



**HAL**  
open science

# Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm.

Maxime Garcia Barros

## ► To cite this version:

Maxime Garcia Barros. Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAT028 . tel-01881670

**HAL Id: tel-01881670**

**<https://theses.hal.science/tel-01881670v1>**

Submitted on 26 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

**Maxime Garcia Barros**

Thèse dirigée par **Nicolas POSSÉMÉ**,

préparée au sein du **Laboratoire de gravure – CEA LETI/DTSI**  
en collaboration avec le **Laboratoire des Technologies de la  
Microélectronique (LTM)** et **STMicroelectronics**  
dans **l'École Doctorale Électronique, Electrotechnique,  
Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

## **Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs $\text{Si}_3\text{N}_4$ et $\text{SiCO}$ pour la technologie FDSOI 14nm.**

Thèse soutenue publiquement le **10 avril 2018**,  
devant le jury composé de :

**M. Christophe CARDINAUD**

Directeur de recherche, CNRS-Université de Nantes, Rapporteur

**M. Rémi DUSSART**

Professeur, CNRS-Université d'Orléans, Rapporteur

**M. Christophe VALLEE**

Professeur, CNRS Université Grenoble-Alpes, Examineur, Président

**M. Gilles CARTRY**

Professeur, Université d'Aix-Marseille, Examineur

**M. Olivier JOUBERT**

Directeur de recherche, CNRS Université Grenoble-Alpes, Encadrant

**M. Nicolas POSSÉMÉ**

Ingénieur de recherche, CEA-Leti, Grenoble, Directeur de thèse

**M. François LEVERD**

Ingénieur Gravure, STMicroelectronics, Invité





# Table des matières

<b>Table des figures</b>	<b>v</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Introduction à la microélectronique . . . . .	1
1.1.1 historique . . . . .	1
1.1.2 Loi de Moore . . . . .	3
1.1.3 Fonctionnement d'un transistor . . . . .	5
1.1.4 Interêt de la technologie FDSOI . . . . .	6
1.2 La gravure par plasma . . . . .	8
1.2.1 Introduction à la physique des plasma . . . . .	9
1.2.2 Interaction Plasma-paroi : la formation d'une gaine électrostatique . . . . .	10
1.2.3 Les collisions électroniques inélastiques dans le plasma . . . . .	12
1.2.4 La gravure chimique . . . . .	12
1.2.5 La gravure physique . . . . .	13
1.2.6 La gravure réactive ionique . . . . .	14
1.2.7 La gravure réactive ionique avec polymérisation . . . . .	14
1.3 Les enjeux de la gravure espaceurs pour la technologie FDSOI 14nm . . . . .	15
1.3.1 La gravure sur les substrat FDSOI . . . . .	15
1.3.2 La gravure des espaceurs sur les substrat FDSOI . . . . .	16
1.3.3 Résultats obtenus avec le procédé de gravure actuel . . . . .	17
1.4 Technologies de gravure par plasma en développement . . . . .	18
1.4.1 Gravure par utilisation de plasma pulsé . . . . .	18
1.4.2 Gravure à basse température électronique $T_e$ . . . . .	20
1.4.3 Gravure par couche atomique . . . . .	22
1.5 Solutions étudiées durant cette thèse . . . . .	23
1.5.1 Amélioration du procédé de gravure actuel . . . . .	23
1.5.2 Présentation d'une nouvelle technique de gravure . . . . .	24
1.5.3 Plan de l'étude . . . . .	25
<b>Bibliographie</b>	<b>27</b>
<b>2 Dispositif expérimental</b>	<b>31</b>
2.1 Matériaux utilisés . . . . .	31
2.2 Réacteur de gravure . . . . .	33

## Table des matières

2.2.1	Gravure sèche par plasma . . . . .	33
2.2.2	Gravure humide . . . . .	36
2.3	Les techniques de caractérisation . . . . .	37
2.3.1	Éllispométrie . . . . .	37
2.3.2	Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS) . . . . .	39
2.3.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) . . . . .	41
2.3.4	spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) . . . . .	45
2.3.5	Microscopie électronique . . . . .	51
<b>Bibliographie</b>		<b>55</b>
<b>3</b>	<b>Gravure des espaceurs par des chimies à base de fluorocarbone <math>CH_xF_y</math></b>	<b>59</b>
3.1	Introduction . . . . .	59
3.1.1	Gravure du nitrure de silicium par des plasmas à base de fluorocarbone $CH_xF_y$ . . . . .	60
3.1.2	Présentation de la gravure des espaceurs par des chimies fluorocarbonées	62
3.2	Étude des chimies $CHF_3/He$ et $CH_3F/O_2/He/CH_4$ . . . . .	63
3.2.1	Vitesse de gravure et sélectivité obtenue . . . . .	63
3.2.2	Etat de la surface du silicium après une gravure par $CHF_3/He$ . . . . .	64
3.2.3	Etat de la surface du silicium après une gravure par $CH_3F/O_2/He/CH_4$ . . . . .	67
3.2.4	Application de cette chimie sur plaque patternée. . . . .	69
3.3	Amélioration du procédé de surgravure ( $CH_3F/O_2/He/CH_4$ ) . . . . .	70
3.3.1	Effet de l'ajout de $SiCl_4$ . . . . .	70
3.3.2	Choix d'un régime de pulsation de la tension de bias pour optimiser le procédé . . . . .	71
3.3.3	Effet du temps de procédé . . . . .	75
3.3.4	Nouveau modèle d'arrêt de la gravure sur silicium . . . . .	77
3.3.5	Effet de la surgravure sur la consommation de résine . . . . .	78
3.4	Application sur plaque patternée . . . . .	79
3.4.1	Résultats obtenus sur une plaque avec des motifs denses . . . . .	79
3.4.2	Résultats électriques . . . . .	81
3.5	Conclusion . . . . .	84
<b>Bibliographie</b>		<b>85</b>
<b>4</b>	<b>Gravure du nitrure de silicium <math>Si_3N_4</math> par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif</b>	<b>87</b>
4.1	Introduction . . . . .	87
4.2	Étude préliminaire . . . . .	89
4.2.1	Choix de la chimie et de l'implantation . . . . .	89
4.2.2	Retrait de la couche modifiée par voie humide . . . . .	91
4.2.3	Impact des paramètres plasma sur la gravure . . . . .	95
4.2.4	Conclusion . . . . .	99

4.3	Caractérisation approfondie de la modification du nitrure de silicium par un plasma à base d'hydrogène . . . . .	99
4.3.1	Analyses par spectrométrie photoélectronique X (XPS) . . . . .	99
4.3.2	Analyse par spectrométrie SIMS . . . . .	101
4.3.3	Analyses infrarouges . . . . .	104
4.3.4	Modèle proposé pour la modification du nitrure de silicium à base d'un plasma d'hydrogène . . . . .	107
4.3.5	Mécanisme de gravure du nitrure de silicium par acide <i>HF</i> . . . . .	107
4.4	Caractérisation approfondie de la chimie à base d'hélium . . . . .	108
4.4.1	Analyses XPS . . . . .	109
4.4.2	Analyse par spectrométrie SIMS . . . . .	110
4.4.3	Analyses infrarouges . . . . .	112
4.4.4	Modèle proposé pour la modification à base d'un plasma d'hélium . . . . .	115
4.5	Mise en place du procédé pour l'utilisation de cette gravure en production . . . . .	116
4.5.1	Résultats morphologiques obtenus par chimie <i>He</i> . . . . .	116
4.5.2	Résultats morphologiques obtenus par chimie <i>H<sub>2</sub></i> . . . . .	118
4.5.3	Défauts induits par la gravure . . . . .	119
4.5.4	Conclusion . . . . .	123
4.6	Optimisation des chimies de gravures . . . . .	124
4.6.1	Intérêt de la chimie <i>He-H<sub>2</sub></i> . . . . .	124
4.6.2	Caractérisation de la chimie <i>He-H<sub>2</sub></i> . . . . .	125
4.6.3	Intérêt de la chimie <i>He-CH<sub>4</sub></i> . . . . .	130
4.6.4	Caractérisation de la chimie <i>He-CH<sub>4</sub></i> . . . . .	131
4.7	Conclusion . . . . .	137
<b>Bibliographie</b>		<b>139</b>
<b>5</b>	<b>Gravure des espaceurs de faible constante diélectrique <i>SiCO</i></b>	<b>141</b>
5.1	Introduction . . . . .	141
5.2	Gravure par des chimies fluorocarbonées . . . . .	143
5.2.1	Gravure du <i>SiCO</i> par la chimie de la gravure principale <i>CHF<sub>3</sub>/He</i> . . . . .	143
5.2.2	Application de la surgravure <i>CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/CH<sub>4</sub></i> et <i>CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/CH<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub></i> et <i>bias pulsé</i> sur low-k . . . . .	147
5.2.3	Application sur plaque avec motifs . . . . .	150
5.3	Étude de la chimie <i>H</i> pour la gravure des espaceurs . . . . .	151
5.3.1	Vitesse de gravure observée . . . . .	152
5.3.2	conclusion . . . . .	153
5.4	Caractérisation de la modification du <i>SiCO</i> par la chimie <i>H</i> . . . . .	153
5.4.1	Analyse XPS de la chimie <i>H</i> . . . . .	153
5.4.2	Analyse infra-rouge de la chimie <i>H</i> . . . . .	154
5.5	Application sur plaque patternées . . . . .	156
5.5.1	Étude de la faisabilité de la gravure . . . . .	156
5.5.2	Réduction du temps du bain d'acide fluorhydrique <i>HF</i> . . . . .	157

## Table des matières

---

5.6 Conclusion . . . . .	158
<b>Bibliographie</b>	<b>161</b>
<b>6 Conclusions générales et perspectives</b>	<b>163</b>
6.1 Conclusion générale . . . . .	163
6.2 Perspectives . . . . .	166
6.2.1 Optimisation de l'étape retrait par voie humide : utilisation d'une solution d'acide fluorhydrique avec un pH modifié . . . . .	166
6.2.2 Application à des plaques patternées . . . . .	168
6.2.3 Optimisation de l'étape retrait par voie sèche : utilisation d'acide fluorhydrique en phase vapeur . . . . .	169
6.2.4 Optimisation de l'étape retrait par voie sèche : utilisation d'un plasma délocalisé $NF_3/NH_3$ . . . . .	170
6.2.5 Application à des plaques patternées . . . . .	172
6.2.6 conclusion . . . . .	172
<b>Bibliographie</b>	<b>175</b>

