



**HAL**  
open science

# Caractérisation et développement d'un procédé de gravure séquentiel contrôlé à l'échelle nanométrique

Florentin Chambettaz

► **To cite this version:**

Florentin Chambettaz. Caractérisation et développement d'un procédé de gravure séquentiel contrôlé à l'échelle nanométrique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAT023 . tel-01873505

**HAL Id: tel-01873505**

**<https://theses.hal.science/tel-01873505v1>**

Submitted on 13 Sep 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 COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Florentin CHAMBETTAZ**

Thèse dirigée par **Laurent Vallier**, Ingénieur de recherche,  
**CNRS**

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

**Caractérisation et développement d'un  
procédé de gravure séquentiel contrôlé  
à l'échelle nanométrique**

**Characterization and development of a  
nanoscale controlled sequential  
etching process for SiN spacers**

Thèse soutenue publiquement le **4 avril 2018**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Laurent VALLIER**

Ingénieur de Recherche, CNRS, Directeur de thèse

**Monsieur Gilles CARTRY**

Professeur, Aix-Marseille Université, Rapporteur

**Monsieur Antoine Goulet**

Professeur, Polytech Nantes, Rapporteur

**Monsieur Ahmad BSIESY**

Professeur des Universités, UGA, Président du jury

**Monsieur Patrice RAYNAUD**

Directeur de Recherche, CNRS, Examineur





# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Laurent Vallier, pour m'avoir fait confiance, m'avoir soutenu et m'avoir fait l'honneur de partager avec moi ses connaissances scientifiques et son expérience.

Mes remerciements vont également à Monsieur Ahmad Bsiesy, pour la gentillesse et la patience qu'il a manifesté à mon égard durant ces trois ans, pour tous les conseils et les discussions que nous avons eues au sujet des caractérisations électriques ainsi que pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de participer au Jury de soutenance.

Je remercie Messieurs Gilles Cartry et Antoine Goulet qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et qui participent à son Jury. Merci également à Monsieur Patrice Raynaud qui, lui aussi, m'a fait l'honneur d'accepter de participer au Jury de soutenance.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique. Je mesure la chance que j'ai eue de partager ces trois années de travail avec des collègues brillants et chaleureux. Merci à Monsieur Camille Petit-Etienne pour le nombre incalculable de pannes machine gérées. À Monsieur Jean-Hervé Tortai pour le temps passé à m'aider au sujet de l'ellipsométrie, en plus d'avoir été un collègue de bureau formidable. À Monsieur Sébastien Labau pour l'ensemble des gravures HF réalisées. À Monsieur Gilles Cunge pour sa bonne humeur et son enthousiasme permanents. À Madame Erwine Paragon pour les discussions animées et constructives que nous avons pu avoir. À Madame Emilie Despiau pour son dynamisme et les discussions au sujet des plasmas que nous avons eues. Et tout particulièrement enfin à Malou et Sylvaine pour leur accueil, leur bonne humeur et leur efficacité.

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire et les thésards qui ont fait de ces années une aventure enrichissante autant sur le plan professionnel que personnel : mes collègues de bureau Vahagn, Paulin et Florian pour tous les échanges et discussions constructives que nous avons eues. Je remercie également Messieurs Emmanuel Dupuis, Eddy Latu-Romain, Jérôme Dubois pour avoir facilité mon intégration au sein du laboratoire en début de thèse. Merci à Tariq et Ahmad pour avoir partagé avec moi leur bonne humeur, leur humour et contribué à l'ambiance positive de ces années de thèse.

Ces trois années clôturent dix ans de scolarité à Grenoble. Dix ans durant lesquels les relations professionnelles se sont parfois transformées en amitiés sincères. Je remercie ainsi les collègues désormais amis qui ont partagé avec moi tous les instants de ce travail, au laboratoire comme en dehors : Rémi, Tristan, Yann, Mélanie, Gauthier, Esra, Marc (Doudou), Adrien, Léo... Ces années furent formidables et c'est en grande partie grâce à vous.

Je remercie également les amis briançonnais que j'ai beaucoup moins vus durant la thèse mais qui m'ont soutenu durant l'ensemble de mon cursus scolaire : Sylvain, Sébastien et William.

Enfin, je tiens à remercier mes proches, mes parents et ma sœur sans qui je n'en serais pas là, et qui m'ont toujours soutenu y compris durant mon année de reconversion et Carole, qui mérite une médaille pour m'avoir soutenu et supporté durant ces années.



---

# Table des matières

---

Chapitre 1: Introduction générale et contexte de l'étude ..... **Erreur ! Signet non défini.**

1. Introduction et contexte de l'étude .....	2
1.1. Histoire de la microélectronique .....	2
1.2. Procédé de Lithogravure.....	3
2. Introduction à la physique des plasmas .....	6
2.1. Définition d'un plasma .....	6
2.2. La gaine .....	7
2.3. Collisions et réactions.....	8
3. La gravure Plasma.....	11
3.1. La gravure chimique.....	11
3.2. La gravure physique .....	12
3.3. La Synergie ions-radicaux .....	13
3.4. Les Limitations des Procédés Plasma Actuels .....	14
4. Nouvelles applications de la gravure .....	16
4.1. Fonctionnement d'un transistor MOSFET .....	16
4.2. Le Multi-Patterning .....	20
4.3. La gravure par couche atomique « Atomic Layer Etching ».....	21
5. La gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique .....	23
5.1. Principes et applications .....	23
5.2. Objectifs et démarche de l'étude .....	25

Chapitre 2: Dispositifs expérimentaux.....	27
1. Présentation RADION & MESA.....	28
2. Techniques de caractérisation des matériaux .....	31
2.1. Ellipsométrie .....	31
2.2. Réflectométrie par Rayon-X (XRR).....	35
2.3. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	38
2.4. Caractérisation électrique .....	41
2.5. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	45
2.6. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).....	48
2.7. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	49

Chapitre 3: Caractérisation de la couche d'un SiN LPCVD modifiée par un implant d'hydrogène.....	51
1. Mesure de l'épaisseur de la couche modifiée par le plasma d'hydrogène .....	53
1.1. Mesure de la vitesse de gravure du SiN durant le plasma H <sub>2</sub> .....	53
1.2. Mesure de la vitesse de gravure séquentielle dans du HF .....	54
1.3. Mesure XRR de l'épaisseur modifiée.....	58
1.4. Analyse chimique de la surface par mesure XPS .....	60
2. Quantifications des liaisons Si-H et N-H par FTIR-MIR.....	63
2.1. Etude de l'influence de différents paramètres sur l'hydrogénation de la couche modifiée.....	63
2.2. Profil des liaisons Si-H et N-H d'une couche modifiée .....	67
3. Quantifications de charges métastables .....	70
3.1. Protocole de mesure de charges métastables .....	70
3.2. Etude de la génération de défaut par la mesure .....	75
3.3. Influence de différents paramètres : puissance bias, temps d'implantation .....	77

3.4. Conclusion sur les charges métastables.....	82
4. Conclusion .....	85
Chapitre 4: Etude du retrait par plasma « downstream ».....	87
1. Etude du retrait sur SiN LPCVD .....	88
1.1. Etude de l'influence des différents paramètres durant le retrait par voie sèche .....	88
1.2. Etude de la formation des sels .....	95
2. Effet de l'hydrogénation .....	98
2.1. Mélange chimique $NF_3/NH_3$ .....	98
2.2. Mélange chimique $NF_3/NH_3/H_2$ .....	102
3. Etude de la gravure du $SiO_2$ et du poly-Silicium.....	105
3.1. Etude de la gravure sur $SiO_2$ .....	105
3.2. Etude de la gravure sur poly-Silicium .....	109
4. Conclusion .....	111
Chapitre 5: Gravure sur échantillons patternés via le procédé de gravure contrôlée à l'échelle nanométrique .....	113
1. Analyses de cycles : implant-retrait sur des échantillons « blanket » SiN... 114	
1.1. Comparaison gravure HF entre SiN ALD et LPCVD .....	114
1.2. Comparaison gravure « downstream » entre SiN ALD et LPCVD.....	115
1.3. Gravure du matériau durant l'implantation .....	118
2. Gravure cyclée sur échantillons SiN ALD « patternés ».....	124
2.1. Détermination de l' « end point ».....	124
2.2. Mesure de la vitesse de gravure par cycles.....	128
3. Gravure cyclée sur échantillons $SiO_2$ « patternés » .....	133
3.1. Détermination du nombre de cycles .....	133
3.2. Analyses ellipsométriques et STEM sur échantillons patternés .....	134
4. Conclusions.....	136





---

# CHAPITRE 1: INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE DE L'ETUDE

---

1	Introduction et contexte de l'étude .....	2
1.1	Histoire de la microélectronique.....	2
1.2	Procédé de Lithogravure.....	3
2	Introduction à la physique des plasmas .....	6
2.1	Définition d'un plasma .....	6
2.2	La gaine.....	7
2.3	Collisions et réactions.....	8
3	La gravure plasma.....	11
3.1	La gravure chimique .....	11
3.2	La gravure physique .....	12
3.3	La Synergie ions-radicaux .....	13
3.4	Les Limitations des Procédés Plasma Actuels .....	14
4	Nouvelles applications de la gravure .....	16
4.1	Fonctionnement d'un transistor MOSFET .....	16
4.1.1	Intégration des Matériaux High- $\kappa$ .....	17
4.1.2	Les transistors FinFET .....	18
4.2	Le Multi-Patterning .....	20
4.3	La gravure par couche atomique « Atomic Layer Etching » .....	21
5	La gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique .....	23
5.1	Principes et applications .....	23
5.2	Objectifs et démarche de l'étude .....	25

Les notions élémentaires liées aux technologies employées dans le cadre de la microélectronique sont présentées dans ce chapitre, ainsi que celles de la physique des plasmas, essentielles dans les procédés de gravures des différents matériaux employés dans la réalisation de circuits intégrés. La gravure via plasma et les nouvelles limitations rencontrées face aux nouvelles contraintes imposées par l'industrie de la microélectronique seront ensuite discutées au travers des nouveaux dispositifs et schémas d'intégrations tels que le FinFET et le multi-patterning. Le procédé de gravure séquentielle étudié au cours de cette thèse sera décrit, pour finir nous verrons les possibilités offertes par ce procédé en réponse à ces nouvelles contraintes.

# 1. Introduction et contexte de l'étude

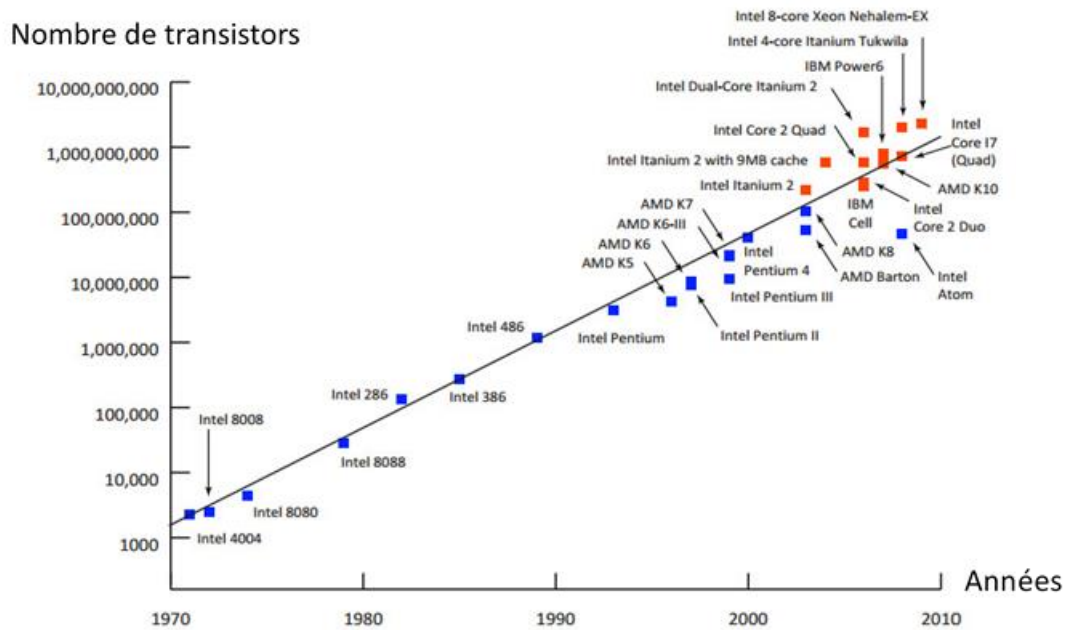
## 1.1. Histoire de la microélectronique

La microélectronique est un domaine de l'électronique, visant à miniaturiser les composants de base : transistors, diodes, capacités à l'échelle micro et nanométrique fabriqués à partir de matériaux semi-conducteurs. L'assemblage de ces composants sur un même cristal de matériau semi-conducteur forme un circuit intégré.

De nombreux travaux menés sur les semi-conducteurs durant près d'un siècle, ont mené à l'invention du premier transistor dans les laboratoires Bell en 1947 par John Bardeen, William Shockley, et Walter Brattain. Ils recevront en 1956 le prix Nobel de physique pour cette invention. Le premier circuit intégré fut inventé par Jack Kilby en 1958 dans les laboratoires de Texas Instrument [Kilby 1976], et pour lequel il se verra attribué le prix Nobel de physique en 2000.

Gordon Moore, un des trois cofondateurs d'Intel constatant que la complexité des puces doublait chaque année, prévoit en 1965 que le nombre de transistors par puce doublera chaque année [Moore 1965]. Cette estimation est revue à la baisse en 1975 en postulant un doublement de ce nombre tous les deux ans. Étonnamment bien vérifiée de 1971 à aujourd'hui cette prédiction empirique est illustrée figure 1, avec processeurs : Intel et AMD leaders du marché. Le nombre de transistors par puce étant de moins en moins coûteux, les microprocesseurs sont de plus en plus performants. Le dernier microprocesseur produit par Intel « Core i7 Broadwell » produit en 2016, comporte 7.5 milliards de transistors pour une surface d'environ 250 mm<sup>2</sup>.

Cette course à la performance s'est accompagnée au cours du temps d'une miniaturisation de la taille des différents dispositifs. Une feuille de route internationale appelée ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) soutenue par les cinq régions principales productrices de composants électroniques (Europe, Japon, Corée, Taiwan et Etats-Unis) coordonne l'action des différents acteurs (fondeurs, équipementiers ... etc.) en définissant pour chaque année les dimensions des transistors des futurs dispositifs. Le nœud technologique utilisé pour identifier une génération de circuit intégré correspond à la demi-largeur entre deux lignes d'interconnexion métalliques. Les circuits en production chez Intel atteignant le nœud de 14 nm, la recherche et développement porte sur les nœuds technologiques de dimensions inférieures.



**Figure 1 : Evolution du nombre de transistors dans les processeurs de 1971 à 2009**

Au début de l'année 2016, l'industrie du semi-conducteur a annoncé la fin de la loi de Moore, la miniaturisation ayant atteint les limites technologiques. En effet, pour des dispositifs mesurant 2 à 3 nm le comportement quantique des électrons induit un manque de fiabilité des dispositifs à venir [Waldrop 2016].

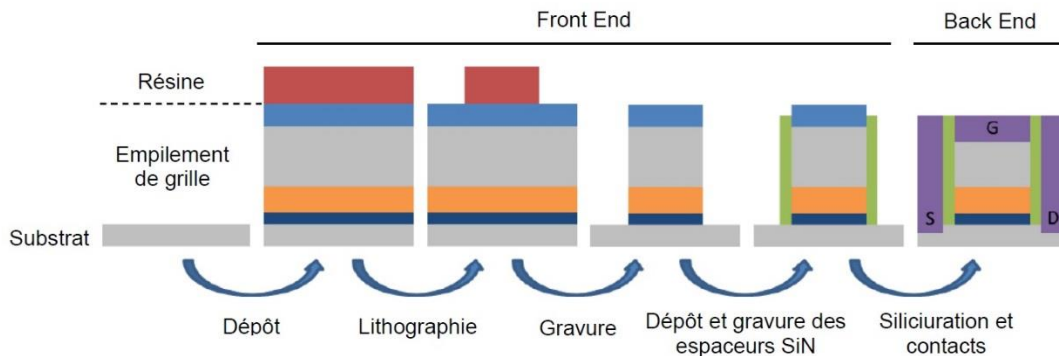
## 1.2. Procédé de Lithographie

La fabrication de nanostructures peut être réalisée de deux façons différentes. La première méthode consiste à assembler des atomes ou molécules de manière ascendante appelée aussi « Bottom-Up ». La deuxième méthode plus couramment utilisée dans l'industrie pour la fabrication de transistors consiste en un enchaînement successif de dépôts, de lithographies et de gravures, appelé voie descendante ou « Top-Down ». La taille des dispositifs avec cette approche est directement liée au transfert d'image d'un masque réalisé par photolithographie lors de la gravure. La gravure par plasma ainsi que la lithographie sont les étapes technologiques élémentaires clés, dont dépend directement la miniaturisation des dispositifs de la microélectronique [Cardinaud et al 2000].

L'étude proposée durant cette thèse est concentrée sur la méthode descendante (« Top-Down »), dont les principales étapes de fabrication du transistor sont présentées figure 2 :

- Préparation du substrat : Dopage du silicium N ou P par implantation ionique, et isolation des zones de transistors par gravure et dépôts de SiO<sub>2</sub>, c'est l'étape STI « Shallow Trench Isolation ».
- Dépôts de couches actives de l'empilement de grille : oxydes, métaux, poly-silicium, masque dur, résine photosensible

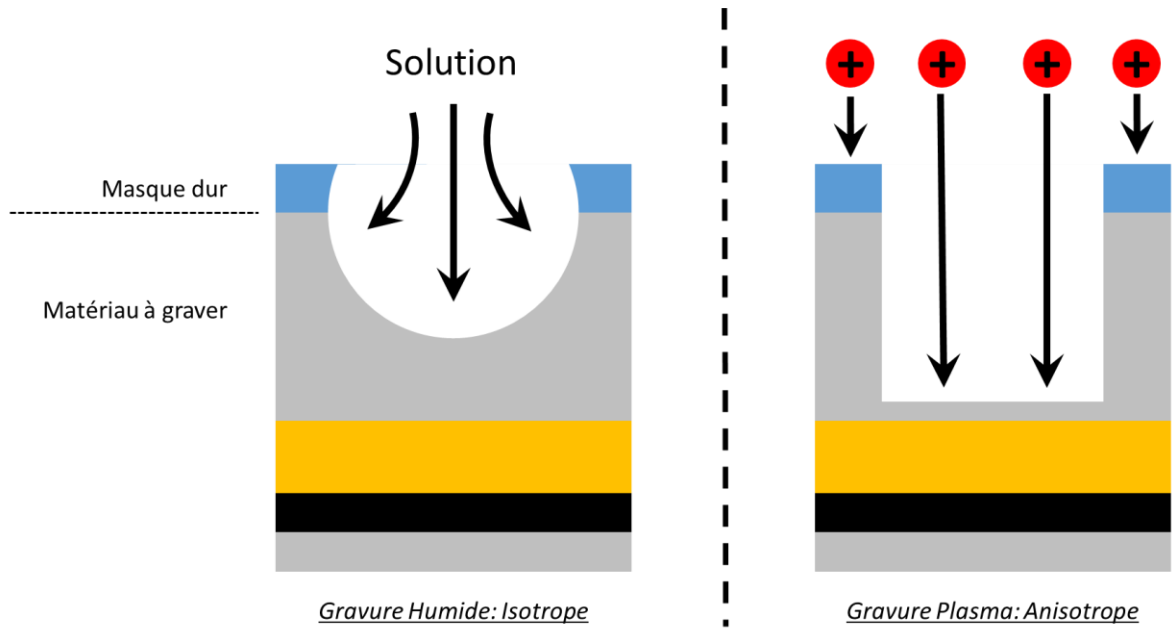
- Lithographie : délimitation des grilles dans la résine
- Gravure de l'empilement de grille
- Dépôts et gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et gravure sans masque pour former les espaceurs
- Siliciuration des zones : source (S), drain (D), et grille (G), puis réalisation des contacts métalliques.



**Figure 2 : Schéma des étapes principales « Front-end » et « Back-end » de la fabrication d'un transistor**

Deux types d'étapes se distinguent durant la fabrication des circuits. Le « Front-end » qui correspond aux étapes de réalisation des composants actifs (dernière étape finissant au pied du composant), et le « Back-end » regroupant les étapes de connexion de ces composants (la dernière étape finit au-dessus du composant).

Les procédés de gravure sont les étapes clés parmi les étapes « Front-end » de fabrication du transistor. Les motifs de quelques nanomètres définis par lithographie doivent être transférés le plus fidèlement possible dans les couches actives du transistor. A cette échelle la seule méthode de gravure permettant de nos jours d'atteindre une telle précision de contrôle des dimensions latérale, est la gravure par plasma. En effet, la gravure par voie humide, utilisée aux débuts de la microélectronique est uniforme dans toutes les directions de l'espace : c'est une gravure isotrope. A l'inverse l'accélération des ions assurée par une polarisation négative du substrat durant le plasma, confère un caractère directionnel au bombardement ionique (perpendiculaire au substrat), donnant lieu à une gravure anisotrope.



**Figure 3 : Schéma des gravures humide et plasma**

## 2. Introduction à la physique des plasmas

### 2.1. Définition d'un plasma

Un plasma est un gaz constitué d'espèces neutres, d'ions et d'électrons et qui est globalement neutre à l'échelle macroscopique. Ce terme est énoncé la première fois par le physicien Irving Langmuir en 1928 [Langmuir 1928]. Souvent appelé le 4<sup>ème</sup> état de la matière (avec les états : solide, liquide, gazeux), le plasma représente 99% de la matière de l'univers tel qu'on le connaît. Dans le cas des étoiles, la matière se trouve à très hautes températures permettant aux molécules de se dissocier en atomes sous l'effet des collisions, ces atomes sont ensuite dissociés en ions positifs et en électrons formant un plasma.

Les plasmas utilisés en microélectronique, sont confinés dans des réacteurs à basse pression (du mTorr au Torr). Le plasma est formé en utilisant des gaz à basse température. Effectivement les électrons du gaz sont accélérés à des énergies de plusieurs dizaines d'eV en appliquant un champ électrique, induisant des collisions inélastiques avec les espèces neutres constituant le gaz. Des paires ion-électron sont formées par ces collisions ionisantes compensant les pertes de ces paires sur les parois du réacteur. La notion de quasi-neutralité du plasma à l'échelle macroscopique impose une égalité de la densité des espèces positives et négatives :  $n_{i+} = n_e + n_{i-}$  ou  $n_{i+}$ ,  $n_{i-}$ , et  $n_e$  représentent respectivement la densité d'ions positifs, la densité d'ions négatifs et la densité d'électrons. En considérant la densité d'ions négatifs négligeable, l'égalité suivante peut être énoncée :  $n_i \approx n_e \approx n_0$ . La neutralité du plasma est assurée par des forces électrostatiques auto-générées : un champ électrique est formé dans le plasma lorsqu'une charge d'espace apparaît, permettant de rétablir la neutralité du plasma. À une échelle plus petite le plasma ne peut plus être considéré comme neutre : cette distance caractéristique est la longueur de Debye :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_b T_e}{n_0 e^2}}$$

Un plasma est principalement défini par les propriétés de ses espèces chargées : la densité électronique  $n_e$ , la température électronique  $T_e$  correspondant à l'énergie des électrons, et le degré de ionisation :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_g + n_i}$$

ou  $n_g$  représente la densité d'atomes de gaz neutres liée à la pression  $P$  dans le réacteur :  $P = n_g k T_g$ .

Deux types de plasmas sont classés en fonction du degré d'ionisation :

- Un plasma fortement ionisé : degré d'ionisation  $\alpha = 1$  correspond à un « plasma chaud ».
- Un plasma faiblement ionisé : degré d'ionisation  $\alpha \ll 1$  correspond à un « plasma froid »

Ce sont les plasmas froids qui sont utilisés en microélectronique dans le cadre de : dépôts, gravures, traitements de surface.

Durant cette thèse deux types de réacteurs produisant des plasmas froids à basse pression ont été utilisés :

- Un réacteur à couplage capacitif CCP (Capacitively Coupled Plasma), est composé de deux électrodes alimentées en puissance RF au sein desquelles est confiné le plasma. Un champ électrique entre les électrodes est formé, permettant de fournir de l'énergie aux électrons pour créer et maintenir un plasma. Une forte accélération des ions vers la surface des électrodes est induite par la tension RF appliquée sur ces dernières. La densité du plasma n'est par conséquent pas élevée ( $<10^{11}$  ions/cm<sup>3</sup>) avec ce type de réacteurs étant donné qu'une partie importante de la puissance RF est absorbée par les ions plutôt que par les électrons responsables de l'ionisation.
- Un réacteur à couplage inductif ICP (Inductively Coupled Plasma), est composé d'une inductance en spirale alimentée en puissance RF reposant sur la partie supérieure du réacteur. L'énergie fournie au plasma est assurée par induction électromagnétique.

Le faible taux d'ionisation dans les deux types de réacteur, entraîne que les ions et les radicaux sont formés essentiellement grâce aux collisions entre les électrons et les molécules qui composent le plasma. Les ions sont guidés par la moyenne du champ électrique se situant dans la gamme RF (13.56MHz dans notre réacteur), alors que les électrons ayant une masse très inférieure suivent l'évolution temporelle du champ électrique. Ce phénomène est expliqué par la pulsation plasma des électrons  $\omega_{pe}$  et des ions  $\omega_{pi}$ :

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

La masse des électrons étant très inférieure à celle des atomes :  $\omega_{pe} > \omega_{RF} > \omega_{pi}$  explique que la variation instantanée du champ électrique est suivie par les électrons et non par les ions. En suivant ces variations, les électrons absorbent la puissance injectée et sont excités à une température élevée  $T_e$  supérieure à 3 eV soit plus de 34800 K. Les ions étant de leur côté trop lourds pour absorber la puissance injectée, leur température est proche de celle du gaz, de l'ordre de 1000K.

## 2.2. La gaine

La différence de masse entre les électrons  $m_e$  les ions  $m_i$  ( $m_e \ll m_i$ ) induit une différence très importante de flux thermique qui est orienté vers les parois du réacteur. Une quantité plus importante d'électrons que d'ions est perdue par le plasma de par la différence de flux thermiques entre les deux espèces :  $\Gamma_e \gg \Gamma_i$ . Comme dit dans le paragraphe précédent, les forces électrostatiques auto-générées par les éléments chargés permettent au plasma de rester électriquement neutre. En réponse à cette perte électronique une zone de charge d'espace limitant la perte d'électrons est formée : la gaine. Les parois du



réacteur se chargeant négativement par rapport au plasma, les électrons sont confinés par un champ électrique normal aux parois, alors que les ions positifs sont accélérés vers les surfaces.

En effet, le déplacement des ions positifs est orienté dans le sens du champ électrique et ces ions sont accélérés dans la gaine jusqu'à atteindre une vitesse supérieure à la vitesse de Bohm. Le critère de Bohm est ainsi respecté pour que la gaine s'établisse tel que:

$$u_B = \sqrt{\frac{kT_e}{M}}$$

Un champ électrique d'une énergie  $T_e/2$  est établi entre le plasma et la gaine afin que la vitesse de Bohm soit atteinte, cette zone est appelée pré-gaine. Les ions à l'entrée de la gaine ont une vitesse égale à la vitesse de Bohm. La surface est ainsi bombardée par un flux ionique correspondant au flux de Bohm :

$$\Gamma_B = n_i \cdot v_B$$

La valeur  $n_i$  représente la densité ionique à l'entrée de la gaine, induisant en régime stationnaire un ajustement de la différence de potentiel de la gaine de façon à équilibrer le flux d'ions et d'électrons perdus sur les parois :  $\Gamma_e = \Gamma_B$ . Si la chute de potentiel dans la pré-gaine est prise en compte la différence est exprimée de la façon suivante :

$$V_{plasma} - V_{paroi} = \frac{kT_e}{2e} \left[ 1 + \ln\left(\frac{M}{2\pi m}\right) \right]$$

A titre d'exemple la différence de potentiel dans la gaine est 12 V dans le cas d'un plasma d'hydrogène où  $T_e = 3 eV$  et la masse des ions  $H_3^+ M = 3 uma$  et de 19V pour  $T_e = 5 eV$ .

La gravure des matériaux fait appel à la vitesse directionnelle des ions, or l'énergie cinétique fournie par la différence de potentiel entre le plasma et les parois est trop faible. En réponse à ce problème une tension négative est appliquée sur le substrat permettant d'augmenter l'énergie cinétique fournie aux ions dans la gaine. Une tension RF sinusoidale est appliquée sur le substrat à une fréquence de 13.56 MHz, provoquant l'apparition d'une polarisation DC en surface : c'est le phénomène d'autopolarisation. La forte mobilité des électrons impose, afin de maintenir la quasi-neutralité du plasma, que le potentiel en surface ne puisse dépasser celui du plasma. La moyenne de la tension en surface est telle que :  $V_{bias} < 0$ , s'ajustant de façon à égaliser le flux d'ions et d'électrons sur la surface. Comme énoncé précédemment les ions dont la masse est importante ne sont soumis qu'à la moyenne d'un champ électrique, leur conférant une énergie en sortie de gaine :  $E_{ions} = e(V_{bias} - V_{plasma})$ , contrôlant l'énergie des ions arrivant sur le substrat.

### 2.3. Collisions et réactions

Les espèces constituantes d'un plasma (ions, radicaux, électrons, et atomes) sont à l'origine de plusieurs mécanismes collisionnels [Chabert & Braithwaite2011]. Deux types de collisions peuvent être observées : les collisions élastiques (conservation totale de l'énergie cinétique) et les collisions inélastiques, lorsque l'énergie cinétique est transférée en énergie interne aux particules. Le plasma froid affichant un

faible taux d'ionisation la plupart des collisions sont élastiques, impliquant des particules chargées entrant en collisions avec des particules neutres.

Précédemment nous avons vu que les collisions ionisantes entre les électrons accélérés par le champ électrique et les atomes ou molécules présentes dans le réacteur entretiennent le plasma. Ces paires ion-électron sont créées lorsque le seuil d'ionisation est dépassé par l'énergie des électrons.

La section efficace de réaction  $\sigma$  est une grandeur physique directement liée à la probabilité d'interaction d'une particule dans une réaction donnée. Cette grandeur est directement liée au libre parcours moyen des électrons dans le plasma :

$$\lambda = \frac{1}{n_g \sigma}$$

Sachant que le temps caractéristique entre deux collisions s'exprime par :  $\tau = \frac{\lambda}{v}$ , la fréquence des collisions s'exprime telle que :

$$v = n_{gaz} \sigma V \quad \text{où} \quad v = n_{gaz} K$$

où K représente le taux collisionnel correspond à :  $K = \sigma V$

Calculer le taux du mécanisme collisionnel nécessite d'intégrer la fonction de distribution  $f(E)$  des électrons, la section efficace dépendant fortement de l'énergie. La fonction de distribution décrit la proportion de particules dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$ , ainsi le calcul du taux collisionnel se présente tel que :

$$K = \int_{E_{seuil}}^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) \cdot \sigma(E) \cdot dE$$

$E_{seuil}$  représente l'énergie seuil de la réaction étudiée. En effet, seuls les électrons dont l'énergie est supérieure à cette énergie seuil sont capables de participer au processus collisionnel inélastique. Les mécanismes collisionnels ayant une faible énergie seuil sont favorisés, car un faible pourcentage d'électrons peut prendre part aux collisions inélastiques. Les mécanismes de dissociation ayant une énergie seuil inférieure aux mécanismes d'ionisation, les plasmas de gravure sont fortement dissociés tout en étant faiblement ionisés.

Les mécanismes de collisions inélastiques liées à un électron excité donnent lieu principalement, aux réactions suivantes :

- Ionisation :  $AB + e^- \rightarrow AB^+ + 2e^-$ . Ce mécanisme correspond à une ionisation directe mais peut aussi se présenter sous forme d'une ionisation dissociative :  $AB + e^- \rightarrow A^+ + B + 2e^-$ . Ces réactions collisionnelles sont à la base de l'entretien du plasma.
- Dissociation :  $AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$ . Les espèces intervenant dans les mécanismes de gravure et de dépôts sont créées grâce à cette réaction collisionnelle.

- Excitation électronique :  $AB + e^- \rightarrow AB^* + e^-$ . De l'énergie est fournie par l'électron à la molécule se retrouvant dans un état excité. La molécule peut se désexciter de plusieurs façons : par émission spontanée d'un photon dans le cas d'un état radiatif tel que :  
 $AB^* \rightarrow AB + h\nu$ , ou en se fragmentant, formant des radicaux réactifs :  $AB^* \rightarrow A \cdot + B \cdot$ .
- Attachement électronique :  $AB + e^- \rightarrow A^- + B$ . Ce mécanisme collisionnel mène dans la plupart des cas, à la formation d'ions négatifs pouvant jouer un rôle en réduisant les phénomènes de charge des surfaces [Ashida & Lieberman 1997].

Les espèces neutres interviennent aussi dans la plupart des collisions ioniques à travers le mécanisme collisionnel suivant :  $A_{rapide}^+ + B_{lent} \rightarrow A_{rapide} + B_{lent}^+$ . La section efficace de cette réaction est importante rendant son libre parcours moyen inférieur à la collision élastique des ions [Chabert & Braithwaite 2011].

Les espèces neutres peuvent entrer en collision avec les parois du réacteur, cette recombinaison radicalaire suit le mécanisme suivant :  $A + B + M \rightarrow AB + M$ . Le corps M permet de stabiliser le complexe AB d'un point de vue vibrationnel. Dans notre cas ce sont les parois qui assurent ce rôle. Un rôle prépondérant est joué par la nature des parois lors de ces recombinaisons chimiques [Cunge et al. 2007].

### 3. La gravure Plasma

Deux types de réaction interviennent lors de la gravure plasma : la gravure chimique, et la gravure physique aussi appelée pulvérisation. Comme énoncé précédemment l'avantage de cette méthode par rapport à la gravure par voie humide est de graver de manière anisotrope, nécessaire au contrôle de dimensions des structures gravées. Le calcul de cette anisotropie est fait de la manière suivante :

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

Les vitesses de gravure latérale et verticale sont représentées respectivement par  $v_{latérale}$  et  $v_{verticale}$ . Une gravure parfaitement anisotrope est représentée par une valeur telle que :  $A = 1$ .

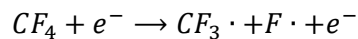
Les différentes applications en microélectronique nécessitent dans de nombreux cas de graver un matériau tout en préservant un autre, tous deux soumis au même plasma. Cette sélectivité est calculée de la manière suivante :

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

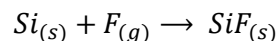
Le masque permettant le transfert de motifs, ou une couche sous-jacente appelée couche d'arrêt sont généralement les matériaux à préserver.

#### 3.1. La gravure chimique

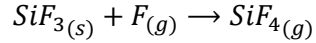
La gravure chimique dans un plasma, fait appel aux réactions incluant les espèces réactives issues de la phase gazeuse dans le plasma : les radicaux, et des espèces présentes sur la surface à graver. L'exemple choisi pour illustrer le propos est la gravure du silicium par un plasma de  $CF_4$  [Coburn & Winters 1979 (1)], et [Flamm 1990]. Pour commencer, des radicaux sont créés par dissociation comme présenté précédemment:



L'enthalpie de réaction entre les atomes de fluor et de silicium étant négative, la réaction entre ces deux espèces est spontanée. Après avoir diffusé éventuellement à travers quelques monocouches du substrat, les atomes de fluor sont adsorbés par les atomes de silicium tel que :



Des produits volatils sont formés par fluorations successives du silicium, entraînant une désorption de ces produits dans le plasma, puis extrait du réacteur par pompage.



Les mécanismes réactionnels liés à la gravure chimique sont régis par la thermodynamique, nécessitant un choix judicieux de la chimie du plasma en fonction du matériau à graver. En effet, les produits de gravure doivent être stables et volatils afin d'assurer leurs désorptions. De plus la taille du réactif présent dans le plasma (appelé aussi encombrement stérique) joue aussi un rôle important dans le processus. Dans l'exemple précédent pour former le produit  $SiF_4$  les liaisons  $Si - Si$  sont rompues par le Fluor qui a diffusé dans le substrat. Des espèces dont l'encombrement stérique est plus important tel que l'atome de Brome, rend la diffusion nécessairement moins aisée.

La sélectivité recherchée entre deux matériaux lors d'une gravure plasma est issue des propriétés énoncées précédemment. En effet, pour qu'un matériau soit gravé sans qu'un deuxième ne le soit, les espèces chimiques issues du plasma doivent présenter une forte réactivité avec le matériau à graver sans altérer l'autre matériau présent.

### 3.2. La gravure physique

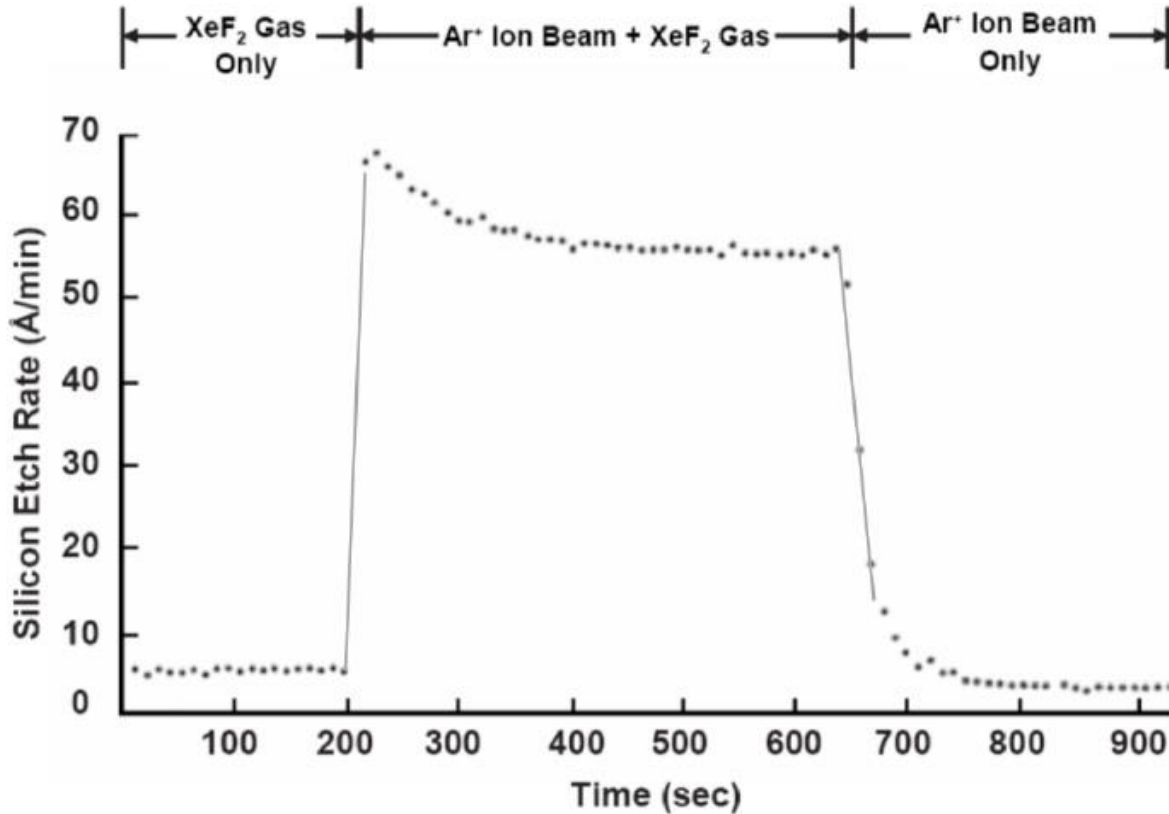
Durant l'exposition au plasma, le substrat est bombardé par des ions ayant une énergie cinétique conférée par le champ électrique de la gaine. Cette décharge d'ions directionnels est neutralisée lorsque le substrat est atteint. Lors de chaque impact une partie de l'énergie cinétique de chaque ion est transmise au matériau, entraînant une expulsion des atomes superficiels du substrat pour une énergie des ions incidents suffisante. Cette pulvérisation est quantifiée par un taux, rendant compte de la proportion d'atomes éjectés par rapport aux ions incidents appelé taux de pulvérisation [Matsunami 1984], [Steinbrüchel 1989] :

$$Y = A. (\sqrt{E_{ion}} - \sqrt{E_{seuil}})$$

Le coefficient A est un facteur de proportionnalité tenant compte de l'angle et de la nature des ions incidents, mais aussi de la nature du matériau exposé au plasma.  $E_{ion}$  correspond à l'énergie des ions incidents alors que l'énergie minimum nécessaire à la pulvérisation est représentée par  $E_{seuil}$ . La valeur de cette énergie seuil est définie en fonction de la nature des ions incidents et du substrat. La pulvérisation intervient lorsque que l'énergie des ions incidents est supérieure à l'énergie seuil telle que :  $E_{ion} > E_{seuil}$ . Les espèces ioniques ayant une énergie inférieure (de l'ordre de quelques eV) à l'énergie seuil prennent part à d'autres types de réactions. La migration d'atomes adsorbés, la désorption de produits de gravure, et le réarrangement de liaisons dans la couche réactive sont autant de réactions ayant lieu en parallèle de la pulvérisation. Le caractère anisotrope de la gravure plasma est issu de cet ensemble de réactions liées à l'activité ionique.

### 3.3. La Synergie ions-radicaux

La synergie entre les espèces chargées et neutres est employée lors des procédés de gravure plasma. En effet, durant une gravure plasma, l'adsorption d'espèces neutres (radicaux) permettant la création d'espèces volatiles pouvant être désorbées, est facilitée par la destruction de liaisons liées au bombardement ionique. En 1979, Coburn et Winters [Coburn & Winters 1979 (2)] ont mis en évidence ce phénomène de synergie à travers l'expérience présentée Figure 4.



**Figure 4 : Mise en évidence de la synergie ions-radicaux par Coburn & Winters [Coburn & Winters 1979 (2)]**

Durant cette expérience un substrat de silicium est gravé successivement par une exposition à : des radicaux issus d'un gaz XeF<sub>2</sub>, suivie d'une combinaison d'un bombardement ionique Ar<sup>+</sup> et d'une attaque radicalaire via XeF<sub>2</sub>, pour finir uniquement par un faisceau d'ions Ar<sup>+</sup>. Une vitesse de gravure d'environ 3 Å/min à 5 Å/min est obtenue lorsque le substrat est soumis uniquement à un bombardement d'ions Ar<sup>+</sup>, ou à un gaz XeF<sub>2</sub>. Par contre lorsque les effets des ions Ar<sup>+</sup>, et XeF<sub>2</sub> sont combinés, la vitesse de gravure augmente d'un facteur 10, passant au-delà de 50 Å/min. La synergie ions-radicaux est visible par le fait que les effets cumulés des ions et des radicaux sont supérieurs à la somme de leurs effets respectifs.

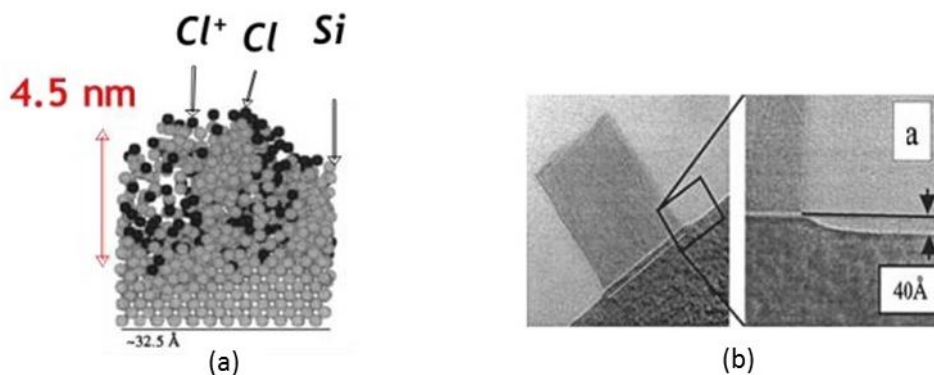
### 3.4. Les Limitations des Procédés Plasma Actuels

La gravure plasma a évolué ces dernières décennies afin de répondre aux nouvelles contraintes de rendement imposées par l'industrie de la microélectronique.

La taille des substrats ayant augmenté de 100 mm à 300 mm entre 1975 à 2000, a nécessité une amélioration de l'uniformité des procédés plasmas. En effet, plusieurs systèmes ont été développés pour répondre à cette problématique :

- Des réacteurs de gravure multi-antennes, dissociant le plasma au centre et en bord de plaque.
- L'augmentation d'injecteurs de gaz répartis dans le réacteur.
- La multiplication du nombre de zones dont la température est indépendamment contrôlée sur le porte substrat.
- L'amélioration de l'uniformisation du système de pompage du réacteur plasma.

L'anisotropie des gravures a également été améliorée avec l'utilisation de source ICP à couplage inductif permettant de contrôler indépendamment l'énergie et le flux ionique, le tout à basse pression [Lieberman & Lichtenberg 2005], [Tokashiki et al. 2009], [Bana et al. 2012]. L'amélioration de l'anisotropie des gravures plasma étant nécessaire dans le cadre de la miniaturisation des dispositifs, et plus particulièrement celle des transistors.

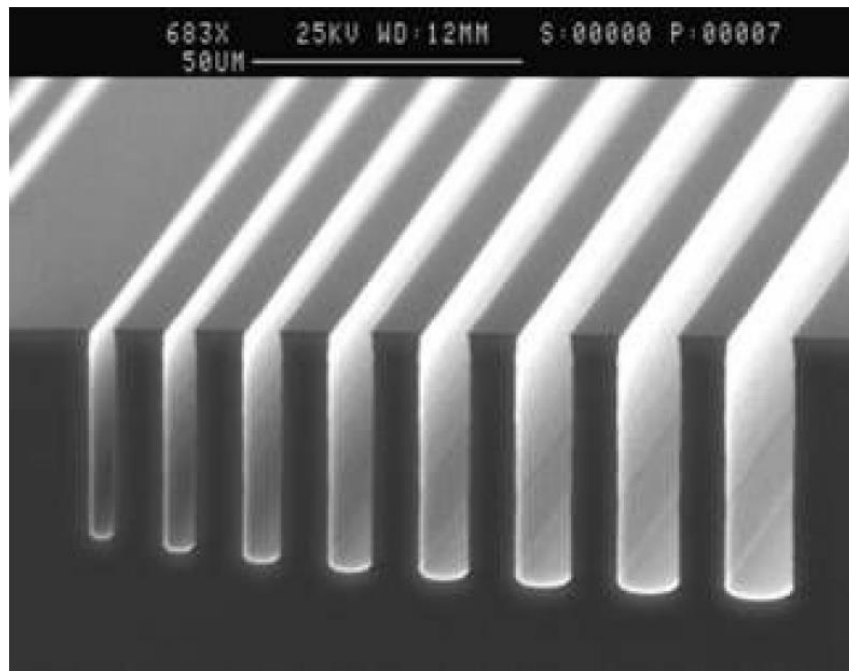


**Figure 5 : Simulation MD (Molecular Dynamics) d'un bombardement d'ions  $Cl^+$  sur du Silicium (a) Couche ultramince d'un transistor FDSOI 28 nm (b)**

De nombreux défauts sont encore liés à l'utilisation d'un plasma malgré toutes les avancées technologiques décrites précédemment :

- Dégâts induits par le bombardement ionique : dans le cas de couches minces d'une épaisseur de quelques nanomètres, comme par exemple dans les structures FDSOI (« Fully Depleted Silicium On Insulator »). La formation de chemins de diffusions est entraînée par la création de liaisons pendantes formées par les ions fortement énergétiques variant de 15 eV à plusieurs centaines d'eV durant un procédé plasma Figure 5. Une amorphisation complète de la couche mince peut aussi être constatée menant à une détérioration sévère des performances électriques du dispositif.

- L'ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching) : Le problème de l'ARDE est posé pour la gravure de structure à fort rapport d'aspect : une structure étroite est gravée plus lentement qu'un motif plus large Figure 6. Effectivement, une augmentation du facteur d'aspect entraîne: un accès des radicaux vis-à-vis du fond de la structure plus difficile, une désorption des produits de gravure plus difficile, et dans le cas de matériaux isolants, une réduction de la vitesse des ions est induite par les effets de charge [Joubert et al. 1994].



**Figure 6 : Illustration des effets d'ARDE (source : OxfordPlasma)**

- Les effets d'accumulation de charges : les électrons ayant une distribution de vitesse isotrope conférée par leur vitesse thermique, sont déposés à la surface du substrat, dans le cas d'un motif avec un rapport d'aspect important. Les ions ayant un déplacement principalement lié à l'accélération dans la gaine vont atteindre le fond des tranchées du motif, créant un champ électrique. Ce champ électrique va ralentir les ions suivants arrivant dans la tranchée, provoquant divers défauts tel que : le « bowing » (attaque des flancs), le « micro-trenching » [Mahorowala 2002] (augmentation de la vitesse de gravure à proximité des flancs), et le « notching » [Hashimoto 1994] (attaque latérale aux pieds des flancs).
- Le contrôle des Dimensions Critiques (CD) : la dimension critique est définie par la dimension caractéristique d'un motif. Par exemple la dimension critique d'un transistor correspond à la largeur de grille. Une précision de 8% est tolérée par L'ITRS pour un nœud technologique : pour une largeur de grille de 10 nm la précision de la gravure doit être de 0.8 nm correspondant à quelques atomes.



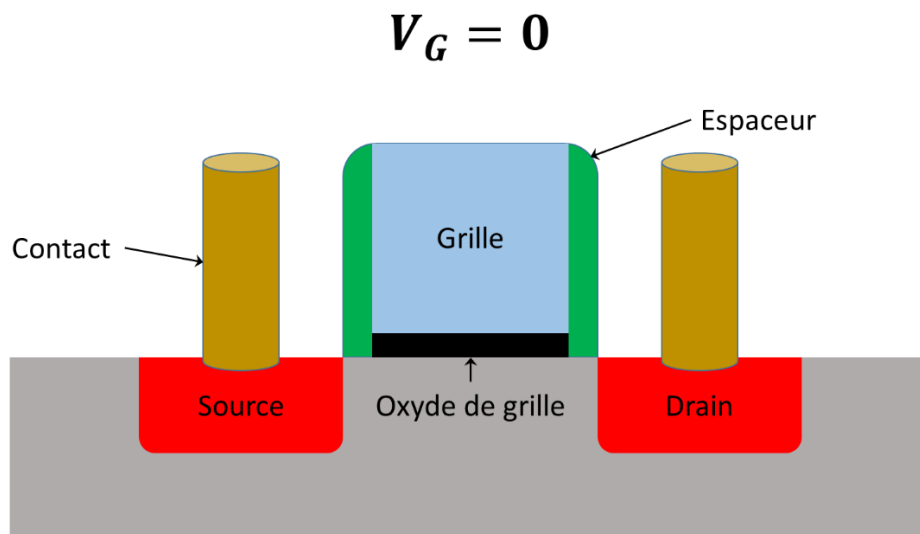
## 4. Nouvelles applications de la gravure

### 4.1. Fonctionnement d'un transistor MOSFET

Imaginé en 1928 par Julius Edgar Lilienfeld [Lilienfeld Brevet 1928], le transistor à effet de champ à grille métal-oxyde : MOSFET (« Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor » en anglais) est pour la première fois réalisé dans les laboratoires Bell par M.M Atalla et Dawon Khang en 1963. Deux types de transistors ont été mis au point : les MOSFET type « n », et type « p ». Le type de transistor fait référence au dopage du silicium composant la source et le drain :

- Un dopage type « n » : la quantité de porteur de charge négative dans la matrice du silicium est augmentée en introduisant généralement des atomes de phosphore. Le porteur de charge introduit est dans ce cas un électron.
- Un dopage type « p » : la quantité de porteur de charge positive dans la matrice du silicium est augmentée en introduisant généralement des atomes de bore. Le porteur de charge introduit est dans ce cas un trou.

