permet de déposer des films par pulvérisation cathodique sur des substrats isolants ou conducteurs.

Les ions argon créés, sont accélérés en direction de la surface chargée négativement (cathode) en raison du champ électrique local de la gaine. Ils bombardent la cible et une grande partie leur énergie est dissipée dans le matériau, ce qui se traduit par un échauffement non négligeable de la cible. Lors de cet impact, plusieurs interactions ions-solide sont possibles (**Figure III-9**) :

La majeure partie des ions qui collisionnent la cible sont des ions de faible énergie (de quelques eV à quelques dizaines d'eV) et sont réfléchis à la surface de la cible sous forme de particules neutres.

Pour des énergies incidentes de l'ordre de la centaine ou plusieurs centaines d'eV, le bombardement des ions argon mettent en mouvement les atomes de la cible (cascade collisionnelle) et ceux proches de la surface peuvent être expulsés en dehors (phénomène de pulvérisation). C'est dans cette plage d'énergie que se situent les conditions optimales de dépôt par magnétron (de 200 à 700 eV)⁵ que nous développerons plus tard dans ce chapitre.

Au-delà du keV, l'ion pénètre profondément dans la structure atomique de la cible, subit une série de collisions, déplaçant les atomes de la cible. Toutes les liaisons interatomiques environnantes sont détruites. L'ion perd progressivement son énergie et finit par s'arrêter : Si le phénomène d'implantation ionique (modification structurale de réseau cristallin de la cible) devient très important

Chapitre III : Dispositif expérimental

pour ces gammes d'énergies, en revanche, il ne provoque plus de pulvérisation d'atome. (Ces gammes d'énergies, bien trop élevées, ne concernent pas les dépôts réalisés dans notre enceinte métallique).

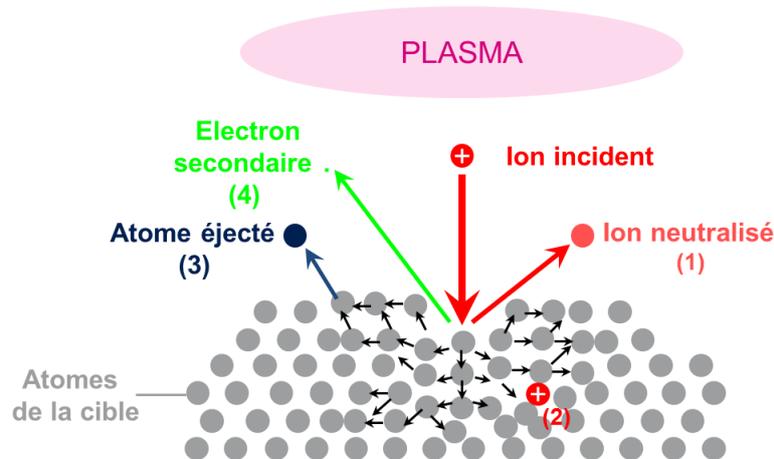


Figure III-9 : Représentation schématique des mécanismes de pulvérisation cathodique sous l'impact d'un ion incident issu du plasma : (1) Réflexion élastique de l'ion en neutre énergétique ou (2) Implantation de l'ion en profondeur dans la cible. (3) Ejection d'un atome de la surface : Pulvérisation. (4) Emission d'électron secondaire

Le bombardement de la cible par les ions provoque l'émission d'électrons secondaires qui traversent le plasma, provoquant de nouvelles réactions d'ionisation. C'est l'émission d'électrons secondaires qui permet d'auto entretenir le plasma.

II.3.1 Quelques notions de bases⁶

II.3.1.1 Coefficient d'émission d'électrons secondaires

Le coefficient d'émission d'électrons secondaires γ correspondant au nombre d'électrons émis à chaque impact d'ion sur la cible. Ce coefficient est faible dans la plupart des cas ($\gamma=0.1$ pour des cibles métalliques) et dépend de la nature de la cible, de la nature des ions incidents (argon ou mélange argon et azote par exemple), de l'énergie incidente des ions ainsi que de leur angle d'incidence.

II.3.1.2 Taux de pulvérisation

Le taux de pulvérisation (ou coefficient de pulvérisation) correspond au nombre d'atomes pulvérisés par ion incident. Il augmente linéairement avec l'énergie de l'ion incident. Ce rendement dépend du rapport des masses m_i et m_m , masse de l'ion incident et d'un atome de la cible respectivement. Les matériaux comme le cuivre, l'argent, le platine et l'or sont des matériaux « faciles » à pulvériser contrairement au titane par exemple, présentant un taux de pulvérisation faible.

Il ne peut y avoir pulvérisation que si l'énergie de l'ion incident dépasse une valeur seuil (seuil de pulvérisation), autour de 10-15 eV pour la majorité des métaux. Mais en raison de leur faible énergie cinétique, la majorité des ions incidents n'induisent pas de pulvérisation.

II.3.1.3 Libre parcours moyen λ et thermalisation

Avant de se déposer sur le substrat pour former un film, les atomes métalliques émis par la surface de la cible doivent traverser le plasma. Lors de leur trajet, les atomes pulvérisés subissent des collisions avec les atomes du plasma.

Chapitre III : Dispositif expérimental

Le nombre de collisions est proportionnel au chemin parcouru par l'atome pulvérisé. On définit le libre parcours moyen comme la distance moyenne entre deux collisions successives avec des atomes du plasma. Le libre parcours moyen est donné par la relation suivante :

$$\lambda^{-1} = 8,43 \cdot 10^{14} p \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}$$

Avec m_1 masse de l'atome pulvérisé, traversant un plasma composé d'atomes de masses m_2 , σ_1 et σ_2 les diamètres des atomes pulvérisés et du plasma respectivement, p la pression dans l'enceinte (en Pa).

Lorsque λ est supérieur à la distance inter électrode (ou pour des conditions de pressions faibles, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3}$ mbar ou moins) on parle de régime/transport balistique dans lequel les atomes pulvérisés ne subissent que très peu de collisions et atteignent le substrat avec une grande partie de leur énergie cinétique initiale. En atteignant le substrat, ils se déposent ou s'implantent dans le film déjà en croissance. Les films obtenus sont généralement denses, composés de petits grains (induisant éventuellement des contraintes compressives) ce qui permet une bonne adhérence sur le substrat.

Lorsque λ est inférieur à la distance inter électrode (équivalent à des conditions de hautes pressions, supérieures à $1 \cdot 10^{-2}$ mbar) la probabilité de collision entre une particule pulvérisée et un atome du plasma augmente sensiblement. On parle alors de régime diffusif. Une grande partie de l'énergie cinétique initiale des atomes pulvérisés est cédée aux atomes du plasma, les déviant de leur trajectoire initiale. En conséquence, on note une diminution de température et de vitesse de la matière pulvérisée (corrélée à un échauffement du gaz⁷, non développé ici).

λ est typiquement de l'ordre du centimètre pour un système diode imposant des pressions élevées. Or dans une enceinte classique, la distance séparant la cible du substrat est d'une dizaine de centimètres. Les atomes pulvérisés perdent donc la quasi-totalité de leur énergie cinétique initiale lors de ce trajet jusqu'à atteindre l'équilibre thermique avec les atomes du plasma. On parle alors de thermalisation de la vapeur.

Après 5 à 10 chocs, les atomes atteignent le substrat avec une énergie cinétique de seulement 0.1 eV et une température inférieure à 1000 °C. En termes de qualité de dépôt, le film déposé sera majoritairement composé de gros grains, formant une structure poreuse.

II.3.1.4 Distribution spatiale

L'énergie moyenne des particules pulvérisées (sous forme d'atomes neutres principalement) se situe aux alentours de 10 eV après éjection de la cible⁸.

La distribution spatiale (ou angulaire) des particules émises est décrite comme une forme cosinus : Pour des énergies faibles, on parle de distribution sous-cosinus (ou *under-cosine*) caractérisée par un flux majoritairement radial. Pour des énergies élevées, on parlera de distribution en sur-cosinus (ou *over-cosine*) avec un flux axial favorisé (**Figure III-10**). Dans ce dernier cas, la dispersion angulaire des atomes pulvérisés est moindre, et la majorité des espèces sont pulvérisées avec un angle maximal de 30°, ce qui est favorable à la formation d'un dépôt dense et uniforme, notamment pour remplir des structures denses et profondes⁹.

Chapitre III : Dispositif expérimental

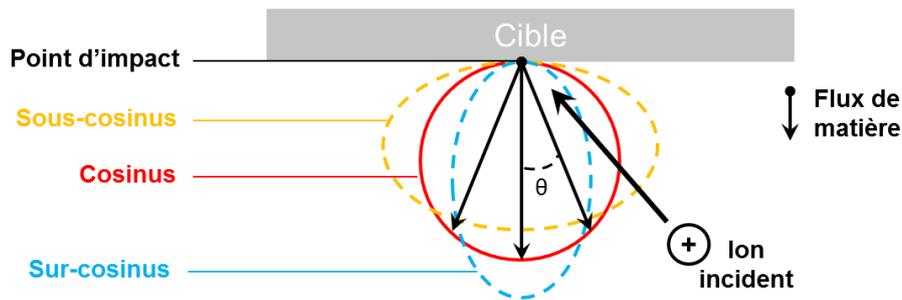


Figure III-10 : Représentation des différentes distributions spatiales des particules pulvérisées

En dépit des points forts qu'elle présente, la pulvérisation cathodique présente un inconvénient majeur, à savoir que les atomes pulvérisés de la cible sont à l'état de neutres. Il est alors impossible de contrôler leur trajectoire ou leur énergie pour améliorer la qualité des dépôts.

En effet, en raison d'un libre parcours moyen trop important, les électrons secondaires émis par la cible ne sont pas capables d'ioniser efficacement les atomes du plasma. Il en résulte un faible taux d'ionisation du plasma.

De plus, les hautes pressions habituellement employées, la distance parcourue par les particules pulvérisées sans subir de collision est faible. Les atomes pulvérisés pénétrant dans le plasma subissent les collisions avec les atomes du gaz, ce qui a pour conséquence soit de les dévier hors de la zone de dépôt souhaitée, soit de les faire arriver sur le substrat sans énergie (phénomène de thermalisation) ni directionnalité. Les couches déposées sont alors de mauvaise qualité avec une faible vitesse de dépôt.

C'est dans les années 90 qu'il devient possible d'ioniser significativement la vapeur métallique pulvérisée grâce à la technique de pulvérisation cathodique assisté par magnétron. Il devient alors possible de contrôler la trajectoire et l'énergie des ions qui assistent le dépôt.

Pour remédier au faible taux d'ionisation du plasma, un dispositif magnétron est installé au niveau de la cible. Cette amélioration a pour but de piéger les électrons secondaires pour doper le taux d'ionisation (et de diminuer la tension d'amorçage et d'entretien de la décharge).

II.4 Pulvérisation cathodique assisté par magnétron

Ce système, est constitué de deux aimants de polarités opposés placés derrière la cible qui créent un champ magnétique permettant de piéger les électrons émis par la cible pour les confiner à proximité de la surface de la cible.

Dans le système diode classique, les électrons se déplacent parallèlement au champ électrique E alors que dans le système magnétron les électrons décrivent une trajectoire cycloïdale qui est la résultante d'une trajectoire circulaire le long des lignes de champs magnétique avec une vitesse de dérive V_d , perpendiculaire à E et B (Figure III-11). Cette vitesse étant définie comme suit :

$$\vec{V}_d = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{B^2}$$

Cette trajectoire permet d'augmenter la distance parcourue par chaque électron secondaire dans le plasma, augmentant la probabilité de collision entre électrons secondaires et atomes d'argon, ce qui à pression donnée se traduit par un taux d'ionisation supérieur.

Chapitre III : Dispositif expérimental

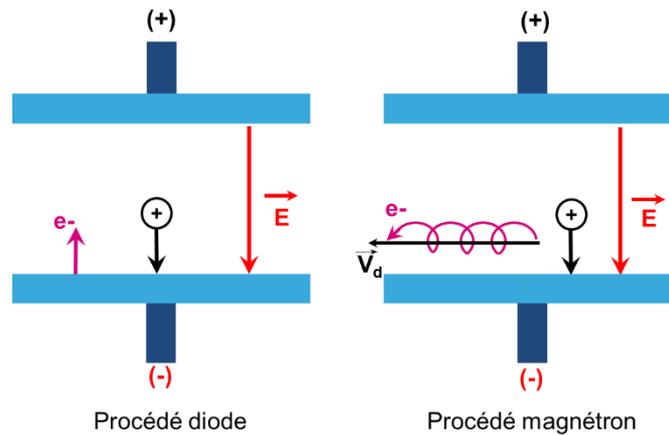


Figure III-11 : Représentation schématique de la trajectoire des électrons dans le cas d'un procédé diode (à gauche) et d'un procédé magnétron (à droite)

Un plasma dense est alors généré localement, notamment à l'endroit où les lignes de champs magnétique et électrique sont perpendiculaires. L'érosion de la cible sera maximale à cet endroit. On obtient un profil typique d'érosion (**Figure III-12**).

Ainsi, l'utilisation du système magnétron permet de diminuer les pressions d'amorçage et de dépôt (inférieur à 1.10^{-2} mbar) avec un flux d'ions plus important. Ces conditions sont favorables à la formation de films minces denses.

Le fonctionnement à basse pression permet de s'affranchir de la contrainte du faible parcours moyen des particules pulvérisées en système diode classique. En effet, la distance parcourue par un atome pulvérisé de la cible augmente, diminuant les pertes d'énergie cinétique pendant le transport. Ces atomes peuvent donc se déposer plus énergétiquement sur le substrat pour former une couche plus dense.

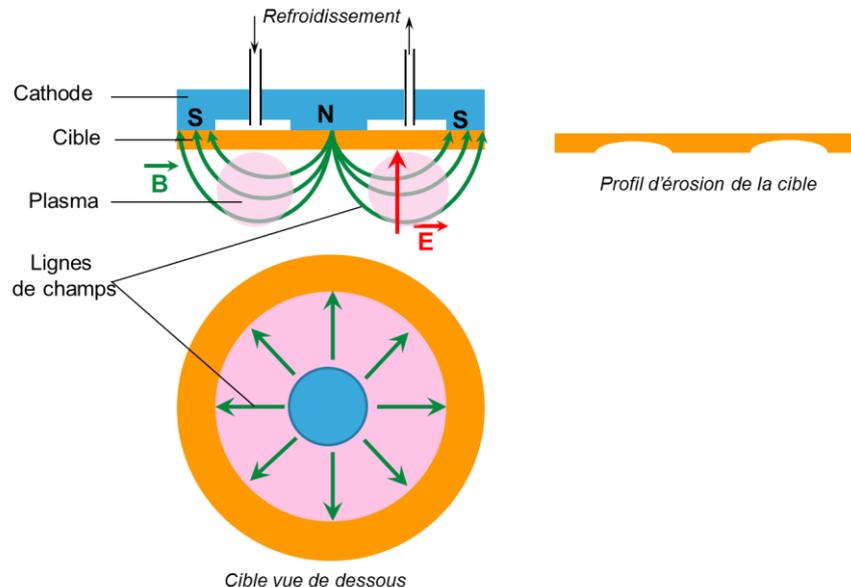


Figure III-12 : Représentation schématique de la cible et de la structure des lignes de champs magnétique dans le cas d'une décharge magnétron plane circulaire.

La limitation majeure de la pulvérisation cathodique en courant continu (ou DCMS pour *Direct Current Magnetron Sputtering*), est liée à l'échauffement de la cible et à son refroidissement. En effet, la quasi-

Chapitre III : Dispositif expérimental

totalité de l'énergie électrique apportée au plasma est transformée en énergie thermique (impact des ions sur la cible, déplacements d'atomes). Une puissance trop importante ne permet pas de refroidir rapidement la cible. En effet, Si le système de refroidissement ne parvient pas à évacuer la chaleur de la cible, le contact thermique et électrique entre la cathode et la cible se dégrade. Des arcs électriques apparaissent dans l'enceinte, le plasma devient instable, ce qui peut apporter des défauts de structures dans les dépôts. Dans des cas critiques, si la cible est constituée d'un métal fixé sur une base cuivre, les deux parties peuvent se détacher et se désolidariser. La partie cuivrée reste clampé (magnétiquement) sur la cathode alors que la partie métal tombe sur le substrat ! Cela nous a posé un problème conséquent : nos dépôts sont d'excellente qualité à 100 W de puissance mais celle-ci est trop élevée et mène à la destruction plus ou moins rapide des cibles.

L'unique solution est alors de diminuer les puissances sources fournies. La puissance initiale de 100 W (qui représente plus de 11 W/cm^2) trop élevée pour des cibles de 33 mm de diamètre est abaissée à 40 W (soit moins de 5 W/cm^2) pour minimiser tout risque d'échauffement et de dégradation des cibles. Cependant, les conditions de dépôt ne sont alors plus les mêmes. Les nouveaux dépôts réalisés à basse puissance présentent tous une structure poreuse, colonnaire, et complètement oxydée (confirmé en EDX), ce qui montre leur manque d'étanchéité à l'air. De plus ils sont peu conformes sur nos motifs. Le paragraphe suivant présente différentes solutions techniques envisagées pour tenter d'optimiser la structure des dépôts à 40W DC en fonction des possibilités de l'équipement.

II.5 Solutions d'optimisation des dépôts à 40W

Augmenter la distance cible-substrat pour ne garder que les particules ayant une composante de vitesse anisotrope (le reste étant perdu sur les parois) peut s'avérer utile pour densifier les dépôts avec un flux plus directionnel (normal au substrat). Cependant, plus la distance cible-substrat est grande plus le nombre d'espèces thermalisées atteignant le substrat sera grand. Cette solution n'est donc pas envisageable, car nous travaillons sur des cibles de 30 mm de diamètre, ce qui est relativement petit, avec des vitesses de dépôt déjà faibles à basse puissance et une zone de dépôt relativement réduite à 9 cm de la cible.

Diminuer la distance cible-substrat pour minimiser le nombre de collisions et permettre aux atomes pulvérisés de la cible d'atteindre le substrat non thermalisé, c'est-à-dire avec une énergie suffisante pour permettre la formation d'un dépôt dense. Cette solution a été testée (la distance cible-substrat diminuée de 9 à 7cm) sans effet direct sur la qualité des dépôts.

Augmenter la taille de la cible permet de diminuer la puissance, d'un facteur 2 deux pour une cible de 100 à 200 mm) ce qui pourrait diminuer l'échauffement de la cible à 100 W. Or les cathodes de notre équipement ne permettent pas d'utiliser d'autres dimensions de cibles (33 mm de diamètre).

En vue d'une optimisation des épaisseurs déposées sur les flancs, il est possible de décaler les coupons par rapport au centre de la cible. En effet, le coupon décalé par rapport à l'axe de la cible sera exposé aux particules dotées d'une composante de vitesse très large. Le dépôt sur les flancs sera donc assez inégal. Un flanc sera plus exposé que l'autre. Pour pallier à ce problème, une rotation du substrat permet de compenser cet effet, et le flanc non exposé au plasma est alors exposé à son tour. Mais notre équipement ne nous permet pas de réaliser de rotation du substrat¹⁰⁻¹¹.

Pour permettre aux flancs d'être exposés plus longtemps au plasma, il est aussi intéressant de pouvoir incliner le substrat. Lors d'un dépôt classique sans inclinaison du porte substrat, en raison d'une composante isotrope, la vapeur métallique pulvérisée de la cible (sous forme de neutres principalement) a tendance à boucher les structures profondes par le haut avant qu'elles ne soient remplies entièrement. De plus, Le métal déposé sur les flancs présente bien souvent une structure

Chapitre III : Dispositif expérimental

colonnaire. Le mode dépôt tilté permet d'exposer les flancs des motifs plus longtemps au plasma et retarde cette avancée de dépôt qui se forme en haut des motifs.

Augmenter la température du substrat augmente les effets de diffusion des atomes déposés à la surface du substrat ce qui permet d'améliorer et densifier la structure des dépôts. De plus cela permet d'éviter la formation de dépôts de faibles densités (type colonnaires, présentant des craquelures, fissures, etc.). Typiquement, dans le cas du cuivre la taille des grains de 200-300 nm déposés à 20°C, est réduite à 5 nm à 300°C¹². Mais nous ne disposons pas de dispositif capable de chauffer ou de contrôler la température du substrat.

Diminuer la pression pour minimiser le nombre de collisions des atomes pulvérisés (et donc augmenter le libre parcours moyen) peut favoriser un bombardement plus énergétique sur le substrat. Cependant, pour des pressions trop faibles, le plasma n'est pas assez stable, ou dans le pire des cas ne s'amorce pas. On ne peut pas déposer à des faibles pressions ($< 1.10^{-2}$ mbar) en utilisant des faibles puissances en courant continu.

L'utilisation d'un collimateur peut favoriser un flux unidirectionnel en ne laissant passer que les espèces dotés d'une composante de vitesse axiale. L'inconvénient majeur est que les vitesses de dépôt se voient cruellement diminuées. De plus, des problèmes de bouchage de certains trous par la formation de flocons de métal rendent le système peu fiable sur la durée (maintenance, entretien).

Une des solutions permettant d'augmenter l'énergie des particules incidentes pour former le film mince serait l'ajout d'une tension de polarisation du substrat (ou bias) qui permettrait d'accélérer le bombardement ionique sur ce même substrat. L'énergie des ions arrivant sur le substrat peut ainsi être artificiellement augmentée pour densifier la couche déposée sur le substrat. L'équipement utilisé ne permet pas l'installation d'un tel dispositif.

L'ionisation additionnelle (IPVD) de la vapeur métallique pulvérisée de la cible à l'aide d'une boucle rf à l'intérieur ou à l'extérieur de l'enceinte (rf-IPVD) permet d'augmenter le degré d'ionisation (de l'ordre de 20 à 30%, contre moins de 10% habituellement). Mais ce n'est pas encore suffisant pour permettre le dépôt de couches denses dans des structures à forts facteurs d'aspect. De plus, dans le cas où la boucle rf se situe dans l'enceinte, elle est aussi soumise au bombardement ionique et peut polluer les dépôts (présence non souhaitée de fer, nickel ou chrome). Aussi, les atomes des parois du réacteur peuvent être pulvérisés en raison d'un potentiel plasma élevé, ce qui conduit aussi à une pollution des dépôts.

II.6 Pulvérisation cathodique magnétron par impulsions hautes puissances

Dans l'optique d'améliorer la structure des dépôts métalliques déposés habituellement en DCMS, l'idée de découper une tension continue pour la restituer sous forme d'impulsions ou « pulse » est introduite à la fin des années 90. On parle alors de HPPMS (pour *high Power Pulsed Magnetron Sputtering*)¹³.

Ce mode utilise des fortes densités de puissance (de plusieurs centaines voire plusieurs milliers de W/cm² contre quelques W/cm² en DCMS classique) mais appliquées sur des durées très courtes (faible rapport cyclique, défini **Figure III-13**) ce qui réduit considérablement l'échauffement de la cible.

Cette technique présente de nombreux avantages comme le fort degré d'ionisation du gaz (densité électronique du plasma de 10^{18} - 10^{19} m⁻³) et de la vapeur métallique pulvérisée de la cible. Alors qu'en DCMS les atomes pulvérisés étaient majoritairement sous forme d'atomes neutres, la vapeur métallique pulvérisée peut être ionisée à hauteur de 70%, ce qui est considérablement supérieur à la pulvérisation magnétron DC (inférieur à 5-10%) et l'énergie moyenne des ions pulvérisés est de 40 à 100 eV (contre quelques eV en DCMS)¹⁴⁻¹⁵⁻¹⁶⁻¹⁷.

Chapitre III : Dispositif expérimental

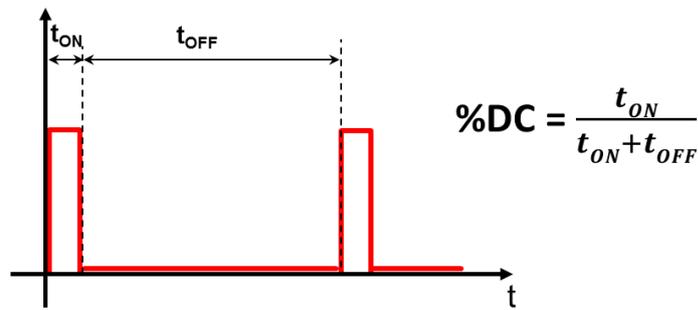


Figure III-13 : Définition du rapport cyclique

Ce mode de dépôt nous permet de diminuer les pressions de travail (10^{-3} - 10^{-2} mbar) et pouvoir retrouver des conditions favorables à l'encapsulation des structures denses, même à faible puissance. Les vitesses de dépôt sont aussi supérieures au mode DCMS utilisé initialement.

Le flux d'ions métallique énergétique étant normal à la surface du substrat, ce mode de dépôt est relativement compatible avec la formation de dépôts denses, et le remplissage de structures profondes. En effet, l'utilisation du mode pulsé, même à faible puissance (ici 40 W) permet d'obtenir une nette amélioration des propriétés physiques des dépôts ce qui n'était pas possible à faible puissance en DC avec une vapeur métallique sous forme de neutres thermalisés (structures en grains ou colonnaires) ¹⁸⁻¹⁹⁻²⁰.

D'un point de vue équipement, mettre en place un dispositif par impulsion ne nécessite aucun ajout ni modification structurale de l'enceinte de dépôt initiale. Le dispositif expérimental présenté **Figure III-15** se compose d'un générateur d'impulsions (toujours positives, on parle aussi de courant pulsé simple) qui s'intercale entre l'alimentation principale du métalliseur et la cathode. Ce générateur d'impulsions découpe la tension continue en entrée pour la restituer en sortie sous forme d'impulsions très courtes grâce à des condensateurs et des transistors capables de commuter rapidement. Un oscilloscope permet de visualiser la tension de pulse envoyée à la cible grâce à une sonde de courant haute tension fixée au niveau de la cathode.

Les impulsions très courtes permettent d'augmenter considérablement la puissance envoyée à la cathode. Une durée suffisamment longue entre deux impulsions permet de limiter l'échauffement de la cible. Ainsi, les dépôts par impulsions courtes seront réalisés à 10 kHz et pour des faibles rapports cycliques (10%, tels que défini **Figure III-13-14**) : La « longueur » d'une impulsion est de $10 \mu\text{s}$ pour un cycle total de $100 \mu\text{s}$.

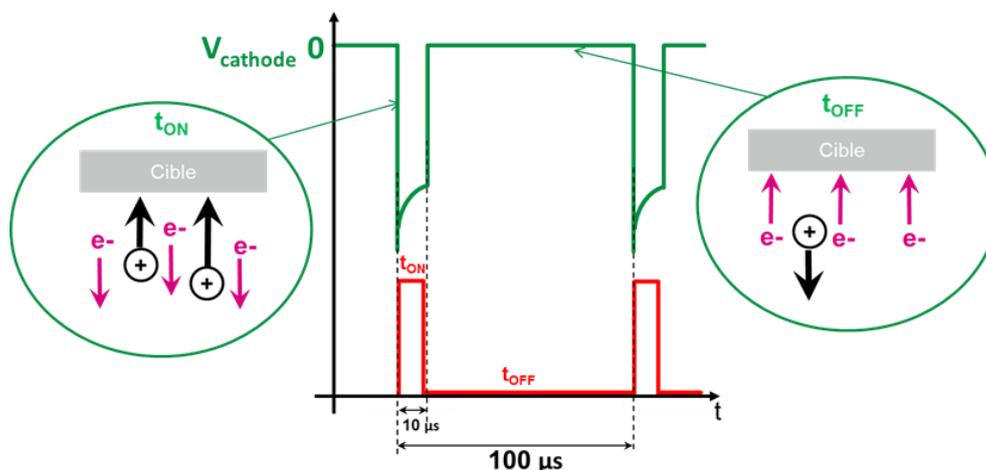


Figure III-14 : Comportement des ions et des électrons en mode DCMS pulsé sur une période complète

Chapitre III : Dispositif expérimental

En DCMS, l'alimentation principale fournit 40 W en continu à la cathode. En régime d'impulsions courtes, la puissance moyennée sur un cycle est toujours de 40 W, mais cette puissance est seulement délivrée durant 10 μ s. La valeur instantanée durant l'impulsion est alors de 400 W. Le refroidissement de la cible est favorisé durant toute la durée t_{OFF} .

Dans la littérature, on parle aussi de HiPIMS (pour *High Power Impulse Magnetron Sputtering*) lorsque la puissance fournie lors d'une impulsion est supérieure d'au moins deux ordres de grandeur à la puissance moyennée sur une période (ce qui n'est pas exactement notre cas).

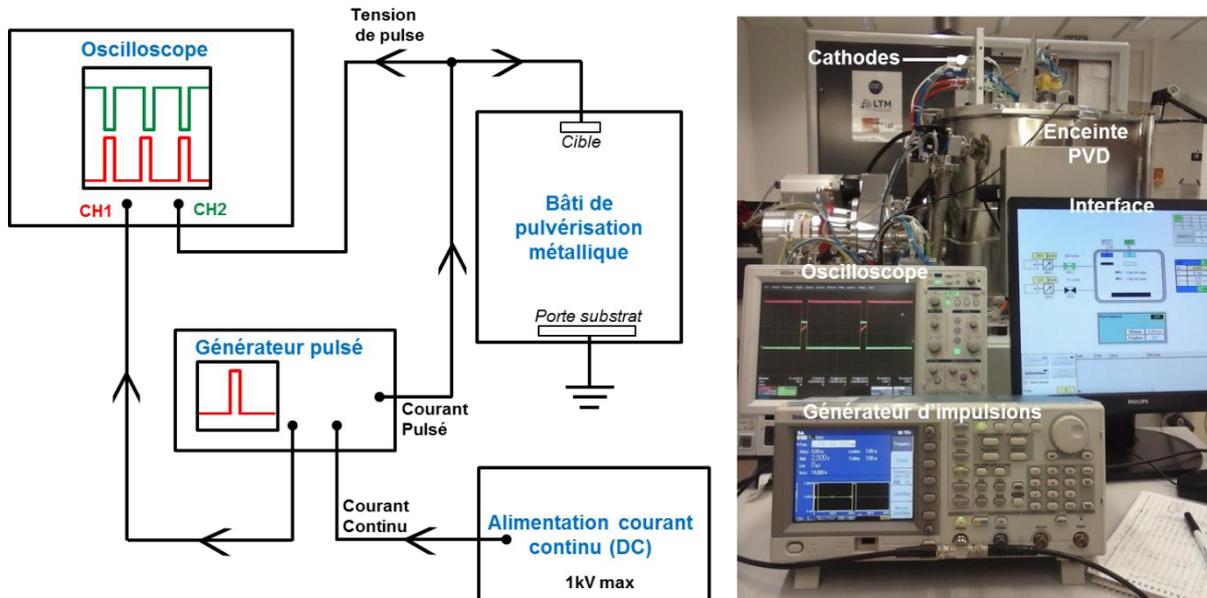


Figure III-15 : Schéma de câblage du dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron par impulsions courtes (à gauche) et photo des équipements (à droite)

Les paramètres énoncés dans les paragraphes précédents (énergie des ions, libre parcours moyen, pression) influent directement sur la structure des dépôts. Ces morphologies sont cependant prédites dans la littérature grâce au diagramme de Thornton²¹, revisité par Anders²² (Figure III-16).

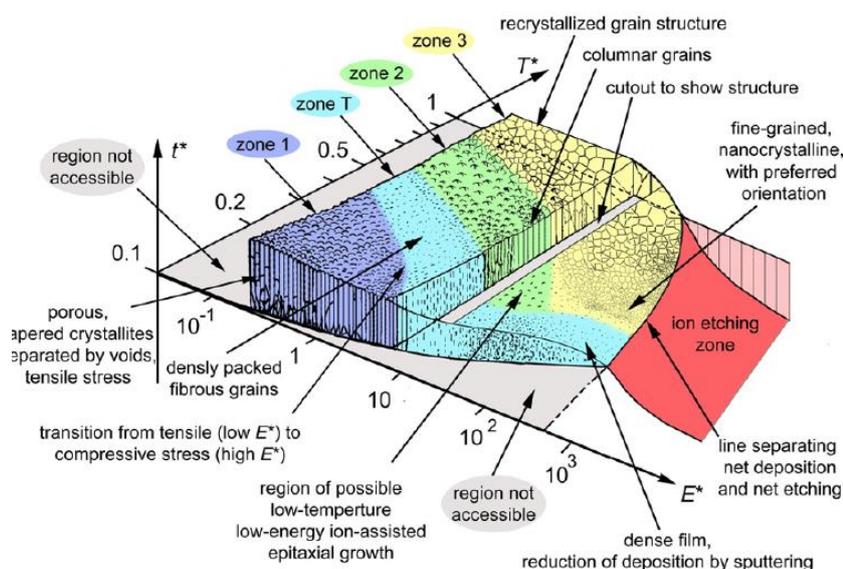


Figure III-16 : Représentation schématique de la morphologie des dépôts en fonction de l'énergie des ions E^* et de la température T^* (t^* représentant l'épaisseur)

III FIB SEM Hélios Nanolab 450 S

III.1 Description générale

Comme son nom l'indique, cet équipement est constitué d'une colonne SEM classique (*Scanning Electron Microscopy*) et d'une colonne FIB (*Focused Ion Beam* ou faisceau d'ions focalisé). La colonne SEM est principalement utilisée pour imager alors que la colonne FIB est utilisée pour usiner (gravure profonde, extraction et amincissement de la lame). Il est possible d'utiliser le faisceau d'ions gallium de la colonne FIB pour imager mais les dégâts occasionnés sur la zone d'intérêt sont non négligeables en raison des dimensions des ions en comparaison des électrons.

L'imagerie est réalisée par le balayage des faisceaux électronique et ionique sur la surface de l'échantillon. Les images sont obtenues en collectant les signaux émis sur chaque pixel balayé. En plus de sa capacité à usiner (gravure profonde) et d'imager, le FIB SEM permet de réaliser des dépôts (platine, carbone, etc.) grâce à des injecteurs de gaz placés au-dessus de la zone d'intérêt. Le gaz introduit est ensuite craqué/décomposé sous le faisceau d'électrons ou d'ions. Cet équipement permet enfin d'effectuer des prélèvements et des préparations sous forme de lame mince (observations TEM et analyses EDX 2D), ou bien sous forme de pointe (tomographie 3D).

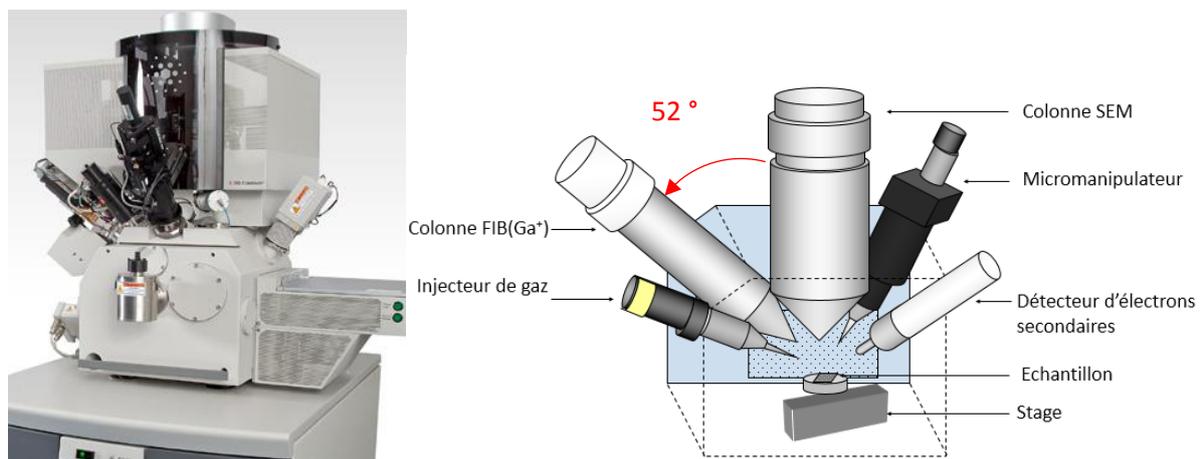


Figure III-17 : FIB SEM Hélios Nanolab 450 S utilisé durant cette thèse

III.2 Principe de fonctionnement

La microscopie électronique à balayage est une technique très répandue pour l'observation rapide d'échantillons dans le monde de la recherche. Couramment utilisée et très bien décrite dans la littérature, nous ne décrivons le principe de la colonne SEM que très sommairement à la fin de ce chapitre. La colonne FIB, originalité de cet équipement, sera présentée plus en détail.

III.2.1 Description de la Colonne FIB

Les différents composants de la colonne FIB sont présentés **Figure III-19**. Très similaire à une colonne SEM classique, la différence majeure réside dans l'utilisation d'ions gallium (Ga^+) à la place des électrons. Un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar est maintenu dans la colonne. Cette colonne fait un angle de 52 degrés avec la colonne SEM.

Chapitre III : Dispositif expérimental

III.2.1.1 Source d'ions

Le chauffage d'un réservoir source de gallium (appelé LMIS : *Liquid Metal Ion Source*) va permettre au gallium liquide de mouiller et de s'écouler le long d'une aiguille en tungstène (de rayon de courbure inférieur à 5 micromètres). Plusieurs sources d'ions métal existent mais la plus communément utilisée est la source gallium pour les raisons suivantes ²³ :

- Sa température de fusion étant très basse (autour de 29,8°C) il est très facilement manipulable à l'état liquide, ne nécessitant pas de gros apports en énergie pour le chauffer. Il n'y a donc pas de risque de diffusion entre le tungstène de la pointe et le gallium coulant dessus en raison de la faible température.
- Sa faible volatilité au point de fusion permet de fournir suffisamment d'ions gallium et d'atteindre une longue durée de vie.
- Sa faible énergie de surface lui permet de mouiller parfaitement la pointe en tungstène offrant un écoulement visqueux.
- Sa faible pression de vapeur lui permet d'être utilisé pur et non sous forme d'alliage
- L'extraction des ions se traduit par un faisceau de haute intensité avec une faible dispersion en énergie.
- Grâce à ses propriétés de super fluidité le gallium reste fluide à température ambiante durant plusieurs semaines.

III.2.1.2 Extraction des ions

Un champ électrique intense est appliqué entre l'aiguille tungstène (cathode) et une électrode extractrice (anode). Un « cône de Taylor » est alors formé à l'extrémité de la pointe sous l'action de ce champ, phénomène résultant de la compétition entre les forces électrostatiques d'une part, et les tensions de surface d'autre part. Lorsque l'équilibre entre ces deux forces est atteint, l'extrémité du cône est suffisamment fine pour permettre l'extraction d'ions positifs, Ga^+ principalement (la forme du cône de Taylor dépend de l'intensité appliquée). La densité de courant des ions ainsi extraits est de l'ordre de 10^8 A/cm². On parle d'évaporation de champ ionique. La tension d'extraction est de l'ordre de 4500 à 7000 V.

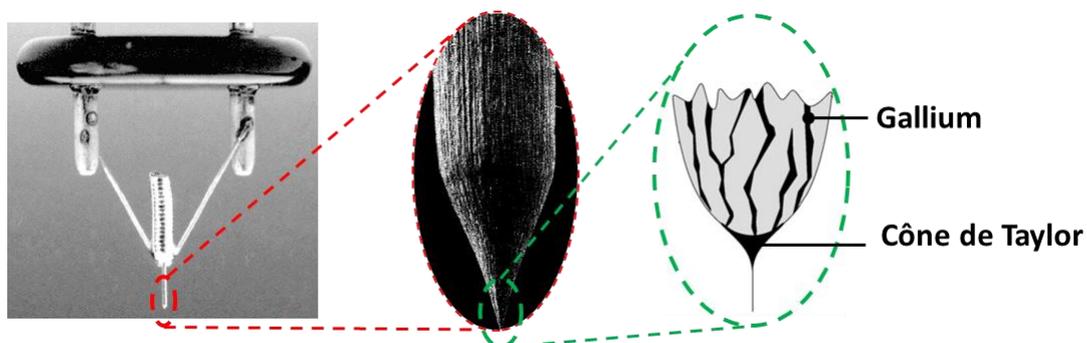


Figure III-18 : Pointe et réservoir gallium (à gauche) - Zoom de la pointe Tungstène (au centre) ²⁴ - Illustration du cône de Taylor (à droite)

III.2.1.3 Colonne FIB

Les ions extraits sont ensuite dirigés et regroupés en un faisceau de diamètre variable. Le diaphragme condenseur permet d'ajuster la largeur du faisceau pour ne garder que la partie centrale du faisceau la plus intense offrant une plus faible dispersion en énergie. Les ions les plus déviés sont éliminés. L'intensité du faisceau souhaitée est directement liée à la dimension d'ouverture du diaphragme. Il est

Chapitre III : Dispositif expérimental

alors possible de sélectionner différents diaphragmes d'ouvertures différentes : Les faibles courants sont obtenus en choisissant une ouverture faible, ne laissant passer qu'une petite partie du faisceau. Typiquement la tension peut être ajustée de 0.5 à 30 kV. Le courant allant de quelques picoAmpères jusqu'à 26 nA. Les forts courants de 2.5 à 21 nA seront choisis pour des gravures profondes, des courants plus faibles, de l'ordre de 0.43 nA pour le dépôt, et autour de 50 pA pour l'imagerie.

Les lentilles condenseur et objectif permettent de mettre en forme le faisceau et de le focaliser sur l'échantillon. Les octupoles permettent d'optimiser la forme du faisceau : ils corrigent la deflection, l'alignement du faisceau ainsi que l'astigmatisme.

Les lentilles utilisées dans une colonne ionique sont des lentilles électrostatiques et non magnétiques comme communément utilisé en microscopie électronique. En effet, les lentilles magnétiques ne peuvent être utilisées dans le cas de faisceau d'ions car le champ magnétique nécessaire pour dévier des ions (bien plus lourds que des électrons) avoisinerait la dizaine de Tesla. Les lentilles électrostatiques sont en effet les seules permettant d'obtenir une focalisation de faisceau d'ions lourds, sur une distance courte, de l'ordre du décimètre. Cependant elles souffrent d'abérations supérieures aux lentilles magnétiques. Ces lentilles doivent donc être parfaitement réglées et alignées. Elles sont constituées le plus souvent de trois d'électrodes métalliques circulaires percées en leur centre et centrées sur l'axe optique. Les deux électrodes externes sont portées à un potentiel positif, l'électrode centrale à un potentiel négatif. Le réglage de la position de l'électrode centrale entre les deux autres permet d'ajuster la focalisation.

Lorsque les électrons de la colonnes SEM ou les ions gallium frappent la surface de l'échantillon, de nombreuses interactions ont lieu générant différentes sortes de particules : atomes, ions, molécules pulvérisées, électrons et ions secondaires. Ce sont ces espèces produites qui sont utilisées pour l'imagerie FIB et SEM. En effet, la libération d'électrons secondaires permet de reconstruire l'image, grâce cinq détecteurs : ETD (*Everhart-Thornley Detector*) et TLD (*Elstar in-Lens Detector*) pour les électrons secondaires, vCD (*Low-voltage High-Contrast Detector*) pour les rétro diffusés, ICE (*Ion Conversion and Electron*) pour les ions secondaires et possibilité de faire du STEM (BF/DF et HAADF) avec les électrons transmis.