# Table des figures

1.1	Exemple d'applications de la microélectronique . . . . .	1
1.2	Réplique du transistor bipolaire créé en 1948 par J. Bardeen, W.H. Brattain et W. Shockley . . . . .	2
1.3	Coupe transversale d'un circuit intégré à l'aide d'un microscope à balayage électronique . . . . .	3
1.4	Evolution temporelle du nombre de transistors dans un micro-processeur . . .	3
1.5	Evolution du prix unitaire en fonction des noeuds technologiques . . . . .	4
1.6	Schéma d'un transistor MOSFET à l'état bloquant . . . . .	5
1.7	Schéma d'un transistor PMOS à l'état passant . . . . .	5
1.8	Schéma d'un transistor NMOS à l'état passant . . . . .	5
1.9	Schéma électrique d'un inverseur. . . . .	6
1.10	Empilement d'un substrat FDSOI . . . . .	6
1.11	Schéma des étapes principales en approche "top-down" de la fabrication d'un transistor MOS . . . . .	7
1.12	Comparaison simplifiée d'une gravure isotrope et d'une gravure anisotrope . .	9
1.13	Schéma de la gaine électrostatique lorsque le plasma et paroi sont à l'équilibre.	11
1.14	Schéma d'une gravure purement chimique. . . . .	13
1.15	Schéma d'une gravure purement physique. . . . .	13
1.16	Schéma d'une gravure réactive ionique. . . . .	14
1.17	Schéma d'une gravure réactive ionique avec polymérisation. . . . .	15
1.18	Présentation des contraintes de gravure d'un espaceur pour la technologie FDSOI.	16
1.19	Exemple d'une gravure des espaceurs trop importante. . . . .	17
1.20	Exemple d'une gravure des espaceurs trop faible. . . . .	17
1.21	Image TEM des résultats en utilisant les chimie des gravure actuelles $CHF_3/He$ et $CH_3F/O_2/He/CH_4$ sur des plaques FDSOI 14nm . . . . .	18
1.22	Evolution temporelle de la température électronique et de la densité ionique d'un plasma d'argon lors d'un pulse d'1ms. . . . .	19
1.23	Présentation des modes de pulsation du plasma. . . . .	20
1.24	Schéma d'un réacteur à basse température électronique $T_e$ . . . . .	21
1.25	Evolution de la température électronique $T_e$ , de la densité électronique $n_e$ de la région II et du potentiel de la région I en fonction de la polarisation de la grille.	21
1.26	Schéma d'un cyle typique d'une gravure par couche atomique. . . . .	22



## Table des figures

1.27	Image TEM des résultats de R.Blanc en utilisant les chimie des gravure $CHF_3/He$ et $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$ . . . . .	23
1.28	Présentation de la nouvelle technique de gravure proposée et développée par le CEA-LETI . . . . .	24
1.29	Résultats morphologiques obtenus lors de l'application de la nouvelle technique pour la gravure des espaceurs . . . . .	24
2.1	Schéma des différents empilements utilisés de nitrure de silicium déposé par LPCVD . . . . .	32
2.2	Schéma des différents empilements utilisés de nitrure de silicium déposé par PEALD . . . . .	32
2.3	Schéma des différents empilements utilisés de $SiCO$ déposé par PECVD . . . . .	33
2.4	Schéma en coupe d'un réacteur de gravure ICP . . . . .	34
2.5	Principe de la modulation de la tension de bias . . . . .	35
2.6	Schéma en coupe d'un réacteur de gravure CCP . . . . .	35
2.7	Principe de fonctionnement de l'automate utilisé pour la gravure humide : Raider 4B . . . . .	36
2.8	Principe de l'ellipsométrie et des paramètres ellipsométriques $\Psi$ et $\Delta$ . . . . .	38
2.9	Méthode d'obtention des paramètres optique de la couche mince par ellipsométrie . . . . .	39
2.10	Principe de la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) . . . . .	40
2.11	Spectre infrarouge d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD . . . . .	41
2.12	Principe de la spectroscopie FTIR en transmission . . . . .	43
2.13	Principe de la spectroscopie FTIR par ATR . . . . .	44
2.14	Spectre infrarouge obtenu par ATR d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD . . . . .	44
2.15	Principe de la spectroscopie FTIR en MIR . . . . .	45
2.16	Principe de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) . . . . .	46
2.17	Dispositif XPS Theta300 utilisé . . . . .	48
2.18	Schéma de la plateforme de transfert utilisée . . . . .	49
2.19	Spectre XPS entre 0 et 800eV obtenue après exposition d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD . . . . .	50
2.20	Spectre XPS du pic de silicium déconvolué d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD . . . . .	50
2.21	Spectre XPS du pic de l'azote déconvolué d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD . . . . .	51
2.22	Spectre XPS du pic de l'oxygène déconvolué d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD . . . . .	51
2.23	Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon . . . . .	52
2.24	Principe de la microscopie électronique à transmission . . . . .	52
3.1	Enchaînement d'étapes nécessaires à la création des espaceurs . . . . .	59
3.2	Mécanismes de gravure de nitrure en utilisant des plasmas fluorocarbonés . . . . .	60

3.3 Flux d'ions incidents et sortants pour la gravure du nitrure et du silicium par des plasmas fluorocarbonés . . . . .	61
3.4 Mécanismes d'arrêt par polymérisation . . . . .	61
3.5 Résultats TEM obtenus lors de la gravure des espaceurs avec une chimie utilisant un mécanisme d'arrêt par polymérisation. . . . .	62
3.6 Mécanismes d'arrêt par oxydation . . . . .	62
3.7 Présentation des étapes de gravure et de surgravure . . . . .	63
3.8 Empilement de la plaque pour tester la gravure principale . . . . .	64
3.9 Spectre XPS du silicium $Si_{2p}$ de la surface du silicium après chimie $CHF_3 / He$ . . . . .	65
3.10 Spectre XPS du carbone $C_{1s}$ de la surface du silicium après chimie $CHF_3 / He$ . . . . .	65
3.11 Spectre XPS de l'oxygène $O_{1s}$ de la surface du silicium après exposition à la chimie $CHF_3 / He$ . . . . .	65
3.12 Spectre XPS du fluor $F_{1s}$ de la surface du silicium après exposition à la chimie $CHF_3 / He$ . . . . .	65
3.13 Analyse XPS angulaire du main-etch sur silicium . . . . .	66
3.14 Impact sur la composition de la surface d'une préparation de surface avant épitaxie. . . . .	67
3.15 Analyse XPS sur silicium après l'étape de gravure principale et de surgravure. . . . .	68
3.16 Mécanismes d'arrêt de la gravure actuelle . . . . .	68
3.17 Image TEM pour la chimie $CH_3F / O_2 / He / CH_4$ . . . . .	69
3.18 Épaisseurs consommées par l'étape d'over-etch seul sur nitrure de silicium et silicium avec la chimie $CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$ . . . . .	71
3.19 Impact du couple duty-cycle/fréquence de la chimie $CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$ & <i>biaspulsé</i> sur la consommation de nitrure de silicium déposé par LPCVD . . . . .	72
3.20 Analyse XPS sur silicium de plaques gravées par la chimie de surgravure $CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$ avec et sans bias pulsé. . . . .	73
3.21 Épaisseurs consommées par l'étape de la surgravure seule sur nitrure de silicium et silicium avec la chimie $CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$ et bias pulsé(500Hz;50%dc) en fonction du débit de $SiCl_4$ . . . . .	74
3.22 Effet de l'environnement . . . . .	74
3.23 Nouvelle cinétique de gravure . . . . .	76
3.24 Analyse XPS pour la nouvelle cinétique de gravure . . . . .	76
3.25 Mesure d'oxyde à la surface . . . . .	77
3.26 Nouveaux mécanismes d'arrêt sur silicium . . . . .	78
3.27 Effet du $SiCl_4$ sur la résine . . . . .	79
3.28 Image TEM pour la chimie $CH_3F / O_2 / He / SiCl_4$ avec bias pulsé . . . . .	79
3.29 Image TEM pour la chimie $CH_3F / O_2 / He / CH_4$ avec bias pulsé . . . . .	80
3.30 Image TEM pour la chimie $CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$ sans bias pulsé . . . . .	80
3.31 $I_{eff}$ vs $I_{off}$ sur transistor PMOS . . . . .	81
3.32 $I_{eff}$ vs $I_{off}$ sur transistor PMOS . . . . .	82
3.33 Tension de seuil sur une structure large . . . . .	83
3.34 Tension de seuil sur une structure fine . . . . .	83

## Table des figures

3.35 $R_{on}$ vs $C_{ov}$ sur transistor PMOS . . . . .	83
4.1 Gravure de tranchée de SiOCH poreux par chimie fluorocarbonée suivi d'un post-traitement de dioxygène ou d'amoniac, suivi d'un bain d'acide fluorhydrique à 1%. . . . .	88
4.2 Illustration du nouveau procédé de gravure d'espaceurs en nitrure de silicium. . . . .	88
4.3 Test de gravure du nitrure de silicium avec une implantation faites par implantateur ionique à une dose de $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ . . . . .	89
4.4 Flow simplifié de la création d'un type d'espaceur pour les transistor PMOS . . . . .	92
4.5 Consommation de nitrure en fonction du temps de HF 1% d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD non modifié et d'une plaque de nitrure partiellement modifié . . . . .	92
4.6 Évolution de la consommation de nitrure en fonction du temps de HF 0.1% et 1% d'une plaque modifiée par hydrogène sans attente, d'une plaque de nitrure modifiée avec une attente et d'une plaque modifiée avec une oxydation provoquée dans la chambre de gravure. . . . .	93
4.7 Abaque en fonction de la tension de bias . . . . .	96
4.8 Abaque en fonction de la puissance source . . . . .	96
4.9 Influence du temps d'implantation . . . . .	96
4.10 Illustration du retrait partiel de la couche modifiée par un acide fluorhydrique HF . . . . .	97
4.11 Épaisseur de nitrure consommée en fonction du temps de HF dans le cas d'un plasma d'hydrogène seul pour différentes tensions de bias. . . . .	98
4.12 Analyse XPS angulaire du nitrure de silicium déposé par LPCVD implanté avec un plasma $H_2$ . . . . .	99
4.13 Analyse XPS sur plaque de nitrure modifié par $H_2$ en fonction de la tension de bias. . . . .	100
4.14 Analyse XPS d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma $H_2$ en fonction de la puissance source. . . . .	101
4.15 Analyse XPS d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma $H_2$ en fonction du temps d'exposition. . . . .	101
4.16 Analyse SIMS obtenus d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD . . . . .	102
4.17 Analyse SIMS obtenus d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $H_2$ . . . . .	102
4.18 Dose relative d'hydrogène estimée par SIMS d'une plaque de nitrure de silicium déposé par LPCVD par un plasma $H_2$ en fonction de la tension de bias . . . . .	103
4.19 Dose relative d'hydrogène estimée par SIMS d'une plaque de nitrure de silicium déposé par LPCVD par un plasma $H_2$ en fonction de la puissance source . . . . .	103
4.20 Dose relative d'hydrogène estimée par SIMS d'une plaque de nitrure de silicium déposé par LPCVD par un plasma $H_2$ en fonction du temps d'exposition . . . . .	103
4.21 Analyse FTIR en transmission entre $400\text{cm}^{-1}$ et $2000\text{cm}^{-1}$ sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $H_2$ en fonction de la tension de bias appliquée . . . . .	104