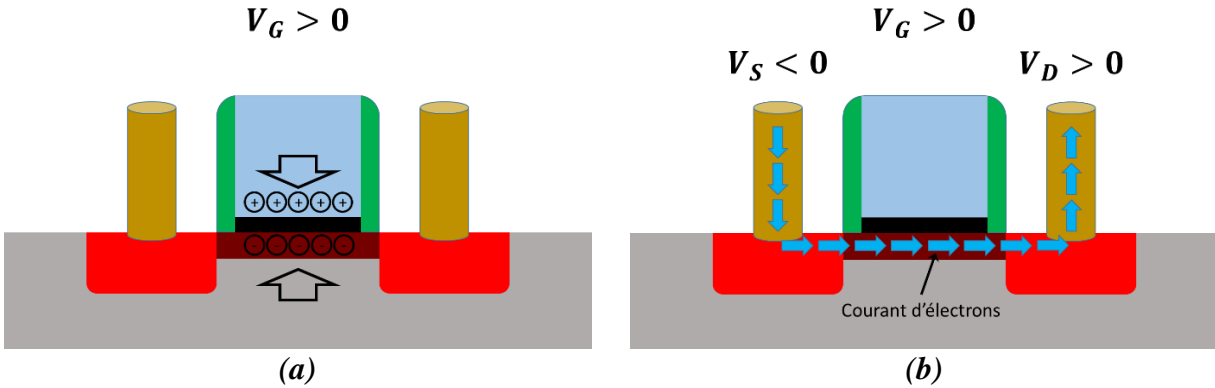
Un transistor MOSFET de type « n » illustré Figure7, se décompose en quatre parties principales : la grille (comprenant un métal et étant isolé du substrat par un oxyde de grille), le substrat dopé « p », la source et le drain tous deux dopés « n ». La nature des charges entre la source et le drain n'étant pas de même nature que celle du substrat, le courant ne peut pas passer entre ces deux zones lorsque la tension de grille est nulle.



*Figure 7 : Schéma d'un transistor MOSFET*

Un canal de conduction est créé par accumulation de charge entre la source et le drain, lorsqu'une tension positive suffisante est appliquée sur la grille : c'est l'état passant du transistor Figure 8a. La

formation d'un courant est permise par l'accumulation de charge sous l'oxyde de grille, et en appliquant une différence de potentiel entre la source et le drain Figure 8b.



**Figure 8 : Schéma de la formation du canal de conduction d'un transistor type « n » (a) et de la formation d'un courant entre la source et le drain (b)**

Le fonctionnement d'un transistor de type « p » est le même que celui d'un type « n » en inversant la polarité entre la source et drain.

La création de porte logique est permise en associant un couple de transistors « n » et « p ». Cette association permet d'avoir en permanence un transistor bloquant et un autre passant formant une porte logique. L'assemblage de plusieurs portes logiques permet d'obtenir des fonctions logiques plus complexes telles que : NAND, OR, NOT...etc.

#### 4.1.1 Intégration des Matériaux High- $\kappa$

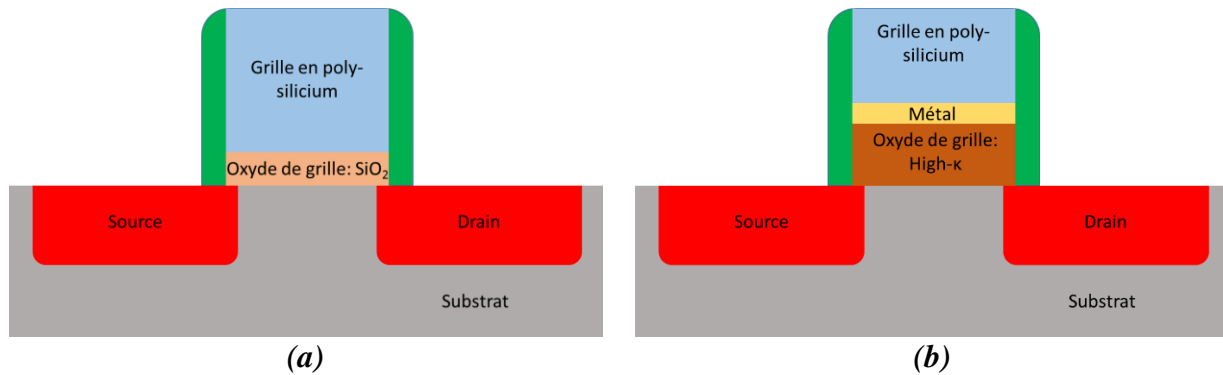
La miniaturisation des dispositifs a entraîné une diminution de la largeur de grille des transistors. Le développement de ces dimensions a vu l'émergence de nouvelles difficultés liées aux effets quantiques au niveau de l'oxyde de grille et plus particulièrement au transport d'électrons par effet Tunnel. En effet, une épaisseur d'oxyde de grille de 1,2 nm a été employée pour le nœud technologique 65 nm. L'apparition de courants de fuite ayant rendu difficile la réduction de cette épaisseur, de nouveaux matériaux à forte permittivité ont été employés pour remplacer l'oxyde de grille. Ces matériaux appelés « high- $\kappa$  » ont une permittivité supérieure à celle de l'oxyde de silicium ( $\epsilon_{SiO_2} = 3,9$ ). Ces matériaux nécessitent une épaisseur d'oxyde de grille plus importante pour obtenir une capacité électrique équivalente à celle d'un oxyde de silicium, donnée par :

$$C = \frac{\epsilon_0 K A}{e} \Rightarrow C_{SiO_2} = C_{High-\kappa} \Leftrightarrow \frac{\epsilon_{SiO_2}}{e_{SiO_2}} = \frac{\epsilon_{High-\kappa}}{e_{High-\kappa}} \text{ si } \epsilon_{SiO_2} < \epsilon_{High-\kappa} \text{ alors } e_{High-\kappa} > e_{SiO_2}$$

Ou  $C_{SiO_2}$  et  $C_{High-\kappa}$  représentent respectivement la capacité de l'oxyde de grille avec du  $SiO_2$  et du « high- $\kappa$  »,  $\epsilon_{SiO_2}$  représente la permittivité de l'oxyde de référence,  $\epsilon_{High-\kappa}$  représente la permittivité du

matériau « high- $\kappa$  »,  $e_{SiO_2}$  et  $e_{High-\kappa}$  représentent les épaisseurs respectives du  $SiO_2$  et du matériau « high- $\kappa$  ».

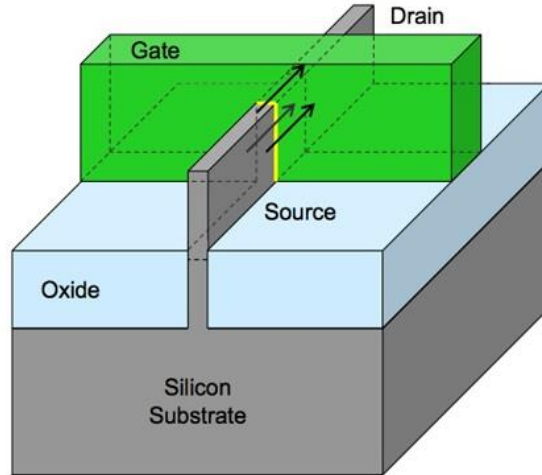
L'oxyde d'hafnium ( $HfO_2$ ) est le diélectrique à haute permittivité principalement utilisé pour les oxydes de grille. Le dépôt de  $HfO_2$  est réalisé par « Atomic Layer Deposition » (ALD) assurant une conformité de l'épaisseur déposée. Un métal est déposé entre l'oxyde de grille et le poly-silicium composant la grille, afin de s'affranchir des effets de déplétion de la grille et de dégradation des caractéristiques électriques du transistor liés à la réactivité entre le poly-silicium de la grille et le matériau « high- $\kappa$  », illustré Figure 9.



**Figure 9 : Schéma simplifié des transistors sans (a) et avec (b) intégration de matériaux « high- $\kappa$  »**

#### 4.1.2 Les transistors FinFET

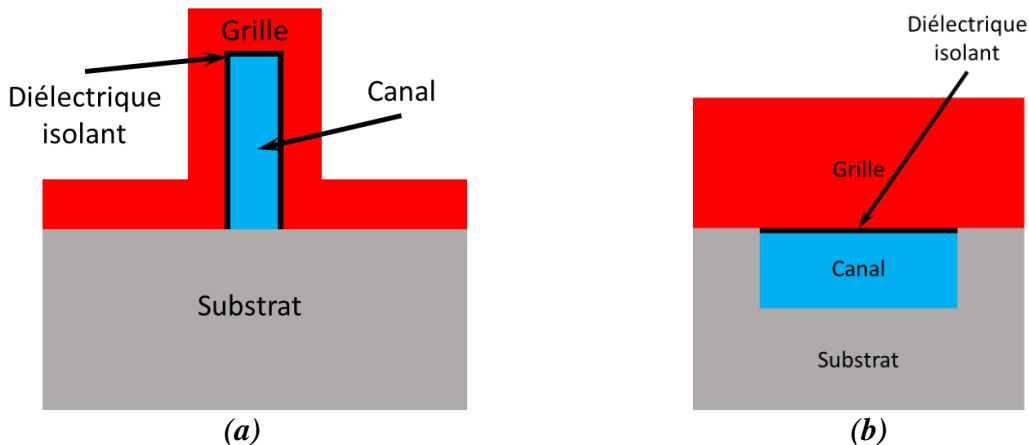
La miniaturisation des dispositifs rend de plus en plus difficile le contrôle du champ électrostatiques dans le canal. Une nouvelle architecture de transistors en trois dimensions appelée FinFET a émergé en réponse à cette nouvelle problématique. Initialement appelé transistor DELTA (pour « fully DEpleted Lean-channel TrAnsistor ») [Hisamoto 1989] il est renommé FinFET à la fin des années 90 [Hisamoto 1998], [Hisamoto 2000], en référence à sa forme (« fin » se traduisant par aileron) Figure 10.



**Figure 10 : Schéma d'un transistor FinFET**

A la différence d'un transistor MOSFET classique ne comportant qu'une grille, le transistor FinFET en comporte trois. En effet, le canal est recouvert par la grille formant un contact entre la grille et le canal sur trois côtés, là où un transistor MOSFET classique n'en a qu'un, illustré respectivement Figure 11 a et b. Les avantages de cette architecture sont :

- Un meilleur contrôle électrostatique grâce au confinement du canal par la grille limitant ainsi les courants de fuite [Huang et al. 1999] et [Lindert et al. 2001].
- L'inexistence pour la source et le drain de dopage, s'affranchissant des problèmes liés aux fluctuations des concentrations des dopants.

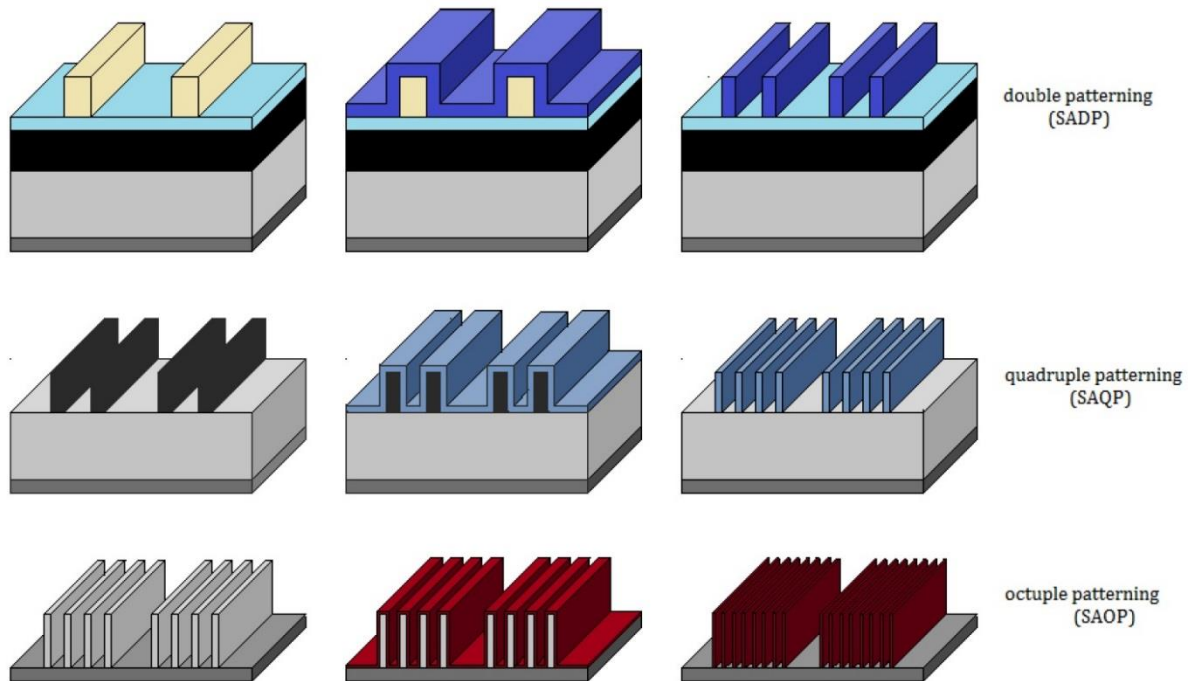


**Figure 11 : Schéma en coupe d'un transistor (a) tri-grille de type FinFET et (b) mono-grille**

Différentes nouvelles contraintes sont apparues avec ces architectures. Effectivement la gravure des transistors FinFET présente des problèmes liés à la sélectivité entre les différents matériaux présents dans la structure en 3D, nécessitant des étapes de surgravure importantes.

## 4.2. Le Multi-Patterning

Les techniques d'expositions multiples (appelées en anglais « multi-patterning »), sont utilisées en industrie afin d'atteindre des résolutions de motifs toujours plus fines. En effet, la mise au point de source de lumière en extrême ultra-violet (EUV) ayant rencontré des difficultés, l'industrie de la microélectronique s'est orientée vers des procédés alternant lithographie et gravure. La Figure12 représente un procédé de lithogravure étant une variante de « multi-patterning » auto-alignée (nommé en anglais SADP pour « Self-Aligned Double Patterning »).



**Figure 12 : Schéma séquentielle de procédés de lithographie auto-alignés à exposition multiple**

Un dépôt conforme d'une épaisseur choisie est réalisé par ALD sur un motif préexistant. Le matériau déposé dans les tranchées et en haut des motifs sont enlevées par l'intermédiaire d'une gravure anisotrope effectuée par procédé plasma. Le motif initial appelé « mandrin » est gravé sélectivement par rapport aux parties déposées restantes. Un doublement de la résolution des motifs est effectué via cette méthode. Cette séquence peut être répétée plusieurs fois, induisant des motifs au facteur d'aspect toujours plus exigeant pour les procédés employés.

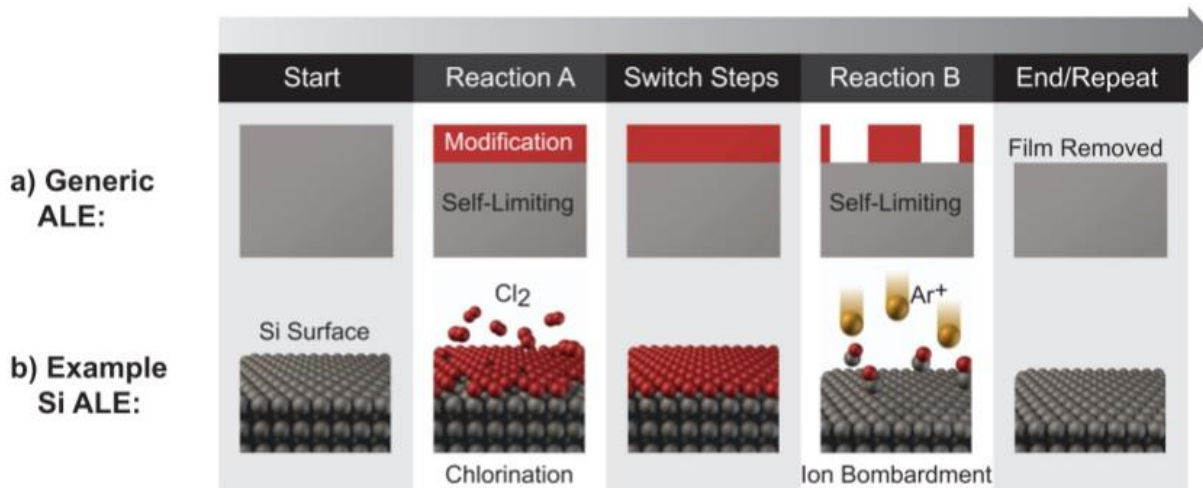
### 4.3. La gravure par couche atomique « Atomic Layer Etching »

Le concept de gravure par couche atomique a vu le jour au cours des années 1990. Son principe présenté figure13(a) consiste à cycler de manière séquentielle :

- une étape de modification chimique auto-limitante, affectant uniquement la couche atomique superficielle du matériau
- une étape de retrait, éliminant la couche modifiée sans altérer le matériau sous-jacent

La séquence étant répétée jusqu'à ce que l'épaisseur gravée désirée soit atteinte.

Ce concept a été étudié au travers de nombreux matériaux : Silicium, Oxyde de silicium, Oxydes métalliques, Germanium, matériaux III-V [Kanarik et al. 2015]. La modification du silicium par l'adsorption de chlore et le retrait de la couche de  $\text{SiCl}_x$  formée par un bombardement ionique d'argon ( $\text{Ar}^+$ ), est le cas le plus étudié figure13(b). La gravure d'épaisseur équivalente ou inférieure à une monocouche de silicium a été réalisée de manière expérimentale dans le cadre de plusieurs recherches [Matsuura et al. 1993], [Athavale & Economou 1996]. L'adsorption de chlore suivie par un bombardement ionique est la séquence la plus couramment utilisée pour un grand nombre de matériaux. Le chlore peut être adsorbé de deux façons : soit en appliquant un budget thermique sur le matériau sous atmosphère de chlore, soit par plasma de chlore. Une adsorption plus rapide est obtenue avec un procédé plasma, pouvant créer une couche réactive supérieure à une monocouche.



**Figure 13 : Principe général de l' « ALE »(a) et exemple du concept d' « ALE » avec le silicium (b) [Kanarik et al. 2015]**

Le nitrure de silicium ( $\text{SiN}$ ) est le matériau étudié dans le cadre de cette thèse. Des cycles d'ALE du  $\text{SiN}$  ont déjà été mis au point, où l'épaisseur gravée correspond à une couche atomique par Matsuura et al [Matsuura et al. 1999]. Le  $\text{SiN}$  est modifié par un plasma ECR d'hydrogène, suivi par une pulvérisation ionique menée par des ions  $\text{Ar}^+$  d'environ 40 eV. L'hydrogénation de la monocouche conduit à un

appauvrissement en azote par la formation d'ammoniaque volatile, le silicium restant étant enlevé par les ions d'argon.

Les principaux obstacles à une application industrielle de ce concept sont :

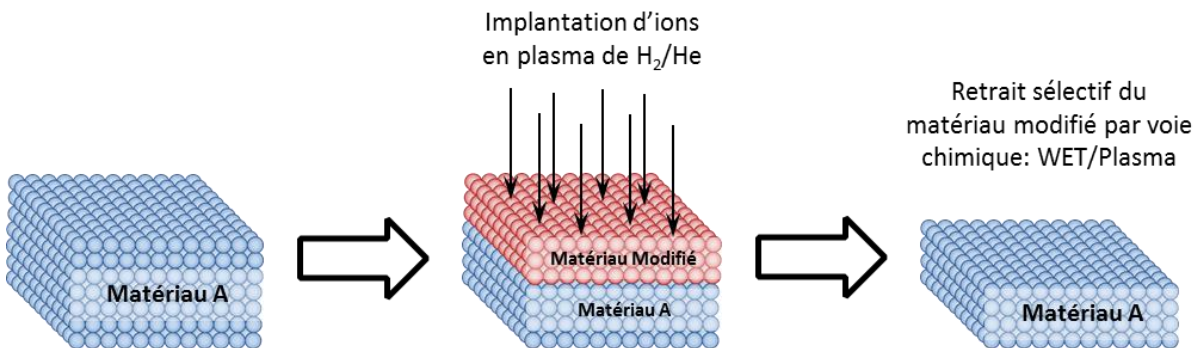
- un temps de procédé trop long (supérieur à la minute) lié à la pulvérisation de la couche réactive par les ions  $\text{Ar}^+$  [Kim et al. 2013], [Kanarik et al. 2013], induisant une vitesse de gravure variant entre 0,01 et 0,1  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$
- les dommages induits aux matériaux sous-jacents par la pulvérisation ionique des espèces  $\text{Ar}^+$ .

## 5. La gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique

Le multi-patterning, et la gravure par couches atomiques (ALE), ne répondent pas à toutes les contraintes présentées par les nouvelles inventions technologiques telles que le FinFET. En effet, les zones source et drain des transistors « bulk » sont endommagées par le bombardement ionique durant la gravure des espaceurs en nitrure de silicium (SiN). Alors que l'aileron des transistors FinFET est également endommagé à cause de son facteur de forme important, et la surgravure associée.

### 5.1. Principes et applications

Une nouvelle technologie de gravure a été présentée en 2014 par [Posseme et al. 2014] durant laquelle le matériau est modifié, à l'aide d'une implantation d'éléments légers assistée par plasma. La couche modifiée est retirée par voie chimique présentée figure 14. L'avantage de l'utilisation d'éléments légers tels que l'hydrogène ou l'hélium est de pouvoir modifier la structure du matériau, sans induire une pulvérisation dommageable pour le dispositif à graver. Le retrait via une attaque chimique peut être fait de deux façons différentes : à l'aide d'une solution chimique (par voie humide « wet »), ou à l'aide d'un plasma (par voie sèche « dry »).



**Figure 14 : Principe de la gravure séquentielle à l'échelle nanométrique étudiée**

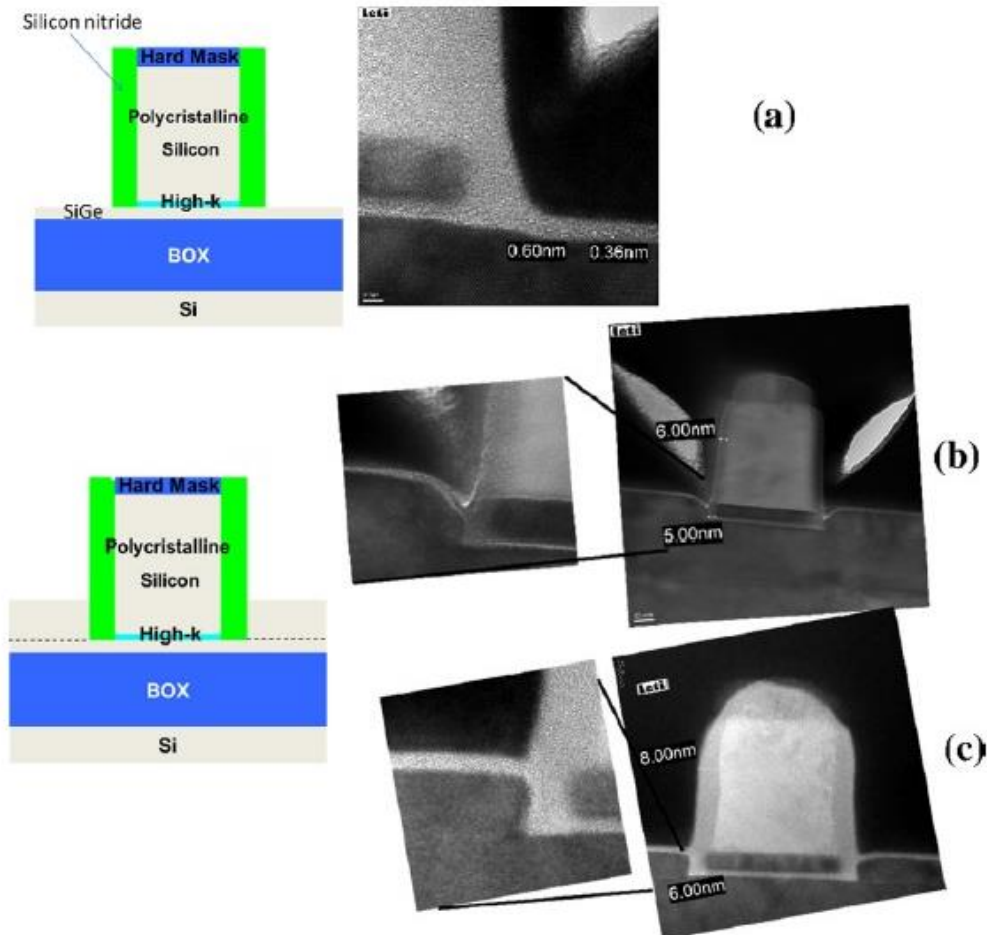
Dans le cadre de retrait par voie humide, la chimie de retrait est choisie de façon à avoir une sélectivité importante entre le matériau pristine et la couche modifiée par l'implantation plasma.

Appliquée au SiN, l'attaque chimique est réalisée à l'aide du bain d'acide fluorhydrique (HF). La gravure d'espaceurs de transistors FDSOI (« Full Depleted Silicon Oxyde Insulator ») a été réalisée en utilisant un plasma d'hydrogène et d'hélium suivi d'un bain dans du HF 1% par [Posseme et al. 2014]. Cette méthode illustrée figure 15 présente de nombreux avantages tels que :

- Une consommation du canal réduite par rapport aux procédés plasma couramment employés
- Une absence des défauts induits par le traitement plasma évitant la formation de « pied » au bas des espaceurs après la réalisation de l'épitaxie.



- Une forte sélectivité entre le matériau pristine et la couche modifiée.
- Un contrôle précis de l'épaisseur modifiée à travers l'énergie des ions dans le plasma

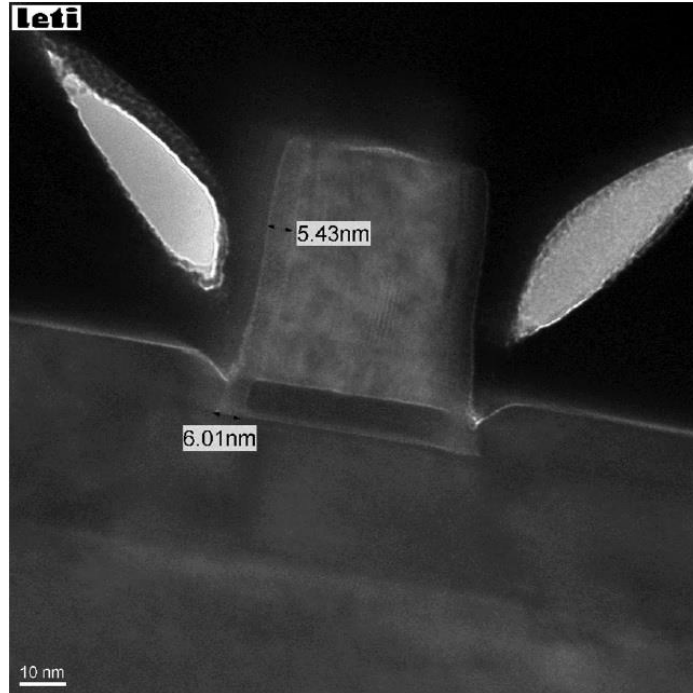


**Figure 16 : Coupe TEM de transistors FDSOI : après gravure des espaceurs SiN modifiés par un plasma  $H_2$  suivie d'un bain de HF 1% (a), après une épitaxie de 10 nm de SiGe (b), et après une épitaxie précédée par un plasma He et un retrait HF 1% (c) [Posseme et al. 2014]**

De nombreux problèmes liés aux structures à fort rapport d'aspect, et notamment à la tension de surfaces des liquides, ont proscrit l'utilisation de gravure par voie humide dans le cadre industriel. Les gravures par voie sèche (« dry ») correspondant à l'utilisation d'un plasma à haute pression de  $NF_3/NH_3$  (dans le cas de la gravure des espaceurs SiN) ont été étudiées comme alternative à l'HF par [Posseme et al. 2016]. Cette nouvelle méthode de retrait est effectuée à une pression de l'ordre du torr, où les radicaux produits par le plasma réagissent avec le SiN formant des sels, qui sont ensuite sublimés en élevant la température. Les premiers tests réalisés avec cette nouvelle phase de retrait ont montré une bonne croissance épitaxiale suite à ce procédé, illustré figure17.

Ce procédé a été mis au point dans le cadre de la gravure du SiN. D'autres matériaux peuvent être ainsi gravés, sous réserve d'explorer leurs conditions opératoires. Les équipementiers de l'industrie de la

microélectronique développement de nouvelles technologies visant à graver des matériaux tels que : le silicium, les matériaux high- $\kappa$ , les matériaux III-V... Dans le cadre de procédés tels que le « multi-patterning » cette méthode permet de contourner le problème de dépendance entre vitesse de gravure et rapport d'aspect. L'épaisseur de matériau enlevé par cycle étant pilotée par l'implantation ionique.



**Figure 17 : Coupe TEM d'un transistor après une modification de la surface par plasma d' $H_2$  et un retrait par voie sèche avec  $NF_3/NH_3$  suivi d'une épitaxie SiGe [Posseme et al. 2014]**

## 5.2. Objectifs et démarche de l'étude

Le sujet de cette thèse porte sur la compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en œuvre durant la gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique. Ces travaux se positionnent à la suite des thèses menées par Jérôme Dubois au LTM-CNRS portant également sur des implantations d'hydrogène. Une thèse en cours menée par Vincent Raynaud au LTM-CNRS porte également sur ce procédé de gravure, se focalisant plus particulièrement sur l'étude du plasma de retrait « downstream ». Deux autres thèses menées par Paulin Brichon et Vahagn Martirosyan visant à l'amélioration de la compréhension des interactions entre le plasma et le substrat ont été effectuées via des simulations de dynamique moléculaire au LTM-CNRS.

Les différents dispositifs expérimentaux mis en œuvre durant cette thèse sont présentés au travers du chapitre 2. L'implantation d'hydrogène est étudiée au cours du chapitre 3, l'épaisseur modifiée ainsi que la quantité d'hydrogène introduit par l'implantation ont été mesurées sur des substrats vierges de SiN. Ces mesures ont été réalisées via des profils fournissant des informations précieuses vis-à-vis de la réaction du substrat induite par le plasma. Ces profils ont été réalisés par l'intermédiaire de plusieurs méthodes de

caractérisation décrites dans le chapitre 2. Le retrait « downstream » est abordé durant le chapitre 4, au travers d'une étude visant à mesurer la sélectivité entre matériau implanté et pristine soumise à différentes conditions. Cette étude a été menée dans le but de graver des échantillons patternés dans le cadre de techniques à expositions multiples. Plusieurs matériaux ont ainsi été étudiés (le SiN, le SiO<sub>2</sub>, et le polysilicium) via des mesures ellipsométriques et XPS.

Le dernier chapitre traite de la gravure d'échantillons patternés pour des procédés comprenant plusieurs cycles de gravure incluant une étape d'implantation et une étape de retrait. Ce procédé a été appliqué sur des échantillons constitués de matériaux différents en effet. Ces gravures ont été réalisées sur des dépôts conformes de SiN ainsi que de SiO<sub>2</sub>.

---

# CHAPITRE 2: DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

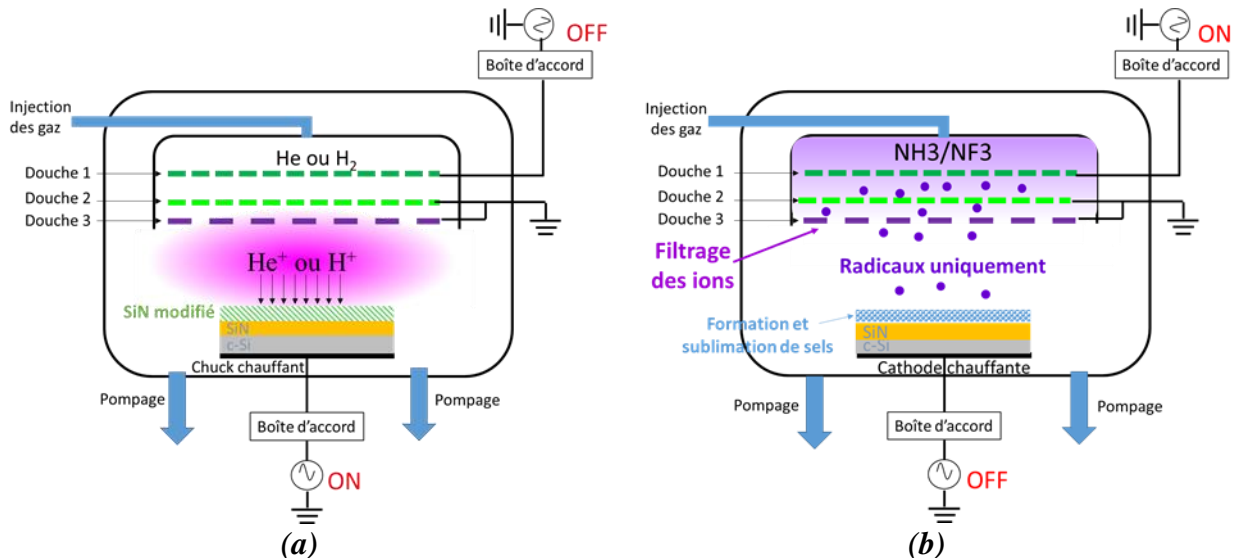
---

1	Présentation RADION & MESA .....	28
2	Techniques de caractérisation des matériaux.....	31
2.1	Ellipsométrie.....	31
2.2	Réflectométrie par Rayon-X (XRR).....	35
2.3	Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	38
2.4	Caractérisation électrique .....	41
2.5	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	45
2.6	Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)...	48
2.7	Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	49

## 1. Présentation RADION & MESA

L'ensemble des travaux réalisés durant cette thèse ont été réalisés dans deux réacteurs de gravure plasma, connectés à une plateforme de transfert robotisée sous vide. La plateforme de transfert est connectée à une interface de chargement/déchargement automatique de substrats 300 mm placés dans des containers « Front Opening Unified Pods » (FOUP). Le premier réacteur est un prototype permettant de réaliser des gravures en mode « downstream » ou un plasma déporté, le second réacteur est une chambre de gravure ICP (Inductively Coupled Plasma). Les deux réacteurs sont tous deux produits par l'équipementier Applied Materials.

Le réacteur de gravure en mode « downstream » se décompose en deux sous parties se situant l'une au-dessus de l'autre, illustrées figure 1 a et b. Des procédés plasma CCP (Capacitively Coupled Plasma) sont réalisés dans la partie inférieure de la chambre, permettant dans notre cas, la réalisation d'implants avec de l'hydrogène ou de l'hélium. Les plasmas des procédés de type « downstream » sont réalisés dans la partie supérieure du réacteur de gravure.



**Figure 1 : schéma du réacteur de gravure (a) dans le cas d'un plasma CCP et (b) dans le cas d'un procédé de type Frontier (mode « downstream »).**

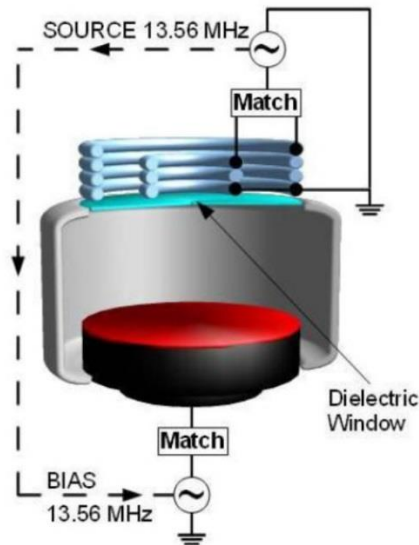
Les parois internes du réacteur sont recouvertes d'oxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la régulation thermique est assurée à l'aide d'un circuit de refroidissement utilisant un mélange d'eau déionisée et de glycol. La régulation thermique du substrat est assurée par un porte-substrat équipé d'un clamage électrostatique assurant la conduction thermique avec la cathode chauffante dans une gamme allant de 40°C à 150°C.

La production du plasma CCP est assurée par un générateur RF fonctionnant à 13,56 MHz connecté au porte-substrat via une boîte d'accord. L'application d'une puissance RF au substrat électriquement isolé génère l'apparition d'une tension d'autopolarisation qui augmente avec la puissance, et influe l'énergie ionique à la surface du substrat.

Les procédés « downstream » sont assurés à l'aide d'une décharge RF capacitive fonctionnant à 13,56 MHz, composée de deux plaques en aluminium percées et séparées par une distance de 6 mm appelée

douche. Cette faible distance entre les électrodes permet d'après la loi de Paschen, d'atteindre la tension de claquage d'un gaz à haute pression. Les gaz sont injectés par la partie supérieure du bâti de gravure, permettant de confiner les espèces ioniques du plasma grâce à un assemblage de trois douches filtrantes. Seules les espèces neutres et radicalaires atteignent effectivement la surface du substrat.

Le deuxième réacteur de gravure est une chambre Centura® Advantedge™ MESA™ présentée figure 2 comportant deux générateurs RF de 13,56 MHz. Les parois internes sont également recouvertes d'oxyde d'Yttrium ; leur régulation thermique est également assurée par un mélange d'eau déionisée et de glycol.



**Figure 2 : schéma du réacteur Centura® Advantedge™ MESA™**

La génération par induction du plasma source dans la partie supérieure de la chambre est produite par deux bobines concentriques séparées du plasma par une fenêtre diélectrique en alumine frittée de 1 pouce d'épaisseur et de 60 cm de diamètre. Le passage d'un courant RF dans les bobines induit un champ magnétique oscillant, générant un champ électrique par induction. Un courant azimutal est induit dans le plasma par le champ électrique, et entretient la décharge à basse pression. Le substrat 300 mm est déposé sur le porte-substrat en céramique contrôlé en température dans une gamme allant de 20°C à 90°C et est maintenu par clamping électrostatique afin de garantir sa thermalisation. De manière analogue au réacteur « downstream », un générateur RF de polarisation est connecté au porte-substrat pour pouvoir agir sur l'énergie ionique de la surface en interaction avec le plasma via son autopolarisation. L'avantage de ce réacteur est de pouvoir dissocier le contrôle de la densité du plasma par rapport au contrôle de l'énergie des ions respectivement par la puissance source et la puissance bias (les unités sont respectivement nommées  $W_s$  et  $W_b$ ).

Un ellipsomètre « in situ » a été installé dans chaque bâti de gravure dans le but d'analyser la surface du substrat, en permettant de réaliser des mesures spectroscopiques dans la gamme allant de 200 nm à 800 nm, ainsi que des mesures cinétiques à une seule longueur d'onde dans un premier temps. Le bâti de gravure est également connecté à une chambre d'analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons de rayons

## Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux

X (XPS). Une pression de l'ordre de  $10^{-7}$  torrs est appliquée dans le sas de transfert entre le bâti de gravure et la chambre XPS assurant des mesures « quasi in-situ » [\[Pelissier et al. 2008\]](#).

## 2. Techniques de caractérisation des matériaux

### 2.1. Ellipsométrie

Fondée sur le changement de polarisation d'un faisceau lumineux lors d'une réflexion sur une surface plane, l'ellipsométrie est une technique d'analyse optique permettant de mesurer l'indice optique, et l'épaisseur du matériau [Ghellai et al. 2011].

L'ellipsométrie est couramment employée en métrologie de la microélectronique dans le cadre de mesure de couche mince durant les étapes de dépôts et de gravure. Cette méthode de caractérisation présente de nombreux avantages tels que des mesures non destructives et une gamme de fonctionnement pour des épaisseurs allant de la monocouche à plusieurs micromètres.

#### Principe

Considérant une onde électromagnétique plane rectilignement polarisée arrivant sur une interface plane, une partie de l'onde est transmise, alors qu'une autre partie est réfléchi. Le champ électrique  $E_i$  de l'onde incidente est équivalent à la somme des composantes  $E_{ip}$  et  $E_{is}$ , deux composantes respectivement parallèle et orthogonale au plan d'incidence illustré figure 3. La modification subie par le faisceau incident lors de la réflexion est décrite par les coefficients de réflexion  $r_s$  et  $r_p$  :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| e^{j\delta_p}$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| e^{j\delta_s}$$

Où  $E_{rp}$  et  $E_{rs}$  représentent respectivement le champ électrique réfléchi parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, et  $\delta_s$  et  $\delta_p$  correspondent respectivement aux phases de  $r_s$  et  $r_p$ .

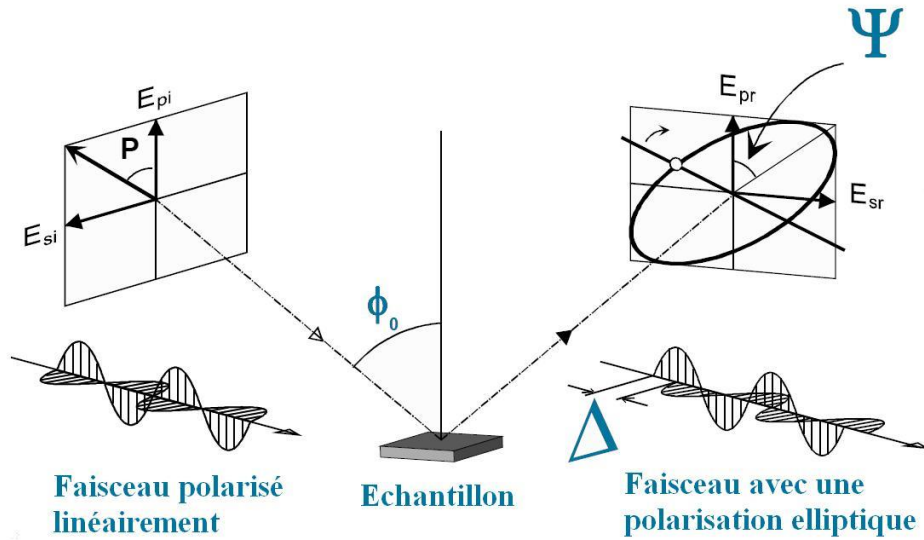
Dans l'hypothèse où l'interface entre un matériau « 1 » et un matériau « 0 » est plane et infiniment mince (interface de Fresnel), les coefficients de réflexion sont déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique :

$$r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1}$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1}$$

$\phi_0$  et  $\phi_1$  représentent respectivement l'angle complexe d'incidence et de réfraction,  $N_1$  et  $N_0$  représentent les indices de réfraction complexe des deux matériaux.





**Figure 3 : schéma représentant le principe de l'ellipsométrie**

L'onde électromagnétique est elliptique après avoir été réfléchi sur la surface de l'échantillon. L'ellipsométrie consiste à analyser cette ellipse par l'intermédiaire du rapport des coefficients de réflexion :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{j\Delta}$$

$\tan(\Psi)$  et  $\Delta$  sont respectivement le rapport des modules des coefficients de réflexion, et la différence de phase introduite par la réflexion tels que :

$$\tan \Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \text{ et } \Delta = \delta_{rs} - \delta_{rp}$$

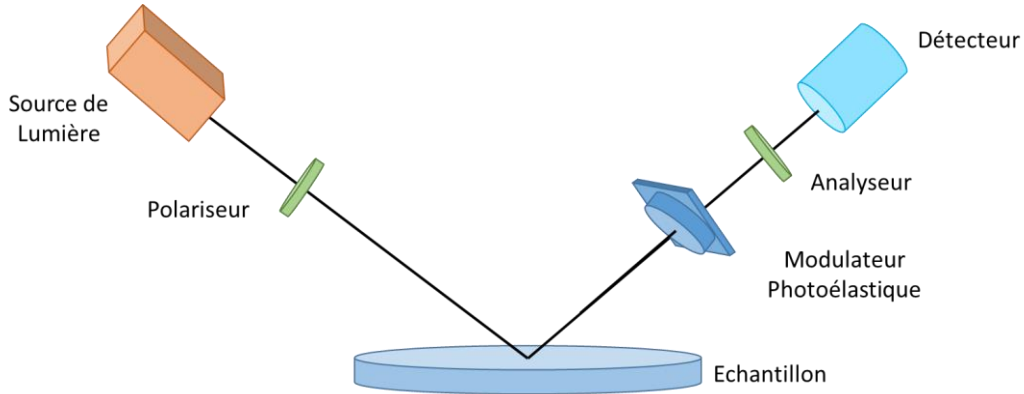
Ces deux paramètres permettent de calculer l'indice optique complexe de l'échantillon à travers l'équation suivante :

$$N_1 = N_0 \tan \phi_0 \sqrt{1 + \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan \phi_0^2}$$

La modélisation d'un empilement de couches minces, nécessite l'utilisation de la représentation matricielle d'Abelès, décrivant au travers d'une matrice une couche mince et la modification des champs électrique et magnétique induite durant sa traversée. La description de l'ensemble du système est obtenue en multipliant les matrices décrivant chacune des couches.

Modulation de phase

La méthode à modulation de phase consiste à placer un modulateur biréfringent entre le polariseur et l'analyseur, comme présenté figure 4.



**Figure 4 : schéma d'un ellipsomètre à modulation de phase**

Un déphasage entre les champs électriques  $E_{rs}$  et  $E_{rp}$  est imposé par ce module constitué d'un barreau de matériau diélectrique transparent, isotrope, et devenant biréfringent sous une contrainte mécanique. La contrainte est appliquée sur le module composé d'un cristal ( $SiO_2$ , ou  $CaCO_3$ ) à l'aide de transducteurs piézoélectriques alimentés par une tension sinusoïdale à une fréquence de 50 kHz. Un déphasage sinusoïdal est induit par ce dispositif entre les deux composantes du champ tel que :

$$\delta(t) = a \sin \omega t$$

L'intensité mesurée au niveau du détecteur correspond à :

$$I(t) = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)$$

Une transformée de Fourier rapide permet de mesurer les composantes du signal à la fréquence fondamentale et à l'harmonique double, pour en extraire les grandeurs  $I_s$  et  $I_c$  qui dans une configuration simple de l'analyseur et du polariseur sont reliés aux angles ellipsométriques par :

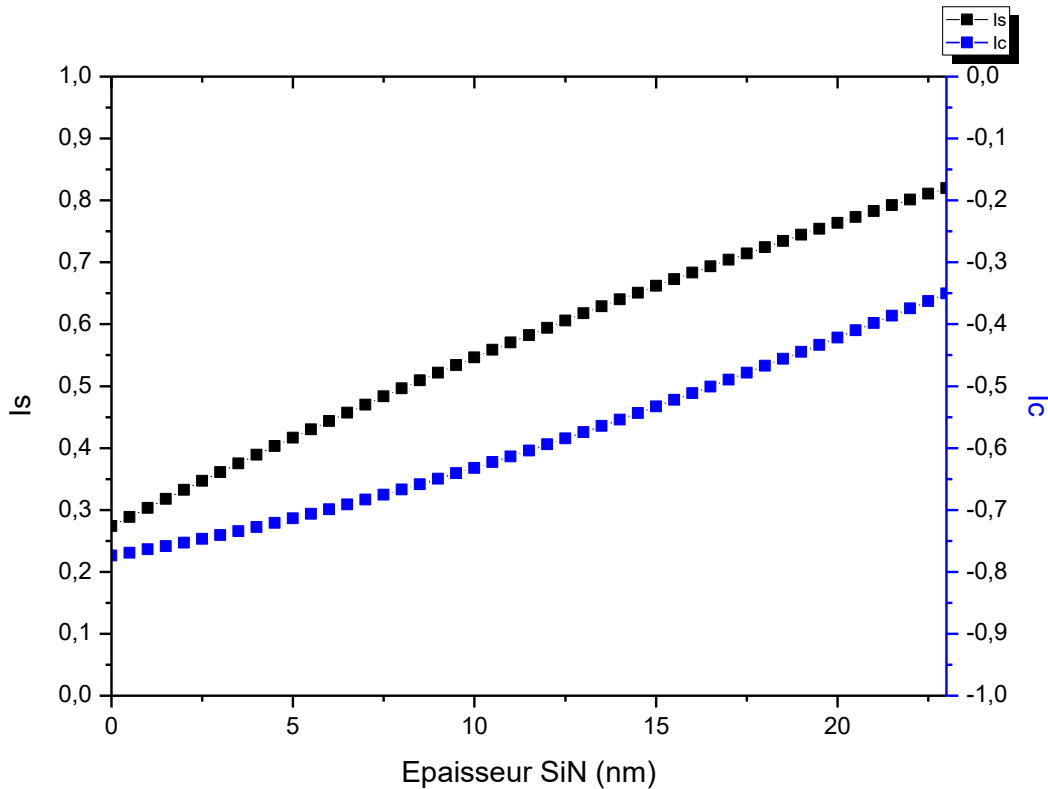
$$I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta$$

$$I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta \text{ ou bien } I_c = \cos 2\Psi$$

Les avantages de ce dispositif sont : la réduction du temps de mesure, une meilleure précision des mesures liée à l'absence de fluctuations mécaniques et l'obtention d'une meilleure sensibilité pour les faibles valeurs de  $\Delta$ .

Des mesures monochromatiques permettant d'observer en fonction du temps les variations d'intensité  $I_s$  et  $I_c$  durant les procédés, ont été réalisées durant cette étude. Les épaisseurs sont déduites des

mesures ellipsométriques grâce à un abaque illustré figure 5 correspondant à un échantillon de SiN LPCVD sur 10,5 nm de SiO<sub>2</sub> sur du silicium cristallin, où les intensités  $I_s$  et  $I_c$  sont représentés en fonction de l'épaisseur. Les intensités mesurées en fonction du temps sont remplacées par les épaisseurs correspondantes relevées dans l'abaque, permettant d'observer la vitesse de gravure d'un matériau durant un procédé.