Chapitre III : Dispositif expérimental

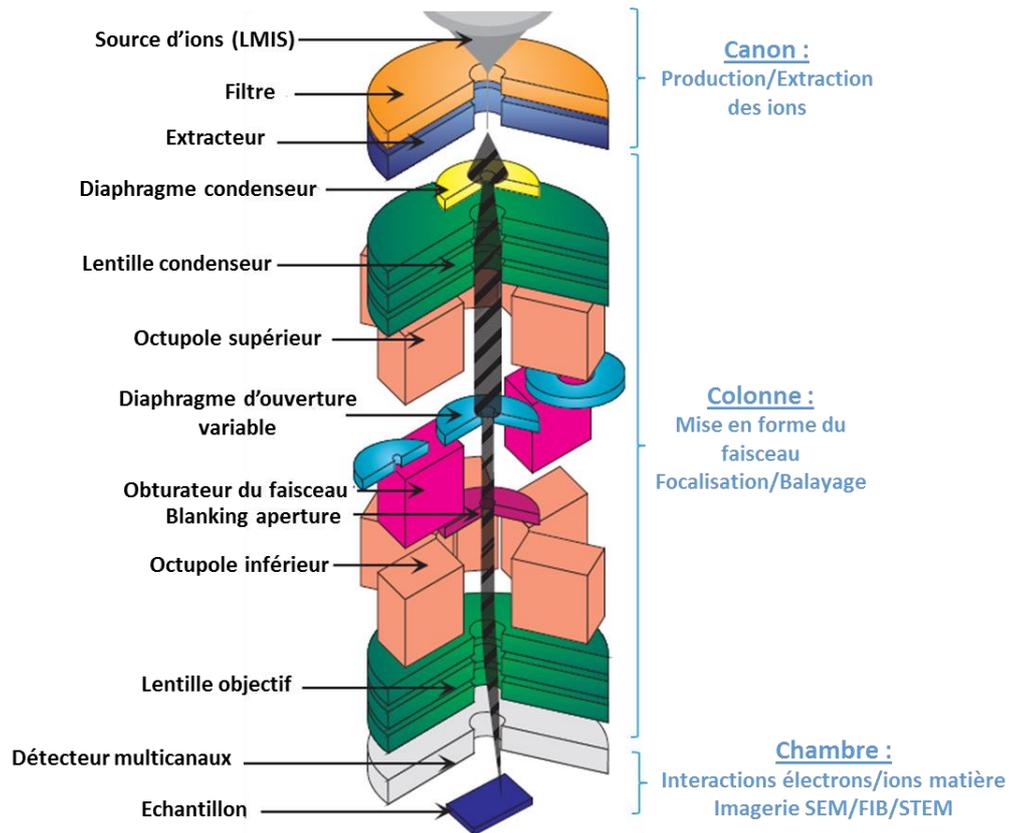


Figure III-19 : Description de la colonne FIB ²⁵

III.2.1.4 Chambre

Un SAS de chargement permet d'introduire les échantillons sur un porte échantillon qui est ensuite introduit dans la chambre. Le FIB SEM offrant une large distance de travail (plusieurs centimètres), plusieurs échantillons massifs peuvent être introduits dans l'enceinte. Le porte échantillon permet les mouvements de translation selon les trois axes x, y et z, des rotations complètes dans le plan de l'échantillon et d'incliner l'échantillon jusqu'à 58°. Cet angle de tilt permet d'orienter la lame mince face à la colonne FIB selon différents angles pour réaliser les différentes étapes d'extraction et d'amincissement de lame mince. Sur ce porte échantillon est placé un support pouvant accueillir six grilles TEM. C'est sur cette grille TEM que la lame mince va être collée pour y être amincie. Trois injecteurs de gaz permettent de réaliser des dépôts localisés (Platine, TEOS et carbone) afin de protéger les zones à caractériser. L'enceinte est maintenue sous vide (10^{-6} mbar).



Figure III-20 : Chambre du FIB SEM

IV Microscope électronique en transmission Tecnai G2 F20 S-Twin²⁶⁻²⁷

IV.1 Description générale

La microscopie électronique en transmission est un outil très puissant pour la caractérisation d'échantillons. Son principe est basé sur l'utilisation d'électrons accélérés à hautes vitesses/énergies grâce à de fortes tensions d'accélération (200 keV dans notre cas mais jusqu'à quelques MeV pour les plus puissants). Cet équipement permet de sonder la matière à l'échelle atomique pour fournir des informations : morphologiques (dimensions, formes, hétérogénéités, transitions de phases...), cristallographiques (structure cristalline, défauts), chimiques (analyses EDX, EELS), électronique (plasmons, cathodoluminescence). Les images d'objets nanométriques sont données avec une résolution atomique. Le microscope utilisé pour les observations en haute résolution et pour les analyses STEM EDX est commercialisé par la société FEI. Il est utilisé sous deux modes : TEM classique (pour obtenir une image globale), et STEM (petite sonde explorant l'objet dans son volume). L'objet à caractériser est de type lame mince.

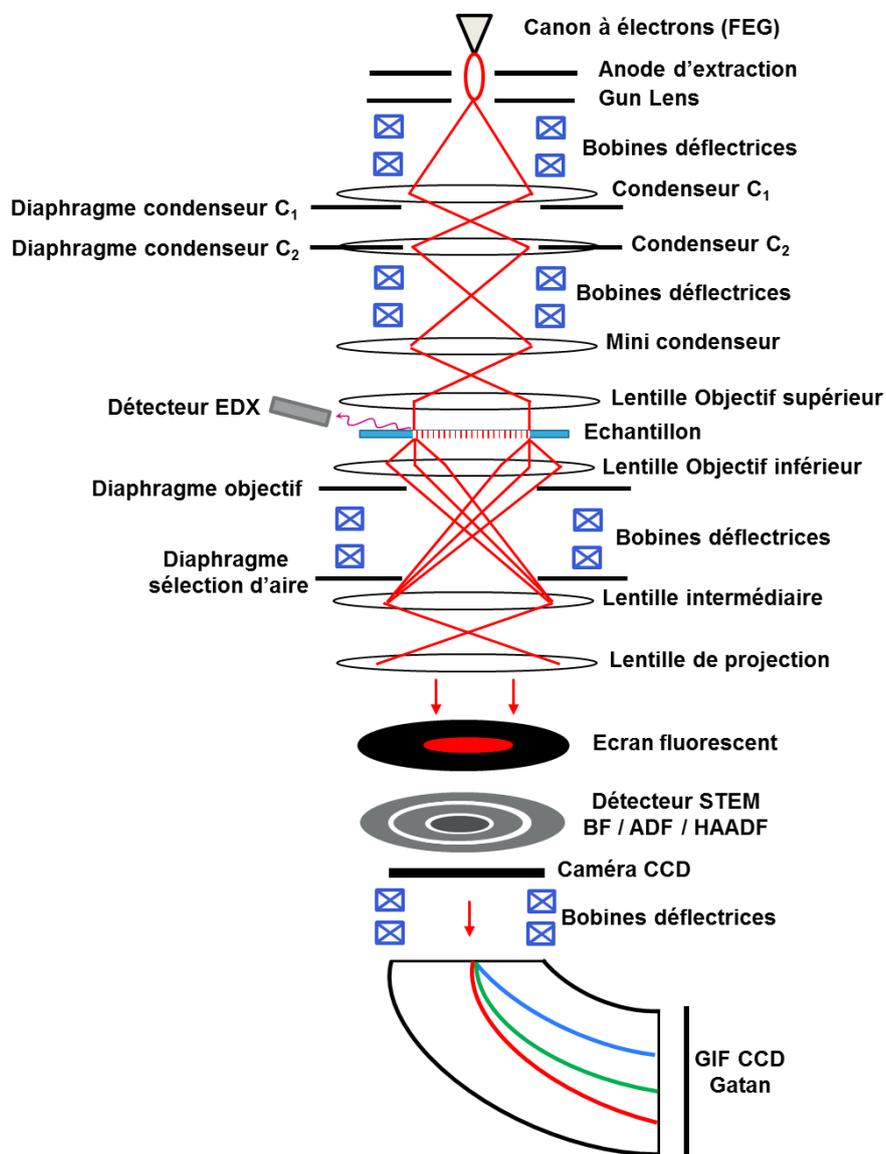


Figure III-21 : Schéma de principe du microscope électronique en transmission FEI Tecnai G2 f20 S-Twin utilisé au cours de cette thèse

IV.2 Organes de la colonne du microscope ²⁸

La colonne est principalement constituée d'un canon à électrons, de lentilles électromagnétiques (condenseur, objectif, lentilles intermédiaires et lentille de projection), de différents diaphragmes et d'une chambre d'observation de l'image ou du cliché de diffraction. Deux caméras CCD (*Couple charge Device*, qui convertie l'énergie lumineuse en énergie électrique) permettent d'obtenir une image globale. L'échantillon se trouvant sous forme d'une lame mince fixée à une grille TEM est introduit dans la colonne du microscope grâce à un porte échantillon spécifique au niveau de l'étage objectif.

IV.2.1 Canon à électrons

Le canon qui équipe le TEM Tecnai G2 F20 est une source FEG à effet Schottky. On peut classer les sources à électrons en deux grandes familles qui se différencient par leurs modes de fonctionnement pour extraire les électrons.

Les sources à émission thermoélectronique : Les électrons sont émis par un filament en tungstène ou en hexaborure de lanthane (LaB_6) chauffé autour des 2700 K en forme « d'épingle à cheveux ». Un courant intense parcourt ce filament qui s'échauffe (effet Joules) jusqu'à atteindre une température suffisante pour permettre à certains électrons de franchir la barrière de potentiel qui les confine dans le matériau (forces électrostatiques). Les électrons qui franchissent cette barrière énergétique sont alors émis hors du filament puis accélérés dans le vide par un champ électrique. Ce mode d'émission ne sera pas développé plus ici.

Les sources à émission par effet de champ, aussi appelées FEG (pour *Field Emission Gun*) sont constituées d'une pointe très fine en monocristal de tungstène (rayon de courbure inférieur à 100 nm). Une tension importante est appliquée entre cette pointe et l'anode d'extraction. On crée alors un effet de pointe. Les électrons sont émis par effet tunnel puis accélérés dans le vide grâce à une deuxième anode jusqu'à 200 keV dans notre cas. Ce type de source nécessite un vide poussé (10^{-8} Pa) pour éviter la formation d'impuretés sur la source qui dégrade la qualité de l'émission (une couche monoatomique de contaminant se forme en moins d'une minute avec un vide à 10^{-5} Pa, alors qu'il faut près de 7h à 10^{-8} Pa).

Enfin il existe des sources qui combinent à la fois l'effet thermoélectronique et l'effet de champ. Ce sont les sources à effet Schottky (**Figure III-22**). Un champ électrique intense est appliqué sur un métal chauffé (par un filament poly cristallin de tungstène), ici une pointe en tungstène. Cette pointe en monocristal de tungstène est recouverte d'une couche monoatomique d'oxyde de Zirconium (ZrO). Le zirconium permet de réduire la barrière énergétique (ou travail de sortie) que doivent franchir les électrons pour être extraits. Le TEM Tecnai G2 F20 utilisé lors de cette thèse est équipé de ce type de source.

Chapitre III : Dispositif expérimental

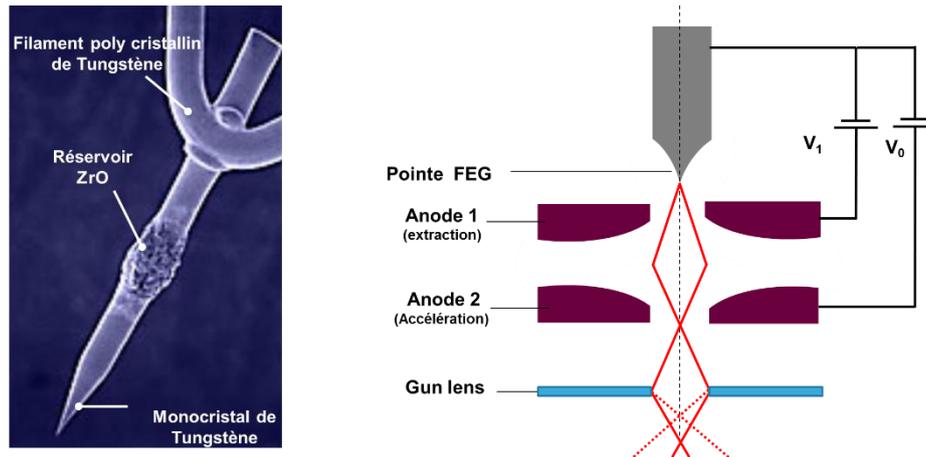


Figure III-22 : Photo d'une source FEG à effet Schottky (à gauche) et représentation schématique de l'extraction des électrons (à droite)

Ce type de source est caractérisée par sa brillance, un courant de sonde élevée ainsi qu'une faible dispersion en énergie par rapport à d'autre type de sources. L'extraction des électrons se fait à tension fixe alors que leur accélération se fait à tension variable (3800 V en mode TEM classique contre 4500 V en mode STEM). La tension d'accélération détermine l'énergie avec laquelle les électrons vont interagir avec l'échantillon.

Le **Tableau III-2** permet de nous rendre compte des vitesses atteintes par les électrons à la sortie du canon dans la colonne du microscope.

E (keV)	100	200	300	400	1000
λ (nm)	0,00370	0,00251	0,00197	0,00164	0,00087
v (km/s)	164 400	208 600	233 000	248 400	282 300

Tableau III-2 : Longueur d'onde et vitesse des électrons en fonction de leur énergie

Une fois les électrons extraits et accélérés, ils doivent être regroupés de manière à former un faisceau cohérent. C'est le rôle des différentes lentilles de la colonne du microscope. Elles constituent l'étage condenseur et objectif. Ce sont ces lentilles qui permettent de « diriger » les électrons.

IV.2.2 Lentilles électromagnétiques

Une lentille électromagnétique est constituée d'un bobinage circulaire en cuivre et de pièces polaires en fer doux, dont l'axe est parallèle au trajet des électrons (**Figure III-23**). Ces derniers se propagent suivant un axe très proche de celui de la bobine et subissent une action de convergence causée par le champ magnétique. La distance focale f des lentilles est ajustable en fonction du courant qui traverse les spires (proportionnel au nombre d'Ampère tour de la bobine : $n_{\text{spires}} \times I_{\text{bobine}}$ avec n_{spires} le nombre de spires et I_{bobine} le courant qui traverse la bobine).

La force (de Lorentz) F exercée par un champ magnétique B sur un électron animé d'une vitesse v est donnée par la relation suivante :

$$\vec{F} = -e \cdot (\vec{v} \wedge \vec{B})$$

Le produit vectoriel entre le vecteur vitesse des électrons et le champ magnétique signifie que la force \vec{F} exercée par la lentille sur les électrons est constamment perpendiculaire au vecteur vitesse, le travail

Chapitre III : Dispositif expérimental

de cette force est donc nul. Autrement dit, cette force n'a aucune influence sur la vitesse (ou l'énergie) des électrons lors de leur passage dans l'entrefer de la lentille. Elle ne fait que courber leur trajectoire.

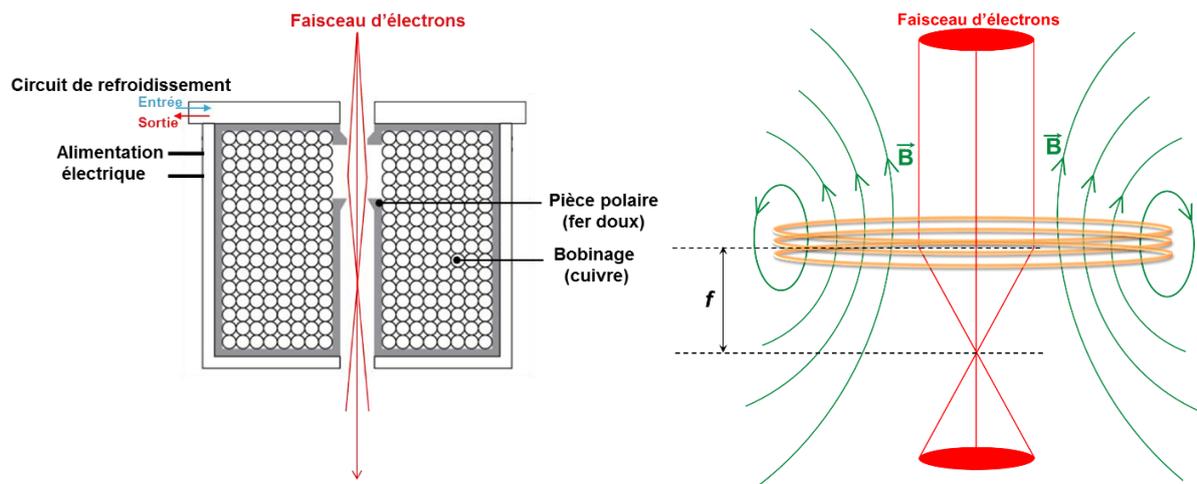


Figure III-23 : Représentation schématique (à gauche) d'une lentille électromagnétique utilisée en TEM (vue en coupe) et schéma de principe (à droite) de la lentille constituée de n spires produisant un champ magnétique B (la distance focale est notée f).

IV.2.2.1 Lentille de convergence du faisceau ou Gun lens

Située juste sous l'anode d'extraction une lentille (appelée *gun lens*) permet de faire converger le faisceau. Cette lentille va déterminer le courant de la sonde en fonction de la focalisation.

IV.2.2.2 Etage condenseur

Constitué de deux lentilles condenseur, C_1 et C_2 , l'étage condenseur permet de former la sonde électronique souhaitée. C_1 permet d'ajuster la taille du faisceau (courant de sonde) et agit sur le grandissement (focalisation). C_2 règle le type de focalisation (ou convergence) pour obtenir une sonde locale sur l'objet. A faible grandissement, on utilise un faisceau large (faiblement focalisé) qui irradie une grande partie de l'échantillon, à plus fort grandissement le faisceau est condensé pour obtenir une taille de sonde plus fine (fortement focalisé). C_1 et C_2 déterminent la taille du faisceau ou *spot size* (classifié selon une échelle de 1 à 9 sur le TEM Tecnai). Un *spot size* de 1 correspondant à un faisceau élargi (gras), un *spot size* de 9 à un faisceau ponctuel. Pour les observations TEM, on privilégiera un faisceau large (*spot size* de 1) alors qu'en STEM on préférera un faisceau plus fin (sonde nanométrique) mais pas trop, pour conserver un minimum de courant de sonde pour obtenir suffisamment de signal en STEM EDX (typiquement *spot size* de 6).

IV.2.2.3 Etage objectif : lentille « Super twin »

La lentille objectif est une des parties clés du microscope avec le canon à électrons. C'est elle qui détermine la résolution du microscope. L'échantillon est placé dans la zone où le champ magnétique est le plus intense, c'est-à-dire au centre des pièces polaires, au centre de symétrie de la lentille. La partie supérieure de la lentille est appelée lentille objectif supérieur (parfois notée C_3), et lentille objectif inférieur pour la partie inférieure.

Le Tem Tecnai utilisé pour cette thèse est équipé d'une lentille objectif type *Super Twin* (ou *S twin*). Dans ce type de configuration, une lentille supplémentaire (aussi appelée mini lentille condenseur) est

Chapitre III : Dispositif expérimental

insérée entre C_2 et la lentille objectif supérieure. Cette lentille offre une résolution de 0.144 nm en mode TEM (données constructeur).

En fonction de la puissance de focalisation de C_2 , c'est le système mini condenseur/lentille objectif supérieure, qui permet de passer d'un faisceau d'électrons parallèle (en TEM) à un faisceau focalisé sur l'échantillon en une fine sonde de diamètre nanométrique (en STEM). Son fonctionnement est présenté **Figure III-24**.

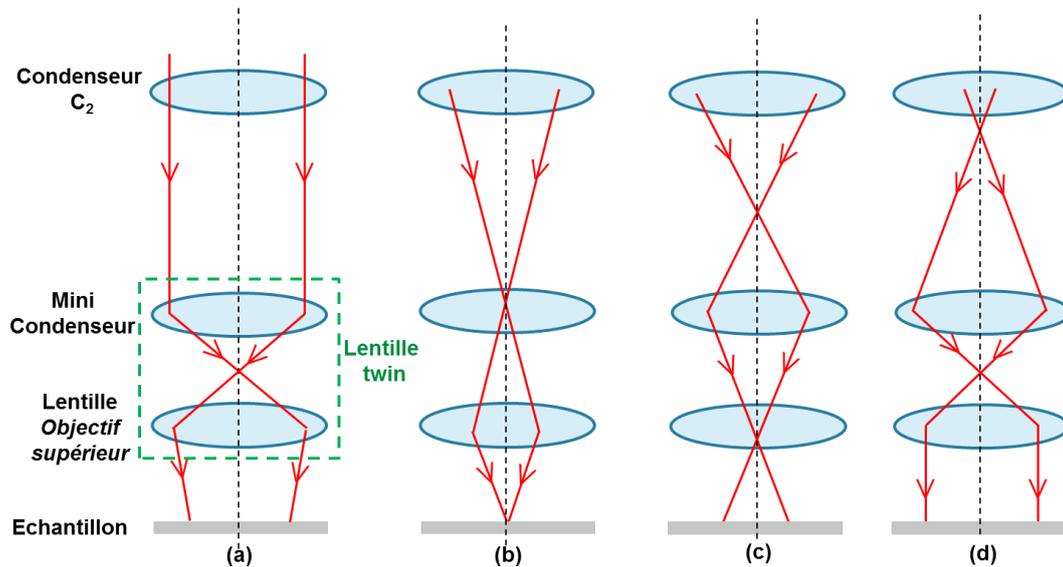


Figure III-24 : Fonctionnement du système objectif twin en fonction de la focalisation de C_2 pour passer d'un faisceau parallèle à un faisceau focalisé sur l'échantillon a) C_2 faiblement sollicité, faisceau final presque parallèle - b) C_2 sollicité légèrement, faisceau final focalisé – c) C_2 très sollicité, faisceau final divergent et d) retour à un faisceau parallèle

Le balayage de l'échantillon par le faisceau en STEM est rendu possible grâce à des bobines défectrices situées sur la colonne du TEM (entre C_2 et l'échantillon) qui dévient le faisceau tout en le maintenant parallèle à l'axe optique lorsqu'il arrive sur l'échantillon (**Figure III-25**).

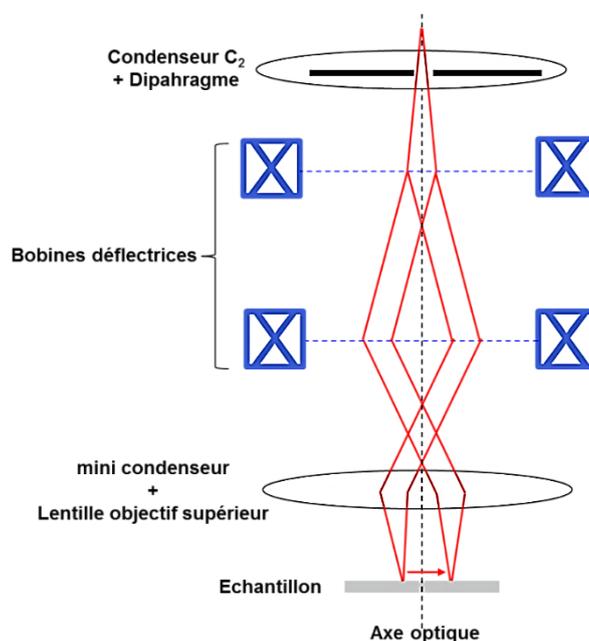


Figure III-25 : Balayage du faisceau focalisé sur l'échantillon en STEM

IV.2.2.4 Etage de projection

Le faisceau traverse l'échantillon où ont lieu de nombreuses interactions électrons-matière, puis passent par la lentille intermédiaire et la lentille de projection qui permettent de visualiser une image de notre échantillon (ou clichés de diffraction) sur l'écran fluorescent dans la chambre de projection. Le passage du mode image au mode diffraction est effectué par le changement de focalisation de la lentille intermédiaire (**Figure III-26**). Pour obtenir une image de bonne qualité, il est nécessaire d'orienter l'échantillon correctement. Cette orientation se fait grâce à l'observation des clichés de diffractions du silicium sur l'écran de la chambre de projection. Le but est de placer la lame en axe de zone, c'est-à-dire que les rangées atomiques du silicium cristallin doivent être dans la même direction que le faisceau d'électrons.

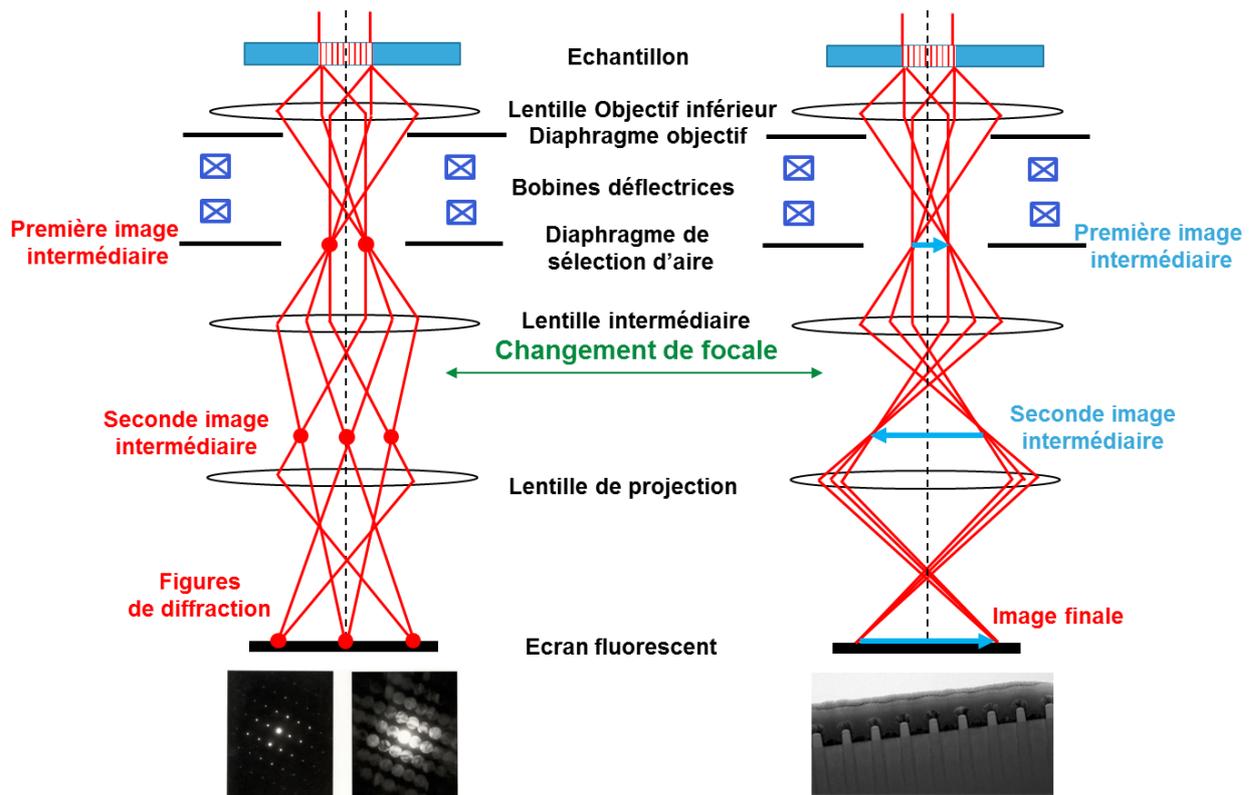


Figure III-26 : Schéma de principe de l'étage de projection : Passage du mode diffraction (à gauche) au mode image (à droite)

Le microscope est équipé de deux caméras CCD (pour *Charge Coupled Device*) rétractables. Aussi appelé récepteur ou dispositif à transfert de charges en français, leur principe de fonctionnement est basé sur la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique pour former une image. Le nombre d'électrons qui atteint chaque pixel est comptabilisé pour former une image via un traitement d'image. Une caméra Gatan (2048 x 2048 pixels), située au-dessus de la chambre d'observation permet de visualiser les clichés de diffraction, et l'imagerie STEM. Elle est pilotée par l'interface FEI Tecnai TIA. L'autre située sous la chambre d'observation (2048 x 2048 pixels) sert pour l'observation haute résolution en TEM (il faut alors relever l'écran fluorescent pour pouvoir visualiser une image!). Elle est pilotée par l'interface *Digital Micrograph*.

IV.2.3 Diaphragmes

IV.2.3.1 Diaphragme condenseur

L'utilisation d'un diaphragme permet de ne conserver qu'une partie du faisceau : une ouverture de faible diamètre sélectionne la partie centrale du faisceau. Nous obtenons un faisceau plus parallèle mais avec un courant plus faible. Typiquement, nous utilisons un diaphragme du second condenseur C_2 d'ouverture $70\ \mu\text{m}$ de diamètre (en TEM et STEM), et un condenseur C_1 d'ouverture $2000\ \mu\text{m}$.

IV.2.3.2 Diaphragme objectif

Le diaphragme objectif ou diaphragme dit de contraste sélectionne une partie du cliché de diffraction (faisceau transmis ou diffracté) en fonction du contraste souhaité. Pour l'imagerie HRTEM, nous utilisons un diaphragme objectif d'ouverture $40\ \mu\text{m}$. Ce dernier est retiré en mode STEM pour pouvoir former une image STEM.

IV.2.3.3 Diaphragme de sélection d'aire

Le diaphragme dit de sélection d'aire permet de localiser la région de l'échantillon d'où proviennent les électrons qui forment le cliché de diffraction. Il est inséré généralement en mode diffraction et retiré en mode image (il ne sera pas utilisé au cours de cette thèse).

IV.2.4 Porte échantillon

Le porte échantillon utilisé lors de cette étude de thèse (sur lequel est posé la grille TEM) permet d'orienter l'échantillon selon deux directions de l'espace perpendiculaires l'une à l'autre : L'une définit par l'axe du porte échantillon (axe X ou α), l'autre selon sa perpendiculaire pouvant être tilté avec un angle de $\pm 30^\circ$ (axe Y ou β). Ce porte échantillon est dit à « *double tilt* » (α -tilt et β -tilt) et permet d'orienter parfaitement la lame collée sur la grille TEM par rapport au faisceau. Les parties en contact avec le faisceau électronique sont en béryllium (rondelle et écrou) ce qui permet de réduire la contamination des éléments cuivrés des portes échantillons classiques utilisant des clips et des rondelles en cuivre. L'échantillon est introduit dans la colonne du TEM au niveau de la lentille objectif.

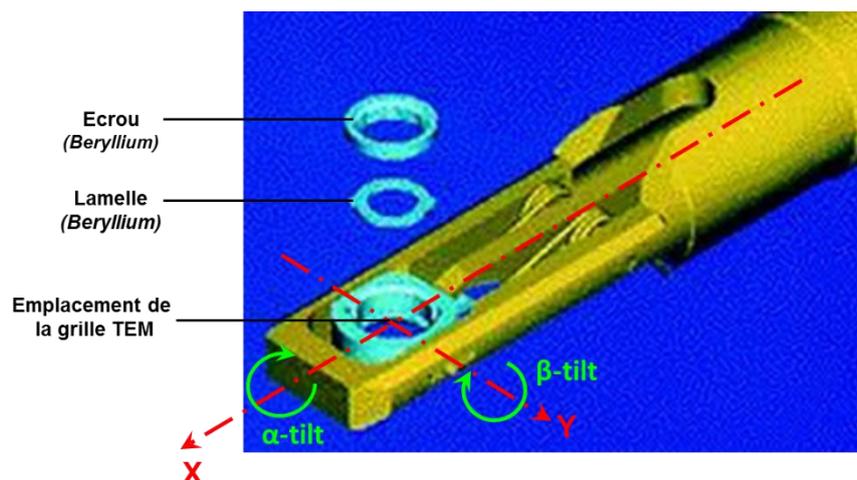


Figure III-27 : Extrémité du porte échantillon « low background » double tilt

V Spectromètre EDX Xmax® SDD Detector Windowless

V.1 Description générale

La spectroscopie EDX consiste à analyser les photons X émis par un échantillon lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons énergétiques. L'identification des éléments constitutifs d'un échantillon à partir de leur spectre d'émission X fut suggéré dès 1913²⁹, mais ce n'est que bien plus tard que seront construits des outils capables de sonder la matière (spectromètre WDS, microsonde électronique, non développé ici). Les premiers fondamentaux d'analyse quantitative par la mesure des photons X sont énoncés dans les années 50³⁰.

Dans les années 60, apparaissent les premiers détecteurs intégrant une diode semi conductrice en silicium couplée à une chaîne électronique pour traiter les impulsions. Plus récemment, de nouveaux types de détecteurs (SDD pour *Silicon Drift Detector*) équipés de chaînes de traitement purement numérique ont permis d'augmenter le taux de comptage. Le développement de détecteurs utilisant des fenêtres de plus en plus fines a permis l'émergence des détecteurs sans fenêtre permettant la détection des éléments légers. C'est ce type de détecteur qui est utilisé pour les mesures EDX réalisées au cours de cette thèse. Il est directement fixé sur la colonne du TEM au dessus de l'échantillon pour récolter les signaux émis (**Figure III-28**). L'angle que fait l'axe du détecteur est de 15° par rapport à l'horizontal. L'angle de collection des photons est de 0.13 st.

Le spectromètre converti l'énergie des photons incidents en tension électrique. Ce processus se fait principalement en trois étapes : Les photons X sont convertis en charges électriques par ionisation des atomes du cristal du semi-conducteur. Ensuite, ces charges sont converties en tensions et amplifiées grâce à un FET (transistor à effet de champ). Enfin, cette tension est isolée des autres à l'intérieur de canaux spécifiques qui permettent le comptage et l'obtention d'un spectre dispersif en énergie. C'est ce spectre qui permet de remonter à une analyse qualitative ou quantitative.

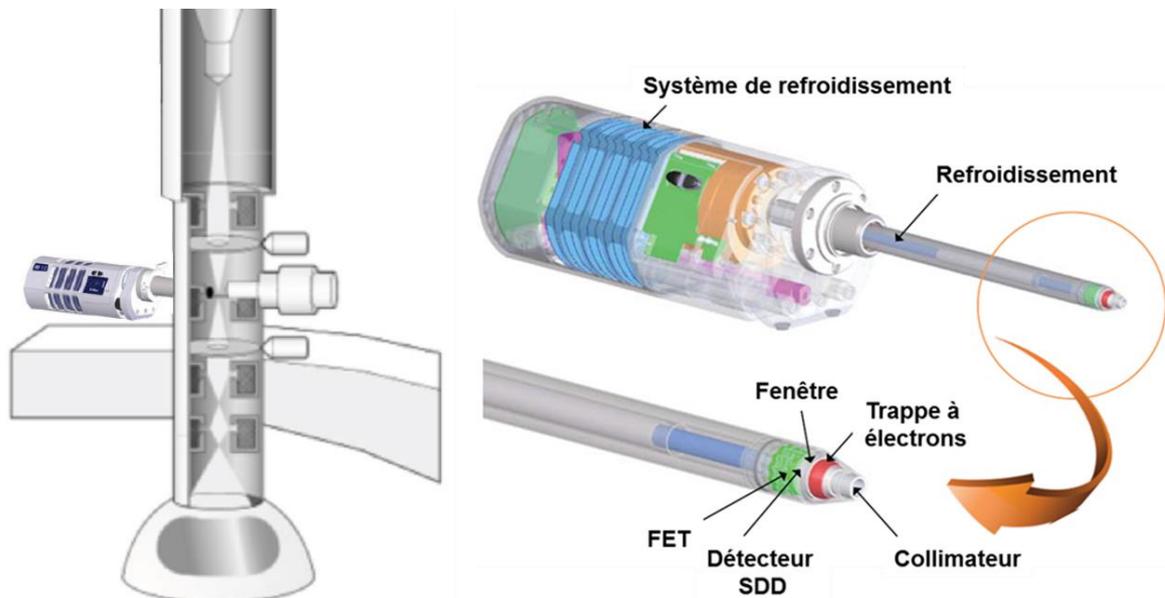


Figure III-28 : Représentation 3D du détecteur X-Max® SDD X-ray Detector (à droite) utilisé pour les analyses EDX, installé sur la colonne du microscope (à gauche) au niveau de l'échantillon

V.2 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des détecteurs à diffusion (SDD) est basé sur la génération de paires électron/trou par les photons X incidents. En effet, lorsque ces photons pénètrent dans le semi-conducteur en silicium constituant le détecteur, l'énergie est transférée aux atomes de silicium, ce qui se traduit par leur ionisation. Les atomes ionisés voient leurs électrons passer de la bande de valence à la bande de conduction, créant une lacune dans la bande de valence (ou trou). Ce trou va alors se conduire comme une charge positive. Les charges ainsi créées sont proportionnelles à l'énergie des photons collectés.

L'énergie nécessaire à la création d'une paire électron/trou est de 3,76 eV dans du silicium (2,9 eV dans les détecteurs utilisant du Germanium). Pour un photon d'énergie incidente E , il se crée $\frac{E}{3.76}$ paires électron/trou. A titre d'exemple, la raie $K\alpha_1$ de l'oxygène est générée à 524.9 eV, et produira $\frac{524.9}{3.76}$, soit près de 140 électrons, et la raie $K\alpha_1$ du platine générée à 66 832 eV produira 17 774 électrons.

L'étape suivante consiste à collecter ces électrons. Pour ce faire, on crée un champ électrique supplémentaire parallèle à la surface qui va permettre de « guider » les électrons, appelé champ de diffusion (d'où le mot *Drift* dans SDD) : En appliquant une différence de potentiel de part et d'autre des faces du cristal les électrons mobiles se trouvant dans la bande de conduction sont séparés des trous, et s'accumulent à l'anode où ils sont collectés.

Pour convertir la totalité des énergies des photons en paires électron/trou, il faut que le silicium ne contienne aucun défaut. En effet, la présence d'impuretés ou défauts peut induire des niveaux accepteurs d'électrons entre la bande de valence et la bande de conduction. L'existence de ces niveaux va donc entraîner une baisse du nombre d'électrons transférés dans la bande de conduction.

Enfin, la conversion des impulsions électriques en valeurs numériques est réalisée par des convertisseurs analogiques numériques. Ils permettent de mesurer l'amplitude du signal, puis d'en donner une valeur numérique (proportionnelle à cette amplitude), correspondant à l'énergie des photons. Cette valeur est la représentation numérique de l'énergie du photon et caractérise le numéro du canal où l'on doit classer cette impulsion. Le spectre discriminant les énergies obtenues, il apparaît au final tel un histogramme, chaque canal correspondant à une bande étroite d'énergie (spectre dispersif en énergie)

V.3 Description des éléments du détecteur

Présenté **Figure III-28**, le détecteur SDD est constitué d'un collimateur, d'une trappe à électrons, d'une fenêtre, d'un capteur (semi-conducteur), d'un FET (*Field Effect Transistor*) et d'un système de refroidissement.

V.3.1.1 Le collimateur

Il permet de contrôler le diamètre d'ouverture par lequel les photons X pénètrent pour atteindre le détecteur. Cette ouverture contrôlée permet de collecter uniquement les photons émis de la zone excitée par le faisceau électronique. Les photons ainsi produits par d'autres parties du microscope ne sont donc pas comptabilisés.

Chapitre III : Dispositif expérimental

V.3.1.2 La trappe à électrons (ou piège à électrons)

Constituée d'une paire d'aimants, elle permet de dévier les électrons parasites qui peuvent provoquer des artefacts (bruit de fond) et saturer la chaîne de comptage.

V.3.1.3 La fenêtre

Elle permet de protéger le détecteur tout en restant le plus « perméable » possible aux photons pour ne pas absorber ceux à faibles énergies. Deux types de fenêtres sont principalement utilisées : Celles en béryllium (épaisses et résistantes) mais ont tendance à absorber les raies de faibles énergies (limité aux éléments avec un $Z > 11$). Les fenêtres ultrafines (en polymère généralement) plus perméables aux photons de faibles énergies, permettent la détection des raies X des éléments à $Z \geq 6$. Moins robustes que les précédentes, elles offrent néanmoins un meilleur taux de transmission pour les raies de faibles énergies. Enfin, il existe des détecteurs dépourvus de fenêtre (ou *windowless detector*). Ils offrent la meilleure efficacité de détection pour les éléments légers jusqu'au béryllium ($Z=4$). C'est le cas de notre détecteur EDX. L'efficacité des différentes fenêtres est résumé **Figure III-29**.

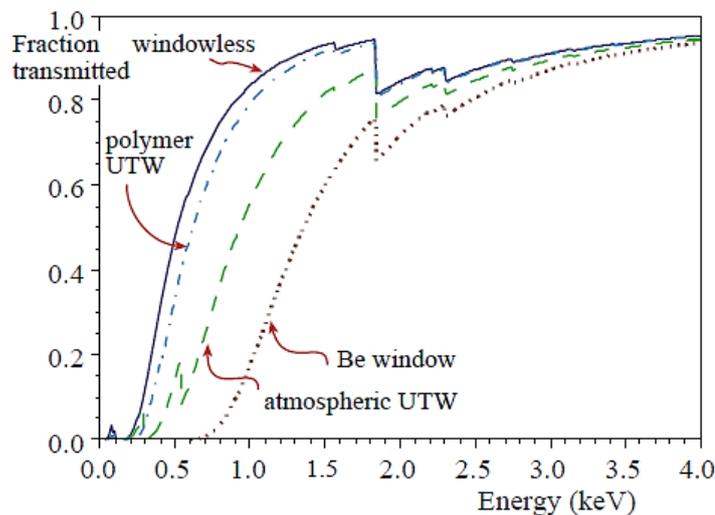


Figure III-29 : Facteur de transmission des différents types de fenêtre en fonction de l'énergie des photons incidents³¹

V.3.1.4 Le détecteur

C'est un semi-conducteur qui converti l'énergie des photons X incidents en charge électrique, proportionnelle à l'énergie du photon incident. Le cristal de silicium est le dispositif central du processus de détection des photons. L'énergie des photons est alors convertie (proportionnellement) en charges électriques. Le détecteur SDD est constitué d'une « pastille » de silicium dopé n sur lequel sont formées des bandes de silicium dopées p⁺ disposées en cercles concentriques d'un côté, et d'une jonction p⁺ non structuré de l'autre (cathode). Les électrons générés dans la zone n sont guidés de la cathode à l'anode grâce au champ de diffusion créé par les anneaux concentriques dopé n⁺ (différence de potentiel entre le premier anneau et le sixième anneau, respectivement U₁ et U₆ sur la **Figure III-30**).

Chapitre III : Dispositif expérimental

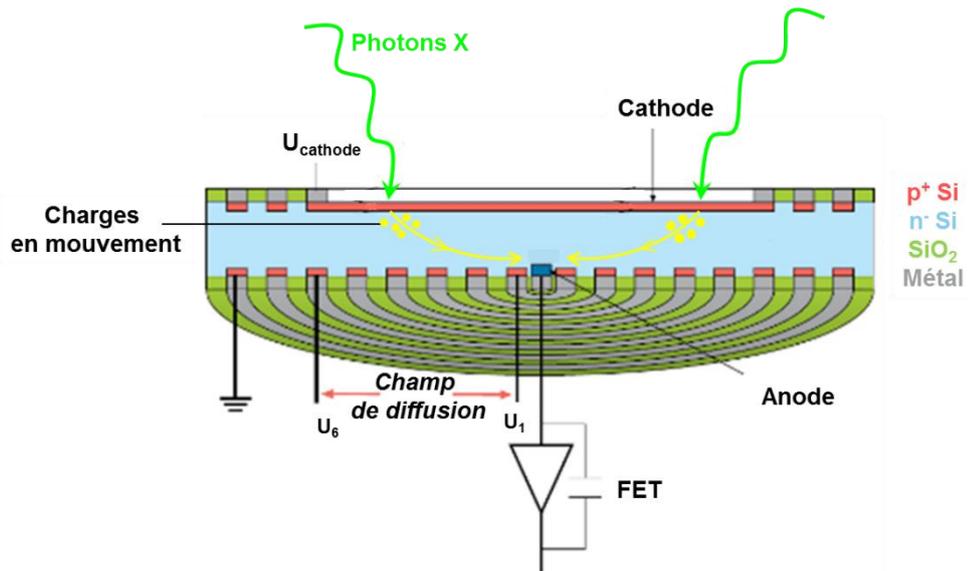


Figure III-30 : Représentation schématique du détecteur SDD (vue en coupe)

V.3.1.5 Le FET

Directement connecté à l'anode, le transistor à effet de champ constitue la première étape du processus d'amplification de la charge électrique libérée dans le cristal par photon X incident. Cette charge électrique est ensuite amplifiée et convertie en tension électrique. Les charges accumulées ont besoin d'être restaurées pour éviter la saturation du préamplificateur.