4.22 Analyse FTIR par MIR entre $1800\text{cm}^{-1}$ et $4500\text{cm}^{-1}$ sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $H_2$ en fonction de la tension de bias appliquée . . . . .	105
4.23 Analyse FTIR sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $H_2$ en fonction de la source . . . . .	105
4.24 Analyse FTIR sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $H_2$ en fonction du temps d'exposition . . . . .	106
4.25 Analyse FTIR par MIR entre $1800\text{cm}^{-1}$ et $4500\text{cm}^{-1}$ sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $H_2$ avant et après un bain $HF$ . . . . .	106
4.26 modèle d'implantation de l'hydrogène dans le film de nitrure de silicium. . . . .	107
4.27 surface reactive nitrure dans une gravure du nitrure par $HF$ liquide . . . . .	108
4.28 Analyse XPS angulaire du nitrure de silicium déposé par LPCVD implanté avec un plasma $He$ . . . . .	109
4.29 Analyse XPS sur plaque de nitrure modifié par $He$ en fonction de la tension de bias. . . . .	110
4.30 Analyse XPS d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma $He$ en fonction de la puissance source. . . . .	110
4.31 Analyse SIMS obtenus d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD . . . . .	111
4.32 Analyse SIMS obtenus d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $He$ . . . . .	111
4.33 Illustration du rapport des aires de $H$ et des épaisseurs de nitrure en fonction de la tension de bias appliquée. . . . .	111
4.34 Rapport des aires de $H$ et des épaisseurs de nitrure en fonction de la puissance source appliquée . . . . .	112
4.35 Analyse FTIR en transmission entre $400\text{cm}^{-1}$ et $2000\text{cm}^{-1}$ sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $He$ en fonction de la tension de bias appliquée . . . . .	113
4.36 Analyse FTIR par MIR entre $1800\text{cm}^{-1}$ et $4500\text{cm}^{-1}$ sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $He$ en fonction de la tension de bias appliquée . . . . .	113
4.37 Analyse FTIR sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $He$ en fonction de la source . . . . .	114
4.38 Analyse FTIR par MIR entre $1800\text{cm}^{-1}$ et $4500\text{cm}^{-1}$ sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $He$ avant et après un bain $HF$ . . . . .	114
4.39 Modèle d'implantation de l'hydrogène dans un film de nitrure modifié par un plasma $He$ . . . . .	115
4.40 Image TEM chimie He over etch 60% . . . . .	116
4.41 Image TEM chimie He over etch 70% . . . . .	117
4.42 Image TEM obtenue après une gravure par la chimie $H_2$ avec une surgravure de 30% . . . . .	118
4.43 Image TEM obtenue après une gravure par la chimie $H_2$ avec une surgravure de 70% . . . . .	118

## Table des figures

4.44 Résultats obtenus par analyse TEM-EDX sur un échantillon témoin . . . . .	120
4.45 Résultats obtenus par analyse TEM-EDX sur un échantillon modifié . . . . .	120
4.46 Résultats de la cristallinité d'un échantillon témoins . . . . .	121
4.47 Résultats de la cristallinité sur un échantillon modifié . . . . .	121
4.48 Évolution temporelle de la température au cours de l'épitaxie . . . . .	122
4.49 Résultats de la cristallinité sur un échantillon modifié suivi d'une épitaxie. . . . .	122
4.50 Consommation de nitrure en fonction de la tension de bias pour la chimie $He - H_2$	124
4.51 Analyse XPS angulaire sur plaque de nitrure modifié par un plasma $H_2 - He$ . . . . .	125
4.52 Analyse XPS sur plaque de nitrure modifié par un plasma $H_2 - He$ en fonction de la tension de bias. . . . .	126
4.53 Analyse XPS sur plaque de nitrure modifié par un plasma $H_2 - He$ en fonction de la puissance source. . . . .	126
4.54 Analyses SIMS sur des plaques de nitrure modifié par un plasma $He - H_2$ . . . . .	126
4.55 Analyse FTIR en transmission d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modi- fié par un plasma $He - H_2$ en fonction de la chimie utilisée . . . . .	127
4.56 Analyse FTIR par MIR d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma $He - H_2$ en fonction de la chimie utilisée . . . . .	127
4.57 Analyse FTIR par MIR entre $1800cm^{-1}$ et $4500cm^{-1}$ sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma $He - H_2$ avant et après un bain $HF$ . . . . .	128
4.58 Image TEM chimie $H_2$ over etch 25% . . . . .	129
4.59 Image TEM chimie $He - H_2$ over etch 25% . . . . .	129
4.60 Consommation de nitrure en fonction de la tension de bias pour la chimie $He - CH_4$ . . . . .	131
4.61 Analyse XPS angulaire d'une plaque de nitrure modifié par un plasma $He - CH_4$ avec un faible bombardement ionique . . . . .	132
4.62 Analyse XPS angulaire d'une plaque de nitrure modifié par un plasma $He - CH_4$ avec un fort bombardement ionique . . . . .	132
4.63 Analyse XPS du nitrure modifié par une plasma $He - CH_4$ en fonction de la tension de bias . . . . .	133
4.64 Analyse XPS du nitrure modifié par une plasma $He - CH_4$ en fonction de la puissance source. . . . .	133
4.65 Analyse SIMS d'une plaque de nitrure non modifié . . . . .	133
4.66 Analyse SIMS d'une plaque de nitrure modifié par un plasma $He - CH_4$ . . . . .	133
4.67 Spectres ATR sur des plaques de nitrure modifié par un plasma $He - CH_4$ en fonction de la tension de bias. . . . .	134
4.68 Analyse FTIR sur des plaques de nitrure modifiée en fonction de la chimie utilisée	135
4.69 Analyse FTIR sur des plaques de nitrure modifiée en fonction de la tension de bias	135
4.70 Image TEM chimie $He - CH_4$ over etch 60% . . . . .	136
4.71 Image TEM chimie chimie fluorocarbonée over etch 20% . . . . .	136
5.1 Illustration de la capacité parasite des espaceurs . . . . .	141
5.2 Illustration d'une surconsommation lors de la gravure espaceurs low-k . . . . .	142

5.3	Illustration d'une surconsommation des flancs des espaceurs lors de la gravure	142
5.4	Spectre XPS du carbone $C_{1s}$ de la surface du <i>SiCO</i> avant gravure.	144
5.5	Spectre XPS du silicium $Si_{2p}$ de la surface du <i>SiCO</i> avant gravure.	144
5.6	Analyse XPS de la surface du <i>SiCO</i> témoins. Spectre de l'oxygène.	144
5.7	Spectre XPS du silicium $Si_{2p}$ de la surface du <i>SiCO</i> après exposition à la chimie de gravure $CHF_3/He$	145
5.8	Spectre XPS du carbone $C_{1s}$ de la surface du <i>SiCO</i> après exposition à la chimie de gravure $CHF_3/He$	145
5.9	Spectre XPS de l'oxygène $O_{1s}$ de la surface du <i>SiCO</i> après exposition à la chimie de gravure $CHF_3/He$	145
5.10	Spectre XPS du fluor $F_{1s}$ de la surface du <i>SiCO</i> après exposition à la chimie de gravure $CHF_3/He$	145
5.11	Composition obtenue par XPS à la surface d'une plaque témoin de <i>SiCO</i> et d'une plaque exposée à la chimie de gravure $CHF_3/He$	146
5.12	Spectre XPS du silicium $Si_{2p}$ de la surface du <i>SiCO</i> après exposition à la chimie de gravure $CH_3F/O_2/He/CH_4$	148
5.13	Spectre XPS du carbone $C_{1s}$ de la surface du <i>SiCO</i> après exposition à la chimie de gravure $CH_3F/O_2/He/CH_4$	148
5.14	Spectre XPS de l'oxygène $O_{1s}$ de la surface du <i>SiCO</i> après exposition à la chimie de gravure $CH_3F/O_2/He/CH_4$ .	148
5.15	Spectre XPS du fluor $F_{1s}$ de la surface du <i>SiCO</i> après exposition à la chimie de gravure $CH_3F/O_2/He/CH_4$ .	148
5.16	Analyse XPS après gravure sur <i>SiCO</i>	149
5.17	Image TEM obtenue après gravure des espaceurs low-k par la chimie de gravure $CH_3F/O_2/He/CH_4$	150
5.18	Image TEM obtenue après gravure des espaceurs low-k par la chimie de gravure $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$ & <i>bias pulsé</i>	150
5.19	Test de gravure par implantation sur SiCO	152
5.20	Analyse XPS du <i>SiCO</i> en fonction de la tension de bias appliquée	153
5.21	Analyse XPS du <i>SiCO</i> en fonction de la puissance source	154
5.22	Analyse XPS du <i>SiCO</i> en fonction du temps d'exposition	154
5.23	Analyse infrarouge par transmission sur des plaques de <i>SiCO</i> modifiées par <i>H</i> en fonction de la tension de bias	155
5.24	Analyse infrarouge par MIR sur des plaques de <i>SiCO</i> modifiées par <i>H</i> en fonction de la tension de bias	155
5.25	Analyse infrarouge par MIR sur des plaques de <i>SiCO</i> modifiées par <i>H</i> en fonction de la puissance source	155
5.26	Analyse infrarouge par MIR sur des plaques de <i>SiCO</i> modifiées par <i>H</i> en fonction du temps d'exposition	155
5.27	modèle de la modification du <i>SiCO</i> par la chimie <i>H</i>	156
5.28	Test de gravure par implantation sur SiCO	157
5.29	Test de gravure du SiCO par implantation sur plaque patternée	158

## Table des figures

---

6.1	influence du pH sur la composition de la solution . . . . .	167
6.2	Image TEM d'une gravure espaceur par modification avec un retrait par <i>HF</i> 1% . . . . .	168
6.3	Abaque en fonction de la puissance source . . . . .	168
6.4	Sélectivités obtenues par <i>HF</i> vapeur . . . . .	169
6.5	Illustration des résidus sur la plaque de nitrure . . . . .	170
6.6	Épaisseur de nitrure de silicium consommé par le plasma délocalisé $NF_3/NH_3$ en fonction du flow de $NF_3$ . . . . .	171
6.7	Analyse SIMS H temps d'exposition . . . . .	171
6.8	Sélectivités obtenues par <i>HF</i> vapeur . . . . .	172

# 1 Introduction

## 1.1 Introduction à la microélectronique

La microélectronique est une industrie dont le chiffre d'affaire était ~ 357 milliards de dollars en 2016. Les applications de cette industrie sont utilisées au quotidien; en moyenne chaque personne utilise 250 puces électroniques dans une journée (réveil, carte bleue, etc...). La figure 1.1 illustre le large champ d'application dans nos vies de l'industrie des semi-conducteurs. Le transistor est un élément central de microélectronique, équivalent aux neurones d'un cerveau humain.