**Figure 5 : abaque du SiN LPCVD : intensités  $I_s$  et  $I_c$  en fonction de l'épaisseur d'un empilement SiN/SiO<sub>2</sub>/c-Si**

Modèles :

La totalité des analyses ellipsométriques durant cette étude a pour objectif de mesurer l'épaisseur de la couche superficielle d'un empilement. L'épaisseur d'une couche comprise dans un empilement, peut être mesurée seulement si les épaisseurs et les fonctions de dispersion des autres couches sont connues. En effet, le spectre obtenu est comparé à un modèle représentant l'empilement de notre échantillon, où seule l'épaisseur de la couche étudiée varie. La qualité de la valeur obtenue dépend fortement de la qualité du modèle utilisé. Les épaisseurs de ce modèle sont obtenues à l'aide d'imageries STEM (Microscopie Electronique à Balayage par Transmission) à haute résolution réalisées sur des lames minces préparées par

usinage ionique par faisceau (FIB). La modification des champs électrique et magnétique par l'empilement est mesurée par ellipsométrie dans une gamme spectrale et est comprise entre 200 nm et 800 nm.

Les différents échantillons sont préalablement mesurés par ellipsométrie dans la gamme spectrale citée précédemment. Les épaisseurs des différentes couches composant les échantillons sont dans un second temps mesurées grâce à des photos STEM. La fonction de dispersion du matériau étudié est déduite à partir des épaisseurs mesurées par microscopie et du spectre ellipsométrique.

### Equipement :

Différents ellipsomètres à modulation de phase UVISEL fabriqués par HORIBA Jobin Yvon ont été utilisés durant cette étude. Les deux bâtis de gravure d'Applied Materials® ont été équipés d'ellipsomètre permettant de réaliser des mesures d'épaisseurs de couches in-situ. Les sources de lumière de ces deux ellipsomètres sont des lampes à arc Xénon d'une puissance de 75 W. Des prismes de type Glan sont utilisés comme polariseurs et analyseurs, leurs taux d'extinction étant de  $10^{-5}$  pour une précision angulaire de l'ordre de  $10^{-2}$  degrés. La gamme spectrale de l'ellipsomètre comprise de 190 à 880 nm est obtenue par un monochromateur placé devant le détecteur.

Deux autres ellipsomètres à modulation de phase UVISEL permettant de faire des mesures ex-situ ont été également utilisés. Les caractéristiques du premier ellipsomètre sont en tous points identiques à celles des équipements in-situ précédemment présentés. La particularité du deuxième ellipsomètre ex-situ est d'être équipé d'une lampe deutérium (en plus de la lampe à arc Xénon), lui conférant une gamme spectrale plus importante dans le domaine UV débutant à 147 nm.

## 2.2. Réflectométrie par Rayon-X (XRR)

La réflectivité par rayon-X est une méthode non-destructive permettant de mesurer précisément l'épaisseur de couches minces, mais également leur densité et leur rugosité.

### Principe :

Les mesures XRR consistent à mesurer l'intensité d'un faisceau de rayon-X monochromatique réfléchi à la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence variable. L'angle incident du faisceau par rapport à l'échantillon correspond à une valeur  $\theta$ . Le faisceau réfléchi est mesuré avec un angle d'une valeur de  $2\theta$  par rapport au faisceau incident illustré dans la figure 6. L'angle de réflexion à la surface, et aux différentes interfaces de l'empilement étudié, varie en fonction de la densité d'électrons des matériaux. La densité des matériaux est mesurée en s'appuyant sur la mesure de l'angle critique (généralement inférieur à  $0,3^\circ$ ). Des franges d'interférences sont formées par l'intermédiaire des interfaces des différents matériaux de l'empilement pour des angles supérieurs à l'angle critique. Les épaisseurs et les rugosités des différentes couches sont mesurées respectivement au travers de la période des franges d'interférence et de leur atténuation en intensité.

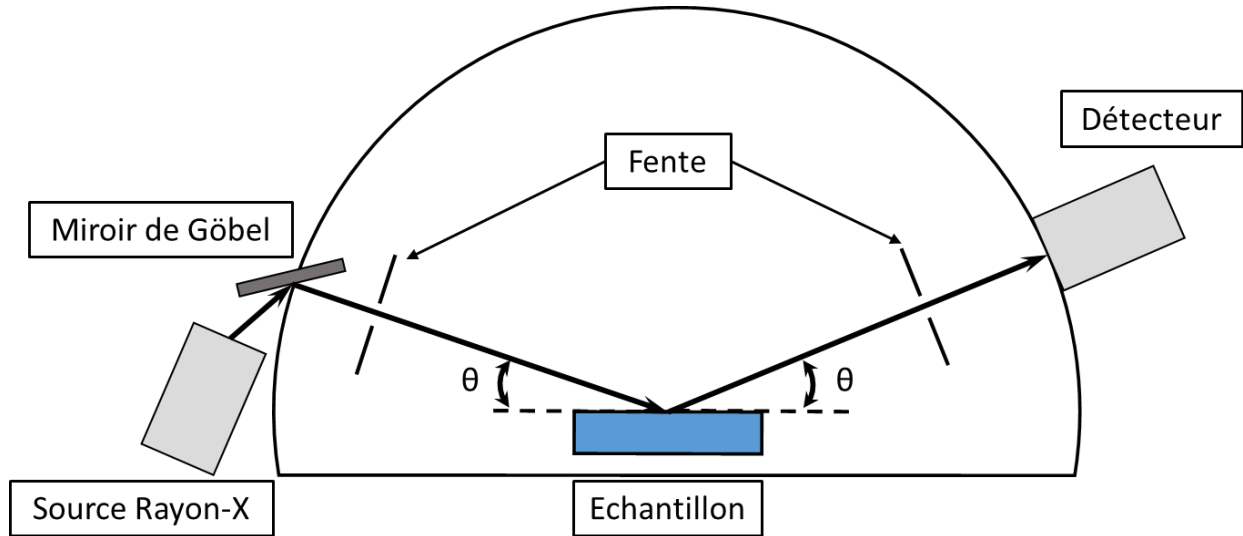


Figure 6 : schéma d'un montage de réflectométrie par Rayon-X

Mesure de densité :

L'indice de réfraction complexe d'un matériau dans la région des rayons-X est égal à :

$$\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta$$

Où  $\delta$  et  $\beta$  représentent respectivement la dispersion et l'absorption optique. La dispersion optique  $\delta$  correspond à l'équation suivante :

$$\delta = \frac{e^2 n_e}{2\epsilon_0 m (2\pi c)^2} \lambda^2 = \frac{r_0 \lambda^2}{2} n_e$$

Où  $r_0$  correspond au rayon de Bohr, et  $n_e$  représente la densité électronique, décrite par :  $n_e = Z \cdot n_{Atome}$  où  $Z$  et  $n_{Atome}$  correspondent respectivement au nombre d'électrons par atome et la densité atomique. La densité atomique est donnée par l'équation suivante :

$$n_{Atome} = \frac{N_A}{A} \cdot \rho$$

$N_A$  et  $A$  représentent respectivement le nombre d'Avogadro, la masse atomique, et  $\rho$  correspond à la densité du matériau.

La réflexion à l'interface entre l'air ( $n_{air}=1$ ) et le matériau ( $n=1-\delta$ ) est totale pour un angle incident inférieur à l'angle critique  $\theta_c$ . A partir de la loi de Snell-Descartes, l'angle critique peut être exprimé de la manière suivante :

$$1 - \delta = \cos \theta_c$$

$$\approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2}$$

À partir des équations de l'angle critique et de la dispersion optique, l'angle critique est exprimé de la manière suivante :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{r_0 \lambda^2}{\pi} N_A \frac{Z}{A} \cdot \rho} \Rightarrow \theta_c \propto \sqrt{\rho}$$

La racine carrée de la densité est proportionnelle à l'angle critique. Lorsque l'angle devient supérieur à l'angle critique, l'intensité réfléchie diminue brutalement. L'angle critique est mesuré à partir de ce point d'inflexion.

#### Mesure d'épaisseur :

Les épaisseurs des différentes couches composant l'empilement observé sont mesurées au travers des franges d'interférences. En effet, pour des angles incidents supérieurs à l'angle critique, des franges d'interférences entre les rayons réfléchis par les surfaces supérieure et inférieure d'une couche sont formées. Contrairement à l'optique spectroscopique, les franges d'interférences ne dépendent pas de la fréquence mais de l'angle incident. La différence de marche (appelée  $\Delta$ ) pour la  $m^{\text{ème}}$  frange est décrite par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \Delta &= m\lambda \Rightarrow m \in \mathbb{N} \\ &\approx 2d \sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2} \\ \Leftrightarrow \theta_m^2 &\approx \left(\frac{m\lambda}{2d}\right)^2 + \theta_c^2 \\ \theta_m^2 &= \left(\frac{m\lambda}{2d}\right)^2 + \theta_c^2 \end{aligned}$$

À partir de l'équation précédente l'épaisseur est donnée par :

$$d \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{\theta_{m+1}^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2}}$$

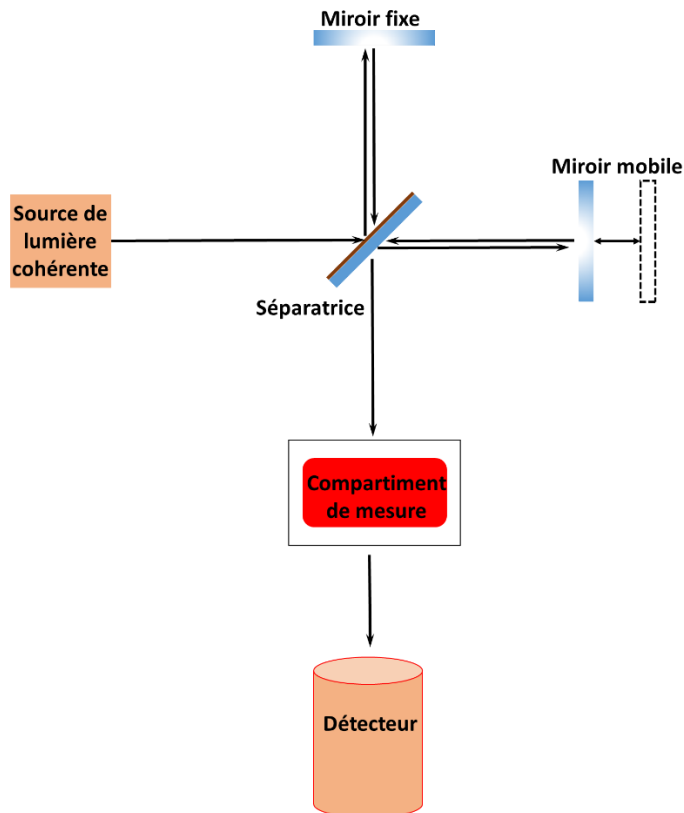
Les mesures d'épaisseurs réalisées à l'aide de la réflectométrie par rayon-X sont d'une grande précision (de l'ordre de 1 Å).

#### La rugosité :

La réflectométrie par rayon-X permet également de mesurer la rugosité à la surface de l'échantillon, et aux interfaces entre les différentes couches. Une inclinaison de la surface normale sur une échelle d'une centaine de nanomètres à quelques nanomètres réduit effectivement l'intensité réfléchi. Cette atténuation de l'intensité réfléchi permet de mesurer la rugosité aux interfaces.

### 2.3. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de caractérisation consistant à mesurer les intensités absorbée et émise, la photoconductivité, ou encore la diffusion Raman d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge. Décrit figure 7, le spectromètre est composé de 4 parties : la source, l'interféromètre, le compartiment de mesure (ou se situe l'échantillon) et le détecteur.



**Figure 7 : schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier**

L'interféromètre de Michelson est composé d'une séparatrice, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. La séparatrice a pour fonction de diviser le faisceau incident. Une partie du faisceau est réfléchi vers le miroir fixe, alors que l'autre partie est transmise vers le miroir mobile. Le miroir mobile se déplace le long d'un axe à vitesse constante, introduisant une différence de marche variable (noté  $\delta$ ) et par conséquent une différence de phase entre les deux faisceaux. Un interférogramme est formé après recombinaison sur la séparatrice des deux faisceaux. L'interférogramme du faisceau de sortie d'une source

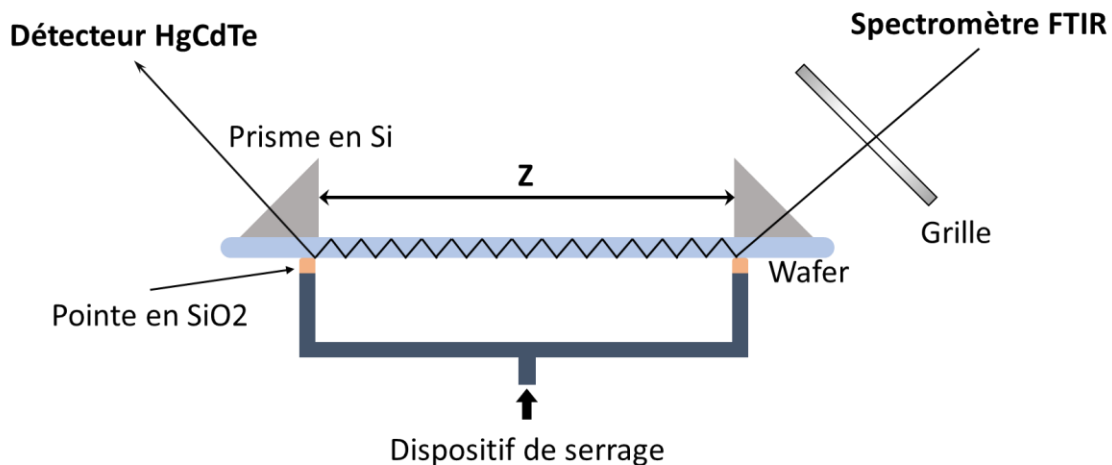
polychromatique correspond à la somme de l'intensité pour chaque fréquence sondée et est exposé par l'équation suivante :

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu$$

Un signal unique contenant toutes les informations nécessaires à la production d'un spectre est mesuré par l'intermédiaire de l'interféromètre. L'utilisation de ce dispositif permet une diminution du temps d'acquisition vis-à-vis de montages intégrant une source monochromatique.

Montage à Réflexion Interne Multiple (MIR) :

Le montage à réflexion interne multiple (appelé MIR) illustré figure 8, présente l'avantage d'identifier et de quantifier les liaisons Si-H et N-H avec plus de précision qu'un montage à Réflectance Totale Atténuée (ATR).



**Figure 8 : schéma d'un montage MIR**

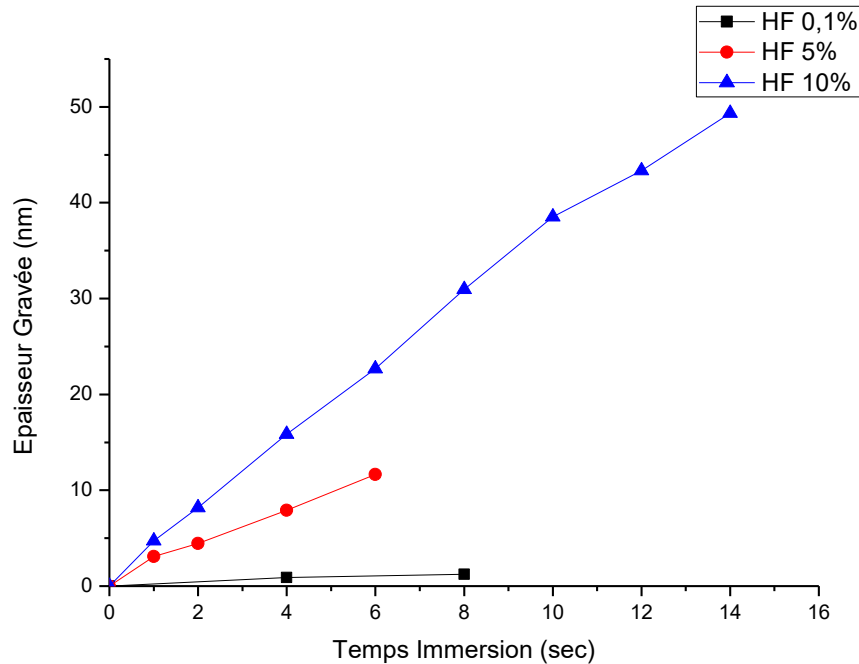
Le MIR est composé de deux prismes, de deux pointes en SiO<sub>2</sub> assurant le maintien de l'échantillon, et d'un dispositif de serrage. Un faisceau polarisé « s » en sortie du spectromètre FTIR IFS-55 de Bruker est dirigé sur le prisme d'entrée, assurant le chemin optique du faisceau dans l'échantillon poli des deux côtés. Le faisceau est réfléchi plusieurs fois (environ 200 fois) dans l'échantillon jusqu'au prisme de sortie. L'orientation du faisceau vers le détecteur HgCdTe est assurée par le prisme de sortie. Un signal en transmittance en fonction du nombre d'ondes est obtenu, intégrant le signal lié à la présence de liaisons O-H et C-O présentes dans l'air (présence de : H<sub>2</sub>O, et CO<sub>2</sub>) et sur les faces avant et arrière de l'échantillon. Un échantillon de référence est mesuré au préalable dont le signal obtenu est soustrait à l'échantillon implanté mesuré. Un échantillon non implanté identique en termes d'empilement et d'épaisseur à l'échantillon à mesurer est choisi comme référence. Cette méthode permet de soustraire la contribution de



l'air ambiant, et de mesurer l'excès d'hydrogène présent induit par l'implantation au travers des liaisons Si-H et N-H.

La conversion des spectres de transmission en spectre d'absorption et la soustraction du spectre de référence est réalisée via OPUS® développé par Bruker. Ce programme permet également de relever la position et de mesurer l'aire sous le pic, proportionnelle à la quantité de liaisons (dans le cadre de notre étude, les pics relatifs aux liaisons Si-H et N-H).

Des profils des liaisons Si-H et N-H d'implant hydrogène ont été réalisés. La réalisation de ces profils nécessite d'implanter plusieurs échantillons identiques dans les mêmes conditions. Différentes épaisseurs de SiN modifié sont obtenues en effectuant des retraits partiels en appliquant des temps d'immersion dans du HF 0,1% différent pour chaque échantillon. Les épaisseurs en SiN des références devant correspondre à celles des échantillons implantés, sont obtenues en immergeant les références dans un bain de HF 5%. Le temps d'immersion adéquat de chaque référence est déterminé à l'aide d'abaques préalablement réalisés présentés figure9. La quantité de liaisons Si-H et N-H en fonction de l'épaisseur intégrée est mesurée grâce à ce protocole.



**Figure 9 : abaque du SiN LPCVD pristine immergé dans différentes concentrations de HF**

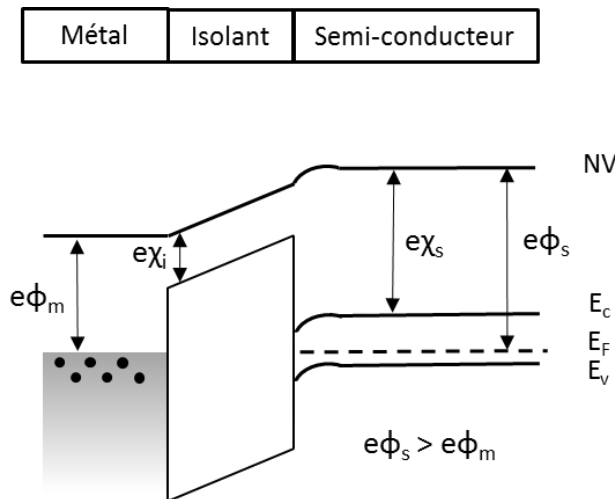
## 2.4. Caractérisation électrique

L'étude de la couche modifiée par l'implantation plasma a également été réalisée au travers de caractérisations électriques mesurant la capacitance en fonction de la tension appliquée aux bornes d'un empilement : Métal-Isolant-Semi-conducteur. Cette méthode est couramment utilisée dans la caractérisation de structures MOS (Métal-Oxyde-Semi-conducteur). Ces caractérisations ont également été utilisées ces dernières années dans le but d'analyser les effets de l'hydrogène dans du SiN [Miyashita & Watabe 1991] et [Hsieh & Chen 2008]. Cette technique de caractérisation a été employée durant cette thèse sur des échantillons de SiN LPCVD implantés via un plasma H<sub>2</sub>, afin de qualifier et de quantifier les effets liés aux procédés dans le matériau.

Un empilement de type MIS (Métal – Isolant – Semi-conducteur) comprenant un semi-conducteur dopé « p » a un travail de sortie  $e\phi_s$  supérieur au travail de sortie du métal  $e\phi_m$ , comme présenté par le diagramme de bande figure 10. Le travail de sortie d'un métal  $e\phi_m$  ou d'un semi-conducteur  $e\phi_s$  correspond à l'énergie nécessaire à fournir pour arracher un électron du niveau de Fermi. Le niveau d'énergie de Fermi coïncide à une valeur de probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie [Mathieu & Fanet] (fonction de Fermi) tel que :

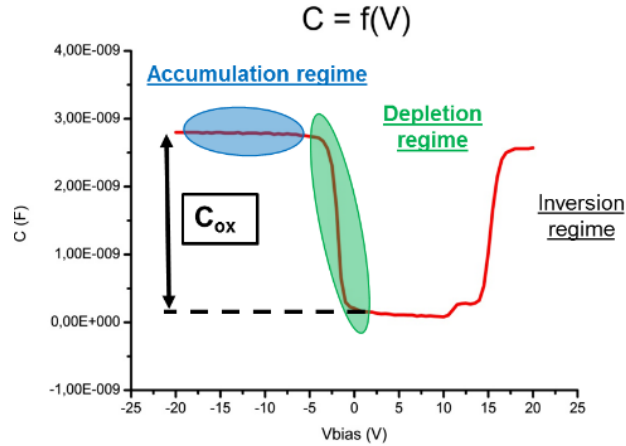
$$f(E_F) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} = 1/2$$

Au zéro absolu  $f(E)=1$  si  $E < E_F$  et  $f(E)=0$  si  $E > E_F$ , ainsi tous les niveaux énergétiques inférieurs au niveau Fermi sont occupés et tous les niveaux supérieurs sont inoccupés.



**Figure 10 : diagramme de bande d'une structure MIS comprenant un semi-conducteur dopé (p)**

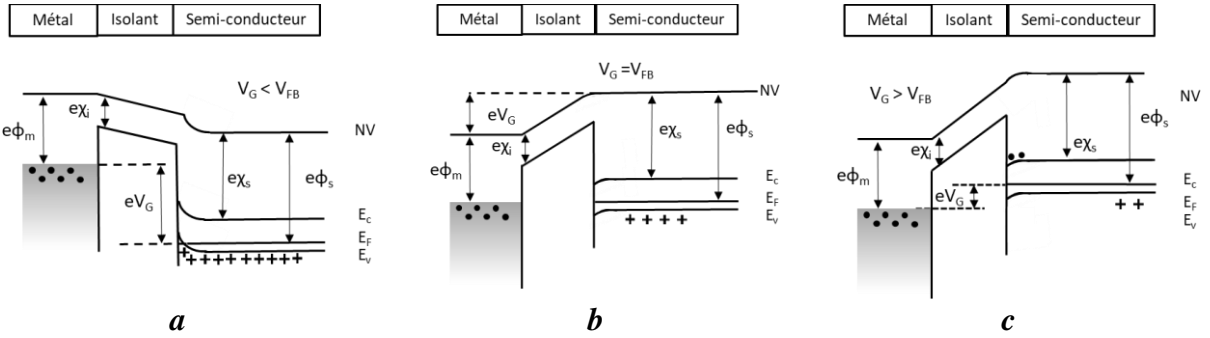
Les énergies de la bande de conduction et de valence sont respectivement représentées par  $E_c$  et  $E_v$ . Au zéro absolu les électrons occupent la bande de valence, laissant vide la bande de conduction. Les affinités électroniques du semi-conducteur et de l'isolant sont respectivement représentées par  $\chi_s$  et  $\chi_i$ .



**Figure 11 : représentation des différents régimes de bande d'une C-V**

Les méthodes d'analyses C-V et I-V utilisées durant cette étude se basent respectivement sur des mesures de capacité ou d'intensité en fonction d'une tension variable alternative appliquée aux bornes de la structure MIS. Trois régimes distincts relatifs au semi-conducteur sont mis en évidence grâce aux mesures C-V illustrées figure 11:

- Le régime d'accumulation : une tension négative  $V_G$  importante est appliquée à un semi-conducteur dopé « p ». Des charges négatives se développent dans le métal résultant d'une accumulation d'électrons dans le métal. Des charges positives s'accumulent à la surface du semi-conducteur. Induites par la diminution de la densité électronique les bandes de valence et de conduction se courbent vers le bas, présenté figure 12a. La capacité mesurée dans le régime d'accumulation correspond à la capacité totale de l'isolant notée  $C_{ox}$ .
- Le régime de bande plate : illustré figure 12b, une tension faiblement négative est appliquée aux bornes de la structure, telle que :  $eV_G = eV_{FB}$  ou  $V_{FB}$  représente la tension de bande plate. La tension de bandes plates est la tension de polarisation nécessaire à appliquer pour obtenir le régime de bandes plates.
- Le régime d'inversion : une tension positive  $V_G$  est appliquée aux bornes de notre empilement. Des charges négatives se développent dans le semi-conducteur résultant d'une accumulation d'électrons à sa surface. Le départ d'électrons à la surface du métal induit l'apparition de trous. Induites par l'augmentation de la densité électronique les bandes de valence et de conduction se courbent vers le haut illustré figure 12c.



**Figure 12 : représentation des régimes : d'accumulation (a), de bandes plates (b), et d'inversion (c) d'une structure MIS (p) dans le cas particulier où  $\phi_s > \phi_m$**

Tension de bande plate :

La tension de bande plate est mesurée par la méthode de Mott-Schottky [Cardon & Gomes 1978]. Un balayage en tension est réalisé premièrement dans le régime de bandes plates. L'inverse de la capacité au carré est tracé en fonction de la tension appliquée aux bornes de l'empilement. L'équation de Mott-Schottky se présente telle que :

$$\frac{1}{C_{mes}^2} = \frac{1}{C_{ox}^2} + \frac{2(V_{FB} - V)}{\epsilon_{sc} q N_{sub} S^2}$$

La tension de bande plate  $V_{FB}$  est déterminée à partir de la partie linéarisée de la mesure, donnant l'équation :

$$\frac{1}{C_{mes}^2} = a \times V + b$$

Pour  $\frac{1}{C_{mes}^2} = \frac{1}{C_{ox}^2}$ , la tension  $V$  est égale à  $V_{FB}$ . La tension de bande plate correspond à l'équation suivante :

$$V_{FB} = \frac{\frac{1}{C_{ox}^2} - b}{a}$$

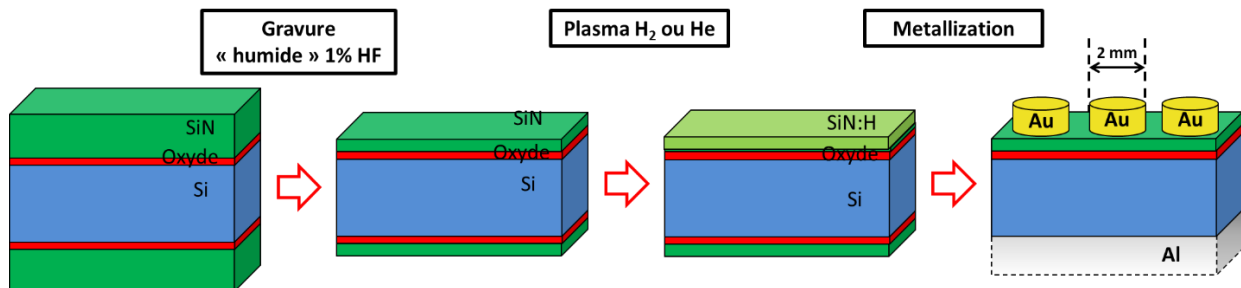
Le protocole de mesure mis en place comprend dans un premier temps, la réalisation d'une C-V dans la région de bande plate permettant de calculer  $V_{FB}$  à l'aide de la méthode de Mott-Schottky décrite précédemment. Un stress électrique est dans un second temps appliqué dans la région d'accumulation. Ce stress électrique est choisi pour chaque échantillon de façon à appliquer un champ électrique de  $1,4 \cdot 10^9 \text{V.m}^{-1}$  à la structure MIS. Des balayages en tension dans la zone de bandes plates sont ensuite effectués pour différentes durées d'attente comprises entre 5 min et 60 min. La tension de bande plate est à

nouveau calculée pour chacun des balayages effectués. La densité de charges induite par l'implantation plasma est déduite de la différence des tensions de bande plate telle que :

$$\sigma = \frac{\Delta V_{FB} \times C_{ox}}{A_{dot}}$$

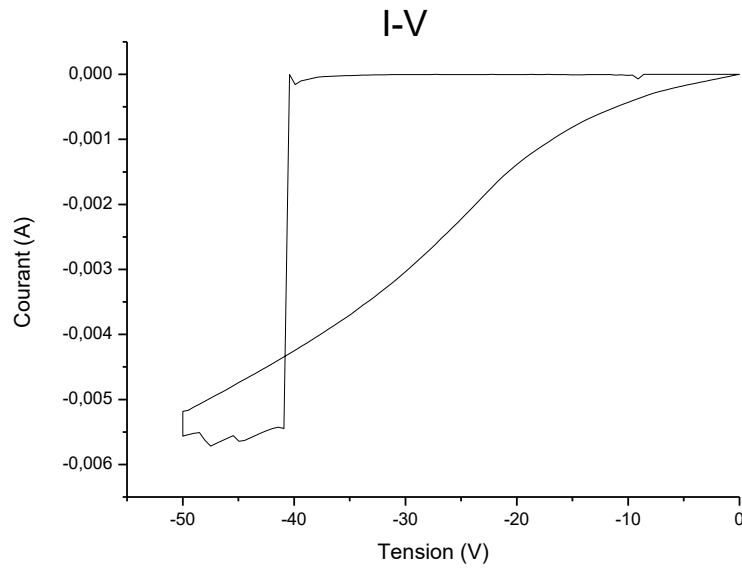
$A_{dot}$  est l'aire des armatures métalliques de la structure MIS. Dans notre cas cette aire correspond à la surface des plots d'or réalisés sur le SiN sur la face avant de l'échantillon.

Les mesures électriques nécessitent plusieurs étapes de préparations de l'échantillon présenté Figure 13. Les échantillons sont issus d'une plaque de SiN LPCVD amincie dans du HF 1% via un appareil de gravure humide monoplaque. En effet, l'épaisseur initiale de 55nm de SiN ne permet pas d'appliquer un champ électrique suffisamment grand dans le cadre de nos mesures. L'épaisseur de SiN est ainsi ramenée à environ 20 nm. L'échantillon est implanté par un plasma d'hydrogène ou d'hélium, des plots d'or d'un diamètre de 2mm sont ensuite réalisés face-avant par évaporation métallique. Le contact électrique du semi-conducteur est assuré par le retrait du SiN de la face arrière sur lequel un dépôt d'aluminium conforme est effectué.



**Figure 13 : description schématisée du protocole expérimental de préparation des échantillons**

Le stress électrique pouvant générer des défauts, des mesures I-V illustrée figure14 ont été effectuées sur les échantillons afin de mesurer leurs tensions de claquage. Les courants induits sont mesurés pour une gamme de tension dans les deux sens de variation. La tension de claquage est observée pour une variation brutale du courant induit, effectivement le courant devient plus important une fois la capacité MIS claquée.



**Figure 14 : I-V d'un échantillon implanté par un plasma d'hydrogène durant 500sec à 50Wb**

Les caractérisations électriques ont été réalisées sur un banc électrique comprenant des pointes permettant d'appliquer une différence de potentiel sur notre échantillon. Un LCR mètre HP E4980A et un Keithley 2635B ont été respectivement utilisés pour les mesures C-V et I-V (respectivement, la capacité et l'intensité sont mesurées en fonction de la tension appliquée). L'acquisition des mesures est effectuée via une interface développée sous LabVIEW. Les balayages en tension sont réalisés à une fréquence de 100 kHz.

Des profils de charges induites par le stress électrique ont également été réalisés, plusieurs échantillons sont implantés via un procédé plasma. Des retraits partiels sont effectués sur les coupons implantés pour des temps d'immersion dans du HF 0,1% différent. Des échantillons implantés de différentes épaisseurs sont obtenus, permettant de sonder la densité de charge pour les différentes épaisseurs de SiN gravées.

## 2.5. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

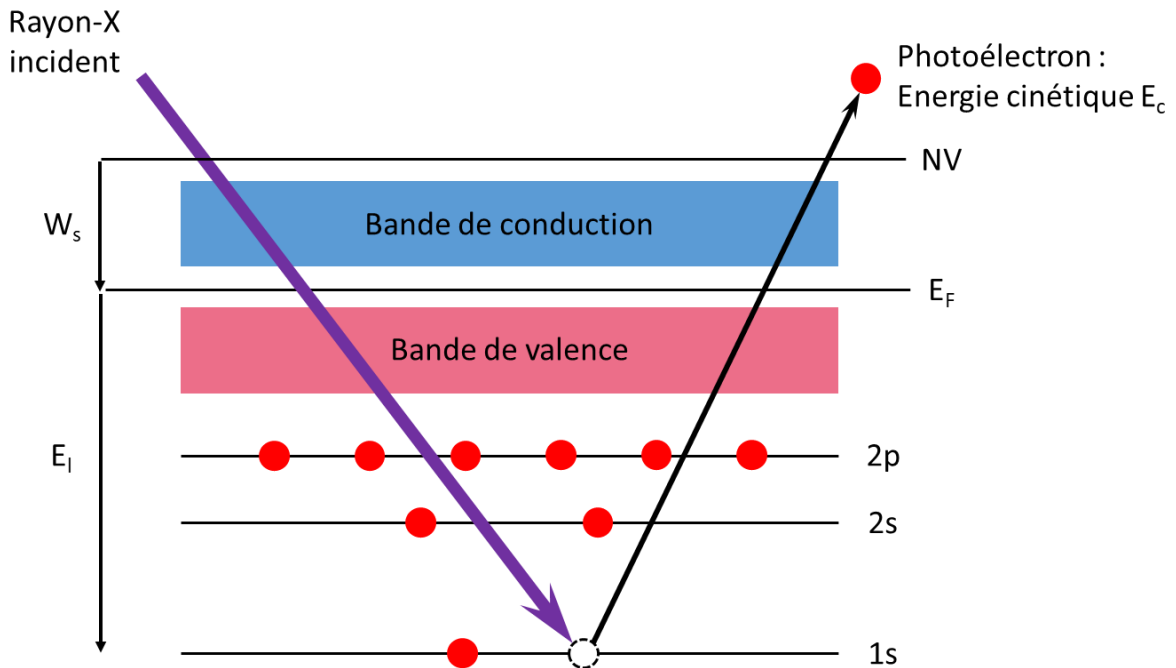
La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) également appelée ESCA pour « Electron Spectroscopy for Chemical Analysis » est une méthode de caractérisation des surfaces. Cette méthode a été mise au point par Siegbahn en Suède durant les années 60 lui valant le prix Nobel en 1981. L'XPS est une méthode non-destructive d'analyse de surface permettant de mesurer la composition chimique sur une profondeur de quelques nanomètres.

Principe :

Les mesures XPS sont basées sur l'effet photoélectrique décrit figure 15. Effectivement, si l'apport d'énergie est suffisant, les électrons de cœur sont arrachés de leur orbitale par le photon X. Ces électrons, de manière à être mesurés, doivent avoir une énergie cinétique initiale supérieure à  $\phi_s$ , la fonction de travail. Cette fonction de travail correspond à la différence de potentiel entre le niveau de Fermi de l'électron et le niveau de vide dans le spectromètre [Briggs & Seah 1983]. L'analyse des éléments sondés est réalisée au travers de l'analyse de l'énergie cinétique des électrons arrivant sur le détecteur. Cette énergie cinétique est calculée grâce à l'équation suivante :

$$E_c = h\nu - E_L - \phi_s$$

$E_L$ ,  $h\nu$ , et  $\phi_s$  représentent respectivement l'énergie de liaison de l'électron, l'énergie du photon X et le travail de sortie du spectromètre. Il est possible de réaliser une analyse chimique du matériau au travers de l'énergie de liaison, rendant compte des espèces présentes ainsi que de leur environnement.



*Figure 15 : schéma explicatif du principe de l'XPS*

Les énergies de liaison des électrons de cœur sont caractéristiques aux espèces chimiques. Ces espèces chimiques sont aisément identifiables sur un spectre XPS au travers de pics connus. En effet, des photoélectrons émis par les atomes superficiels s'échappent du matériau sans interaction avec ce dernier et donnent naissance à des pics à des énergies connues. Toute l'instrumentation de l'analyse par XPS consiste à extraire ces pics du bruit de fond des photoélectrons secondaires.

Les pics mesurés sont souvent composés de plusieurs pics. Cette décomposition en plusieurs pics est imputable à deux phénomènes :

- Un signal séparé en deux pics est généralement généré par les orbitales atomiques. Effectivement, le couplage spin-orbite ( $\vec{S} \times \vec{L}$ ) donne la possibilité à un électron d'avoir deux niveaux d'énergie en fonction de la valeur du spin de l'électron ( $\pm 1/2$ ). Le moment angulaire total est en effet, donné par la relation suivante :  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . S et L représentent respectivement le nombre quantique de spin et le nombre quantique azimutal. Le moment angulaire de l'électron peut ainsi avoir les valeurs  $J_+ = L + 1/2$  et  $J_- = L - 1/2$  en fonction de la valeur du spin de l'électron. Les électrons ont par conséquent deux énergies de liaisons différentes pour une même sous couche atomique donnant lieu à des doublets, excepté pour le nombre quantique secondaire  $l=0$ .
- L'existence de plusieurs pics pour une espèce est également imputable aux proches voisins de l'espèce dont est issu l'électron mesuré. Effectivement, plus une espèce voisine est électronégative, plus l'énergie de liaison est importante. Plusieurs pics peuvent apparaître pour autant d'espèces chimiques voisines de l'espèce mesurée.

### Quantification :

Les mesures de l'effet photoélectrique réalisées durant les analyses XPS impliquent une variation de l'aire des pics en fonction de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale. La quantification des spectres XPS nécessite également la prise en compte de la fonction de transmission du spectromètre ainsi que la sensibilité du détecteur. Scofield a établi en 1976 [Scofield 1976] pour une excitation par la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium, les rendements de photoémission des pics XPS principaux. L'équation reliant l'aire d'un pic  $A_X$  à la concentration  $n_X$  est la suivante :

$$A_X = n_X \times S_X$$

Où  $S_X$  correspond au coefficient de Scofield.

Une quantification absolue des éléments chimiques composant le matériau mesuré nécessite de connaître le flux de photons, ou le libre parcours moyen d'un électron dans un matériau la plupart du temps inconnu. Il est donc très difficile de quantifier de manière absolue les éléments à la surface d'un matériau, toutefois des quantifications relatives de tous les éléments peuvent être mesurées avec une précision de 5% au travers de l'équation suivante :

$$P_X = \frac{A_X/S_X}{\sum_i (A_i/S_i)}$$

La somme des concentrations relatives de toutes les espèces mesurées doit être égale 100%.

La profondeur sondée lors d'une analyse XPS correspond à  $3\lambda \cdot \cos\theta$ , où  $\lambda$  est le libre parcours moyen d'un photoélectron dans le matériau analysé et  $\theta$  l'angle de sortie de l'électron par rapport à la surface de



l'échantillon. L'expérimentation montre que 95% des électrons collectés proviennent de cette épaisseur [Duc 1998]. Il est également possible de mesurer le flux d'électrons en fonction de l'angle de collection des photoélectrons  $\theta$ . Ce mode appelé AR-XPS (Angle Resolved XPS) présent dans la chambre XPS utilisé durant cette thèse permet d'obtenir un profil de concentration des différentes espèces en fonction de la profondeur sondée.

### Dispositif expérimental :

Un XPS Theta 300 commercialisé par Thermo Scientific® a été utilisé. Des photoélectrons d'une énergie de 1486eV correspondant à la raie  $K\alpha$  sont produits par l'anode en aluminium de la source X. Cet équipement est relié aux réacteurs de gravure au travers d'un module de transfert permettant la réalisation de mesure quasi in-situ des échantillons après traitement plasma. En effet, les transferts sous vide des plaques de semi-conducteur sont assurés entre les différents réacteurs de gravures par un « main frame ». Les plaques de semi-conducteur sont également transférées sous vide du « main frame » vers la chambre XPS via un module dédié sous vide poussé ( $1.10^{-7}$  Torr).

## 2.6. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) est un procédé destructif d'analyse de surface. La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau ionique. Ce bombardement induit une pulvérisation accompagnée d'une ionisation des différents éléments composant le matériau analysé. Ces ions sont analysés par spectrométrie [Darque-Ceretti et al. 2014]. La majorité des espèces arrachées à la surface sont des espèces neutres. La part des espèces ionisées représente moins de 1%. Ce nombre dépend des probabilités d'ionisation des différentes espèces sondées. La zone sondée durant l'analyse est d'une centaine de  $\mu\text{m}^2$ .

Le ToF-SIMS (« Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry ») est une déclinaison du SIMS décrit précédemment. Des ions primaires sont pulsés vers la surface du matériau analysé. La phase de pulvérisation a lieu durant chaque pulse. Entre ces impulsions a lieu la phase d'extraction. Les ions secondaires sont accélérés par un potentiel électrostatique  $V$  vers un tube de longueur  $L$  durant la phase d'extraction. L'énergie cinétique des ions dans le tube est telle que :

$$|qV| = \frac{1}{2}mv^2$$

Le temps de vol des différents ions dans le tube est mesuré, permettant d'en déduire leur vitesse et par conséquent le rapport  $q/m$ . Tous les ions sont simultanément mesurés, les ions les plus légers arrivant en premier sur le détecteur.

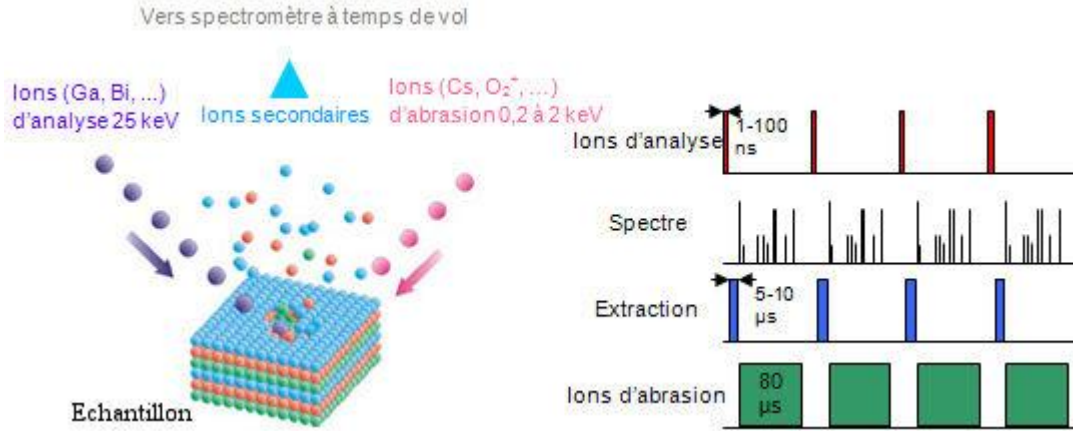


Figure 16 : schéma descriptif du ToF-SIMS

Illustré Figure 16 le ToF-SIMS utilisé durant cette thèse comporte deux faisceaux d'ions primaires différents : la première source comporte des ions  $\text{Bi}^+$  d'une énergie de l'ordre de la dizaine de keV, la deuxième source comportant des ions  $\text{O}_2^+$  ou  $\text{Cs}^+$  d'une énergie de l'ordre du keV. La source  $\text{Bi}^+$  et la source  $\text{O}_2^+/\text{Cs}^+$  permettent respectivement de générer des ions secondaires et de produire une abrasion lente permettant la quantification des espèces en fonction de la profondeur. La source  $\text{O}_2^+/\text{Cs}^+$  augmente le rendement d'ions secondaires positifs avec les ions  $\text{O}_2^+$  et des ions négatifs avec les ions  $\text{Cs}^+$ .

## 2.7. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique est une méthode de caractérisation non destructive permettant la qualification des éléments paramagnétiques. En effet, le spin d'un électron non apparié  $s = \pm 1/2$  correspond à son orientation dans un champ magnétique : parallèle et antiparallèle et donc 2 niveaux d'énergie distincts. La RPE étudie les transitions induites entre les deux niveaux énergétiques d'un électron. Un champ magnétique statique  $H_0$  levant la dégénérescence des spins est appliqué, c'est l'effet Zeeman présenté Figure 17.

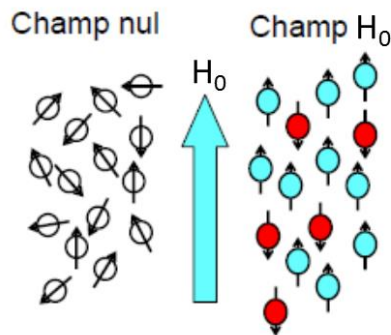
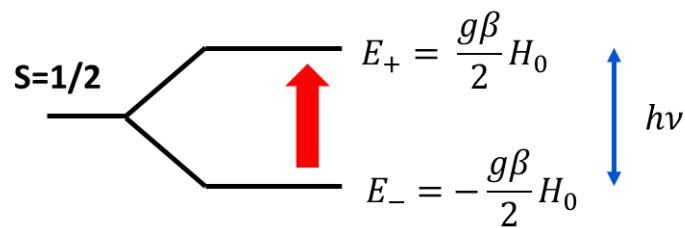


Figure 17 : illustration de l'effet Zeeman

La transition entre les niveaux de spin est effectuée en appliquant un champ radiofréquence transverse  $H_1$  au champ  $H_0$ , de fréquence  $\nu$ . Ce sont les conditions de Larmor illustrées Figure 18. La transition énergétique a lieu lorsque la condition de résonance est atteinte, pour une fréquence telle que :

$$\nu = \frac{g_e \beta}{h} B H_1$$

Où  $\beta$  représente le magnéton de Bohr,  $h$  la constante de Planck, et  $g_e$  le facteur  $g$  de l'électron libre. Le facteur  $g$  dépend de l'origine atomique du spin électronique, rendant compte de la position de la raie vis-à-vis d'un électron libre.



*Figure 18 : illustration des conditions de Larmor*

L'échantillon est placé au centre d'une cavité au niveau d'un ventre du champ magnétique  $H_1$ . La cavité est refroidie à 10 K via de l'hélium liquide afin de limiter le bruit de mesure. Des  $\mu$ -ondes produites à l'aide d'un pont  $\mu$ -ondes sont guidées jusqu'à la cavité, de manière à atteindre sa fréquence de résonance. La résonance de la cavité est obtenue pour une absorption maximum de la puissance magnétique. A fréquence fixe, l'absorption est mesurée en fonction du champ magnétique. Une détection synchrone est utilisée afin d'augmenter la sensibilité des mesures. Le champ magnétique  $H_0$  est modulé par un faible champ de modulation généralement d'une fréquence de 100 kHz. Cette méthode permet d'augmenter le rapport signal sur bruit avec pour conséquence l'obtention d'un signal correspondant à la dérivée de l'absorption.

Théoriquement, l'aire mesurée sous le pic devrait permettre de quantifier la quantité de liaisons pendantes induites par l'implantation plasma. L'équipement de RPE utilisé étant destiné à l'étude de solutions, il n'est pas adapté à nos besoins. En effet, les nombreuses mesures réalisées sur cet équipement ont montré une très mauvaise reproductibilité des mesures, par conséquent les mesures relatives à la RPE ne seront pas présentées par la suite.

---

# CHAPITRE 3: CARACTERISATION DE LA COUCHE D'UN SiN LPCVD MODIFIEE PAR UN IMPLANT D'HYDROGENE

---

1	Mesure de l'épaisseur de la couche modifiée par le plasma d'hydrogène .....	53
1.1	Mesure de la vitesse de gravure du SiN durant le plasma H <sub>2</sub> .....	53
1.2	Mesure de la vitesse de gravure séquentielle dans du HF .....	54
1.3	Mesure XRR de l'épaisseur modifiée.....	58
1.4	Analyse chimique de la surface par mesure XPS .....	60
2	Quantifications des liaisons Si-H et N-H par FTIR-MIR.....	63
2.1	Etude de l'influence de différents paramètres sur l'hydrogénation de la couche modifiée .....	63
2.1.1	Effet de la puissance bias .....	64
2.1.2	Effet du temps implantation .....	65
2.2	Profil des liaisons Si-H et N-H d'une couche modifiée .....	67
2.2.1	Protocole et résultats.....	67
2.2.2	Comparaison avec mesure ToF-SIMS et mesures cinétiques.....	69
3	Quantifications de charges métastables .....	70
3.1	Protocole de mesure de charges métastables.....	70
3.1.1	Stress électrique.....	70
3.1.2	Temps de rétention .....	72
3.2	Etude de la génération de défaut par la mesure .....	75
3.2.1	Mesure I-V .....	75
3.2.2	Effet de la durée du stress électrique.....	76
3.3	Influence de différents paramètres : puissance bias, temps d'implantation	77
3.3.1	Effet du temps d'implantation .....	78
3.3.2	Effet de la puissance bias .....	80

3.4	Conclusion sur les charges métastables.....	82
4	Conclusion.....	85

Le sujet de cette thèse porte sur la compréhension et l'optimisation des mécanismes physico-chimiques d'une méthode innovante de gravure. Cette méthode séquentielle est composée de deux étapes : une étape d'implantation réalisée via un plasma CCP d'hydrogène et une étape de retrait effectuée avec un plasma « downstream ». A l'image d'un procédé d'ALE cette méthode permet de réaliser des gravures contrôlées à l'échelle nanométrique. Un nitrure de silicium (SiN) LPCVD « Low Pressure Chemical Vapor Deposition » a été choisi pour étudier la modification du matériau par un implant d'hydrogène. Cette méthode de gravure est destinée à graver des espaceurs nitrure déposés par ALD, proche du SiN LPCVD utilisé pour nos expériences.

L'étape d'implantation à laquelle nous allons nous intéresser durant ce chapitre nécessite de modifier une couche superficielle du matériau sans le graver. L'épaisseur de cette couche modifiée par l'hydrogène est dans un premier temps étudiée en fonction de la puissance bias ainsi que du temps d'implantation. La concentration d'hydrogène introduite par le procédé ainsi que sa répartition dans le matériau est étudiée dans la partie deux. La troisième partie du chapitre présente un protocole de caractérisation électrique visant à quantifier et qualifier des charges métastables induites par le procédé.

## 1. Mesure de l'épaisseur de la couche modifiée par le plasma d'hydrogène

### 1.1. Mesure de la vitesse de gravure du SiN durant le plasma H<sub>2</sub>

Le contrôle nanométrique de la méthode de gravure étudiée nécessite que la réalisation d'implants ne grave pas le matériau. Un conditionnement de la chambre sous la forme d'un dépôt recouvrant les parois peut être nécessaire afin que le SiN ne soit pas gravé par le procédé d'implant [Cunge et al. 2005]. Le fluor présent dans les parois de la chambre est effectivement libéré par le plasma d'hydrogène, gravant le matériau implanté.