V.3.1.6 Le processeur d'impulsion

Il met en forme le signal provenant du préamplificateur en une impulsion qui va être comptabilisée par un analyseur multi canaux. La discrimination des impulsions de tension en fonction du nombre de photons incidents est un élément très important dans la chaîne de comptage. Lorsque l'intervalle de temps entre deux impulsions est inférieur au temps de traitement, un circuit spécialisé élimine les empilements possibles. On parle alors de rejet d'empilement. On définit aussi la notion de « temps mort » lorsque l'intervalle de temps entre deux impulsions est inférieur aux temps de traitement nécessaire pour comptabiliser une impulsion. Ce temps mort doit être maintenu le plus bas possible (quelques pourcents) lors de l'acquisition.

Pour mesurer l'écart de tension, le système intègre la tension à la sortie du préamplificateur durant une durée définie, appelée durée d'intégration (ou T_p pour *Time Process* sur la **Figure III-31**). La valeur de ce temps d'intégration influe sur la résolution en énergie du spectre mesuré : Plus la durée d'intégration est longue et plus le bruit électronique diminue, offrant une meilleure résolution en énergie des pics. Cependant une durée d'intégration longue implique une durée de traitement plus longue par mesure, et donc un nombre plus faible de coups pouvant être comptabilisé, ce qui augmente le temps mort. À l'inverse, un temps d'intégration court diminue le temps mort, ce qui augmente le nombre d'impulsions pouvant être comptabilisé mais au détriment de la résolution en énergie.

Chapitre III : Dispositif expérimental

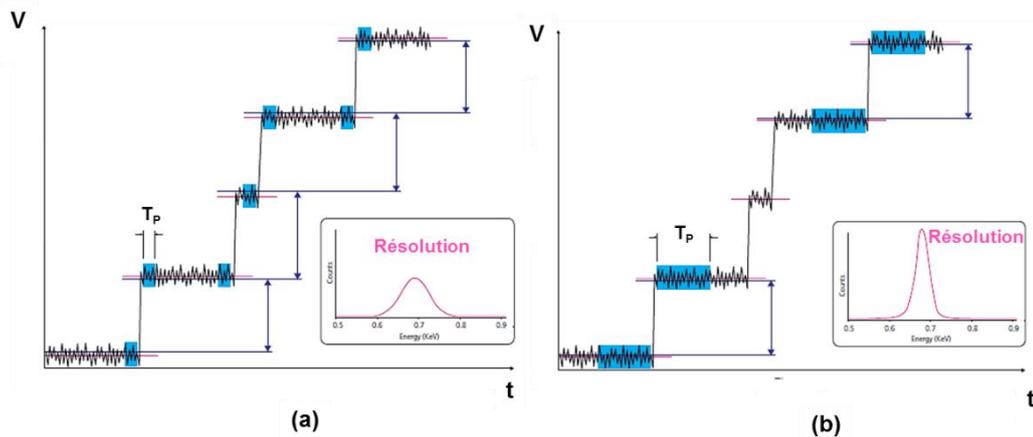


Figure III-31 : Comptabilisation des impulsions électriques a) Pour une durée d'intégration courte, et b) Pour une durée d'intégration plus longue

V.3.1.7 Système de refroidissement du détecteur

Les signaux issus du détecteur sont très faibles et il est nécessaire de séparer ce signal du bruit électronique. C'est la principale raison pour laquelle on refroidit le cristal et le FET. Les détecteurs types SDD ont leur température de fonctionnement de l'ordre de -10°C . Ils sont refroidis par effet thermoélectrique (effet Peltier). Cet avantage permet de se passer du réservoir encombrant d'azote liquide qui est utilisé pour le refroidissement des détecteurs types Si(Li) ancienne génération.

Ce détecteur SDD permet de réduire le bruit électronique ce qui est favorable à la détection des photons de faibles énergies. Le taux de comptage peut atteindre plusieurs dizaines de milliers de coups par seconde. La résolution en énergie est de l'ordre de 130-140 eV (mesurée pour la raie Mn $K\alpha$ à 5,9 keV). Pour éviter l'échauffement du cristal de silicium, celui-ci est refroidi par effet Peltier, ne nécessitant pas l'utilisation d'azote liquide.

VI Microscope électronique à balayage S 5000 ³²

Toutes les observations rapides de nos échantillons ne nécessitant pas la résolution nanométrique (ou atomique) ont été faites dans le microscope MEB S 5000 de la société *Hitachi*. Très utilisé au cours de cette thèse, cet équipement s'est avéré très efficace pour l'observation des dépôts métalliques, des motifs gravés et pour les mesures d'épaisseurs. La totalité des observations sont réalisées en coupe (ou *cross section*) ce qui nécessite de cliver l'échantillon au préalable afin d'avoir un échantillon compatible en dimensions avec le porte échantillon. Cette phase de préparation d'échantillon (bien plus rapide qu'en FIB SEM pour la microscopie en transmission) se fait grâce à une pointe diamant qui permet de découper le substrat silicium.

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'utilisation d'un faisceau électronique qui balaye l'échantillon.

Ce balayage génère des interactions élastiques et inélastiques avec l'échantillon. Ces dernières, décrites au **chapitre II**, vont générer différents signaux. Contrairement à la microscopie électronique en transmission où l'on récolte les électrons transmis sous l'échantillon, ce sont ici les électrons secondaires émis depuis la surface de l'échantillon qui vont permettre de reconstruire une image de la surface analysée. Ces électrons secondaires, d'une énergie de quelques eV, émis par la surface de l'échantillon passent dans un analyseur puis dans un détecteur. Plus le nombre d'électrons détecté par

Chapitre III : Dispositif expérimental

point d'analyse est grand, plus ce point apparaîtra clair sur l'image finale. La tension d'accélération de cet équipement est de 30 kV ce qui offre une résolution maximale de quelques nanomètres.

VII Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique de caractérisation utilisée pour l'analyse de surface (profondeur d'analyse ~ 5 à 10 nm) ³³⁻³⁴⁻³⁵.

Son principe repose sur l'effet photoélectrique : Des photons X bombardent la surface à analyser. Leur énergie est absorbée en totalité par les électrons de cœur des atomes de l'échantillon (en surface) qui se trouvent dans un état excité. Ces électrons sont ensuite éjectés de la surface (mécanisme de désexcitation), traversent un analyseur puis détectés en fonction de leur énergie cinétique. Ainsi, en connaissant les énergies de liaisons caractéristiques des orbitales atomiques des différents éléments, le spectre XPS permet de remonter à la composition chimique de la surface. Cette technique est quantitative avec une précision de l'ordre de 1 %, hormis pour l'hélium et l'hydrogène.

Elle a été très utilisée au LTM dans des travaux antérieurs à cette thèse pour la détermination des compositions chimiques des couches de passivation en utilisant les modes parallèles et perpendiculaires.

Au cours de cette thèse, elle a permis de confirmer que les dépôts métalliques déposés dans l'enceinte PVD ne présentaient pas (ou très peu) de contamination carbone ou d'oxygène, même après un séjour dans la valise Adixen.

Bibliographie du Chapitre III

¹ **B. Pelissier, H. Kambara, E. Godot, E. Veran, V. Loup, D. Bensahel, O. Joubert**

“Controlling germanium oxidation with a vacuum substrate carrier”, *Semiconductor International* pp.10 (2007)

² **B. Pelissier, H. Kambara, E. Godot, E. Veran, V. Loup, O. Joubert**

“XPS analysis with an ultra-clean vacuum substrate carrier for Oxydation and airborne molecular contamination prevention”, *J. Microelectronic Engineering*, Vol.85-1 pp151-155 (2008)

³ **www.angstromsciences.com**

⁴ **D.M Mattox**

“Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing”, Elsevier Inc. second edition (2010)

⁵ **S.M. Rossnagel,**

“Handbook of Vacuum Science and Technology”, edited by D. Hoffman, B. Singh, and J.E. Thomas. Academic, Orlando, p. 609. (1997)

⁶ **A. Billard et F. Perry**

“Pulvérisation cathodique magnétron”, *Techniques de l'ingénieur* m1654 (2005)

⁷ **S. M. Rossnagel**

“Interaction between gas rarefaction and metal ionization in ionized physical vapor deposition”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 16, 3008 (1998)

⁸ **L.T. Ball, I.S. Falconer, D.R. McKenzie, J.M. Smelt**

“An interferometric investigation of the thermalization of copper atoms in magnetron sputtering discharge”, *Journal of Applied Physics* 59, 720 (1986)

⁹ **Y. Matsuda, Y. Yamahura, Y. Ueda, K. Uchino, K. Muraoka, M. Maeda et M. Akazaki**

“Energy-dependence of angular-distribution of sputtered particles by ion-beam bombardment at normal incidence,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 25 (1985)

¹⁰ **T. Karabacaka, M.M Lu**

“Enhanced step coverage by oblique angle physical vapor deposition”, *Journal of Applied physics* 97, 124504 (2005)

¹¹ **S.M. Rossnagel**

“Directional and ionized physical vapor deposition for microelectronics applications”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16.5. (1998)

¹² **T. Wei, J. Cai, Q. Wang, Y. Hu, L. Wang, Z. Liu, Z. Wu**

“Optimization and Evaluation of Sputtering Barrier/Seed Layer in Through Silicon Via for 3-D Integration”, *Tsinghua Science and Technology*, (2014) 19(2): 150-160

¹³ **V. Kouznetsov, Karol Macak, J. M. Schneider, U. Helmersson, Ivan Petrov**

“A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities”, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 290–293

¹⁴ **J.W. Bradley, H. Backer, Y. Aranda-Gonzalvo, P.J. Kelly and R.D. Arnell**

Chapitre III : Dispositif expérimental

“The distribution of ion energies at the substrate in an asymmetric bi-polar Pulsed DC magnetron discharge” *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002) 165–174

¹⁵ **A.Anders**

“Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS) *J. Appl. Phys.* 121, 171101 (2017)

¹⁶ **U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, J.T. Gudmundsson**

“Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications” *Thin Solid Films* 513 (2006) 1–24

¹⁷ **A. Hecimovic, A.P. Ehasarian**

“Time evolution of ion energies in HIPIMS of chromium plasma discharge” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009)

¹⁸ **P.J. Kelly, R.D. Arnell**

“Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications”, *Vacuum* 56 (2000) 159-172

¹⁹ **P. J. Kelly, J. Hisek, Y. Zhou, R. D. Pilkington, R. D. Arnell**

“Advanced coatings through pulsed magnetron sputtering, *Surface Engineering* Vol. 20 No. 3 (2004)

²⁰ **D. Lundin, K. Sarakinos**

“An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering”, *J. Mater. Res.*, Vol. 27, No. 5, Mar 14 (2012)

²¹ **J.A. Thornton**

“Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings” *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 666 (1974)

²² **A. Anders**

“A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching” *Thin Solid Films* 518 (2010) 4087–4090

²³ **L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie**

“Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice” (2005)

²⁴ **W. Driesel, C. Dietzsch, H.Niedrig, B.Prapotnik**

“HVTEM in situ investigations of the tip shape of a Gallium liquid-metal ion/electron emitter” *Ultramicroscopy* 57 (1995) 45-58

²⁵ **S. Reyntjens and R. Puers**

“A review of focused ion beam applications in microsystem technology”, *J.Micromech. Microeng.* 11 287–300 (2001)

²⁶ **ww.fei.com**

²⁷ **M. Karlik, B. Jouffrey**

“Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffractions”, *Technique de l'ingénieur* (2008)

²⁸ **D.B. Williams, C.B Carter**

“Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science, Second Edition”, Springer New York (2009)

Chapitre III : Dispositif expérimental

²⁹ H.G.J Moseley

“The High-Frequency Spectra of the Element” Phil.Mag (1913)

³⁰ R. Castaing

“Application des sondes électroniques à une méthode d’analyse ponctuelle chimique et cristallographique”, Thèse Université de Paris (1951)

³¹ D.B. Williams, C.B Carter

“Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science, Second Edition”, Chap. 32 p. 587, Springer New York (2009)

³² J. Ruste

“Microscopie électronique à balayage : Principe et équipement“, Techniques de l’Ingénieur p.865 (2006)

³³ D. Briggs, M. P. Seah

“Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy”, John Wiley & Sons, Inc. (1983)

³⁴ J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben

“Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, Perkin-Elmer Corporation (1992)

³⁵ M.D. Tran

“Analyse de surface par ESCA : Principe et instrumentation”, Techniques de l’Ingénieur (1998)

Chapitre IV

Etude morphologique des dépôts métalliques réalisés dans le bâti de pulvérisation assisté par magnétron

Ce chapitre porte sur l'étude morphologique des dépôts PVD. Il s'agit d'un travail important qui doit être fait méthodiquement. En effet, rappelons que notre objectif est de former un dépôt protecteur sur des motifs gravés par plasma. Etant donné que nous voulons étudier la morphologie et la composition chimique des couches réactives formées à la surface des motifs, il faut que ce dépôt d'encapsulation remplisse trois conditions majeurs : **Imperméable** à l'air, **inerte** chimiquement (qui n'endommage pas les couches réactives qu'il est censé protéger) et enfin, **conforme** sur les nanostructures car il doit aussi bien protéger leurs flancs que leurs fonds/sommets. Réalisés dans le bâti de pulvérisation métallique Alliance Concept (installé au début de la seconde année de thèse), des tests de dépôts sont réalisés sous différentes conditions pour chacune des cibles métalliques dont nous disposons : Chrome, aluminium, titane, alliage TiAl, TiN et platine. Ces dépôts sont faits sur substrats silicium composés de motifs (gravés dans le silicium puis remis à l'air). Le but est d'étudier la structure et l'homogénéité du dépôt sous différentes conditions. La conformité sur les motifs est aussi un paramètre important, puisque nous voulons encapsuler à la fois les flancs et le fond des motifs pour pouvoir observer les couches de passivation et les couches réactives, respectivement. Il est donc primordial que le dépôt soit le plus dense et le plus conforme possible sur toutes les parties du motif qu'il recouvre. La distance cible-substrat est de 9 cm. Les échantillons nécessaires aux clichés MEB (et aux analyses STEM EDX) ont été prélevés sur le substrat sous la cible métallique. Les clichés MEB montrent soit une vue en coupe, soit volontairement incliné à 30° ce qui nous permet de mieux distinguer la structure des dépôts (vue de dessus).

I. Etude morphologique des Dépôts DC à 100 W

Les dépôts sont réalisés à une puissance source de 100 W délivrée par le générateur de courant continu (ou DC pour *Direct Current*), sous ambiance argon. Afin de calibrer les épaisseurs déposées, différentes durées de plasma ainsi que l'impact des variations de pression dans l'enceinte seront étudiés.

Les paramètres de dépôt testés pour chaque cible métallique sont regroupés dans le **Tableau IV-1**. L'impact de l'amplitude (angles de 5, 10 et 20°) et de la vitesse de balayage (de 1 rpm à 15 rpm) sera aussi étudié.

	Durée pré pulvérisation (s)	Pression pré pulvérisation (mbar)	Durée dépôt (s)	Pression dépôt (mbar)	Angle de tilt (°)	Vitesse de balayage (rpm)
d1	30	$2 \cdot 10^{-2}$	30	$8 \cdot 10^{-3}$	0	0
d2	30	$2 \cdot 10^{-2}$	60	$8 \cdot 10^{-3}$	0	0
d3	30	$2 \cdot 10^{-2}$	90	$8 \cdot 10^{-3}$	0	0
d4	30	$2 \cdot 10^{-2}$	120	$8 \cdot 10^{-3}$	0	0
d5	30	$2 \cdot 10^{-2}$	60	$1 \cdot 10^{-3}$	0	0
d6	30	$2 \cdot 10^{-2}$	60	$2 \cdot 10^{-2}$	0	0
d7	30	$5 \cdot 10^{-2}$	60	$5 \cdot 10^{-2}$	0	0
d8	30	$8 \cdot 10^{-2}$	60	$8 \cdot 10^{-2}$	0	0
d9	30	$1 \cdot 10^{-2}$	60	$1,1 \cdot 10^{-1}$	0	0
d10	30	$2 \cdot 10^{-2}$	30	$8 \cdot 10^{-3}$	± 5	3
d11	30	$2 \cdot 10^{-2}$	30	$8 \cdot 10^{-3}$	± 10	3
d12	30	$2 \cdot 10^{-2}$	30	$8 \cdot 10^{-3}$	± 15	3
d13	30	$2 \cdot 10^{-2}$	30	$8 \cdot 10^{-3}$	± 20	3

Tableau IV-1 : Conditions expérimentales testées pour chaque cible métallique

I.1 Dépôt Chrome

Pour toutes les conditions de pression (de 8.10^{-3} mbar à 1.10^{-1} mbar) le dépôt chrome montre une structure colonnaire (**Figure IV-1**). Des pressions encore plus faibles dans l'enceinte (de l'ordre de 1.10^{-3} mbar) auraient pu favoriser une structure plus dense en raison du faible nombre de collisions des atomes pulvérisés de la cible (libre parcours moyen élevé). Cependant, les conditions de dépôt pour des pressions de l'ordre de 1.10^{-3} mbar sont relativement instables et peu reproductibles (extinction du plasma, instabilités etc.).

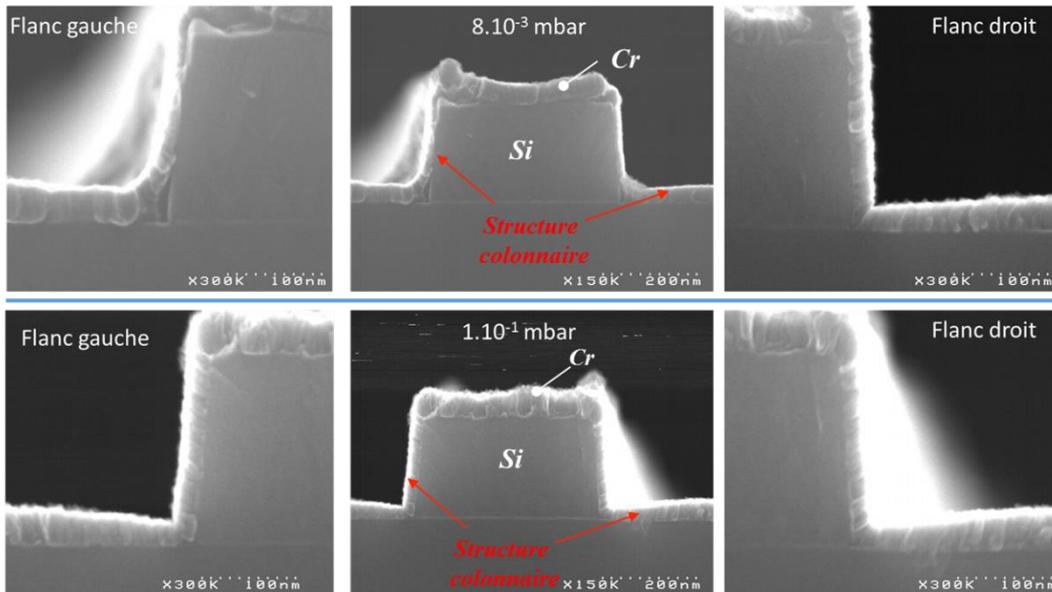


Figure IV-1 : Clichés MEB du dépôt chrome déposé durant 60 s sous Ar [25sccm] à basse pression (en haut) et à haute pression (en bas). Les Clichés à plus fort grandissement des flancs des motifs sont montrés à droite (flanc droit) et à gauche (flanc gauche).

En raison de cette structure colonnaire, le choix d'une encapsulation chrome est directement abandonné. En effet, la structure poreuse et colonnaire ne permet pas d'éviter la diffusion profonde de l'oxygène dans le dépôt. Ce type de dépôt présente donc un risque de perméabilité à l'oxygène de l'air, les molécules d'O₂ pouvant diffuser dans les « joints de grain » et atteindre les flancs du motif gravé.

Le mode dynamique (avec des angles d'inclinaison du substrat de 5°, 10° et 20°) ne semble pas avoir d'influence sur l'épaisseur déposée sur les flancs. Elle est en effet identique aux dépôts effectués en mode statique.

I.2 Dépôt Aluminium

La structure des dépôts aluminium ne semble pas être très dépendante des conditions de pression. En effet le dépôt semble régulier et conforme. Sa structure ne présente pas d'aspect poreux, en grain voir colonnaire sur les flancs et en fond des motifs même à haute pression. L'imagerie MEB n'offrant que trop peu de contraste entre l'aluminium déposé et le substrat silicium, surtout dans le cas de dépôt d'une dizaine de nanomètres, nous avons réalisé des clichés TEM pour illustrer nos propos. La **Figure IV-2** montre que même si l'épaisseur déposée n'est pas parfaitement uniforme au fond des motifs et sur les flancs, la conformité du dépôt demeure très satisfaisante.

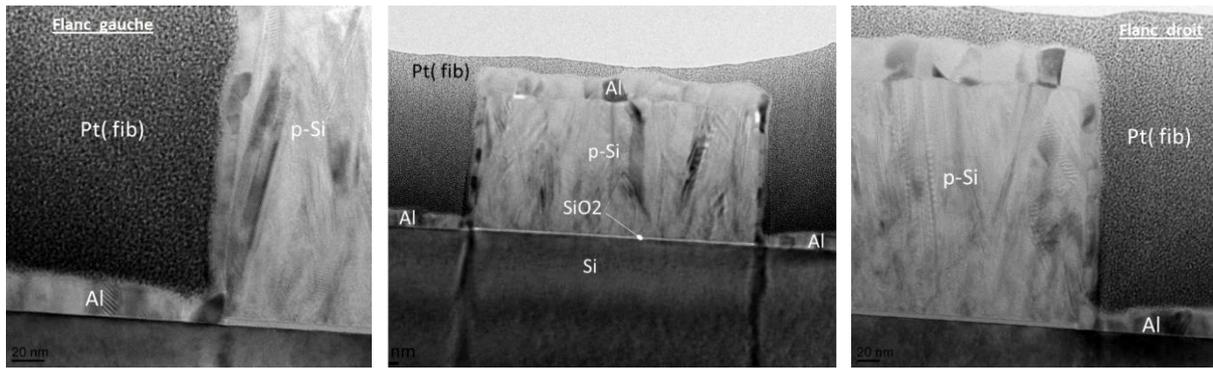


Figure IV-2: Dépôt aluminium déposé durant 60 s à 8.10^{-3} mbar sous Ar [25sccm] : Cliché TEM du dépôt sur un motif (au centre), et clichés TEM à plus fort grandissement du flanc gauche (à gauche) et du flanc droit (à droite).

I.3 Dépôt Titane

Les dépôts titane sont relativement réguliers, homogènes et conformes aux motifs (à haute pression comme à basse pression). L'épaisseur déposée sur les flancs est toujours plus faible qu'en fond de motif. Le dépôt en mode dynamique n'a pas de grande influence sur l'épaisseur déposée sur les flancs.

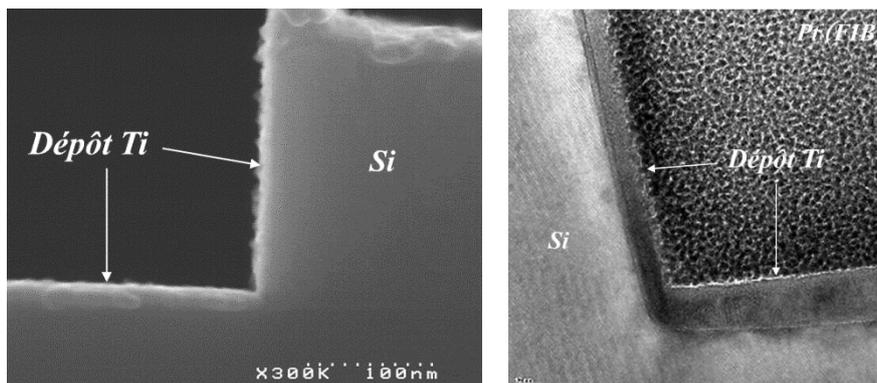


Figure IV-3 : Dépôt Titane déposé durant 60 s à 8.10^{-3} mbar sous Ar [25sccm] : Cliché MEB du flanc gauche (à gauche), Cliché TEM du flanc droit du motif (à droite).

I.4 Dépôt TiAl

La structure des dépôts TiAl ne semble pas être très dépendante des conditions de dépôt. En effet celui-ci semble régulier et ne présente pas de structure poreuse, en grain voir colonnaire sur les flancs et en fond de motifs même à haute pression. La **Figure IV-4** montre que même si l'épaisseur déposée n'est pas parfaitement uniforme au fond des motifs et sur les flancs, la conformité du dépôt semble très bonne.

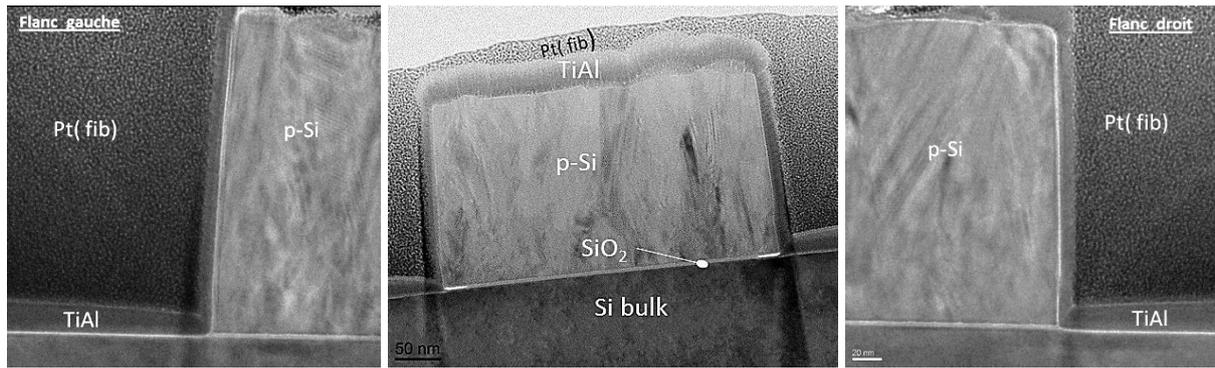


Figure IV-4 : Dépôt TiAl déposé durant 60 s à 8.10^{-3} mbar sous Ar [25sccm] : Clichés TEM du dépôt TiAl déposé sur un motif (au centre), et clichés TEM à plus fort grossissement du flanc gauche (à gauche) et droit (à droite).

I.5 Dépôt Platine

Les basses pressions favorisent la formation d'un dépôt dense au fond des motifs. Sur les flancs, en revanche on observe une structure colonnaire même pour les basses pressions. Le platine présentant un taux de pulvérisation important, les vitesses de dépôt sont supérieures aux autres métaux et les épaisseurs déposées sont de l'ordre de la centaine de nanomètres en 60 s (à 8.10^{-3} mbar) contre quelques dizaines avec les autres cibles métalliques. A plus haute pression, un autre régime semble s'installer (à partir de 4.10^{-2} - 5.10^{-2} mbar) : En fond de motif, le dépôt dense change de structure et devient colonnaire. Ce comportement se confirme jusqu'à $1,1.10^{-1}$ mbar (Figure IV-5 : les « cornes » sur les motifs sont ce qui reste des couches de passivation qui se sont formées sur les flancs du masque en résine utilisé pour graver ces structures (et qui se sont effondrées lors de l'élimination du masque)).

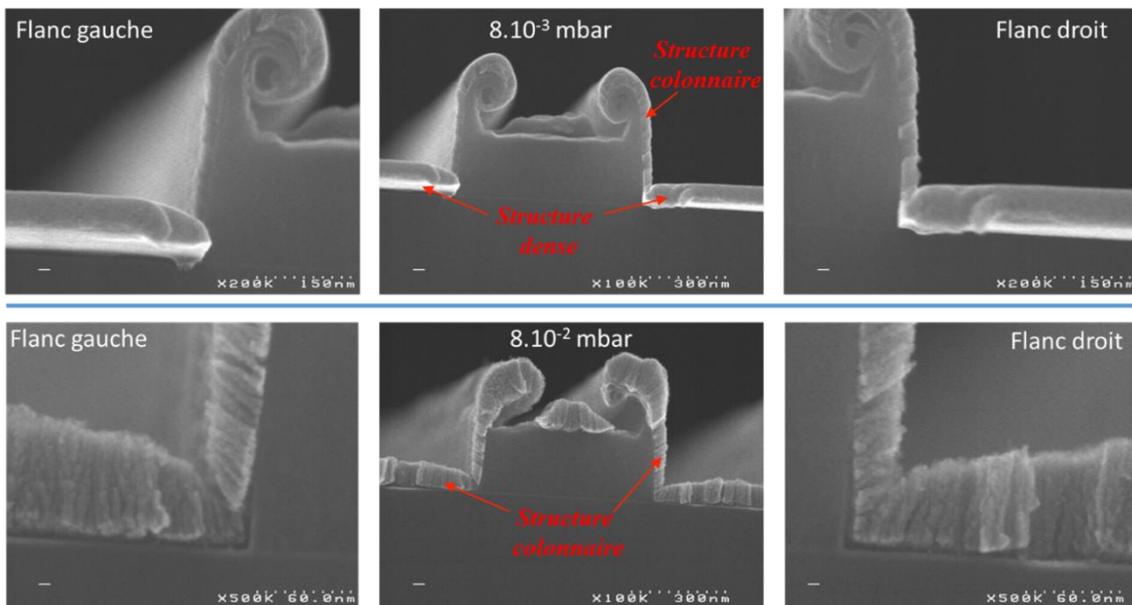


Figure IV-5 : Dépôt platine déposé durant 60 s sous Ar [25sccm] : Clichés MEB du dépôt Pt déposé sur un motif à basse pression (en haut) et à haute pression (en bas). Les Clichés MEB à plus fort grossissement des flancs des motifs sont montrés à droite (flanc droit) et à gauche (flanc gauche)

I.6 Dépôt TiN

Les dépôts TiN ont été réalisés grâce à une cible TiN. Les basses pressions favorisent une structure dense au fond des motifs, le haut des motifs présentant une structure légèrement colonnaire. Les épaisseurs déposées sont très faibles comparées aux autres dépôts, particulièrement sur les flancs des motifs. A plus haute pression, la structure dense en fond de profil se transforme en structure colonnaire. Sur les flancs, alors que l'épaisseur déposée à basse pression était quasi nulle, il se forme à haute pression une dizaine de nanomètre très colonnaire, traduisant une trajectoire des particules pulvérisées déviée en raison d'un plus grand nombre de collisions dans le plasma. Ces observations sont illustrées en **Figure IV-6**. En raison des faibles épaisseurs déposées, nous avons réalisé des clichés TEM pour pouvoir comparer le dépôt TiN à basse pression et à haute pression.

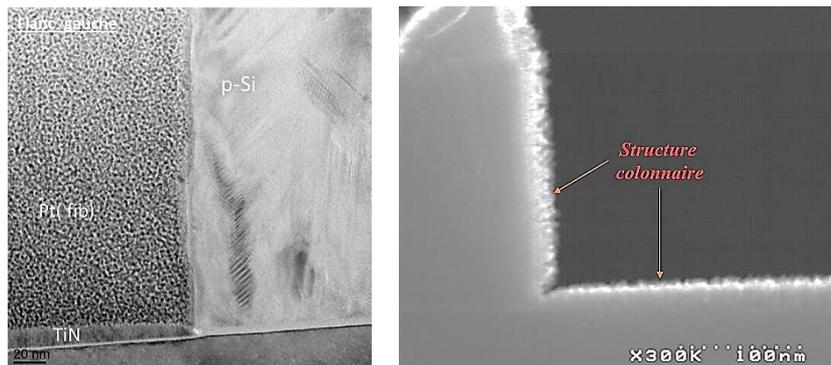


Figure IV-6 : Dépôt TiN déposé durant 60 s sous Ar [25sccm] : Cliché TEM du flanc gauche d'un motif avec dépôt TiN déposé à 8.10^{-3} mbar (à gauche) et Cliché MEB du flanc droit d'un motif avec dépôt TiN déposé à 8.10^{-2} mbar.

I.7 Discussion

Ces résultats préliminaires montrent que d'un point de vue structure et morphologie, certains dépôts métalliques réalisés à 100 W dans notre bâti de pulvérisation métallique assisté par magnétron, permettent d'envisager une encapsulation métallique de couches réactives. En effet, la structure dense observée peut se comporter comme barrière à l'oxygène notamment en fond de profil.

Des profils STEM EDX réalisés sur les dépôts titane, aluminium, TiAl, platine et TiN ont en effet confirmé que l'oxydation (échantillons remis à l'air après le dépôt) est bloquée par le dépôt lorsque celui-ci est dense en fond de motif. Dans le cas du titane (**Figure IV-7-Gauche**), l'oxydation est uniquement limitée aux 10 premiers nanomètres en surface du dépôt métallique et on distingue une interface TiO_x très nette à la surface du dépôt titane (interface Ti/Pt(FIB)). Cela indique sans ambiguïté que ce dépôt joue son rôle: il a bloqué l'oxygène (en bleu ciel) de l'air ambiant puisque l'oxydation du titane (en violet) s'arrête à 10 nm alors que le dépôt a une épaisseur proche de 20 nm. Par ailleurs ce résultat montre que la technique est précise à l'échelle du nanomètre. Il s'agit donc d'un résultat préliminaire qui valide l'approche utilisée.

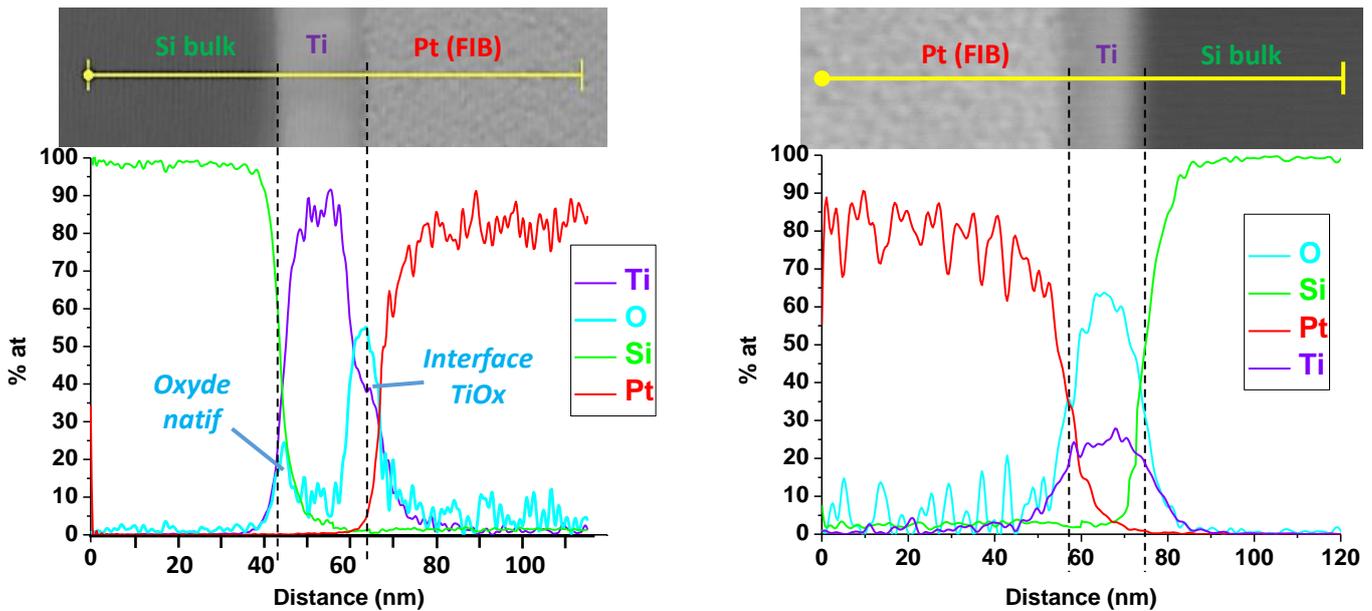


Figure IV-7 : Profils STEM EDX réalisés en fond de motifs (à gauche) et sur le flanc gauche d'un motif (à droite) montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence le long de cette interface. Le cliché STEM placé au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM

Ce résultat obtenu pour un dépôt titane à 100W DC (et confirmé par d'autres profils STEM EDX sur les autres métaux) constitue une preuve majeure du concept d'encapsulation que nous proposons de réaliser. Visualiser les deux pics distincts d'oxygène (l'oxyde natif d'une part, et l'oxydation de l'air ambiant d'autre part) grâce aux profils STEM EDX signifie que l'oxygène de l'air ambiant (en raison de la remise à l'air de l'échantillon après métallisation) ne diffuse pas à travers la couche métallique déposée. Le substrat est alors protégé de toute oxydation empêchant toute modification chimique à l'interface substrat/métal.

La conformité sur les motifs gravés est cependant à optimiser : l'épaisseur déposée sur les flancs est globalement nettement inférieure à celle déposée au fond des motifs ou sur les motifs. Le profil STEM EDX dans le cas d'un dépôt titane sur les flancs (**Figure IV-7 Droite**) met en évidence que les dépôts, même en mode dynamique, n'ont pas permis d'améliorer la conformité des dépôts sur les flancs.

Le choix d'utiliser le chrome a été écarté en raison de sa structure poreuse et oxydée (confirmée en EDX). Le platine déposé à faible pression présente une structure dense en fond de motif, mais colonnaire sur les flancs ce qui n'est pas compatible avec une bonne encapsulation des couches de passivation. Les basses pressions semblent donc être plus favorables à la formation d'un dépôt dense, du moins en fond de motif. A plus haute pression, les structures colonnaires sont favorisées, ce qui n'est pas souhaitable.

I.8 Problème rencontré

La puissance source imposée de 100 W DC semble bien supérieure à ce que peuvent supporter les cibles magnétron. En effet, après seulement quelques cycles, la plupart des cibles fixées sur substrat cuivré se décollent et finissent même par tomber sur le substrat en dessous. La face arrière de la cible restant toujours clipsée magnétiquement sur la cathode. Même avec des cibles massives, le transfert thermique et électrique est dégradé (apparition d'arcs électriques, instabilités du plasma). La

température des cibles augmente car elles ne parviennent pas à être suffisamment refroidies par le système de refroidissement (assuré par une circulation d'eau). Ceci nous oblige à réduire considérablement la puissance source. Les tests de dépôts seront désormais réalisés à 40 W DC.

II Etude morphologique des dépôts DC à 40W

Ce paragraphe expose les dépôts réalisés à 40 W sur substrat silicium (sans motif) pour les différentes cibles. Le **Tableau IV-1** regroupe les conditions de dépôts testées à 40 W, sous argon [30 sccm]. Afin de pouvoir mieux distinguer la morphologie des dépôts au MEB, nous utiliserons des durées de dépôt plus importantes. Cependant, la première difficulté rencontrée vient de la pression d'amorçage. Les basses pressions habituellement appliquées à 100 W (autour de 8.10^{-3} mbar) ne permettent pas d'amorcer et d'entretenir le plasma à 40 W. Le temps de résidence des espèces gazeuses est trop faible pour ces basses pressions et l'énergie des ions à 40 W n'est pas suffisante pour maintenir le plasma ON (production d'électrons secondaires de la cible).

II.1 Dépôt Aluminium

Avec la cible aluminium, nous atteignons les 2.10^{-2} mbar en conservant des conditions stables lors de la phase de dépôt. Les hautes pressions ne posent pas de problèmes. L'aluminium reste relativement dense et ne présente pas de grain ou de structure poreuse. Pour pouvoir comparer avec les autres métaux, nous réalisons un dépôt aluminium à 4.10^{-2} mbar.

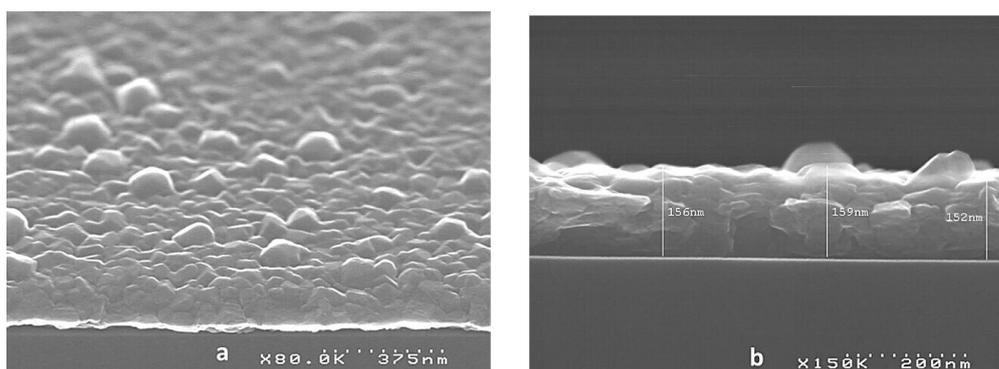


Figure IV-8 : Clichés MEB du dépôt aluminium déposé sur substrat Si blanket à 40 W, durant 8 min, à 4.10^{-2} mbar, sous argon [30 sccm] a) vue inclinée à 30° et b) vue en coupe

II.2 Dépôt Titane

A 40 W, sous les 2.10^{-2} mbar, le plasma est instable et finit par s'éteindre. Au-dessus de cette valeur, il reste suffisamment stable pour permettre un dépôt sur plusieurs minutes. En revanche, la structure obtenue est poreuse, peu dense sous forme de gros grains de titane pour toute la gamme de pression testée à 40 W (de 2.10^{-2} mbar à 8.10^{-2} mbar).

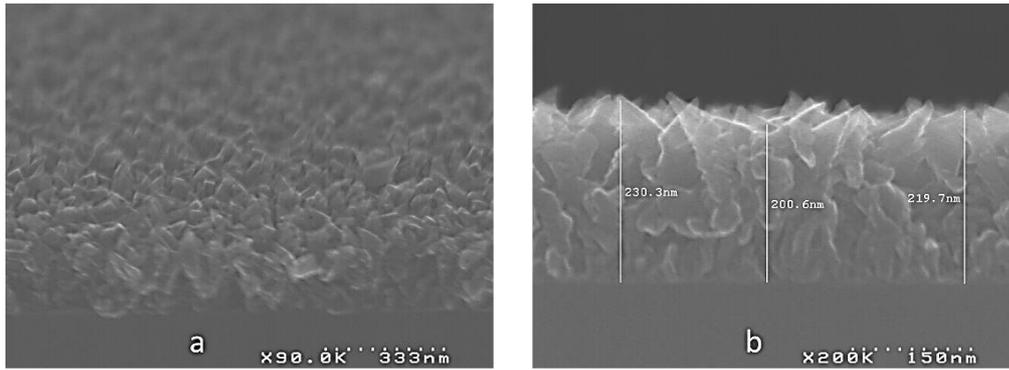


Figure IV-9 : Clichés MEB du titane déposé sur substrat Si blanket à 40 W, durant 10 min, à 4.10^{-2} mbar, sous argon [30sccm] - a) vue inclinée à 30° et b) vue en coupe.

II.3 Dépôt TiAl

De même qu'avec le titane, le plasma est relativement instable pour des pressions inférieures à 2.10^{-2} mbar. Il faut remonter en pression pour obtenir un plasma homogène et pouvoir déposer durant plusieurs minutes. La structure obtenue est très colonnaire (Figure IV-10).