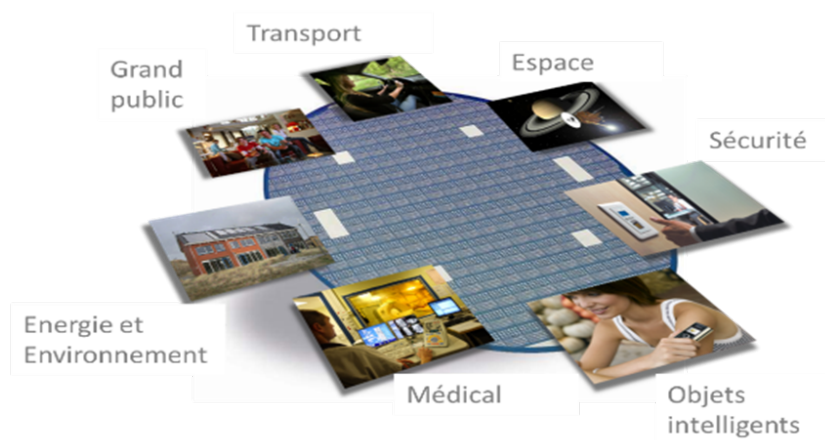


FIGURE 1.1 – Exemple d'applications de la microélectronique[source : LETI]

### 1.1.1 historique

Le premier brevet pour un transistor fut déposé par J.E. Lilienfeld en 1925 mais il n'a jamais été réalisé [9].

Le premier ordinateur entièrement électronique est l'ENIAC(Electronic Numerical Integrator And Computer), il a été créé en 1946 par J.W. Mauchly et J. Eckert. Il pesait 30 tonnes et



## Chapitre 1. Introduction

---

occupait une surface de 1800 pieds carrés ( $\sim 167m^2$ ). Il était composé de 18000 tubes à vide, 7200 diodes de cristal, 1500 relais, 70000 résistances et 10000 condensateurs. L'utilisation de tube à vide entraînait beaucoup de pannes, le temps d'utilisation record de cette machine a été de 116 heures.



FIGURE 1.2 – Réplique du transistor bipolaire créé en 1948 par J. Bardeen, W.H. Brattain et W. Shockley [source : Wikipédia]

En 1948 J. Bardeen, W.H. Brattain et W. Shockley réalisèrent le premier transistor [3], dont une réplique est présentée sur la figure 1.2. Cela leur a permis de décrocher le prix Nobel de physique en 1956.

En 1958 J. Kilby, ingénieur chez Texas-Instrument proposa un modèle de circuit intégré [16]. Son dispositif comprenait plusieurs transistors reliés entre eux par des fils électriques. Parallèlement R. Noyce proposa lui aussi un circuit intégré [24]. Les transistors de son circuit étaient reliés par une couche de métal. Ce travail permettait d'envisager la création de plusieurs circuits sur une même plaque de silicium.

Ces travaux, permettant d'obtenir des dispositifs bien moins encombrants et chers que ceux à base de diode et tube à vide, furent fondateurs car ils posèrent les bases de la technologie "planar" : plusieurs transistors intégrés à la surface d'un seul cristal avec une taille de composant de l'ordre du micron.

Les circuits intégrés actuels embarquent des milliers de transistors dont une partie doit être connectée entre eux. On peut voir sur la figure 1.3 la coupe transversale d'un circuit. On observe différentes couches de métal nommé  $M_i$ . Le circuit est organisé en strates, celle occupant le niveau le plus bas au niveau du silicium est celle des transistors et celles au dessus sont celles des interconnexions dont l'architecture permet de traiter le signal.

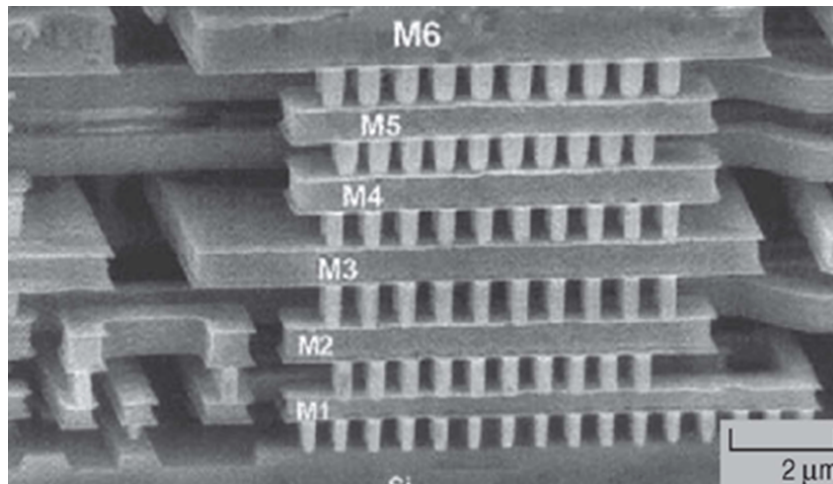


FIGURE 1.3 – Coupe transversale d'un circuit intégré à l'aide d'un microscope à balayage électronique

### 1.1.2 Loi de Moore

En 1965, G. Moore remarque un doublement régulier de la densité des composants électroniques sur les puces depuis 1959. Il extrapole que cette course doit se poursuivre pour des raisons économiques. Il prévoit alors que la densité des transistors doit être doublée tous les 18 mois. Cette prévision sera révisée en 1975 pour établir un doublement tous les 24 mois [23]. La figure 1.4 montrant le nombre de transistors dans un micro-processeur en fonction de son année de sortie prouve que cette loi empirique a été vérifiée pendant 40 ans.

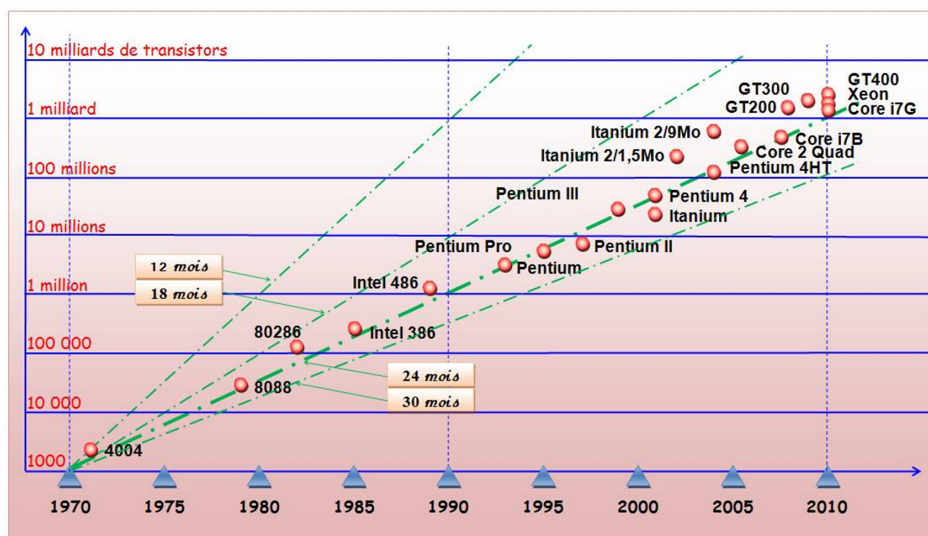


FIGURE 1.4 – Evolution temporelle du nombre de transistors dans un micro-processeur. Les courbes vertes illustrent la tendance supposée de la loi de Moore en fonction du délai entre deux noeuds technologiques.

## Chapitre 1. Introduction

Pour diminuer les coûts de production des circuits-intégrés, il est nécessaire d'augmenter la densité des transistors. Cela permet d'augmenter les performances pour le même coût (une même taille de puce) ou alors de diminuer les coûts pour des performances égales. Pour cela, il faut diviser la largeur caractéristique (la grille) des transistors par un facteur  $\sqrt{2}$ . Cette longueur est appelée un "noeud" technologique ou aussi "finesse de gravure" lors de l'achat de micro-processeurs .

Pour suivre cette progression constante, un groupe d'experts représentatifs des industriels du secteur a créé un organisme qui permet de coordonner les besoins et les objectifs des acteurs de la micro-électronique. Il est initialement baptisé National Technology Roadmap for Semiconductors (NTRS) puis est devenu ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors).

Les bénéfices de cette miniaturisation ne sont pas uniquement visibles sur le coût de la mémoire mais également sur la consommation et leurs performances. Si l'on souhaitait refaire le SoC(system on a chip) A9 qu'utilise Apple pour les iPhone 6s avec des transistors d'une largeur de  $10\mu m$  équivalente à celle du premier micro-processeur 4004 d'INTEL, la puce devrait faire  $15m^2$  avec une consommation estimée à plusieurs kilowatts et la fréquence de calcul ne pourrait pas être supérieure à  $1MHz$ .

### 28nm: Equilibre optimal entre coût et performance pour les circuits en 2015

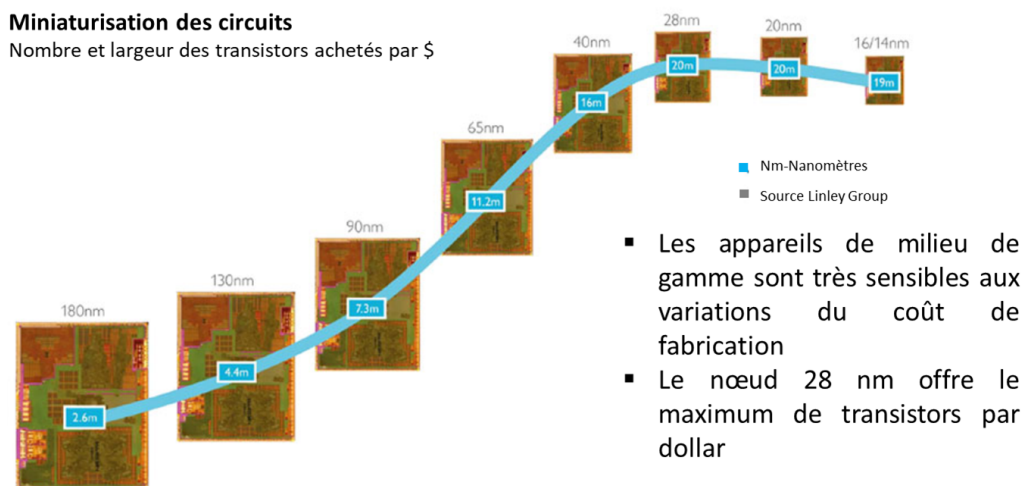


FIGURE 1.5 – Evolution du prix unitaire en fonction des noeuds technologiques [4]

Cette loi a cependant atteint ses limites récemment, la figure 1.5 montre le coût unitaire des transistors estimé et le nombre de transistors selon le noeud technologique. On peut voir que le nombre de transistors achetés par dollar est en constante augmentation jusqu'au noeud "28nm", puis cette valeur chute pour les suivants. La largeur de la grille est elle cependant en constante diminution.

1.1.3 Fonctionnement d'un transistor

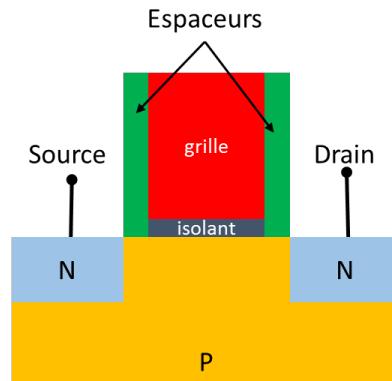


FIGURE 1.6 – Schéma d'un transistor NMOS à l'état bloquant. Il n'y a pas de porteur de charge sous l'isolant pour créer un canal permettant de faire passer un courant.