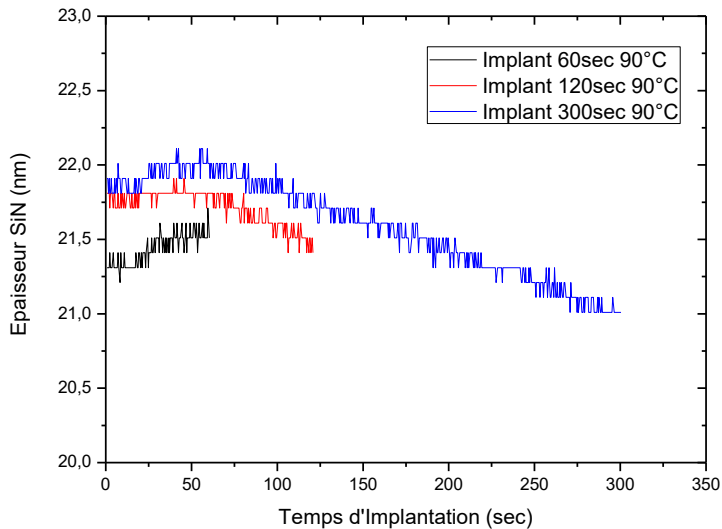
<i>Tableau 1 : paramètres des implants hydrogènes</i>	
Paramètre	Valeurs fixée
Pression	20 mTorr
Débit d'hydrogène	200 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Température	100°C
Puissance Bias	50 W
Puissance Source	0 W
Temps d'implantation	60/120/300 sec

La chambre comprenant la source ICP ayant des parois en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est préalablement recouverte d'un dépôt de SiO<sub>2</sub> via un plasma de SiCl<sub>4</sub> et O<sub>2</sub> empêchant le relargage du fluor conduisant à la gravure durant l'étape d'implantation. Un plasma de dioxygène est ensuite réalisé. Effectivement il a été montré que la quantité de fluor dans le SiO<sub>2</sub> déposé était réduite par deux après un plasma de dioxygène d'une minute [Dubois 2016]. L'utilisation séquentielle d'un implant puis d'un retrait à base de chimies fluorées dans la chambre CCP rend la passivation des parois obsolète. Par conséquent aucun conditionnement par dépôt n'est réalisé dans ce réacteur. La vérification du fait que le matériau n'est pas

gravé durant le procédé d'implantation a été réalisée à l'aide de mesures ellipsométriques cinétiques durant l'implant hydrogène sur des échantillons de SiN LPCVD.

Les implantations ont été réalisées avec les différentes valeurs de temps, de puissances bias décrites dans le tableau 1. Les analyses ellipsométriques cinétiques réalisées durant les procédés d'implantation présentées figure 1 ont montré que le SiN n'est pas gravé durant les 60 premières secondes de cette phase du procédé. A l'inverse on observe un léger gonflement du matériau de l'ordre de quelques angströms. Ce gonflement est en réalité dû à une diminution de l'indice optique du SiN implanté provoqué par une diminution de la densité, observée via des analyses XRR présentée figure 7. Passé ce délai, la surface est légèrement gravée sur une épaisseur d'environ 1 nm pour une implantation de 300 secondes. Les temps d'implantation du procédé séquentiel étant inférieurs à la minute, les effets liés à la diminution de l'indice optique et de gravure sont négligeables. Des mesures ellipsométriques spectroscopiques ont été réalisées avant et après implantation dans le réacteur ICP, confirmant les mesures réalisées dans la chambre CCP.

Des mesures équivalentes dans des conditions similaires ont été effectuées par Jérôme Dubois durant sa thèse [Dubois 2016] pour des implantations ICP. Ces mesures ont montré un changement d'indice optique similaire à celui observé pour les implantations CCP, et une gravure du matériau nulle.



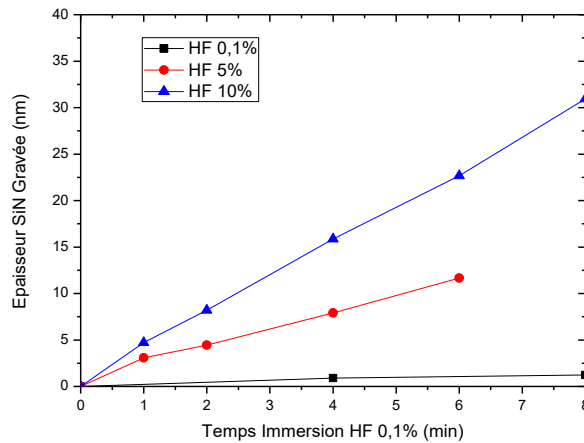
**Figure 1 : Mesures des épaisseurs par ellipsométrie du SiN LPCVD pour différents temps d'implantation**

## 1.2. Mesure de la vitesse de gravure séquentielle dans du HF

La création d'une sélectivité par un implant a été mise en évidence au travers de retraits partiels réalisés avec de l'acide fluorhydrique (HF), permettant de mesurer la vitesse de gravure en fonction de la

profondeur. L'implantation d'hydrogène dans du SiN a effectivement pour objectif d'augmenter la vitesse de gravure du matériau modifié vis-à-vis du matériau pristine lors d'un retrait au HF [Knotter & Denteneer 2001]. En effet le SiN LPCVD utilisé pour l'ensemble des expériences de ce chapitre présente un faible taux d'hydrogène d'environ 4%. La vitesse de gravure de l'acide fluorhydrique varie également en fonction de sa concentration illustrée dans les abaques présentés figure 2. Les abaques ont été effectués dans une cuve remplie d'acide fluorhydrique dans laquelle les coupons préalablement mesurés par ellipsométrie sont gravés pour des temps d'immersion différents. Trois concentrations ont été expérimentées sur un matériau pristine : 0,1%, 5%, et 10%. Les épaisseurs des échantillons ont été à nouveau mesurées par ellipsométrie, permettant d'obtenir l'épaisseur de SiN gravée en fonction du temps d'immersion.

Une concentration de HF 0,1% a été choisie pour la gravure séquentielle du matériau modifié afin d'avoir la meilleur sélectivité entre matériau pristine et matériau implanté, mettant en avant l'hydrogénation induite par le plasma H<sub>2</sub>.

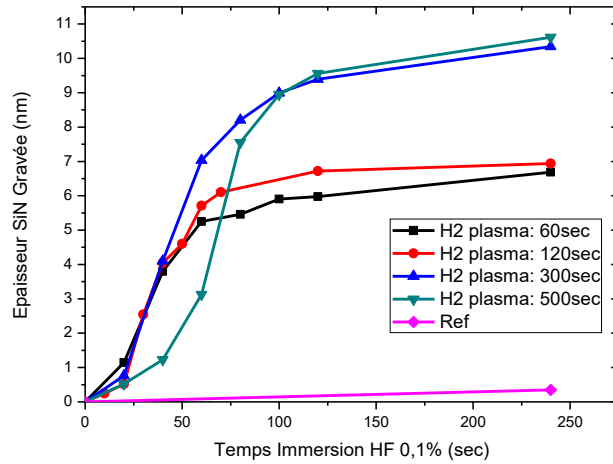


**Figure 2 : Abaque de la vitesse de gravure du SiN LPCVD pristine immergé dans de l'acide fluorhydrique pour différentes concentrations**

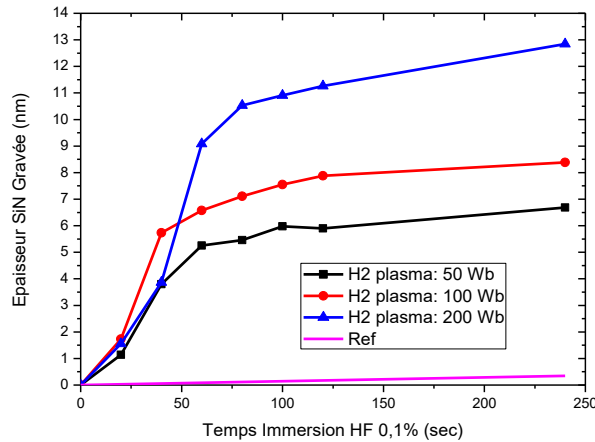
Les gravures séquentielles présentées figure 3a et 3b ont été réalisées dans la chambre RADION via le protocole suivant :

- Des implantations ont été réalisées sur plusieurs échantillons pour chaque conditions décrites tableau 1. Leurs épaisseurs sont ensuite mesurées par ellipsométrie.
- Les échantillons sont gravés dans du HF 0,1% avec des temps d'immersion différents de manière à obtenir différentes épaisseurs de SiN modifiées restantes pour chaque condition.
- Les échantillons sont mesurés par ellipsométrie de manière à obtenir l'épaisseur de SiN gravée.





(a)



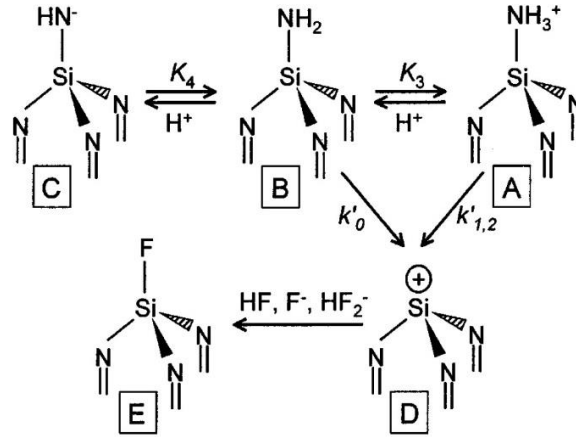
(b)

**Figure 3 : Epaisseur de SiN gravée en fonction du temps d'immersion dans du HF 0,1%, pour différents temps d'implantation à 50 Wb (a), pour différentes puissances bias pendant 60 sec (b)**

La figure 3a décrit l'épaisseur de SiN gravée en fonction du temps d'immersion dans du HF 0,1%. Les échantillons ont été implantés avec un plasma CCP H<sub>2</sub> d'une puissance bias de 50 W pour des temps d'implantation variant de 60 sec à 500 sec. La figure 3b décrit également l'épaisseur gravée en fonction du temps d'immersion, pour un temps d'implantation de 60 sec avec différentes puissances bias comprises entre 50 W et 200 W.

Le SiN implanté sous différentes conditions montre durant les premières secondes d'immersion une vitesse de gravure supérieure à celle mesurée dans l'abaque pour une chimie diluée à 0,1%. La vitesse de gravure réduit ensuite jusqu'à atteindre celle du matériau pristine après environ 60 sec d'immersion dans la solution de HF. Cette variation de la vitesse de gravure est imputable à la couche hydrogénée de SiN induite

par l'implantation. Effectivement [Knotter & Denteneer 2001] ont proposé un mécanisme réactionnel de la gravure du SiN par l'acide fluorhydrique présenté figure 4.

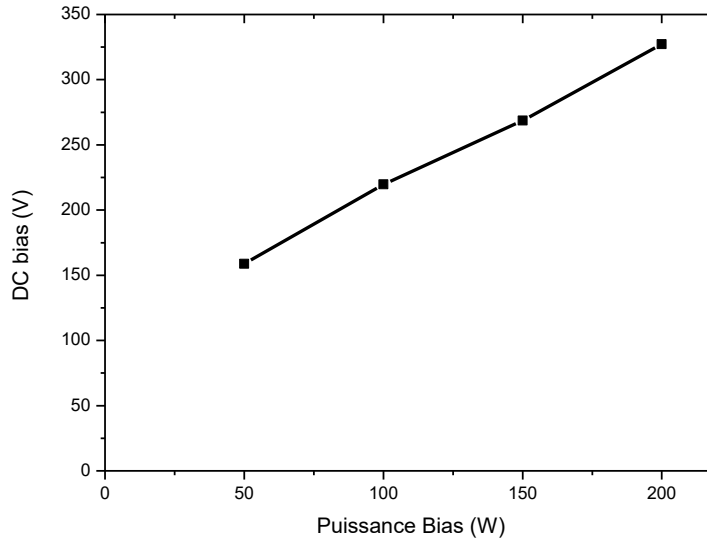


**Figure 4 : Mécanisme réactionnel de la gravure du SiN par l'acide fluorhydrique (HF) [Knotter & Denteneer 2001]**

Ce mécanisme montre l'importance de l'hydrogénation des atomes d'azote durant la gravure du SiN, permettant de remplacer le groupement chimique Si-NH<sub>2</sub> ou Si-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> par Si-F. En conclusion l'hydrogénation du SiN conduit à une augmentation de la vitesse de gravure. Les courbes présentées figure 3 permettent ainsi de déduire l'épaisseur de la couche modifiée par le procédé d'implantation. La fin de la couche modifiée coïncidant avec le retour à une vitesse de gravure proche du matériau pristine.

Les courbes présentées figure 3a montrent une augmentation de l'épaisseur modifiée en fonction du temps d'implantation (de la dose ionique). La fonction de distribution en énergie de l'hydrogène durant l'implantation du SiN implique une augmentation de la couche modifiée en fonction de la dose ionique implantée. L'épaisseur de cette couche modifiée est maximale lorsque le régime stationnaire est atteint [Martirosyan thèse].

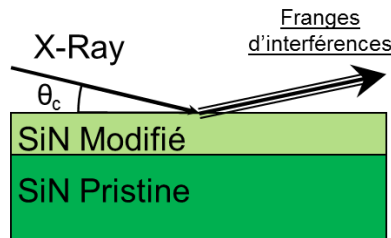
Les courbes présentées figure 3b montrent une augmentation de l'épaisseur implantée en fonction de la puissance bias. L'énergie des ions implantés augmente avec la puissance bias. Effectivement les mesures de tension d'auto-polarisation présentées figure 5 ont montré une augmentation de l'énergie ionique en fonction de la puissance bias. Cette augmentation de l'énergie ionique implique une profondeur d'implantation plus importante [Dubois 2016].



**Figure 5 : Tension d'auto-polarisation en fonction de la puissance bias d'un plasma CCP d'hydrogène réalisé dans la chambre RADION, à une pression de 20 mTorr et à une température de 100°C**

### 1.3. Mesure XRR de l'épaisseur modifiée

Des procédés identiques à ceux réalisés précédemment (présentés tableau 1) ont été effectués sur pleine plaque de SiN LPCVD, afin de mesurer la couche modifiée par l'implantation plasma à l'aide d'analyses XRR. L'interprétation des mesures a été effectuée via un modèle bicouche présenté figure 6. La couche supérieure correspond au SiN hydrogéné alors que la couche sous-jacente représente le SiN pristine.

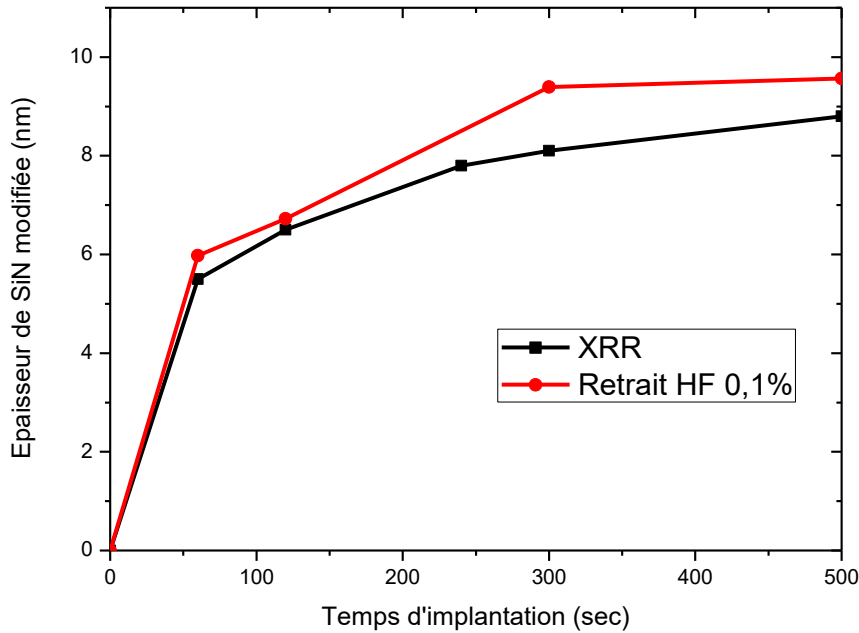


**Figure 6 : Schéma du modèle bicouche utilisé pour interpréter les analyses XRR**

Les échantillons ont été implantés pour des durées variant de 60 sec à 500 sec avec une puissance bias de 50 W. Les épaisseurs mesurées par cette méthode sont présentées figure 7, et comparées avec les mesures d'épaisseurs obtenues précédemment à partir des variations de vitesse de gravure dans du HF 0,1%. Le retour à une vitesse de gravure correspondant au matériau pristine coïncide à la fin de la couche modifiée

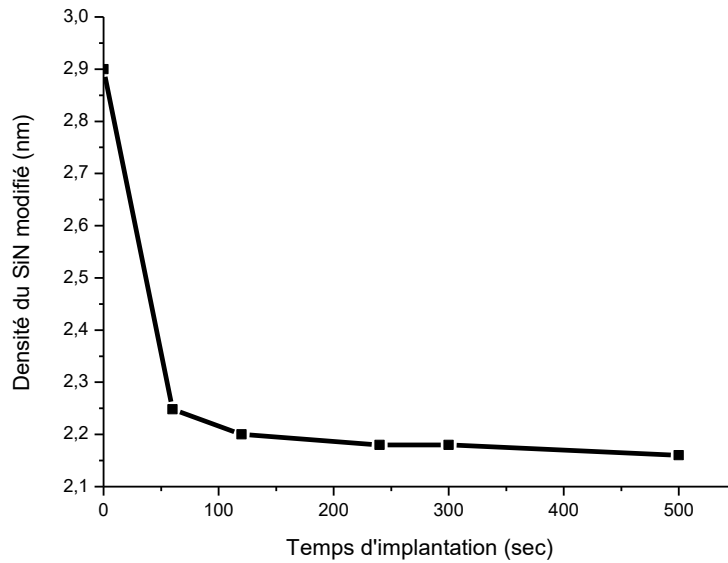
par l'implantation. Cette observation a permis de mesurer les épaisseurs des couches modifiées par le plasma H<sub>2</sub> en fonction du temps d'implantation, présentées figure 7.

Les épaisseurs modifiées mesurées avec ces deux méthodes sont proches et valident l'augmentation de l'épaisseur avec le temps d'implantation.



**Figure 7: Epaisseur de la couche modifiée mesurée à l'aide d'analyses XRR, et des variations des vitesses de gravures en fonction du temps d'implantation**

Les mesures XRR, présentées figure 8, ont également permis de mesurer la densité de la couche modifiée en fonction du temps d'implantation. Les densités du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thermique et du SiN LPCVD sont respectivement de 3,44 et de 2,9 g.cm<sup>-3</sup>. Une chute importante de la densité de la couche modifiée par le plasma est observée durant les premières secondes de l'implantation. Passé les 120 premières secondes d'implantation la densité devient stable. Cette réduction de la densité confirme que la modification de l'intensité attribuée à une augmentation de l'épaisseur par les mesures ellipsométriques correspond en réalité à une modification de l'indice optique.



**Figure 8 : Densité du SiN LPCVD modifié en fonction du temps d'implantation  $H_2$  pour une puissance bias de 50W**

L'implantation d'hydrogène n'étant pas homogène dans l'ensemble de la couche modifiée, le modèle bicouche proposé n'est pas optimal pour rendre compte de la densité. Il demeure toutefois un outil fiable pour estimer les variations de densité induites par l'implantation.

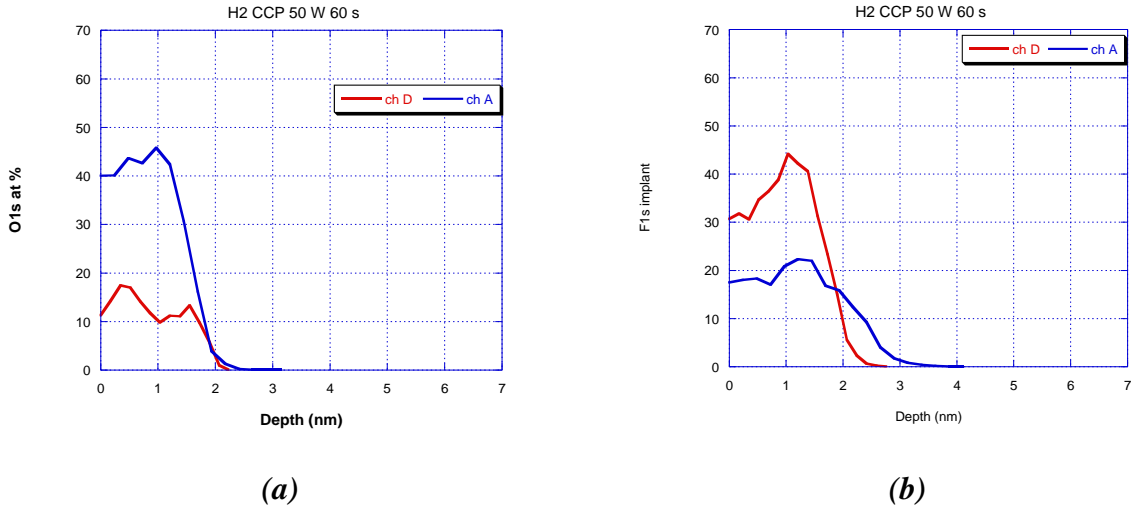
#### 1.4. Analyse chimique de la surface par mesure XPS

Des analyses XPS angulaires ont été réalisées sur des implantations réalisées dans les deux réacteurs de gravure à notre disposition chapitre 2.1 : un prototype permettant de réaliser des plasmas CCP et des procédés de type « downstream » nommé « chambre D » et un réacteur comportant une source ICP et CCP nommé « chambre A ». Les implants hydrogène ont été réalisés sur des échantillons de SiN LPCVD comportant un oxyde natif et sur des échantillons désoxydés à l'aide d'un plasma CCP d'une durée de 60 sec et d'une puissance bias de 50 W, dans chacun des réacteurs. Les quantités relatives d'oxygène et de fluor en fonction de la profondeur mesurée à partir de l'XPS sont présentées figure 9.

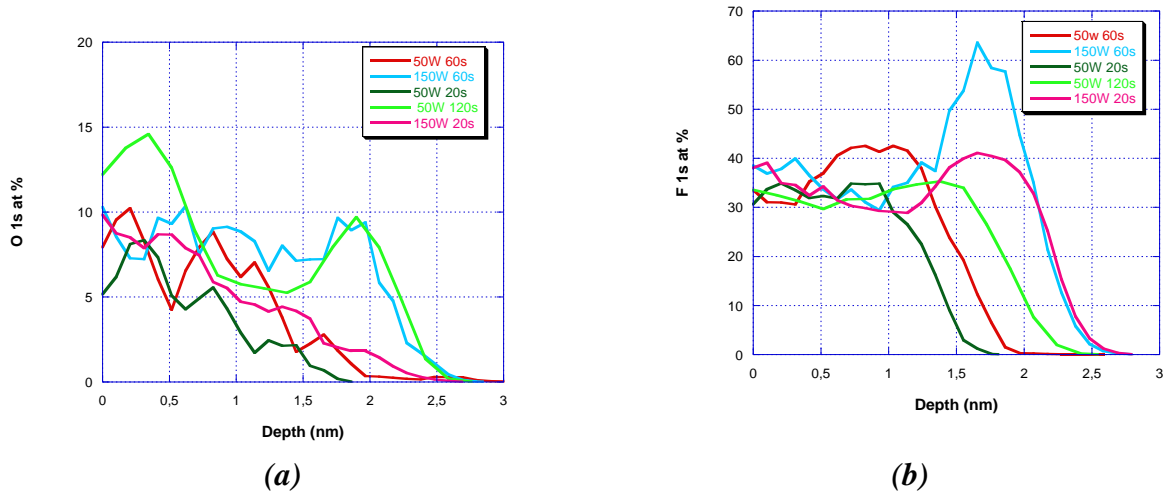
De l'oxygène est implanté à la surface du SiN en plus grande quantité dans la chambre A que dans la chambre D. En effet, avant l'implantation, un conditionnement de la chambre A doit être effectué, formant du  $SiO_2$  sur les parois du réacteur [Dubois 2016] et [Cunge et al. 2005]. Une quantité plus importante d'oxygène est ainsi implanté dans la chambre A. Une quantité non négligeable d'oxygène résiduel provenant des matériaux diélectriques et des oxydes de métaux est également implantée dans la chambre D.

Inversement, le fluor est implanté en plus grande quantité dans la chambre D. Les procédés de retrait étant effectués également dans la chambre D, ces procédés nécessitent l'utilisation de gaz fluorés. La gravure séquentielle à l'échelle nanométrique ne permettant pas de réaliser un conditionnement entre les étapes d'implantation et de retrait, aucun conditionnement n'a été effectué pour ces analyses. Le fluor est ainsi

implanté en plus grande quantité dans la chambre D que dans la chambre A. En effet, bien que le conditionnement empêche dans la chambre A la gravure du matériau par le fluor résiduel, une quantité substantielle de fluor est implantée.



**Figure 9 : Analyse XPS résolu en épaisseur d'implants hydrogène effectués dans les chambres A et D sur du SiN LPCVD : (a) de l'oxygène et (b) du fluor.**



**Figure 10 : Analyse XPS résolu en épaisseur d'implants hydrogène effectués dans la chambre D sur du SiN LPCVD pour différentes puissances bias et durées d'implantation : (a) de l'oxygène et (b) du fluor.**

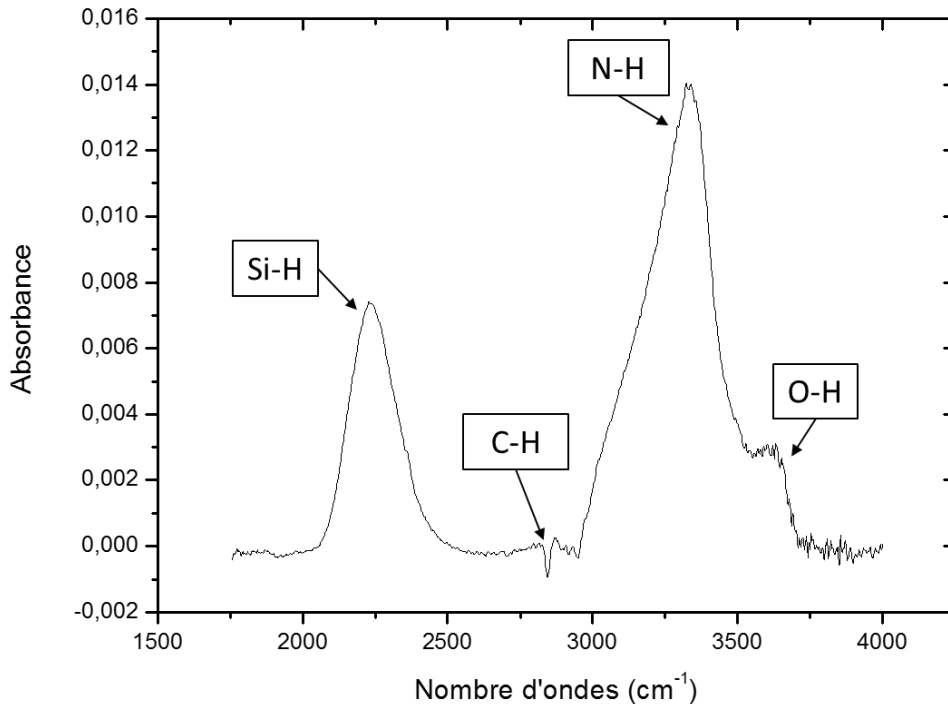
Des mesures ARXPS ont également été réalisées à la suite d'un plasma H<sub>2</sub> pour différentes puissances bias, et durée d'implantation dans la chambre D. Les quantités d'oxygène et de fluor en fonction de la profondeur sont respectivement présentées figure 10a et figure 10b. Ces mesures montrent qu'en plus de l'hydrogénation et l'implantation d'hydrogène, les plasmas de H<sub>2</sub> pur génèrent en final une couche de SiNOF estimée à 1,5-2 nm d'épaisseur en ARXPS. Cette épaisseur reste inférieure au 5-6 nm de la couche modifiée mesurée pour les mêmes conditions avec les retraits séquentiel à l'acide fluorhydrique et les mesures XRR.

## 2. Quantifications des liaisons Si-H et N-H par FTIR-MIR

### 2.1. Etude de l'influence de différents paramètres sur l'hydrogénation de la couche modifiée

Les mesures réalisées à l'aide du FTIR-MIR ont permis de quantifier les liaisons chimiques Si-H et N-H induites par l'implantation hydrogène, en suivant le protocole décrit chapitre 2. Effectivement, les aires sous les pics présentées figure 11 sont proportionnelles à la quantité de liaisons Si-H et N-H. Différents pics sont observables sur le spectre FTIR-MIR du SiN LPCVD [Valeri et al. 2003]:

- Les liaisons Si-H et N-H correspondent respectivement à un pic d'absorbance intervenant à environ  $2250\text{ cm}^{-1}$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$ .
- Deux autres pics peuvent être également observés : le premier pic se trouve à  $2850\text{ cm}^{-1}$  et le second à  $3650\text{ cm}^{-1}$  et représentent respectivement les liaisons C-H et O-H.



**Figure 11 : Spectre FTIR-MIR du SiN LPCVD**

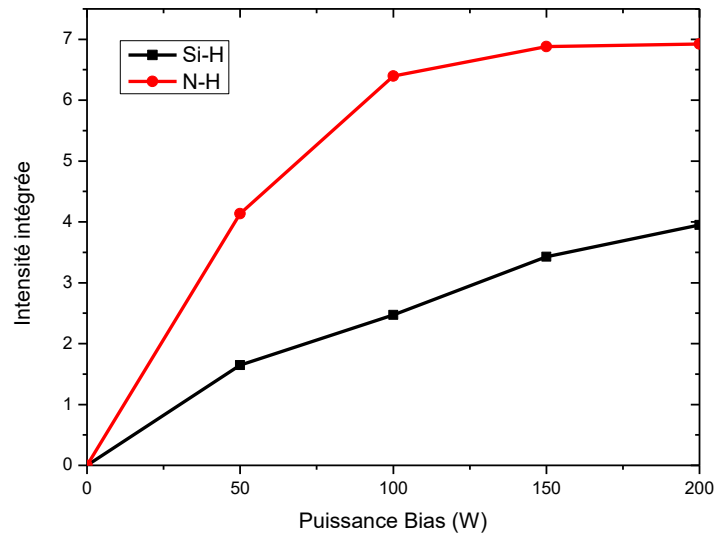
Les effets de deux paramètres sur la quantité d'hydrogène implantée dans la couche modifiée ont été étudiés : la puissance bias et le temps d'implantation. Différentes implantations dont les paramètres fixes sont exposés tableau 2 ont été réalisées sur des échantillons de SiN LPCVD.



Paramètre	Valeur fixée
Pression	20 mTorr
Débit d'hydrogène	200 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Température	100°C
Puissance Source	0 W

### 2.1.1 Effet de la puissance bias

Différents procédés CCP avec un plasma H<sub>2</sub> ont été réalisés pour différentes puissances bias comprises entre 50 W et 200 W. Les échantillons implantés ainsi que la référence ont été mesurés par spectroscopie FTIR-MIR. Le spectre en transmission obtenu avec la référence est soustrait aux spectres des échantillons implantés via le programme OPUS®. Les spectres en transmission sont ensuite convertis en spectre d'absorption, les « baseline » des différents spectres sont effectuées et enfin l'intensité intégrée des pics d'absorption des liaisons Si-H et du N-H est calculée via OPUS®. Les intensités intégrées mesurées des liaisons Si-H et N-H sont proportionnelles dans notre cas à la quantité de liaisons Si-H et N-H induites par l'implantation d'hydrogène. Les intensités intégrées des pics des liaisons Si-H et N-H en fonction de la puissance bias sont respectivement présentés figure 12.



**Figure 12: Intensités intégrées des pics des liaisons Si-H et N-H du SiN LPCVD implanté par un plasma CCP H<sub>2</sub> durant 60 sec pour différentes valeurs de la puissance bias**

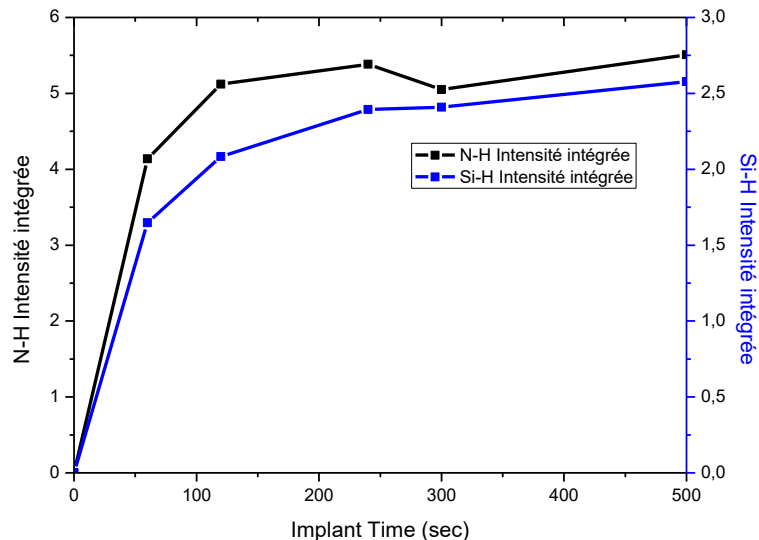
Une augmentation de l'intensité intégrée des pics correspondant aux liaisons Si-H et N-H en fonction de la puissance bias est observée figure 12. L'augmentation de l'absorbance correspond à une

augmentation de la quantité de liaisons en l'occurrence Si-H et N-H. L'augmentation de la puissance bias peut se traduire par une augmentation de l'énergie des ions  $H_x^+$  ( $H^+$ ,  $H_2^+$ , et  $H_3^+$ ) présents dans le plasma. La probabilité qu'un ion hydrogène entre dans la structure et ressorte du matériau suite à une collision réduit avec l'augmentation de l'énergie des ions hydrogènes incidents [Martirosyan thèse]. En résumé, l'augmentation de la puissance bias induit des ions  $H_x^+$  plus énergétiques, ayant moins tendance à ressortir de la structure suite à une collision avec les éléments atomiques constituant le matériau et conduisant à une augmentation de la concentration en hydrogène dans la couche modifiée.

### 2.1.2 Effet du temps implantation

De la même façon que dans la partie précédente plusieurs procédés CCP  $H_2$  ont été réalisés sur des échantillons de SiN LPCVD en respectant les conditions fixes décrites tableau 2. Les échantillons ont été implantés avec des temps de procédés variant de 60 sec à 500 sec pour une puissance bias de 50 W.

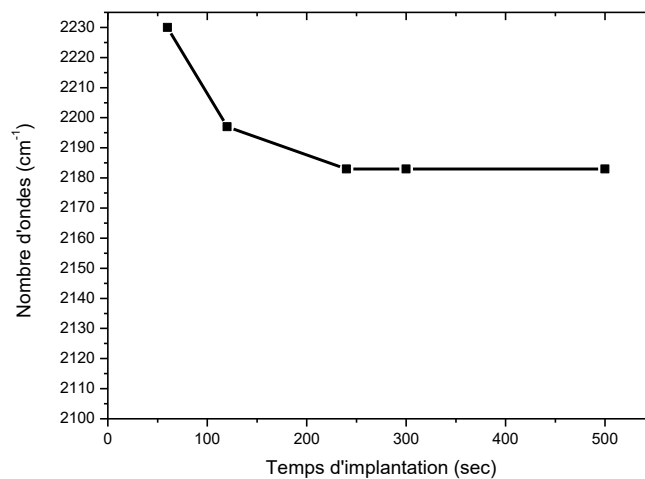
Les intensités intégrées des pics proportionnelles à la quantité de liaisons N-H et Si-H en fonction du temps d'implantation sont présentées figure 13. Une augmentation de la concentration des liaisons Si-H et N-H est observée durant les premières secondes de l'implantation CCP  $H_2$ , jusqu'à atteindre une saturation de cette accroissement vers 120 sec. La probabilité que les ions incidents  $H_n^+$  créent des molécules  $H_2$  augmente considérablement passé un certain temps d'implantation. Les molécules  $H_2$  formées suite aux collisions désorbent du matériau, limitant la quantité de liaisons Si-H et N-H induites par l'implantation hydrogène [Martirosyan thèse].



**Figure 13 : Intensités intégrées des pics des liaisons Si-H et N-H en fonction du temps d'implantation**

Des renseignements sur les proches voisins de la liaison chimique observée sont également obtenus à l'aide de la position des pics du spectre FTIR-MIR. Effectivement, le pic correspondant à la liaison Si-H

est une superposition de deux composantes gaussiennes dont les fréquences sont de  $2000\text{ cm}^{-1}$  et  $2100\text{ cm}^{-1}$ . La gaussienne à  $2100\text{ cm}^{-1}$  peut se déplacer vers des nombres d'ondes plus élevés en présence d'espèces chimiques électronégatives telles l'oxygène et l'azote, expliquant la présence de ce pic dans notre cas à  $2230\text{ cm}^{-1}$  présenté figure 14. [Hasegawa & Matuura 1987] [Li & Kanicki 1999] [Maeda & Nakamura 1985] [Hasegawa 1993] [Valeri et al. 2003]. Le décalage de ce pic vers des nombres plus petits a été observé en fonction de la durée d'implantation appliquée à l'échantillon. Ce déplacement du pic lié aux liaisons Si-H serait imputable à un appauvrissement de liaisons Si-N du matériau, corroborant les résultats portant sur les gravures à l'acide fluorhydrique réalisées dans la partie 1.2.



**Figure 14 : Déplacement du pic des liaisons Si-H en fonction du temps d'implantation**

## 2.2. Profil des liaisons Si-H et N-H d'une couche modifiée

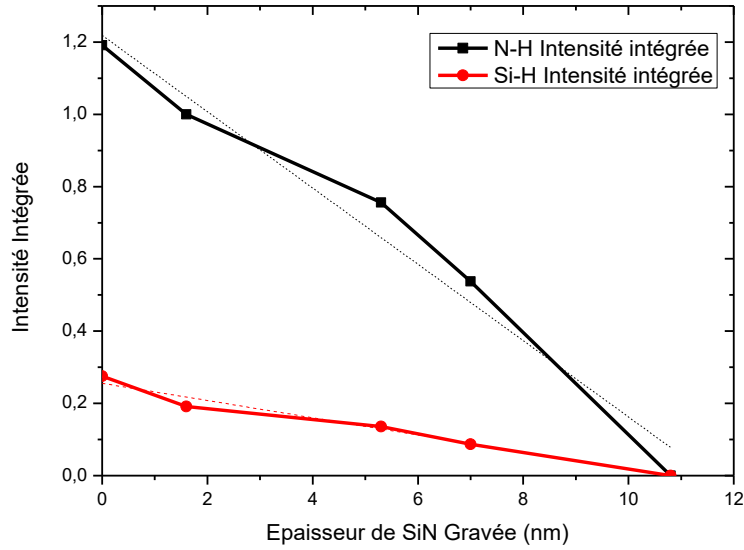
### 2.2.1 Protocole et résultats

Un protocole permettant de réaliser un profil des liaisons Si-H et N-H a été mis au point. Une dizaine d'échantillons de SiN LPCVD ont été implantés dans les mêmes conditions présentées tableau 3.

Paramètre	Valeur fixée
Pression	20 mTorr
Débit d'hydrogène	200 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Température	100°C
Puissance Source	0 W
Puissance Bias	50 W
Temps d'implantation	300 sec

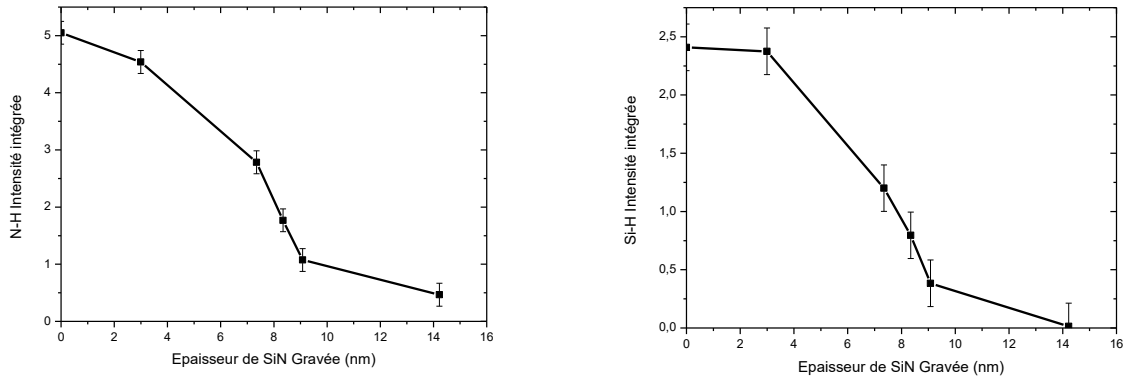
Les épaisseurs de SiN des échantillons ont été mesurées par ellipsométrie, des retraits partiels ont ensuite été effectués avec du HF 0,1% de façon à obtenir des épaisseurs de SiN restant différentes pour chaque échantillon. En parallèle des échantillons pristines ont été gravés avec du HF 1% de manière à ce que chaque échantillon implanté ait une référence de même épaisseur, comme expliqué dans la partie 2.3 du chapitre 2. Les mesures FTIR-MIR sont réalisées avec un échantillon référence devant être de même épaisseur que l'échantillon implanté afin de mesurer seulement l'hydrogène introduit par l'implantation plasma.

Les échantillons réalisés dans des fours de dépôts ont la particularité d'avoir les mêmes empilements sur les deux faces, posant problème vis-à-vis des faces arrières. Les échantillons implantés et pristines étant respectivement gravés à l'aide d'une immersion HF 0,1%, et 1%, les faces arrières sont également gravées. Les faces arrières des échantillons implantés sont très peu gravées par le HF 0,1%, alors que les faces arrières des échantillons pristines sont gravées de la même façon que la face avant par le HF 1%. Ce problème a été résolu de la manière suivante : les épaisseurs des faces arrières de tous les échantillons ont été mesurées. L'apport en hydrogène du SiN pristine a été mesuré en fonction de l'épaisseur, avec pour référence un échantillon pristine plus fin de 11 nm. La courbe est présentée figure 15. Ces courbes ont permis de normaliser l'apport en hydrogène de la face arrière de nos échantillons implantés, permettant de soustraire l'excédent d'hydrogène mesuré induit par la face arrière.



**Figure 15 : Intensité intégrée des liaisons Si-H et N-H en fonction de l'épaisseur de SiN gravée**

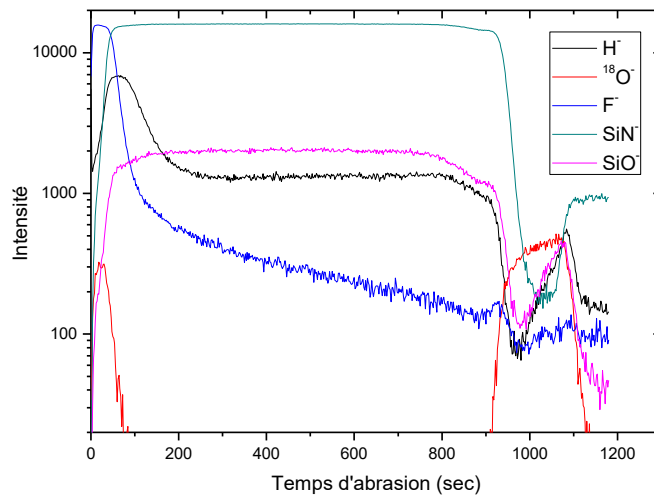
Les échantillons sont ensuite mesurés au FTIR-MIR et l'intensité absorbée est mesurée en fonction de l'épaisseur de SiN gravée en face avant comme illustré figure 16. Les profils des liaisons Si-H et N-H montrent une réduction de l'intensité intégrée avec l'épaisseur de SiN gravée jusqu'à atteindre environ 9 nm de SiN gravé. On peut donc conclure que l'implantation d'hydrogène dans les conditions appliquées pour ce profil n'excède pas une épaisseur de 9 nm.



**(a) (b)**  
**Figure 16 : Intensité intégrée des liaisons Si-H et N-H en fonction de l'épaisseur de SiN gravée**

### 2.2.2 Comparaison avec mesure ToF-SIMS et mesures cinétiques

Une mesure ToF-SIMS a été réalisée sur un échantillon implanté dans les mêmes conditions que celles exposées dans le tableau 3, afin de vérifier le profil réalisé avec le FTIR-MIR. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un flux abrasif ionique de Cs<sup>-</sup> d'une énergie de 500 eV et un flux ionique d'analyse Bi<sup>+</sup> d'une énergie de 15 keV. Les résultats de cette analyse présentée figure 17 montrent la présence d'oxygène et de fluor sur une couche superficielle, respectivement au travers des ions <sup>18</sup>O<sup>-</sup> et F<sup>-</sup>, confirmant les analyses XPS. La couche de 55 nm de SiN repérée par les ions SiN<sup>-</sup> est complètement abrasée pour une durée de 872 sec. La couche hydrogénée repérée à l'aide des ions H<sup>-</sup> est abrasée en 140 sec. En considérant la vitesse d'abrasion constante dans l'ensemble de la couche de SiN on peut déduire l'épaisseur de la couche hydrogénée de la manière suivante :  $e_{SiN:H} \approx \frac{55 \times 140}{872} = 8,83$  nm. La mesure réalisée avec le ToF-SIMS confirme le profil effectué avec le FTIR-MIR dans les mêmes conditions d'implantation.

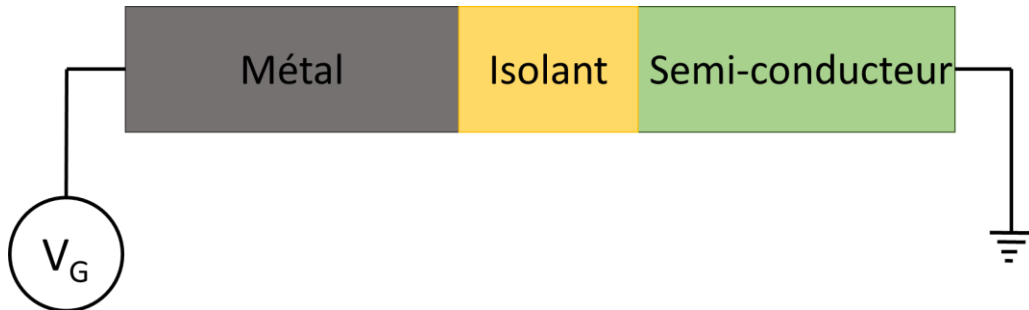


**Figure 17 : Analyses ToF-SIMS d'un échantillon LPCVD implanté par un plasma CCP H<sub>2</sub>**

Les profils de l'implant respectant les conditions du tableau 3 réalisés au travers du FTIR-MIR et du ToF-SIMS présentent également la même épaisseur implantée d'environ 9 nm que les mesures de vitesse de gravure présentées partie 1.2.

### 3. Quantifications de charges métastables

Les mesures réalisées au travers de caractérisations électriques vont être présentées dans cette partie. Effectivement, cette méthode de caractérisation permet de mesurer les défauts induits par l'implantation plasma sur l'empilement SiN LPCVD et SiO<sub>2</sub>. Cet empilement est préalablement gravé et métallisé comme décrit dans le chapitre 2 partie 2.4 de façon à former une structure MIS (Métal-Isolant-Semi-conducteur). Un potentiel est appliqué aux bornes de cette structure comme illustré figure 18. Le protocole de mesure va être dans un premier temps expliqué, puis la génération de défauts induites par le protocole de caractérisation électrique sera ensuite discutée. Les effets de différents paramètres d'implantation vont être mesurés au travers de cette méthode de caractérisation : puissance bias, temps d'implantation. Une étude sur les charges métastables mesurées au travers de ce protocole nous permettra de conclure quant à la nature de ces charges.



*Figure 18 : Schéma du dispositif électrique appliqué à une structure MIS*

#### 3.1. Protocole de mesure de charges métastables

Les différentes étapes composant le protocole de mesure utilisé lors des caractérisations électriques sont discutées dans cette partie.

##### 3.1.1 Stress électrique

Une C-V illustrée figure 19 d'un échantillon préalablement gravé et métallisé est réalisée dans la zone de déplétion. Le silicium étant dopé « p », la tension de bandes plates de la structure MIS avant le stress électrique est effectivement légèrement négative. La tension de bandes plates  $V_{FBi}$  est déduite de ce premier balayage en tension au travers de la méthode Mott-Schottky décrite chapitre 2 partie 2.4. La valeur de la tension de bandes plates peut être calculée de manière théorique à l'aide de l'équation suivante :

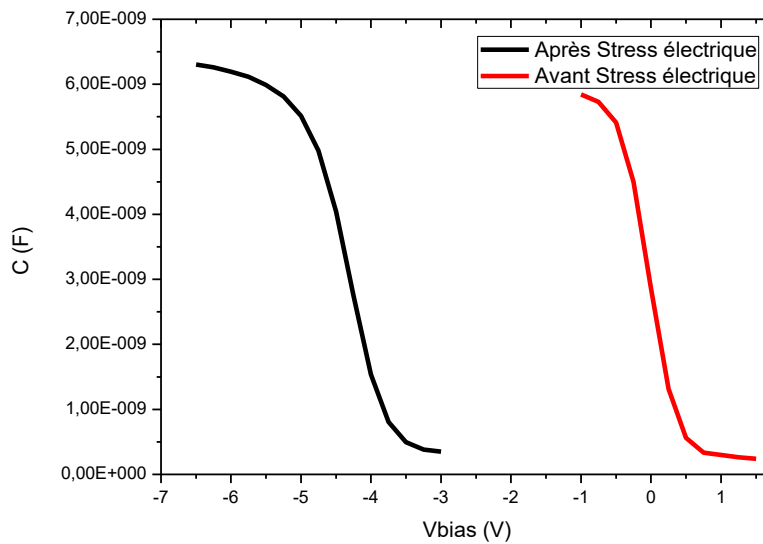
$$V_{FBThéorique} = e(\phi_m - \phi_s) - e Q_0 / C_{0x}$$

$e\phi_m$  et  $e\phi_s$  représentent respectivement les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur,  $Q_0$  correspond à la densité de piège à l'interface entre le semi-conducteur et la couche de diélectrique. Les

travaux de sortie de l'or et du silicium dopé « p » sont de :  $e\phi_{Au} = 4,8 \text{ eV}$ , et  $e\phi_{Si} = 4,96 \text{ eV}$ , alors que la densité de piège à l'interface est estimée telle que :  $Q_0/e = 5.10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$ . La capacité surfacique  $C_{ox}$  de notre structure étant de :  $C_{ox} = 1,65.10^{-7} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , la valeur théorique de la tension de bandes plates est de :  $V_{FB\text{-Théorique}} \approx -0,21 \text{ V}$ . Cette valeur est proche de la tension de bandes plates obtenue expérimentalement à l'aide de la méthode Mott-Schottky qui est :  $V_{FB\text{-Expérimentale}} = -0,16 \text{ V}$  illustrée figure 19.