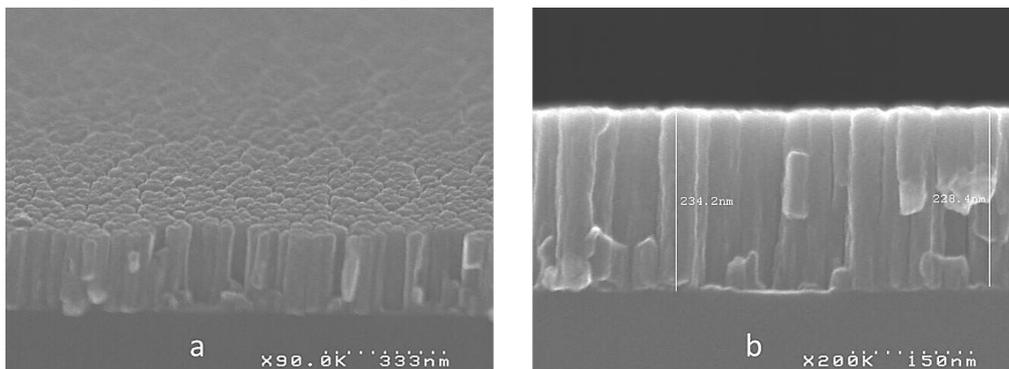


Figure IV-10 : Clichés MEB du dépôt TiAl déposé sur substrat Si blanket à 40W, durant 10 min, à 4.10^{-2} mbar, sous argon [30sccm] a) vue inclinée à 30° et b) vue en coupe.

II.4 Dépôt Platine

Les conditions de puissances actuelles ne permettent pas d'accéder aux basses pressions (inférieures à 2.10^{-2} mbar) pour la cible platine. Le plasma ne s'initie pas pour les pressions inférieures à 2.10^{-2} mbar. Entre 2.10^{-2} et 4.10^{-2} le plasma se lance mais stoppe rapidement. Pour avoir des conditions stables de dépôt durant une période de plusieurs minutes il faut remonter à 5.10^{-2} mbar. Ce qui conduit à la formation d'un dépôt très colonnaire.

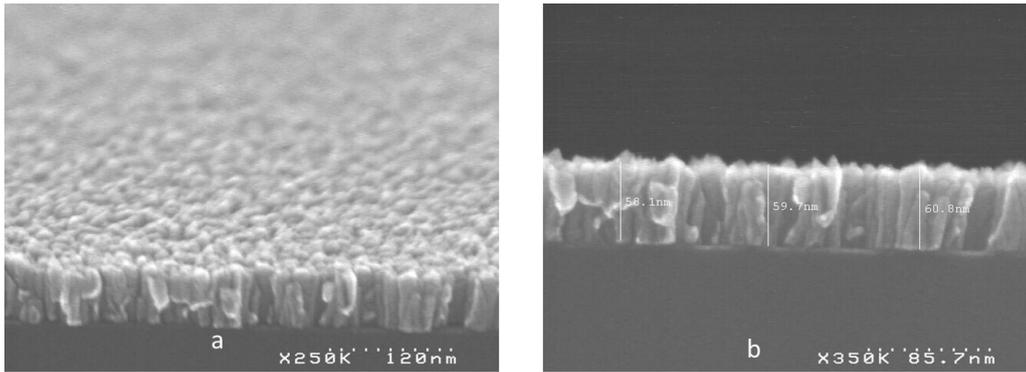


Figure IV-11 : Clichés MEB du dépôt Platine déposé sur substrat Si blanket, à 40 W, durant 90 s, sous Ar [30 sccm], à 5.10^{-2} mbar a) vue inclinée à 30° et b) vue en coupe.

II.5 Dépôts réalisés sous ambiance argon et azote

Ne disposant plus de cible nitrurée, l'installation d'une ligne azote en plus de celle d'argon nous permet de réaliser des dépôts sous ambiance argon et azote. Des dépôts TiN, AlN ainsi que des empilements Ti/TiN et TiAl/TiAlN ont pu être réalisés.

II.5.1 Dépôt TiN

Le dépôt de TiN à 100 W DC à basse pression présentait une structure dense (en fond de motif ou sur pleine plaque) bien qu'une structure colonnaire soit observée sur les flancs des motifs. A 40 W DC, ces faibles pressions de travail ne sont plus accessibles. Les vitesses de dépôt sont relativement faibles en raison d'un taux de pulvérisation faible de la cible Ti sous ambiance Ar/N₂. Différents ratio Ar/N₂ sont testés pour déterminer l'impact sur la structure. Les clichés MEB correspondants sont présentés en Figure IV-12.

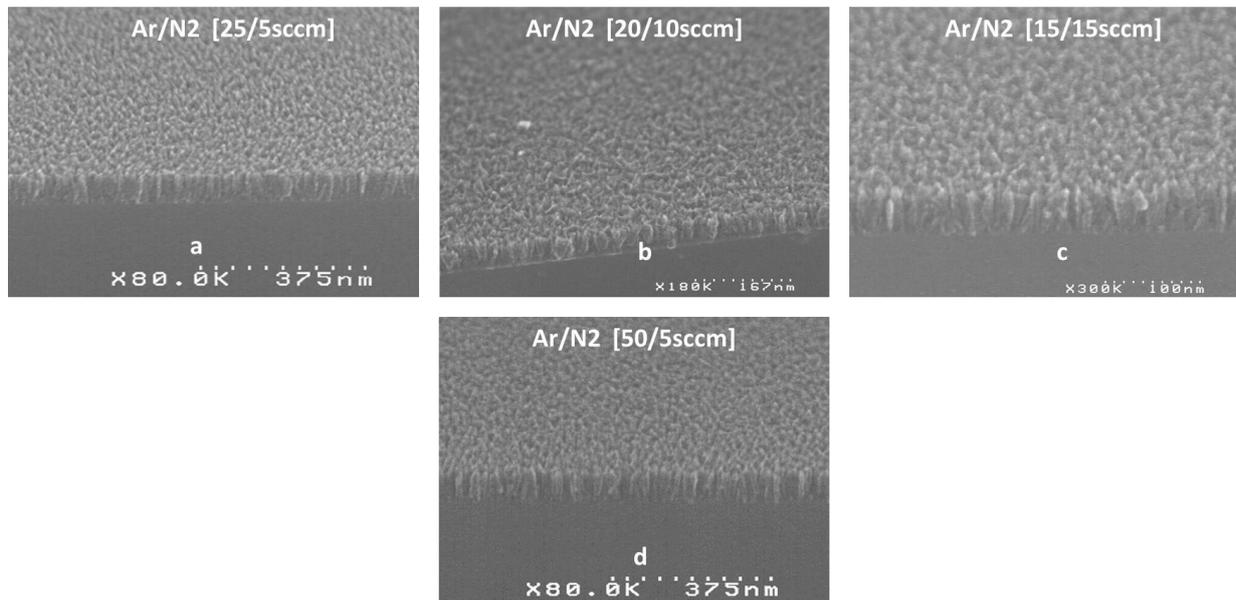


Figure IV-12 : Clichés MEB (porte échantillon incliné à 30°) du dépôt TiN déposé sur substrat Si blanket à 40 W, durant 8 min, à 4.10^{-2} mbar pour différents ratios argon/azote a) 25/5 sccm, b) 20/10 sccm, c) 15/15 sccm et d) 50/5 sccm.

Les dépôts de TiN obtenus à 40 W DC pour tous les ratios Ar/N₂ sont colonnaires (de même pour des pressions supérieures).

II.5.2 Dépôt AlN

Les dépôts de AlN ont été réalisés avec la cible aluminium sous ambiance Ar/N₂. Différents ratios ont été testés. Alors que l'aluminium déposé à 40 W DC, à 4.10⁻² mbar présentait une structure non colonnaire (contrairement à tous les autres métaux déposés à 40W), le dépôt de AlN présente une structure colonnaire et peu dense.

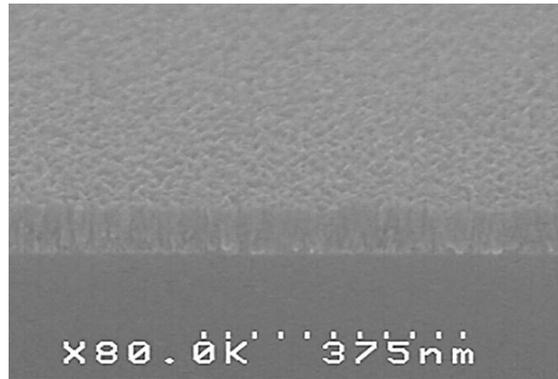


Figure IV-131 : Clichés MEB du dépôt AlN déposé sur substrat Si blanket à 40 W, durant 8 min, à 4.10⁻² mbar, sous ambiance argon/azote [25sccm/5sccm]

II.6 Dépôts à 70 W DC sur temps courts

Au vu des résultats à 40 W, hormis l'aluminium qui ne présente pas de structure poreuse, la morphologie du titane, du TiAl et du Platine apparaît considérablement modifiée et dégradée à faible puissance source (40 W). D'un autre côté, les résultats à 100 W sont prometteurs en vue d'une encapsulation hermétique mais endommagent les cibles. Nous avons donc tenté des expériences intermédiaires dans lesquelles une puissance de 70 W est utilisée sur des durées courtes, c'est-à-dire en respectant une durée de refroidissement entre les phases de dépôt pour limiter l'échauffement de la cible.

Malheureusement, ces tests à 70 W sur 20 s avec une minute de refroidissement, effectués sur titane, TiN, TiAl et platine, n'ont pas permis d'obtenir la structure souhaitée. Pire, plusieurs cibles ont été dégradées lors de ces tests. L'échauffement des cibles apparaît donc comme un problème critique pour des puissances supérieures à 50 W.

II.7 Empilements multicouches

Contraint et forcé de respecter une valeur consigne de 40 W maximum en puissance source, nous avons enfin essayé de réaliser des empilements multicouches en utilisant les cibles restantes (Titane et TiAl). En effet, l'empilement successif de couches peut entraîner un dépôt plus dense du fait des contraintes dans les différentes couches. Les **Figures IV-14** et **IV-15** montrent des dépôts multicouches de Ti/TiN et TiAl/TiAlN effectués en alternant des phases de pulvérisation de chacune des cibles pendant environ 100 s.

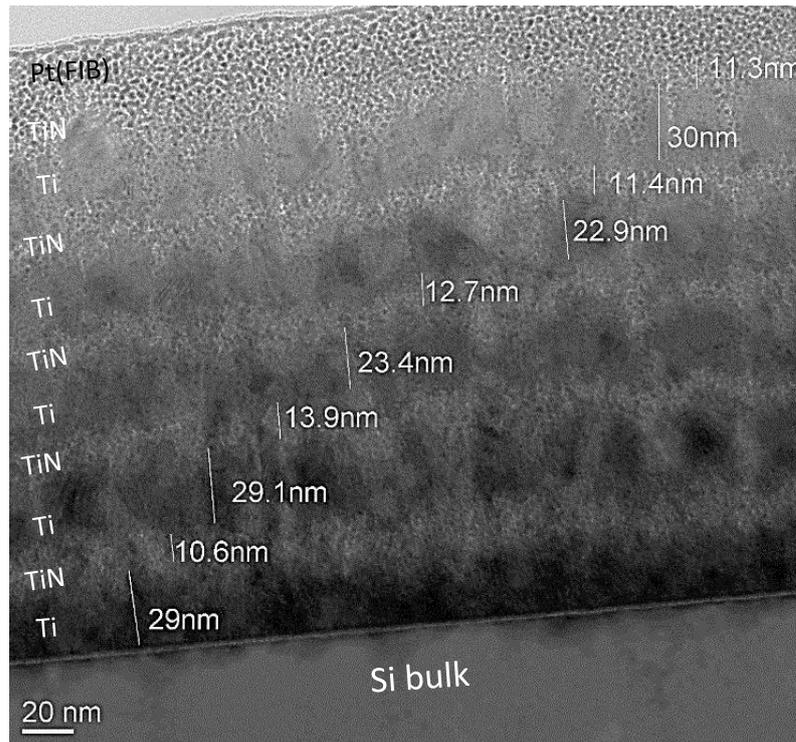


Figure IV-14 : Cliché TEM de l'empilement Ti/TiN déposé sur substrat silicium (grandissement 71k)

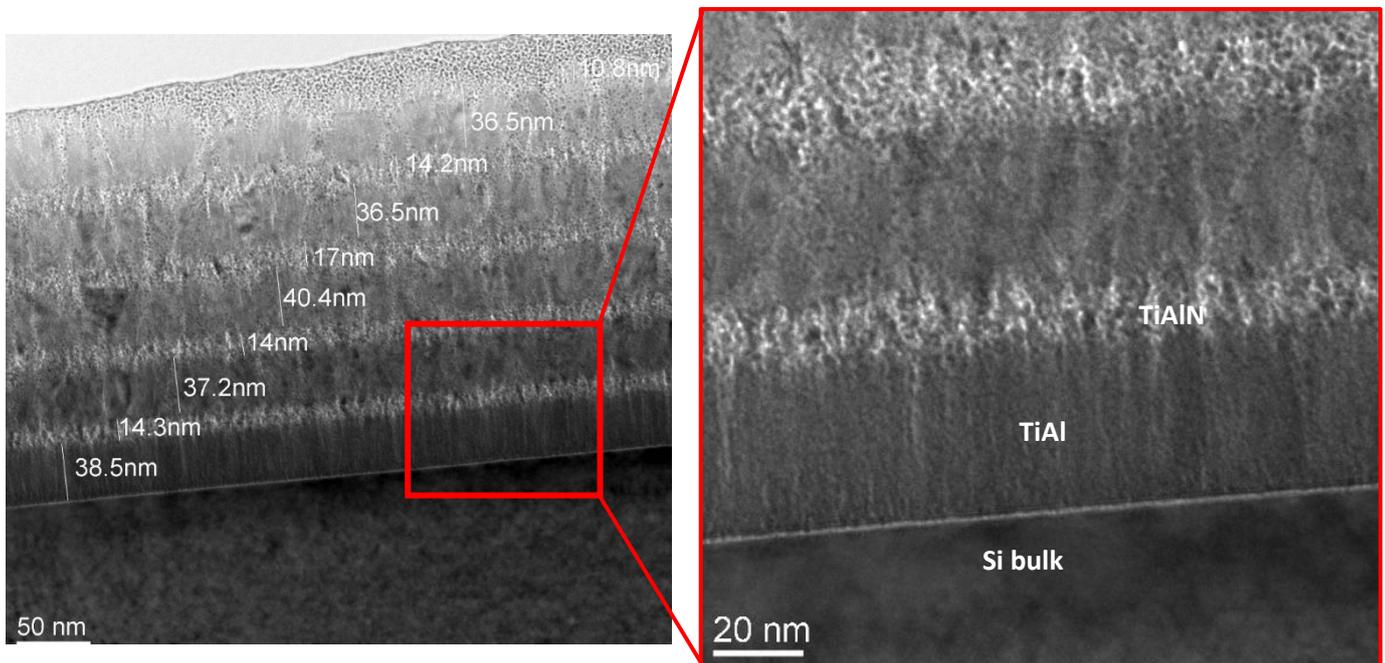


Figure IV-15 : Clichés TEM de l'empilement TiAl/TiAlN déposé sur substrat silicium à moyen (43 K à gauche) et à plus fort grandissement (97 K à droite)

Les clichés TEM des empilements Ti/TiN et TiAl/TiAlN montrent une structure poreuse particulièrement pour le TiN de mauvaise qualité. Pour ces deux types d'empilements, des profils STEM EDX ont révélé que l'oxygène réussi à pénétrer en profondeur jusqu'au substrat de silicium (**Figure IV-16**). Les dépôts à 40W de puissance source ne peuvent donc pas nous permettre d'envisager une

encapsulation hermétique, même dans le cas de multicouches. Nous avons donc du envisager une autre solution : les dépôts pulsés.

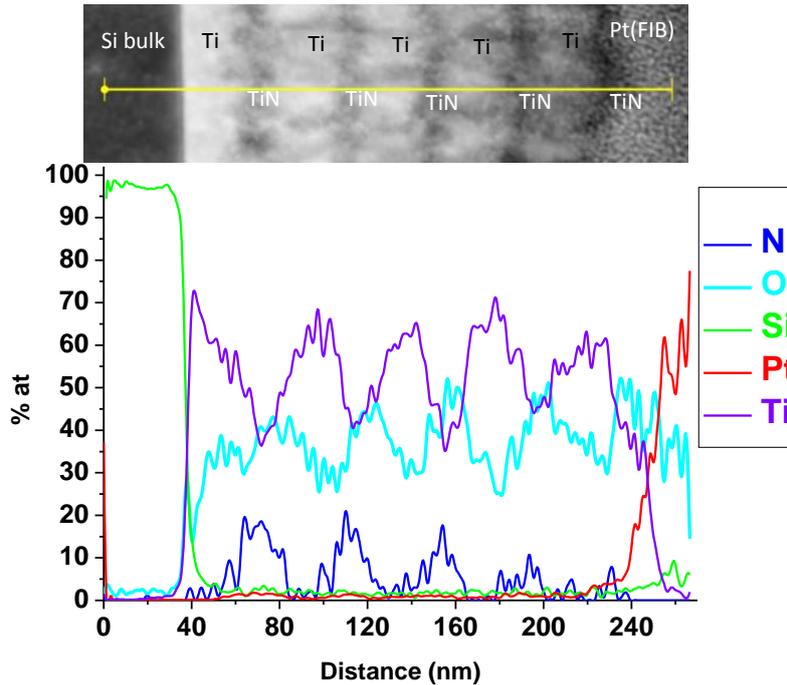


Figure IV-16 : Profil STEM EDX réalisé sur l'empilement Ti/TiN déposé sur substrat silicium montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence le long de la ligne de profil. Le cliché STEM placé au-dessus du graphe est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau

III Etude morphologique des dépôts DC pulsés à 40 W

Ce paragraphe présente les dépôts réalisés en mode « pulsé ». Ce mode d'impulsions courtes envoie une puissance importante à la cible mais sur un temps très court (quelques microsecondes) suivie d'une période de refroidissement ou aucune puissance n'est envoyée à la cible (quelques millisecondes). La puissance moyennée sur un cycle est toujours de 40 W ce qui permet de limiter l'échauffement de la cible. L'impact de la variation de pression, du *duty cycle* et de la fréquence des impulsions sur la structure des dépôts sera étudié pour chaque cible métallique. Les tests sont réalisés sur substrat silicium *blanket* (sans motifs). La distance cible-substrat est de 7 cm. Les coupons qui ont servi pour les clichés MEB et les analyses STEM EDX ont été prélevés sous la cible métallique. Pour les observations MEB, l'échantillon est volontairement incliné à 20°, ce qui nous permet de mieux distinguer la structure et la surface des dépôts (vue de dessus).

La durée de dépôt est de deux minutes, le débit d'argon est fixé à 30 sccm.

III.1 Dépôt Titane

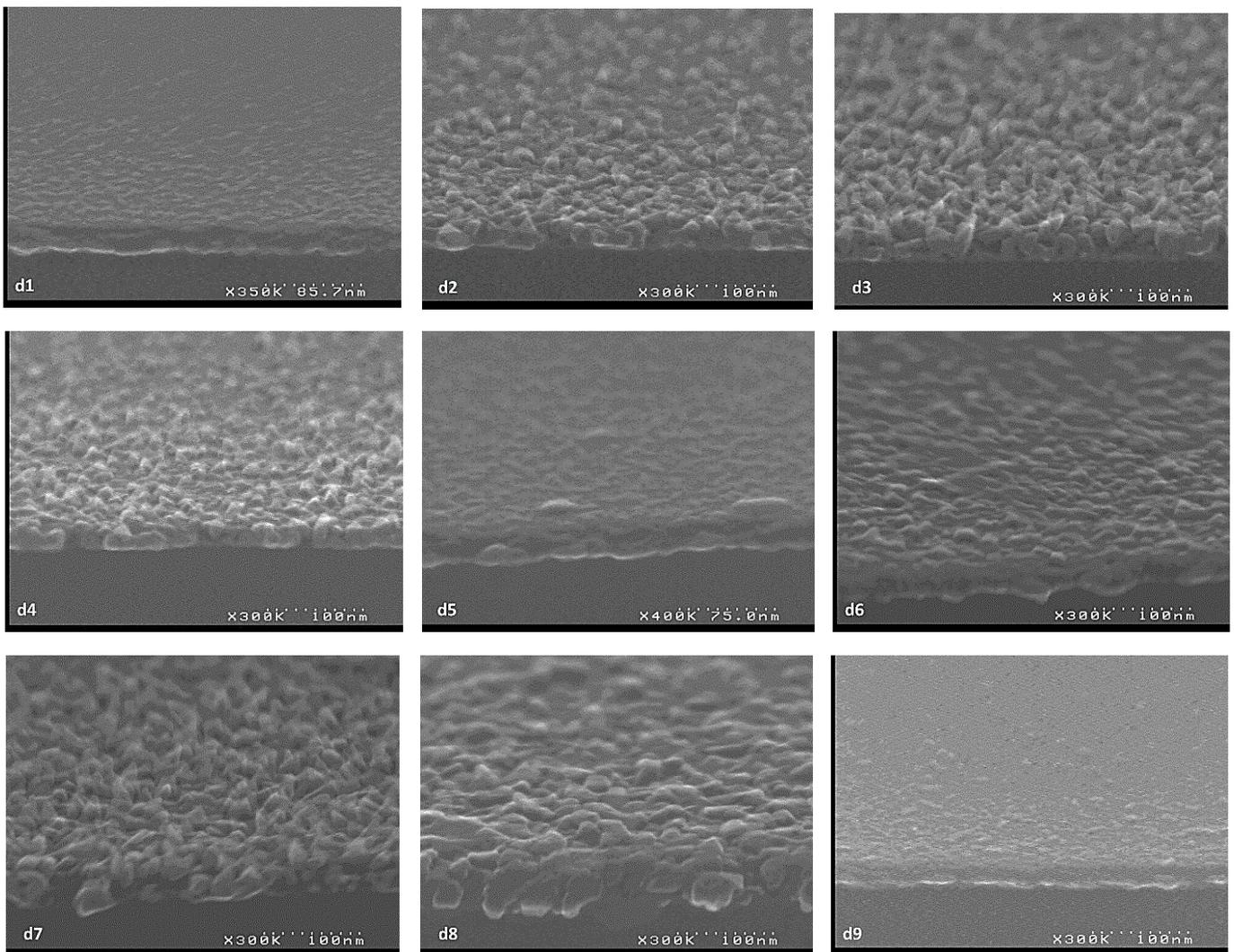
Les différents paramètres expérimentaux explorés pour le dépôt titane en mode pulsé sont regroupés dans le tableau suivant :

	P (W)	P° (mbar)	F(khz)	%DC
d1	40	1.10^{-2}	10	20
d2	40	2.10^{-2}	10	20
d3	40	4.10^{-2}	10	20
d4	40	8.10^{-2}	10	20
d5	40	1.10^{-2}	10	10
d6	40	2.10^{-2}	10	10
d7	40	4.10^{-2}	10	10
d8	40	8.10^{-2}	10	10
d9	40	1.10^{-2}	5	10
d10	40	1.10^{-2}	20	10

s

Tableau IV-2 Conditions expérimentales testées dans le cas du titane

Pour chaque condition de dépôt, une observation MEB est réalisée dans le but d'observer l'impact des différents paramètres de contrôle du plasma sur les dépôts (modifications morphologiques et structurales). Les clichés MEB concernant les dépôts titane sont présentés **Figure IV-17**.



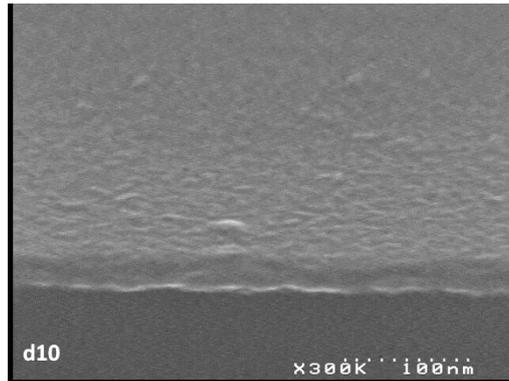


Figure IV-17 : Clichés MEB des dépôts Titane déposés sur substrat silicium en mode DC pulsé durant 2 min sous argon [30sccm] pour différentes conditions détaillées Tableau IV-2

Les faibles pressions de travail favorisent une structure compacte et homogène (**Figure IV-17-d1 et d5**) alors que l'augmentation progressive de la pression semble être plus favorable à l'apparition de gros grains pouvant conduire à une structure poreuse non souhaitable (**Figure IV-17-d2,d3,d4 et d6,d7,d8**). Un faible rapport cyclique semble donner de meilleurs résultats en terme de structure de dépôt, mais seulement à basse pression ($< 2.10^{-2}$ mbar). Au dessus de 4.10^{-2} mbar, une structure composée de gros grains apparait. Les conditions les plus optimales sont donc un faible rapport cyclique (ici 10%) et une faible pression de travail (typiquement 1.10^{-2} mbar). Cet optimum a servi pour tester l'impact de la fréquence d'impulsion sur les dépôts : Il en résulte que les fréquences testées n'ont pas d'impact majeur sur la structure (**Figure IV-17-d9 et d10**).

III.2 Dépôt TiN

L'installation de la ligne azote en plus de celle d'argon nous permet de réaliser des dépôts sous ambiance argon et azote. Des tests pour réaliser des dépôts de TiN en mode pulsé ont donc été menés.

Pour toutes les condition de pression ou de puissance, le TiN s'avère colonnaire ce qui n'est pas souhaitable. Les observations faites à 40W DC sont les mêmes à 40W en mode DC pulsé. Même pour des conditions optimales cités précédemment, la structure colonnaire poreuse est prédominante (**Figure IV-18**). Les constatations sont similaires pour une puissance source de 60 W.

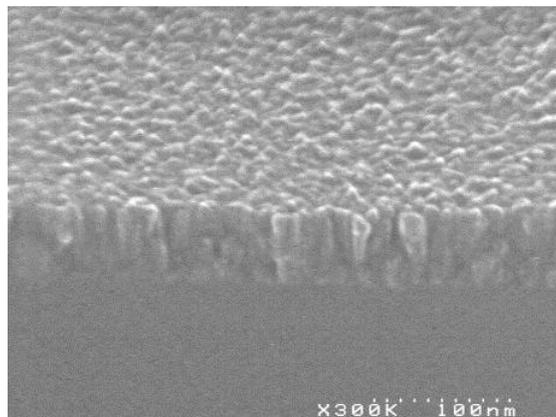


Figure IV-18 : Cliché MEB du dépôt de TiN déposé sur substrat silicium en mode DC pulsé à 40 W durant 10 min, à 1.10^{-2} mbar, sous ambiance argon [30 sccm] et azote [30 sccm].

III.3 Dépôt TiAl

D'après les observations faites sur les dépôts titane, nous avons décidé de fixer le rapport cyclique à 10 % pour le reste des tests sur les dépôts métalliques. Les différents paramètres testés pour le TiAl en mode pulsé sont regroupés dans le tableau suivant :

	P (W)	P° (mbar)	F(kHz)	%DC
d1	40	$1,2 \cdot 10^{-2}$	10	10
d2	40	$2 \cdot 10^{-2}$	10	10
d3	40	$4 \cdot 10^{-2}$	10	10
d4	40	$8 \cdot 10^{-2}$	10	10
d5	40	$1,2 \cdot 10^{-2}$	5	10
d6	40	$1,2 \cdot 10^{-2}$	20	10

Tableau IV-3 : Conditions expérimentales testées dans le cas du TiAl

Les clichés MEB concernant les dépôts TiAl ont présentés en **Figure IV-19**.

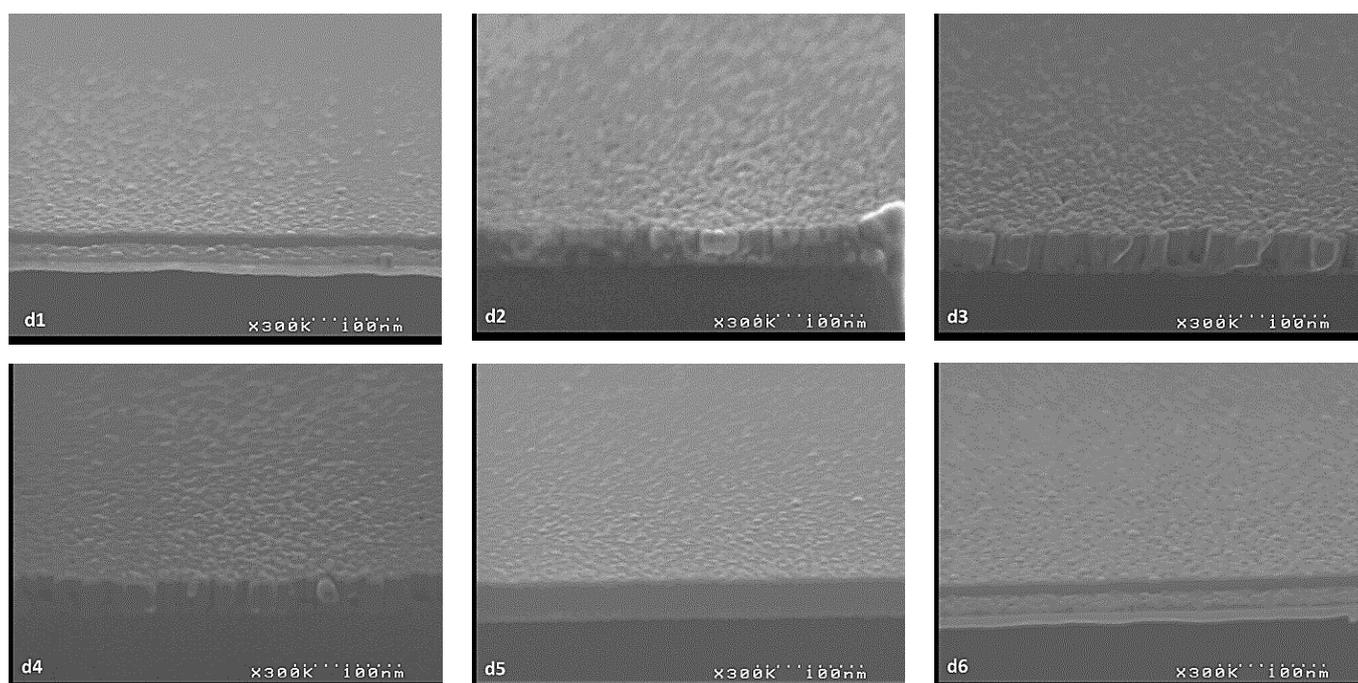


Figure IV-19 : Clichés MEB des dépôts TiAl déposés sur substrat silicium en mode DC pulsé durant 2 min sous argon [30sccm] pour différentes conditions détaillées Tableau IV-3

Une pression de $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar semble la plus favorable à la formation d'une couche compacte et régulière (**Figure IV-19, d1**). En effet dès $2 \cdot 10^{-2}$ mbar (**Figure IV-19, d2**) une structure fortement colonnaire apparaît. Cette tendance est confirmée pour des conditions de pression supérieures qui favorisent ce type de structure (**Figure IV-19, d3, d4**). La fréquence d'impulsion de 5, 10 ou 20 kHz n'a pas d'impact sur la morphologie des dépôts ((**Figure IV-19, d1, d5 et d6**)).

III.4 Dépôt Platine

Suite aux observations des dépôts titane et TiAl, nous avons décidé de fixer le rapport cyclique à 10 % ainsi que la fréquence d'impulsion à 10 khz pour le reste des tests sur les dépôts métalliques. Les différents paramètres expérimentaux pour le dépôt platine en mode pulsé sont regroupés dans le tableau suivant :

	P (W)	P° (mbar)	F(kHz)	%DC	Angle de tilt porte substrat (°)
d1	40	$1,2 \cdot 10^{-2}$	10	10	0
d2	40	$2 \cdot 10^{-2}$	10	10	0
d3	40	$4 \cdot 10^{-2}$	10	10	0
d4	40	$8 \cdot 10^{-2}$	10	10	0

Tableau IV-4 : Conditions expérimentales testées dans le cas du TiAl

Les clichés MEB concernant les dépôts platine sont présentés en **Figure IV-20**.

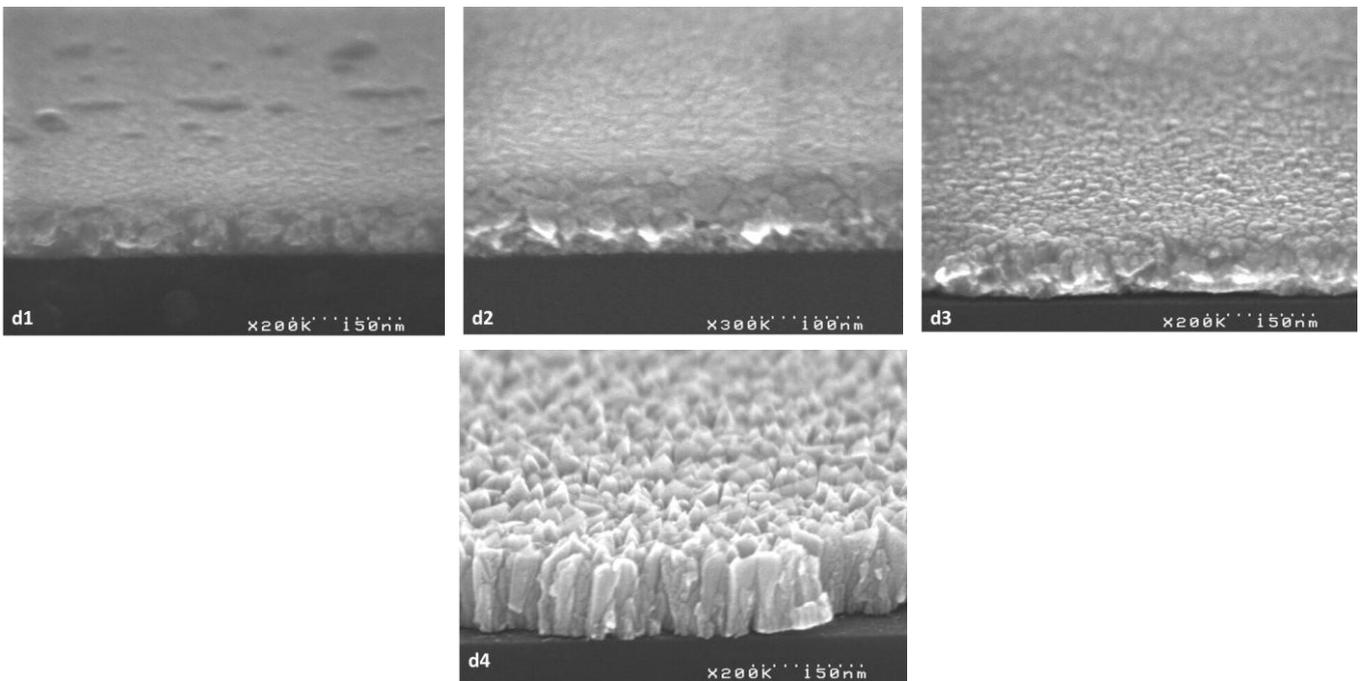


Figure IV-20 : Clichés MEB des dépôts Platine déposés sur substrat silicium en mode DC pulsé durant 2 min sous argon [30scm] pour différentes conditions détaillées Tableau IV-4

Les faibles pressions de travail ($< 2 \cdot 10^{-2}$ mbar) favorisent une structure compacte et homogène (**Figure IV-20-d1**). L'augmentation progressive de la pression favorise l'apparition de grains (**Figure IV-20-d2,d3**) jusqu'à l'apparition à $8 \cdot 10^{-2}$ mbar d'une structure très colonnaire (**Figure IV-20-d4**). Cependant, ce type de structure apparait à plus haute pression en comparaison avec les autres métaux testés ou ce type de structure est observée dès $2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

III.5 Dépôt Chrome

Les différents paramètres expérimentaux pour le dépôt chrome en mode pulsé sont regroupés dans le tableau suivant :

	P (W)	P° (mbar)	F(kHz)	%DC
d1	40	1.10 ⁻²	10	10
d2	40	2.10 ⁻²	10	10
d3	40	4.10 ⁻²	10	10
d4	40	8.10 ⁻²	10	10
d5	60	1.10 ⁻²	10	10

Tableau IV-5 : Conditions expérimentales testées dans le cas du chrome

Les clichés MEB concernant les dépôts chrome sont présentés en **Figure IV-21**.

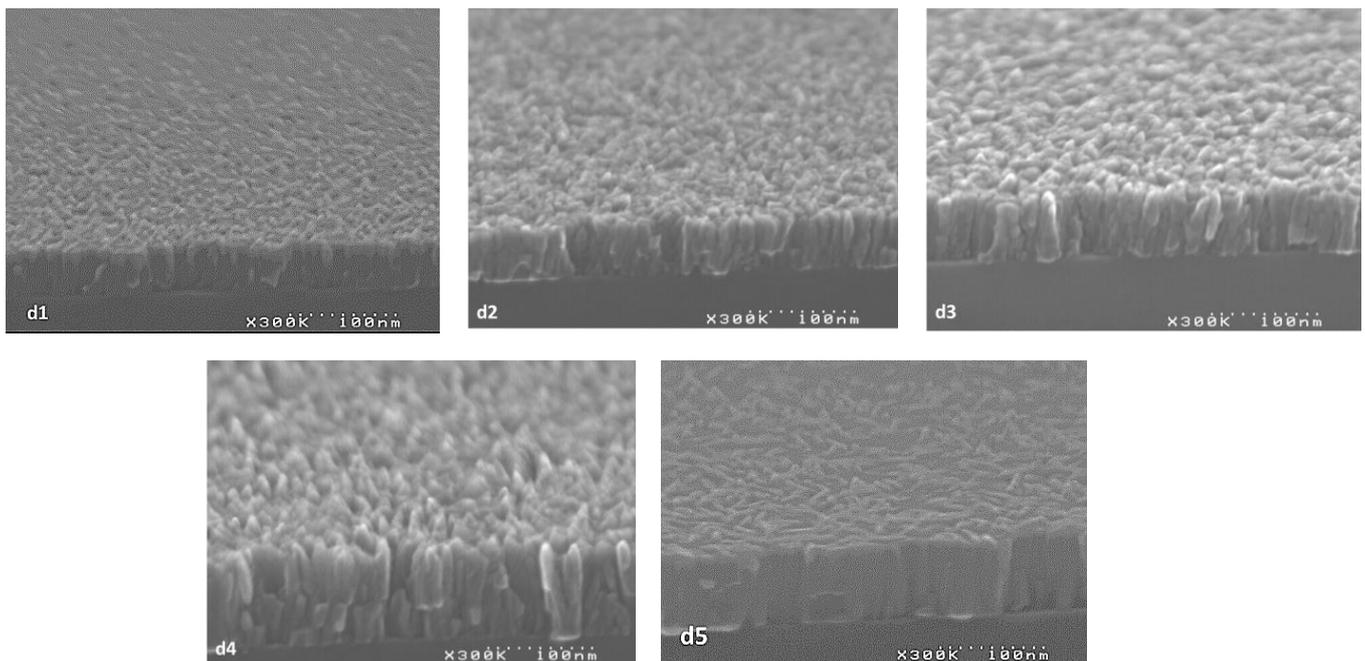


Figure IV-21 : Clichés MEB des dépôts Chrome déposés sur substrat silicium en mode DC pulsé durant 2 min sous argon [30sccm] pour différentes conditions détaillées Tableau IV-5

Nous remarquons que pour toutes les conditions testées, la structure du chrome reste très colonnaire, ce qui permet à l'oxygène de s'infiltrer dans le dépôt en profondeur jusqu'au substrat. Le chrome sera abandonné pour le reste de l'étude.

Mis à part pour le chrome, les dépôts réalisés sur pleine plaque en mode d'impulsions courtes présentent une structure dense pour les basses pressions. Ces résultats sont très encourageants en vue d'une encapsulation hermétique.

Pour déterminer l'imperméabilité des dépôts, des profils STEM EDX sont réalisés sur ces mêmes échantillons pour chaque métal (pour les conditions optimales uniquement).

III.6 Profils STEM EDX sur dépôt Titane

Les clichés TEM du dépôt titane sur substrat silicium (**Figure IV-22**) montrent que les 30 nm de dépôt sont réguliers et homogènes. On distingue même des parties cristallines en dépit de quelques légers gradients de densité (différence de contraste dans le dépôt titane). Ce dépôt a été réalisé à basse pression dans les conditions optimales en mode pulsé (1,2.10⁻² mbar, 2 min, 10 kHz, 10% DC, 40 W).

Les deux interfaces plus claires de part et d'autre du titane (interface Si bulk/ Ti et Ti/Pt(FIB)) correspondent aux couches d'oxydes.

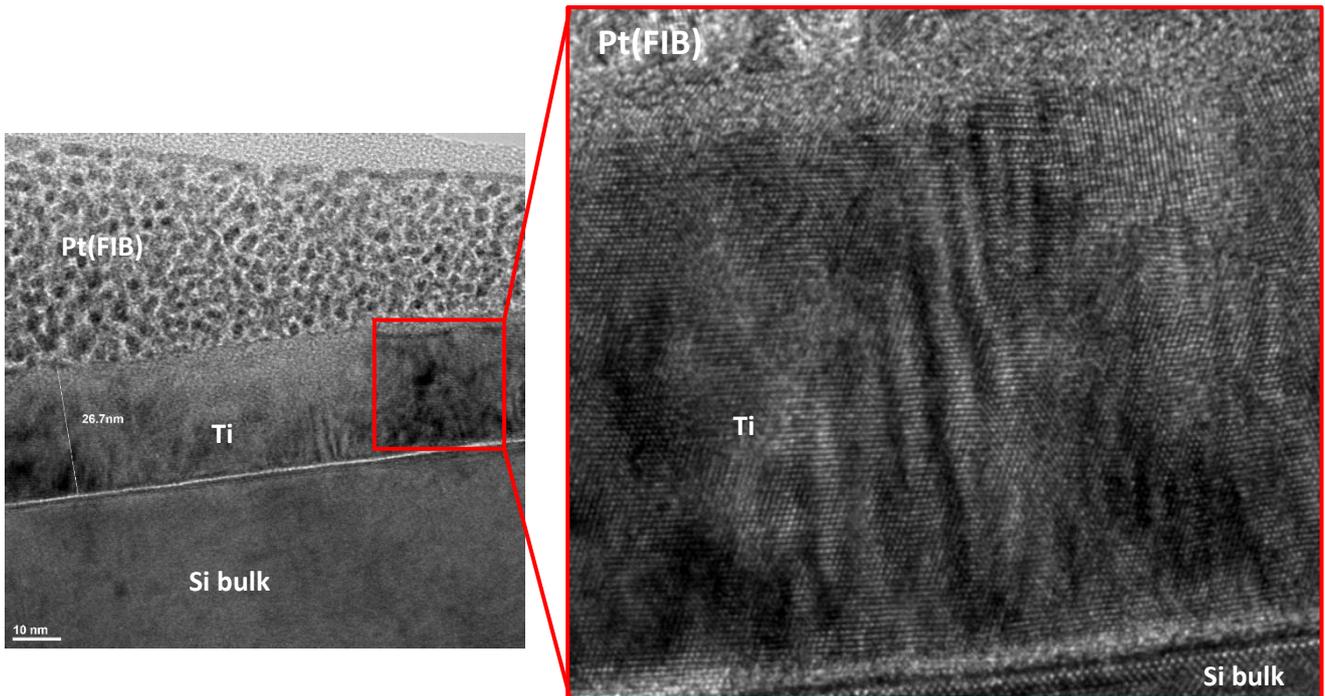


Figure IV-22 : Clichés TEM du dépôt Titane déposé sur substrat silicium à moyen grandissement (195 K, à gauche) et à plus fort grandissement (400 K, à droite)

Ces observations montrent une structure du titane compact. Pour analyser maintenant sa capacité à bloquer l'oxygène, nous réalisons un profil STEM EDX qui sonde le dépôt dans son volume. Ce profil est présenté en Figure IV-23.