Il est nécessaire de bien comprendre le fonctionnement d'un transistor qui est un interrupteur électronique. Le fonctionnement est montré sur les figures 1.6, 1.8 et 1.7. Elles correspondent à l'état passant et à l'état bloquant d'un transistor. En appliquant ou non une tension sur la grille, le canal sous l'isolant se chargera et pourra permettre au courant de s'établir entre la source et le drain. Il existe deux types de transistors : les PMOS dont le courant sous la grille est effectué par des charges positives et les NMOS avec des charges négatives. Cela est montré sur les figures 1.8 et 1.7 respectivement.

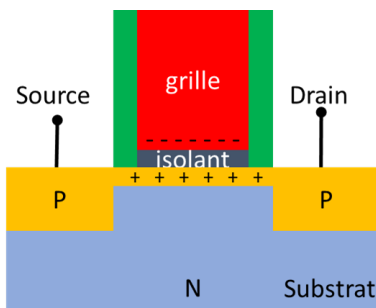


FIGURE 1.7 – Schéma d'un transistor PMOS à l'état passant

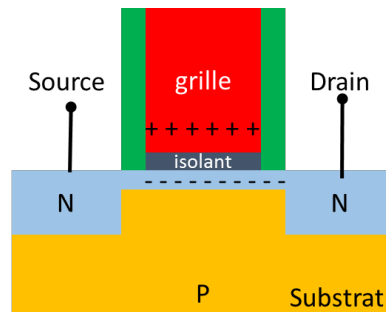


FIGURE 1.8 – Schéma d'un transistor NMOS à l'état passant

Ces deux états permettent de créer une logique basée sur des valeurs 1 et 0 correspondant au passage d'un courant ou non. En connectant les transistors entre eux, il est possible de traiter des signaux, par exemple la figure 1.9 montre un circuit utilisant deux transistors appelé inverseur ou aussi appelé fonction NON. En appliquant la tension  $V_{dd}$  à l'entrée, le transistor P est bloquant et le transistor N est passant; la tension observée à la sortie est donc  $V_{ss}$ . Si la tension appliquée en entrée est  $V_{ss}$ , cette fois-ci le transistor P est passant et le transistor N bloquant; la tension à la sortie sera  $V_{dd}$ . Il y a donc bien eu une inversion entre l'entrée et la

sortie.

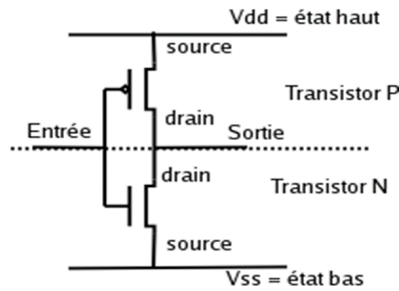


FIGURE 1.9 – Schéma électrique d'un inverseur.

Ce circuit, dont la table de vérité est présentée dans le tableau 1.1, est le plus simple à faire. Pour créer une fonction logique "ET", le circuit devrait compter 6 transistors.

entrée	sortie
$V_1$	$V_2$
$V_2$	$V_1$

TABLE 1.1 – Table de vérité de l'inverseur

#### 1.1.4 Interêt de la technologie FDSOI

Pour suivre la loi de Moore, la microélectronique a miniaturisé ses composants. En diminuant les dimensions latérales et verticales des transistors, il était possible de diminuer le coût de fabrication des transistors mais aussi d'augmenter ses performances. Cependant cette diminution constante des dimensions présente des effets sur le fonctionnement des transistors. Lorsqu'on atteint des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour la largeur de la grille, ou des épaisseurs de l'ordre du nanomètre pour les couches minces qui la constituent, certains phénomènes visibles uniquement à cette échelle apparaissent : l'effet tunnel quantique par exemple. On observe alors des courants de fuites du canal de la source vers le drain ou du canal vers la grille à cause de la faible épaisseur d'oxyde lorsque le transistor est à l'état bloquant.

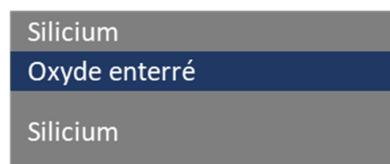


FIGURE 1.10 – Empilement d'un substrat FDSOI

Pour répondre aux exigences des performances demandées, les technologies de fabrication du transistor, mais aussi les matériaux et l'architecture du transistor évoluent. L'évolution des matériaux est observable sur l'empilement de la grille par exemple, l'oxyde de silicium  $SiO_2$

est remplacé par des matériaux à forte constante diélectrique dits "high-k" ( $HfO_2$ ,  $HfSiON$ ) qui permettent de limiter le courant de fuite du transistor. [34]

Il existe également des problèmes de courant de fuite du canal vers le silicium massif le "bulk". Pour pallier ce problème, deux architectures différentes sont mises au point : le FDSOI (Fully Depleted Silicon On Insulator) ou l'architecture FinFET (Fin Field Effect Transistor). La société ST Microelectronics ayant fait le choix de la technologie FDSOI, seule celle-ci sera décrite dans toute cette étude.

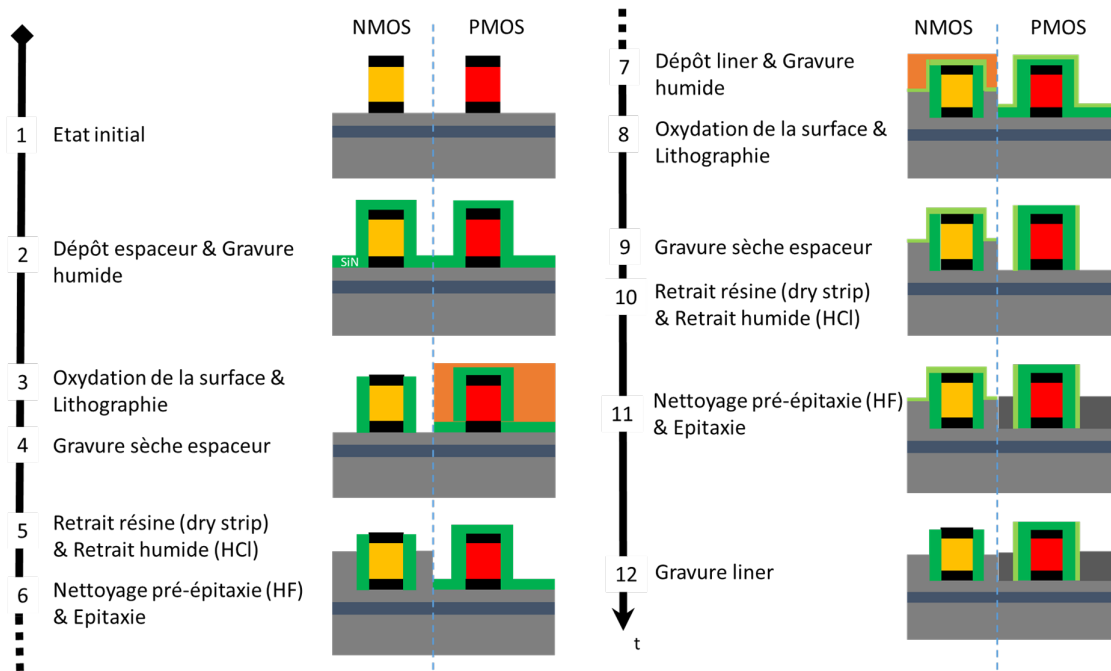


FIGURE 1.11 – Schéma des étapes principales en approche "top-down" de la fabrication d'un transistor MOS

Cela consiste à créer des transistors sur un substrat silicium on insulator ou SOI. Ce type de substrat, présenté sur la figure 1.10, est développé et commercialisé par la société Soitec. Il est constitué d'une couche de silicium cristallin dont l'épaisseur est inférieure à  $10nm$  isolée du silicium massif par une couche de  $20nm$  d'oxyde enterré appelée "Box". Le coût du substrat est augmenté de 10% mais un gain des performances électriques de l'ordre 30% est possible par rapport à un substrat standard de silicium. En isolant le canal de silicium du substrat il est possible d'obtenir une diminution de la consommation énergétique des transistors en minimisant les courants de fuite.

Sur la figure 1.11, nous avons présenté les principales étapes nécessaires à la réalisation de transistor MOS pour la technologie FDSOI. Les espaceurs des transistors PMOS et NMOS sont créés séparément en commençant par ces derniers. La création de ces espaceurs commence après la réalisation des grilles (figure 1.11-étape 1) par le dépôt d'une couche de nitrure de  $6nm$  (figure 1.11-étape 2) par une méthode plasma enhanced atomic layer deposition

(PEALD) à  $630^\circ$ . La gravure humide suivante est un bain à base d'amoniac pour retirer les impuretés présentes à la surface. Les étapes suivantes (figure 1.11-étape 3) sont une oxydation, une photolithographie qui permettent de protéger les zones PMOS. L'oxydation permet de limiter l'interaction de la résine avec le nitrure. Une gravure par plasma des espaceurs a ensuite lieu (figure 1.11-étape 4), elle doit permettre d'obtenir une bande verticale de nitrure isolant électriquement la grille et le contact. Le retrait de la résine a ensuite lieu (figure 1.11-étape 5) grâce à un plasma délocalisé utilisant un mélange  $N_2 - H_2$  suivi d'un bain d'acide chlorhydrique retirant les polymères restants. Les deux dernières étapes pour la création des transistors NMOS sont un bain d'acide fluorhydrique concentré à 1% suivie d'une épitaxie permettant de créer la source et le drain du transistor (figure 1.11-étape 6). Une couche de  $4nm$  de nitrure, dite "liner", est ensuite déposée par PEALD. La réalisation des transistors PMOS, réalisée de façon similaire, est présentée sur les étapes 8 à 11 de la figure 1.11. La présence de la couche de  $4nm$  de nitrure permet d'empêcher une croissance par épitaxie sur les zones NMOS. Après l'étape d'épitaxie, une gravure de la couche du "liner" est effectuée (figure 1.11-étape 12), ce qui finalise la création des espaceurs.

### 1.2 La gravure par plasma

Comme nous l'avons décrit dans la partie précédente, la gravure est une étape clé dans la réalisation de circuits intégrés. Elle doit permettre d'obtenir des motifs droits et ne pas endommager ou surconsommer la couche sous-jacente. Il existe deux paramètres généraux que les gravures doivent maximiser pour respecter ces objectifs : la sélectivité et l'anisotropie.