Les mesures effectuées sur des échantillons implantés ont montré des valeurs de tension de bandes plates variant de :  $-0,75 \text{ V}$  à  $-2\text{V}$ . Ce décalage de  $V_{FB}$  vers des tensions négatives est dû à l'introduction de charges positives dans l'échantillon à la suite de l'étape d'implantation.

Un stress électrique négatif ( $V_G < 0$ ) est ensuite appliqué à l'échantillon. L'amplitude de la tension du stress est choisie en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. En effet une tension électrique trop importante pourrait provoquer le claquage de la couche d'oxyde de la structure MIS et une tension trop faible ne permet pas de générer des charges métastables. L'application d'une tension négative sur la grille induit un passage dans le régime d'accumulation de la surface du silicium dopé « p ». Un champ électrique se forme dans les couches de SiN et de SiO<sub>2</sub>. Les électrons migrent dans le SiN puis dans le SiO<sub>2</sub> par effet Poole-Frenkel [Sze 1967] [Chan et al. 1991] [Harrel & Frey 1999] formant des trous « h<sup>+</sup> » dans le SiN. Une partie des électrons sont piégés à l'interface entre le SiN LPCVD et le SiO<sub>2</sub>, une autre partie migre jusqu'au silicium [Frohman-Bentchkowsky et al. 1969] [Young et al. 1988]. La formation de trous dans le SiN provoque un accroissement de la zone de déplétion et donc un décalage de  $V_{FB}$  vers les tensions négatives.



**Figure 19 : Caractéristique capacité-tension dans la zone de déplétion avant et après l'application d'un stress électrique d'une structure MIS comportant du SiN LPCVD pristine**



### 3.1.2 Temps de rétention

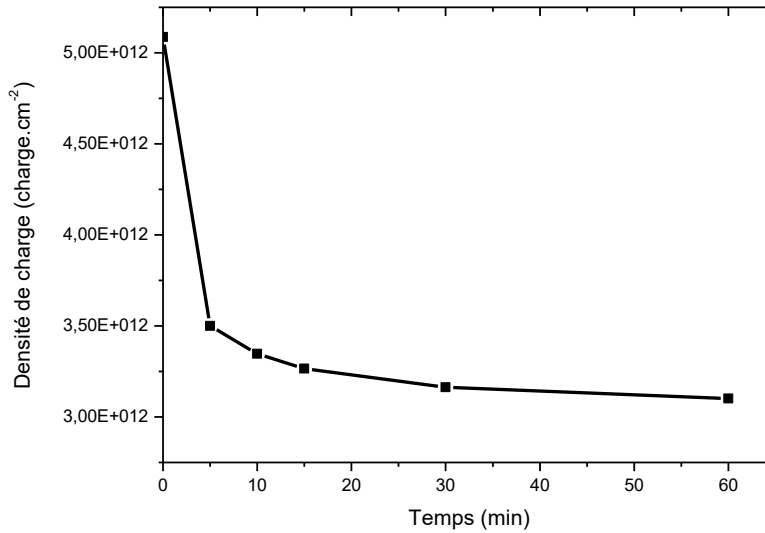
Après l'étape de stress électrique, des caractérisations C(V) sont à nouveau réalisées dans la zone de déplétion de notre échantillon à intervalle de temps régulier. Les tensions de bandes plates  $V_{FB}$  sont calculées à l'aide de la méthode Mott-Schottky pour chacune des caractérisations réalisées. L'application du stress électrique à l'aide d'une tension négative provoque un décalage de la tension de bandes plates vers les tensions négatives présenté figure 19. Seule l'accumulation d'électrons dans le métal de la capacité MIS permet de former des charges quantifiables, dont le mécanisme de formation sera discuté ultérieurement partie 3.4. Ce phénomène de piégeage des charges dans le diélectrique d'une structure MIS est bien connu dans le domaine des mémoires [Vianello et al. 2011] et plus particulièrement dans le cas du SiN pour les mémoires SONOS [White et al. 2000]. En effet, la capacité d'un matériau à piéger des porteurs de charges est liée à la quantité de défauts structuraux de ce dernier. L'amplitude du décalage de la tension de bandes plates est également liée à la position des défauts dans la structure.

Les différentes caractérisations C(V) réalisées après le stress électrique ont montré une réduction avec le temps d'attente de  $\Delta V_{FB}$ , correspondant au décalage de la tension de bandes plates avant et après le stress électrique donné par :  $\Delta V_{FB} = V_{FB} - V_{FBi}$ . Le  $\Delta V_{FB}$  permet de calculer la densité de charge induite par le stress électrique au travers de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{|\Delta V_{FB}| \times C_{ox}}{A_{dot}} \text{ avec } A_{dot} \text{ la surface de la structure MIS}$$

La figure 20 présente la densité de charge extraite de l'équation précédente en fonction du temps écoulé après l'application du stress électrique. On constate que cette densité de charge diminue avec le temps. Plus précisément, durant les 5 premières minutes la densité de charge diminue fortement puis plus lentement avant de se stabiliser au-delà de 15 minutes.

Cette stabilisation de la densité de charge est due à la présence de pièges activés par le stress électrique dans la structure MIS. La suite de l'étude portera uniquement sur cet état métastable où les charges sont piégées durant une période de temps importante estimée à 40 jours.



**Figure 20 : Courbe représentant la densité de charges en fonction du temps suivant la fin de l'application d'un stress électrique d'une structure MIS comportant du SiN pristine**

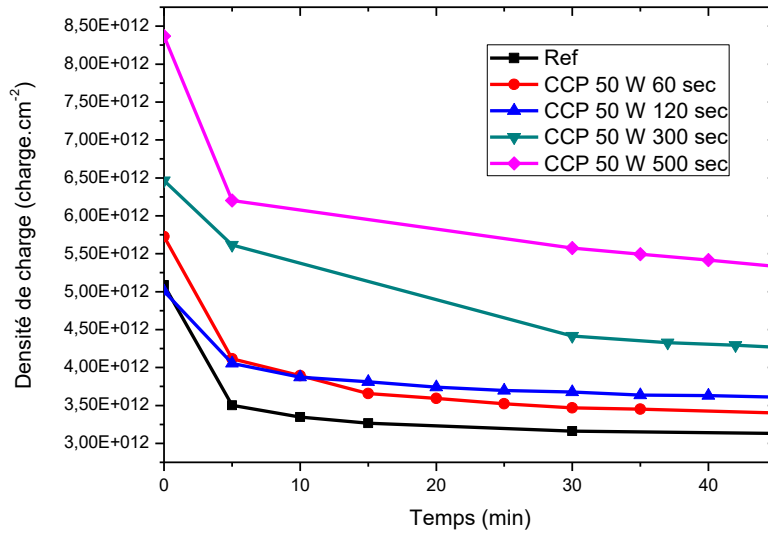
Les temps de rétention de charges ont été mesurés avec le même stress électrique pour différentes conditions d'implantations CCP décrites dans le tableau 4 sur des échantillons ayant la même épaisseur de SiN LPCVD ; les résultats sont présentés figure 21. Les figures 21 a et b représentent la densité de charge mesurée en fonction du temps d'attente pour différents temps d'implantation et différentes puissances bias, respectivement.

Une augmentation de la densité de charge au-delà d'une durée d'attente de 15 min est observée en fonction de la durée de l'implantation. Cette augmentation de la densité de charge peut être imputable à une dose d'ions hydrogène implantés croissante avec le temps d'implantation.

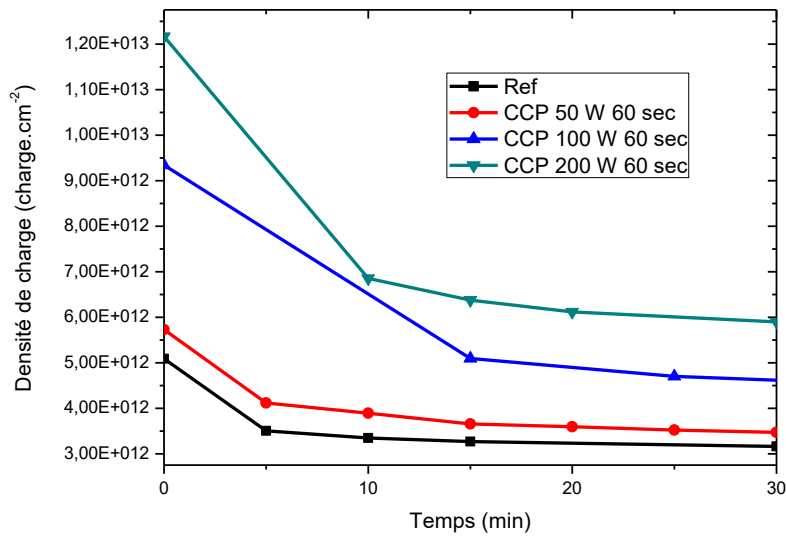
Une augmentation de la densité de charge au-delà d'une durée d'attente de 15 min est également observée avec l'augmentation de la puissance bias. Là aussi, cette augmentation de la densité de charge peut être causée par une augmentation de la quantité d'ions hydrogènes implantés. Effectivement, comme expliqué dans la partie 2.1.2, une augmentation des ions implantés par le procédé est induite par l'augmentation de la puissance bias.

Ces résultats montrent une corrélation entre les variations de la densité de charge et la quantité d'hydrogène implanté par le procédé d'implantation plasma.

<b>Tableau 4: Paramètres des implants H2 destinés aux mesures de la densité de charge en fonction du temps écoulé après la fin du stress électrique</b>	
Paramètre	Valeurs fixées
Pression	20 mTorr
Débit d'hydrogène	200 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Température	100°C
Puissance source	0 W



(a)



(b)

Figure 21 : ensité de charge en fonction du temps d'attente d'un échantillon SiN LPCVD : pour différents temps d'implantation à une puissance bias de 50 W (a) et pour différentes puissances bias avec un temps d'implantation fixé à 60 sec (b).

## 3.2. Etude de la génération de défaut par la mesure

### 3.2.1 Mesure I-V

Des défauts peuvent être générés par l'application d'un stress électrique. En effet, un stress électrique trop important peut par exemple générer des défauts permanents dans la structure allant jusqu'à entraîner le claquage de la structure MIS. Des caractérisations I-V ont été effectuées sur plusieurs échantillons implantés durant 500 sec afin de déterminer la tension de claquage pour différentes épaisseurs de SiN LPCVD. L'ensemble des stress électriques appliqués aux échantillons l'ont été pour une tension correspondant à un champ électrique de  $1,4 \cdot 10^9 \text{ V.m}^{-1}$  appliqué aux bornes de la structure MIS. Cette tension est calculée à l'aide des équations suivantes :

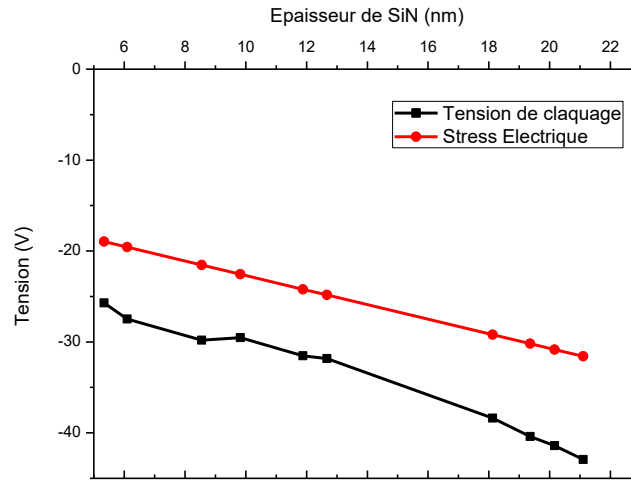
$$E = \frac{C_{isolant} V_{stress}}{\epsilon A}$$

$$C_{isolant} = \frac{C_{SiN} \times C_{SiO_2}}{C_{SiN} + C_{SiO_2}} \text{ où } C = \epsilon \frac{A}{d}$$

En considérant  $\epsilon \approx \epsilon_{SiO_2}$ , on obtient :

$$E \approx \frac{V_{stress}}{d_{SiO_2} + \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{SiN}} d_{SiN}}$$

La tension de claquage et les stress électriques appliqués sont présentés figure 22 en fonction de l'épaisseur de SiN des échantillons étudiés. Le champ électrique correspondant à l'amplitude du stress électrique est inférieur à la limite du claquage, autrement dit, la valeur absolue de la tension de claquage est supérieure à celle du stress électrique. En conclusion, les charges observées dans la couche diélectrique après un certain temps d'attente ne sont pas dues au claquage de la structure MIS.



**Figure 22 : Tension de claquage et tension du stress électrique appliquées en fonction de l'épaisseur de la couche de SiN**

### 3.2.2 Effet de la durée du stress électrique

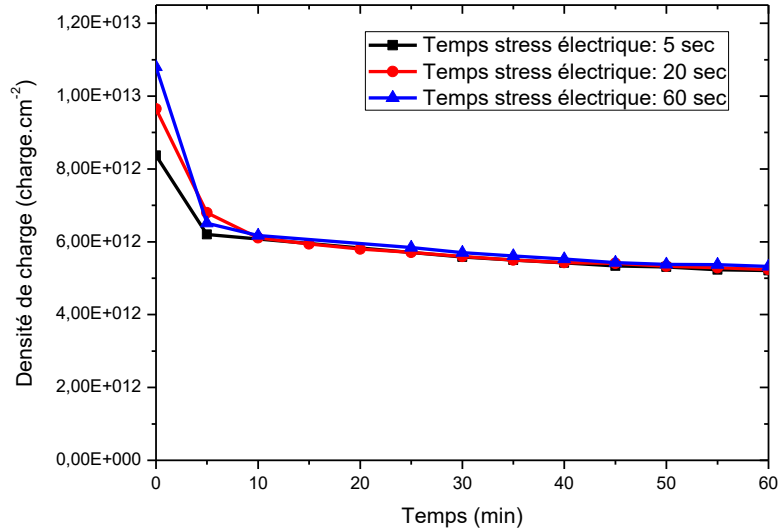
Une migration des espèces chargées dans le matériau diélectrique peut se produire sous l'effet d'un champ électrique dans le matériau, or la position des espèces chargées dans le diélectrique joue un rôle important sur la valeur de tension de bandes plates.

Un stress avec une amplitude de tension fixe a été appliqué sur un échantillon implanté dans les conditions décrites tableau 5 pour des durées de stress allant de 5 sec à 60 sec. Effectivement, étant donné que le stress électrique conduit à l'injection de charges dans le diélectrique, on s'attend à ce que l'application d'un champ électrique pour une durée variable entraîne une modification de la densité de charge mesurée dans le régime métastable.

<b>Tableau 5: Paramètres de l'implant hydrogène destiné à analyser l'influence de la durée du stress électrique</b>	
Paramètre	Valeurs fixée
Pression	20 mTorr
Débit d'hydrogène	200 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Température	100°C
Puissance source	0 W
Puissance bias	50 W
Temps d'implantation	500 sec

Les courbes de la densité de charge en fonction du temps d'attente sur un même échantillon pour différentes durées d'application du stress électrique sont présentées figure 23. On constate que la durée du stress électrique n'a pas d'effet notable sur la densité de charges dans le régime métastable, réfutant la

possibilité que les charges mesurées dans le régime métastable soient liées à un déplacement de charges dans le diélectrique.



**Figure 23 : Densité de charge en fonction de la durée d'application du stress électrique sur un échantillon de SiN implanté via un plasma H2**

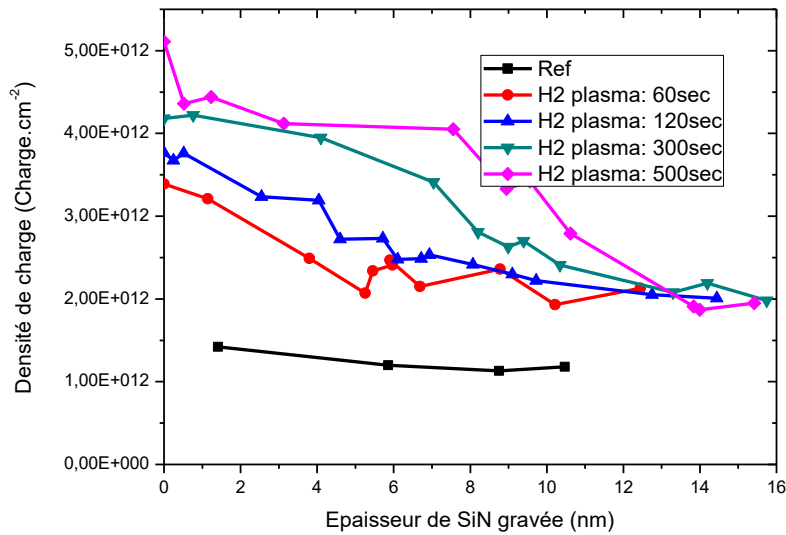
### 3.3. Influence de différents paramètres : puissance bias, temps d'implantation

Les profils de densité de charges mesurées avec le protocole précédent en fonction de l'épaisseur de SiN gravé réalisés via le protocole décrit dans la partie 2.4 du chapitre 2 vont être présentés dans la partie suivante. Ces mesures ont été réalisées pour différentes conditions d'implantation présentées tableau 6.

<b>Tableau 6 : Paramètres des implants hydrogènes destinés à l'analyse des profils de densité de charge</b>	
Paramètre	Valeurs fixées
Pression	20 mTorr
Débit d'hydrogène	200 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Température	100°C
Puissance source	0 W
Puissance source	0/100/200 W
Temps d'implantation	60/120/300/500 sec

### 3.3.1 Effet du temps d'implantation

L'effet de la durée d'implantation de l'hydrogène a été étudié au travers de profils de densité de charge en fonction de l'épaisseur de la couche de SiN gravée. Les profils de densité de charge présentés Figure 24 ont été analysés sur des échantillons implantés avec différents temps d'implantation variant de 60 sec à 500 sec avec une puissance bias de 50 W.

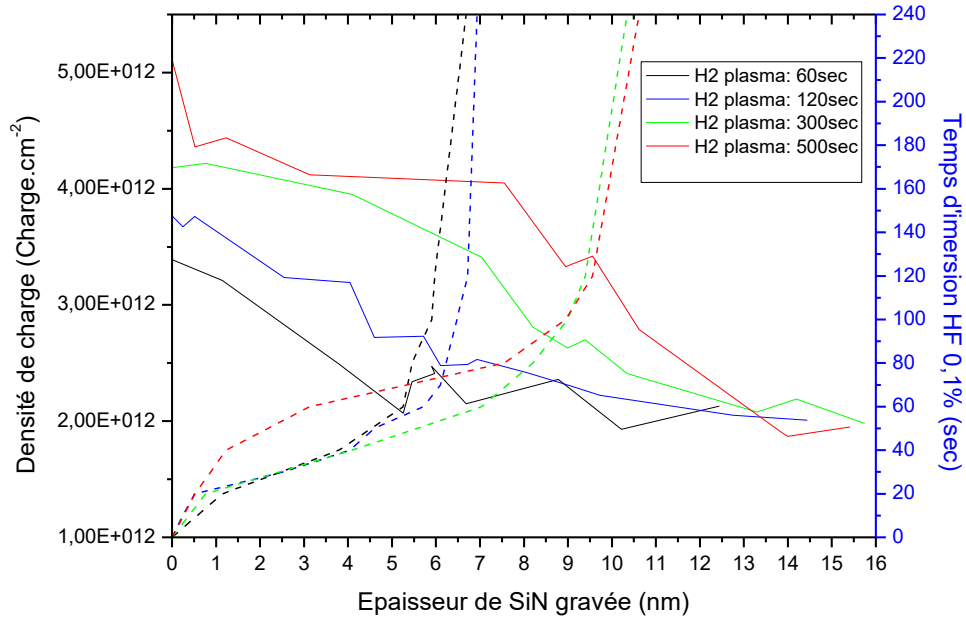


**Figure 24 : Densité de charge mesurée en fonction de l'épaisseur de SiN gravée pour différents temps d'implantation à une puissance bias de 50 W.**

Les résultats de la figure 21 montrent que la densité de charge mesurée à la surface du SiN augmente avec la durée d'implantation, puis l'écart se réduit en fonction de l'épaisseur gravée, c'est à dire au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface qui a été exposée au plasma. Passé une certaine épaisseur gravée toutes les implantations atteignent sensiblement la même densité de charge mais restent supérieure à celle observée pour l'échantillon pristine.

Les profils de la densité de charge présentent ainsi une pente décroissante en fonction de la profondeur dont l'épaisseur augmente avec le temps d'exposition au plasma.

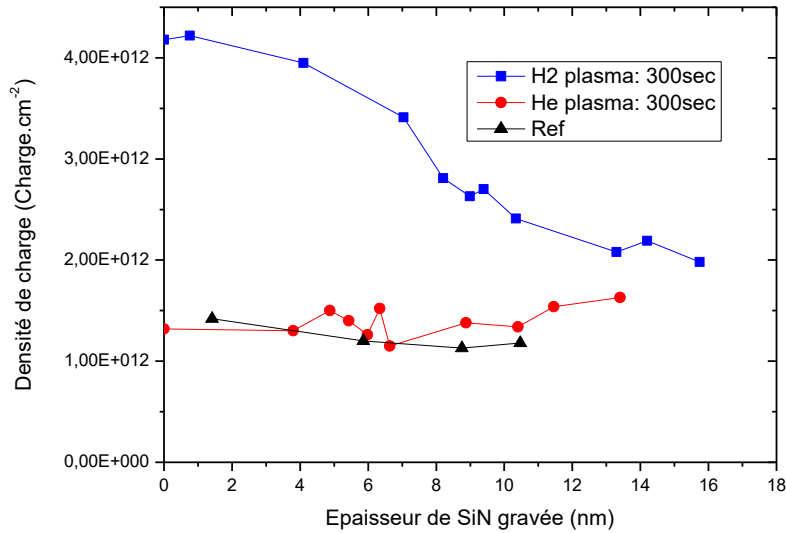
Les variations de la densité de charge en fonction de l'épaisseur gravée respectent les épaisseurs de SiN modifiées mesurées au travers des analyses présentées précédemment (XRR, FTIR-MIR). Effectivement, en comparant les mesures de densité de charge avec les mesures de vitesse de gravure séquentielle dans du HF 0,1% présentées figure 25, les épaisseurs décrites par les densités de charge correspondent à celles obtenues avec les mesures des vitesses de gravure. Une réduction de la vitesse de gravure en fonction du temps d'immersion dans du HF 0,1% et la stabilisation de la densité charge sont observées pour la même épaisseur de SiN gravée.



**Figure 25 : Comparaison entre densité de charge (ligne continue) et temps d'immersion dans du HF 0,1% (tirets) en fonction de l'épaisseur de SiN gravée pour différents temps d'implantation.**

Un profil d'une implantation hélium a été réalisé sur SiN LPCVD afin de discriminer l'influence de l'hydrogène sur la densité de charge mesurée dans un échantillon implanté par un plasma H<sub>2</sub>. L'implantation hélium a été effectuée durant 300 sec avec une puissance bias de 50 W. Le profil obtenu présenté figure 26 est comparé à celui obtenu avec une implantation hydrogène dans des conditions de temps et de puissance bias équivalentes. La densité de charge mesurée en fonction de l'épaisseur de SiN gravée après une implantation hélium est équivalente à celle du SiN pristine. La majorité des défauts induits par une implantation hélium étant des liaisons pendantes, ces observations confirment une corrélation entre l'implantation de l'hydrogène et la création de la densité de charge.





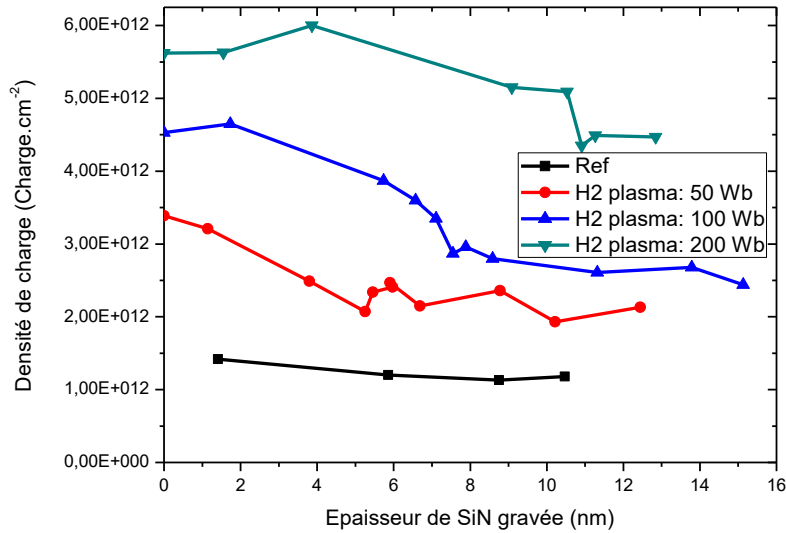
**Figure 26 : Profil de densité de charge en fonction de l'épaisseur de la couche SiN gravée pour des implantations hydrogène et hélium.**

### 3.3.2 Effet de la puissance bias

Les effets de la puissance bias sur la densité de charge ont été étudiés en implantant plusieurs échantillons avec des puissances bias différentes. Des profils de densité de charge ont été réalisés pour des implantations de 60 sec et des puissances bias de : 50 W, 100 W, et 200 W.

Les profils de densité de charge présentés figure 27 ont montré une augmentation de la densité de charge à la surface du SiN avec l'augmentation de la puissance bias. La densité de charge décroît ensuite en fonction de l'épaisseur de SiN gravée jusqu'à atteindre un niveau de densité de charge stable différent pour chaque condition d'implantation étudiée, ce niveau résiduel augmentant avec la puissance bias.

La création des charges résiduelles est imputable au rayonnement UV présent durant l'implantation plasma [Holländer & Wertheimer 1994]. Les liaisons Si-H, N-H, ou encore Si-N peuvent être rompues par ce rayonnement. En effet, des défauts paramagnétiques sont formés par le rayonnement UV [Krick et al. 1988] [Jousse & Kanicki 1989] [Kanicki et al. 1989]. Des trous sont piégés par ces défauts neutres paramagnétiques durant l'application d'un stress électrique négatif sur l'électrode métallique de la structure MIS. Le centre paramagnétique devient alors un centre diamagnétique positif. Ces charges se situant essentiellement à l'interface entre le SiN et le SiO<sub>2</sub>. Ce phénomène explique l'augmentation de la densité de charge pour les épaisseurs importantes de SiN gravé en fonction de la puissance bias.

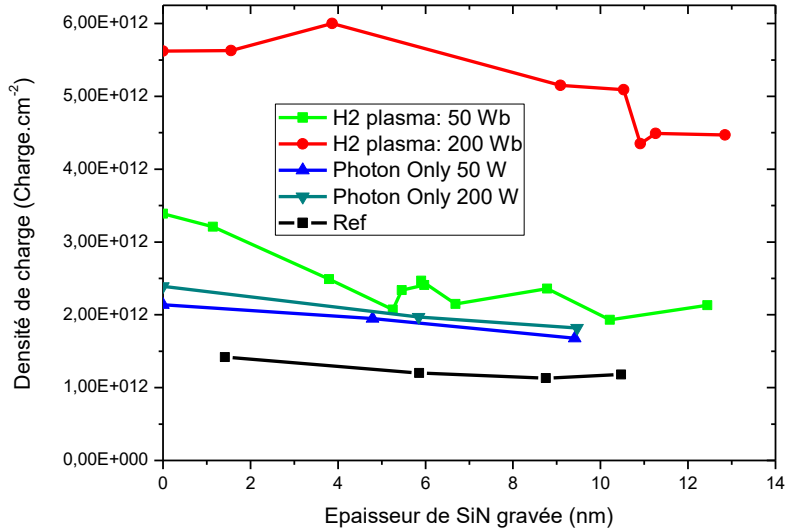


**Figure 27 : Profils de densité de charge en fonction de l'épaisseur de SiN gravée pour des échantillons implantés avec différentes puissances bias pendant 60 sec.**

Un filtre en  $MgF_2$  a été placé sur un échantillon de SiN LPCVD durant l'implantation afin de discriminer les effets des rayons UV de l'hydrogénation induite par le plasma. Le  $MgF_2$  transmet uniquement les rayons d'une longueur d'onde comprise entre 120 nm et 7000 nm. Les profils d'implantation réalisés pour différentes puissances bias sont comparés figure 28 à des profils où durant l'implantation un filtre  $MgF_2$  a été positionné sur l'échantillon.

Les profils des échantillons ayant eu un filtre  $MgF_2$  présentent des densités de charge équivalentes constantes en fonction de l'épaisseur de SiN gravé pour les deux puissances bias testées de 50W et 200W. Ce niveau de densité de charge est proche du niveau de densité de charge mesuré au-delà de 6 nm d'épaisseur de SiN gravée pour l'implantation réalisée avec une puissance bias de 50 W.

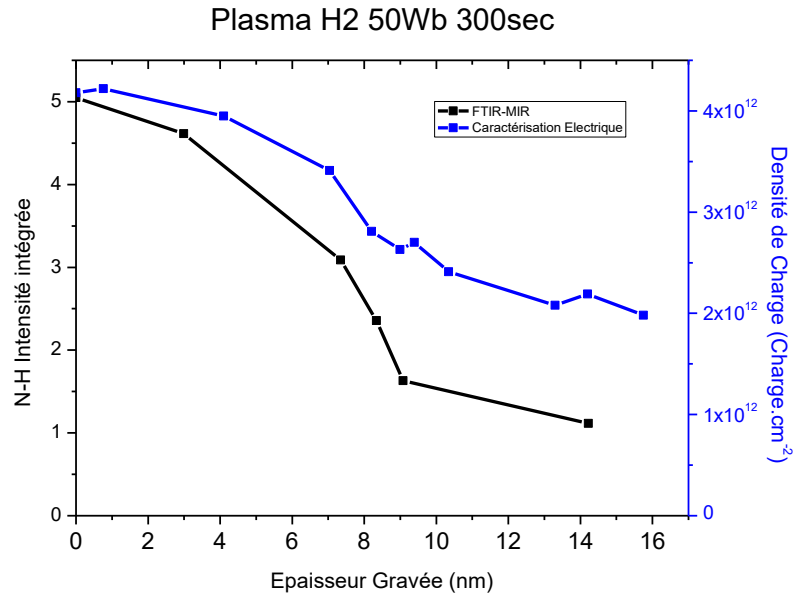
Le rayonnement UV, plus énergétique pour des valeurs de puissance bias plus importantes, expliquerait une quantité de centre paramagnétique induit dans le SiN plus importante. Le filtre ne transmettant plus les rayons d'une longueur d'onde inférieure à 120 nm, il est probable que le rayonnement plus énergétique soit filtré par le  $MgF_2$ , expliquant une densité de charge identique entre les deux échantillons à puissance bias différentes ayant été couverts par un filtre  $MgF_2$ .



**Figure 28 : Profil de densité de charge d'implantation hydrogène d'une durée de 60 sec pour différentes puissances bias avec ou sans filtre MgF<sub>2</sub>**

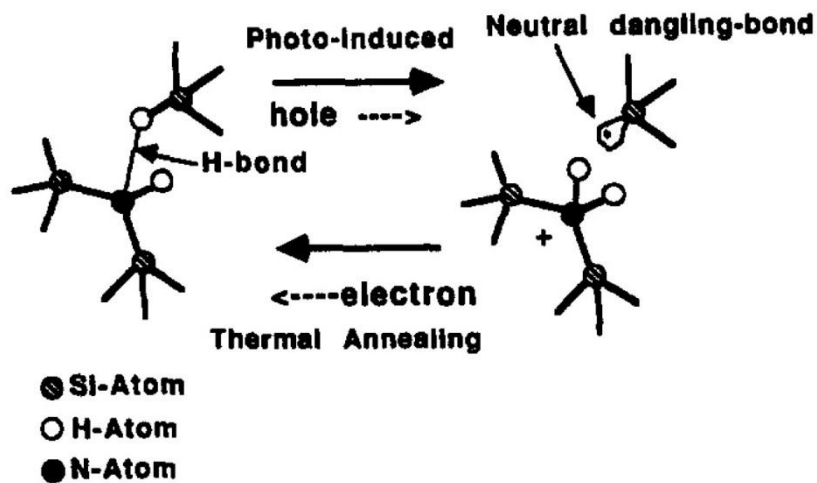
### 3.4. Conclusion sur les charges métastables

Les variations de densité de charge en fonction de l'épaisseur gravée, autrement dit en fonction de la profondeur dans la couche de SiN, obtenue avec la caractérisation électrique, sont corrélées aux variations observées avec le profil des liaisons Si-H et N-H obtenues avec les mesures FTIR-MIR comme le montre la [figure 29](#). Ces méthodes de caractérisations ont permis de réaliser des profils de l'hydrogène implanté par le plasma CCP. L'hydrogène est une espèce difficile à caractériser à cause de sa faible masse, compliquant la réalisation d'un profil d'hydrogène. En effet, la méthode de caractérisation la plus couramment utilisée dans le cadre de réalisations de profils d'hydrogène est le ToF-SiMS. Cette méthode ne permet toutefois pas de donner de renseignements sur les espèces chimiques auxquelles est lié l'hydrogène. Les profils réalisés avec le FTIR-MIR et les caractérisations électriques fournissent des renseignements précieux sur l'environnement chimique de l'hydrogène au travers des liaisons qu'il forme avec les autres espèces chimiques présentes dans le matériau étudié.



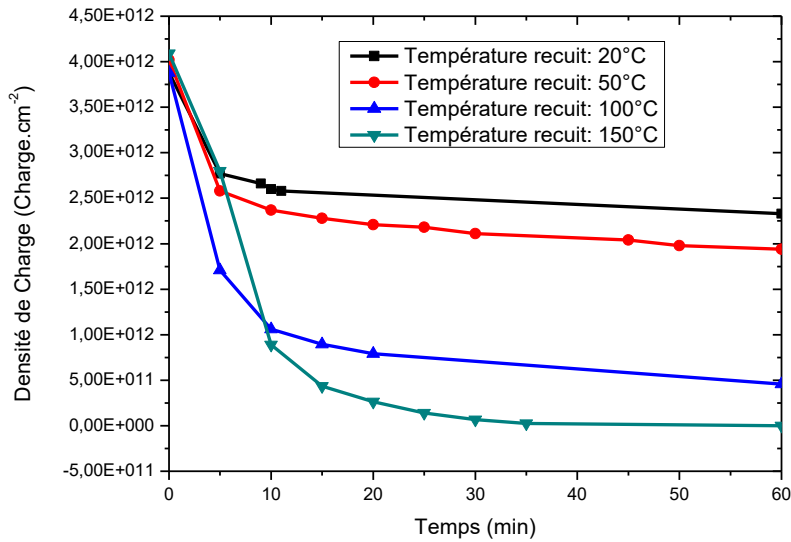
**Figure 29 : Comparaison des profils de densité de charge et de liaisons Si-H et N-H pour un implant de 60 sec d'une puissance de 50 W.**

A partir de l'effet Staebler-Wronski observé pour la première fois en 1977 [Staebler & Wronski 1977], G.Lucovsky propose en 1995 un cycle métastable présenté figure 30 [Lucovsky et al. 1995]. Ce cycle montre que l'introduction de trous dans le matériau forme avec le pont hydrogène présent entre les atomes de silicium et d'azote, un ion positif formé autour de l'azote et une liaison pendante neutre autour du silicium. La création de trous dans le cycle métastable présentée par Lucovsky est photo-induite. Dans notre cas les trous sont formés par le stress électrique puis sont piégés dans les zones les plus hydrogénées, formant ainsi des charges positives.



**Figure 30 : Cycle métastable présenté par G.Lucovsky [Lucovsky et al. 1995]**

Un recuit permet de réintroduire des électrons dans le matériau par effet thermo-ionique. Cet apport d'électrons entraîne la reformation du pont hydrogène entre le silicium et l'azote et, par conséquent, la réduction de charges positives. Des recuits ont été réalisés sur des échantillons implantés avec de l'hydrogène pendant 300 secondes et une puissance bias de 50 W. La figure 31 présente la densité de charge en fonction du temps de recuit après un stress électrique équivalent à celui appliqué pour les profils et ce pour différentes températures de recuit. La densité décroît plus rapidement avec l'augmentation de la température. A 150°C la densité de charge induite par le stress électrique devient nulle après 35 minutes de recuit, confirmant la formation de charge positive en rapport avec le cycle métastable de G.Lucovsky.



**Figure 31 : Densité de charge en fonction du temps d'un échantillon implanté avec de l'hydrogène pendant 300 sec à une puissance bias de 50 W après un stress électrique, pour différentes températures de recuits.**

## 4. Conclusion

Les analyses présentées dans ce chapitre ont permis de mesurer l'épaisseur à laquelle l'hydrogène est implanté pour différentes conditions du procédé plasma H<sub>2</sub>. Effectivement toutes les méthodes utilisées ont permis de mesurer les mêmes épaisseurs de matériau hydrogéné : les mesures de vitesse de gravure avec du HF 0,1%, les mesures XRR, le profil des liaisons Si-H et N-H, le ToF-SIMS, ainsi que les profils de densité de charge.

Une augmentation de l'épaisseur implantée a été observée avec le temps d'implantation. Cette augmentation est liée à la distribution en énergie des ions H<sub>x</sub><sup>+</sup> (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, et H<sub>3</sub><sup>+</sup>) impliquant une augmentation de la couche modifiée avec le temps d'implantation. En effet la dose des ions implantés les plus énergétiques augmente avec le temps d'implantation ce qui induit une augmentation de l'épaisseur hydrogénée. L'épaisseur modifiée se stabilise ensuite lorsque le régime stationnaire est atteint [Martirosyan thèse].

L'épaisseur de la couche modifiée augmente également avec la puissance bias. En effet, l'énergie des ions implantés augmente avec la puissance bias, impliquant une profondeur d'implantation plus importante [Dubois 2016].

Les analyses FTIR-MIR ont permis également de quantifier l'hydrogène implanté dans le matériau au travers des liaisons Si-H et N-H. Ces analyses ont montré que la quantité d'hydrogène introduit durant le procédé d'implantation augmente avec le temps d'implantation. La quantité d'hydrogène se stabilise ensuite pour des durées d'implantation importantes (120 sec pour les conditions choisies). La dose d'ions implantés est proportionnelle au temps d'implantation, expliquant cette augmentation d'hydrogène implanté avec la durée du procédé plasma. La quantité d'hydrogène implantée se stabilise ensuite lorsque le régime stationnaire d'implantation est atteint.

La quantité d'hydrogène induit par le plasma augmente également avec la puissance bias. Effectivement, il a été montré [Martirosyan thèse] que l'augmentation de l'énergie ionique induit une baisse des espèces H<sub>x</sub><sup>+</sup> ressortant du matériau suite à une collision dans le matériau, conduisant à une augmentation de l'hydrogène implanté.

Les profils de densité de charge effectués ont montré l'influence importante du rayonnement photonique sur le matériau. Des défauts paramagnétiques sont formés lors d'une exposition à des rayons UV [Kanicki et al. 1989]. Les trous sont piégés par ces défauts paramagnétiques à l'interface entre le SiN et le SiO<sub>2</sub> suite à l'application d'un stress électrique négatif. En effet, passée l'épaisseur gravée correspondant à la couche hydrogénée par l'implantation, la densité de charge de l'échantillon est nettement supérieure à celle d'un matériau pristine. Cette densité correspond à la quantité de trous piégés à l'interface par les défauts paramagnétiques.

La comparaison entre l'implantation d'hydrogène ou d'hélium a montré l'implication de l'hydrogène dans le piégeage de trous après un stress électrique. L'implantation d'hélium ne montre pas de variations de densité de charge en fonction de la profondeur. Inversement, une baisse de la densité de charge est observée de la surface de l'échantillon jusqu'à une épaisseur correspondant à l'épaisseur modifiée de SiN mesurée. Cette variation de la densité de charge est identique à celle des liaisons Si-H et N-H observées sur le profil FTIR-MIR, confirmant l'implication de l'hydrogène dans la densité de charge mesurée. Un cycle métastable proposé par G.Lucovsky [Lucovsky et al. 1995] basé sur l'effet Staebler-Wronski [Staebler & Wronski 1977], montre l'implication de l'hydrogène dans le piégeage de trous au travers de ponts

hydrogène situés entre les atomes d'azote et de silicium. L'utilisation de ce cycle métastable pour expliquer les résultats obtenus en termes de densité de charges créées a été vérifiée à l'aide de recuits à différentes températures. Effectivement, la réalisation d'un recuit permet d'introduire des électrons dans le matériau par effet thermo-ionique, induisant une baisse de la densité de charge. Une réduction de la densité de charge a été montrée durant les recuits, confirmant l'implication de ce cycle métastable dans l'évolution des densités de charges mesurées.

---

# CHAPITRE 4: ETUDE DU RETRAIT PAR PLASMA « DOWNSTREAM »

---

1. Etude du retrait sur SiN LPCVD .....	88
1.1. Etude de l'influence des différents paramètres durant le retrait par voie sèche .....	88
1.1.1 Chimie NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> .....	88
1.1.2 Temps d'activation de la gravure .....	91
1.1.3 Analyse de la surface par XPS .....	92
1.1.4 Chimie NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> .....	93
1.2. Etude de la formation des sels .....	95
1.2.1 Mécanismes de formation de sels fluorés.....	95
1.2.2 Effet de la chimie .....	95
1.2.3 Effet de la température .....	96
2. Effet de l'hydrogénation .....	98
2.1. Mélange chimique NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> .....	98
2.2. Mélange chimique NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> .....	102
3. Etude de la gravure du SiO <sub>2</sub> et du poly-Silicium.....	105
3.1. Etude de la gravure sur SiO <sub>2</sub> .....	105
3.1.1 Effet de la gravure sur du SiO <sub>2</sub> pristine .....	105
3.1.2 Effet de l'implant d'hydrogène sur SiO <sub>2</sub> .....	107
3.2. Etude de la gravure sur poly-Silicium .....	109
4. Conclusion .....	111



La deuxième étape du procédé de gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique est l'étape de retrait. Les retraits peuvent être effectués par voie « humide » correspondant à l'utilisation d'une solution de gravure ayant une sélectivité importante entre le matériau pristine et le matériau modifié. Les retraits sont également effectués par voie dite « sèche ». Effectivement le retrait peut être réalisé à l'aide d'un plasma de type « downstream » dont les particularités sont expliquées chapitre 2 partie 1.2. Les sélectivités existantes entre différents matériaux tels que le SiN LPCVD, le SiO<sub>2</sub> et le poly-silicium avec et sans modification par implantation ont été étudiées au travers de différents paramètres : la composition chimique et la température.

## 1. Etude du retrait sur SiN LPCVD

### 1.1. Etude de l'influence des différents paramètres durant le retrait par voie sèche

Les retraits par plasma emploient différents composés chimiques, essentiellement utilisés dans le cadre de la désoxydation de surface du silicium : du trifluorure d'azote (NF<sub>3</sub>) est couplé avec du gaz ammoniac (NH<sub>3</sub>) [Nishino et al. 1993]. Ce retrait d'oxyde fonctionne également en couplant du dihydrogène (H<sub>2</sub>) et du NF<sub>3</sub> [Kikuchi et al. 1994]. Les effets d'un retrait effectué avec les chimies NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> sur les matériaux pristines et implantés vont être décrits pour le SiN LPCVD.

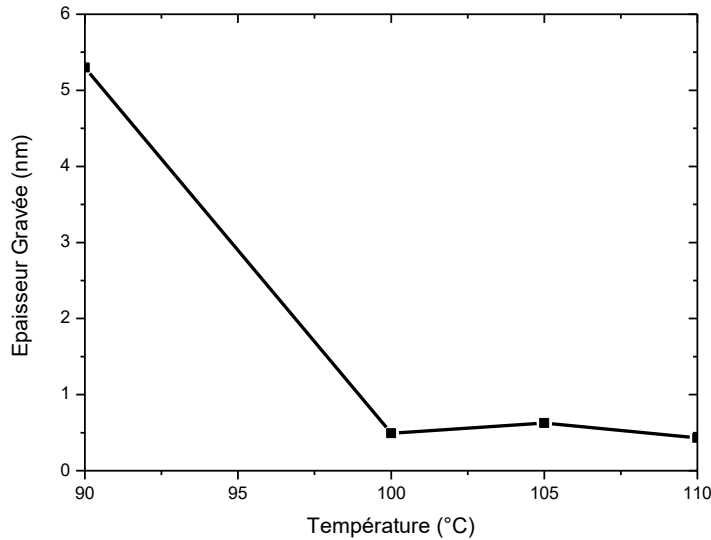
#### 1.1.1 Chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>

Des procédés de gravure utilisés pour les retraits ont été effectués sur des échantillons SiN LPCVD pristine dont les conditions sont décrites tableau 1. Les retraits ont été effectués pour une gamme en température allant de 90°C à 110°C.

<i>Tableau 1 : Paramètres des procédés de retrait appliqués au SiN LPCVD pristine</i>	
Paramètres	Valeurs fixées
Pression	2 Torr
Débit du couple : NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>	40/400 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Puissance source	250 W
Temps de retrait	120 sec

Les épaisseurs de SiN ont été mesurées via ellipsométrie spectroscopique avant et après les procédés de retrait afin d'obtenir l'épaisseur gravée pour chaque température présentée figure 3. Les échantillons sont préalablement désoxydés en effectuant un procédé « downstream » à 110°C dont les conditions sont décrites tableau 1. Effectivement, la chimie utilisée durant les retraits est bien connue dans le cadre des désoxydations [Nishino et al. 1993]. L'épaisseur de SiN restante est ensuite mesurée par ellipsométrie dans une autre chambre avec un transfert sous vide, puis retourne à l'aide du dispatcheur dans la chambre de gravure. L'épaisseur de SiN est à nouveau mesurée une fois le procédé de gravure effectué. Une diminution importante de l'épaisseur gravée avec l'augmentation de la température est observée entre 90°C et 100°C. Effectivement, l'épaisseur gravée à 90°C est de 5,2 nm, contre environ 0,5 nm à partir de 100°C. L'épaisseur constante gravée à partir de 100°C peut correspondre à l'épaisseur d'oxyde natif formé à la surface de l'échantillon durant la période de mesure et de transit entre les deux chambres. Effectivement, le SiO<sub>2</sub> est

gravé plus vite que le SiN avec les conditions choisies pour les procédés de gravure effectués [Posseme et al. 2016].



**Figure 3 : Mesure de l'épaisseur gravée à différentes températures par un retrait « downstream » sur des échantillons SiN LPCVD pristines**

L'épaisseur de SiN gravée a également été mesurée en fonction de la quantité relative de  $NF_3$  à une température de  $100^\circ C$ , avec une pression de 2 Torr, une puissance source de 250 W pendant 120 sec, avec les débits présentés tableau 2.

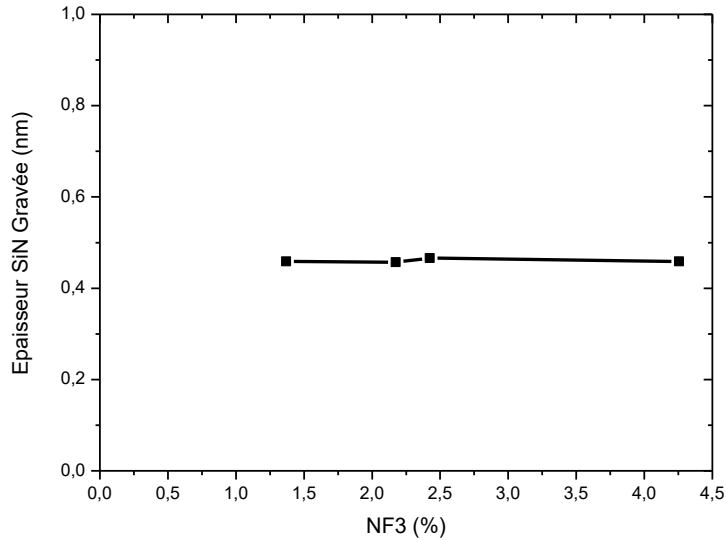
Débits de $NF_3/NH_3$ en $cm^3 \cdot min^{-1}$	Pourcentages relatifs de $NF_3$
25/400	1,37
40/400	2,17
40/210	2,42
80/400	4,26

Le pourcentage de  $NF_3$  introduit dans le réacteur est calculé à partir de l'équation suivante :

$$P_{NF_3} = \frac{D_{NF_3}}{D_{NF_3} + D_{NH_3} + D_{He}}$$

où  $P_{NH_3}$  représente le pourcentage de  $NH_3$ , et  $D_{NF_3}$ ,  $D_{NH_3}$ , et  $D_{He}$  représentent respectivement le débit du  $NF_3$ , du  $NH_3$  et de l'hélium.

L'épaisseur gravée ne varie pas en fonction du ratio de NF3 à 100°C. Effectivement, la courbe présentée figure 4 montre que l'épaisseur gravée est égale à environ 0,5 nm pour l'ensemble des ratios testés.



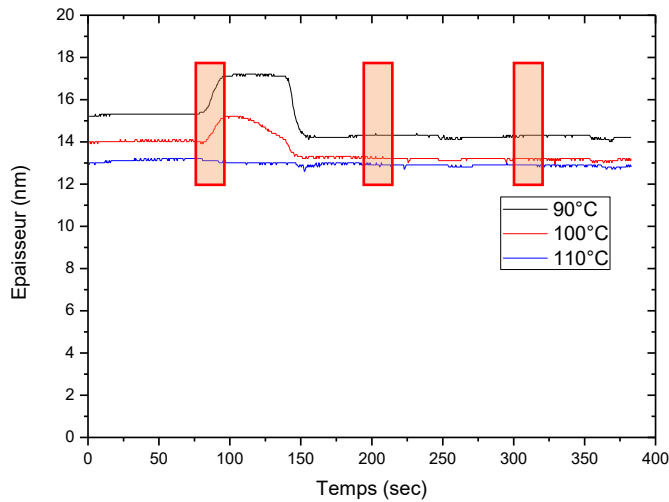
**Figure 4 : Epaisseur de SiN gravée en fonction de la quantité relative de NF3 introduit dans le réacteur durant le procédé de gravure**

Trois procédés de gravures successifs d'une durée de 20 sec ont été effectués pour 90°C, 100°C, et 110°C avec les conditions décrites tableau 3.

<b>Tableau 3 : Paramètres des cycles de gravure appliqués au SiN LPCVD pristine</b>	
Paramètres	Valeurs fixées
Pression	2 Torr
Débit du couple : NF3/NH3	40/400 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Puissance source	250 W

Des analyses ellipsométriques cinétiques présentées figure 5 ont été réalisées in-situ durant les retraits cyclés. Les mesures in-situ de ces procédés montrent également une augmentation de l'épaisseur de SiN gravée avec la température, les épaisseurs gravées étant moins importantes pour 20 sec que pour 120 sec. Ces mesures montrent également une augmentation de l'épaisseur de SiN mesurée durant le premier plasma « downstream » à 100°C et 110°C. Cette augmentation de l'épaisseur mesurée est provoquée par la formation de sels, dont la structure et les mécanismes sont décrits dans la partie 1.3. En présence de sels, le modèle ellipsométrique ne permet pas de mesurer l'épaisseur de SiN, mais rend compte de la présence de sels à la surface de l'échantillon.