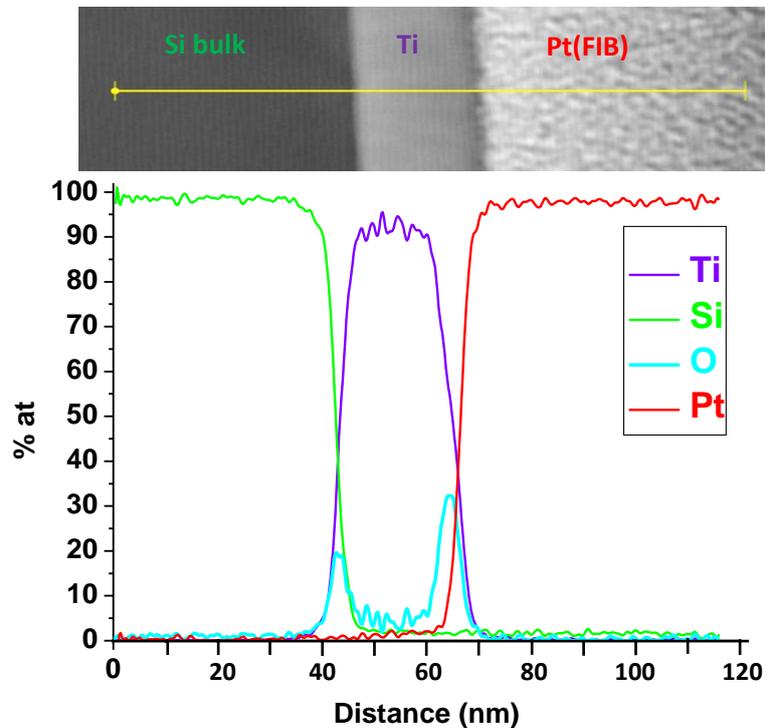


Figure IV-23 : Profil STEM EDX réalisé à l'interface Pt(FIB)/ dépôt Ti /Si bulk montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence le long de cette interface. Le cliché STEM placé au-dessus du graphe est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Nous voyons sur ce profil deux pics d'oxygène (courbe bleu ciel) de part et d'autre du dépôt titane (courbe violette) : Sur la partie externe (interface Ti/Pt(FIB)), le signal autour de 30% correspond à l'oxydation suite la remise à l'air (pic large et étendu). Sur la partie interne du dépôt titane (interface Si bulk/Ti) ce pic caractéristique de la fine couche d'oxyde natif formée sur le silicium lors du stockage de ce dernier est d'intensité légèrement plus faible, environ 20% (les dépôts ont été réalisés sur des substrats silicium vierges stockés en salle blanche exposés à l'air ambiant). Ce dernier à une largeur de 5 nm environ (largeur à mi-hauteur).

Entre ces deux contributions, la quantité d'oxygène dans le dépôt chute pour atteindre une valeur de l'ordre de 5%. **Cela démontre deux choses importantes** : D'abord que le dépôt titane, dense et suffisamment épais, remplit parfaitement son rôle de barrière protectrice puisque l'oxygène de l'air ambiant est bloqué dans les premiers nanomètres de titane (couche type TiO_x) et empêche sa diffusion en profondeur vers le substrat silicium. L'interface à protéger, ici la surface de l'échantillon est donc protégée hermétiquement par cette couche de titane, qui empêche toute modification ou oxydation par l'environnement extérieur. Nous pouvons en conclure qu'une couche de 15 nanomètres d'épaisseur suffirait à encapsuler nos motifs. Deuxièmement, ce résultat démontre aussi qu'il n'y a pas d'oxydation significative de nos couches qui se propagerait par les flancs de la lame mince préparée au FIB SEM. En effet cette lame est remise à l'air durant le trajet du FIB SEM au TEM et notre encapsulation ne protège que le dessus de cette lame et non ses flancs. Le fait qu'il n'y ait que 5% d'oxygène au milieu de la couche de titane démontre que l'oxydation reste confinée à la surface de la lame, sur quelques nanomètres de part et d'autre de la lame (d'épaisseur 80/100 nm).

Le signal d'oxygène est quasiment nul dans le substrat silicium (noté Si bulk), l'oxydation des flancs de la lame au niveau du silicium est donc relativement faible. Le signal d'oxygène retourne à une valeur quasi nulle dans le Pt(FIB) (le platine déposé au FIB SEM ne diffuse pas dans le dépôt titane).

Contrairement au profil EDX réalisé sur le dépôt titane à 40 W DC, nous retrouvons ici les observations faites sur le dépôt titane à 100W DC (**Figure IV -7-Gauche**).

III.7 Profils STEM EDX sur dépôt Aluminium, TiAl et Platine

Les clichés TEM des dépôts d'aluminium, TiAl et Platine sont regroupés **Figure IV-24** avec leurs analyses EDX correspondantes. Ces dépôts sont réalisés à basse pression dans les conditions optimales en mode pulsé ($1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar, 2 min, 10 khz, 10% DC, 40W) sur substrat silicium.

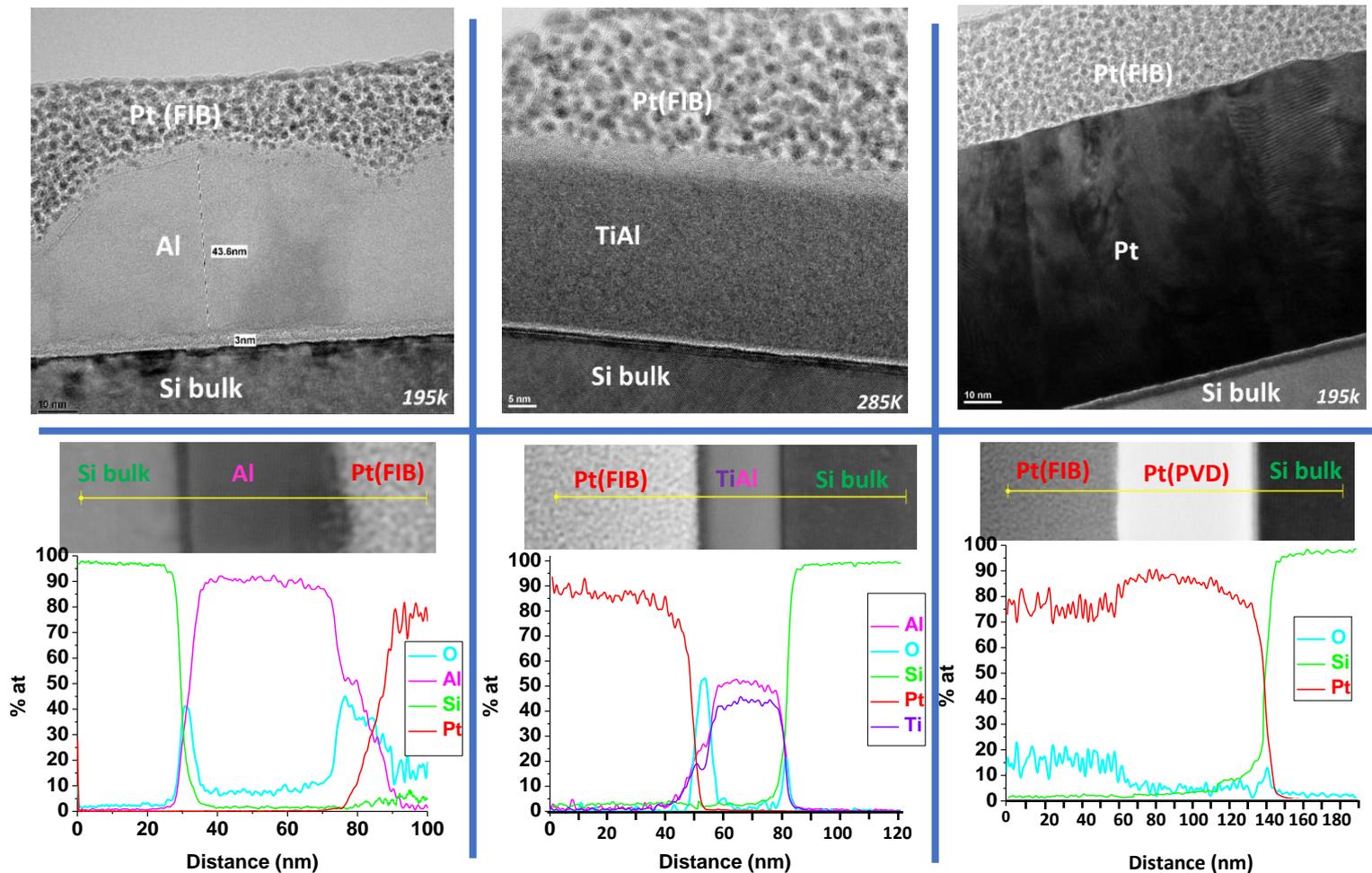


Figure IV-24 : Comparaison des dépôts Aluminium (à gauche), TiAl (au centre) et Platine (à droite) - Clichés TEM (en haut) avec leur profils STEM EDX (en bas) réalisés à l'interface Pt(FIB)/ Métal /Si bulk montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence le long de cette interface. Le cliché STEM placé au-dessus du graphe est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Comme observé **Figure IV-23** dans le cas du titane, ces trois autres dépôts sont denses et homogènes et jouent bien leur rôle de barrière à l'oxygène sous réserve qu'ils soient assez épais. Il apparaît que l'oxydation dans l'aluminium (**Figure IV-23-Gauche**) d'environ 10% est légèrement supérieure et pénètre plus profondément que dans l'alliage TiAl (**Figure IV-23-Centre**), alors que le platine (**Figure IV-23-Droite**) n'est quasiment pas oxydé en surface. En effet, contrairement à tous les cas vus précédemment, on ne visualise pas les deux pics d'oxygène distincts de part et d'autre du dépôt platine (courbe rouge). Une très légère augmentation du signal au niveau de l'interface Pt(PVD)/Si bulk correspondant à l'oxyde natif du substrat silicium, mais il n'y a pas de pic d'oxygène observable à l'interface Pt(PVD)/Pt (FIB) en contact avec l'air traduisant une couche type PtO (similaire aux couches TiO, AlO ou TiAlO vu sur le titane, l'aluminium et le TiAl respectivement), ce qui est en accord avec les observations des clichés TEM.

Le platine étant un élément lourd ($Z=78$) qui diffracte les électrons à grand angle, il apparaît très sombre en imagerie champ clair utilisé pour les clichés TEM haute résolution (le platine déposé dans le FIB SEM, noté Pt(FIB), composé de gros grains est un mélange platine et de carbone peu dense et poreux, il apparaît bien plus clair que le platine déposé par PVD). En raison de son numéro atomique

élevé, l'étalement du faisceau dans le platine (bien plus important que dans le silicium ou l'aluminium) est un paramètre à prendre en compte pour nos analyses STEM EDX. De plus, les phénomènes d'absorption des photons provenant d'éléments légers peuvent être important ici (pour $Z < 8-9$) au milieu des photons très énergétiques du platine.

Notons enfin que sur le profil EDX du platine (**Figure IV-23-Droite**), l'interface entre le platine (PVD) et le substrat silicium n'est pas aussi franche que dans les autres cas. Le signal silicium proche de 100% chute en entrant dans le dépôt platine mais avec une pente plus faible que dans les cas précédents. On observe aussi que le signal du platine (proche de 90%) s'infléchit légèrement dans un premier temps en se rapprochant de l'interface avec le silicium, puis chute dans le silicium. Ce phénomène peut être dû à l'élargissement du faisceau dans l'échantillon, mais peut aussi être lié à la diffusion du platine dans le silicium qui mène à sa siliciuration. La couche sombre observable au TEM sous l'oxyde de silicium va dans ce sens et il pourrait s'agir d'un composé type PtSi. Nous verrons ultérieurement (sur des couches réactives) que le platine n'est pas un bon choix pour cette raison : il réagit et diffuse dans les couches à base de silicium. Cependant, un effet de bord peut aussi être responsable de cette interface sombre visible sur le cliché TEM suite à l'amincissement de la lame au FIB SEM.

IV Discussions

Les dépôts à 100 W DC ont montré qu'ils pouvaient être de bons candidats en vue d'une encapsulation hermétique pouvant faire barrière à l'oxygène. De nombreux tests de dépôts pour étudier la morphologie ont été réalisés. Les basses pressions sont les plus favorables à la formation de dépôts denses et homogènes. Pour les hautes pressions, les dépôts métalliques obtenus présentent une structure colonnaire et poreuse, perméable à l'oxygène non souhaitable (mis à part pour l'aluminium). Le chrome a été écarté car colonnaire pour toutes les conditions de dépôt. Pour le reste des métaux, les dépôts réalisés sur des motifs ont montré une bonne conformité en dépit d'un manque d'épaisseur sur les flancs, qui reste à optimiser. Pour certains métaux (TiN et platine à haute pression), une structure colonnaire est observable sur les flancs. La structure des dépôts au fond des motifs est pour la plupart dense.

Malheureusement, en raison de l'échauffement trop important des cibles à 100 W, ces conditions de dépôt ne peuvent pas être reproduites sous peine d'endommager sévèrement les cibles. Ce problème majeur nous oblige à modifier notre stratégie et à diminuer drastiquement la puissance source à 40W.

Les dépôts réalisés à 40 W ont tous montré des structures poreuses et colonnaires (mis à part pour l'aluminium) et ne permettent pas d'envisager une encapsulation hermétique malgré de nombreuses tentatives pour optimiser la structure des dépôts obtenus : Temps courts à 70 W en respectant une longue période de refroidissement, diminution de la distance cible-substrat, empilements bi-couches.

Les dépôts en mode pulsé à 40 W ont montré d'excellents résultats en matière de vitesse de dépôt, de structure, d'homogénéité et d'imperméabilité. Cependant, ces tests ont été faits sur des substrats silicium « propres » et sur une surface plane. Le cas réel est très différent. En effet, l'objectif de la thèse est de réussir à encapsuler des couches réactives sur des motifs gravés. Il sera très intéressant de voir si la qualité barrière que l'on observe pour le titane, le TiAl, l'aluminium et le platine en mode pulsé sur surface plane est aussi valable sur des motifs. La conformité sur les flancs des motifs représente un point crucial. De plus, lorsque le dépôt est réalisé sur des couches très réactives (et non sur une surface propre) sa structure est susceptible d'être modifiée en raison d'interactions éventuelles. La **Figure IV-25** montre deux exemples de dépôts (platine et titane déposés en mode pulsé dans les conditions optimales) réalisés sur une couche très réactive de SiCl_4 (déposé dans le réacteur de gravure 300mm suivi d'un transfert sous vide jusqu'au métalliseur). On distingue ici des gonflements, des craquelures

et des déchirements en surface malgré une épaisseur d'encapsulation de l'ordre de 50 à 60 nm. Il s'agit de la formation de bulles de gaz Cl_2 : l'air arrive à pénétrer à certains endroits du dépôt SiCl_x , et oxyde ce dernier, le transformant en SiO_2 et relâchant du chlore entre la couche réactive et le dépôt métallique.

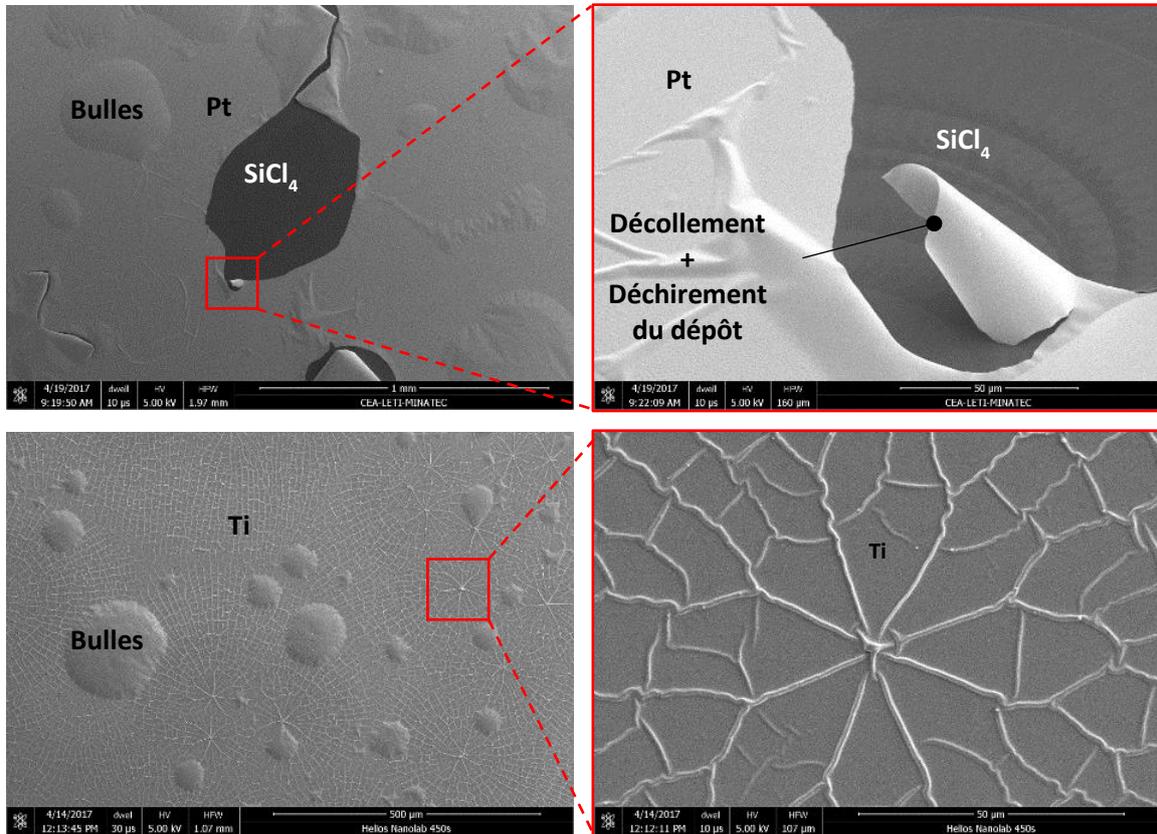


Figure IV-25 : Clichés MEB réalisés au FIB SEM Hélios de la surface d'un dépôt Platine (en haut) et d'un dépôt Titane (en bas) déposé sur une couche très réactive de SiCl_4 . Les clichés à droite sont des agrandissements des zones entourées en rouge sur les clichés de gauche. Les dépôts sont réalisés en mode pulsé à basse pression durant 2min pour le Platine et 4 min pour le Titane.

Chapitre V

Démonstration de la validité de la technique

I Gravure des motifs en chimie HBr/Cl₂/O₂

L'étape de gravure se passe dans le bâti 300 mm d'*Applied Materials*.

Nous disposons d'une lithographie type *tri-layer* (ou tri-couches) pour graver nos motifs (grilles de transistor en silicium poly cristallin), le tout sur un substrat silicium (ou *Si-bulk*). Cet empilement *tri-layer* est composé d'une résine photosensible, d'une couche de SiARC (pour *Silicon-containing AntiReflection Coating*) et d'une couche de SoC (pour *Spin On Carbon*). Cet empilement permet à son tour de graver le SiO₂/Si₃N₄ sous-jacent qui servira de masque dur pour la gravure finale du silicium. Cet empilement Résine/SiARC/ SoC a été mis au point par l'industrie microélectronique pour faire face à la gravure de motifs toujours plus petits et à forts facteurs d'aspect et pour parer à la faible résistance des résines 193 nm à la gravure plasma.

La résine photosensible est composée d'un polymère carboné amorphe extrêmement sensible aux UV. En effet, les photons qui insolent la résine lors de l'étape de photolithographie agissent telle une attaque chimique sur cette résine. Le SiARC est un revêtement utilisé comme antireflet principalement composée de silicium (SiOCH). Durant l'étape de photolithographie, cette couche de SiARC empêche la dégradation de la résine en absorbant les UV, empêchant ainsi la formation d'ondes stationnaires causées par les interférences des faisceaux incident et réfléchi aux différentes interfaces. Le SoC est quand à lui une couche de polymère réticulée composée de carbone amorphe déposée par procédé *spin coating*.

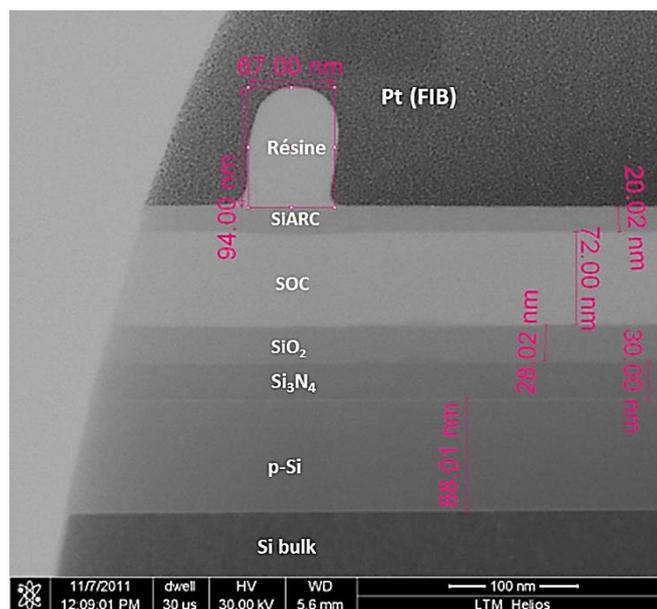


Figure V-1 : Cliché STEM réalisé au FIB SEM Hélios Nanolab : Vue en coupe de l'empilement SiARC/SoC/SiO₂/Si₃N₄/p-Si sur substrat silicium

Plusieurs étapes sont nécessaires avant de pouvoir graver le silicium, la première consistant à transférer les motifs de résine définis par photolithographie dans les couches inférieures qui serviront de masque à la gravure du silicium (**Figure V-1 et V-2**).

La couche de SiARC (polymère amorphe type SiOCH) est généralement gravée en chimie fluorocarbonée (CF₄, CH₂F₂, CHF₃, avec ajout d'hélium ou d'argon) qui fournit des espèces réactives C et F capables de former des produits de gravure volatils comme SiF₂, SiF₄, CO et CO₂. Il se forme des couches de passivation type CF_x sur les flancs du motif et sur la résine ce qui permet d'obtenir la sélectivité et l'anisotropie requise. La quantité du gaz fluorocarboné est ajustée de manière à créer

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

des passivations pour empêcher une dégradation trop importante de la résine. La couche de SoC (carbone amorphe) est typiquement gravée en SO_2/O_2 (avec passivation type CS_x) mais le SO_2 n'étant pas disponible nous l'avons gravé en chimie HBr/O_2 . Une forte énergie ionique est utilisée pour favoriser la gravure anisotrope et une passivation de type CBr permet de minimiser la gravure latérale dans cette chimie.

Le masque dur oxyde (SiO_2) peut être gravé dans la même chimie que la couche de SiARC en plasma fluorocarboné et en utilisant un bombardement ionique énergétique. Ce bombardement est nécessaire pour graver le SiO_2 et éviter la formation d'une couche de CF_x qui ralentirait la gravure de l'oxyde. Les produits de gravure CO et CO_2 créés accélèrent le mécanisme de gravure du masque dur. Enfin, la gravure du silicium est achevée soit en chimie SF_6/CHF_3 , soit en chimie halogénée $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$. Pour cette dernière, les mécanismes de gravure ont déjà été expliqués précédemment. Nous nous attendons à trouver des couches de passivation type $\text{SiOCl}_x\text{Br}_y$.

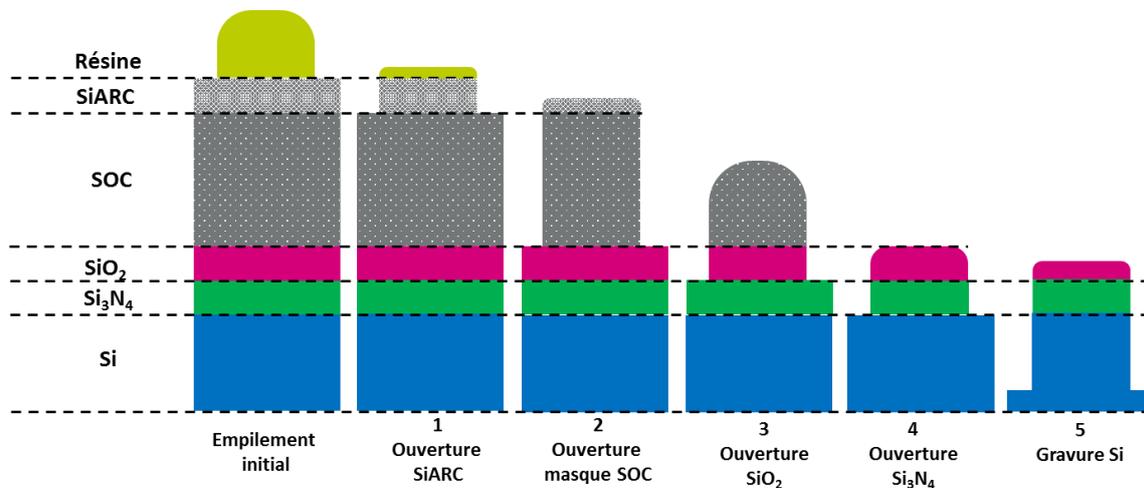


Figure V-2 : Etapes nécessaires à la gravure de l'empilement SiARC/ SoC / SiO_2 / Si_3N_4 puis du silicium

On remarque que la résine, le SiARC et le SoC disparaissent progressivement pendant les étapes de gravure pour ne laisser au final que le silicium avec son masque dur $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. La chambre ICP est nettoyée avant et après gravure pour chaque échantillon afin d'assurer la reproductibilité du procédé.

De nombreux essais ont été nécessaires pour ajuster les paramètres de gravure et obtenir des flancs verticaux, sans gravure latérale. Les conditions de gravure des motifs sont résumées dans le tableau suivant :

Étape	Pression (mTorr)	Puissance Source (W)	Puissance Bias (W)	Gaz (sccm)	Durée (s)
SiARC	7	200	60	200 Ar / 20 CHF_3 / 100 CF_4	30
SoC	5	500	120	70 HBr / 30 O_2	20
SiO_2 / Si_3N_4	20	1200	100	100 CF_4	27
BT	4	1000	100	100 CF_4	5
ME	5	300	180	240 HBr / 80 Cl_2 / 13 O_2	30

Tableau V-1 : Paramètre de gravure de l'empilement SiARC/SoC/ SiO_2 - Si_3N_4 et gravure du silicium (BT: Breakthrough, ME :Gravure Principale ou Main Etch)

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

Les motifs qui constituent la zone d'intérêt se composent de plusieurs séries de lignes d'espacement et de largeur définie par lithographie (**Figure V-3**). Notre zone d'intérêt se compose d'une série de 9 lignes. Chaque ligne ayant une largeur de 60 nm et espacée de sa voisine de 200 nm (lithographe notée « W60 S200 DUT38 »). Cette zone est extraite sous forme d'une lame mince au FIB SEM puis amincie, étape nécessaire aux analyses STEM EDX.



Figure V-3 : Description d'une partie de la lithographie du masque MUST utilisé. La zone d'intérêt choisie est « W60 S200 DUT38 » (entourée en vert)

Nous savons que la gravure du silicium en chimie halogénée avec ajout d'O₂ aboutit à la formation de couches de passivation sur les flancs des motifs type SiOCl_x, SiOBr_y ou SiOCl_xBr_y. De même au fond des motifs nous nous attendons à trouver des couches réactives riches en halogènes de type SiCl_xBr_y. Avant de déterminer la capacité des différents métaux à encapsuler hermétiquement ces couches réactives, il est important de vérifier comment se comportent ces couches lorsqu'elles sont remises à l'air directement à la sortie du réacteur de gravure. Les clichés TEM présentés **Figure V-4** montrent des motifs gravés qui ont été remis à l'air après gravure. Les dimensions observées sont légèrement supérieures à la lithographie initiale puisque nous avons des motifs de 80 nm de large espacés de 180 nm environ. La hauteur des motifs est de 80 nm. Ces clichés haute résolution à fort grandissement permettent de visualiser une fine couche de passivation sur les flancs de la grille silicium (de l'ordre de quelques nanomètres). Notons immédiatement que cette couche apparaît plus fine en haut du motif qu'en bas, ce qui est inattendu. Notons aussi que la gravure de la grille silicium débouchant sur une très fine épaisseur d'oxyde (non endommagé par la gravure ici), nous distinguons en fond de motif le reste de la couche réactive (4 nm environ) au dessus de l'oxyde non gravé (1 à 2 nm). Des couches de passivation au niveau du masque Si₃N₄ sont aussi clairement visibles. Des profils EDX sur ces trois zones d'intérêt permettront d'analyser la composition de ces couches, en fonction des conditions expérimentales choisies (transfert sous vide, remise à l'air ou encapsulation métallique).

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

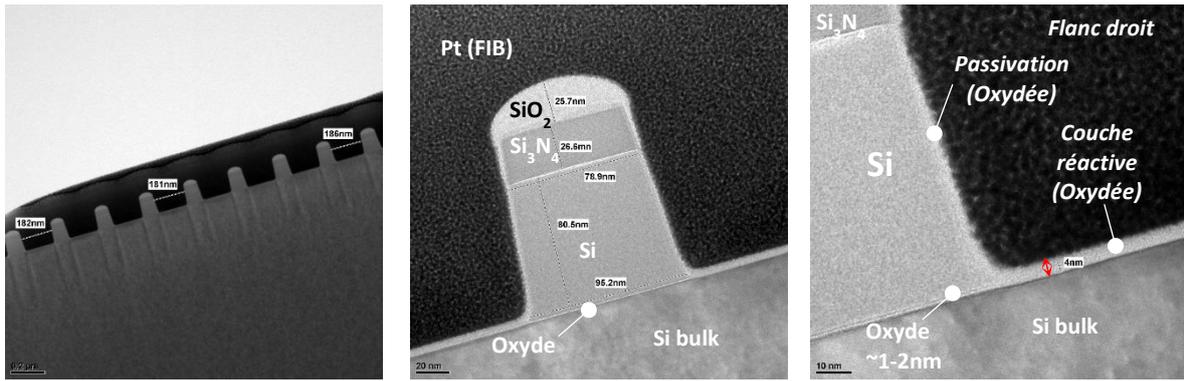


Figure V-4 : Clichés TEM de la zone W60 S200 (composée de 9 motifs) : Motifs gravés puis remis à l'air sans encapsulation à faible grandissement (10k ,à gauche), à moyen grandissement (97k, au centre) et à fort grandissement montrant le flanc droit du motif (195k, à droite)

Pour chaque cas, trois profils STEM EDX seront réalisés: un premier sur le masque Si_3N_4 , un second sur le haut de la grille silicium (où les couches de passivation sont les plus épaisses) et un bas de la grille. De plus, des profils verticaux seront effectués pour observer les couches réactives en fond de motif et sur le masque. Les concentrations en halogènes étant faibles dans les zones analysées, les profils concernant ces éléments seront montrés séparément des principaux éléments sondés (métal, silicium, platine, oxygène, etc...) pour plus de clarté dans la présentation des résultats.

La durée d'acquisition pour chaque profil est de 8 minutes, avec un temps de pause par pixel de 20 ms. Chaque balayage de ligne est constitué de 500 points de mesure (la durée d'un balayage est donc de 10 s). La fonction *AutoLock* est activée pour corriger la dérive mécanique (son fonctionnement a été décrit dans le **Chapitre II**). En fonction d'une dérive éventuelle, la durée d'acquisition peut se voir augmenté. Le choix du faisceau STEM ainsi que les réglages sont identiques pour chaque analyse (*gun lens* de 3, *spot size* de 6 avec sonde nanométrique). Les lames préparées au FIB SEM ont toutes une épaisseur minimum de 100 nm. Toutes les étapes nécessaires décrites **Figure I-32** ont été réalisées à la suite dans la même journée pour une plus grande reproductibilité.

En fonction du plasma de gravure et des conditions expérimentales, le premier objectif est ici de valider expérimentalement notre technique sur de vrais motifs. Cela inclue d'abord l'élimination d'éventuels problèmes ou artefacts liés à la mesure expérimentale (épaisseur de la lame, dégâts induits dans le motif par le faisceau STEM). Ensuite, il faut déterminer si nos différents dépôts métalliques sont imperméables à l'oxygène de l'air et démontrer qu'ils sont capables de protéger les couches réactives formées durant l'étape de gravure. Enfin, il faut étudier les interactions éventuelles des dépôts métalliques avec les couches réactives. Une fois ces différents points discutés nous serons en mesure de proposer les meilleurs conditions d'encapsulation et deux exemples de résultats seront discutés dans ce chapitre.

II Dégâts d'irradiation

Nous avons observé dans plusieurs cas que la stœchiométrie théorique dans le masque Si_3N_4 (43%/57%) n'était pas toujours respecté sur les profils STEM EDX. L'élément N ($Z=7$) étant un élément considéré comme léger, les raies d'émission émises (à 392.4 eV) suite aux réactions d'ionisation des atomes d'azote peuvent être absorbées par les éléments plus lourds environnants (platine, titane ou silicium) ce qui diminue le signal réel. De plus, cette sous-estimation de l'élément N dans le Si_3N_4 peut être accentuée par l'endommagement de ce matériau sous le faisceau durant l'acquisition. Comme

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

montré sur la **Figure V-5**, après un profil réalisé durant 8 min sur une même ligne, il apparaît des trous à plusieurs endroits sur cette même ligne témoignant de la dégradation du matériau.

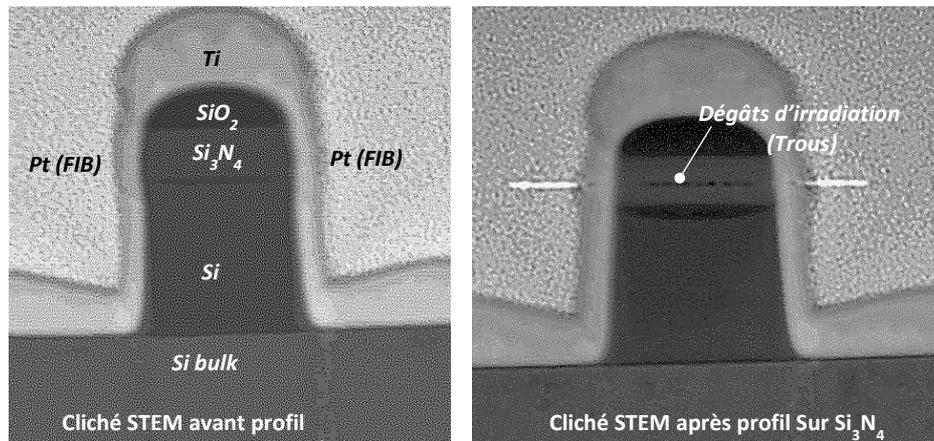


Figure V-5 : Clichés STEM d'un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du titane avant (à gauche) et après 8 min d'acquisition en mode profil sur le masque Si_3N_4 (à droite). Des trous dans le masque sont visibles témoignant des dégâts d'irradiation du faisceau électronique.

En revanche nous n'observons pas ce type de dégât sur les profils réalisés au niveau de la grille silicium. Ce dernier ne subit pas de dégradation majeure (sauf si la lame est très fine et si le faisceau reste en position statique trop longtemps). Il apparaît seulement sur des couches peu denses et instables comme le platine déposé dans le FIB SEM (**Figure V-6**).

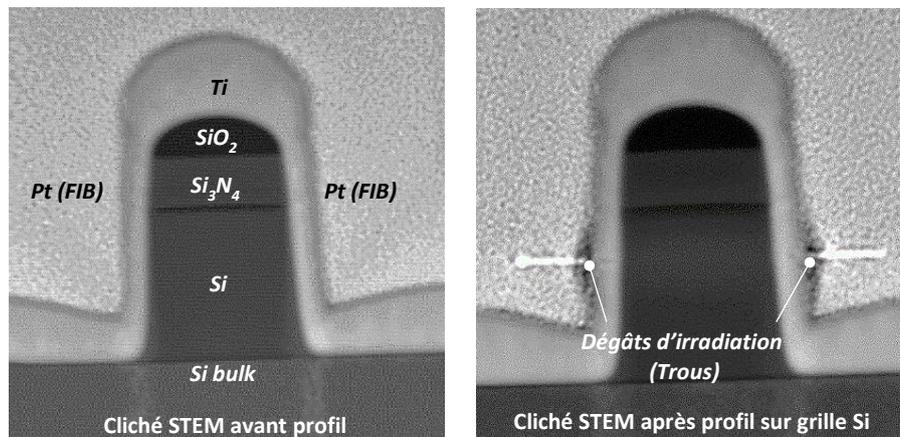


Figure V-6 : Clichés STEM d'un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du titane avant (à gauche) et après 8 min d'acquisition en mode profil sur la grille silicium avec encapsulation titane (à droite). Des trous dans la couche de platine déposé au FIB SEM apparaissent témoignant des dégâts d'irradiation du faisceau électronique.

Outre le matériau Si_3N_4 lui-même, les couches de passivation sur ses flancs (probablement un polymère CFx très poreux et riche en fluor déposé pendant la gravure de ce masque dur en plasma de CF_4) sont très sensibles au faisceau d'électrons. Comme illustré ci-dessous une acquisition d'image suffit pour modifier la morphologie et l'épaisseur de cette couche (**Figure V-7**).

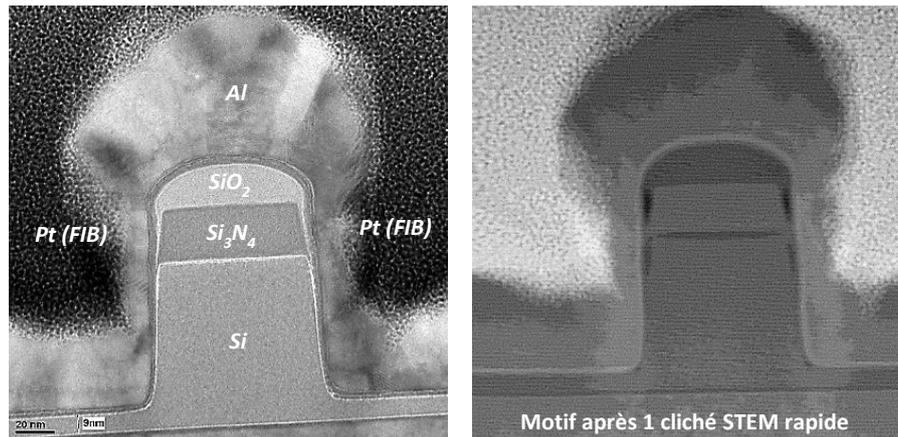


Figure V-7 : Cliché TEM (grandissement 97k) d'un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec de l'aluminium (à gauche). Même motif après acquisition d'une simple image électronique STEM à faible résolution (à droite). Des trous apparaissent à l'endroit où les couches sont les plus fragiles (passivations sur les flancs) témoignant des dégâts d'irradiation du faisceau électronique.

Compte tenu de ces observations, il convient de minimiser les durées d'acquisition et de considérer les profils STEM EDX au niveau du masque Si_3N_4 avec plus de prudence que ceux réalisés sur des matériaux plus résistants (silicium, métal).

III Effet de l'épaisseur de lame : Comparaison lame fine et lame épaisse

Après gravure dans le réacteur 300 mm, le substrat est emmené jusqu'au bâti de dépôt métallique via une valise Adixen permettant le transfert sous vide. Les motifs gravés sont encapsulés par un dépôt titane en mode pulsé (les paramètres de dépôt optimum sont décrits au chapitre précédent). Cependant, même si nos motifs sont bien encapsulés en surface, la lame mince réalisée au FIB SEM à travers laquelle nous imageons les motifs, comporte deux faces latérales exposées à l'air susceptibles de s'oxyder légèrement (durant le transfert du FIB SEM au TEM Tecnai). Pour évaluer si cette oxydation est significative, nous avons réalisé à deux reprises la même expérience sur des lames d'épaisseurs bien différentes : 50/60nm et 150/180 nm. En effet, le signal étant intégré sur l'épaisseur de la lame et l'oxydation des faces ayant une profondeur indépendante de l'épaisseur de la lame, nous devrions observer une oxydation plus importante sur une lame mince.

Les **Figure V-8** et **V-9** montrent les profils STEM EDX réalisés aux pieds des motifs : Un profil horizontal au bas de la grille silicium pour observer les couches de passivation (**Figure V-8**) et un profil vertical au fond des motifs pour observer les couches réactives (**Figure V-9**). Ces résultats montrent immédiatement deux choses : D'abord il n'y a quasiment aucune différence entre les deux mesures donc pas d'impact de l'épaisseur de la lame sur nos résultats. Ensuite, le signal d'oxygène (représenté en bleu ciel) est (quasi) nul dans la grille silicium et très faible dans le titane (qui est connu pour s'oxyder très rapidement). Cela démontre que l'oxydation des faces latérales de la lame mince est négligeable par rapport à l'épaisseur de la lame et n'a pas d'influence sur nos résultats.