#### Sélectivité de gravure

Pour que le transfert d'un motif défini par une étape de lithographie par la gravure dans une couche soit bon, il est important de ne pas surconsommer le masque et de ne pas consommer le matériau que l'on souhaite conserver. Lors d'une étape, la gravure doit donc se faire sur une seule des différentes couches. On définit la sélectivité d'une gravure d'un matériau  $a$  sur un matériau  $b$  comme le rapport des vitesses de gravures. Pour que le transfert d'un motif défini par une étape de lithographie par la gravure dans une couche soit bon, il est important de ne pas surconsommer le masque et de ne pas consommer le matériau que l'on souhaite conserver. Lors d'une étape, la gravure doit donc se faire sur une seule des différentes couches. On définit la sélectivité d'une gravure d'un matériau  $a$  sur un matériau  $b$  comme le rapport des vitesses de gravures.

$$S(a : b) = \frac{v_a}{v_b} \tag{1.1}$$

En maximisant ce rapport, on peut conserver une importante épaisseur d'un matériau  $a$  pour

une faible consommation d'un matériau  $b$ .

### Anisotropie de la gravure

Le second critère important d'une gravure est qu'elle doit être directionnelle pour transférer un motif comme cela est représenté sur la figure 1.11 pour la gravure de l'empilement de la grille (grille+high-k) et de l'espaceur. On définit l'anisotropie par le paramètre  $A$  :

$$A = 1 - \frac{v_{\text{horizontale}}}{v_{\text{verticale}}} \quad (1.2)$$

Dans un cas idéal, la vitesse de gravure horizontale est nulle et  $A$  vaut 1, tandis que dans le cas d'une gravure isotrope  $v_{\text{horizontale}} = v_{\text{verticale}}$  et donc  $A$  est nul. Cela est illustré sur la figure 1.12.

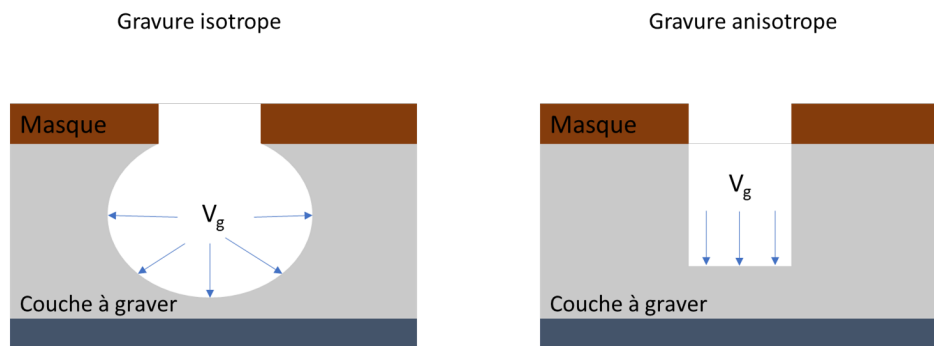


FIGURE 1.12 – Comparaison simplifiée d'une gravure isotrope ( $A = 0$ ) et d'une gravure anisotrope ( $A = 1$ )

À l'origine, les procédés de gravure étaient réalisés par voie dite "humide". Le substrat était plongé dans une solution qui attaquait chimiquement la surface non protégée. Cela permettait d'obtenir de très fortes sélectivités de gravure et était facilement industrialisable. L'inconvénient majeur est que cette gravure est isotrope et ne permet pas d'obtenir les motifs désirés pour les noeuds technologiques sub-micrométriques.

La gravure par plasma a été mise au point pour résoudre ces problèmes car elle est anisotrope et permet d'obtenir de forte sélectivité. Elle permet donc d'obtenir les profils désirés.

### 1.2.1 Introduction à la physique des plasma

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé. Un plasma est donc composé d'électrons libres, d'ions et de particules neutres (atome et molécules) aussi appelées radicaux.

Une propriété fondamentale du plasma est qu'il est neutre dans sa globalité, les densités d'ions



## Chapitre 1. Introduction

---

et d'électrons sont donc reliées par la relation suivante :  $Zn_i + n_e = 0$ . Mais localement, il ne peut pas être considéré comme neutre. La longueur de Debye  $\lambda_D$  est la distance caractéristique au dessous de laquelle l'hypothèse de neutralité du plasma n'est plus respectée.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_b T_e}{n_e e^2}} \quad (1.3)$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $T_e$  est la température électronique,  $n_e$  est la densité d'électron dans le plasma et  $e$  est la charge électrique d'un électron.

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_g} \quad (1.4)$$

Un plasma peut être décrit par son degré d'ionisation  $\alpha$ , sa température électronique  $T_e$ , sa densité électronique  $n_e$  et sa densité de neutre  $n_0$  qui est directement reliée à la pression par la loi cinétique des gaz  $P_0 V = n_0 k_b T_0$ .

Dans le cas de la microélectronique, les plasmas utilisés sont des plasmas "froids" hors équilibre thermodynamique. La température de leurs ions est proche de celle du gaz ( $T_i \sim T_0 \sim 300K$ ). Le degré de ionisation est de l'ordre de  $\alpha = 10^{-3}$ . Ils sont donc faiblement ionisés. Ils sont confinés dans un réacteur à une faible pression de quelques  $4mTorr$  à  $100mTorr$  (de  $\sim 0.6Pa$  à  $\sim 13.5Pa$ ).

Il est nécessaire de fournir de l'énergie au plasma pour pouvoir l'entretenir. Pour cela, il faut appliquer un champ électrique avec une fréquence de la gamme des ondes radio-fréquence (RF). Dans le cas d'un réacteur de gravure LAM kyo CX, la fréquence est de  $13.56MHz$ . Cette fréquence est intéressante car elle est située entre les deux fréquences propres du plasma (fréquence plasma ionique et électronique). Les ions et les électrons réagissent de façon différente à ce champ électrique. Les électrons étant plus mobiles à cause de leur faible masse, ils peuvent suivre les changements du champ électrique instantanément tandis que les ions ne suivent que le champ moyen. L'essentiel de l'énergie est absorbé par les électrons qui peuvent dissocier et ioniser les particules du plasma par des collisions inélastiques. [20]

### 1.2.2 Interaction Plasma-paroi : la formation d'une gaine électrostatique

Un plasma doit entretenir sa neutralité à l'aide des forces électrostatiques. Des espèces peuvent être perdues sur les parois du réacteurs. Le flux d'une espèce se dirigeant sur la paroi peut s'exprimer comme  $\Gamma_a = \frac{n_a v_{th,a}}{4}$ , où  $v_{th}$  est la vitesse thermique  $v_{th} = \sqrt{\frac{3k_b T_a}{\pi m_a}}$ . [28] Le flux d'électrons sur la paroi est donc bien supérieur à celui des ions. En résumé, lors de l'allumage de la décharge, le plasma perd bien plus d'électrons que d'ions. Pour maintenir sa neutralité,

il se forme donc une zone de charge d'espace positive dans le plasma appelée gaine électrostatique permettant de confiner les électrons dans le plasma comme cela est présenté sur la figure 1.13.

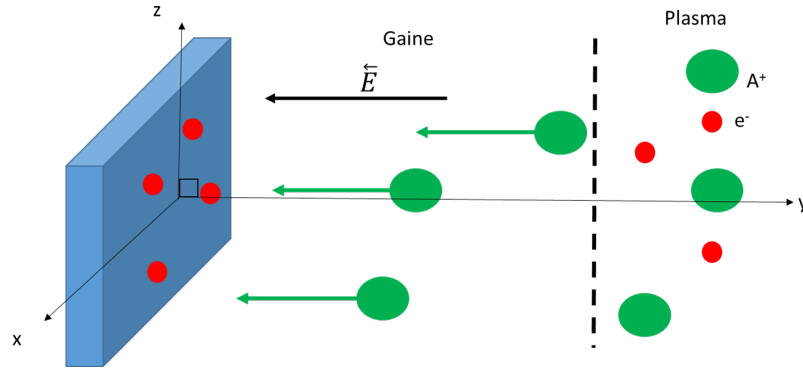


FIGURE 1.13 – Schéma de la gaine électrostatique lorsque le plasma et paroi sont à l'équilibre. La paroi est chargée négativement et écrantée par une zone de charge d'espace positive qui permet d'équilibrer les flux ionique et électronique sortant.

Pour que la gaine se crée, les ions doivent avoir une vitesse dirigée vers la paroi supérieure à la vitesse de Bohm  $v_b = \sqrt{\frac{k_b T_e}{M_i}}$ . [29] Il existe une seconde région quasi neutre du plasma appelée "pré-gaine" avec un potentiel  $\frac{k_b T_e}{2e}$  par rapport au potentiel plasma [28]. Le flux d'ion bombardant la paroi est le flux de Bohm  $\Gamma_B = n_i u_B$ , où  $n_i$  est la densité d'ions à la lisière entre la gaine et la pré-gaine. La gaine s'équilibre lorsque les deux flux ionique et électronique perdus sur les parois s'équilibrent. On a alors :

$$\Delta V = V_{gaine} - V_{paroi} = \frac{k_b T_e}{2} \left(1 + \ln \frac{m_i}{2\pi m_e}\right) \quad (1.5)$$

Il est possible de contrôler l'énergie des ions en appliquant une tension d'autopolarisation négative sur le substrat à l'aide d'un générateur radiofréquence électronique [17]. En supposant que l'amplitude du signal RF est  $V_{RF}$ , la chute de potentiel entre le coeur du plasma et la paroi est :

$$\Delta V = V_{RF} + \frac{k_b T_e}{2e} \left(\ln \frac{m_i}{2\pi m_e} + \ln \frac{2\pi e V_{RF}}{T_e}\right) \quad (1.6)$$

Dans le cas d'une tension appliquée telle que  $V_{RF} \gg \frac{k_b T_e}{2e}$ , on obtient une différence de potentiel  $\Delta V \sim V_{RF}$ , l'énergie des ions est donc contrôlée par la tension appliquée. Cette tension est appelée tension de bias.

### 1.2.3 Les collisions électroniques inélastiques dans le plasma

La seconde propriété très intéressante d'un plasma est qu'il est le siège de collisions inélastiques qui sont responsables de la forte réactivité chimique de celui-ci. Les réactions principales sont présentées dans le tableau 1.2.

ionisation collisionnelle	$A + e^- \longrightarrow A^+ + 2e^-$ (1.7)
dissociation moléculaire	$AB + e^- \longrightarrow A + B + e^-$ (1.8)
Excitation électronique	$AB + e^- \longrightarrow AB^* + e^-$ (1.9)
attachement électronique	$AB + e^- \longrightarrow A^- + B$ (1.10)

TABLE 1.2 – Tableau récapitulatif des principales réactions dans le plasma

L'ionisation collisionnelle est la réaction qui permet d'entretenir le plasma. Dans le cas d'une molécule, elle peut suivre deux voies différentes  $AB + e^- \longrightarrow AB^+ + 2e^-$  ou  $AB + e^- \longrightarrow A + B^+ + 2e^-$ . La dissociation moléculaire permet de créer des particules neutres réagissant chimiquement avec le substrat. Dans le cas de l'excitation électronique, l'électron cède une partie de son énergie à la molécule. Celle-ci peut se désexciter en émettant un photon  $AB^* \longrightarrow AB + \gamma$  ou en se séparant pour créer deux radicaux. L'attachement électronique est une réaction permettant de créer des ions négatifs [1]. La collision ionique entre un ion et un neutre est la cession d'une charge et de son énergie par l'ion.