Ces sels sont ensuite désorbés durant l'étape de pompage suivant le procédé « downstream ». Durant les cycles suivants, aucune gravure du SiN n'a été observée. En effet, l'oxyde natif ayant été gravé durant le premier cycle, le matériau n'est pas gravé et aucun sel n'est formé à la surface.



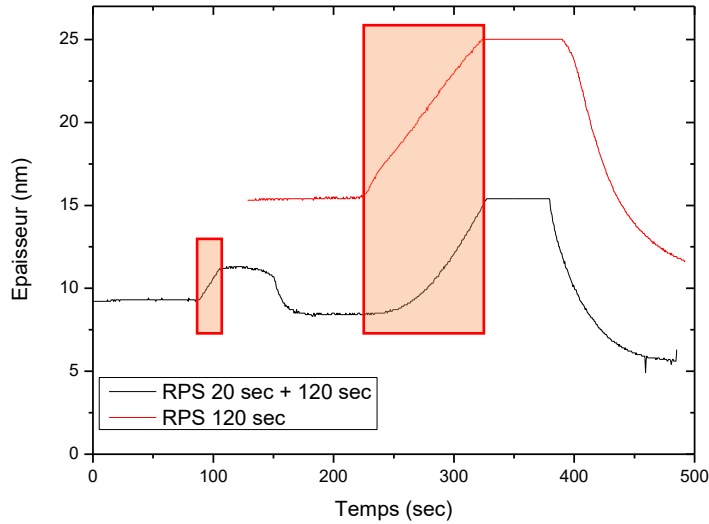
**Figure 5 : Gravures d'échantillons SiN LPCVD réalisées à partir de trois plasmas « downstream » successifs de 20 sec à 90°C, 100°C, et 110°C pour une concentration chimique de  $NF_3/NH_3$  telle que :  $40/400 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  représentés par des cadres oranges**

### 1.1.2 Temps d'activation de la gravure

Les cycles de 20 sec du procédé « downstream » ont montré que la gravure du SiN n'est intervenue que durant le premier cycle, alors que l'épaisseur gravée pendant 20 sec est inférieure à celle gravée durant 120 sec.

Deux cycles consécutifs appliquant respectivement un plasma « downstream » de 20 sec et 120 sec ont été réalisés sur du SiN LPCVD à 90°C avec les conditions décrites tableau 3. Un cycle de 120 sec a également été effectué sur du SiN LPCVD dans les mêmes conditions. Les mêmes épaisseurs gravées ont été mesurées pour les deux cycles de 120 sec : environ 3 nm pour les deux procédés. L'expérience présentée figure 6 a montré qu'un délai de la formation de sels de 20 sec apparaît durant le plasma « downstream » lorsqu'un cycle de gravure a préalablement été réalisé.

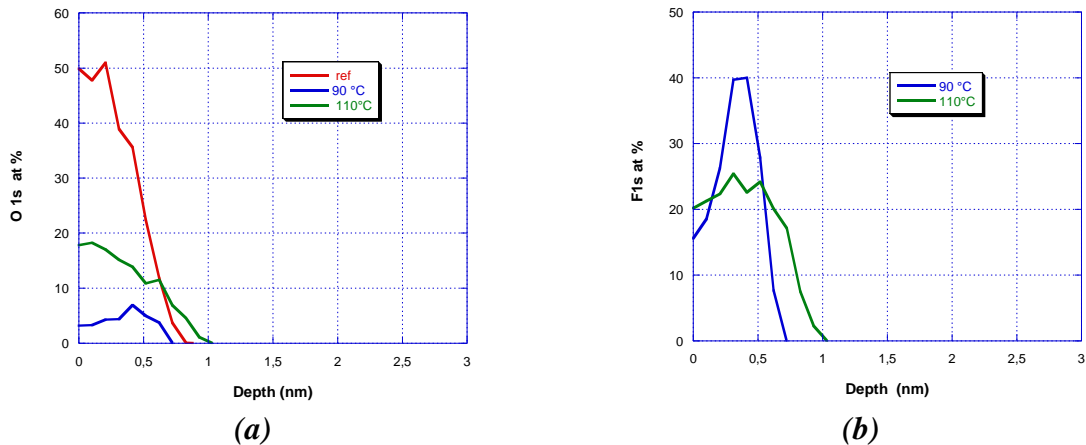
Ce délai peut être imputable à l'absence d'oxygène à la surface de l'échantillon après un premier cycle de gravure qui aurait désoxydé l'échantillon. Des mesures XPS ont été engagées afin d'apporter de nouveaux éléments de compréhension.



**Figure 6 : Mesure ellipsométrique en temps réel montrant un délai d'attente lors de la création de sels après un premier retrait.**

### 1.1.3 Analyse de la surface par XPS

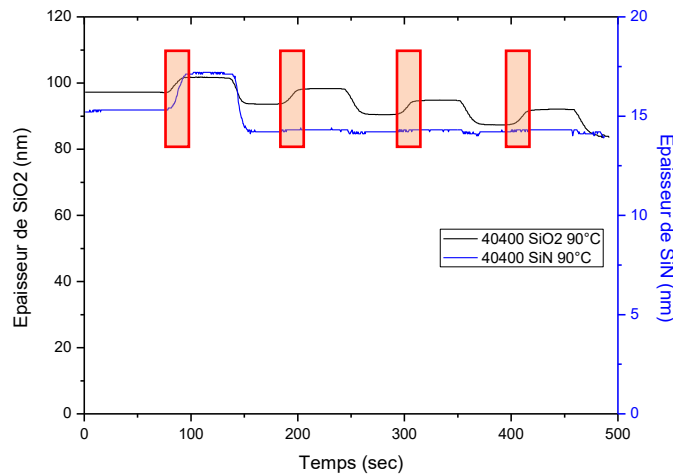
Des analyses XPS angulaires ont été réalisées sur des échantillons avant et après le procédé de gravure « downstream » aux températures de 90°C et 110°C. Les pourcentages relatifs des différentes espèces présentes à la surface ont été mesurés. La figure 7 présente les pourcentages relatifs d'oxygène et de fluor résolus en profondeur mesurés avant et après des procédés « downstream » réalisés à 90°C et 110°C durant 120 sec dans les conditions présentées tableau 3.



**Figure 7 : Analyse XPS angulaire de SiN LPCVD : (a) de l'oxygène, et (b) du fluor, après avoir effectué un procédé Frontier durant 120 sec**

Ces résultats confirment que la surface de l'échantillon après le procédé de gravure est désoxydée, pouvant par la suite entraîner l'apparition d'un délai de la gravure après un premier procédé « downstream ».

Des procédés de gravure successifs de 20 sec à 90°C ont été effectués sur SiO<sub>2</sub> (TEOS) dans les conditions décrites tableau 3. Les mesures ellipsométriques cinétiques in-situ présentées figure 8 montrent que pour chaque cycle, une épaisseur de SiO<sub>2</sub> identique est gravée d'environ 3,2 nm contrairement au SiN LPCVD. Le SiN est gravé uniquement durant le premier cycle, en effet le temps d'activation de la gravure du SiN étant plus important lorsque la surface est désoxydée, les 20 secondes de retrait ne sont plus suffisantes pour graver le SiN durant les cycles suivants.



**Figure 8 : Mesures ellipsométriques cinétiques d'un procédé de gravure composé de 4 cycles de 20 sec à 90°C représentés par des cadres oranges sur du SiO<sub>2</sub> et du SiN**

#### 1.1.4 Chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>

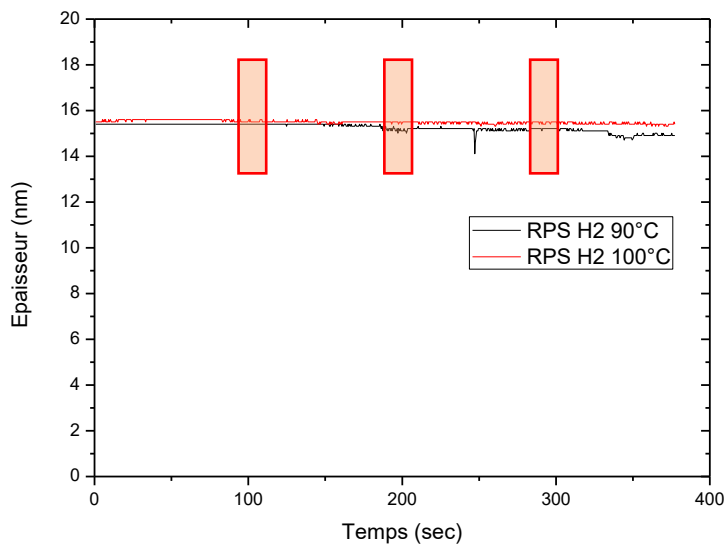
Une deuxième chimie a été testée. De grandes quantités d'hydrogène ont été ajoutées au procédé de retrait. En effet, les procédés de retrait réalisés avec le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> sont globalement trop agressifs avec le SiN et surtout peu sélectifs vis-à-vis du SiO<sub>2</sub> et du poly-silicium présents dans les structures prévues pour les applications. L'ajout d'hydrogène au mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> lors des étapes de retrait permettrait de réduire l'agressivité avec le SiN et améliorerait la sélectivité vis-à-vis du SiO<sub>2</sub> et du poly-silicium. Un coupon de SiN LPCVD non désoxydé a ainsi été gravé dans les conditions décrites tableau 4, à des températures de 90°C et 100°C durant trois cycles de 20 sec.

Des mesures ellipsométriques cinétiques in-situ présentées figure 9 ont été effectuées pour chaque température testée. L'épaisseur totale gravée à 100°C avec la chimie hydrogénée est d'environ 0,2 nm contre 0,8 nm avec la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> pure.

L'épaisseur totale gravée avec la chimie hydrogénée à 90°C est d'environ 0,5 nm contre 1 nm avec la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> pure étudiée précédemment (voir figure 3).

<b>Tableau 4 : Paramètres des procédés de retraits hydrogénés appliqués au SiN LPCVD pristine</b>	
Paramètres	Valeurs fixées
Pression	2 Torr
Débit de la chimie de gravure : NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	110/50/2500 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Puissance source	250 W

La diminution de l'épaisseur gravée avec l'introduction d'hydrogène dans la chimie de retrait est accompagnée par une non-formation de sels à la surface de l'échantillon durant la gravure contrairement à la chimie non hydrogénée à 90°C (voir figure 5).



**Figure 9 : Gravures d'échantillons SiN LPCVD réalisées à partir de trois plasmas « downstream » successifs de 20 sec à 90°C et 100°C pour une concentration chimique de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> telle que : 110/50/2500 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> représentés par des cadres oranges**

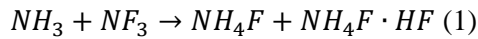
Ces résultats mettent en évidence une corrélation entre l'épaisseur gravée et la formation de sels. Effectivement, des sels ont été observés à plusieurs reprises pour les différentes conditions testées. Les sels vont ainsi être l'objet d'étude de la partie suivante.

## 1.2. Etude de la formation des sels

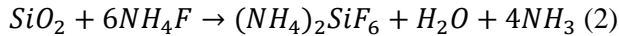
### 1.2.1 Mécanismes de formation de sels fluorés

Cette méthode de gravure plasma a été développée en 1993 par Nishino [Nishino et al. 1993] sur du SiO<sub>2</sub>. Les premières analyses réalisées par spectroscopie infrarouge et par XPS ont montré la formation d'une couche de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> à la surface du SiO<sub>2</sub> étudié. Le mécanisme réactionnel de gravure par plasma se décompose en deux étapes [Kim et al. 2015]:

- Les molécules NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> réagissent entre elles pour former du NH<sub>4</sub>F au travers de la réaction suivante [Posseme et al. 2016]:



- Le fluorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>F) et l'acide fluorhydrique (HF) forment avec le SiO<sub>2</sub> des sels (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:



La vitesse de gravure du SiN et du SiO<sub>2</sub> montre les mêmes variations de vitesse de gravure en fonction du ratio de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>. En effet, pour un ratio supérieur à 0,5, la vitesse de gravure augmente avec le ratio, alors que la vitesse de gravure diminue pour des ratios inférieurs à 0,5, la vitesse de gravure du SiN restant environ 10 fois inférieure à celle du SiO<sub>2</sub>.

La molécule (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> se décompose à haute température, à environ 100°C, en formant du tétrafluorure de silicium (SiF<sub>4</sub>) et une poudre blanche. Cette poudre blanche est essentiellement composée de molécules complexes du type (NH<sub>4</sub>F)<sub>x</sub> avec x ≥ 3 [Hayashi et al. 2011], correspondant aux sels observés au travers des mesures ellipsométriques cinétiques in-situ.

L'influence de l'hydrogène introduit en grande quantité avec le couple NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> sur la formation des sels est discutée dans la partie suivante.

### 1.2.2 Effet de la chimie

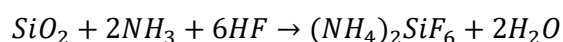
Les mesures ellipsométriques in-situ ont montré que la recette comportant de l'hydrogène en grande quantité, contrairement au NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> seuls ne forme pas de sels à 90°C figure 9. Les débits volumiques appliqués pour les différentes recettes sont décrits tableau 5

Débits (cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> )	Recette : NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>	Recette : NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>
NF <sub>3</sub>	40	110
NH <sub>3</sub>	400	50
H <sub>2</sub>	X	2500
He	1400	1400



La formation de  $\text{NH}_4\text{F}$  peut être limitée par un apport inférieur de la quantité de  $\text{NH}_3$  avec la recette hydrogénée vis-à-vis de la recette sans hydrogène. Effectivement,  $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$  sont injectés dans la recette  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  contre seulement  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  pour la recette  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ . Cette diminution de fluorure d'ammonium entraînerait une diminution de la vitesse de gravure ainsi que la formation de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Cette hypothèse expliquerait la corrélation observée entre la formation de sels et une vitesse de gravure plus importante.

Une formation d'acide fluorhydrique plus importante peut être également envisagée avec la recette hydrogénée. Effectivement, des études ont montré que la réaction du couple  $\text{NF}_3/\text{H}_2$  formerait une quantité importante de  $\text{HF}$  [Hayashi et al. 2011]. Dans ce cas la formation de sels  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  suivrait le mécanisme réactionnel suivant :



L'ammoniaque prenant part à la formation des sels est issue de la réaction entre le fluorure d'ammonium et l'hydrogène [Hayashi et al. 2011].

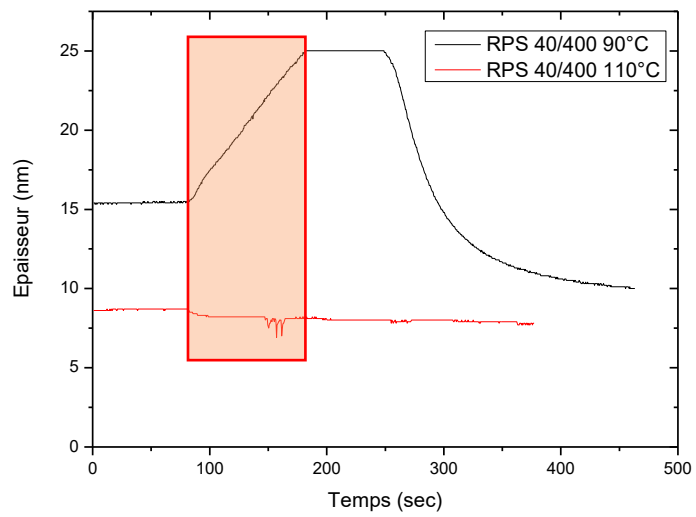
L'absence d'observation de sels avec la recette hydrogénée est probablement liée à un faible apport en ammoniaque lors du plasma « downstream ». Effectivement, l'ensemble des mécanismes proposés pour la formation de sels impose comme réactif la présence d'ammoniaque, toutefois cette conclusion est à modérer. Effectivement, bien que la gravure du  $\text{SiO}_2$  et du  $\text{SiN}$  ait montré des similarités, l'ensemble des mécanismes proposés ne concerne que le  $\text{SiO}_2$ .

### 1.2.3 Effet de la température

Des mesures ellipsométriques en mode monochromatique cinétique in-situ ont été effectuées durant la réalisation de procédés de gravure avec un plasma  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  pour des débits respectifs de 40 et 400  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  sur du  $\text{SiN}$  LPCVD. Ces analyses cinétiques présentées figure 10, ont été effectuées à des températures de 90°C et de 110°C.

L'augmentation de l'épaisseur de  $\text{SiN}$  observée à travers le modèle ellipsométrique durant le plasma  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  à 90°C correspond à la formation de sels. Ces sels sont ensuite désorbés lors des étapes de pompages à des pressions inférieures à 100 mTorr, laissant apparaître une épaisseur gravée d'environ 5 nm. Le procédé effectué à 110°C n'a pas fait l'objet de la formation de sels et présente une épaisseur gravée de quelques angströms.

L'augmentation de la température diminue la quantité de sels formés et, par la même occasion, l'épaisseur gravée.



**Figure 10 : Mesures ellipsométriques cinétiques in-situ de gravures « downstream » d'échantillons SiN LPCVD de 120 sec à 90°C, et 110°C**

## 2. Effet de l'hydrogénation

Des retraits sur des échantillons modifiés par une implantation hydrogène ont été réalisés via le procédé de gravure sèche présenté précédemment. Les retraits ont été effectués avec la chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  et la chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ , différentes concentrations ainsi que différentes températures ont été étudiées. Des analyses XPS ont également été réalisées afin de contrôler l'état des surfaces des échantillons gravés.

### 2.1. Mélange chimique $\text{NF}_3/\text{NH}_3$

Les débits des espèces utilisées durant le procédé de retrait jouent un rôle majeur sur la sélectivité de la chimie entre matériau implanté et matériau pristine. Des retraits ont ainsi été réalisés pour des concentrations de fluorure d'ammonium différentes sur des échantillons implantés avec un plasma CCP d'hydrogène dont les conditions sont décrites tableau 6.

<b>Tableau 6 : Paramètres des implants hydrogènes</b>	
Paramètres	Valeurs fixées
Pression	20 mTorr
Débit d'hydrogène	$200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Température	$100^\circ\text{C}$
Puissance bias	50 W
Temps d'implantation	60 sec

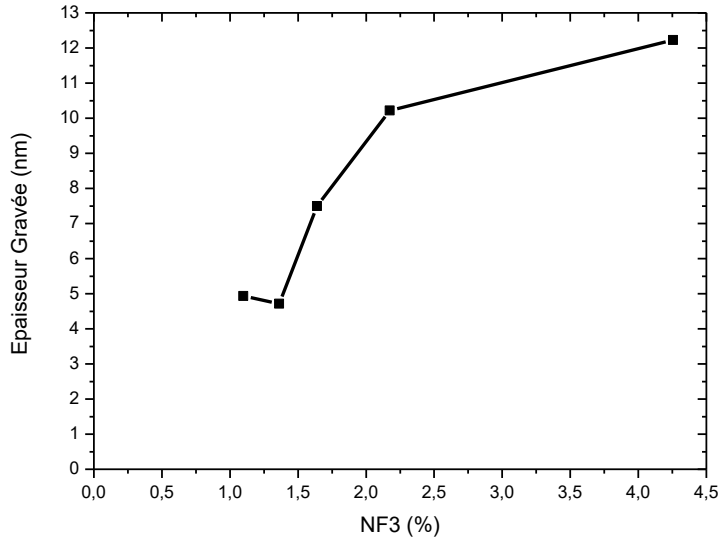
Les procédés de retrait ont été effectués avec la chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ , avec un débit d'ammoniac de  $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  et un débit de  $\text{NF}_3$  compris entre  $20$  et  $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  dans les conditions décrites tableau 7.

<b>Tableau 7 : Paramètres des procédés de retraits appliqués au SiN LPCVD implanté</b>	
Paramètres	Valeurs fixées
Température	$100^\circ\text{C}$
Pression	2 Torr
Puissance source	250 W
Temps	120 sec

Les épaisseurs de SiN gravées par le retrait ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique en mesurant l'épaisseur avant et après le procédé de gravure. Ces mesures ont permis d'étudier l'épaisseur de SiN implanté gravée en fonction de la concentration en  $\text{NF}_3$ . Les résultats obtenus sont présentés figure 11. L'épaisseur gravée évolue de façon non linéaire avec la concentration de  $\text{NF}_3$ . Effectivement, l'épaisseur gravée pour des concentrations de  $\text{NF}_3$  inférieure à 1,5 % correspond bien à l'épaisseur modifiée mesurée dans le chapitre 3, de l'ordre de 5 nm. Les épaisseurs gravées pour une concentration en  $\text{NF}_3$  supérieure à 1,5 % augmentent de façon importante, jusqu'à 2,2 %, puis se stabilisent. Les épaisseurs gravées pour une

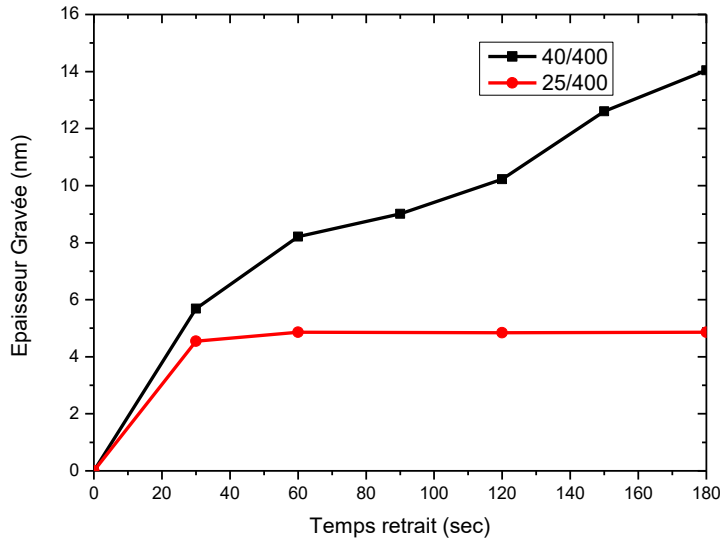
concentration de  $\text{NF}_3$  de 2,2 % sont de 10 nm à 100°C, soit deux fois supérieures à l'épaisseur modifiée par l'implantation hydrogène.

Ces résultats semblent montrer que dans les conditions de retrait appliquées, la gravure n'est pas sélective entre le matériau modifié et le SiN pristine.



**Figure 11 : Mesure de l'épaisseur gravée du SiN LPCVD implanté par un plasma d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) durant 60 sec en fonction de la quantité de  $\text{NF}_3$  introduit dans le couple  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  lors d'un retrait de 120 sec**

Les épaisseurs gravées de SiN LPCVD modifié ont été mesurées en fonction du temps de retrait, pour différentes concentrations présentées figure 12. Ces mesures permettent de mesurer la sélectivité des différentes concentrations de  $\text{NF}_3$  testées. Effectivement, une chimie sélective permettrait d'obtenir des épaisseurs gravées équivalentes aux épaisseurs modifiées par l'implantation avec des temps de retrait important. Des concentrations de  $\text{NF}_3$  de 1,4 % et de 2,2% correspondant respectivement à des débits de  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  de  $25/400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  et  $40/400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  ont été choisies. Les implantations et les retraits ont été effectuées dans les conditions décrites respectivement tableau 6, et tableau 7.



**Figure 12 : Épaisseur gravée d'un coupon de SiN LPCVD implanté par un plasma d'hydrogène (H<sub>2</sub>) durant 60 sec puis gravé pour différents temps de retrait pour les débits de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> : 25/400 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> et 40/400 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> à 100°C**

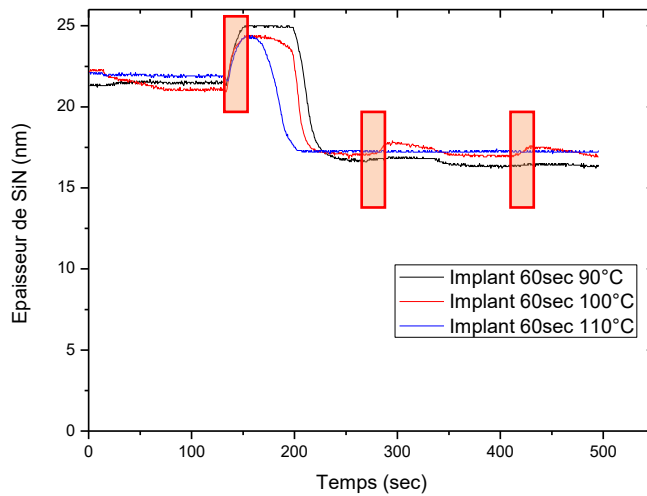
Les mesures d'épaisseurs obtenues pour des débits de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> de 25/400 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> ont montré que l'épaisseur maximum gravée de 4,5 nm est atteinte à partir de 30 sec de retrait, correspondant à l'épaisseur modifiée par l'implantation.

L'épaisseur gravée pour des débits de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> de 40/400 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> augmente avec le temps du retrait. L'épaisseur gravée augmente de façon importante durant les 30 premières secondes, puis la vitesse de gravure réduit légèrement. L'épaisseur gravée obtenue à 180 sec est de 14 nm, très supérieure aux 5 nm de la couche modifiée.

Ces mesures ont mis en évidence la sélectivité du retrait par voie sèche pour différentes concentrations. Effectivement, au-delà de 2,2 % de NF<sub>3</sub> à 100°C, la sélectivité de cette chimie n'est pas optimale pour un procédé de gravure séquentielle contrôlé à l'échelle atomique. La reproductibilité des retraits avec une concentration en NF<sub>3</sub> de 1,5 % n'étant pas bonne, une concentration de 2,2 %, correspondant à des débits de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> de 40 et 400 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> a été préférée pour la réalisation des expériences suivantes.

Une étude de l'influence de la température a été réalisée avec des débits de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> de valeurs respectives de 40 et 400 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour différentes températures sur du SiN LPCVD implanté dans les conditions décrites tableau 7. Le matériau a été implanté dans les conditions décrites tableau 6.

Il a été montré précédemment que la sélectivité entre matériaux implanté et pristine n'est pas optimale avec ces concentrations. Toutefois la réalisation de plusieurs retraits courts successifs permet d'éviter une surgravure du SiN durant le procédé de retrait quelle que soit la température. En effet, les courbes présentées figure 13 ont montré que seul le premier retrait de 20 sec grave de manière significative le SiN pour l'ensemble des températures comprises entre 90°C et 110°C.



**Figure 13 : Epaisseur de SiN LPCVD gravée en fonction du temps durant 3 cycles de 20 sec avec des débits de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> de 40/400 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> à différentes températures représentés par des cadres oranges**

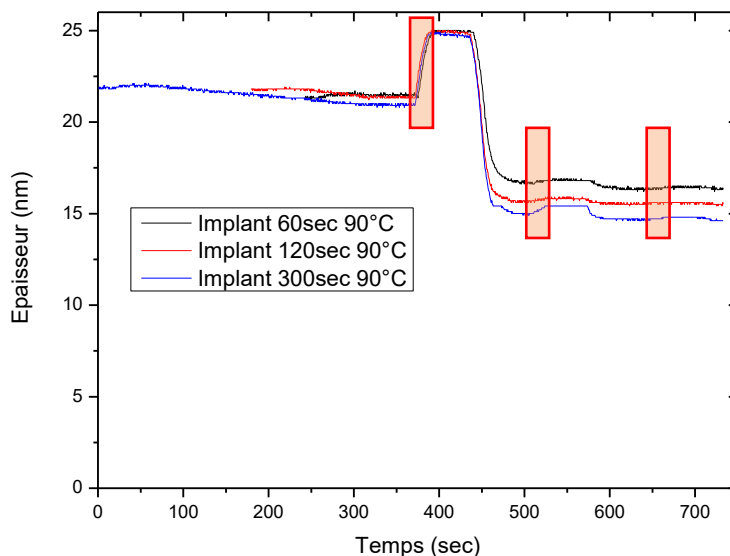
Ce phénomène est probablement lié au temps d'activation nécessaire à la réalisation d'une gravure. En effet, il a été montré dans la partie 1.2.2 du chapitre 4 que l'activation de la gravure sur une surface désoxydée prend plus de temps qu'en présence d'oxyde. Il a également été présenté au travers d'analyses XPS dans la partie 1.1.4 du chapitre 3 que l'implantation forme une couche d'oxyde d'environ 2 nm à la surface de l'échantillon. Ces résultats obtenus précédemment expliquent que le premier retrait de 20 sec grave environ 5 nm alors que les retraits suivants ne gravent quasiment pas le matériau car l'oxyde formé durant l'implant a déjà été gravé par le premier retrait (partie 1.2.3).

L'épaisseur gravée n'est probablement pas seulement liée à l'épaisseur modifiée par l'implantation mais est aussi due au fait qu'un retrait de 20 sec sur du SiN implanté dans ces conditions correspond à une épaisseur gravée d'environ 5 nm comme illustré figure 12.

Des retraits à 90°C ont été effectués dans les conditions décrites tableau 7 sur des coupons SiN LPCVD implantés dans les conditions présentées dans le tableau 8 avec différents temps d'implantation. Les échantillons ont été préalablement modifiés avec des temps d'implantation respectifs de 60 sec, 120 sec, et 300 sec.

<b>Tableau 8 : Paramètres des implants hydrogènes</b>	
Paramètres	Valeurs fixées
Pression	20 mTorr
Débit d'hydrogène	200 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Température	100°C
Puissance bias	50 W

Les épaisseurs gravées durant le premier retrait pour les temps d'implantation de 60 sec, 120 sec et 300 sec sont respectivement d'environ 5,4 nm, 6,2 nm et 7,9 nm. Ces valeurs correspondent aux épaisseurs de SiN implantées mesurées dans le chapitre 3. L'épaisseur gravée lors du retrait à 90°C n'est ainsi pas seulement liée à la présence d'oxyde en surface, mais aussi à l'épaisseur modifiée durant l'implantation, mettant en avant la sélectivité de la chimie entre les SiN pristine et hydrogéné.



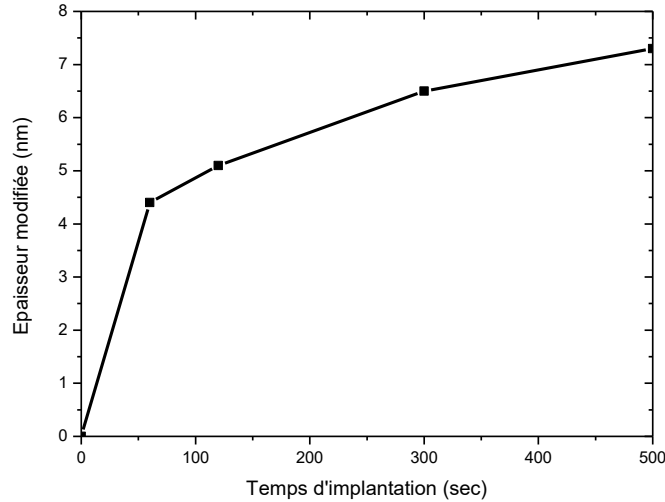
**Figure 14 : Epaisseur de SiN LPCVD gravé en fonction du temps durant 3 cycles de 20 sec avec des débits de  $NF_3/NH_3$  de  $40/400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  sur du SiN modifié représentés par des cadres oranges pour différents temps d'implantation**

## 2.2. Mélange chimique $NF_3/NH_3/H_2$

La chimie contenant de l'hydrogène a également été étudiée sur du SiN LPCVD implanté. Le SiN a été modifié via un plasma CCP d'hydrogène dont les conditions sont décrites tableau 9. Les retraits ont de leur côté été effectués dans les conditions présentées tableau 4, à une température de 90°C pour des durées variables.

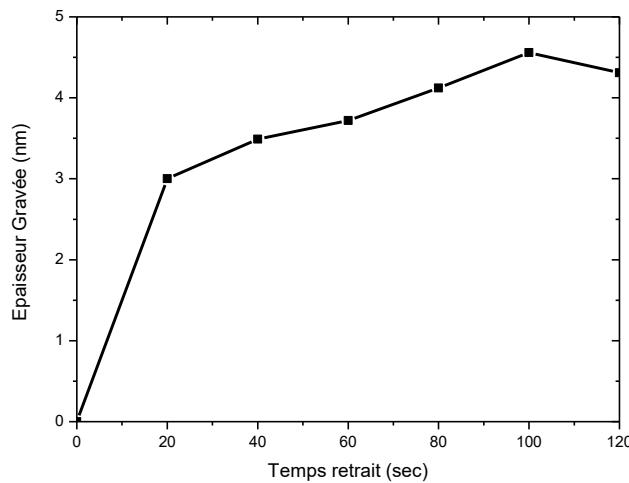
Tableau 9 : Paramètres des implants hydrogènes	
Paramètres	Valeurs fixées
Pression	100 mTorr
Débit d'hydrogène	$200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Température	90°C
Puissance bias	50 W

Des difficultés ont été rencontrées durant les implants à 20 mTorr, car les limites du réacteur sont atteintes à cette pression, empêchant régulièrement la formation du plasma. Les implants ont par conséquent été réalisés à une pression de 100 mTorr. Des mesures d'épaisseurs de la couche modifiée par le plasma CCP ont été réalisées au travers d'analyses XRR pour différents temps d'implantation figure 15.



**Figure 15 : Epaisseur modifiée de SiN par le plasma CCP H2 à une pression de 100 mTorr pour différents temps d'implantation**

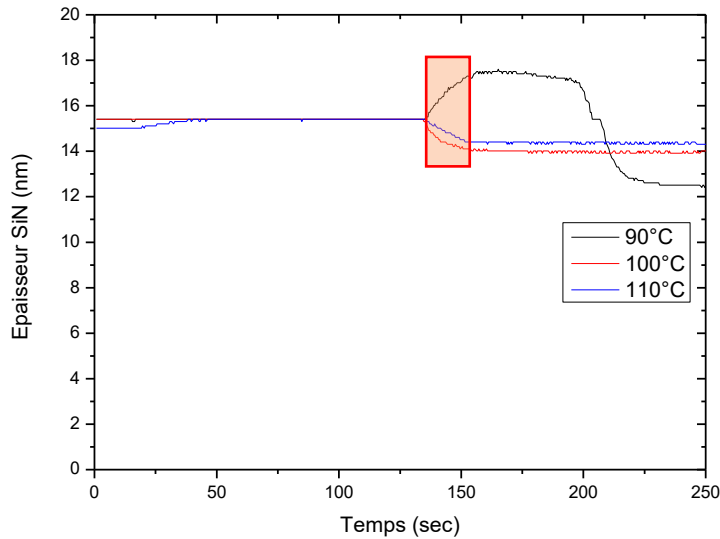
Les échantillons SiN LPCVD préalablement implantés durant 60 sec dans les conditions décrites tableau 8 ont été gravés via la chimie  $NF_3/NH_3/H_2$  présentée tableau 4 pour des temps de retrait différents. Les épaisseurs gravées mesurées en fonction du temps de retrait sont présentées figure 16.



**Figure 16 : Mesure de l'épaisseur gravée de SiN implanté par un plasma d'hydrogène ( $H_2$ ) durant 60 sec en fonction du temps de retrait avec une chimie  $NF_3/NH_3/H_2$  à  $90^\circ C$**



Les effets de la température sur la chimie hydrogénée ont également été étudiés sur des coupons de SiN LPCVD au travers de mesures ellipsométriques cinétiques in-situ présentées figure 17. Les échantillons ont été préalablement implantés dans les conditions décrites tableau 8 pour une durée de 60 sec, puis gravés à des températures de 90°C, 100°C, et 110°C dans les conditions présentées tableau 4 durant 20 sec.



**Figure 17 : Mesures ellipsométriques cinétiques in-situ d'une implantation hydrogène de 60 sec suivie d'un retrait de 20 sec à l'aide du mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  à des températures de : 90°C, 100°C et 110°C représenté par un cadre orange**

Les épaisseurs gravées durant les retraits effectués aux températures de 100°C et 110°C sont très inférieures à l'épaisseur gravée à une température de 90°C. De plus la formation de sels n'a été observée que pour cette température. En effet, des épaisseurs gravées équivalentes à 1,5 nm ont été mesurées pour les températures de 100°C et 110°C, alors qu'une épaisseur de 2,9 nm a été gravée durant le procédé à 90°C. La réduction de formation de sels observée au travers des mesures ellipsométriques est imputable à une désorption des sels plus rapide pour des températures élevées.

Le mélange chimique contenant de l'hydrogène présente de bonnes dispositions à la gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique. En effet, sa bonne sélectivité entre matériaux implanté et pristine ainsi qu'une très bonne reproductibilité en font un bon candidat à la gravure séquentielle. Des limites à l'intégration de cette chimie dans le procédé ont toutefois été relevées. Effectivement, sa faible vitesse de gravure nécessite la réalisation de retraits longs, environ 80 sec pour une implantation de 60 sec à des températures n'excédant pas 90°C.

### 3. Etude de la gravure du SiO<sub>2</sub> et du poly-Silicium

#### 3.1. Etude de la gravure sur SiO<sub>2</sub>

Les effets du procédé de gravure séquentielle contrôlé à l'échelle nanométrique ont été étudiés sur du SiO<sub>2</sub>. En effet, le procédé de gravure est destiné à être utilisé dans le cadre de techniques à exposition multiple (« multi-patterning »). Le SiO<sub>2</sub> est intégré à cette méthode. C'est pourquoi une étude des effets du procédé de gravure a été réalisée sur ce matériau.

##### 3.1.1 Effet de la gravure sur du SiO<sub>2</sub> pristine

Le matériau ayant été utilisé durant cette étude a été déposé par PECVD via de l'orthosilicate de tétraéthyle plus communément appelé TEOS. Ce matériau est relativement proche du matériau utilisé dans le cadre de la technique à exposition multiple pour lequel se destine le procédé de gravure.

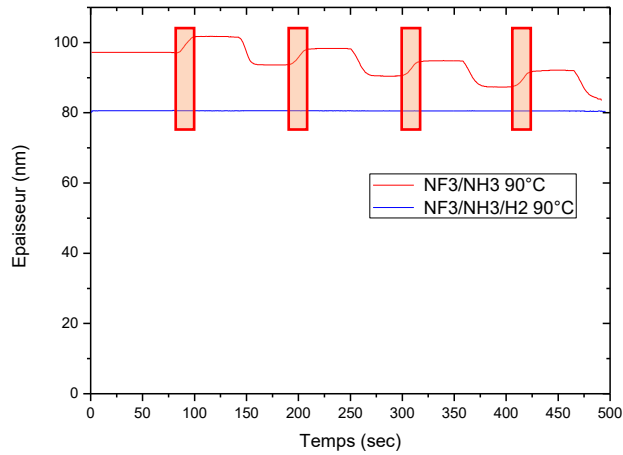
Les deux mélanges chimiques présentés pour le SiN ont également été étudiés sur le SiO<sub>2</sub>. Effectivement, 4 retraits successifs de 20 sec ont été effectués dans les conditions décrites tableau 10 à une température de 90°C.

<i>Tableau 10 : Paramètres des procédés de gravures appliqués au SiO<sub>2</sub> pristine</i>		
Paramètres	NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>	NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>
Pression	2 Torr	2 Torr
Puissance Source	250 W	250 W
Débit NF <sub>3</sub>	40 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	110 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Débit NH <sub>3</sub>	400 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	50 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Débit H <sub>2</sub>	X	2500 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Débit He	1400 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>	1400 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>

L'épaisseur du SiO<sub>2</sub> a été mesurée in-situ durant le procédé de gravure par voie sèche via des mesures ellipsométriques cinétiques figure 18.

Le SiO<sub>2</sub> a été gravé pour chaque cycle de 20 sec réalisé avec la chimie ne contenant pas d'hydrogène NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>. L'épaisseur gravée durant chaque cycle est constante. Effectivement, une épaisseur de 3,3 nm a été gravée pour chaque gravure effectuée. La gravure du SiO<sub>2</sub> à 90°C avec ce mélange chimique a déjà été observée sur l'oxyde natif présent sur la surface du SiN LPCVD figure 8.

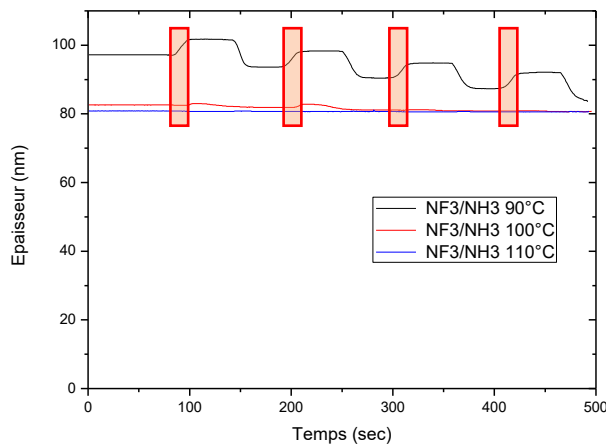
Le même procédé de gravure avec le mélange chimique contenant de l'hydrogène NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> a été réalisé. Les résultats obtenus ont montré que l'oxyde n'est pas gravé par le plasma pour une durée de 20 sec. Ce résultat confirme les observations effectuées pour l'oxyde natif présent à la surface du SiN. Effectivement, pour une durée de 20 sec seule une très légère gravure avait été observée à 90°C. Il est toutefois probable que ce mélange chimique grave le SiO<sub>2</sub> pour des durées d'exposition au plasma plus importantes.



**Figure 18 : Mesure de l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  durant un procédé de gravure comprenant 4 cycles de 20 sec à une température de  $90^\circ\text{C}$  pour les mélanges chimiques  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ , et  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  représentés par des cadres oranges**

Les effets de la température ont également été étudiés dans le but de valider les observations réalisées sur le SiN LPCVD. En effet, nous avons observé avec le SiN que l'oxyde en surface était gravé plus rapidement et de manière plus importante pour les températures les plus basses.

Le procédé utilisé durant cette étude comporte 4 cycles de gravures effectuées dans les conditions décrites tableau 10 pour le mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ , à des températures de  $90^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  et  $110^\circ\text{C}$ . Les épaisseurs de  $\text{SiO}_2$  ont été mesurées in-situ durant le procédé de gravure via des mesures ellipsométriques cinétiques présentées figure 19.



**Figure 19 : Mesure de l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  durant un procédé de gravure comprenant 4 cycles de 20 sec pour le mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ , à des températures de :  $90^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ , et  $110^\circ\text{C}$  représentés par des cadres oranges**

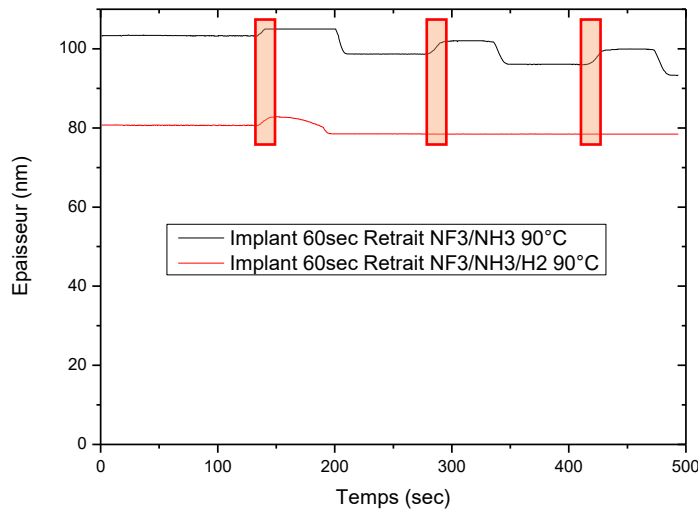
Les mesures ellipsométriques cinétiques ont montré que le SiO<sub>2</sub> était gravé de manière moins importante avec l'augmentation de la température. On notera aussi qu'à une température de 100°C, seuls les deux premiers cycles ont gravé le matériau alors qu'à 110°C aucune gravure n'est observée.

Ces analyses confirment en partie les observations faites sur le SiN LPCVD. Effectivement, avec le SiN, la gravure de l'oxyde natif à 100°C est bien plus importante et s'accompagne d'une formation de sels. L'oxyde natif formé à la surface du SiN étant pollué par des espèces chimiques facilitant la gravure comme le fluor, ceci expliquerait la différence entre les épaisseurs gravées observées entre le SiO<sub>2</sub> et l'oxyde natif à la surface du SiN.

### 3.1.2 Effet de l'implant d'hydrogène sur SiO<sub>2</sub>

Les effets de la gravure pour les mélanges chimiques présentés tableau 10 ont été étudiés sur du SiO<sub>2</sub> préalablement implanté par un plasma CCP dans les conditions décrites tableau 8, à une température de 90°C. Le retrait est composé d'une succession de 3 cycles de 20 sec après implantation du SiO<sub>2</sub> par un plasma d'hydrogène d'une durée de 60 sec.

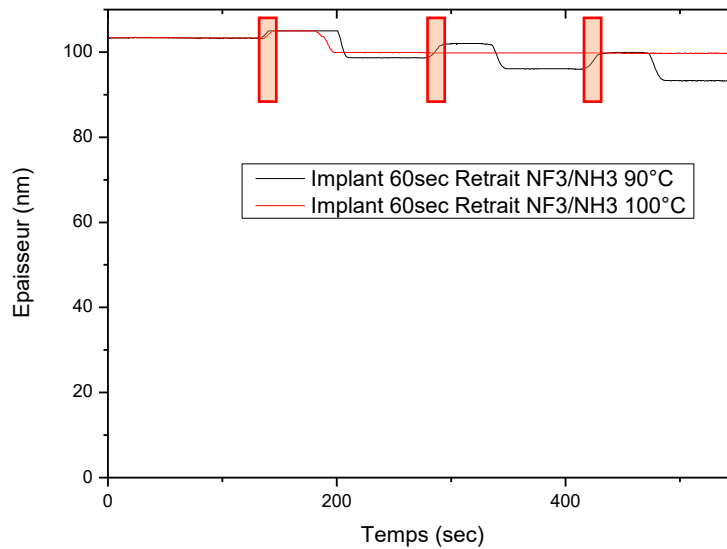
Des mesures ellipsométriques cinétiques réalisées in-situ durant les procédés d'implantation et de retrait ont été effectuées pour chacun des mélanges chimiques étudiés. Ces mesures présentées figure 20 ont montré que le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> présente une épaisseur gravée de 2,3 nm durant le premier cycle, alors qu'aucune gravure n'a été observée durant les cycles suivants. Les épaisseurs gravées par cycles observées avec le mélange NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> sont identiques à celles observées sur le matériau pristine, environ 3,3 nm.



**Figure 20 : Mesure de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> durant un procédé de gravure comprenant une implantation d'hydrogène de 60 sec et 3 cycles de 20 sec à une température de 90°C pour les mélanges chimiques NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> représentés par des cadres oranges**

L'influence de la température a également été étudiée au travers du mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>. Les implantations ont été réalisées dans les conditions décrites tableau 8 durant 60 sec, suivies par 3 cycles de retrait de 20 sec effectués dans les conditions présentées dans le tableau 10 pour la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>. L'épaisseur du SiO<sub>2</sub> durant le procédé a été mesurée via des mesures ellipsométriques cinétiques présentées pour des températures de 90°C et 100°C figure 21.

Le premier retrait du procédé réalisé à 100°C est le seul à avoir gravé le SiO<sub>2</sub>. En effet, une épaisseur de 3,5 nm a été gravée durant le premier cycle, contrairement aux cycles suivants pour lesquels aucune gravure n'a été observée. L'épaisseur gravée durant le premier cycle à 100°C correspond à l'épaisseur moyenne gravée par cycle à 90°C de 3,3 nm.



**Figure 21 : Mesure de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> durant un procédé de gravure comprenant 3 cycles de 20 sec pour le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, à des températures de : 90°C, et 100°C représentés par des cadres oranges**

Les gravures du SiN avec le procédé de gravure séquentielle contrôlé à l'échelle atomique nécessitent dans le cadre de techniques à exposition multiple de connaître la sélectivité entre le SiO<sub>2</sub> et le SiN. Effectivement, le procédé de gravure ne doit pas être trop agressif vis-à-vis du SiO<sub>2</sub>.

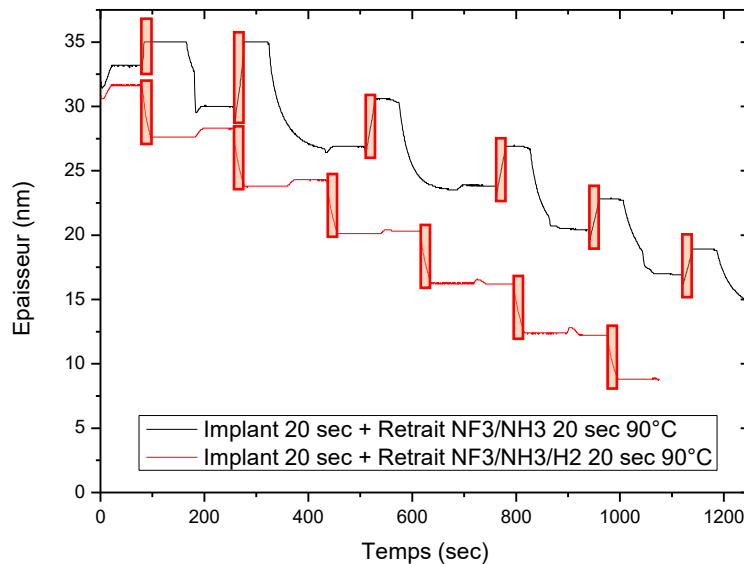
L'étude venant d'être réalisée au sujet du SiO<sub>2</sub> a permis de mesurer les sélectivités entre SiN et SiO<sub>2</sub> pour différentes conditions et différents mélanges chimiques. Il a été montré durant cette étude que le SiO<sub>2</sub> implanté est gravé à une vitesse légèrement inférieure à celle du SiN implanté avec le mélange NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> à 90°C. Les épaisseurs gravées après 20 sec de retrait sur un matériau implanté durant 60 sec sont respectivement pour le SiN et le SiO<sub>2</sub> de 2,9 nm et 2,3 nm. Cette chimie n'est donc pas très agressive vis-à-vis du SiO<sub>2</sub>, contrairement au mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> à 90°C. Effectivement, les SiO<sub>2</sub> pristine et implanté sont gravés à la même vitesse à 90°C où une épaisseur de 3,3 nm est gravée durant un retrait de 20 sec.

La chimie comportant de l'hydrogène serait par rapport aux contraintes liées au SiO<sub>2</sub> plus propice à une utilisation destinée aux techniques à expositions multiples.

### 3.2. Etude de la gravure sur poly-Silicium

Le poly-silicium est également présent dans le cadre de techniques à exposition multiple. Effectivement, les mandrins sur lesquels est déposé le SiN voir chapitre 5 sont en poly-silicium. L'étude du comportement du p-Si vis-à-vis du procédé de gravure : vitesse de gravure, sélectivité p-Si/SiN, est importante dans le cas d'application patternée.