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

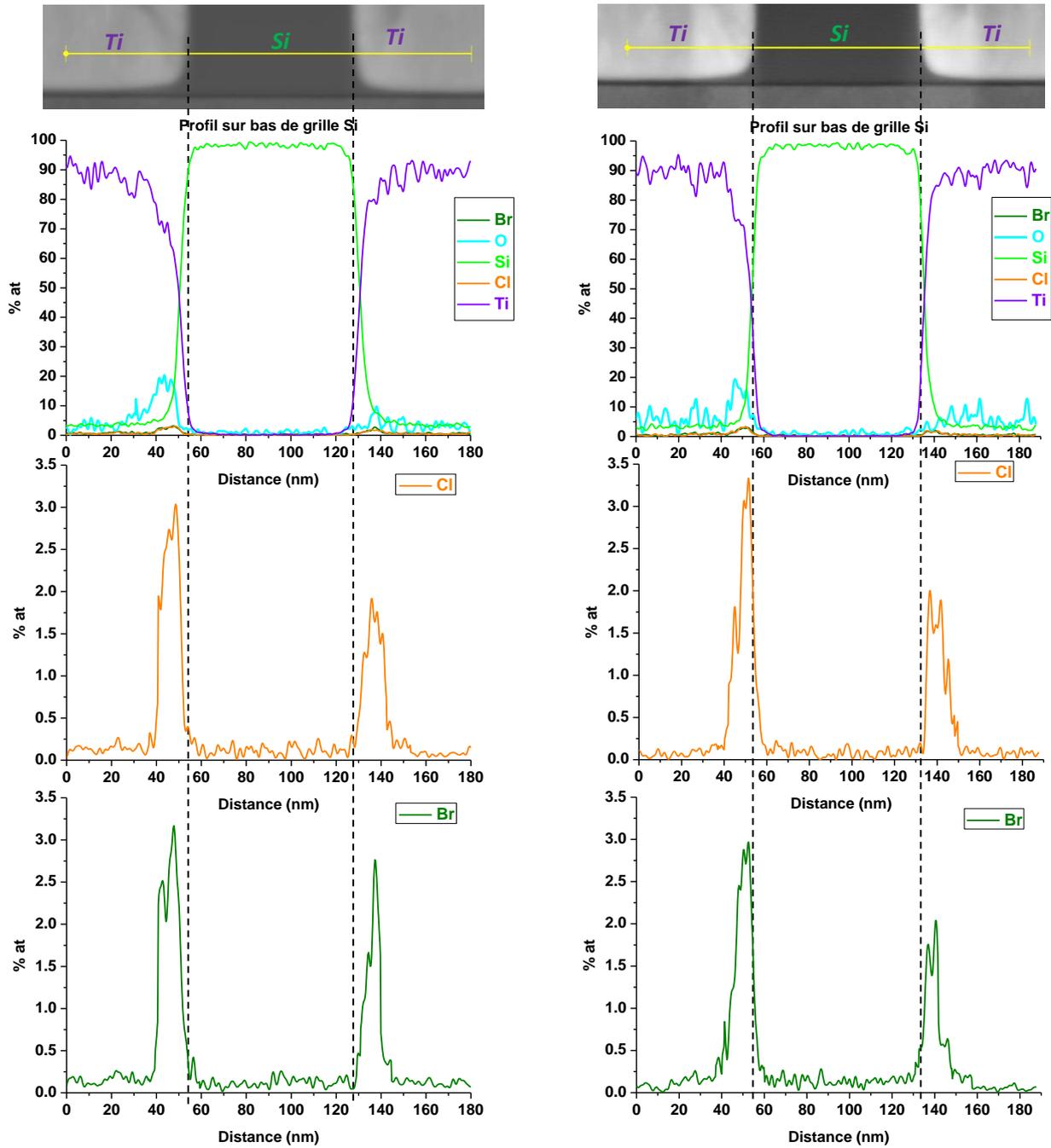


Figure V-8 : Comparaison des profils STEM EDX au niveau du bas de la grille silicium (motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du titane) sur une lame épaisse (à gauche) et une lame fine (à droite) : Profils STEM EDX réalisés à l'interface Ti / Si / Ti montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments chlore (en orange) et brome (en vert) sont montrés séparément sous le graphe principal pour chaque lame. Les clichés STEM placé au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

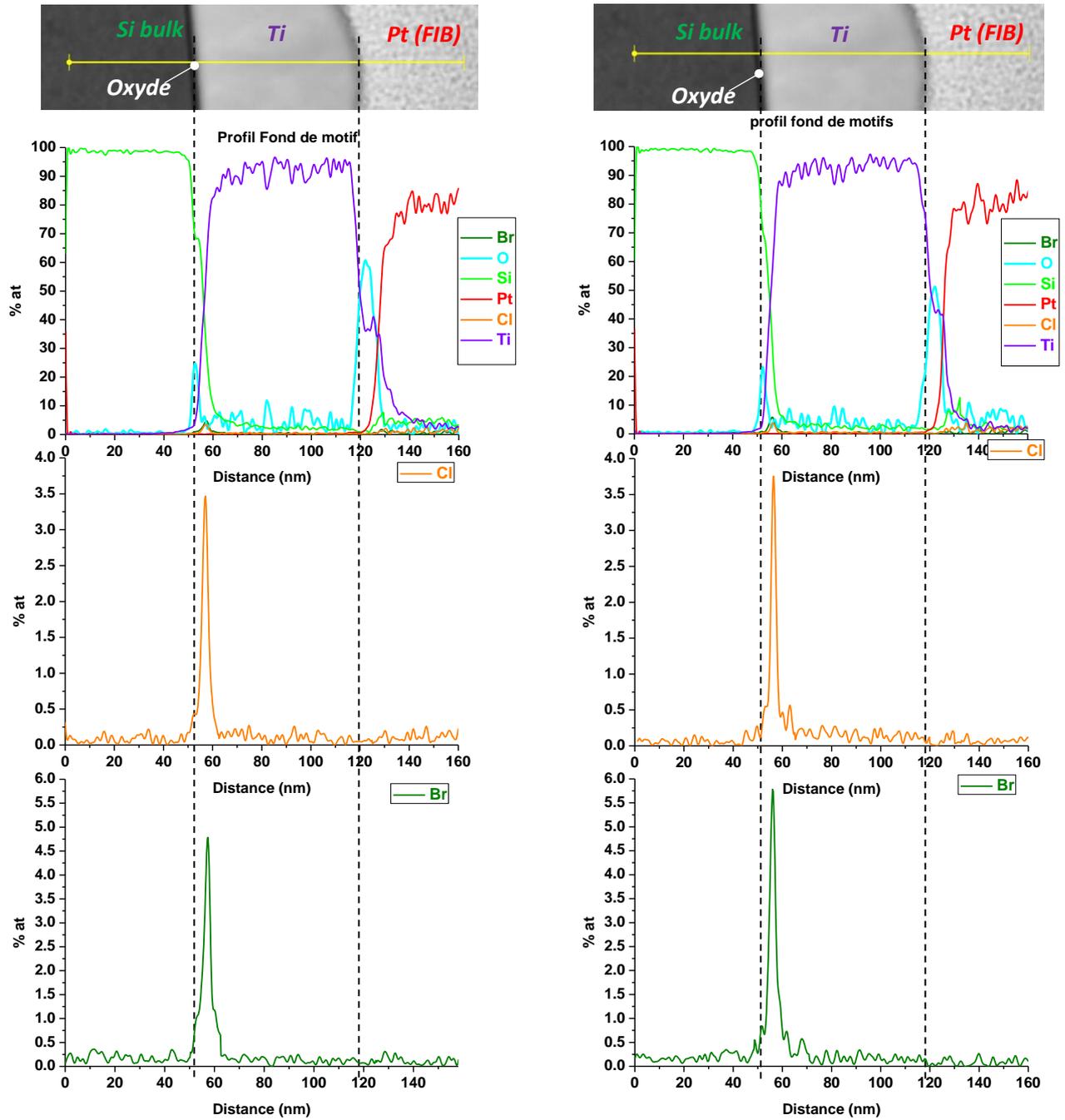


Figure V-9 : Comparaison des profils STEM EDX au niveau du fond de motifs (gravés et après transfert sous vide encapsulés avec du titane) entre une lame épaisse (à gauche) et une lame fine (à droite) : Profils STEM EDX réalisés à l'interface Si bulk / Ti / Pt(FIB) montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments chlore (en orange) et brome (en vert) sont montrés séparément sous le graphe principal pour chaque lame. Les clichés STEM placés au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

IV Démonstration de l'intérêt de la méthode : Mesures avec et sans encapsulation

Pour illustrer l'intérêt de la technique, nous commencerons par comparer les mesures effectuées avec et sans encapsulation métallique.

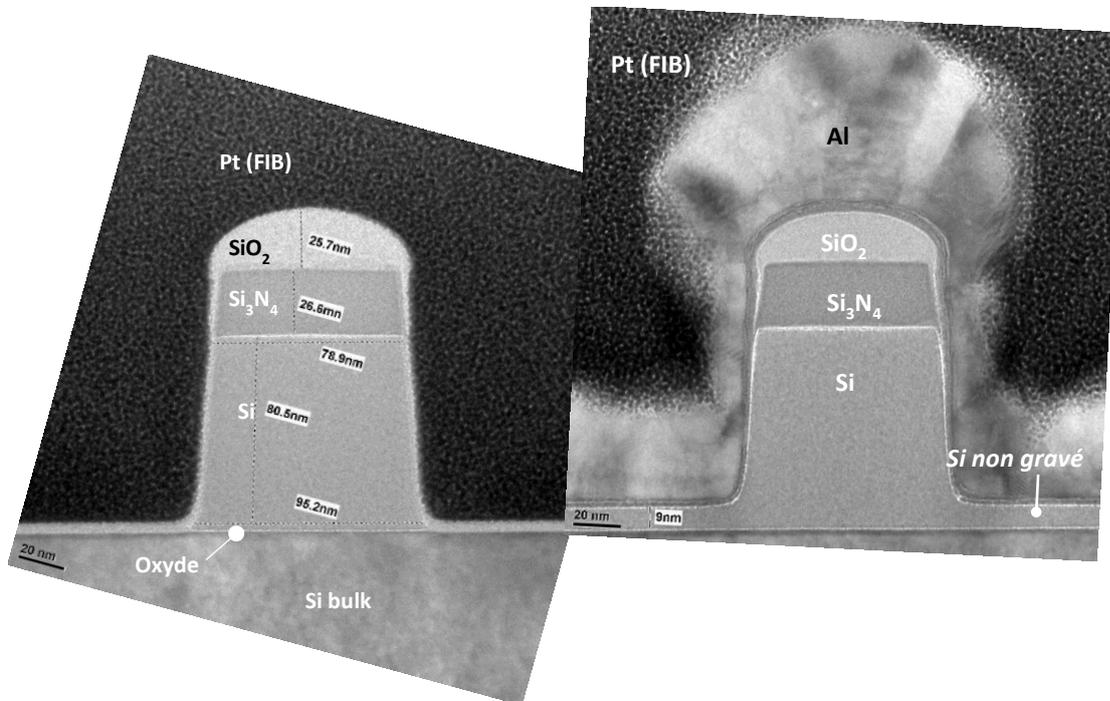


Figure V-10 : Clichés TEM à moyen grandissement (97k) d'un motif remis à l'air sans encapsulation après gravure (à gauche) et d'un motif encapsulé avec un dépôt aluminium après gravure et transfert sous vide (à droite).

Les observations TEM haute résolution montrent des différences significatives entre le motif ayant été encapsulé et celui ayant été remis à l'air (**Figure V-10**). Concernant le motif non encapsulé, il est difficile de distinguer une différence de contraste entre les couches de passivation et le masque SiO₂. Nous pouvons donc penser que leurs structures et/ou compositions chimiques sont relativement proches (principalement SiO₂). Les couches protégées par l'encapsulation (aluminium dans cet exemple) sont plus sombres et nettement plus épaisses, surtout en haut de grille. Sur le cliché après remise à l'air, nous observons un net décrochement du profil de grille sous le masque SiO₂, ce qui suggère qu'une partie de la passivation située sous le masque s'est évaporée ou densifiée à cause de la remise à l'air. Cette hypothèse est confirmée dans le paragraphe suivant grâce aux profils EDX réalisés sur ces mêmes motifs (**Figure V-11**).

Notons que les mesures avec encapsulation titane montrées ci-dessous sont obtenues avec notre encapsulation optimisée, utilisée ici à titre illustratif. Ce résultat sera discuté en détail ultérieurement lorsque nous considérerons le choix du métal et de son épaisseur.

Ces mesures de profils chimiques EDX avec ou sans encapsulation sont effectuées à deux endroits distincts : un profil horizontal en haut de la grille silicium (sous le masque dur) qui permet d'imager la passivation des flancs et un profil vertical au pied des motifs qui permet d'imager la couche réactive sur le silicium (résiduel) ou sur l'oxyde de grille. Ces deux cas sont illustrés ci-dessous.

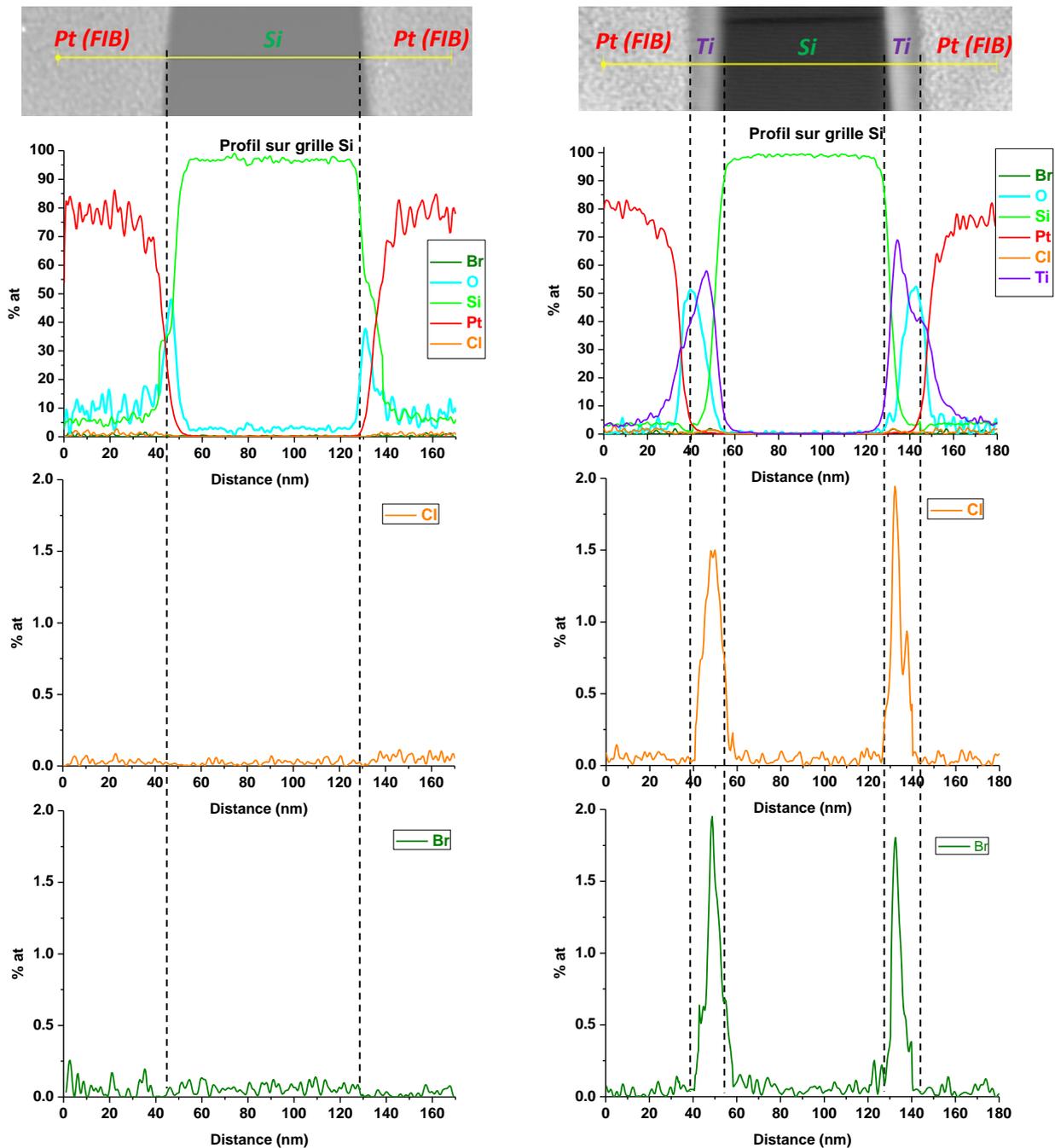


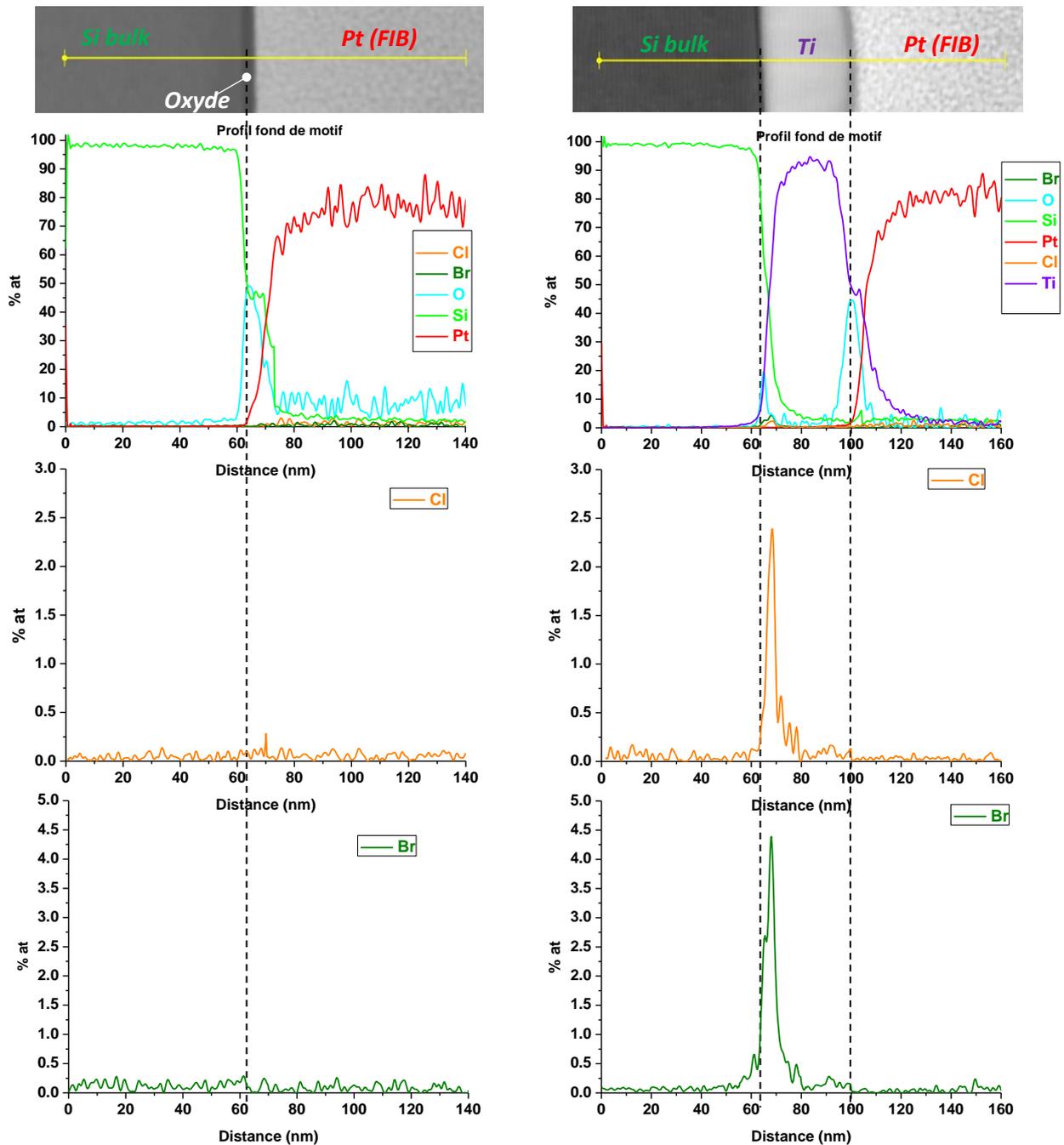
Figure V-11 : Comparaison des profils STEM EDX au niveau du haut de la grille Si entre un motif gravé puis remis à l'air (à gauche) et un motif gravé puis après transfert sous vide encapsulé avec du titane (à droite) : Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments chlore (en orange) et brome (en vert) sont montrés séparément sous le graphe principal pour chaque cas. Les clichés STEM placé au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Les profils de concentration STEM EDX après gravure et remise à l'air (**Figure V-11-Gauche**) sans encapsulation montrent qu'il n'y a quasiment pas de « couche de passivation » observable puisqu'aucune présence d'halogène n'est détectée. Seule une fine couche de SiO_x sur les flancs des motifs est mise en évidence par un pic d'oxygène marqué au niveau du flanc et ressemble plus à un

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

oxyde natif qu'à une couche de passivation. En revanche, dans le cas encapsulé par du titane (**Figure V-11-Droite**), nous observons le contraire : Au niveau des flancs de la grille, la densité d'oxygène est très faible, de l'ordre de 10 %. Valeur à ne pas confondre avec l'oxygène présent dans le titane d'encapsulation (dû à l'oxydation de la surface du titane). De plus, nous détectons des densités significatives chlore et de brome sur les flancs sondés. Il apparaît donc que les véritables couches de passivation sont de type $\text{SiOCl}_x\text{Br}_y$, mais lors de leur remise à l'air, une partie de la couche s'évapore (et s'oxyde). Ce premier résultat démontre sans ambiguïté l'intérêt de la technique puisque de toute évidence la remise à l'air se traduit par une modification chimique et morphologique importante des couches de passivation.

Il en va de même pour les couches réactives présentes au fond des motifs. Les profils STEM EDX correspondants sont présentés **Figure V-12**.



Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

Figure V-12 : Comparaison des profils STEM EDX au niveau du fond des motifs entre un motif gravé puis remis à l'air (à gauche) et un motif gravé puis après transfert sous vide encapsulé avec du titane (à droite) : Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments chlore (en orange) et brome (en vert) sont montrés séparément sous le graphe principal pour chaque cas. Les clichés STEM placés au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Sans encapsulation (**Figure V-12-gauche**), nous observons un seul pic d'oxygène de forte intensité à la surface du substrat silicium : Il correspond à la fine couche d'oxyde sur lequel débouche la gravure de la grille silicium. Ce pic est relativement large puisqu'il fait 10 nm à mi-hauteur, alors que le SiO₂ de grille mesure 2 nm d'épaisseur. Cependant, la gravure ayant été arrêtée juste avant d'atteindre cette fine couche, il reste un peu de silicium sur cette dernière, ce qui se traduit par la présence d'une couche réactive SiCl_xBr_y au-dessus de l'oxyde à la fin de l'étape de gravure. Cette couche est oxydée après remise à l'air et dans ce cas, il ne reste plus qu'un oxyde relativement épais à la surface.

Ces observations sont en effet confirmées par l'image TEM haute résolution (**Figure V-10-Gauche**) : Si la mise à l'air fait disparaître les couches de passivation sur les flancs des motifs, en revanche elle ne fait qu'oxyder la couche réactive en fond de motif. Lors de l'oxydation, les atomes d'oxygène issu de O₂ se substituent aux atomes d'halogènes sur le silicium menant à la formation de cette couche oxydée de plusieurs nanomètres d'épaisseur. Les halogènes ayant « dégazé » de la couche durant cette oxydation, ils ne sont plus détectables après la remise à l'air.

Dans le cas de l'encapsulation titane (**Figure V-12-Droite**), les deux pics d'oxygène de part et d'autre du dépôt titane (courbe violette) en fond de motif correspondent respectivement à la surface oxydée du titane (interface Ti/Pt(FIB), signal autour de 50%) lors de la remise à l'air après encapsulation, alors que le second pic moins intense (20%) est caractéristique de l'oxyde de grille. La chute du signal d'oxygène dans le titane atteste bien de l'efficacité de ce dernier à bloquer la diffusion de l'oxygène de l'air : 10 à 15 nm de titane suffisent à protéger hermétiquement les surfaces. De plus, ce pic d'oxygène à une largeur à mi-hauteur de quelques nanomètres ce qui signifie que contrairement au cas sans encapsulation, la couche SiO₂/SiOCl_xBr_y est cette fois bien plus fine (en bon accord avec les clichés TEM). De plus, avec encapsulation, nous observons clairement que cette couche renferme des quantités significatives de brome et e chlore.

Il ressort donc de ces expériences préliminaires qu'une encapsulation est primordiale pour observer des couches ultraminces et très réactives chimiquement qui réagissent instantanément avec les molécules de O₂ et H₂O lors de leur remise à l'air, d'où l'intérêt de cette thèse. Intéressons-nous maintenant à la mise au point des dépôts d'encapsulation, c'est-à-dire au choix du métal et à l'importance de son épaisseur.

V Choix du métal d'encapsulation

Comme discuté précédemment, nous disposons de différents métaux, et il sera intéressant d'étudier d'éventuelles interactions chimiques entre les couches à observer et le métal d'encapsulation. Nous avons donc encapsulé en mode DC pulsé des grilles avec du titane, de l'aluminium et du platine (après gravure et transfert sous vide). Les clichés TEM haute résolution ainsi que des profils STEM EDX au niveau du haut de la grille silicium et au niveau du pied des motifs sont présentés **Figure V-13, V-14**.

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

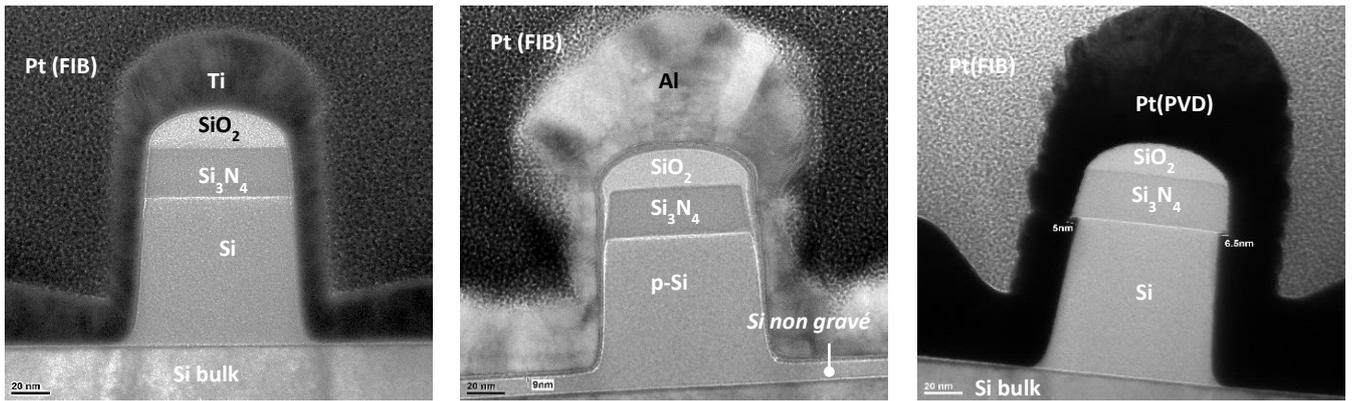


Figure V-13 : Clichés TEM à moyen grandissement (97K) d'un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du titane (à gauche), de l'aluminium (au centre) et du platine (à droite).

Les observations TEM des différents dépôts sur nos motifs sont très riches en informations. En particulier le cas de l'encapsulation aluminium (**Figure V-13-Centre**, déjà discuté précédemment) révèle de par ses contrastes la couche de passivation très précisément. De plus, il met en évidence la présence de deux couches de passivation de nature chimique différente superposées au niveau du masque Si₃N₄. La présence de cette double couche est moins visible avec l'encapsulation titane (**Figure V-13-Gauche**, qui a aussi déjà été discuté précédemment). En fait, dans ce dernier cas, la couche formée pendant la gravure du masque Si₃N₄ est réellement plus fine du fait d'une consommation légèrement supérieure du masque SiO₂ pendant la gravure du motif qui a ensuite été encapsulé. Cependant, la couche « supérieure » qui est présente sur toute la grille est identique avec les encapsulations aluminium et titane. Enfin, l'image TEM de la grille encapsulée avec du platine (**Figure V-13-Droite**) est très différente des autres : Il semble que les couches de passivation aient disparues. Les profils STEM EDX vont maintenant nous renseigner sur les différences chimiques entre ces trois cas (**Figure V-14**).

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

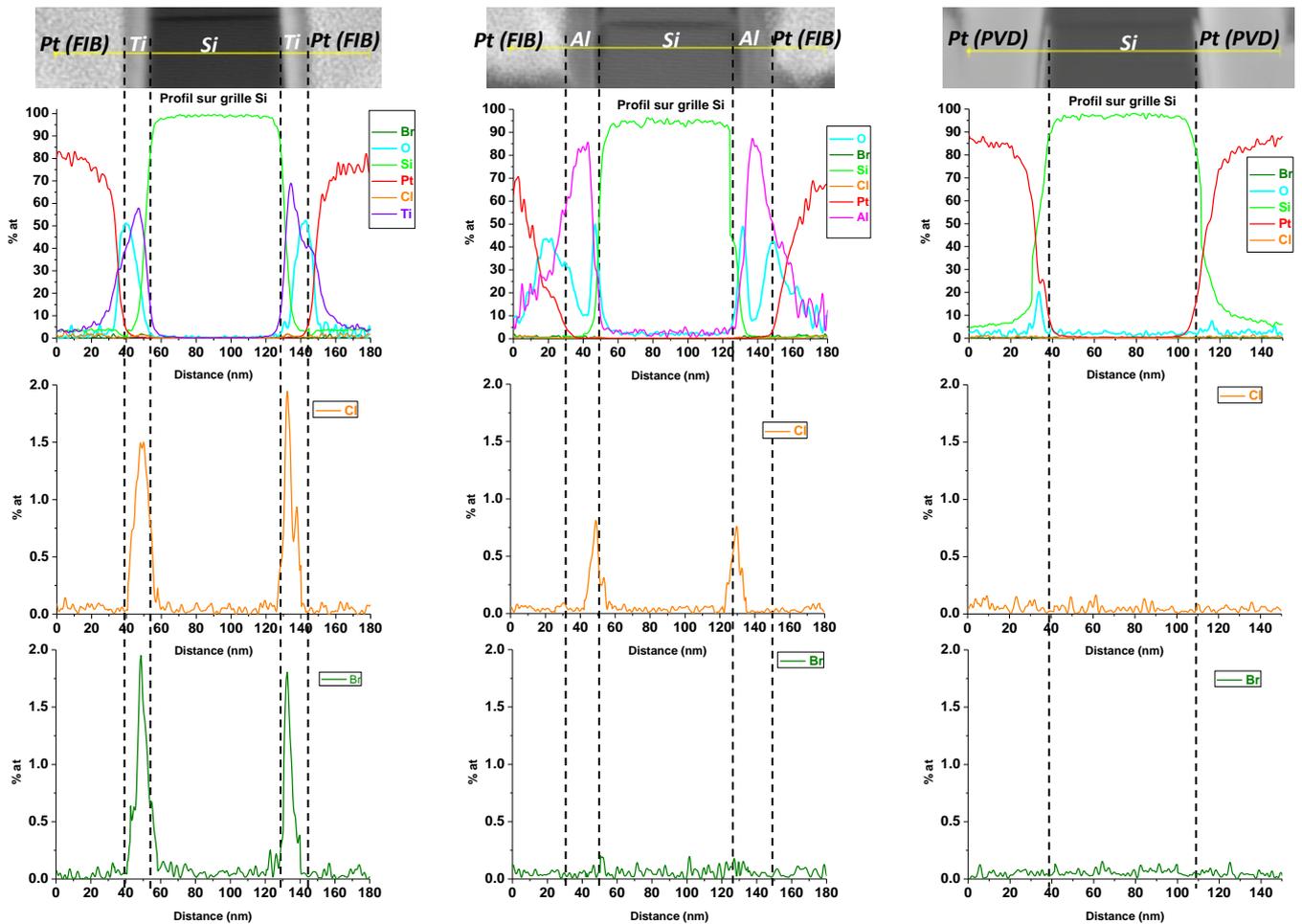


Figure V-14 : Comparaison des profils STEM EDX au niveau du haut de la grille Si pour un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du titane (à gauche), aluminium (au centre) et platine (à droite) - Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments chlore (en orange) et brome (en vert) sont montrés séparément sous le graphe principal pour chaque cas. Les clichés STEM placé au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

L'observation de ces profils STEM EDX est particulièrement intéressante. En regardant les densités d'halogènes détectées dans la couche de passivation au niveau du haut de la grille silicium, il apparaît immédiatement qu'elles dépendent fortement du métal utilisé : elles sont nettement supérieures avec une encapsulation titane (**Figure V-14-Gauche**) en comparaison avec l'aluminium (**Figure V-14-Centre**), et quasiment nulles concernant l'encapsulation platine (**Figure V-14-Droite**).

De fait, le platine apparaît comme étant un choix de métal catastrophique. En effet, ces profils STEM EDX confirment les observations faites précédemment à partir des clichés TEM, à savoir que le platine a diffusé et réagit (siliciuration) avec le silicium de la couche réactive pour former un épais alliage PtSi. Il est probable que le platine ait même pu diffuser dans le silicium de la grille. Cet exemple illustre donc que le métal peut réagir avec les couches à observer. Le platine, même s'il est une excellente barrière à l'oxygène, n'est donc pas adapté à l'observation de couches réactives contenant du silicium.

L'encapsulation titane a été rapidement discuté précédemment (**Figure V-9-Droite** et **Figure V-12-Droite**). Les profils STEM EDX au fond des motifs avaient montré que la densité d'oxygène dans le

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

titane diminuait depuis sa surface (interface Ti/air) pour chuter à zéro après 10-15 nm. Une épaisseur de dépôt supérieure à 10 nm constitue donc une barrière minimale dans ce cas. Cela est bien confirmé par les profils EDX en haut de grille (**Figure V-14-Gauche**) qui montrent que la densité d'oxygène chute quasiment à zéro dans la couche de titane sondée (i.e. avant d'atteindre la couche de passivation). De fait, l'oxygène réagissant très rapidement avec les couches SiCl_x , une bonne preuve de l'efficacité de notre encapsulation est de constater la présence d'halogènes dans la couche. Dans cet exemple, même si l'épaisseur de métal reste suffisante, elle reste cependant à optimiser pour pouvoir séparer les contributions de l'oxygène provenant de la passivation (faible signal) du signal résiduel d'oxygène dans le titane. Nous verrons plus tard qu'une encapsulation plus épaisse mène à la même conclusion mais que l'interprétation des données est simplifiée !

Intéressons nous maintenant à l'encapsulation aluminium (**Figure V-14-Centre**) qui permet justement d'illustrer le problème d'une épaisseur de métal trop faible. L'analyse STEM EDX correspondante montre que la densité d'oxygène chute fortement à travers la couche de métal mais qu'elle reste supérieure à 10% à l'interface avec la couche de passivation (puis augmente de nouveau dans cette dernière). Nous voyons aussi que le signal d'oxygène dans la couche de passivation au niveau du flanc de grille est bien supérieur à celui observé précédemment avec l'encapsulation titane. Cela signifie que le dépôt aluminium n'est pas assez épais, et qu'une faible quantité d'oxygène a réussi à diffuser jusqu'à la couche $\text{SiOCl}_x\text{Br}_y$ et oxyder cette dernière, relachant ainsi des atomes de chlore et de brome, qui à leur tour ont diffusé dans l'aluminium. Par rapport à la référence (encapsulation titane), nous observons une couche appauvrie en halogène et bien plus oxydée qu'elle ne devrait l'être.

Ce problème peut être résolu « simplement » en effectuant un dépôt plus épais, mais cet exemple illustre bien que l'épaisseur du dépôt est un paramètre crucial qui doit être ajusté correctement.

C'est ce que nous avons tenté d'illustrer dans l'expérience qui suit, dans laquelle nous avons effectué un dépôt titane volontairement plus épais d'un côté que de l'autre de la grille. Ce dépôt a été réalisé en décalant le substrat par rapport à la cible comme illustré **Figure V-15**. Ce décalage induit un flux d'atomes métalliques bien plus élevé sur un seul des flancs de la grille. Le dépôt titane est donc plus épais d'un côté que de l'autre comme le confirment les images TEM présentées **Figure V-16**.

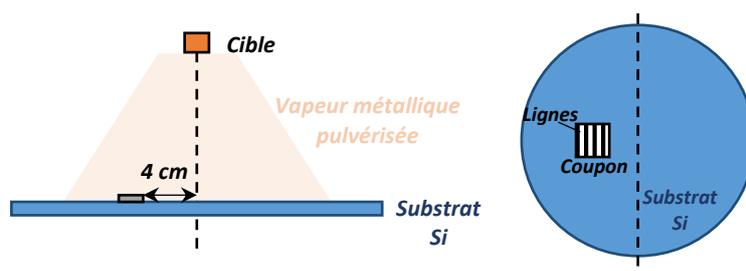


Figure V-15 : Représentation schématique de l'encapsulation titane avec un coupon décalé par rapport à la cible en vue de côté (à gauche) et en vue de dessus pour distinguer le sens des lignes sur le coupon (à droite)

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

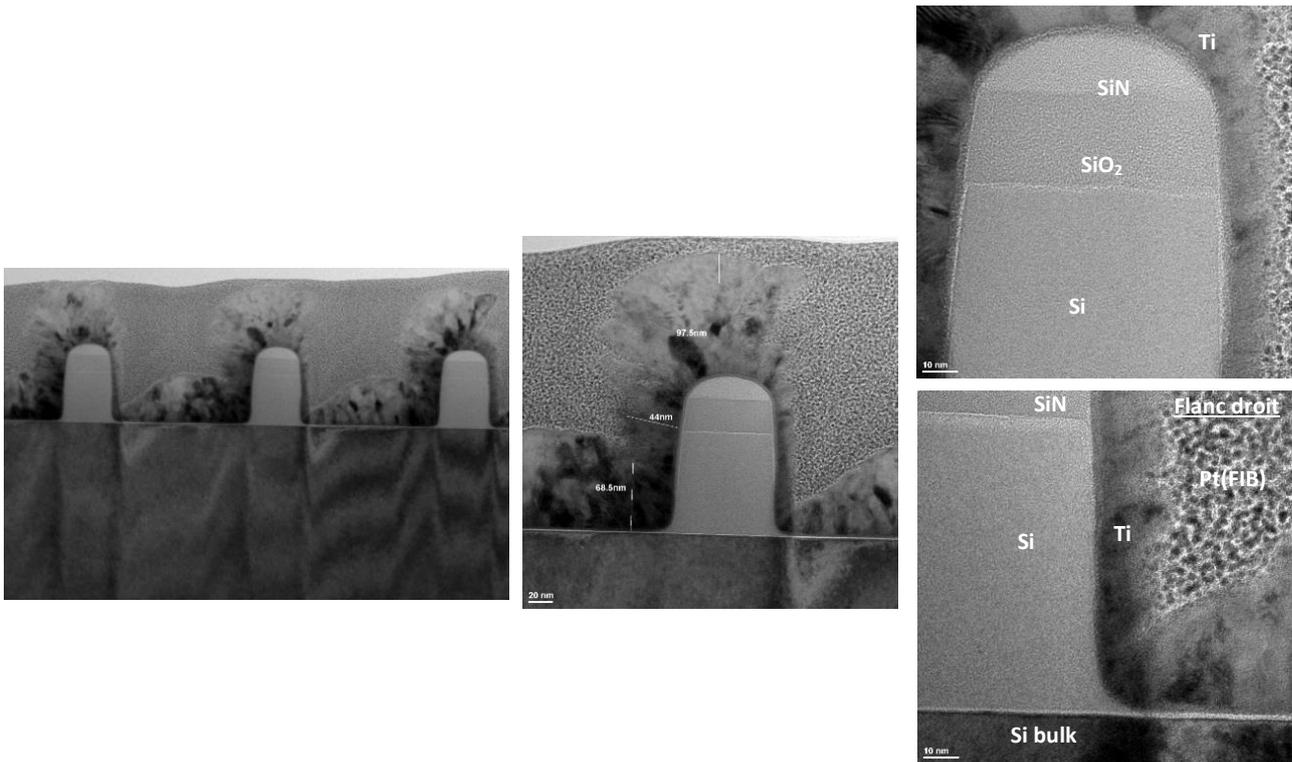
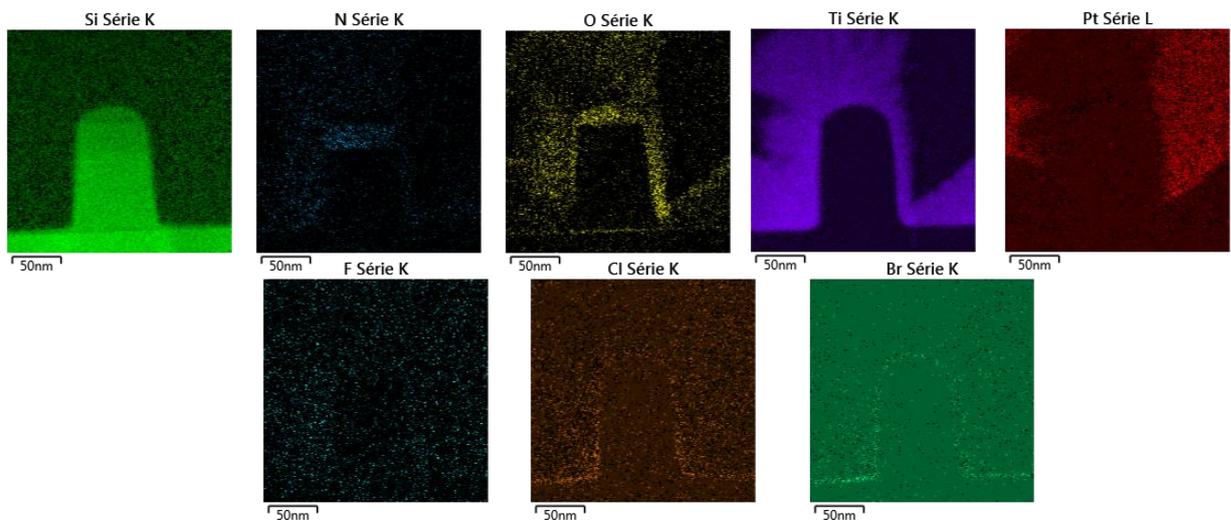


Figure V-16 : Clichés TEM des motifs gravés (série de 9 lignes de motifs) et après transfert sous vide encapsulés avec du titane mode décalé : Faible grandissement (29K, à gauche), moyen grandissement (71K, au centre), et fort grandissement (195K) du haut du motif (à droite, haut) et du flanc droit (à droite, bas) de la grille.

Une cartographie EDX a été réalisée dans le but de déterminer l'importance de l'épaisseur d'encapsulation dans l'observation et l'analyse des couches de passivation, particulièrement par rapport à l'oxydation (**Figure V-17**). Il apparaît très clairement que le côté droit de la grille est mal protégé de l'oxydation puisque le signal d'oxygène est significatif dans toute la couche de titane. Par contre sur le flanc gauche nous distinguons nettement l'oxygène de la passivation, bien isolé de celui de l'épaisse couche de titane.



Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

Figure V-17 : Cartographie STEM EDX réalisée sur un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du titane en mode décalé. Les différents éléments présents dans la zone sondée (balayée par le faisceau d'électrons) apparaissent d'une couleur différente

L'analyse EDX en mode cartographie nous donne des informations qualitatives précieuses sur la présence d'éléments chimiques dans les couches sondées. Cependant elle reste insuffisante pour une analyse chimique quantitative précise. C'est pour cette raison que des profils STEM EDX sont réalisés en complément (sur le haut des motifs). Ils sont présentés **Figure V-18**.

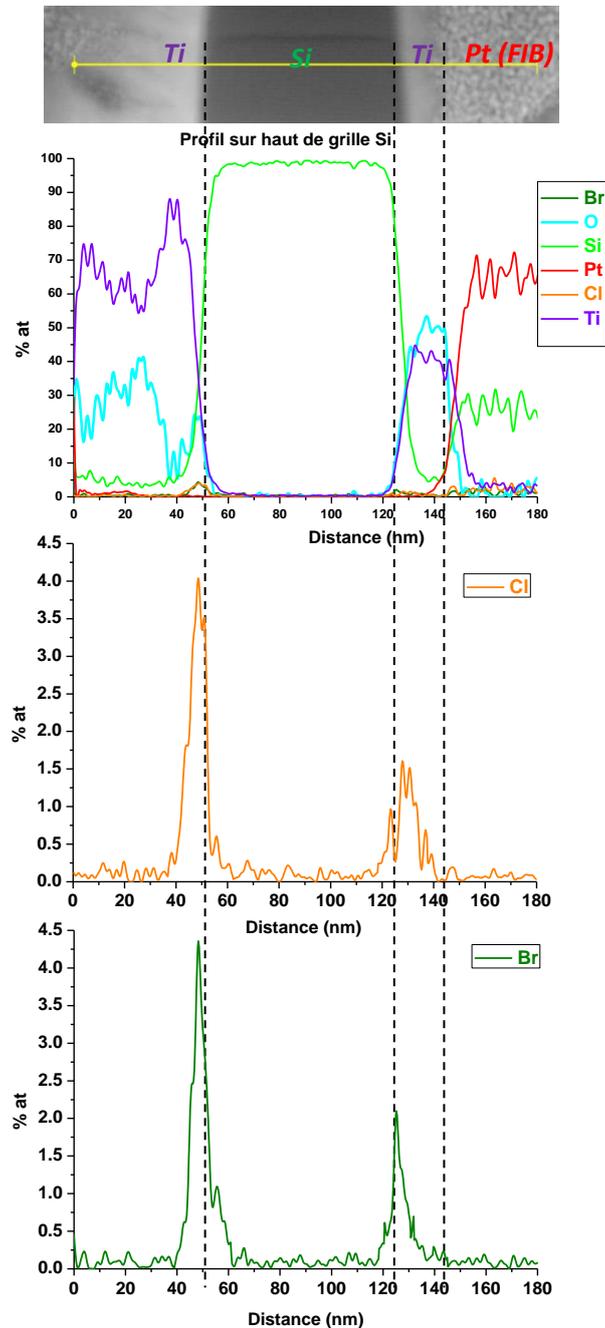


Figure V-18 : Profil STEM EDX réalisé au niveau du haut de la grille Si à l'interface Ti / Si / Ti / Pt(FIB) sur un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du titane mode décalé - Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments chlore (en orange) et brome (en vert) sont montrés séparément sous le

graphie principale. Le cliché STEM placé au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Il apparaît immédiatement que du côté gauche de la grille (flanc protégé par un épais dépôt de titane), la densité de chlore et de brome dans la couche de passivation est nettement supérieure à celle mesurée du côté droit de la grille. En parallèle, la densité d'oxygène chute quasiment à zéro dans le titane du côté gauche avant de ré-augmenter légèrement dans la couche de passivation, alors qu'à droite l'épaisseur de titane est trop faible pour bloquer la diffusion de l'oxygène, ce qui mène à une oxydation significative de la couche de passivation sur le flanc droit de la grille silicium.