Comme nous l'avons montré, il existe plusieurs types de gravure utilisés en microélectronique. Nous allons les décrire de façon succincte.

### 1.2.4 La gravure chimique

Ce type de gravure présentée sur la figure 1.14 est similaire à celui qui s'effectue dans le cas d'une gravure humide.

La gravure chimique est due aux réactions chimiques spontanées des espèces neutres du plasma avec le substrat. Ces espèces peuvent être directement introduites dans la phase gazeuse du plasma ou obtenues par dissociation moléculaire et d'attachement électronique dans le plasma. Ces réactions doivent créer des produits volatiles afin de pouvoir les extraire du réacteur de gravure par pompage. En adaptant la composition du plasma, il est possible de modifier la réactivité des espèces neutres, et donc d'obtenir des radicaux avec une forte réactivité pour un matériau et très faible pour un second.

Ce type de gravure permet donc d'obtenir de très fortes sélectivités mais à une anisotropie très faible.

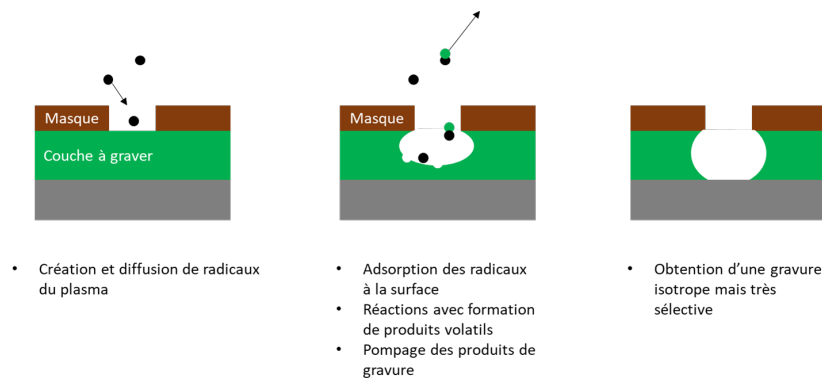


FIGURE 1.14 – Schéma d'une gravure purement chimique avec une très forte réactivité.

### 1.2.5 La gravure physique

La gravure physique est la pulvérisation d'un matériau dûe à l'énergie reçue par le bombardement ionique [30]. Cette gravure est plus directive du fait de l'accélération des ions par la gaine électrostatique mais elle n'est pas totalement anisotrope car des pentes d'un angle de  $\sim 60^\circ$  peuvent être observées sur les flancs. De plus, elle est très peu sélective comme le montre la figure 1.15.

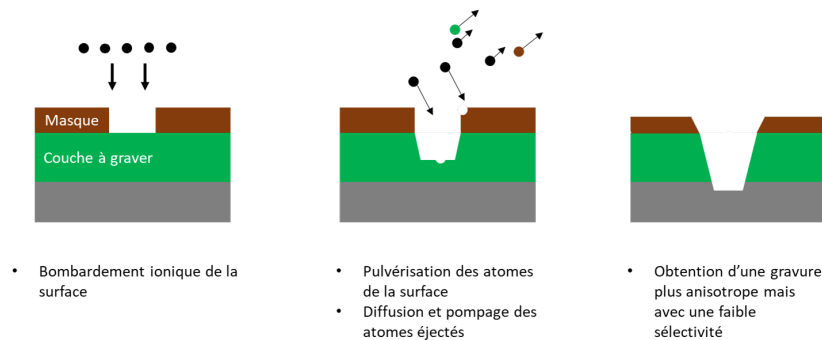


FIGURE 1.15 – Schéma d'une gravure purement physique.

Un modèle analytique a déjà été proposé pour quantifier le rendement de pulvérisation pour des ions ayant une énergie entre  $15\text{eV}$  et plusieurs centaines d' $\text{eV}$ . Il suit la loi suivante [31] :

$$Y = A(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{seuil}}) \quad (1.11)$$

Les facteurs  $A$  et  $E_{seuil}$  sont directement dépendants du matériau à graver. Pour des ions dont l'énergie est inférieure à  $E_{seuil}$ , il n'y a pas de gravure physique, cependant les atomes peuvent être déplacés. De plus ces ions peuvent favoriser l'adsorption de réactifs chimiques, affaiblir les liaisons covalentes du solide, ou faire migrer les réactifs à la surface.

### 1.2.6 La gravure réactive ionique

Ce type de gravure permet de combiner les effets des gravures chimique et physique comme cela est montré sur la figure 1.16. Cette gravure n'est pas totalement anisotrope à cause de la présence de réaction chimique spontanée des espèces neutres du plasma avec les flancs des structures.

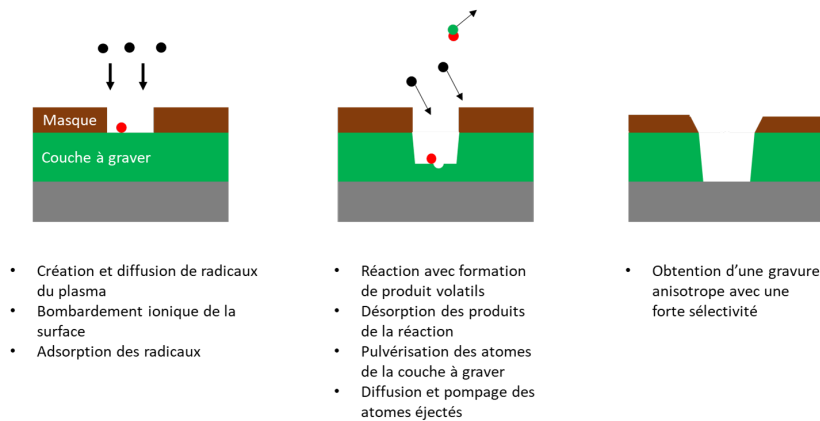


FIGURE 1.16 – Schéma d'une gravure réactive ionique.

La synergie ions-neutres de ce type de gravure a été mise en évidence [8], l'effet combiné des neutres et des ions dans le plasma est plus intéressant que la somme de leurs effets séparés. En effet, le bombardement ionique peut favoriser l'adsorption des réactifs chimiques, les réactions avec le substrat, la rupture de liaisons covalentes du solide et la désorption de produits de gravure. Cela se traduit par la formation d'une couche réactive à la surface du substrat dont la formation de produits volatils de gravure est accélérée par le bombardement ionique. [22]

Ce type de gravure permet donc d'avoir de fortes sélectivités de gravure et d'être plus anisotrope qu'une gravure chimique. Cependant il est possible d'améliorer l'anisotropie de la gravure en optimisant ces procédés.

### 1.2.7 La gravure réactive ionique avec polymérisation

Ce type de gravure est similaire à la précédente mais une couche protectrice est formée sur les flancs des structures pour empêcher une gravure latérale comme le montre la figure 1.17.

Les chimies de gravure utilisées doivent permettre à la fois de générer des radicaux nécessaires à la gravure et de former une couche protectrice sur le flanc des espaceurs. Le dépôt de cette couche peut s'effectuer de deux manières : la première est un dépôt d'une espèce provenant directement de la phase gazeuse du plasma comme un polymère. La seconde manière est un redépôt des produits de gravure volatils sur le flanc des motifs.

### 1.3. Les enjeux de la gravure espaceurs pour la technologie FDSOI 14nm

La difficulté de la mise en place de cette gravure est le choix des précurseurs chimiques et des conditions permettant de passiver les flancs des structures sans empêcher la gravure.

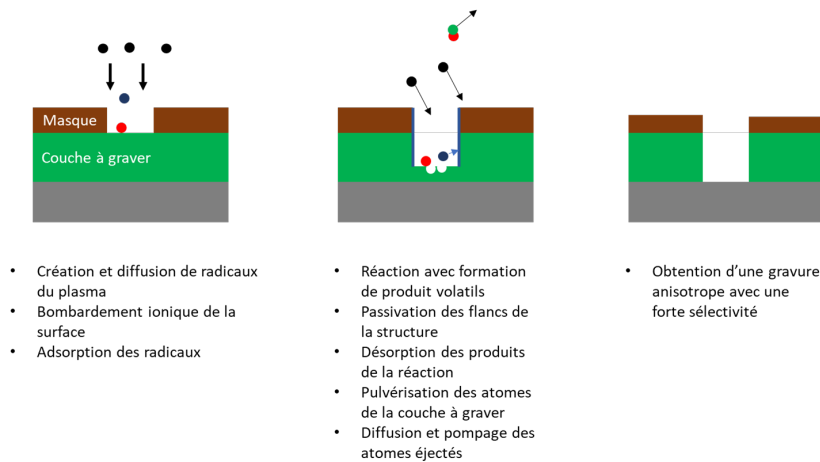


FIGURE 1.17 – Schéma d'une gravure réactive ionique avec polymérisation.

## 1.3 Les enjeux de la gravure espaceurs pour la technologie FDSOI 14nm

Dans cette partie nous présenterons les enjeux de la gravure pour les substrats FDSOI, puis nous présenterons les spécificités de la gravure des espaceurs et enfin nous présenterons les résultats actuels de la gravure des espaceurs.

### 1.3.1 La gravure sur les substrat FDSOI

Les circuits intégrés dont il est question dans cette thèse sont réalisés sur un substrat SOI dit "fin", c'est à dire un empilement d'une couche de  $7nm$  de silicium cristallin, une couche de  $20nm$  d'oxyde enterré et une couche de  $750\mu m$  de silicium. Les gravures de l'empilement de la grille et des espaceurs doivent s'arrêter sur la première couche de silicium.

Durant ces procédés de gravure, le substrat est exposé à un bombardement ionique. Ces ions ont une énergie pouvant varier de  $15eV$  à plusieurs centaines d'eV dans le cas où l'on applique une tension d'autopolarisation sur la plaque. Ces énergies sont suffisantes pour pouvoir amorphiser la surface du silicium [10, 33]. Or après ces gravures, une étape d'épitaxie est effectuée et nécessite une très bonne qualité cristalline de la surface afin d'obtenir les performances désirées.

Le bombardement ionique peut aussi rompre des liaisons covalentes du solide menant à la création de liaisons pendantes et à la formation de chemin de diffusion dans le silicium entraînant son oxydation [26]. Cette consommation du silicium est ensuite révélée par une étape de nettoyage avant l'épitaxie. Pour que cette dernière ait lieu, il faut une épaisseur

minimum de  $3nm$  de silicium non endommagé. De plus la consommation de silicium peut entraîner une dégradation des propriétés électriques des transistors en augmentant la tension de seuil et le courant de fuite du canal à l'état bloquant.

En résumé, en augmentant la tension de bias il est possible d'améliorer la directionnalité d'une gravure mais cela augmente la taille des couches réactives [7] et les dommages induits dans le silicium qui empêchent la reprise d'épitaxie dans le cas d'un substrat SOI.

Ces problèmes sont présents lors de la gravure des espaceurs, mais à ceux là s'ajoutent d'autres problèmes.