Des échantillons de poly-silicium ont premièrement été implantés durant 20 sec dans les conditions décrites tableau 8, puis ont été gravés à 90°C pendant 20 sec avec les deux mélanges chimiques : NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> dans les conditions décrites tableau 10. Ce cycle a été reproduit 6 fois afin de reproduire les effets du procédé de gravure lors de la gravure du SiN sur échantillons patternés. Des mesures ellipsométriques cinétiques in-situ présentées figure 22 ont été réalisées durant les deux procédés de gravure.



**Figure 22 : Mesure de l'épaisseur de p-Si durant un procédé de gravure de 6 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec une température de 90°C pour les mélanges chimiques NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> représentés par des cadres oranges**

Les épaisseurs gravées par cycle des deux mélanges chimiques utilisés sont quasiment identiques. Effectivement 2 nm et 2,2 nm ont été gravés respectivement pour les mélanges chimiques NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. La seule différence observée durant les mesures ellipsométriques est la formation de sels pour le mélange NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> contrairement au mélange NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Le respect d'un temps d'attente entre deux

cycles est par conséquent nécessaire afin de désorber les sels formés, expliquant la désynchronisation des deux courbes. La chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  est ainsi plus adaptée durant la gravure du p-Si vis-à-vis du mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ . Effectivement, les temps d'attente à respecter durant la désorption des sels peuvent devenir problématiques dans le cadre de cycles successifs comprenant une implantation et un retrait.

## 4. Conclusion

La réaction de la gravure réalisée suite à l'implantation  $H_2$  a fait l'objet de l'étude dans ce chapitre. La réaction de gravure par voie sèche a dans un premier temps été étudiée sur différents matériaux pristines utilisés pour la technique à exposition multiple. En effet, des analyses ellipsométriques et XPS ont été effectuées sur le SiN LPCVD, le  $SiO_2$  et le poly-silicium.

Ces mesures ont mis en avant la formation de sels durant la phase de retrait dans des conditions de températures et de pressions favorables. Cette formation de sels semble être également favorisée en présence d'oxygène dans le matériau. Ce phénomène a été mis en évidence au travers de cycles de gravure effectués sur du SiN pristine. Le premier cycle réalisé forme des sels ce qui n'est pas le cas des cycles suivants. Ce phénomène est lié à la présence d'oxyde natif à la surface du SiN. Cet oxyde natif est gravé durant le premier cycle, formant des sels au cours de l'étape de gravure.

Le temps d'activation de la gravure par voie sèche a été étudié. Les analyses ellipsométriques réalisées ont montré que le procédé de retrait grave plus rapidement l'oxyde natif présent à la surface du matériau que le SiN pristine.

L'étude portant sur les différents matériaux a permis la mise au point d'une recette de gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique permettant potentiellement de graver des espaceurs SiN dans le cadre d'une technique à exposition multiple. En effet, deux mélanges chimiques ont été étudiés :  $NF_3/NH_3$  et  $NF_3/NH_3/H_2$ . Des procédés de gravure ont été effectués à différentes températures sur SiN implanté et pristine. Les mesures ellipsométriques ont montré que la sélectivité entre SiN pristine et matériau implanté durant la gravure avec la recette  $NF_3/NH_3/H_2$  était bien plus importante. En effet, malgré une vitesse de gravure inférieure à la recette  $NF_3/NH_3$ , le SiN pristine n'est quasiment pas gravé avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$ .

Cette recette est également favorable vis-à-vis du  $SiO_2$ . Effectivement, dans le cadre d'application sur échantillons patternés, le  $SiO_2$  ne doit pas être gravé. La vitesse de gravure du  $SiO_2$  avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  est moins importante qu'avec le mélange  $NF_3/NH_3$ .

Les applications de ce procédé nécessitent de cycloser les étapes d'implantation et de gravure plusieurs fois. En effet, ce séquençage permet le contrôle à l'échelle atomique de la gravure. Le chapitre suivant porte ainsi sur les effets liés à la multiplication de cycles, afin de graver des espaceurs SiN, dans le cadre de techniques à expositions multiples.





---

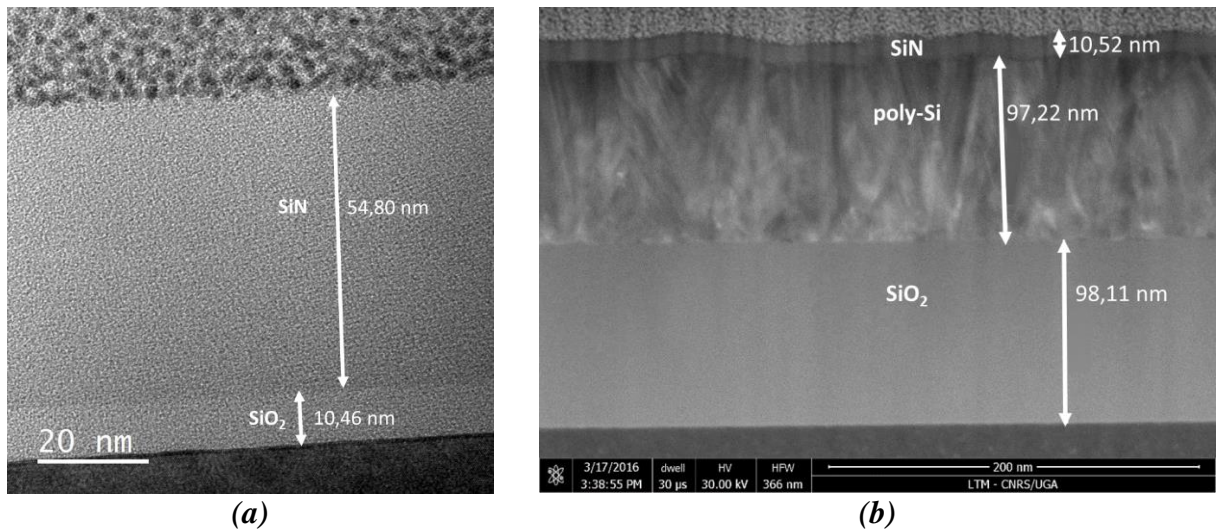
# CHAPITRE 5: GRAVURE SUR ECHANTILLONS PATTERNES VIA LE PROCEDE DE GRAVURE CONTROLEE A L'ECHELLE NANOMETRIQUE

---

1. Analyses de cycles : implant-retrait sur des échantillons « blanket » SiN...	114
1.1. Comparaison gravure HF entre SiN ALD et LPCVD .....	114
1.2. Comparaison gravure « downstream » entre SiN ALD et LPCVD.....	115
1.3. Gravure du matériau durant l'implantation .....	118
2. Gravure cyclée sur échantillons SiN ALD « patternés ».....	124
2.1. Détermination de l' « end point ».....	124
2.2. Mesure de la vitesse de gravure par cycles.....	128
3. Gravure cyclée sur échantillons SiO <sub>2</sub> « patternés » .....	133
3.1. Détermination du nombre de cycles .....	133
3.2. Analyses ellipsométriques et STEM sur échantillons patternés .....	134
4. Conclusions.....	136

## 1. Analyses de cycles : implant-retrait sur des échantillons « blanket » SiN

Deux types de nitrures ont été étudiés : le premier déposé par LPCVD, le deuxième par ALD. Le nitrure LPCVD fait dans notre cas une épaisseur de 55 nm et est déposé par-dessus 10,5 nm de SiO<sub>2</sub> conforme, facilitant les mesures ellipsométriques. Les échantillons ALD comportent 10,5 nm de nitrure déposés de manière conforme sur du poly-silicium. Les images TEM et STEM présentées figure 1 montrent que le poly-silicium sur lequel est déposé le nitrure ALD comporte une rugosité importante dont l'amplitude équivaut à environ 4 nm.



**Figure 1 : Photo par MEB : (a) d'un échantillon LPCVD, et (b) d'un échantillon ALD**

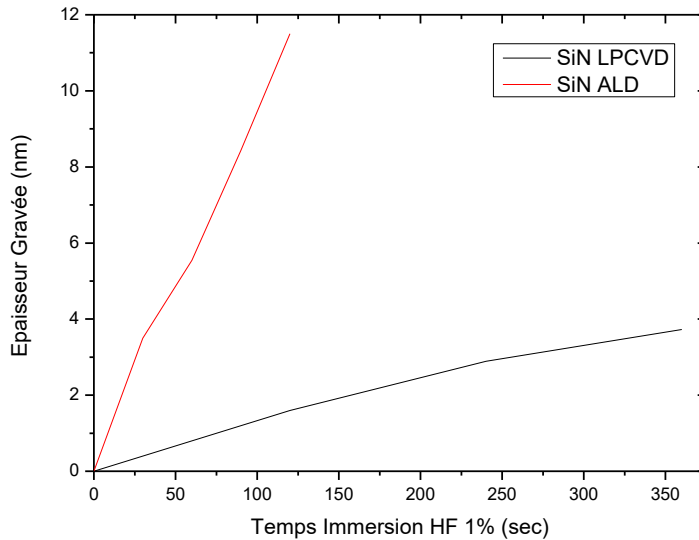
### 1.1. Comparaison gravure HF entre SiN ALD et LPCVD

Les vitesses de gravure du SiN ALD et LPCVD ont été mesurées : des coupes des deux matériaux dont les épaisseurs de SiN ont été mesurées par ellipsométrie sont immergés dans une solution de HF 1%. Des temps d'immersion différents ont été respectés pour chaque échantillon, puis les épaisseurs de SiN sont à nouveau mesurées par ellipsométrie, permettant d'obtenir l'épaisseur gravée en fonction du temps d'immersion pour chacun des matériaux. Les résultats sont présentés figure 2. Les vitesses de gravure du SiN LPCVD et ALD ont été déduites à partir des pentes des courbes présentées figure 2.

Les mesures d'épaisseurs des échantillons SiN ALD ont été difficiles à obtenir par ellipsométrie. En effet, la rugosité de la couche de poly-silicium sous-jacente rend le SiN rugueux, compliquant l'interprétation des données ellipsométriques. Le modèle ellipsométrique utilisé ne permet ainsi pas de mesurer des épaisseurs inférieures à 2 nm. Toutefois le modèle fonctionne très bien pour des épaisseurs plus importantes.

Les SiN LPCVD et ALD présentent, pour du HF 1%, des vitesses de gravures respectives d'environ  $1.10^{-2} \text{ nm.s}^{-1}$  et  $1.10^{-1} \text{ nm.s}^{-1}$ . La différence de vitesses de gravure entre ces matériaux est liée à une présence

accrue d'hydrogène dans le matériau déposé par ALD vis-à-vis du SiN LPCVD. En effet, comme décrite précédemment dans la partie 1.2 du chapitre 3, la vitesse de gravure par l'acide fluorhydrique dépend en partie de la concentration en hydrogène dans le matériau [Knotter & Denteneer 2001].



**Figure 2 : Epaisseur gravée de SiN LPCVD et ALD suite à une immersion dans du HF 1%**

## 1.2. Comparaison gravure « downstream » entre SiN ALD et LPCVD

Les vitesses de gravures des SiN ALD et LPCVD ont été comparées dans le cadre du procédé de gravure comprenant une implantation hydrogène et un retrait de type « downstream » dont les conditions sont respectivement présentées tableau 1 et 2. Les implantations ont été réalisées à une pression de 100 mTorr, car plus stable durant une succession de cycles implant et retrait qu'à une pression de 20 mTorr.

<b>Tableau 1 : Paramètres des implants hydrogène</b>	
Paramètres	Valeurs fixées
Pression	100 mTorr
Débit d'hydrogène	1000 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Température	100°C
Puissance Bias	50 W

Le mélange chimique comprenant de l'hydrogène, dont les différents débits sont présentés tableau 2, est utilisé durant les étapes de retraits. En effet, une meilleure sélectivité entre le matériau pristine et le SiN hydrogéné est obtenue avec le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> vis-à-vis du mélange NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>.

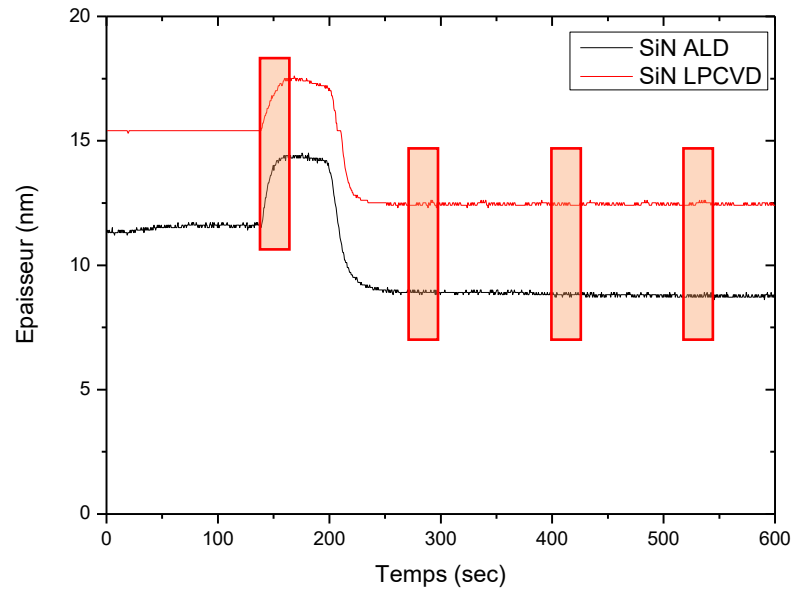
<b>Tableau 2 : Paramètres des procédés de retraits appliqués au SiN LPCVD et ALD</b>	
Paramètres	Valeurs fixées
Température	100°C
Pression	2 Torr
Puissance source	250 W
Débit NF <sub>3</sub>	110 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Débit NH <sub>3</sub>	50 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Débit H <sub>2</sub>	2500 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Débit He	1400 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>

Des implantations de 60 sec ont été effectuées sur SiN LPCVD et ALD dans les conditions décrites tableau 1. Quatre retraits de 20 sec ont ensuite été effectués avec le mélange chimique décrit tableau 2. L'épaisseur de SiN est mesurée in-situ en fonction du temps via ellipsométrie cinétique durant le procédé de gravure présenté figure 3.

Des épaisseurs gravées similaires durant l'étape de retrait ont été mesurées pour le SiN LPCVD et ALD. Effectivement, des épaisseurs gravées respectives de 2,9 nm et de 2,4 nm ont été mesurées suite au 20 sec de traitement. Une formation de sel similaire due à la présence d'oxyde natif à la surface du SiN est également observée pour les deux matériaux. Les étapes de retrait suivantes n'ont pas gravé les SiN ALD et LPCVD.

Les observations faites à partir des mesures ellipsométriques présentées figure 3 permettent d'affirmer que contrairement à la gravure en phase aqueuse, la vitesse de gravure par plasma « downstream » est similaire pour les deux types de matériaux implantés avec le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. En effet, les sels formés durant le plasma « downstream » sont dissouts dans la solution aqueuse d'acide fluorhydrique lors d'une gravure par voie humide, induisant un mécanisme réactionnel différent entre les deux méthodes de gravure. Les épaisseurs gravées par la première étape downstream courte de 20 sec ne correspondent pas à l'épaisseur de SiN modifiée de 4,5 nm mesurée dans le chapitre 3, mais à la couche d'oxyde de 2 à 3 nm induite par l'implantation. Le matériau hydrogéné n'a donc pas été entièrement retiré, or les étapes de retrait suivantes n'ont pas gravé le matériau hydrogéné restant. Ce phénomène s'explique par l'absence d'oxygène en surface après un premier retrait, inhibant la vitesse de gravure et par conséquent la formation de sels. En effet, l'implantation semble activer par une oxydation la surface, permettant la formation de sels et la gravure d'une épaisseur de SiN inférieure à la couche modifiée. L'hydrogénation semblant ainsi jouer un rôle mineur dans le mécanisme de gravure en effet, sans trace d'oxyde sur la surface, les SiN ALD et LPCVD ne sont pas gravés pour des retraits courts de quelques dizaines de secondes.

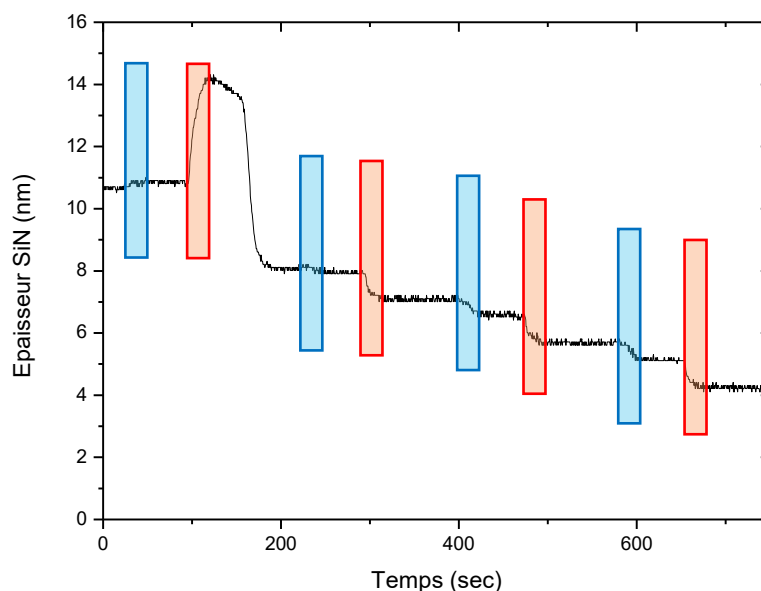
La suite de l'étude portera essentiellement sur le SiN ALD. Effectivement, les échantillons patternés destinés à la gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique sont constitués de SiN ALD.



**Figure 3 : Mesure de l'épaisseur de SiN LPCVD et ALD en fonction du temps par ellipsométrie cinétique durant une implantation d'hydrogène de 60 sec et 4 retraits de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  représentés par des cadres oranges**

### 1.3. Gravure du matériau durant l'implantation

La figure 4 présente une succession de cycles comprenant une implantation de 20 sec dans les conditions décrites tableau 1 et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  dans les conditions présentées tableau 2.



**Figure 4 : Mesure de l'épaisseur de SiN ALD en fonction du temps par ellipsométrie cinétique durant 4 cycles comprenant une implantation d'hydrogène de 20 sec représentée par des cadres bleus et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  représenté par des cadres oranges**

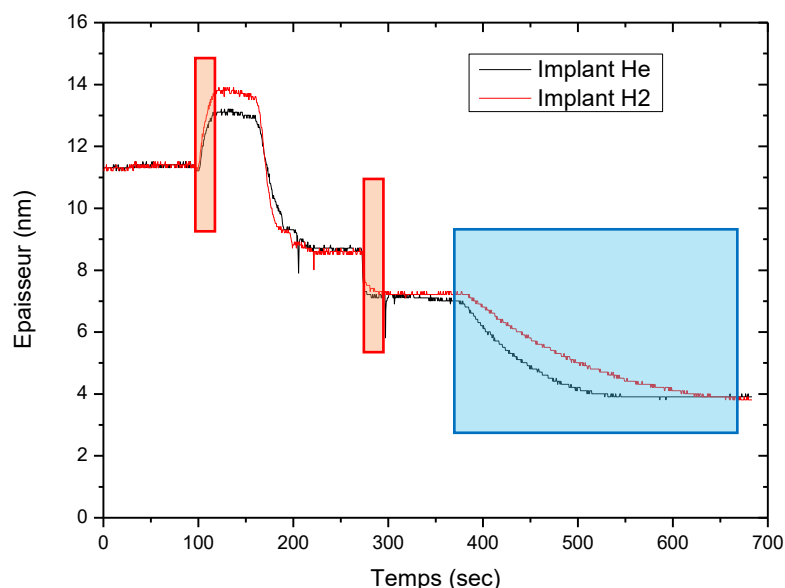
La gravure du SiN pendant l'étape d'implantation n'intervient pas durant les deux premiers cycles, toutefois à partir du troisième cycle cette gravure intervient de façon significative. Une épaisseur d'environ 0,5 nm a été gravée durant l'étape d'implantation. Afin de mieux comprendre ce phénomène, des analyses complémentaires ont été effectuées.

L'influence de l'implantation a été étudiée pour différents gaz, des implants d'hélium ont été effectués dans les conditions décrites tableau 3 en parallèle d'implantation d'hydrogène dans les conditions présentées tableau 1.

Paramètres	Valeurs fixées
Pression	100 mTorr
Débit d'Hélium	1000 $cm^3 \cdot min^{-1}$
Température	100°C
Puissance Bias	50 W

Une implantation de 300 secondes est réalisée sur SiN ALD après une succession de deux cycles, comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec effectués dans les conditions décrites tableau 2. Cette approche a été respectée pour les implantations hydrogène et hélium avec les conditions décrites dans les tableaux 1 et 3.

Des mesures ellipsométriques cinétiques in-situ ont été effectuées durant le procédé pour les implantations réalisées avec de l'hydrogène et de l'hélium, permettant de mesurer l'épaisseur de SiN en fonction du temps, et sont présentées figure 5.



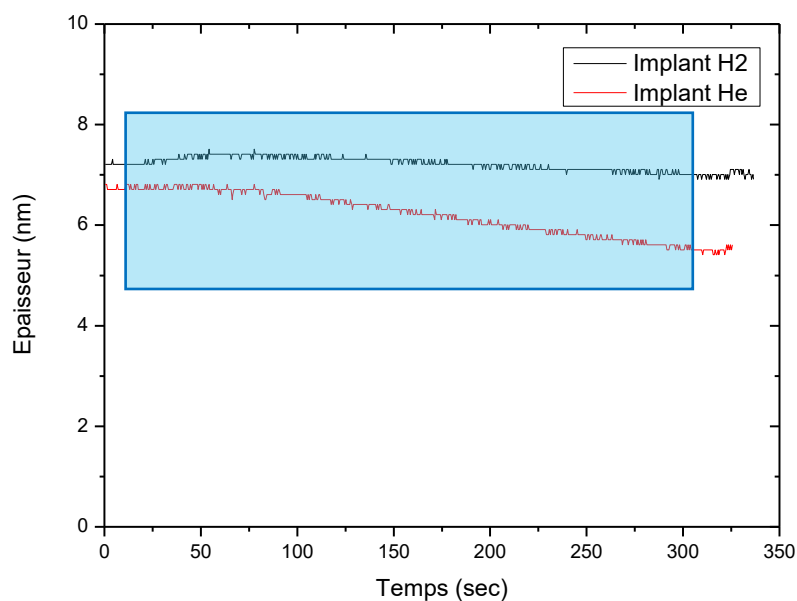
**Figure 5 : Mesure de l'épaisseur de SiN ALD en fonction du temps par ellipsométrie cinétique durant 2 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  représentés par des cadres oranges, suivie d'une implantation de 300 sec, avec des implantations réalisées respectivement avec de l'hydrogène et de l'hélium représentée par le cadre bleu**

Ces mesures ont montré une très légère gravure durant l'implantation du deuxième cycle, alors que l'implantation de 300 secondes a gravé 3,5 nm de SiN avec l'hydrogène et l'hélium. La vitesse de gravure est plus importante durant les premières secondes de l'implantation avec l'hélium puis réduit rapidement jusqu'à atteindre une épaisseur gravée similaire pour les deux types d'implantation.

Ce phénomène est probablement lié à une pulvérisation plus importante de l'hélium vis-à-vis de l'hydrogène [Dubois 2016]. Effectivement des implantations d'hélium et d'hydrogène de 300 sec ont été effectuées sur du SiN ALD pristine dans les conditions décrites tableau 1 et 3 sans avoir réalisé préalablement des cycles de gravure. Les mesures ellipsométriques in-situ réalisées durant les implantations sont présentées figure 6. L'implantation réalisée avec l'hydrogène n'a quasiment pas gravé le SiN alors que



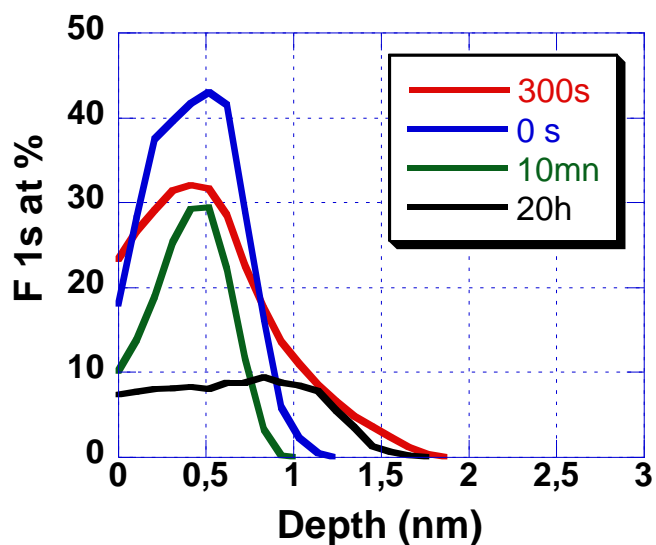
le même procédé comprenant de l'hélium a gravé 1,3 nm. Cette observation confirme que la pulvérisation de l'hélium est nettement supérieure à l'hydrogène.



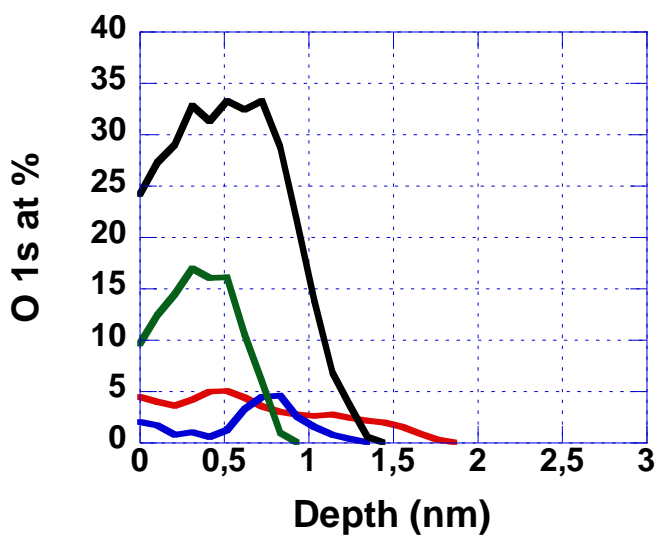
**Figure 6 : Mesure de l'épaisseur de SiN ALD en fonction du temps par ellipsométrie cinétique durant des implantations de 300 sec réalisées respectivement avec de l'hydrogène et de l'hélium représentées par le cadre bleu**

Les expériences réalisées avec l'hélium ont montré que la gravure intervenant durant l'implantation lors de cycles comprenant une implantation et un retrait n'est pas imputable à la nature de l'espèce implantée. Les implantations présentées figure 6 permettent également de penser que la gravure du SiN est probablement liée à l'étape de retrait, car sans ces étapes, seule une gravure très faible du SiN a été observée.

La gravure du SiN durant les étapes d'implantations dans les cycles de gravure est probablement liée à une présence importante de fluor dans le réacteur induite par les retraits, utilisant un mélange chimique fortement fluoré. Effectivement des analyses XPS présentées figure 7 ont montré une présence importante de fluor à la surface du SiN suite à la réalisation de cycles de gravure. Trois cycles de gravure successifs ont été réalisés, comprenant une implantation d'hydrogène de 20 sec réalisée dans les conditions décrites tableau 1 et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{H}_2$  dans les conditions décrites dans le tableau 2. Les analyses XPS ont été effectuées sur quatre échantillons de SiN ALD. Les analyses XPS ont été réalisées immédiatement après le procédé de gravure pour le premier échantillon, alors que des durées d'attentes différentes sous vide poussé comprises entre 300 sec et 20 h, ont été respectées pour les trois échantillons suivants.



(a)

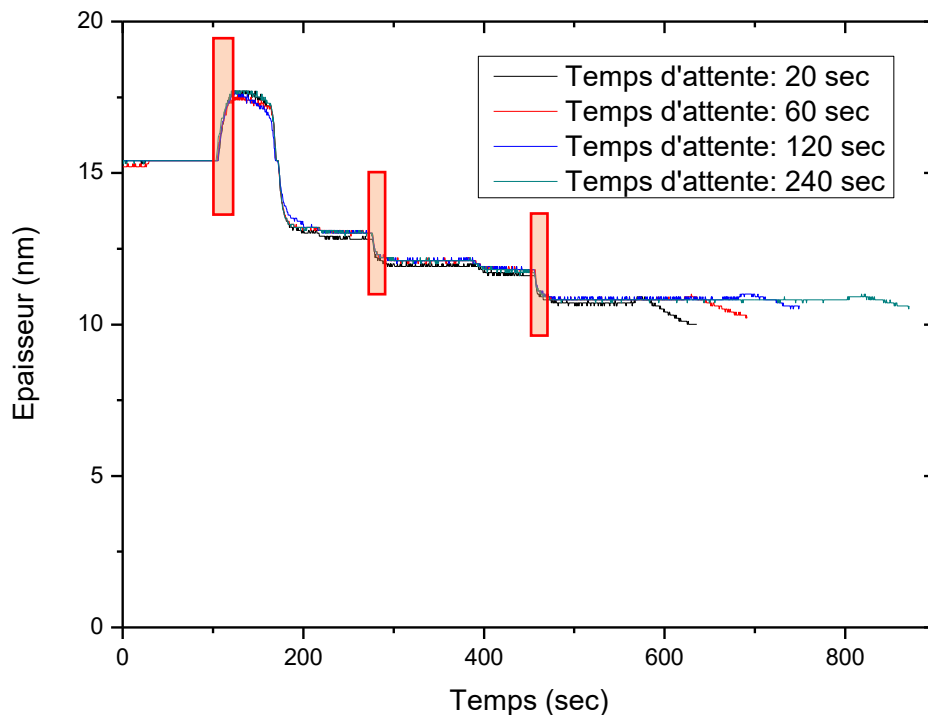


(b)

**Figure 7 : Profil de la concentration relative : (a) du Fluor et (b) de l'oxygène issue d'analyse XPS angulaire suite à la réalisation de 3 cycles de gravure comprenant : une implantation d'hydrogène de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$**

Les analyses XPS ont montré que la quantité de fluor à la surface de l'échantillon est importante suite au retrait. La concentration en fluor diminue en fonction du temps d'attente appliqué entre le procédé de gravure et les mesures XPS. Ces analyses ont également montré que le procédé de retrait désoxyde la surface du matériau, le matériau se ré-oxydant ensuite en fonction du temps d'attente.

Une série d'expérience a été réalisée afin de comprendre l'influence du fluor lors de l'implantation. Deux cycles de gravure comprenant une implantation hydrogène de 20 sec et un retrait  $NF_3/NH_3/H_2$  de 20 sec ont été effectués dans les conditions décrites respectivement dans les tableau 1 et 2. Des temps d'attente ont ensuite été respectés pour des durées variant de 20 sec à 240 sec sous un vide poussé (pression résiduelle de la chambre en pompage turbo-moléculaire), suivis d'une implantation d'hydrogène de 60 sec. Effectivement, les analyses XPS ont montré une baisse de la quantité de fluor à la surface du SiN en fonction du temps d'attente. Cette baisse de la quantité de fluor devrait entraîner une diminution de la gravure durant l'implantation.



**Figure 8: Mesure de l'épaisseur de SiN ALD en fonction du temps par ellipsométrie cinétique durant 2 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  représentés par des cadres oranges, suivis d'un temps d'attente variant de 20 sec à 240 sec avant une implantation hydrogène de 60 sec**

Les mesures ellipsométriques cinétiques présentées figure 8 ont montré, en plus d'une très bonne reproductibilité des cycles de gravure, une baisse de l'épaisseur gravée durant l'implantation avec le temps d'attente. Une épaisseur de 0,7 nm est gravée pour un temps d'attente de 20 sec, alors que pour un temps d'attente de 240 sec l'épaisseur gravée est seulement de 0,1 nm.

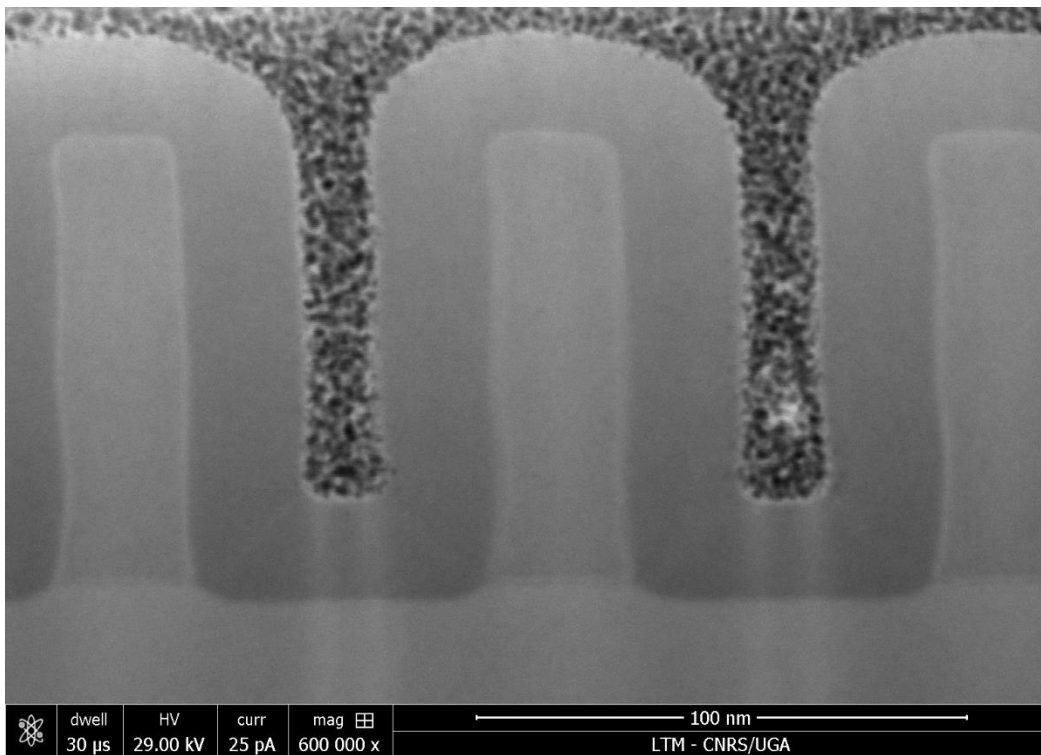
Ces observations confirment une corrélation entre la présence de fluor provenant de l'environnement de la chambre et la gravure observée durant l'implantation. En effet, les analyses XPS présentées figure 7 ont montré la présence de fluor à la surface de l'échantillon après la gravure confirmant

la présence de fluor résiduel dans la chambre. Le fluor peut être pompé en appliquant un temps de pompage suffisant entre l'étape de retrait et l'implantation suivante. Effectivement, les analyses XPS présentées figure 7 montrent une diminution du fluor à la surface de l'échantillon en respectant un temps de pompage après le retrait.

Un cycle de gravure comprenant une étape d'implantation et une étape de retrait dure environ trois minutes. L'application d'un temps d'attente suffisamment long entre les deux étapes afin de ne pas graver durant l'implantation suivante entraîne une durée de cycle trop importante d'environ 6 minutes et 40 sec. Les procédés réalisés sur les échantillons patternés ne comportent ainsi pas de temps d'attente.

## 2. Gravure cyclée sur échantillons SiN ALD « patternés »

La réalisation d'une technique à exposition multiple via le procédé de gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique a été effectuée sur des échantillons patternés présentés figure 9. Les échantillons comportent un dépôt conforme de SiN ALD de 24 nm déposé sur des mandrins en poly-silicium, ces mandrins d'une largeur de 27,5 nm et d'une hauteur de 94 nm reposent sur environ 35 nm de SiO<sub>2</sub>. L'objectif du procédé de gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique est d'enlever la partie supérieure sur les « mandrins », ainsi que le fond des tranchées en SiN ALD, sans consommer les flancs. Les mandrins en poly-silicium peuvent être gravés, toutefois une surgravure du SiN au fond des tranchées entraînerait une gravure non désirée du SiO<sub>2</sub>.



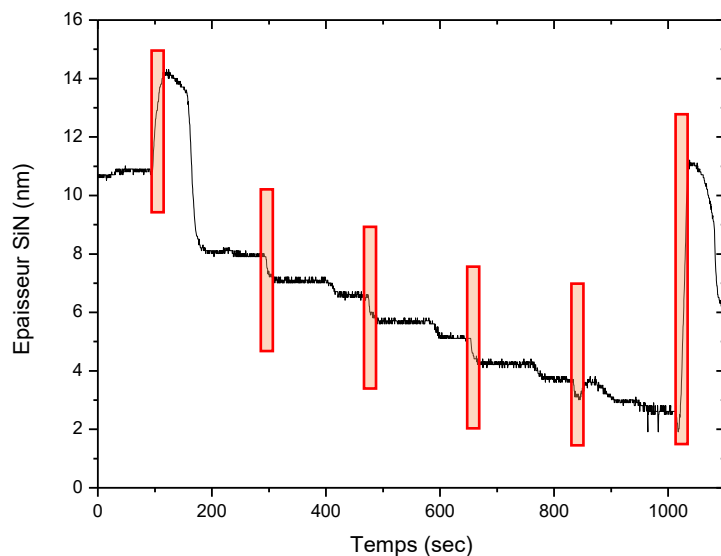
**Figure 9 : Image STEM d'un échantillon SiN ALD patterné référence**

La mesure de l'épaisseur du SiN en ellipsométrie sur des échantillons patternés étant impossible, des repères de gravures ont dû être trouvés afin de contrôler au mieux la gravure du matériau.

### 2.1. Détermination de l' « end point »

Les mesures ellipsométriques cinétiques réalisées durant le procédé de gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique sur SiN ALD « blanket » présentées figure 10 ont montré à partir du sixième cycle une formation de sels. Le procédé de gravure a intégré une étape d'implantation d'hydrogène de 20 sec réalisée dans les conditions décrites tableau 1 et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>

dans les conditions présentées tableau 2. L'étude effectuée dans le chapitre 4 sur le poly-silicium a montré une formation importante de sels durant l'étape de retrait. Le SiN ALD ayant été déposé sur du poly-silicium rugueux, la formation de sels apparaît pour une épaisseur de SiN ALD de 3 nm. La fiabilité du modèle ellipsométrique est réduite pour de faibles épaisseurs de SiN. L'amplitude de la rugosité du poly-silicium étant d'environ 4-5 nm, le poly-silicium peut être gravé en même temps que le SiN lorsque son épaisseur devient faible.



**Figure 10 : Mesure de l'épaisseur de SiN ALD en fonction du temps par ellipsométrie cinétique durant 6 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  représentés par des cadres oranges.**

Cette formation de sels aisément identifiable a été utilisée comme repère durant les gravures sur échantillons patternés. Le dépôt conforme de SiN ALD ayant été réalisé sur des « mandrins » en poly-silicium et du  $SiO_2$ , une formation de sels durant l'étape de retrait devrait coïncider avec un retrait total du SiN sur les parties supérieures et inférieures des motifs, ainsi que dans les zones ouvertes. En effet, le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  ne forme pas de sels durant la gravure du SiN contrairement au  $SiO_2$  et au poly-silicium dans les conditions de procédés retenues (cf tableau 1 et 2).

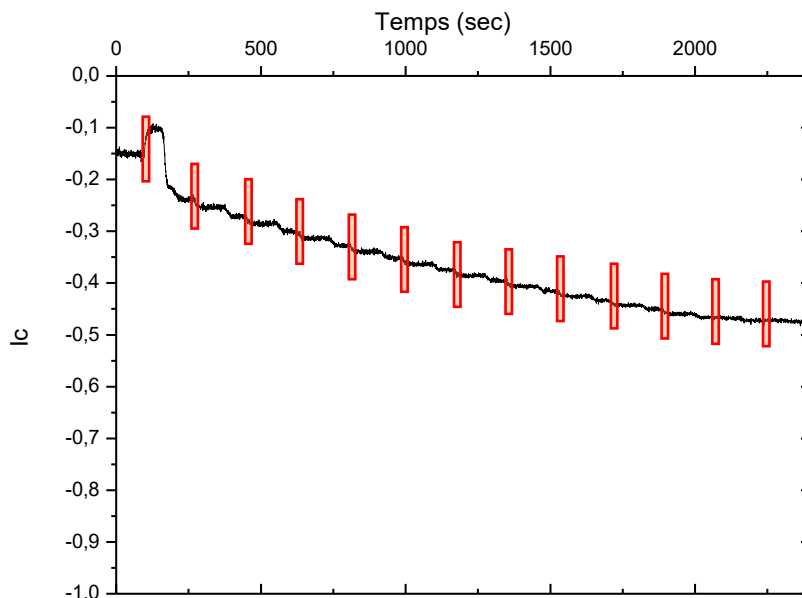
La vérification de ce point de repère a été effectuée à l'aide de deux échantillons patternés SiN ALD présentés figure 9. Une mesure ellipsométrique cinétique a été réalisée durant le procédé de gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique. Les conditions d'implantation d'hydrogène et de retrait avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  sont respectivement décrites tableau 1 et 2 avec une durée de 20 sec chacune.

La mesure ellipsométrique cinétique in-situ ne permettant pas de déduire l'épaisseur de SiN sur un échantillon patterné, la figure 11 présente durant 13 cycles de gravure, l'intensité  $I_c$  en fonction du temps.

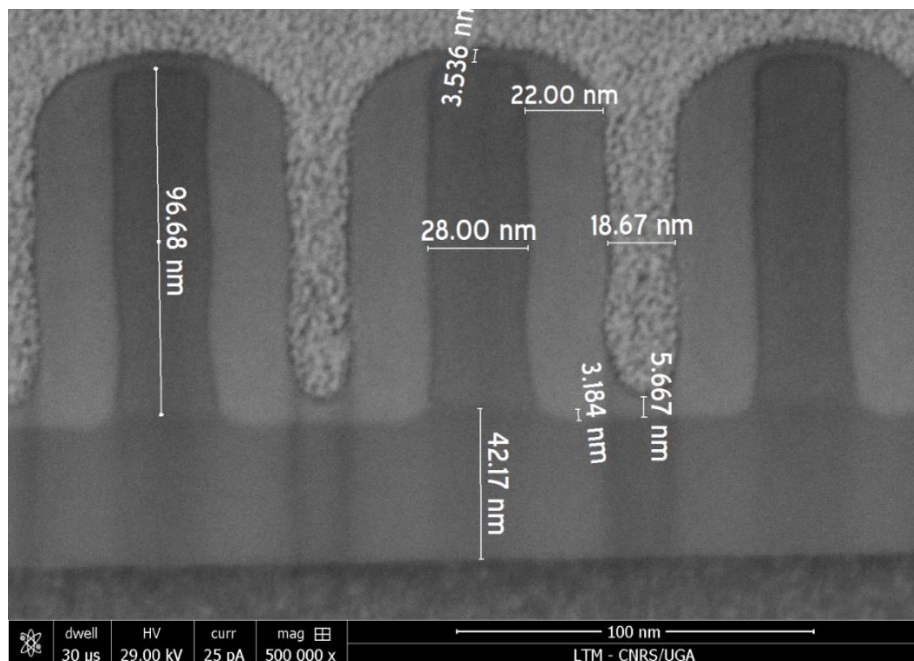
La formation de sels est observée uniquement durant le premier cycle. Effectivement, il a été montré que la présence d'un oxyde natif à la surface du SiN favorise la formation de sels durant l'étape de retrait. En effet, on ne distingue pas de formation de sels durant les étapes de retrait suivantes, pouvant indiquer l'arrivée du front de gravure sur une surface SiO<sub>2</sub> ou poly-silicium.

Des images STEM de l'échantillon, présentées figure 12, ont également été réalisées après le procédé de gravure séquentielle comprenant 13 cycles. Ces images montrent que les mandrins en poly-silicium n'ont pas été gravés durant le procédé de gravure. L'épaisseur de SiN sur les parties supérieures des motifs est à peu près égale à 3,5 nm alors que cette épaisseur est d'environ 5,5 nm dans les tranchées. Cette différence d'épaisseur est liée à une accessibilité réduite de la chimie de retrait dans les tranchées vis-à-vis des parties supérieures des motifs. De plus, un facteur de forme important réduit au fond des tranchées l'efficacité de l'implantation.

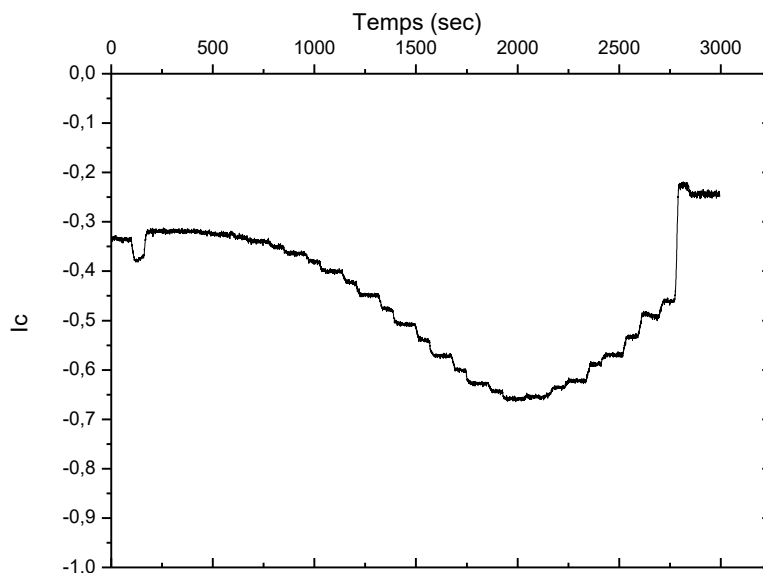
Le SiN situé sur les flancs verticaux des motifs a été également légèrement gravé. L'épaisseur initiale du dépôt conforme de SiN est de 24 nm contre 22 nm après 13 cycles de gravure. Cette gravure des flancs peut être problématique dans le cadre d'une technique à exposition multiple, les 2 nm gravés correspondant à un peu plus de 8% de l'épaisseur de SiN total. L'effet isotrope du plasma d'implantation a toutefois bien joué son rôle pour retirer préférentiellement le SiN au sommet des « mandrins » et au fond des tranchées.



**Figure 11 : Mesure de l'intensité  $I_c$  à une énergie de 2,5 eV en fonction du temps par ellipsométrie cinétique sur un échantillon de SiN patterné durant 13 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  représentés par des cadres oranges.**



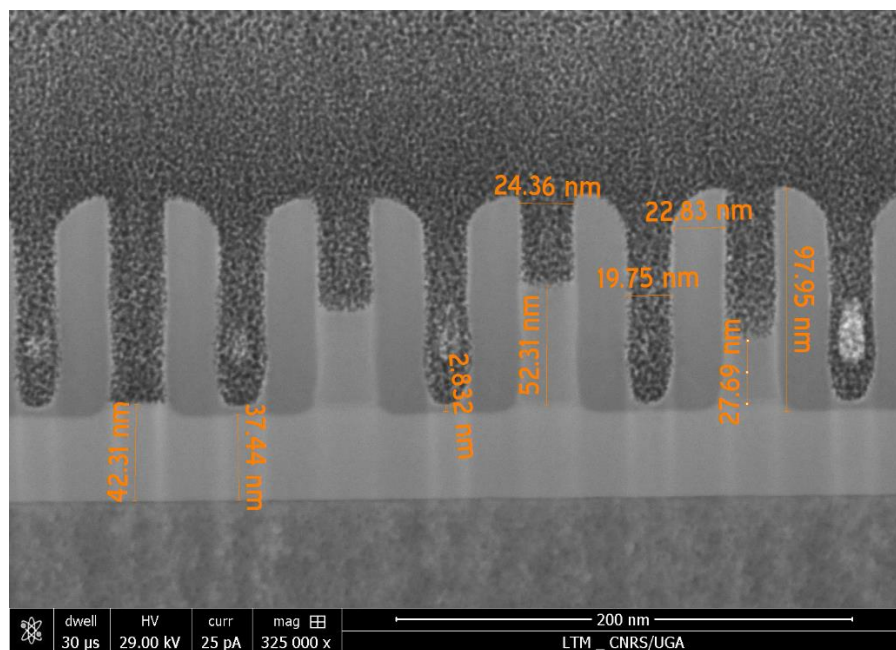
**Figure 12 :** Image STEM d'un échantillon SiN ALD patterné ayant été gravé par 13 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$



**Figure 13 :** Mesure de l'intensité  $I_c$  à une énergie de 2,5 eV en fonction du temps par ellipsométrie cinétique sur un échantillon de SiN patterné durant 16 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$



Un procédé de gravure séquentielle contrôlé à l'échelle nanométrique comportant 16 cycles a également été réalisé sur un échantillon patterné. La mesure ellipsométrique cinétique réalisée avec une énergie de mesure de 2,5 eV durant la gravure présentée figure 13, montre une formation de sels durant l'étape de retrait des premier et dernier cycles de gravure. La présence de sels lors de la première étape est liée à la présence d'un oxyde natif à la surface du SiN favorisant la formation des sels.



**Figure 14 : Image STEM d'un échantillon SiN ALD patterné ayant été gravé par 16 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$**

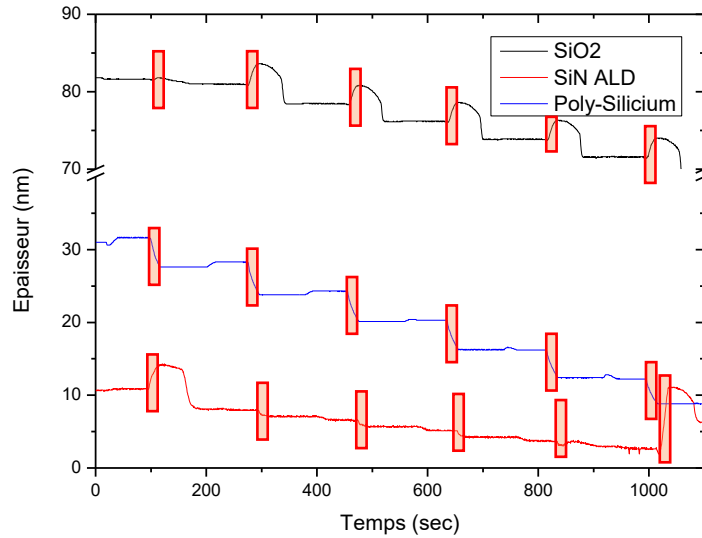
La formation de sels durant la dernière étape est due à la gravure du  $SiO_2$  exposé dans les zones ouvertes et des mandrins en poly-silicium. En effet l'image STEM de cet échantillon, présentée figure 14, a montré que le poly-silicium des mandrins a été en parti gravé. Le SiN dans les fonds des tranchées n'a pas été totalement gravé. Un nombre supérieur de cycles doit être effectué afin de compléter la gravure, alors que le SiN des zones ouvertes est totalement gravé.