La couche de passivation sur le flanc (droit), mal protégée en raison d'une encapsulation trop fine, présente une densité d'oxygène deux fois supérieure (environ) au flanc gauche bien protégé, et une densités d'halogenes près de 2-3 fois inférieure en comparaison avec le flanc bien protégé.

En conclusion, nous venons de valider notre approche expérimentale. Le choix du métal apparaît important pour éviter des réactions chimiques avec les couches à observer. De plus son épaisseur doit être ajustée correctement. Dans la suite, nous utiliserons uniquement l'encapsulation titane qui nous donne satisfaction.

VI Résultats et discussion : Nature chimique et mécanismes de formation des couches réactives et des couches de passivation

VI.1 Observation des couches réactives en fond de motif

Dans ce paragraphe nous allons nous concentrer sur l'étude des couches réactives. Nous allons réaliser plusieurs profils verticaux en fond de motifs pour caractériser chimiquement ces couches. La **Figure V-19** montre les couches réactives en fond de motifs, encapsulées par d'épaisses couches de titane ou d'aluminium.

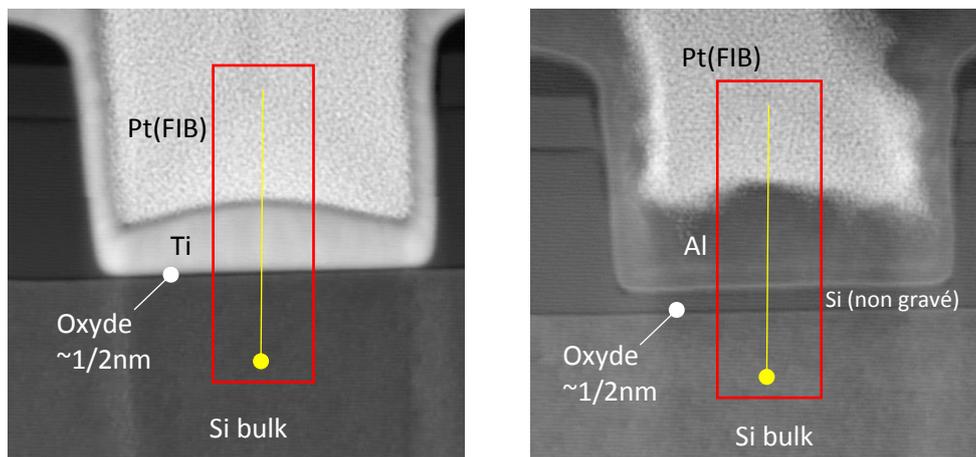


Figure V-19 : Clichés STEM du fond des motifs : Motifs gravés et après transfert sous vide encapsulés avec du titane (à gauche), et motifs gravés et après transfert sous vide encapsulés avec de l'aluminium (à droite). La ligne jaune verticale dans le cadre rouge représente la ligne balayée par le faisceau STEM lors de l'acquisition du profil.

En raison d'une incertitude sur la détection de fin d'attaque de la gravure, il peut, selon les expériences, rester plus ou moins de silicium (ou plus du tout) sur l'oxyde (SiO_2) de grille à la fin de l'étape de gravure de la grille silicium. Par exemple, dans le cas de l'aluminium (**Figure V-19-Droite**), la gravure n'était

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

pas tout à fait finie et il reste 9 nm de silicium non gravé, alors que dans le cas de l'encapsulation titane (**Figure V-19-Gauche**), la gravure débouche sur le SiO₂. Cela nous permet ainsi de comparer les couches réactives qui se forment pendant la gravure du silicium et de l'oxyde.

Le métal d'encapsulation a peu d'importance ici car son épaisseur est largement suffisante dans les deux cas pour bloquer toute diffusion de l'oxygène, comme le confirment les profils STEM EDX présentés en **Figure V-20**.

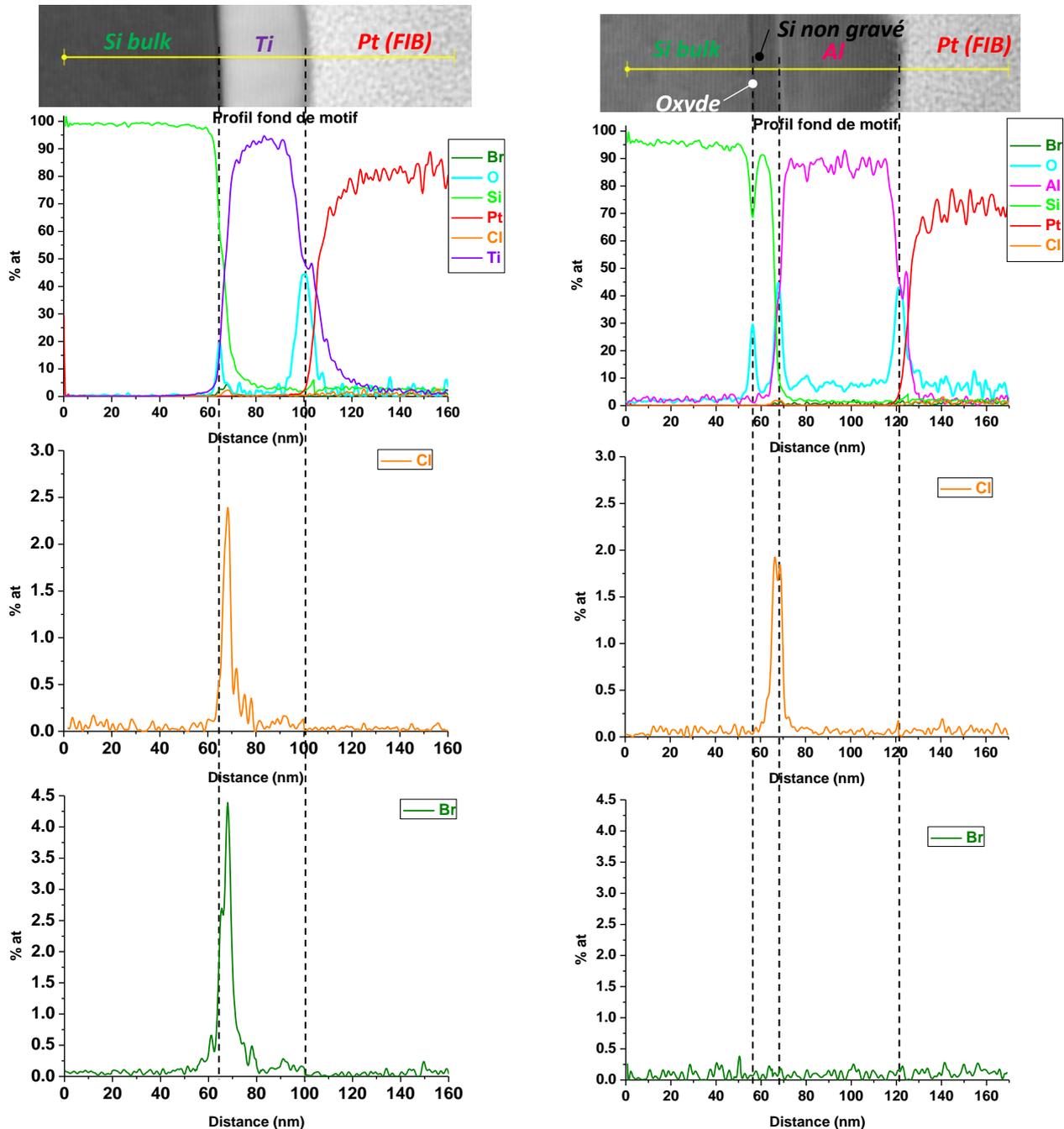


Figure V-20 : Comparaison des profils STEM EDX au niveau du fond des motifs entre des motifs gravés et après transfert sous vide encapsulés avec du titane (à gauche) ou de l'aluminium (à droite) : Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments chlore (en orange) et brome (en vert) sont montrés séparément sous le graphe principal pour chaque cas. Les clichés STEM placé au-dessus des graphes est un

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Il est intéressant de noter que le signal d'oxygène dans le métal d'encapsulation « tombe » à zéro dans le cas du titane mais reste aux alentours de 5 % dans l'aluminium. Cela est attribué à une oxydation des faces latérales de la lame mince (préparée au FIB SEM), vraisemblablement plus importante dans le cas de l'aluminium.

Le cas du titane (**Figure V-20-Gauche**), a déjà été discuté au début de ce chapitre. A la fin de la gravure, une fine couche de type $\text{SiOCl}_x\text{Br}_y$ riche en halogènes est observée à la surface de l'oxyde de grille. Cette couche correspond aux résidus de silicium à la surface de l'oxyde de grille d'une part, et à l'attaque de cet oxyde par les halogènes d'autre part. Il demeure difficile de séparer ces deux contributions dans ce cas.

Dans le cas de l'encapsulation aluminium (**Figure V-20-Droite**), le profil STEM EDX indique que cette couche réactive est de type SiOCl_x , avec une forte concentration en oxygène, ce qui est inattendu. En effet, le pic d'oxygène apparaît plus intense (et légèrement plus large) au niveau de la couche réactive que celui de l'oxyde de grille SiO_2 qui mesure seulement 2 nm d'épaisseur. La couche réactive dans laquelle se forment les produits de gravure est donc épaisse de plusieurs nanomètres. Elle se révèle aussi riche en halogènes et en oxygène.

Cela est bien confirmé par l'image TEM présentée (**Figure V-21-Gauche**), déjà montrée précédemment mais agrandie ici pour plus de détails : La couche réactive (en fond de motifs) apparaît épaisse (au moins 3 nm) et il n'y a pas de différence notable de contraste avec la couche de passivation (sur les flancs), ce qui suggère une composition chimique similaire. Ce cliché TEM nous permet d'observer la vraie couche réactive qui pilote la gravure du silicium puisque la gravure a été arrêtée bien avant d'atteindre la sous couche SiO_2 (ou couche d'arrêt).

De manière très intéressante et inattendue, les observations TEM révèlent aussi la présence d'une importante couche réactive sur le sommet du masque dur. Cette couche, dans la continuité de la couche de passivation sur les flancs, semble former un dépôt conforme, nettement plus épais que la couche réactive formée à la surface du silicium (en fond de motifs). Il s'agit néanmoins d'une vraie couche réactive puisque le masque dur SiO_2 est gravé de manière significative pendant l'étape de gravure de la grille silicium. Cette couche est donc nécessairement différente des couches de passivation (qui ne sont pas bombardées par les ions). Cette couche est observée dans le cas de l'encapsulation aluminium mais aussi avec une encapsulation titane (**Figure V-21-Droite**).

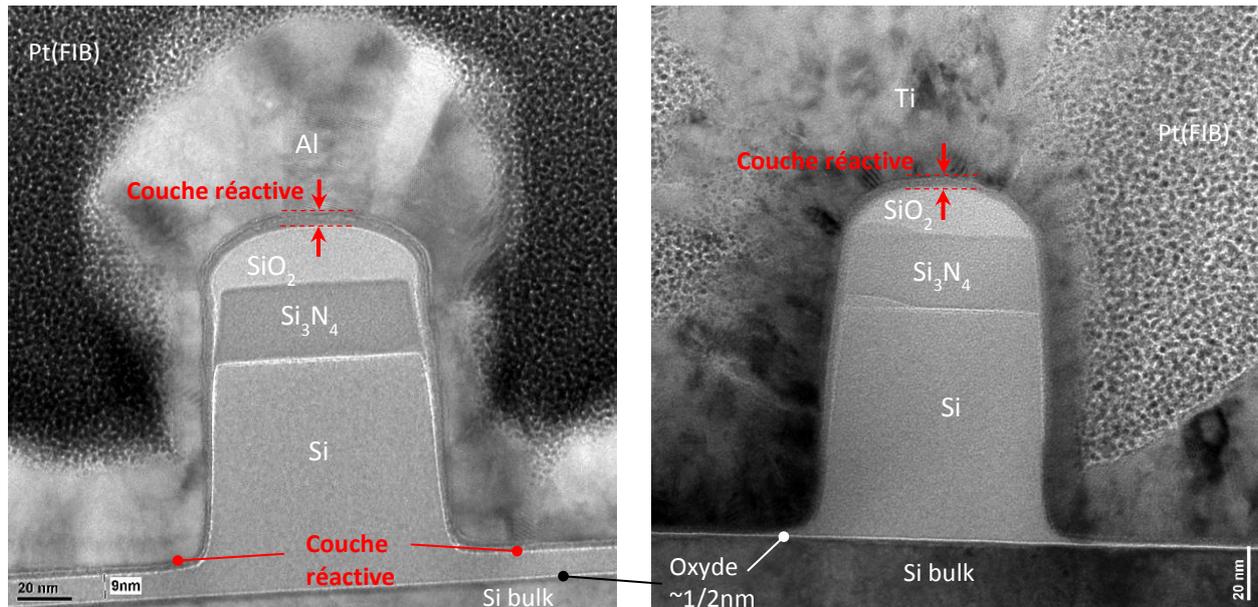


Figure V-21 : Clichés TEM à moyen grandissement (97K) d'un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec de l'aluminium (à gauche) et du titane (à droite). Les flèches rouges indiquent la présence d'une couche réactive de quelques nanomètres d'épaisseur sur le sommet du masque SiO₂.

Le masque dur SiO₂ étant gravé, nous nous attendons à retrouver une couche réactive de type SiOCl_xBr_y plus riche en oxygène sur le masque que celle à la surface du silicium. Un profil STEM EDX a donc été réalisé au niveau du sommet du masque SiO₂ dans le cas de l'encapsulation titane pour nous permettre d'analyser cette couche (**Figure V-22**).

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

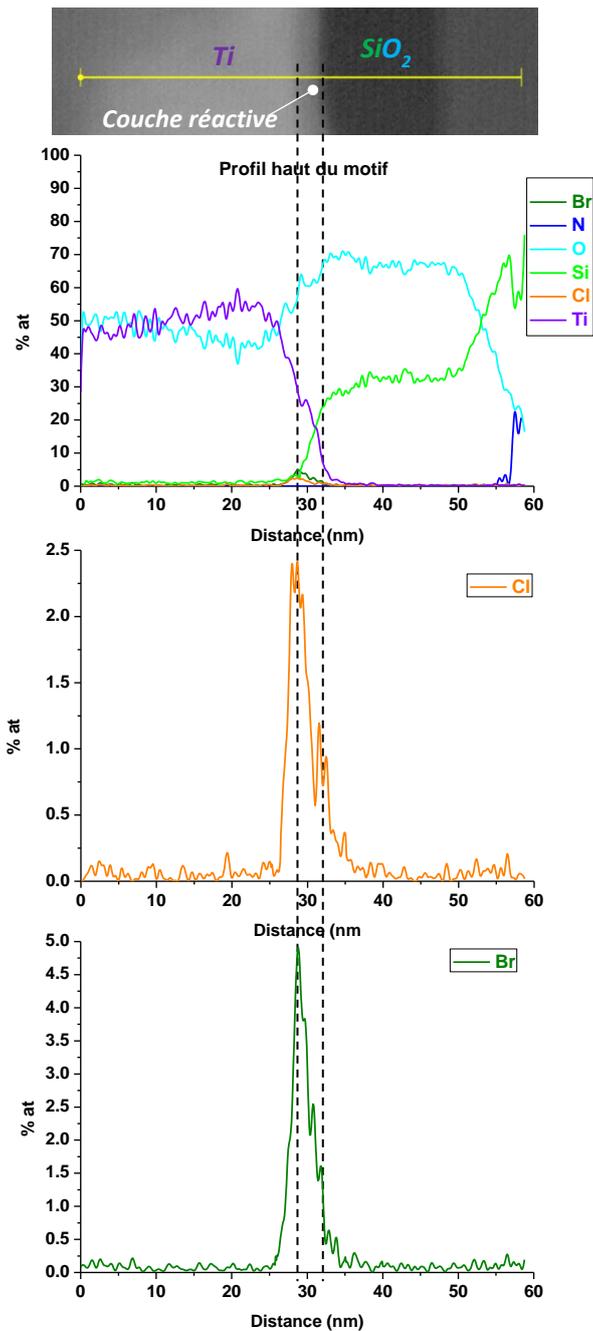


Figure V-22 : Profil STEM EDX réalisé au niveau du haut du motif à l'interface Ti / Masque SiO₂ sur un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du titane. Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments chlore (en orange) et brome (en vert) sont montrés séparément sous le graphe principal. Le cliché STEM placé au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Il apparaît effectivement que la couche réactive au sommet du masque dur est de type SiOCl_xBr_y et que la quantité d'oxygène présent est bien plus élevée à la surface du SiO₂ que celle trouvée sur le silicium en fond de motif puisqu'elle ressort çà environ 60% contre 45% précédemment (**Figure V-20-Droite**). Les densités d'halogènes demeurent comparables. Il apparaît donc que la couche réactive formée qui pilote la gravure du masque SiO₂ est juste plus riche en O que celle qui pilote la gravure du silicium. Cela semble parfaitement logique : En effet, la forte présence d'oxygène dans cette couche

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

formée sur le masque dans SiO₂ renforce sa densité (minimisant la gravure du masque) par rapport à la gravure du silicium (qui lui est gravé).

En revanche, la **Figure V-22** met en évidence un fort gradient de densité dans la couche sondée : la densité d'halogène est maximale en surface (i.e. exposée au plasma) puis chute en se rapprochant du masque SiO₂, alors que la densité d'oxygène est maximale au fond de la couche (interface avec SiO₂) et décroît en allant vers la surface. Cela semble logique, la couche réactive étant formée par le mélange du matériau gravé avec les atomes d'halogène sous l'influence du bombardement ionique énergétique de la surface.

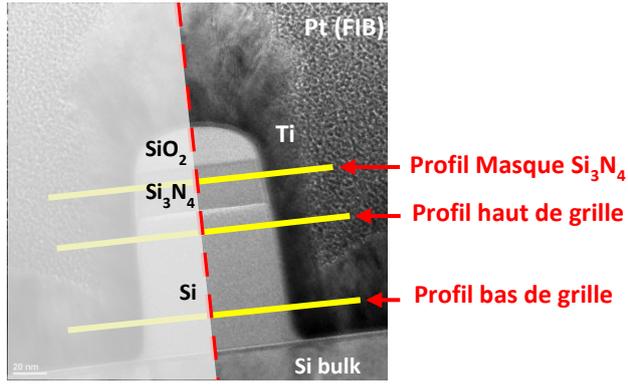
Par ailleurs, cette couche est nettement plus épaisse sur le masque SiO₂ que sur le silicium (confirmé par les clichés TEM et les profils EDX). Plusieurs raisons peuvent l'expliquer. Dans nos conditions, la couche est formée par différents précurseurs : Tout d'abord, des radicaux Si, SiCl et SiOCl ainsi que des ions SiCl⁺ et SiOCl⁺ bombardent nos surfaces et y collent avec une forte probabilité. Un important flux de chlore atomique vient aussi bombarder cette surface, coller aux liaisons pendantes et former des produits de gravure volatils avec le silicium qui se redéposent en permanence en surface et avec le silicium issu de l'attaque de l'oxyde. Puisque nous sommes en régime de gravure à travers une couche réactive, le flux de silicium quittant la surface demeure supérieur au flux de silicium incident sous forme d'ions. Néanmoins, l'ion majoritaire étant SiCl⁺, la couche que nous observons est la résultante d'une interaction complexe entre ces ions, les atomes de chlore et le SiO₂. La présence d'oxygène est un frein à la gravure de cette couche par le chlore atomique. En effet, un atome de chlore d'énergie thermique ne peut pas casser une liaison Si-O et les produits SiO_xCl_y sont moins volatils que les SiCl_x. Donc de manière générale, si le flux d'atomes d'oxygène du plasma augmente, l'épaisseur de cette couche va augmenter (jusqu'à provoquer un arrêt de la gravure et un passage en mode dépôt). Dans le cas qui nous intéresse, le flux d'oxygène venant du plasma est identique sur le silicium en fond de motifs et sur le masque SiO₂ mais il est fort probable que les atomes d'oxygène libérés par le masque SiO₂ sous les impacts ioniques énergétiques reoxydent immédiatement une liaison SiCl_x dans la couche réactive, freinant ainsi la gravure de cette couche par le chlore. Cela est cohérent avec les gradients de concentration que l'on retrouve dans cette couche pour l'oxygène et les halogènes) : L'oxygène se substituant au chlore et au brome et étant issu de la surface sa densité chute en allant vers le haut de la couche alors que les densités d'halogènes font l'inverse. Nous pensons donc que l'oxygène libéré par la gravure du masque est responsable de la formation d'une couche de passivation plus épaisse et (/car) plus oxydée sur le masque SiO₂ que sur le silicium. Cela pourrait d'ailleurs expliquer la sélectivité de gravure entre ces matériaux.

VI.2 Observation des couches de passivation sur les flancs de grille

Reprenons maintenant l'étude des couches de passivation sur les flancs des motifs dont nous avons discuté certains éléments précédemment. Nous allons nous concentrer sur une encapsulation à base de titane. Nous réalisons des profils EDX horizontaux à différentes hauteurs sur la grille silicium : un au niveau du masque Si₃N₄, un en haut de la grille silicium et un en bas de la grille. Cela va donc nous donner des informations sur l'évolution de la nature chimique de la couche le long de la grille silicium.

Pour plus de clarté, nous avons choisi de ne conserver qu'une moitié des profils, ne montrant que la partie concernant le flanc droit comme illustré par le cliché STEM au dessus des profils (**Figure V-23**).

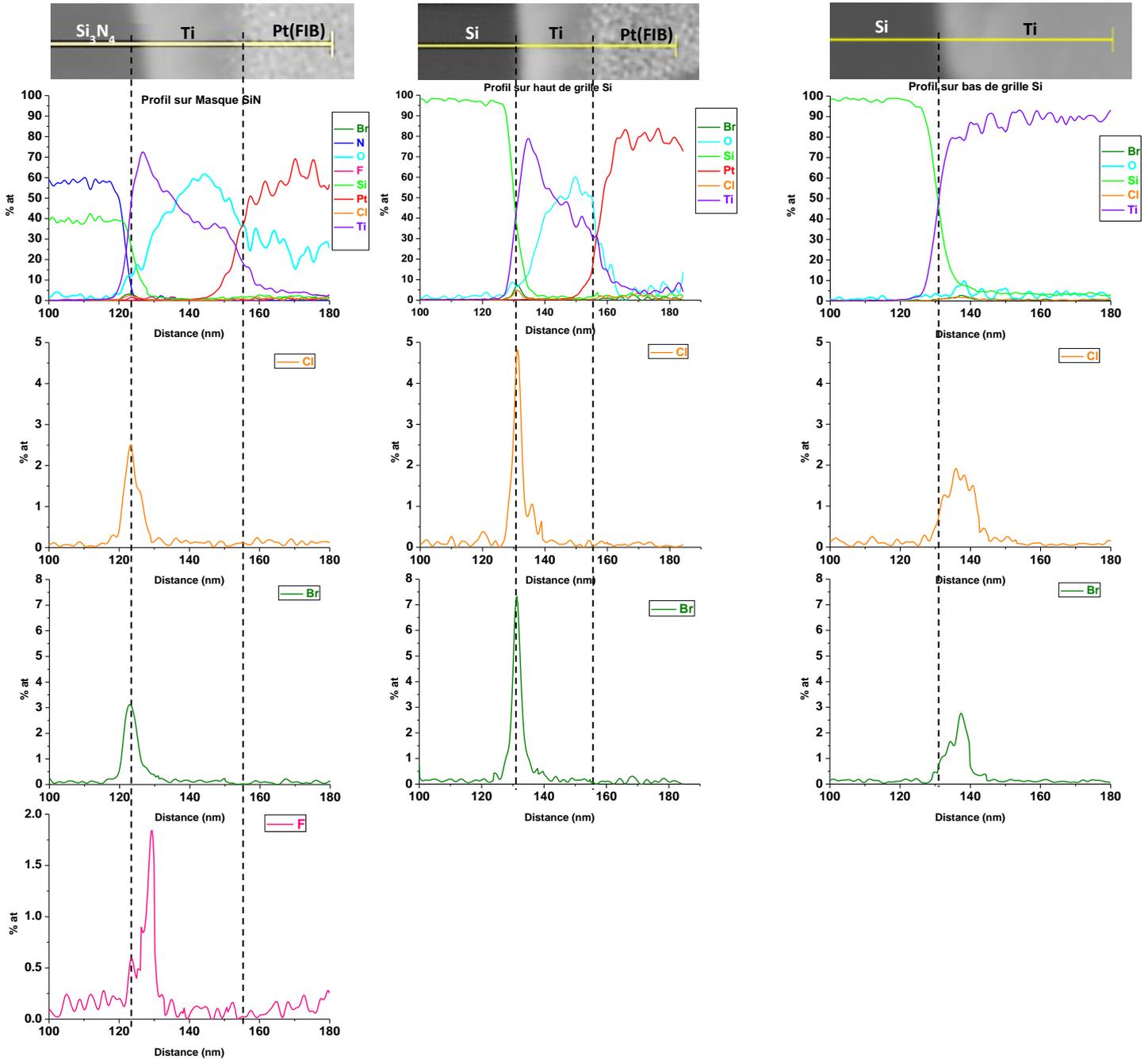
Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique



Profil Masque Si₃N₄

Profil Haut de grille

Profil Bas de grille



Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

Figure V-23 : Comparaison des profils STEM EDX (Seul le flanc droit est montré), pour un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du titane, au niveau du masque Si_3N_4 (à gauche), du haut de la grille Si (au centre) et du bas de la grille Si (à droite) - Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments chlore (en orange), brome (en vert) et fluor (en rose) sont montrés séparément sous le graphe principal pour chaque cas. Les clichés STEM placés au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Bien que l'épaisseur du dépôt titane puisse paraître encore un peu faible, les profils EDX confirment qu'il est assez épais pour écranter l'oxygène. En effet, le signal d'oxygène tombe quasiment à zéro dans la couche de titane avant d'augmenter légèrement au niveau de la couche de passivation. Les résultats obtenus en haut de grille sont d'ailleurs parfaitement comparables à ceux présentés précédemment **Figure V-11-Droite** (mesurés dans les mêmes conditions avec un dépôt épais), compte tenu du fait que ces mesures ont été effectuées différents jours. Notons en effet qu'en raison des détectations de fin d'attaque des différents masques et du silicium (les procédés sont arrêtés manuellement donc à une ou deux secondes près), les profils gravés (notamment le masque SiO_2) peuvent varier légèrement d'une expérience à l'autre. Par contre, les comparaisons des profils EDX à différentes hauteurs sur les profils gravés sont directement comparables car mesurés sur le même motif, le même jour dans les mêmes conditions d'observation.

Au niveau du masque Si_3N_4 (**Figure V-23-Gauche**), nous observons une passivation de type $\text{SiO}_x\text{Cl}_y\text{Br}_z$ avec un signal d'oxygène d'environ 15 % et des densités significatives de chlore et brome. Des quantités significatives de fluor sont également détectées. Le cliché TEM à haute résolution montré précédemment (**Figure V-21**) montre sans ambiguïté qu'il y a deux couches de passivation de nature chimique différente superposées sur les flancs du masque Si_3N_4 . La première couche s'est vraisemblablement formée sur les flancs des masques durs SiO_2 et Si_3N_4 pendant la gravure du masque Si_3N_4 en chimie fluorocarbonée. Il doit s'agir d'une couche CF_x contenant un peu de silicium, mais nous ne pouvons malheureusement pas mesurer les quantités exactes de carbone à cause d'une trop forte contamination sur l'échantillon, amplifiée par les dégâts d'irradiation, particulièrement importants au niveau du masque Si_3N_4 . Cette couche spécifique riche en fluor se révèle très fragile sous le faisceau d'électrons. Cette couche est donc mise en évidence par la présence de fluor détecté grâce aux analyses STEM EDX. L'étape suivante consiste à graver le silicium, une couche $\text{SiO}_x\text{Cl}_y\text{Br}_z$ typique va se déposer par-dessus la couche fluorée formée précédemment.

Au niveau du haut de la grille silicium (sous le masque Si_3N_4) nous observons uniquement la passivation $\text{SiO}_x\text{Cl}_y\text{Br}_z$ (**Figure V-23-Centre**). Si l'on se fie à la largeur des pics concernant les halogènes, la couche est un peu plus fine que celle présente sur le masque Si_3N_4 , en bon accord avec les observations TEM. Bien que proche de l'incertitude de la mesure, la densité d'oxygène est également plus faible, puisqu'elle est de l'ordre de 10 %, alors que cette couche est riche en halogènes (5-7 %).

Enfin, au pied de la grille, le signal d'oxygène n'est plus détectable et il reste une couche SiCl_xBr_y (**Figure V-23-Droite**). Son épaisseur semble importante si l'on se fie à la largeur des pics de chlore et de brome. Cependant, nous avons vu sur les clichés TEM qu'au pied de la grille la couche est plus mince qu'en haut. Cette largeur anormale des pics de chlore et de brome peut être attribuée à deux phénomènes : Lorsque nous effectuons la mesure en bas de la grille, à cet endroit le profil présente un pied qui élargit artificiellement la zone sondée. Il s'agit certainement de la raison de cet élargissement que nous observons toujours à cette position. Aussi, il est possible que cette couche de passivation riche en halogènes, sans oxygène soit tellement réactive que pour se stabiliser, une partie du chlore et du brome qu'elle contient ait diffusé dans le titane d'encapsulation.

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

Ces mesures nous permettent de conclure que la couche de passivation s'appauvrit en oxygène (et par conséquent devient moins résistante) au fur et à mesure que l'on s'approche du bas de la grille. De la même manière, elle s'appauvrit aussi en halogène au fur et à mesure que l'on s'approche du bas de la grille. Ce résultat ainsi que ceux présentés précédemment sont en bon accord avec nos connaissances des mécanismes de gravure dans cette chimie. En effet, étant donné que les couches de passivation se déposent à un taux régulier tout au long de la gravure, elles sont donc plus épaisses en haut de grille tout simplement car elles ont été exposées au plasma plus longtemps. Les couches sont plus oxydées en haut de grille pour les mêmes raisons. Par analogie, il avait été observé que les dépôts SiOCl se formant en surface dans ces chimies sont plus oxydés en profondeur qu'à leur surface car l'oxygène diffuse aisément à travers ces couches. Nous pouvons donc conclure que la technique fonctionne bien pour fournir des informations sur la nature des couches de passivation formées pendant la gravure plasma.

Pour finir avec la chimie de gravure $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$, revenons enfin sur les expériences avec remise à l'air de l'échantillon qui avaient montré une « évaporation » de la couche de passivation. Nous les avons complétées par des mesures dans lesquelles les couches de passivation ont volontairement été oxydées par un plasma d'oxygène (O_2) donc par des atomes d'oxygène plutôt que par l'air ambiant (la vraie référence reste bien sûr le cas du plasma sans remise à l'air ni plasma d'oxydation)

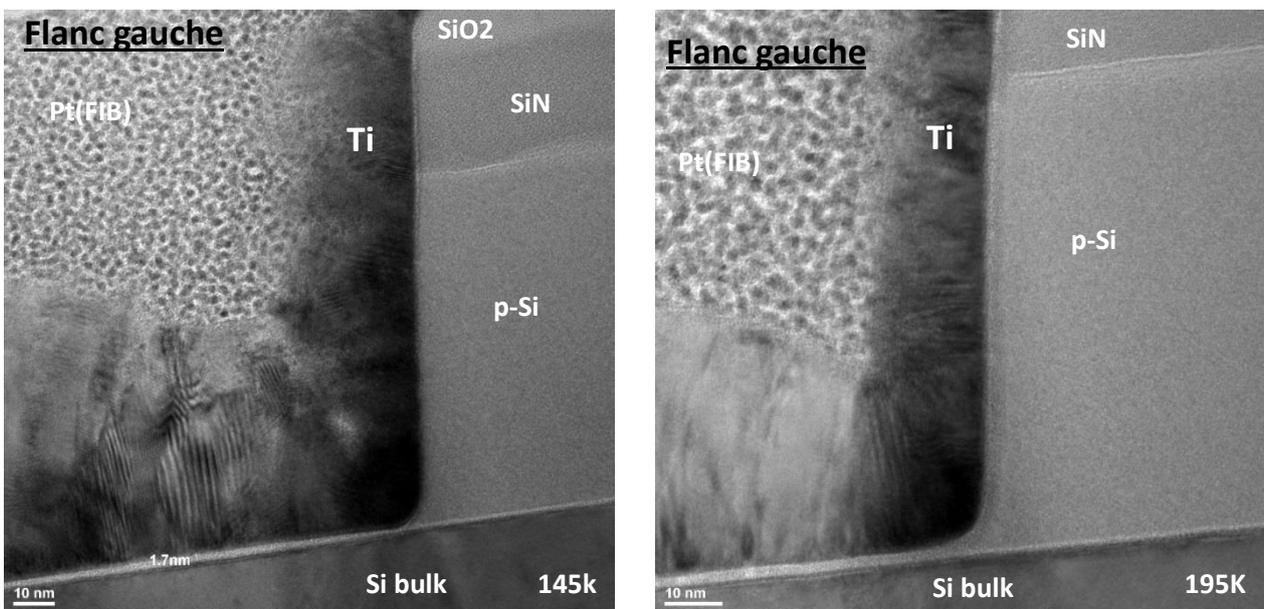


Figure V-24 : Clichés TEM à fort grandissement (145k à gauche, 195k à droite) du flanc gauche d'un motif gravé, remis à l'air et encapsulé avec du titane (à gauche) et d'un motif gravé, exposé à un plasma d' O_2 puis encapsulé avec du titane (à droite)

Sur les clichés TEM présentés ci-dessus, il apparaît immédiatement que la passivation a disparu des flancs du motif remis à l'air (**Figure V-24-Gauche**) alors qu'il reste une couche visible sur les flancs du motif exposé au plasma de O_2 (**Figure V-24-Droite**). Cette observation est surprenante car nous ne pensions pas qu'il puisse y avoir une différence entre les atomes d'oxygène issus du plasma d' O_2 et les molécules d' O_2 de l'air ambiant.

Nous savons que pendant la gravure, la couche $\text{SiO}_x\text{Cl}_y\text{Br}_z$ est formée par l'oxydation (des atomes d'oxygène du plasma) des radicaux SiCl_x redéposés sur les flancs des motifs. Il est donc logique de s'attendre à ce que la couche de type $\text{SiO}_x\text{Cl}_y\text{Br}_z$ soit oxydée et transformée en SiO_2 par substitution de l'oxygène sur les liaisons Si-Cl ou Si-Br lors de l'exposition au plasma d'oxygène.

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

Ce phénomène est d'ailleurs confirmé par les profils STEM EDX réalisés en haut et bas de grille, dans les deux cas présentés précédemment, à savoir échantillon remis à l'air ou bien exposé à un plasma d'O₂ avant encapsulation. Afin de faciliter la compréhension, nous avons choisi de ne conserver qu'une moitié des profils en ne montrant que la partie concernant le flanc gauche (**Figure V-25**).

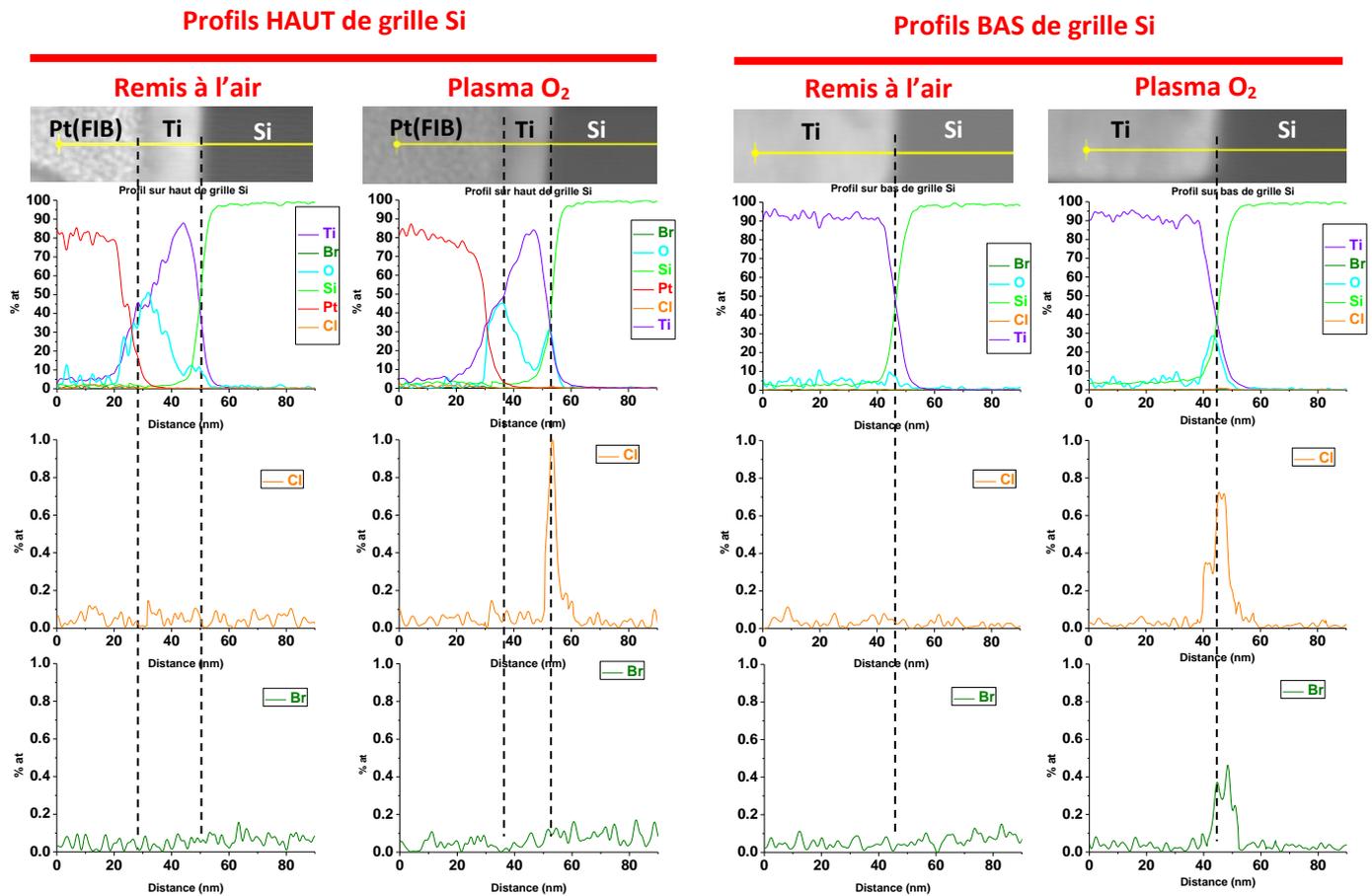


Figure V-25 : Comparaison des profils STEM EDX (Seul le flanc gauche est montré) au niveau du haut de la grille Si (à gauche) et du bas de la grille Si (à droite) pour un motif gravé, remis à l'air avec encapsulation titane et pour un motif gravé, exposé à un plasma d'O₂ puis encapsulé avec du titane - Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments chlore (en orange) et brome (en vert) sont montrés séparément sous le graphe principal pour chaque cas. Les clichés STEM placé au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Des différences significatives apparaissent entre ces deux cas que nous aurions pourtant pensé similaires : Les flancs des motifs ayant été exposé au plasma d'O₂ contiennent nettement plus d'oxygène et renferment toujours du chlore (même en quantité très faible) ce qui n'est pas le cas du motif remis à l'air. Dans le cas du motif exposé à l'air, la passivation ayant disparue il reste donc uniquement le flanc de la grille en silicium oxydé à l'air. Ce qui explique la faible contribution d'oxygène (comparable à un oxyde natif) et l'absence de chlore et de brome en haut et en bas de grille. En revanche, dans le cas du motif exposé au plasma d'O₂, une partie significative de la passivation est toujours présente. Elle a seulement été oxydée. Nous retrouvons donc une importante contribution d'oxygène et des quantités non négligeables de chlore toujours piégées dans la couche. Cette observation confirme bien que le rôle des atomes d'oxygène est de fixer le silicium de la passivation

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

en surface en transformant les liaisons Si-Cl (menant à la formation de produits volatils) en liaisons Si-O que le chlore ne peut plus graver.

Les molécules de O₂ étant aussi supposé être très réactives avec les liaisons de type Si-Cl, nous pensons que la disparition de la couche de passivation lors de sa remise à l'air est due à un phénomène proche de celui (bien connu) de la corrosion observée lors de la gravure de l'aluminium dans les plasmas de Cl₂. En effet, il est connu que les couches de passivation formées dans ce cas (des couches C-Clx en général) réagissent avec l'humidité de l'air ambiant pour former du HCl, qui à son tour va réagir en corrodant le métal. Il est probable que le même phénomène se passe ici : le chlore contenu dans nos couches réagirait avec les molécules de H₂O pour former HCl qui graverait la couche elle-même. Nous supposons donc que la disparition de la couche est liée à la présence des molécules de l'air ambiant contenant de l'hydrogène (H₂O, OH).

VII Conclusion sur la chimie HBr/Cl₂/O₂

Nous nous sommes focalisé sur la gravure du silicium en plasma HBr/Cl₂/O₂ afin de valider et tester notre technique. En effet, la nature chimique des couches et leur topographie est supposée être connue concernant ces plasmas, étudiés depuis des décennies. De fait, les analyses TEM et STEM EDX ont bien permis de confirmer certains points connus. La nature des couches de passivation sur les flancs est de type SiO_xCl_yBr_z. Cette couche est plus épaisse et plus oxydée en haut des motifs tout simplement car ils ont été exposés au plasma de gravure plus longtemps. Nous observons par contre un phénomène inattendu : les couches de passivation disparaissent lors de la remise à l'air de l'échantillon, sans doute gravées par du HCl issu de la réaction entre le chlore des couches de passivation et l'hydrogène des molécules H₂O et OH présentes dans l'air.

Concernant les couches réactives formées sous l'impact d'ions énergétiques au sommet du masque et au fond des motifs, nous avons par contre mis en avant plusieurs phénomènes qui n'étaient pas connus. Tout d'abord, nous avons observé sur le masque SiO₂ et sur le silicium (en fond de motifs) des couches de même type que les couches de passivation, ce qui est surprenant car les couches réactives sont formées par le bombardement ionique énergétique des substrats alors que les couches de passivation sont issues des radicaux. De plus, ces couches réactives que nous pensions très riches en halogènes (chlore et brome) sont en fait fortement oxydées, même plus que les couches de passivation elles mêmes ! Le flux d'oxygène atomique issu du plasma étant isotrope (donc le même sur toutes les surfaces), ce résultat suggère qu'une partie non négligeable des ions contient de l'oxygène (O⁺ et SiOCl⁺, par exemple). De plus, la couche réactive formée sur le masque oxyde est plus épaisse et plus riche en oxygène (issus du masque SiO₂ lui-même) que celle qui se forme sur le silicium, ce qui explique la sélectivité de gravure entre ces deux matériaux.

Ces résultats donnent une confiance dans la technique car ils confirment des faits connus, et de plus, ils nous fournissent de nouvelles informations sur ce procédé de gravure étudié depuis longtemps. Notre approche est donc intéressante pour analyser de nouveaux procédés. A titre d'exemple, nous avons eu le temps en toute fin de thèse d'effectuer des mesures sur un autre procédé de gravure de grilles utilisant cette fois-ci des chimies fluorocarbonées pour la gravure du silicium. Ces résultats sont discutés dans le paragraphe suivant.

VIII Gravure des motifs en chimie SF₆/CHF₃

Evoqué en début de chapitre, la gravure du silicium peut se faire en chimie halogénée mais aussi en chimie fluoro-carbonée (SF₆/CH₂F₂, SF₆/CHF₃ par exemple). Dans ce paragraphe nous avons décidé de tester ce second choix de chimie de gravure.