## 2.2. Mesure de la vitesse de gravure par cycles

Les épaisseurs gravées par cycles pour les différents matériaux présents sur les échantillons patternés ont été mesurées pour un procédé comprenant une implantation d'hydrogène durant 20 sec suivie d'un retrait de 20 sec à une température de 90°C. Les implantations sont effectuées dans les conditions décrites tableau 1 alors que les conditions des retraits sont présentées tableau 2. Ces mesures de vitesse de gravure par cycles permettront l'optimisation du nombre de cycles à effectuer pour graver le SiN dans les tranchées ainsi que le poly-silicium des mandrins.

Un procédé de 6 cycles a été réalisé sur du SiN, du  $SiO_2$  et du poly-silicium dans les conditions d'implantations et de retraits décrites dans le paragraphe précédent. Les épaisseurs du SiN, du  $SiO_2$  et du

poly-silicium durant le procédé de gravure ont été mesurées via les mesures ellipsométriques cinétiques in-situ présentées figure 15. Les épaisseurs gravées par cycles pour le SiN, le SiO<sub>2</sub> et le poly-silicium sont respectivement en moyenne de : 1,5 nm/cycle, 2,5 nm/cycle, et 4 nm/cycle.



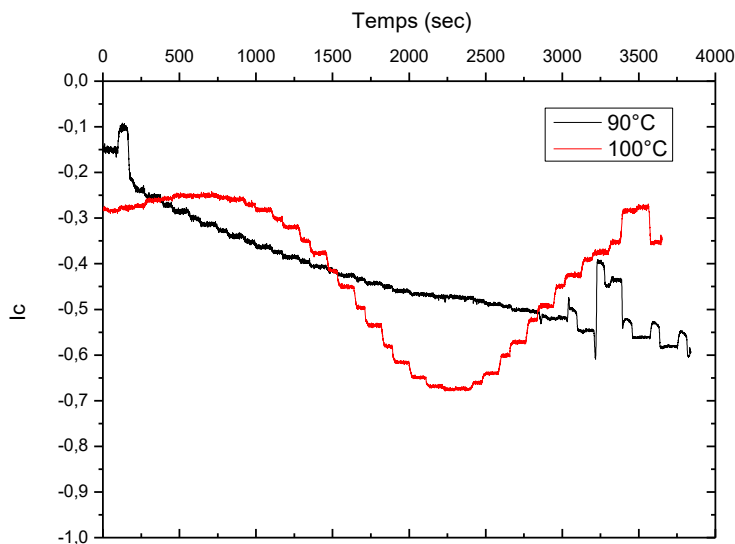
**Figure 15 : Mesure de l'épaisseur de : SiN ALD, SiO<sub>2</sub>, et poly-silicium en fonction du temps par ellipsométrie cinétique durant 6 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> représentés par des rectangles oranges**

Les vitesses de gravure mesurées pour le poly-silicium ne correspondent pas aux observations effectuées avec le microscope à balayage électronique. La mesure ellipsométrique d'un procédé comprenant 16 cycles sur un échantillon SiN ALD patterné présentée figure 13 a montré que la gravure du poly-silicium commence à partir du dernier cycle. L'image STEM correspondante présentée figure 14 a montré une gravure minimum du poly-silicium d'environ 25 nm/cycle. Le poly-silicium utilisé durant les mesures de vitesses de gravure étant différent du matériau constituant les mandrins, explique cette différence de vitesse de gravure par cycle. La sélectivité vis à vis du poly-silicium est dans tous les cas mauvaise, ainsi le mandrin est gravé avec les tranchées, pour s'arrêter sur du SiO<sub>2</sub> avec une sélectivité de l'ordre de 1.

Les images STEM d'échantillons SiN ALD patternés après un procédé de 13 cycles et 16 cycles présentées respectivement figure 12 et figure 14 ont montré que le SiN situé au fond des tranchées n'était pas entièrement gravé. Les épaisseurs de SiN ALD au fond des tranchées après des procédés de 13 et 16 cycles sont respectivement de 5,7 nm et de 2,8 nm. La vitesse de gravure du SiN ALD au fond des tranchées est par conséquent inférieure 1 nm/cycle, alors qu'au sommet des motifs la vitesse de gravure est de 1,5 nm/cycle.

Un procédé comprenant 20 cycles a été choisi afin que le poly-silicium des mandrins ainsi que le SiN au fond des tranchées soient entièrement gravés. Effectivement, 19 cycles auraient suffi à graver le poly-silicium des mandrins mais pas le fond des tranchées.

Le procédé de gravure séquentielle contrôlé à l'échelle nanométrique a été réalisé à 90°C et 100°C dans les conditions d'implantations et de retraits décrites tableau 1 et 2. Les mesures ellipsométriques cinétiques réalisées durant les procédés aux deux températures testées sont présentées figure 16, présentant l'intensité  $I_c$  en fonction du temps pour des mesures réalisées à 2,5 eV. Le procédé à 100°C a été arrêté à « l'endpoint », la formation de sels est ainsi observée par ellipsométrie uniquement durant le dernier cycle, alors que le procédé à 90°C a nécessité la réalisation de 4 cycles « d'overetch » observable également par une formation de sels.



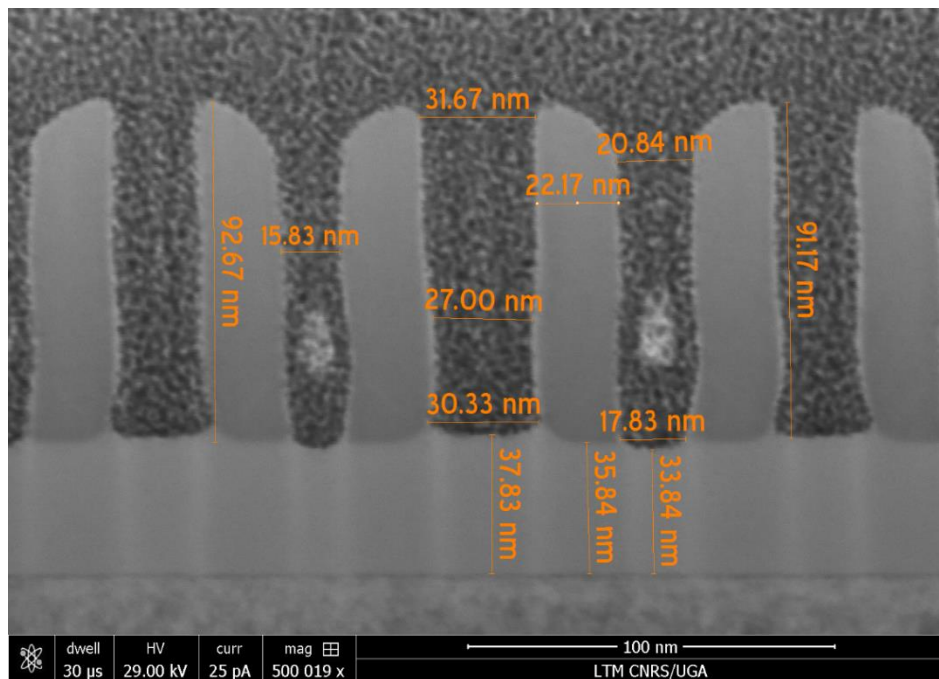
**Figure 16 : Mesure de l'intensité  $I_c$  en fonction du temps par ellipsométrie cinétique sur un échantillon de SiN patterné durant 20 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $NF_3/NH_3/H_2$  à des températures de 90°C, et 100°C**

Les images STEM des échantillons patternés gravés durant 20 cycles à 90°C et 100°C sont respectivement présentées figure 17 a et figure 17 b.

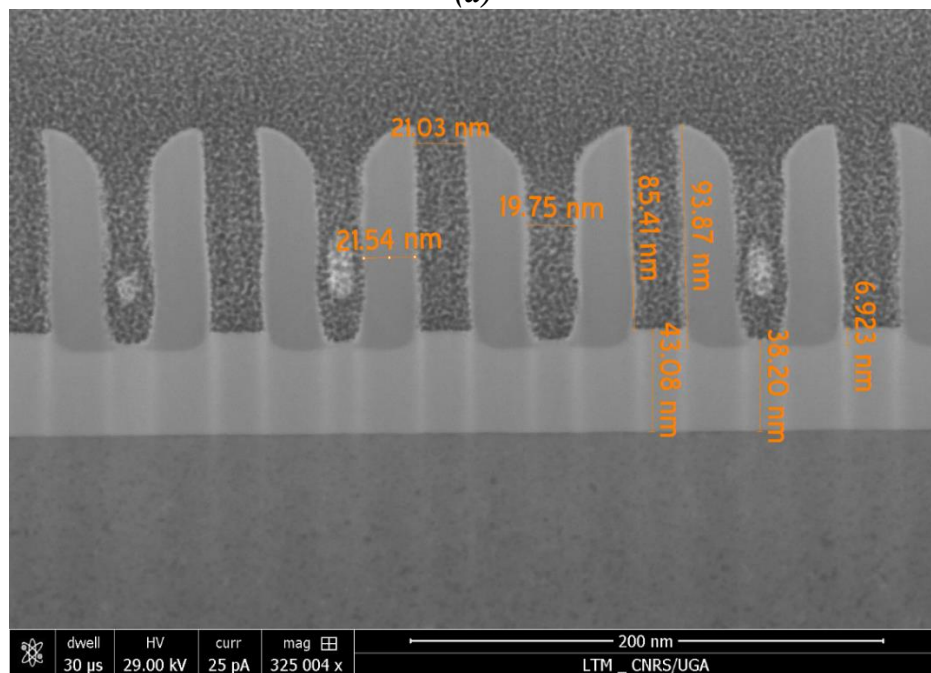
Ces images montrent que le poly-silicium des mandrins a été entièrement gravé pour les deux températures testées. Une surgravure au niveau des mandrins en poly-silicium est observée pour le procédé réalisé à 90°C. Effectivement, l'épaisseur du  $SiO_2$  sur l'échantillon référence est de 42,2 nm contre 37,8 nm soit une épaisseur gravée de 4,4 nm après 20 cycles à 90°C. La surgravure observée de 4,4 nm correspond à une épaisseur gravée durant un ou deux cycles. Le  $SiO_2$  sous-jacent aux mandrins n'a pas été gravé par le procédé effectué à 100°C. Une épaisseur de  $SiO_2$  équivalente à celle d'un échantillon pristine a été mesurée sous les mandrins.

Une surgravure est également observée au fond des tranchées à 90°C. Effectivement, l'épaisseur de  $SiO_2$  située sous les tranchées mesure initialement 37,5 nm contre 33,8 nm après 20 cycles de gravure. L'épaisseur gravée de 3,7 nm correspond également à une épaisseur gravée durant un ou deux cycles de

gravure. Le procédé réalisé à 100°C n'a pas montré de surgravure au fond des tranchées. Effectivement, l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> après 20 cycles de gravure correspond à l'épaisseur observée sur l'échantillon référence.



(a)



(b)

**Figure 17 : Image STEM d'un échantillon SiN ALD patterné ayant été gravé par 20 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> aux température de 90°C (a), et 100°C (b)**

Les différents procédés réalisés sur les échantillons patternés SiN ALD ont permis de déterminer le nombre de cycles nécessaires pour les structures dont nous disposons. Le SiN se situant sur les mandrins et dans les tranchées ainsi que les mandrins en poly-silicium ont été gravés pour le procédé réalisé à 90°C et à 100°C.

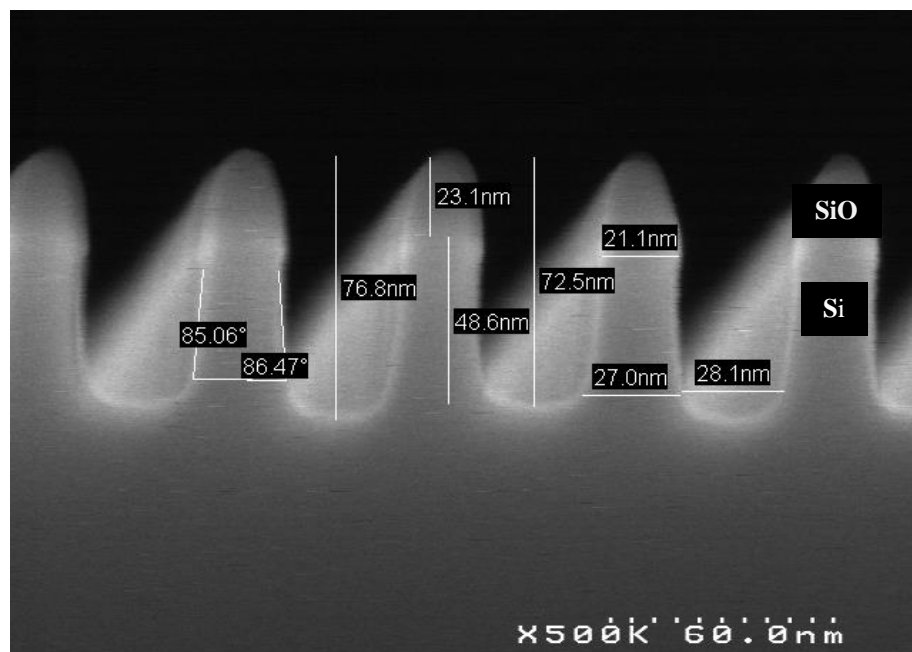
Des surgravures ont été observées à 90°C au fond des tranchées et sous les mandrins en poly-silicium. Effectivement, le SiO<sub>2</sub> sous-jacent a été gravé sur environ 4 nm. Cette épaisseur gravée est liée à un nombre trop important de cycles effectués durant le procédé. Ainsi, la réalisation de 19 cycles à 90°C permettrait de limiter la surgravure du SiO<sub>2</sub>.

Le procédé réalisé à 100°C a gravé les mandrins en poly-silicium sans surgravure ; par contre le SiN se situant au fond des tranchées n'a pas été totalement gravé. Afin de pallier ce problème, la réalisation d'un cycle supplémentaire serait nécessaire.

Les flancs du SiN n'ont quasiment pas été gravés durant le procédé de gravure. Effectivement à 90°C et 100°C la largeur des espaceurs est respectivement de 22,2 nm et 21,5 nm, contre 24 nm pour un échantillon référence.

Les sommets des espaceurs après gravure devraient idéalement présenter une forme carrée, afin d'envisager dans les meilleures conditions une ouverture ultérieure du masque en SiO<sub>2</sub> patterné par les espaceurs en SiN. L'image MEB présentée [figure 18](#), montre le même échantillon après que le silicium ait été gravé après ouverture du masque de SiO<sub>2</sub>. Les pentes observables sur les flancs des motifs peuvent ainsi être atténuées par la réalisation de sommets de motifs carrés durant la gravure du SiN.

La sélectivité entre le SiO<sub>2</sub> et le SiN doit également être améliorée en effet, les mesures des vitesses de gravures par cycle ont montré que le SiO<sub>2</sub> est gravé plus rapidement que le SiN.



**Figure 18 : Image SEM d'un échantillon SiN ALD patterné après que le poly-silicium ai été gravé après ouverture du masque de SiO<sub>2</sub>**

### 3. Gravure cyclée sur échantillons SiO<sub>2</sub> « patternés »

Le procédé de gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique a également été testé sur des échantillons patternés où le dépôt de SiN ALD a été remplacé par un dépôt conforme de SiO<sub>2</sub> ALD. L'image STEM présentée figure 18 représente un échantillon patterné SiO<sub>2</sub>. L'écart entre les différents mandrins en poly-silicium est de 80 nm et les mandrins ont une hauteur de 98,5 nm. Le SiO<sub>2</sub> sous les mandrins a une épaisseur de 48 nm, alors qu'au fond des tranchées son épaisseur est de 70 nm. Le dépôt de SiO<sub>2</sub> réalisé par ALD recouvrant l'ensemble de la structure mesure 22 nm d'épaisseur.

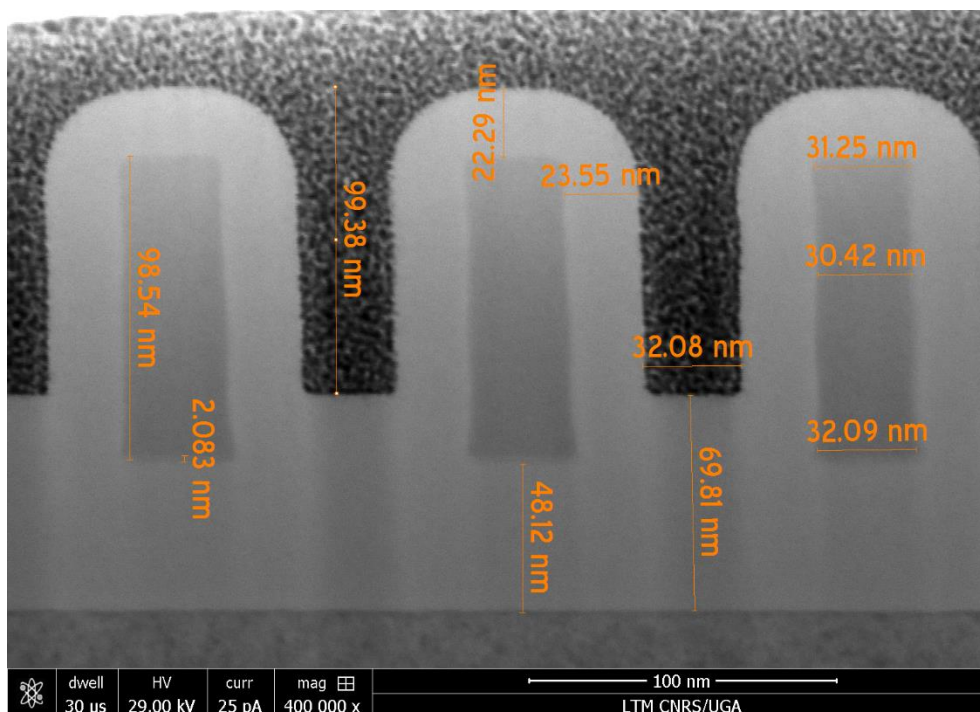


Figure 19 : Image STEM d'un échantillon SiO<sub>2</sub> patterné référence

#### 3.1. Détermination du nombre de cycles

Les échantillons au travers de la figure 19 ne comportent pas de couche d'arrêt. Effectivement, la sélectivité entre différents matériaux ne peut être utilisée dans ce cas pour limiter la surgravure. L'épaisseur gravée de SiO<sub>2</sub> par cycle doit être par conséquent connue afin de graver la quantité de matériau voulue.

La mesure ellipsométrique cinétique réalisée durant un procédé de gravure sur SiO<sub>2</sub> présentée figure 15 a permis de déterminer la quantité de SiO<sub>2</sub> gravé durant un cycle. Le cycle de gravure comprend une implantation d'hydrogène durant 20 sec et un retrait avec le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Ces mesures ont permis de déduire une vitesse de gravure par cycle équivalente à 2,5 nm/cycle. La vitesse de gravure mesurée par ellipsométrie n'a pas été réalisée sur le même type de SiO<sub>2</sub> présent sur les échantillons patternés. De plus le SiO<sub>2</sub> présent au fond des tranchées n'est probablement pas gravé à la même vitesse que sur les parties supérieures. Cette mesure de l'épaisseur gravée par cycle, bien que peu précise, nous permet d'avoir

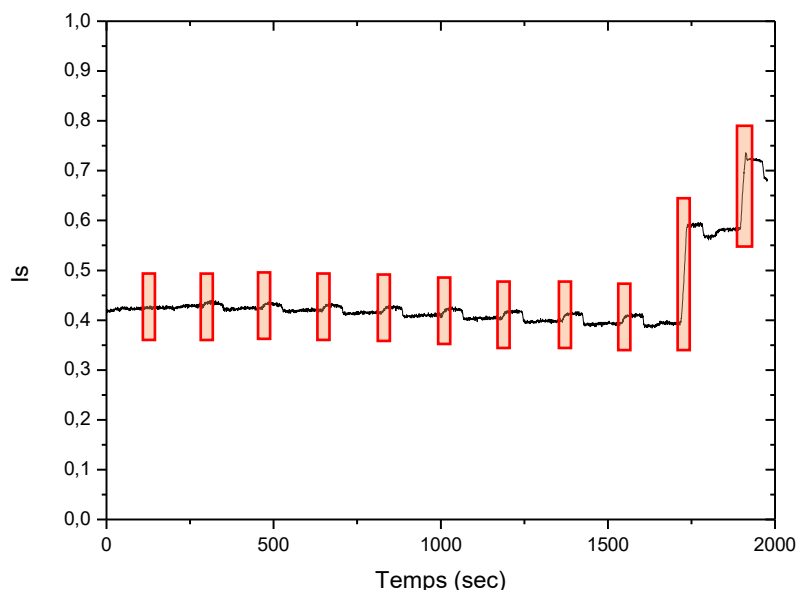
un ordre de grandeur très utile pour la détermination du nombre de cycles nécessaires à une gravure complète de l'échantillon. L'épaisseur de 22 nm du dépôt de SiO<sub>2</sub> ALD devrait être gravée entièrement avec 9 cycles pour une vitesse de gravure de 2,5 nm/cycle.

Les mandrins présents dans les échantillons patternés SiO<sub>2</sub> ont été réalisés avec le même poly-silicium constituant les mandrins présents dans les échantillons patternés SiN. L'expérience présentée au travers de la figure 14 a montré que le poly-silicium des « mandrins » est gravé à une vitesse minimum de 25 nm/cycle alors que la vitesse de gravure du poly-silicium présentée figure 15 correspond à 4 nm/cycle. Cet écart entre les vitesses de gravure peut s'expliquer par une différence entre le poly-silicium des « mandrins » et celui utilisé figure 15. Cet écart peut également s'expliquer par la présence importante de sels liés à la gravure du SiO<sub>2</sub>, favorisant la gravure du poly-silicium. La réalisation de 4 cycles supplémentaires permettrait ainsi de graver entièrement les mandrins en poly-silicium.

Les observations décrites précédemment ont montré que la réalisation de 12 cycles de gravure permettraient de graver le SiO<sub>2</sub> ALD ainsi que les mandrins.

### 3.2. Analyses ellipsométriques et STEM sur échantillons patternés

Un procédé de gravure séquentielle contrôlé à l'échelle nanométrique comptant 12 cycles a été effectué sur un échantillon patterné SiO<sub>2</sub>. Les cycles comprenant une implantation d'hydrogène de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> dans les conditions respectivement décrites dans les tableaux 1 et 2.



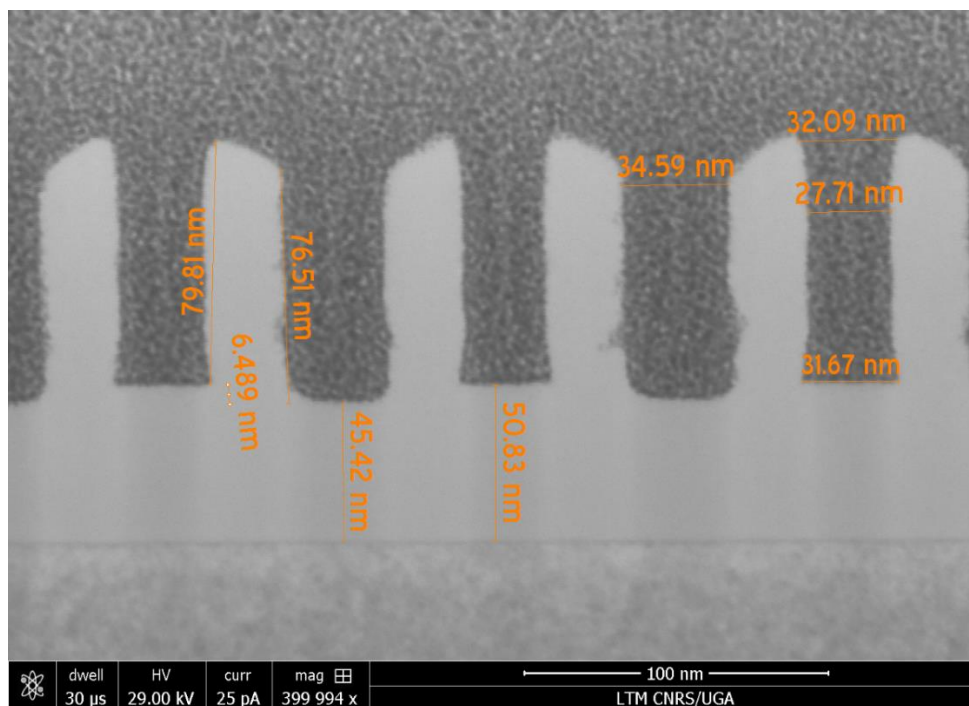
**Figure 20: Mesure de l'intensité  $I_s$  en fonction du temps par ellipsométrie cinétique sur un échantillon de SiO<sub>2</sub> patterné durant 12 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> à une température de 90°C**

La mesure ellipsométrique cinétique réalisée durant le procédé de gravure décrivant les variations de l'intensité  $I_s$  en fonction du temps est présentée figure 20. Les formations de sels durant les étapes de retrait sont observées pour chacun des cycles réalisés. Toutefois, les variations de l'intensité sont plus importantes lors des dernières étapes de retrait. Cette variation de l'intensité plus importante durant les derniers cycles de retrait peut être imputable à l'attaque du poly-silicium par la chimie de retrait.

Les analyses STEM réalisées sur cet échantillon, présentées au travers de la figure 20, ont montré que les mandrins en poly-silicium ont été entièrement gravés durant le procédé.

Le  $\text{SiO}_2$  sous-jacent aux mandrins présente une épaisseur équivalente à celle observée figure 18 sur l'échantillon référence. Le  $\text{SiO}_2$  se situant sous les mandrins n'a donc pas été gravé durant le procédé. Le  $\text{SiO}_2$  se situant au fond des tranchées a été gravé à hauteur de 25 nm. Effectivement, l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  au fond des tranchées après le procédé de gravure ne mesure plus que 45 nm contre 70 nm pour l'échantillon référence, soit seulement 3 nm de sur-gravure.

Cependant les mandrins réalisées en  $\text{SiO}_2$  présentent des défauts : en plus d'une légère gravure latérale en certains points, les mandrins en  $\text{SiO}_2$  ont été déformés par le procédé de gravure. Les mesures réalisées via l'image STEM ont montré que les espaceurs  $\text{SiO}_2$  ont été gravés de manière latérale, et plus particulièrement dans les tranchées durant le procédé de gravure. Cette gravure du  $\text{SiO}_2$  est liée à une sélectivité plus faible du mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  vis-à-vis du  $\text{SiO}_2$  pristine, provoquant une attaque des flancs durant l'étape de retrait. Les flancs en nitrure sont plus efficacement protégés car le mélange  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  ne grave pas le  $\text{SiN}$  pristine pour des durées RPS courtes. De plus, la hauteur finale des mandrins n'est que de 80 nm, indiquant une consommation sommitale excessive de 20 nm.



**Figure 21 : Image STEM d'un échantillon  $\text{SiO}_2$  patterné ayant été gravé par 13 cycles comprenant une implantation de 20 sec et un retrait de 20 sec avec le mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  à une température de  $90^\circ\text{C}$**



## 4. Conclusions

La succession de cycles comprenant l'implantation d'hydrogène suivie d'un retrait par plasma « downstream » a été étudiée au travers de la gravure des espaceurs SiN et SiO<sub>2</sub> dans le cadre de techniques à expositions multiples.

La gravure contrôlée à l'échelle nanométrique a été effectuée sur des échantillons patternés comportant un dépôt conforme de SiN déposé par ALD au travers des conditions d'implantation et de retrait déterminées dans le chapitre 4. Ce matériau ne présentant pas les mêmes caractéristiques que le SiN LPCVD étudié durant le chapitre 3 et 4, la vitesse de gravure du SiN ALD dans de l'acide fluorhydrique 1% a été comparée à celle du SiN LPCVD. La vitesse de gravure du SiN ALD s'est révélée 10 fois supérieure à celle du SiN LPCVD. Toutefois, les gravures réalisées par plasma « downstream » ont présenté un comportement similaire entre les deux matériaux. En effet, les sels  $(NH_4)_2SiF_6$  sont formés durant la gravure « downstream » uniquement en présence du SiO<sub>2</sub>, se décomposent ensuite en espèces réactives du type  $(NH_4F)_x$  [Hayashi et al. 2011] gravant le SiN. Ces sels étant solubles en phase aqueuse, la gravure du SiN par de l'acide fluorhydrique en solution ne correspond pas aux mêmes mécanismes réactionnels.

La succession de cycles de gravure a également mis en avant la gravure du SiN durant l'étape d'implantation. Effectivement, à partir du troisième cycle, une gravure de 0,5 nm est observée durant l'implantation. Des analyses ellipsométriques ont montré que le respect d'un temps d'attente entre les étapes de retrait et d'implantation limite la gravure du SiN durant l'implantation. En effet, des analyses XPS ont montré que la quantité de fluor résiduel à la surface du matériau et dans la chambre de procédé diminue après avoir respecté un temps d'attente à basse pression. Ces temps d'attente sous vide n'ont pas été réalisés durant la gravure des échantillons patternés, afin de respecter les contraintes de temps du procédé imposé par l'industrie.

La gravure du SiN présent en épaisseur égale sur les parties supérieures des mandrins et au fond des tranchées, nécessite la réalisation d'un nombre précis de cycles afin de graver l'ensemble du SiN présent au sommet et dans les tranchées tout en évitant de graver les couches sous-jacentes. Grâce à l'ellipsométrie cinétique, la détection de la formation des sels durant la gravure des zones ouvertes a permis de déterminer le nombre de cycles nécessaires. La réalisation de 20 cycles à 90°C permet de graver le SiN de façon satisfaisante.

Des échantillons comportant un dépôt de SiO<sub>2</sub> conforme à la place du SiN ont également été gravés par le procédé de gravure contrôlée à l'échelle nanométrique. Des analyses ellipsométriques effectuées sur du SiO<sub>2</sub> pleine plaque ont permis de déterminer le nombre de cycles nécessaires pour enlever le SiO<sub>2</sub> présent sur les parties supérieures et inférieures des mandrins en poly-silicium, ainsi que le poly-silicium. En effet une succession de 13 cycles a permis de graver ces échantillons de manière satisfaisante mais les profils obtenus sont de moins bonne qualité que ceux en SiN.

---

## Conclusions générales et perspectives

---

Le procédé étudié durant cette thèse est une gravure séquentielle contrôlée à l'échelle nanométrique, comportant une étape d'implantation à l'aide d'un plasma CCP d'hydrogène et un retrait par plasma « downstream ». Les deux étapes du procédé de gravure ont été dans un premier temps étudiées séparément sur du SiN LPCVD.

L'implantation d'hydrogène a été étudiée au travers de nombreuses méthodes de caractérisation. Ces mesures ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche modifiée par l'implantation, via des mesures XRR pour différentes conditions de temps et de puissance. Les épaisseurs modifiées ont également été mesurées par ellipsométrie lors de gravures séquentielles à l'acide fluorhydrique, montrant des épaisseurs concordantes avec les mesures XRR.

Les profils de densité de charge et de liaisons Si-H et N-H réalisés respectivement au travers de caractérisations électriques et de spectroscopies IR ont permis de quantifier et de qualifier l'hydrogénation du matériau modifié. Les profils obtenus via le FTIR-MIR et le SIMS ont montré une correspondance entre les densités de charge observées et l'hydrogène présent dans le matériau. La configuration de l'hydrogène au sein du SiN a également été déterminée au travers des mesures de densité de charges réalisées après un stress électrique. En effet, le cycle métastable basé sur l'effet Staebler-Wronski [Staebler & Wronski 1977], proposé par G. Lucovsky en 1995 [Lucovsky et al. 1995], explique les variations de densité de charges observées après un stress électrique par la formation de charges positives induites. L'application d'un stress électrique négatif entraîne une migration des électrons dans le SiN par effet Poole-Frenkel [Harrel & Frey 1999], induisant la formation de « trous » dans la couche hydrogénée. Ces « trous » forment, avec les ponts hydrogènes présents dans le matériau, des charges positives. En effet, l'hydrogène migre vers l'azote, formant une charge positive autour de l'azote et une liaison pendante au niveau du silicium. Des analyses XPS ont été effectuées sur du SiN implanté. Ces mesures ont montré une oxydation superficielle du matériau sur une épaisseur pouvant atteindre 2 à 3 nm, induite par la présence d'oxygène résiduel dans le réacteur de gravure.

L'étape de retrait a été étudiée pour deux mélanges chimiques :  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  et  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  au travers d'analyses XPS et de mesures ellipsométriques cinétiques in-situ. La formation de sels sur du SiN durant l'étape de retrait a été observée via des mesures ellipsométriques pour de faibles températures et pour les mélanges chimiques ne comportant pas d'hydrogène. Ces analyses ont également montré que la gravure du matériau démarre immédiatement lorsque la surface est oxydée, alors qu'un délai de quelques dizaines de secondes en fonction de la température est nécessaire pour initier la gravure sur un matériau pristine. Une présence importante de fluor a également été observée à la surface du SiN après l'étape de retrait et a été mesurée par les analyses XPS.

Les mesures ellipsométriques sur matériau implanté ont montré que le mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ , comprenant  $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{NF}_3$  et  $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ , grave le SiN au-delà de la couche hydrogénée. Le mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  comprenant  $110 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{NF}_3$ ,  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$  et  $2500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  grave seulement 2 à 3 nm quelles que soient les conditions d'implantations. Les mesures XPS ont montré que le mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  grave uniquement l'oxyde présent à la surface du matériau

suite à l'implantation. En effet, des retraits réalisés avec du SiN implanté avec de l'hélium ont montré une épaisseur équivalente au matériau implanté avec de l'hydrogène. Le mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  permettant un contrôle plus précis de l'épaisseur gravée par cycle et étant moins agressif avec le  $\text{SiO}_2$ , a été choisi pour les gravures sur échantillons patternés.

Les mesures ellipsométriques réalisées durant des successions de cycles ont montré que l'implantation grave le SiN au-delà de 2 cycles, chaque cycle comprenant une implantation d'hydrogène et un retrait avec le mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ . En effet, il est probable que le fluor présent à la surface de l'échantillon dû au retrait et provenant également des parois du réacteur, grave le matériau durant l'implantation. Des analyses XPS ont montré que cette gravure peut être limitée en respectant une durée d'attente sous vide entre l'étape de retrait et l'implantation, de manière à enlever le fluor présent à la surface de l'échantillon.

Le procédé de gravure séquentielle contrôlé à l'échelle nanométrique a été utilisé sur deux types d'échantillons patternés, comportant respectivement un dépôt conforme de SiN et de  $\text{SiO}_2$ . La vitesse de gravure par cycle a été mesurée sur chacun des matériaux afin de déterminer le nombre de cycles adéquats pour graver le dépôt conforme de manière satisfaisante : aux sommets des motifs et dans les tranchées.

Le mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  grave uniquement l'oxyde déposé à la surface du SiN durant l'implantation, impliquant que l'hydrogénation du SiN ne joue pas un rôle majeur dans le mécanisme de gravure étudié. Le mélange chimique  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  pourrait permettre de graver uniquement la couche hydrogénée. En effet, les gravures réalisées avec  $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{NF}_3$  et  $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$  présentent, malgré un problème de reproductibilité, des épaisseurs gravées correspondant aux profils de densité de charge. En effet, la formation de sels à la surface du SiN oxydé semble entraîner dans un second temps la gravure du matériau hydrogéné. Il serait par conséquent intéressant d'étudier de manière plus précise la formation des sels en fonction des espèces présentes à la surface du SiN (oxygène, fluor) et des espèces présentes dans le mélange chimique de l'étape de retrait.

---

# Bibliographie

---

[Ashida & Lieberman 1997]

Ashida, S., & Lieberman, M. A. (1997). Spatially averaged (global) model of time modulated high density chlorine plasmas. *Japanese journal of applied physics*, 36(2R), 854.

[Athavale & Economou 1996]

Athavale, S. D., & Economou, D. J. (1996). Realization of atomic layer etching of silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 14(6), 3702-3705.

[Bana et al. 2012]

Banna, S., Agarwal, A., Cunge, G., Darnon, M., Pargon, E., & Joubert, O. (2012). Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(4), 040801.

[Briggs & Seah 1983]

Briggs, D., & Seah, M. P. (2003). *Practical surface analysis: by auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley.

[Cardinaud et al 2000]

C. Cardinaud, M.-C. Peignon, P.-Y. Tessier, "Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies", In *Applied Surface Science*, Volume 164, Issues 1–4, 2000, Pages 72-83, ISSN 0169-4332,

[Cardon & Gomes 1978]

Cardon, F., & Gomes, W. P. (1978). On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 11(4), L63.

[Chabert & Braithwaite 2011]

P. Chabert and N. S. J. Braithwaite. *Radio-Frequency Plasmas*. Cambridge University Press, 2011.

[Chan et al. 1991]

Chan, H. C., Mathews, V. I. J. U., & Fazan, P. C. (1991). Trapping, conduction, and dielectric breakdown in Si/sub 3/N/sub 4/films on as-deposition rugged polysilicon. *IEEE electron device letters*, 12(9), 468-470.

## Bibliographie

[Coburn & Winters 1979 (1)]

Coburn, J. W., & Winters, H. F. (1979). Plasma etching—A discussion of mechanisms. *Journal of vacuum Science and Technology*, 16(2), 391-403.

[Coburn & Winters 1979 (2)]

Coburn, J. W., & Winters, H. F. (1979). Ion-and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching. *Journal of Applied physics*, 50(5), 3189-3196.

[Cunge et al. 2005]

Cunge, G., Pelissier, B., Joubert, O., Ramos, R., & Maurice, C. (2005). New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(3), 599.

[Cunge et al. 2007]

Cunge, G., Sadeghi, N., & Ramos, R. (2007). Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasmas: I. Without silicon etching. *Journal of Applied Physics*, 102(9), 093304.

[Darque-Ceretti et al. 2014]

Darque-Ceretti, E., Aucouturier, M., & Lehuédé, P. (2014). Spectrométrie de masse d'ions secondaires: SIMS et ToF-SIMS-Principes et appareillages.

[Dubois 2016]

Dubois, J. (2016). *Nouvelle technologie utilisant les plasmas H<sub>2</sub> et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique* (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).

[Duc 1998]

Duc, T. M. (1998). Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 4(P2625), P2625-1.

[Flamm 1990]

Flamm, D. L. (1990). Mechanisms of silicon etching in fluorine-and chlorine-containing plasmas. *Pure and Applied Chemistry*, 62(9), 1709-1720.

[Frohman-Bentchkowsky et al. 1969]

Frohman-Bentchkowsky, D., & Lenzlinger, M. (1969). Charge Transport and Storage in Metal-Nitride-Oxide-Silicon (MNOS) Structures. *Journal of Applied Physics*, 40(8), 3307-3319.

[Ghellai et al. 2011]

Ghellai, N., Benmansour, A., & Sari, N. E. C. (2011). Ellipsométrie spectroscopique. *Photoniques*, (51), 22-27.

## Bibliographie

[Harrel & Frey 1999]

Harrell, W. R., & Frey, J. (1999). Observation of Poole–Frenkel effect saturation in SiO<sub>2</sub> and other insulating films. *Thin solid films*, 352(1), 195-204.

[Hasegawa & Matuura 1987]

Hasegawa, S., Matuura, M., Anbutu, H., & Kurata, Y. (1987). Amorphous SiN<sub>x</sub>: H films with a low density of Si–H bonds. *Philosophical Magazine B*, 56(5), 633-640.

[Hasegawa 1993]

Hasegawa, S., He, L., Amano, Y., & Inokuma, T. (1993). Analysis of SiH and SiN vibrational absorption in amorphous SiN<sub>x</sub>: H films in terms of a charge-transfer model. *Physical review B*, 48(8), 5315.

[Hashimoto 1994]

Hashimoto, K. (1994). Charge damage caused by electron shading effect. *Japanese journal of applied physics*, 33(10R), 6013.

[Hayashi et al. 2011]

Hayashi, T., Ishikawa, K., Sekine, M., Hori, M., Kono, A., & Suu, K. (2011). Quantum Chemical Investigation for Chemical Dry Etching of SiO<sub>2</sub> by Flowing NF<sub>3</sub> into H<sub>2</sub> Downflow Plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(1R), 016201.

[Hisamoto 1989]

Hisamoto, D., Kaga, T., Kawamoto, Y., & Takeda, E. (1989, December). A fully depleted lean-channel transistor (DELTA)-a novel vertical ultra thin SOI MOSFET. In *Electron Devices Meeting, 1989. IEDM'89. Technical Digest., International* (pp. 833-836). IEEE.

[Hisamoto 1998]

Hisamoto, D., Lee, W. C., Kedzierski, J., Anderson, E., Takeuchi, H., Asano, K., ... & Hu, C. (1998). A folded-channel MOSFET for deep-sub-tenth micron era. *IEDM Tech. Dig, 1998*, 1032-1034.

[Hisamoto 2000]

Hisamoto, D., Lee, W. C., Kedzierski, J., Takeuchi, H., Asano, K., Kuo, C., ... & Hu, C. (2000). FinFET-a self-aligned double-gate MOSFET scalable to 20 nm. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 47(12), 2320-2325.

[Holländer & Wertheimer 1994]

Holländer, A., & Wertheimer, M. R. (1994). Vacuum ultraviolet emission from microwave plasmas of hydrogen and its mixtures with helium and oxygen. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12(3), 879-882.

## Bibliographie

[Hsieh & Chen 2008]

Hsieh, M. T., Chen, J. F., Yen, K. H., Zan, H. W., Chang, C. C., Chen, C. H., ... & Lee, Y. S. (2008). Electrical Properties of Metal–Silicon Nitride–Hydrogenated Amorphous Silicon Capacitor Elucidated Using Admittance Spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(12R), 8714.

[Huang et al. 1999]

Huang, X., Lee, W. C., Kuo, C., Hisamoto, D., Chang, L., Kedzierski, J., ... & Subramanian, V. (1999, December). Sub 50-nm finfet: Pmos. In *Electron Devices Meeting, 1999. IEDM'99. Technical Digest. International* (pp. 67-70). IEEE.

[Joubert et al. 1994]

Joubert, O., Cunge, G., Pelissier, B., Vallier, L., Kogelschatz, M., & Pargon, E. (2004). Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 22(3), 553-563.

[Jousse & Kanicki 1989]

Jousse, D., & Kanicki, J. (1989). Investigation of the light-induced effects in nitrogen-rich silicon nitride films. *Applied physics letters*, 55(11), 1112-1114.

[Kanarik et al. 2013]

Kanarik, K. J., Tan, S., Holland, J., Eppler, A., Vahedi, V., Marks, J., & Gottscho, R. A. (2013). Moving atomic layer etch from lab to fab. *Solid State Technology*, 56(8), 14-17.

[Kanarik et al. 2015]

Kanarik, K. J., Lill, T., Hudson, E. A., Sriraman, S., Tan, S., Marks, J., ... & Gottscho, R. A. (2015). Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(2), 020802.

[Kanicki et al. 1989]

Kanicki, J., Jousse, D., Gelatos, A., & Crowder, M. S. (1989). Light-induced effects in hydrogenated amorphous nitrogen-rich silicon nitride films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 114, 612-614.

[Kikuchi et al. 1994]

Kikuchi, J., Iga, M., Ogawa, H., Fujimura, S., & Yano, H. (1994). Native oxide removal on Si surfaces by NF<sub>3</sub>-added hydrogen and water vapor plasma downstream treatment. *Japanese journal of applied physics*, 33(4S), 2207.

[Kilby 1976]

J. S. Kilby, "Invention of the integrated circuit," in *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 23, no. 7, pp. 648-654, Jul 1976.

doi: 10.1109/T-ED.1976.18467

## Bibliographie

[Kim et al. 2013]

Kim, J. K., Cho, S. I., Lee, S. H., Kim, C. K., Min, K. S., Kang, S. H., & Yeom, G. Y. (2013). Damaged silicon contact layer removal using atomic layer etching for deep-nanoscale semiconductor devices. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(6), 061310.

[Kim et al. 2015]

Kim, H. T., Lim, J. S., Kim, M. S., Oh, H. J., Ko, D. H., Kim, G. D., ... & Park, J. G. (2015). Investigation of oxide layer removal mechanism using reactive gases. *Microelectronic Engineering*, 135, 17-22.

[Knotter & Denteneer 2001]

Knotter, D. M., & Denteneer, T. D. (2001). Etching mechanism of silicon nitride in HF-based solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(3), F43-F46.

[Krick et al. 1988]

Krick, D. T., Lenahan, P. M., & Kanicki, J. (1988). Electrically active point defects in amorphous silicon nitride: An illumination and charge injection study. *Journal of applied physics*, 64(7), 3558-3563.

[Langmuir 1928]

I. Langmuir. Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14 (8): 627–637, 1928.

[Li & Kanicki 1999]

Li, T., & Kanicki, J. (1998). Observation of incident angle dependent phonon absorption in hydrogenated amorphous silicon nitride thin films. *Applied physics letters*, 73(26), 3866-3868.

[Lieberman & Lichtenberg 2005]

Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (2005). *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons.

[Lilienfield Brevet 1928]

Edgar, L. J. (1933). *U.S. Patent No. 1,900,018*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[Lindert et al. 2001]

Lindert, N., Choi, Y. K., Chang, L., Anderson, E., Lee, W., King, T. J., ... & Hu, C. (2001, June). Quasi-planar NMOS FinFETs with sub-100 nm gate lengths. In *Device Research Conference, 2001* (pp. 26-27). IEEE.

[Lucovsky 1979]

Lucovsky, G. (1979). Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids. *Solid State Communications*, 29(8), 571-576.



## Bibliographie

[Lucovsky et al. 1995]

Lucovsky, G., Jing, Z., Lu, Z., Lee, D. R., & Whitten, J. L. (1995). Properties of bonded hydrogen in hydrogenated amorphous silicon and other hydrogenated amorphous silicon alloys. *Journal of non-crystalline solids*, 182(1-2), 90-102.

[Maeda & Nakamura 1985]

Maeda, M., & Nakamura, H. (1985). Hydrogen bonding configurations in silicon nitride films prepared by plasma-enhanced deposition. *Journal of applied physics*, 58(1), 484-489.

[Mahorowala 2002]

Mahorowala, A. P., & Sawin, H. H. (2002). Etching of polysilicon in inductively coupled Cl<sub>2</sub> 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(3), 1077-1083.

[Martirosyan thèse]

[Mathieu & Fanet]

Mathieu, H., & Fanet, H. (2009). *Physique des semiconducteurs et des composants électriques: cours et exercices corrigés*. Dunod.

[Matsunami 1984]

Matsunami, N., Yamamura, Y., Itikawa, Y., Itoh, N., Kazumata, Y., Miyagawa, S., ... & Tawara, H. (1984). Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids. *Atomic data and nuclear data tables*, 31(1), 1-80.

[Matsuura et al. 1993]

Matsuura, T., Murota, J., Sawada, Y., & Ohmi, T. (1993). Self-limited layer-by-layer etching of Si by alternated chlorine adsorption and Ar<sup>+</sup> ion irradiation. *Applied physics letters*, 63(20), 2803-2805.

[Matsuura et al. 1999]

Matsuura, T., Honda, Y., & Murota, J. (1999). Atomic-order layer-by-layer role-share etching of silicon nitride using an electron cyclotron resonance plasma. *Applied physics letters*, 74(23), 3573-3575.

[Minami & Kamigaki 1995]

Minami, S. I., & Kamigaki, Y. (1995). Investigation of charge-trapping centers in low-pressure chemical vapor deposition Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films. *Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics)*, 78(4), 101-110.

[Miyashita & Watabe 1991]

Miyashita, H., & Watabe, Y. (1991). Flatband voltage shift of amorphous silicon nitride metal-insulator-semiconductor diodes. *Journal of applied physics*, 70(4), 2452-2454.

## Bibliographie

[Moore 1965]

G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from Electronics, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff.," in *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, vol. 11, no. 3, pp. 33-35, Sept. 2006.

doi: 10.1109/N-SSC.2006.4785860

[Nishino et al. 1993]

Nishino, H., Hayasaka, N., & Okano, H. (1993). Damage-free selective etching of Si native oxides using NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O down-flow etching. *Journal of applied physics*, 74(2), 1345-1348.

[Ogawa et al. 2002]

Ogawa, H., Arai, T., Yanagisawa, M., Ichiki, T., & Horiike, Y. (2002). Dry cleaning technology for removal of silicon native oxide employing hot NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> exposure. *Japanese journal of applied physics*, 41(8R), 5349.

[Pelissier et al. 2008]

Pelissier, B., Beaurain, A., Barnes, J. P., Gassilloud, R., Martin, F., & Joubert, O. (2008). Parallel angle resolved XPS investigations on 12in. wafers for the study of W and WSix oxidation in air. *Microelectronic Engineering*, 85(9), 1882-1887.

[Posseme et al. 2014]

Posseme, N., Pollet, O., & Barnola, S. (2014). Alternative process for thin layer etching: Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium. *Applied Physics Letters*, 105(5), 051605.

[Posseme et al. 2016]

Posseme, N., Ah-Leung, V., Pollet, O., Arvet, C., & Garcia-Barros, M. (2016). Thin layer etching of silicon nitride: A comprehensive study of selective removal using NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> remote plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 34(6), 061301.

[Scofield 1976]

Scofield, J. H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2), 129-137.

[Staebler & Wronski 1977]

Staebler, D. L., & Wronski, C. R. (1977). Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied physics letters*, 31(4), 292-294.

[Steinbrüchel 1989]

Steinbrüchel, C. (1989). Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy. *Applied Physics Letters*, 55(19), 1960-1962.

## Bibliographie

[Sze 1967]

Sze, S. M. (1967). Current transport and maximum dielectric strength of silicon nitride films. *Journal of Applied Physics*, 38(7), 2951-2956.

[Tokashiki et al. 2009]

Tokashiki, K., Cho, H., Banna, S., Lee, J. Y., Shin, K., Todorow, V., ... & Ramaswamy, K. (2009). Synchronous Pulse Plasma Operation upon Source and Bias Radio Frequencies for Inductively Coupled Plasma for Highly Reliable Gate Etching Technology. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(8S1), 08HD01.

[Valeri et al. 2003]

Valeri, P. T., Irina, V. C., Valeri, A. S., Tolstoy, V. P., Chernyshova, I. V., & Skryshevsky, V. A. (2003). Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films.

[Vianello et al. 2011]

Vianello, E., Driussi, F., Perniola, L., Molas, G., Colonna, J. P., De Salvo, B., & Selmi, L. (2011). Explanation of the charge-trapping properties of silicon nitride storage layers for NVM devices Part I: Experimental evidences from physical and electrical characterizations. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58(8), 2483-2489.

[Waldrop 2016]

M. M. Waldrop. The chips are down for moore's law. *Nature*, 530: 144 – 147, 2016.

[White et al. 2000]

White, M. H., Adams, D. A., & Bu, J. (2000). On the go with SONOS. *IEEE Circuits and Devices Magazine*, 16(4), 22-31.

[Young et al. 1988]

Young, K. K., Hu, C., & Oldham, W. G. (1988). Charge transport and trapping characteristics in thin nitride-oxide stacked films. *IEEE electron device letters*, 9(11), 616-618.