Ce type de plasma mène à la formation de produits de gravure volatils type SiF_x. Le gaz fluorocarboné permet de former des couches réactives en surface du silicium qui sont ensuite pulvérisées par le bombardement ionique formant ainsi une partie des précurseurs au dépôt des couches de passivation¹. Il se forme donc en principe sur les flancs des motifs des couches du type CH_xF_y.

Nous disposons d'une lithographie quasi identique à celle utilisée dans le paragraphe précédent, à savoir l'empilement résine/SiARC/SoC (**Figure V-26**). La différence est qu'ici la couche de SoC va servir de masque dur pour la gravure du silicium sous-jacent.

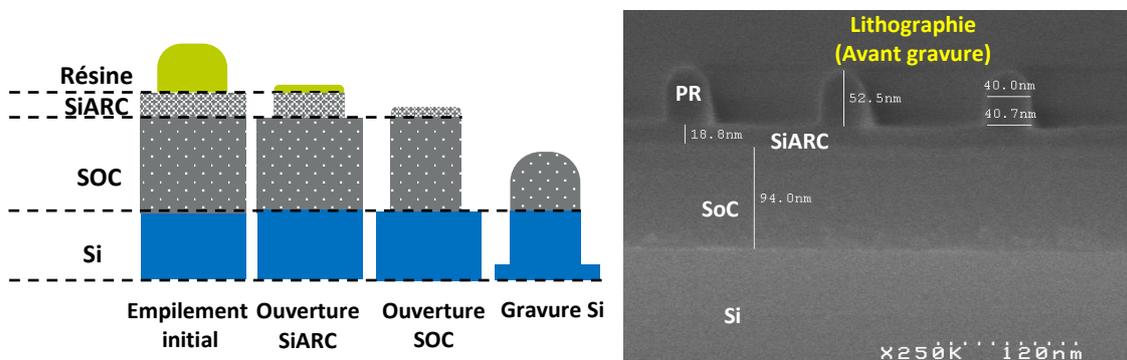


Figure V-26 : Etapes nécessaires à la gravure de l'empilement Résine/SiARC/SoC/ débouchant sur substrat silicium (à gauche). Cliché MEB montrant une vue en coupe de l'empilement avant gravure (à droite). PR : PhotoResist, ou résine photo sensible.

Les paramètres utilisés pour la gravure de chaque couche mince sont résumés dans le **Tableau V-2**.

Étape	Pression (mTorr)	Puissance Source (W)	Puissance Bias (W)	Gaz (sccm)	Durée (s)
SiARC	7	200	60	200 Ar / 20 CHF ₃ / 100 CF ₄	30
SoC	5	500	120	70 HBr / 30 O ₂	20
BT	4	1000	100	100 CF ₄	5
ME	5	600	45	21 SF ₆ / 50 CHF ₃ / 45 N ₂ /He	30

Tableau V-2 : Paramètre de gravure de l'empilement SiARC/SoCC et gravure du silicium (BT: Breakthrough, ME : gravure principale « Main Etch »)

Le protocole expérimental reste identique à celui de la partie précédente. Après la gravure dans le réacteur 300 mm, le substrat est emmené jusqu'au bâti de dépôt métallique via une valise Adixen permettant le transfert sous vide. Les motifs gravés sont encapsulés par un dépôt TiAl en mode pulsé.

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'analyser l'impact de la nature du dépôt métallique sur le résultat final .

Les paramètres de dépôt optimum sont décrits au chapitre précédent. Ils sont cependant rapelés ci-dessous :

- **Porte substrat tilté à +20°: Dépôt** TiAl pulsé : 3 min / 40W / $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar / Ar [30sccm] / 10kHz / 10% DC

- **Porte substrat tilté à -20°: Dépôt** TiAl pulsé : 3 min / 40W / $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar / Ar [30sccm] / 10kHz / 10% DC

Afin d'étudier les passivations formées sur les flancs des motifs gravés avec cette nouvelle chimie, des profils STEM EDX (horizontaux) sont réalisés au niveau du SoC (servant de masque dur ici) et sur la grille silicium (en haut et en bas). Enfin, un profil (vertical) au fond des motifs fournira comme précédemment des informations sur la couche réactive formée durant la gravure.

Les concentrations en halogène étant faibles dans les zones analysées, les profils concernant ces éléments seront montrés séparément des principaux éléments sondés (métal, silicium, platine, oxygène, etc...) pour plus de clarté dans la présentation des résultats.

Les observations TEM (**Figure V-27**) nous permettent de nous rendre compte que les motifs gravés sont bien moins larges que ce que nous aurions dû obtenir. La résine de la lithographie initiale qui définit les dimensions des motifs à graver mesurait 40 nm de large, et nous obtenons au final des profils de moins de 30 nm. Nous remarquons que la couche de SoC est particulièrement endommagée. D'une hauteur initiale de 94 nm (**Figure V-26-Droite**) il ne reste que 57 nm en fin de gravure du silicium, pour à peine 30 nm de large. Le SoC a donc été gravé latéralement pendant son ouverture et sans doute aussi (faiblement) pendant la gravure du silicium (si le SoC était fortement gravé latéralement pendant la gravure du silicium, les motifs seraient fortement pentus ce qui n'est pas le cas). La durée de gravure du SoC de 20 s est sans doute un peu trop longue.

Quoi qu'il en soit, cela ne constitue pas un problème majeur dans l'optique d'analyser les couches de passivation (d'autant plus que dans beaucoup de procédés industriels, une étape supplémentaire de *trimming* dans un plasma à base d' O_2 est utilisée pour réduire le CD du masque SoC avant son transfert dans le silicium).

Pour la compréhension des profils STEM EDX qui suivent, rappelons que la réduction des dimensions du SoC est due à la fois au bombardement ionique énergétique anisotrope à la surface du SoC (réduction de la hauteur), mais aussi au flux de radicaux isotrope sur les flancs (réduction de largeur).

Des couches de passivation sont nettement visibles sur les clichés à fort grandissement (**Figure V-27-Droit**), au niveau des flancs de la grille silicium. Elles apparaissent plus claires que le silicium ce qui laisse à penser que la composition de cette couche peut être proche de la couche de SoC (qui apparaît aussi claire en imagerie TEM), composée de carbone . Notons que ces couches sont plus épaisses en haut de grille, et s'amenuisent en descendant vers le bas du motif.

Nous distinguons aussi au niveau des flancs du SoC une couche mince qui pourrait être de la même nature que celle sur le silicium. Son contour est irrégulier, particulièrement marqué sur le flanc droit.

D'un point de vue morphologique, le dépôt TiAl reste conforme aux motifs. Cependant nous distinguons une différence de structure entre le fond des motifs où le dépôt est bien dense et régulier, et les flancs ainsi que le haut du motif où une structure légèrement colonnaire apparaît. De plus, nous

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

notons toujours un déficit d'épaisseur de métal sur les flancs en comparaison du haut et du fond des motifs.

Afin d'analyser les mécanismes de gravure, des profils STEM EDX sont réalisés à différents endroits de la grille et du masque. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

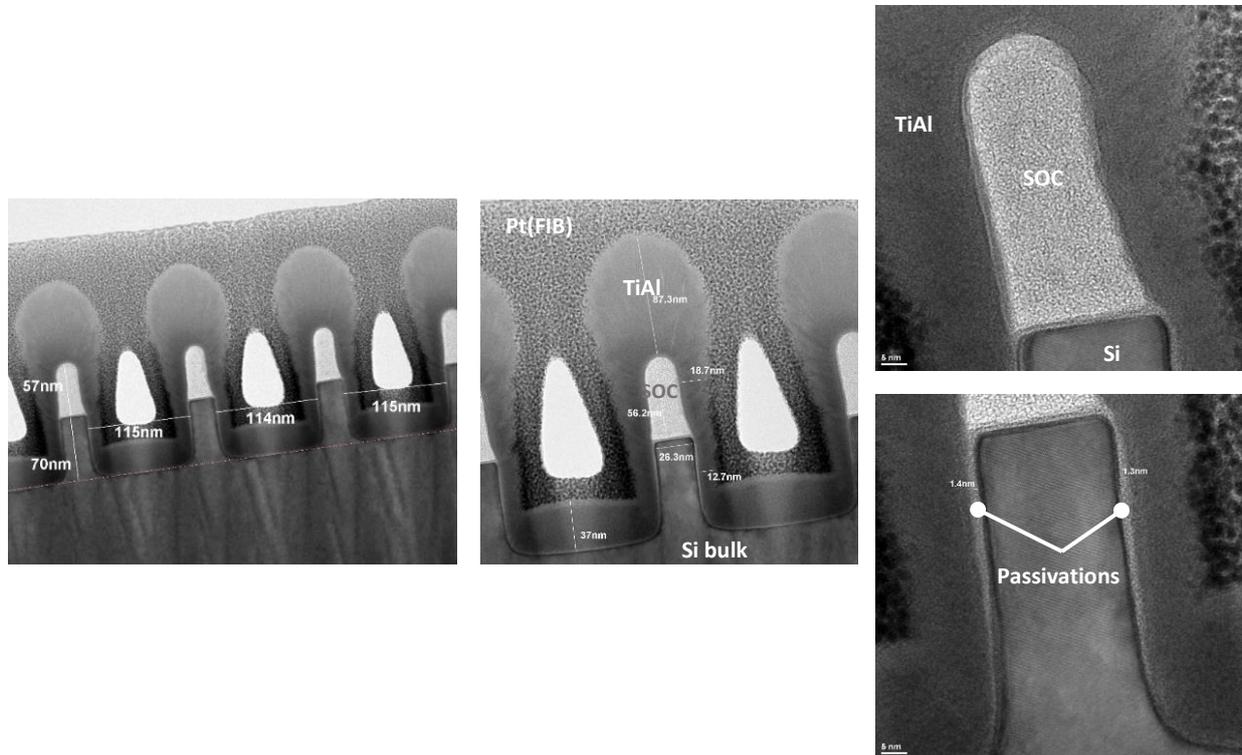


Figure V-27 Clichés TEM des motifs gravés (série de 9 motifs) et après transfert sous vide encapsulés du TiAl à faible grandissement (29K, à gauche). Zoom sur un motif à moyen grandissement (71K, au centre). Clichés à fort grandissement (285K) du reste du SOC (à droite, haut) et des flancs de la grille (à droite, bas)

VIII.1 Observation des couches de passivation sur les flancs des motifs

Dans le but d'analyser chimiquement les couches de passivation formées sur les flancs de nos motifs, des profils (horizontaux) STEM EDX ont été réalisés au niveau du SoC et au niveau de la grille silicium.

VIII.1.1 Couches de passivation sur le SOC

Le profil STEM EDX au niveau du SOC est présenté ci-dessous (*Figure V-28*) :

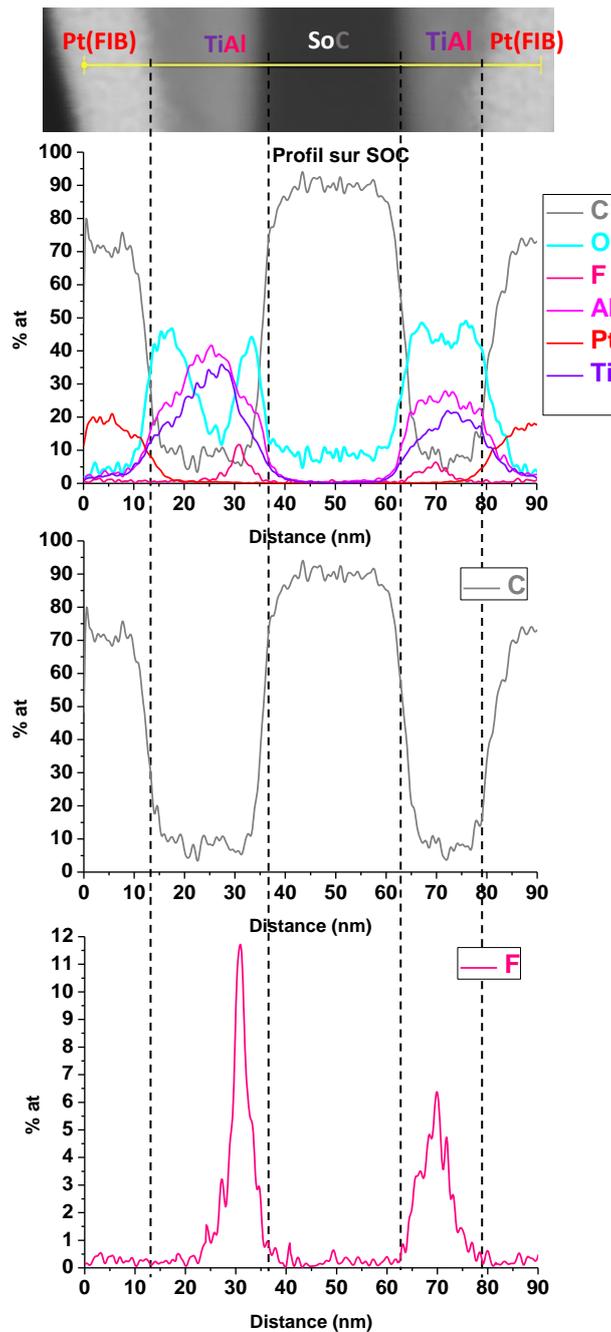


Figure V-28 : Profil STEM EDX réalisé au niveau du SOC à l'interface Si bulk / TiAl / SoC / TiAl / Pt (FIB) sur un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du TiAl - Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments carbone (en gris clair), Fluor (en rose) sont montrés séparément sous le graphe principal. Le cliché STEM placé au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Nous avons remarqué sur les clichés TEM que l'épaisseur de métal sur les flancs des motifs risquait de ne pas être suffisante pour jouer son rôle de barrière, comme vu sur les cas précédents avec l'encapsulation titane. C'est en effet le cas ici, puisque le signal d'oxygène reste élevé dans le dépôt TiAl (environ 40%). En revanche, le comportement du signal oxygène n'est pas identique sur les deux flancs. Sur le flanc gauche, le signal chute à une valeur de 20 % à l'intérieur du dépôt avant de ré

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

augmenter au niveau de la couche de passivation à l'interface TiAl/SoC. Ce qui démontre bien que le TiAl peut bloquer l'oxygène issu de la remise à l'air, mais que son épaisseur n'est pas suffisante et une petite quantité d'oxygène parvient à diffuser. Cependant, contrairement au cas précédent où les couches $\text{SiOCl}_x\text{Br}_y$ étaient extrêmement sensibles à l'oxydation, cela est bien moins vrai ici. Les couches de types CF_x de type teflon ne s'oxydent que très peu à l'air. Nous pensons donc qu'une partie de l'oxygène observé provient bien de la couche de passivation. Cela sera confirmé plus tard en observant les flancs de la grille silicium, là où l'épaisseur de TiAl est suffisante pour écranter l'oxygène totalement mais où nous détecterons pourtant des quantités importantes d'oxygène. Notons d'ailleurs que sur le flanc droit du motif, le dépôt TiAl est encore moins épais et très oxydé en profondeur mais que cependant, la teneur en oxygène de la couche de passivation est presque identique à celle du flanc gauche pourtant mieux protégé.

Ces analyses EDX mettent aussi en évidence la présence importante de fluor sur les flancs du SoC, environ 12% sur le flanc gauche un peu mieux protégé de l'oxydation. Le signal de fluor sur l'autre flanc est inférieur d'un facteur 2 en intensité. On note que la largeur du pic sur le flanc droit est plus importante que celle du pic du flanc gauche, ce qui pourrait s'expliquer par une diffusion des atomes de fluor dans le TiAl de la couche de passivation vers l'extérieur du dépôt (dû à l'oxydation).

Nous avons choisi ici d'isoler le signal du carbone (en gris clair). Dans la plupart des analyses EDX réalisées au cours de cette thèse, la contamination carbone sur l'échantillon s'est révélée être un problème récurrent. Il était alors impossible d'obtenir une analyse chimique cohérente de couches carbonées. Or dans ce cas précis, cette contamination est relativement faible : Bien évidemment dans le SoC le signal culmine autour de 90% car il s'agit d'un polymère carboné (poreux, avec 10 % d'oxygène ici). En revanche, dans le TiAl, ce signal chute à 10%, ce qui est considérablement moins que les valeurs habituelles de 70/80%). Cela nous permet d'envisager une analyse des couches de passivation contenant du carbone qui soit cohérente (le dépôt platine déposé dans le FIB SEM lors de la préparation de la lame mince n'est pas utilisé pur, mais sous forme de platine carboné, c'est pour cela que la quantité de carbone dans ce dépôt reste élevée, ce qui n'impacte pas nos résultats ici).

Nous en déduisons que les couches présentes sur le masque SoC sont de nature COF_x . Il reste cependant difficile de déterminer s'il s'agit de couches de passivation ou de couches réactives. En effet, rappelons que le SoC, constitué de carbone et d'oxygène, est d'abord gravé (verticalement et latéralement) en HBr/O_2 . Ses flancs sont certainement fortement oxydés par ce procédé. Ensuite, lors de la gravure SF_6/CHF_3 , un dépôt CF_x va probablement essayer de se former sur les flancs du SoC, comme sur le silicium. Cependant, contrairement au silicium, les clichés TEM suggèrent que le SoC est légèrement gravé latéralement pendant le procédé de gravure du silicium (pentes sur les flancs du masque). Il est possible que la couche de SoC, riche en oxygène, ne permette pas la formation d'une couche CF_x suffisamment épaisse pour protéger parfaitement ses flancs. En effet, si cette couche arrive bien à se former sur le silicium comme nous le verrons ultérieurement, la présence d'oxygène dans le SoC va permettre de « volatiliser » une partie des radicaux CF_x qui tentent de coller sur le SoC (en formant CO_2). De plus, bien qu'aux limites de notre résolution, une analyse minutieuse des courbes montre que le fluor semble se trouver à la surface de la passivation alors que l'oxygène présente un pic plus proche du flanc du SoC. Pendant la gravure, il se forme donc sur les flancs du masque une couche COF riche en fluor à sa surface et riche en oxygène plus en profondeur. Cette couche freine sans doute l'attaque latérale du masque mais ne l'évite pas. Il est donc difficile dans ce cas de parler de couche de passivation ou de couche réactive.

VIII.1.2 Couches de passivation sur la grille Silicium

Les profils STEM EDX au niveau du haut et du bas de la grille silicium sont présentés **Figure V-29**, ce qui nous permet de suivre l'évolution de la nature chimique de la couche de passivation depuis le haut de la grille silicium vers le fond du motif.

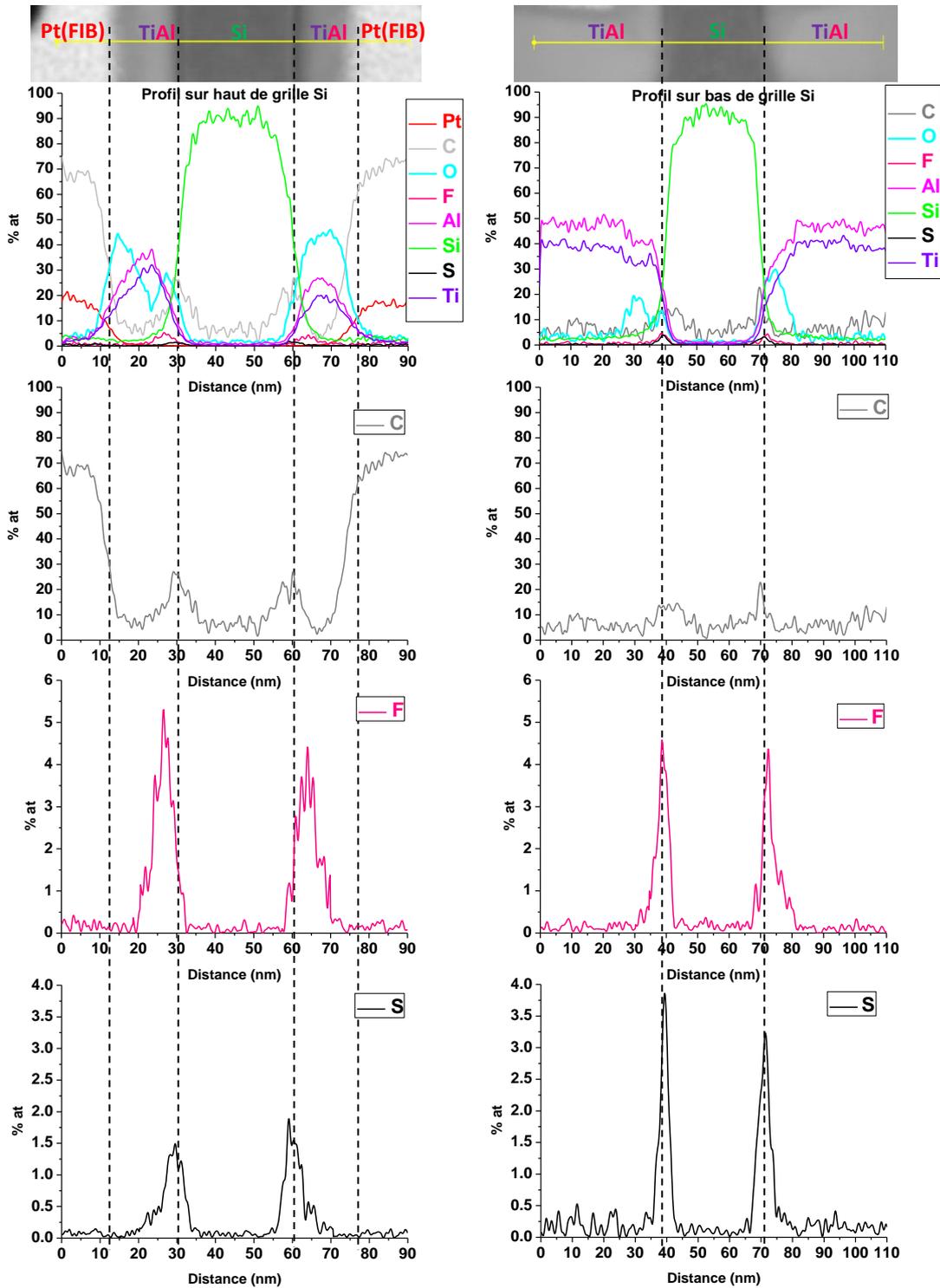


Figure V-29 : Comparaison des profils STEM EDX au niveau du haut de la grille Si (à gauche) et du bas de la grille (à droite) sur un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du TiAl - Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence.

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

Les éléments carbone (en gris clair), Fluor (en rose) et soufre (en noir) sont montrés séparément sous le graphe principal. Le cliché STEM placé au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

La première chose à souligner sur ces profils concerne le signal d'oxygène et la qualité de l'encapsulation. En haut de grille (**Figure V-29-Gauche**), le signal d'oxygène suit le même comportement que précédemment sur le masque SoC : Le dépôt TiAl sur le flanc gauche semble mieux résister à l'oxydation de l'air que sur le flanc droit car le signal d'oxygène passe de 40 % à moins de 20 % dans le TiAl. Mais par manque d'épaisseur, l'oxydation parvient à atteindre les flancs de la grille. Cependant, nous notons que la quantité d'oxygène dans la couche de passivation est presque la même des deux cotés de la grille. De plus, si nous observons maintenant la **Figure V-29-Droite** qui correspond à la mesure effectuée au pied de la grille, nous constatons que cette fois l'encapsulation est parfaite (le dépôt de TiAl étant très épais à cette position) puisqu'il n'y pas d'oxygène dans le TiAl, ce qui confirme que les flancs ont ici été parfaitement protégés de toute oxydation extérieure. Cependant nous observons que le signal d'oxygène augmente au niveau des flancs (10 à 20% sur le flanc gauche et environ 30% sur le flanc droit) et il y a donc réellement de l'oxygène dans nos couches de passivation. Cela suggère très fortement que que l'oxygène détecté en haut de grille n'était pas un artefact lié à une protection métallique trop fine.

Le second point est que la nature des couches est très complexe. De manière générale, la couche est de type COSF ou peut être SiCOSF et présente de fort gradient de composition chimique entre le haut et le bas de grille, mais aussi à travers la couche elle-même (i.e. entre le flanc de la grille et l'extérieur de la couche exposée au plasma).

En effet, si nous observons le profil en haut de grille (**Figure V-29-Gauche**), nous voyons que sur les flancs du silicium se trouve une couche C_xS_y contenant peut être du silicium. Puis, en allant vers l'extérieur de la passivation celle-ci devient de type COF. Cela est surprenant car nous pensions trouver une couche CF_x , alors qu'il semble plutôt que la protection du flanc soit de type CS_x . Concernant le carbone, il est bon de noter que la contamination est relativement faible (un « bruit de fond » d'environ 7% devrait être soustrait). Les profils révèlent une présence significative de carbone dans les couches de passivation en haut de grille (~20%), mais pas au bas des motifs (le signal résiduel autour des 10% provient uniquement de la contamination de l'échantillon).

En bas du motif (**Figure V-29-Droite**), la passivation apparaît sensiblement différente. D'une part, elle est plus fine (très visible sur la largeur des pics de soufre ou de fluor) qu'en haut de grille, en bon accord avec l'imagerie TEM. Ensuite, elle contient clairement moins de carbone mais bien plus de soufre qu'en haut de grille haut. Les quantités de fluor sont comparables, l'oxygène est légèrement inférieur. Le pied de la grille semble donc être passivé par une couche de type SOF contenant un peu de carbone, plutôt que par un dépôt CF_x .

Le seul article ayant analysé ce type de couche par XPS (déjà cité dans la bibliographie du **Chapitre I⁵⁶**) fait état d'un dépôt de type CF_x contenant des liaisons Si-F et Si-S (**Figure V-30**). Le même article note aussi la présence d'oxygène dans le cas où la gravure se fait avec un masque SiO_2 (plutôt qu'en carbone amorphe), la source d'oxygène étant la gravure du masque. Dans notre cas, nous observons une passivation similaire mais uniquement en haut de grille, puisqu'il y a très peu de CF_x observé en bas de grille dans notre cas. De plus, nos couches sont nettement plus oxydées ce qui peut être attribué à l'utilisation du SoC qui contient beaucoup d'oxygène et qui est gravé rapidement.

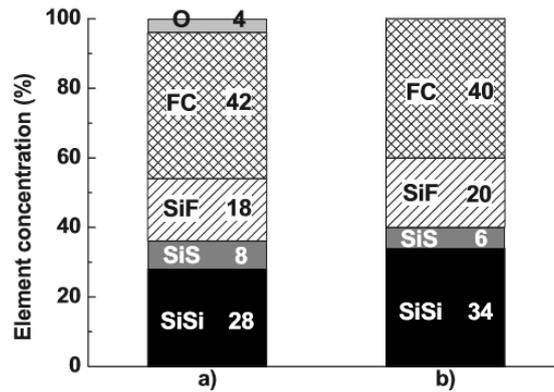


Figure V-30 :Composition chimique des couches de passivation déposées sur les flancs après gravure de la grille silicium (a) avec masque dur SiO_2 et (b) masque dur en carbone amorphe

La comparaison de ces deux profils EDX a permis de mettre en évidence des couches de passivation CSOF_x avec une forte présence de carbone en haut de grille. En allant vers le bas du motif, ces passivations s'appauvrissent en carbone, mais restent riches en fluor, en soufre et en oxygène provenant de la gravure du SoC. Trouver des couches de passivation de type COS était inattendu et le gradient de composition chimique entre haut et bas de grille témoigne d'un mécanisme de passivation complexe comprenant sans doute différentes contributions (venant du fond des motifs et du plasma). Notons enfin que contrairement au cas de la gravure en $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ discuté précédemment, dans le cas étudié ici la « passivation » est de nature différente sur le masque et sur les flancs de la grille. En fait, si nous revenons sur les couches détectées sur le masque SoC, celles-ci sont purement de type COF, sans aucune trace de soufre. De plus la couche est très riche en fluor et oxygène mais pauvre en carbone. Cela suggère fortement que la passivation n'arrive pas à se former sur les flancs du SoC à cause de la présence d'oxygène dans le matériau qui limite le collage du carbone et du soufre. Il s'agit donc plutôt d'une couche réactive riche en halogène, et dans laquelle se forme les produits de gravure volatils qui sont responsables de la lente gravure latérale du SoC pendant la gravure du silicium.

VIII.1.3 Couches réactives au fond des motifs

Le profil STEM EDX au niveau du fond de motif est présenté ci-dessous (*Figure V-31*).

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

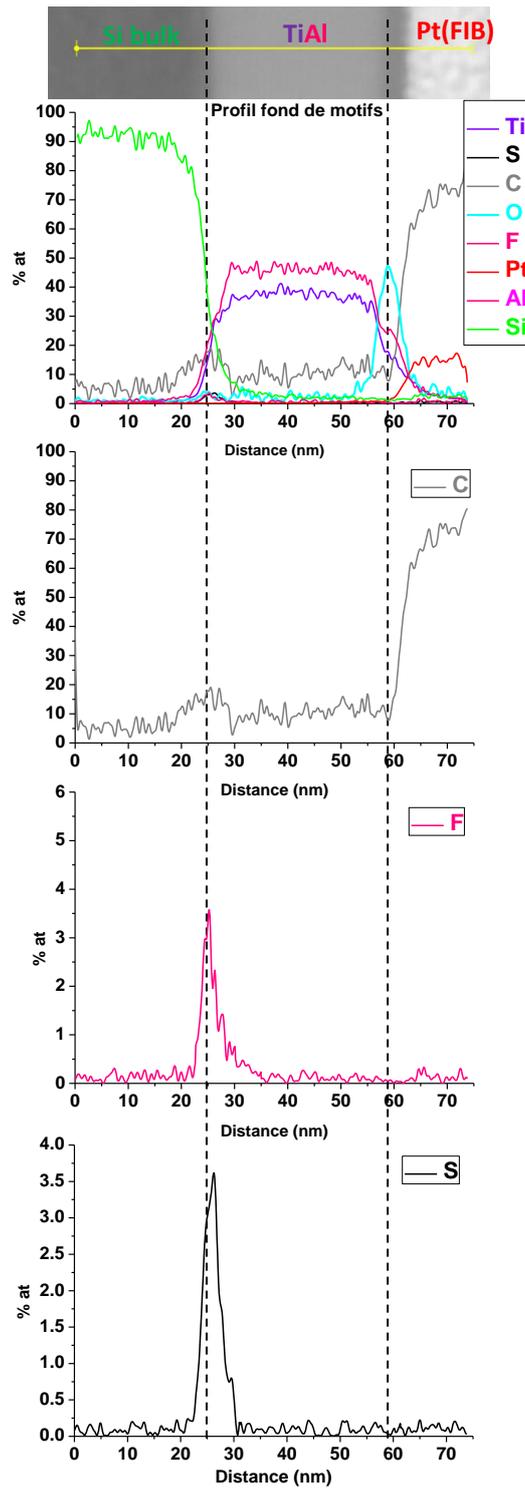


Figure V-31 : Profil STEM EDX réalisé au niveau du fond de motif à l'interface Si bulk / TiAl / Pt(FIB) sur un motif gravé et après transfert sous vide encapsulé avec du TiAl - Profils STEM EDX montrant la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence. Les éléments carbone (en gris clair), Fluor (en rose) et soufre (en noir) sont montrés séparément sous le graphe principal. Le cliché STEM placé au-dessus des graphes est un agrandissement de la zone scannée. La ligne jaune sur ce cliché STEM représente la ligne balayée par le faisceau STEM.

Chapitre V : Démonstration de la validité de la technique

La première chose que nous observons est l'absence totale d'oxygène à l'intérieur du dépôt TiAl. Ce qui confirme qu'en fond de motif, la structure du dépôt est relativement compacte/dense et moins de 10 nm de métal suffisent à bloquer l'oxydation lors de la remise à l'air (illustrée par le pic d'oxygène à l'interface TiAl/Pt(FIB) aux alentours de 50%).

Ce profil met nettement en évidence une couche réactive type SiF_x sans oxygène et très pauvre en carbone à l'interface Si bulk/TiAl (le signal résiduel autour des 10 % dans le Si bulk et dans le TiAl provient uniquement de la contamination de l'échantillon, il reste donc négligeable). Cela est cohérent avec les mesures XPS reportées **Figure V-30** avec 45 % de SF_6 dans CH_2F_2 . Dans notre cas nous sommes à 30 % de SF_6 mais dans CHF_3 qui est nettement moins polymérisant que CH_2F_2 : il faut donc moins de SF_6 pour limiter l'accumulation de polymère CF_x au fond des motifs. L'absence totale d'oxygène dans cette couche est indicative du fait que l'oxygène forme des produits très volatils avec la surface pendant la gravure : le plus probable est que la plupart de l'oxygène disponible (sa quantité ne peut être que très faible puisqu'il s'agit d'un produit de gravure du masque) est consommé en réagissant avec le carbone qui se redépose en continu à la surface pour former CO_2 : cela explique que nous trouvons aussi peu de carbone et d'oxygène sur cette surface.

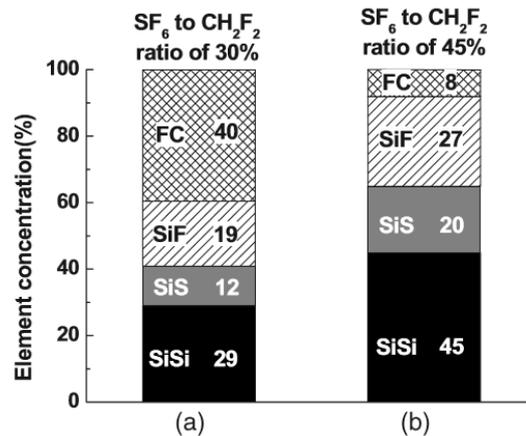


Figure V-32 : Composition chimique de la surface du silicium gravé en chimie $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$ pour deux ratios différents : (a) ratio 30% et (b) ratio 45%

En conclusion, nous voyons sur ce second exemple que la technique que nous avons développée est très puissante puisqu'elle confirme des résultats connus et apporte de nombreuses nouvelles informations. Pour tirer plus d'informations sur les mécanismes de formation des couches de passivation, sur le lien avec le contrôle des profils de gravure et sur les mécanismes de gravure, il faudrait « simplement » utiliser la même approche avec différentes conditions de plasma, et aussi comparer systématiquement l'impact du facteur d'aspect sur ces couches. Ce travail passionnant dépasse malheureusement le cadre de cette thèse, dont l'objectif était la mise au point de cette technique.

Conclusion et perspectives

L'objet de ce travail de thèse a été de développer une nouvelle technique pour caractériser différentes couches réactives qui se créent durant la gravure par plasma de motifs de silicium de dimensions nanométriques. D'une part, nous voulons analyser les couches de passivation qui se forment sur les flancs des motifs gravés et assurent ainsi l'anisotropie de la gravure. D'autre part, nous voulons mieux connaître les couches réactives qui se forment au fond des motifs et qui sont responsables de la gravure rapide du matériau. La méthode XPS, développée au laboratoire, et utilisée avant cette thèse a déjà fourni de nombreuses informations sur les mécanismes de gravure mis en jeu à l'échelle nanométrique. Mais en raison des nombreuses contraintes qu'elle comportait, elle s'est avérée relativement limitée au cas particulier de structures peu profondes et peu denses notamment.

C'est pourquoi nous avons proposé dans le cadre de cette thèse de développer une approche originale pour observer ces couches de manière quasi in-situ (sans contact avec l'air ambiant qui se traduirait par leur modification chimique immédiate due à l'oxydation). En effet, l'originalité de cette étude est qu'immédiatement après la gravure, l'échantillon est transporté *sous vide* à l'intérieur d'une valise spécifique jusqu'à une enceinte de dépôt PVD (*Physical Vapor Deposition*) assistée par magnétron, où il est alors encapsulé par une couche métallique. L'échantillon ainsi encapsulé est protégé de l'air et il peut être observé ex-situ par (S)TEM/EDX sans modification chimique ou morphologique. Les couches réactives se trouvent alors dans le même état physico-chimique qu'en fin de gravure dans le réacteur de gravure. Nous pouvons donc parler de caractérisation quasi in-situ. Le TEM fournit alors une image de la topographie des couches avec une résolution sub-nanométrique alors que l'EDX nous fournit une information précise sur leur nature chimique

Cette technique nécessite cependant de réaliser plusieurs étapes successives jusqu'à la caractérisation (gravure, transfert sous vide, encapsulation métallique, préparation d'échantillons puis analyses chimiques). Les équipements utilisés lors de cette thèse pour développer cette succession d'étapes technologiques sont décrits en détail au **Chapitre III**.

Le premier objectif de notre étude a été de mettre au point une encapsulation métallique étanche en utilisant le bâti de dépôt PVD assisté par magnétron. En parallèle, des tests de paramétrage ont été réalisés pour déterminer les performances des analyses chimiques fournies par le nouveau spectromètre EDX (SDD) installé sur le TEM Tecnai.

Afin de calibrer notre méthode de caractérisation, des travaux d'étalonnage de la méthode STEM EDX ont été menés au tout début de cette thèse. Présentés à la fin du **Chapitre II**, ces travaux nous ont permis de déterminer les conditions optimales d'analyse. Une lame mince préparée au FIB SEM de 100 nm d'épaisseur semble offrir le meilleur compromis entre résolution spatiale et dégâts d'irradiation. De plus, les quantifications données par le logiciel *Oxford* sur les échantillons stœchiométriques se sont révélées très proches des valeurs théoriques. Les profils EDX sont donnés avec une résolution nanométrique (dans les conditions optimales) ce qui est cohérent avec les dimensions des couches que nous voulons analyser. Cependant, en cas d'analyse prolongée sur une lame trop fine les dégâts

Conclusion et perspectives

occasionnés par le faisceau électronique peuvent détruire complètement la zone sondée, particulièrement dans le cas de matériaux fragiles, ce qui constitue une limitation de notre technique. En effet, l'unique détecteur au-dessus de l'échantillon sur la colonne TEM impose des durées d'acquisition importantes, indispensables pour accumuler suffisamment de signal, surtout pour les analyses quantitatives. Dans certains microscopes, ce sont 4 détecteurs qui sont placés au-dessus de l'échantillon ce qui permet de diminuer considérablement les durées d'acquisition, tout en accumulant suffisamment de signal ce qui minimise les dégâts d'irradiation. De plus, il est aussi possible de diminuer la tension d'accélération sur certains microscopes pour l'étude d'échantillons fragiles. Il aurait été intéressant de réaliser ces mêmes analyses STEM EDX sur ce genre d'équipement pour pouvoir affiner les analyses quantitatives sur les couches les plus vulnérables au faisceau électronique (passivations sur les flancs) sans les endommager pour les comparer avec nos résultats. Malheureusement nous ne disposons pas de droit d'accès sur d'autres microscopes de la plateforme de caractérisation.

Les travaux d'encapsulation métallique exposés au **Chapitre IV** ont montré que nos dépôts, dans certaines conditions spécifiques sont capables de parfaitement stopper l'oxydation lors de la remise à l'air de notre échantillon. Les premiers résultats des dépôts effectués à 100 W DC ont prouvé qu'ils étaient suffisamment denses pour pouvoir être utilisés en tant que dépôt étanche. Mis à part le chrome qui a été écarté, les différents métaux dont nous disposons (titane, aluminium, TiAl et platine) sont de bons candidats (confirmé par des profils STEM EDX), ce qui valide la première étape du développement de notre technique.

Malheureusement, des problèmes d'échauffement des cibles métalliques sont apparus et se sont révélés catastrophiques. Le refroidissement n'arrivant pas à limiter l'élévation de la température, ce qui a causé la dégradation prématurée de plusieurs de nos cibles. Nous avons donc été contraints de diminuer à 40 W la puissance source. Après de nombreux essais infructueux en mode DC à 40 W où tous les dépôts présentaient un aspect colonnaire ou en grain, nous avons décidé de mettre en place un système de dépôt par impulsions courtes hautes puissances (HPMS), toujours à 40 W. Ce mode nous a permis de retrouver les structures de dépôt que l'on obtenait à 100 W DC, pour tous les métaux testés : Titane, aluminium, TiAl, platine (le chrome ayant été éliminé). Pour une fréquence de 10 kHz et un rapport cyclique de 10%, les conditions de dépôt à basse pression (1.10^{-2} mbar) semblent favoriser la formation d'un dépôt dense et régulier, contrairement aux hautes pressions ($> 4.10^{-2}$ mbar). Tous ces tests ont d'abord été réalisés sur des échantillons « propres » et sans motifs afin de faciliter la compréhension des résultats. Le mode pulsé développé lors des derniers mois de thèse a permis de réaliser des dépôts relativement denses, réguliers pouvant être utilisés comme barrière à l'oxygène (confirmé par des profils STEM EDX).

A ce stade de notre étude de thèse, nous avons démontré que nos analyses STEM EDX offrent une résolution nanométrique et des résultats quantitatifs cohérents (pour une préparation de lame optimale) et sont donc parfaitement adaptés à l'étude de couches réactives que nous nous proposons de caractériser. D'autre part, nous disposons de plusieurs choix d'encapsulation métallique fiables capable de bloquer l'oxygène de l'air. Nous sommes maintenant prêts à réaliser toute la chaîne d'étapes nécessaires pour notre caractérisation STEM EDX quasi in-situ, sur des « vrais » motifs gravés.

Conclusion et perspectives

Le **chapitre V** montre les différents dépôts métalliques réalisés cette fois-ci sur des vraies grilles de transistors gravées puis transférées sous vide via la valise Adixen. Des profils EDX sont réalisés à plusieurs endroits de la grille (haut et bas de grille, masque et fond de motifs) pour sonder les couches de passivation formées sur les flancs ainsi que les couches réactives au fond des motifs.

La première partie du chapitre concerne la gravure de motifs en chimie halogéné et les différentes interactions entre le métal et les couches à caractériser. Le titane apparaît comme l'encapsulation de référence par rapport à l'aluminium (qui s'oxyde plus facilement) et au platine (qui interagit chimiquement très fortement avec les couches de passivation riches en silicium en formant un silicure). Le TiAl n'apportant pas de meilleurs résultats. De plus, c'est avec l'encapsulation titane que les quantités de chlore et de brome détectées en EDX sont les plus importantes. C'est pourquoi, nous avons décidé de poursuivre les expériences uniquement avec le titane. Les résultats obtenus après la gravure du silicium en chimie $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ sont parfaitement cohérents avec ce qui était attendu compte tenu des travaux antérieurs ce qui donne une grande confiance dans la technique. De plus nos observations ont apporté plusieurs nouvelles connaissances sur la nature précise de ces couches SiOClBr et sur les mécanismes de gravure dans cette chimie pourtant très étudiée dans le passé.

De même, la dernière partie concerne la gravure de motifs en chimie fluorocarbonée. Nos profils STEM EDX ont aussi permis de confirmer des faits connus et de mettre en avant de nouveaux phénomènes qui seront très intéressants à étudier après cette thèse dont le but était de démontrer la validité expérimentale de la technique.

Ce chapitre très important constitue donc la validation de notre technique et il expose une petite partie des nombreux résultats obtenus dans les tout derniers mois de thèse. Nous avons donc essayé de proposer un résumé cohérent pour faciliter la compréhension. De plus, les nombreux problèmes survenus au cours de cette thèse concernant les dépôts métalliques, les nombreuses pannes et maintenances sur les équipements, l'incendie de salle blanche ou encore l'installation du nouveau réacteur de gravure 300 mm, ont considérablement ralenti le développement de la technique. Il aurait été par exemple très intéressant d'aller plus loin en étudiant l'impact de différentes conditions plasmas sur les couches de passivation et réactives (épaisseurs, gradient de concentration en oxygène, en halogène, etc.). Il aurait été aussi particulièrement enthousiasmant d'appliquer cette technique sur des motifs très denses pour étudier l'impact du facteur d'aspect sur la morphologie et la nature chimique des couches de passivation ou sur d'autres matériaux (III-V notamment). Il ne fait pas de doute que cela sera effectué au laboratoire dans le futur maintenant que la technique est fiable et robuste.