### 1.3.2 La gravure des espaceurs sur les substrat FDSOI

L'espaceur est un élément isolant qui empêche la formation d'un courant entre la grille et la source ou le drain et donc le court-circuitage du transistor. Il influe aussi sur les performances du transistor à cause de l'effet capacitif présent entre la grille et la source. Pour obtenir de bons résultats électriques, il est nécessaire de minimiser le délai d'interconnexion du transistor  $\tau = R_{on}C_{overlap}$ , dans lequel  $R_{on}$  est la résistance du circuit et  $C_{overlap}$  est donnée principalement par la capacité créée entre l'espaceur et la source ou le drain [21]. La gravure des espaceurs est donc une étape clé dans la réalisation de circuits intégrés. L'espaceur est la seule gravure qui s'effectue sans qu'il y ait eu une étape préalable d'épitaxie, ce qui la rend particulièrement difficile. La figure 1.18 présente les problèmes auxquels la gravure des espaceurs est confrontée.

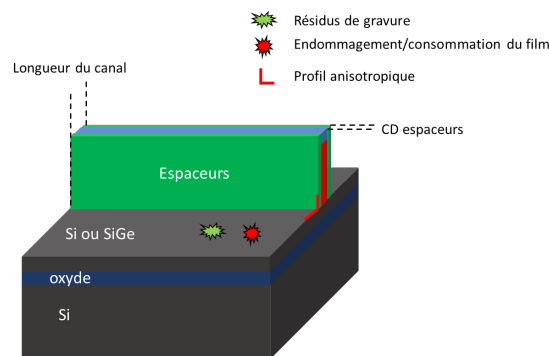


FIGURE 1.18 – Présentation des contraintes de gravure d'un espaceur pour la technologie FDSOI. Les espaceurs représentés en vert sur ce schéma doivent être présents sur les surfaces verticales.

Le premier est l'apparition d'un pied à la base de l'espaceur, modélisé par la jonction en rouge sur la figure 1.18. Dans ce cas, la dimension latérale, ou dimension critique, à la base de l'espaceur est supérieure à celle mesurée à mi hauteur de la grille ou sur le haut de l'espaceur. Ce pied a un impact sur les performances électriques des espaceurs car cela conduit à une augmentation de la longueur du canal [11].

### 1.3. Les enjeux de la gravure espaceurs pour la technologie FDSOI 14nm

Un autre problème est la présence de résidus de gravure à la surface du silicium. La présence de ceux-ci seront révélés lors de l'épitaxie et influenceront sur sa qualité. Cela aura aussi un impact négatif sur les performances électriques en augmentant la résistance du circuit.

Il est nécessaire d'avoir un bon contrôle latéral de la gravure afin que la dimension critique des espaceurs ne soit pas trop petite. Dans ce cas, la capacité parasite de l'espaceur  $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{l_{\text{espaceur}}}$  augmenterait, ce qui aurait un effet direct sur le délai d'interconnexion des espaceurs.

La préservation du masque dur pose aussi problème : une consommation trop importante de celui-ci peut entraîner son retrait lors d'un nettoyage pré-épitaxie fait à l'aide d'un acide fluorhydrique. Cela a pour conséquence une reprise d'épitaxie parasite par le haut de la grille.

En utilisant une gravure trop faible, on obtient des espaceurs avec un pied important et une possible présence de résidus à la surface du silicium. Au contraire, dans le cas d'une gravure trop forte, on empêche l'apparition d'un pied mais on diminue la dimension critique des espaceurs et on augmente la consommation de silicium ou son endommagement. Ces deux possibilités sont illustrées sur les figure 1.19 et 1.20.

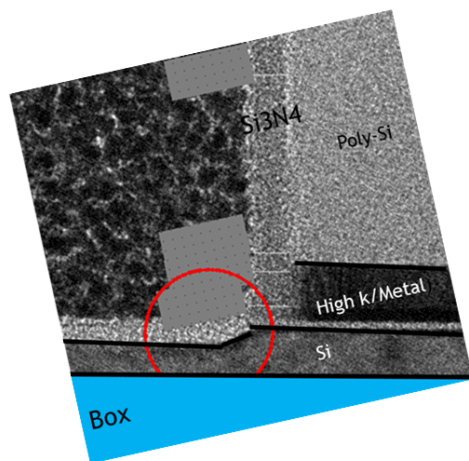


FIGURE 1.19 – Exemple d'une gravure des espaceurs trop importante.

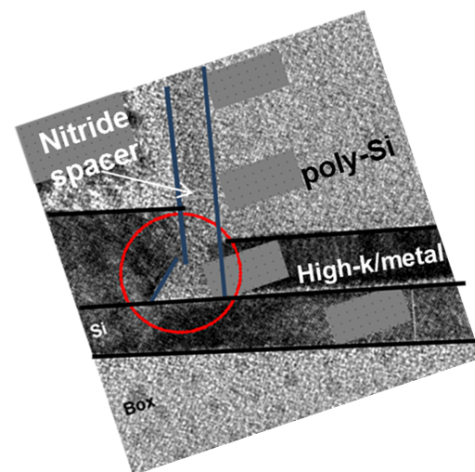


FIGURE 1.20 – Exemple d'une gravure des espaceurs trop faible.

Cela illustre bien la difficulté de cette gravure qui est un compromis entre l'apparition d'un pied et la consommation ou l'endommagement de la couche de silicium.

#### 1.3.3 Résultats obtenus avec le procédé de gravure actuel

Pour la technologie *FDSOI 14nm*, les espaceurs sont réalisés en utilisant deux étapes différentes : la gravure principale et la surgravure. Les mélanges de gaz ne sont pas les mêmes pour ces deux étapes. La gravure principale est un mélange de  $CHF_3/He$  et la surgravure un mélange de  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ . La gravure principale est anisotrope mais a une faible sélectivité



de gravure du nitrure sur silicium. Elle doit donc graver une partie du nitrure mais ne doit pas atterrir sur le silicium sous peine d'entraîner une forte consommation. La surgravure a une sélectivité de gravure nitrure sur silicium bien plus importante mais est moins anisotrope. Les mécanismes de gravure du nitrure par ces composés seront expliqués dans le chapitre 3.

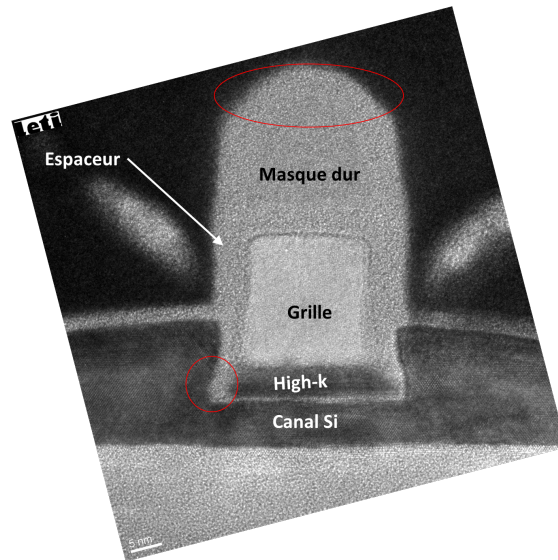


FIGURE 1.21 – Image TEM des résultats en utilisant les chimie des gravure actuelles  $CHF_3/He$  et  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  sur des plaques *FDSOI 14nm*

Les résultats TEM obtenus avec ce procédé sur un film de nitrure de  $10nm$  déposé par une méthode dite PEALD sont présentés sur la figure 1.21. Il y a un pied en nitrure visible à la base de l'espaceur de  $15\text{\AA}$ . La dimension latérale des espaceurs aussi communément appelée dimension critique est de  $35\text{\AA}$ , ce qui indique une consommation latérale de la gravure de  $65\text{\AA}$ . Le masque dur présente de plus un fort facettage. La résolution de l'image permet de définir une consommation du substrat de  $22\text{\AA}$ . Il est nécessaire de pouvoir améliorer les résultats pour limiter la consommation de silicium, l'apparition du pied et la consommation latérale des espaceurs afin de pouvoir espérer des gains sur les performances électriques des transistors.

## 1.4 Technologies de gravure par plasma en développement

### 1.4.1 Gravure par utilisation de plasma pulsé

Le principe de ces plasmas est d'alterner successivement des périodes où la puissance RF est allumée puis éteinte. Cette pulsation peut permettre de réduire les dommages induits par le bombardement ionique et modifier la nature des espèces chimiques produites [19].

Lors de ces décharges, il existe deux paramètres permettant de contrôler cette pulsation. Le premier est la fréquence  $f = (t_{ON} + t_{OFF})^{-1}$  dont l'ordre de grandeur est le kHz et où  $t_{ON}$  est le temps durant lequel la source est allumée et  $t_{OFF}$  le temps durant lequel elle est éteinte.

#### 1.4. Technologies de gravure par plasma en développement

Le second est le rapport cyclique (ou duty-cycle)  $dc = t_{ON}(t_{ON} + t_{OFF})^{-1}$  qui représente la proportion de temps durant laquelle la puissance bias est allumée. Ces deux paramètres permettent d'obtenir une modulation de la température électronique et des densités ioniques.

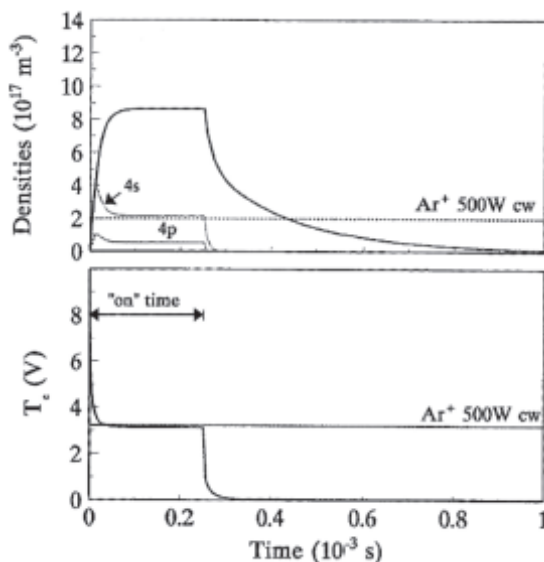


FIGURE 1.22 – Evolution temporelle de la température électronique et de la densité ionique d'un plasma d'argon lors d'une impulsion d'1 *ms*. [19]

Dans le cas où seule la puissance source est pulsée, la température électronique  $T_e$  évolue sur des échelles de temps de l'ordre de  $10 \mu s$ , comme cela est illustré sur la figure 1.22 pour le cas d'un plasma d'argon pulsé à une fréquence de  $1 \text{ kHz}$  avec un rapport-cyclique de 0.3 [19]. Ce temps est inférieur à celui d'un pulse entier dont l'ordre de grandeur est de  $1 \text{ ms}$ . On peut donc considérer la température électronique comme quasi-nulle durant tout l'intervalle de temps  $t_{OFF}$ . La densité ionique évolue quant à elle sur une échelle de temps dont l'ordre de grandeur est de  $0.1 \text{ ms}$ . Durant le temps "OFF", le flux d'ions encore présent bombarde le substrat avec une énergie plus faible ce qui permet de minimiser les dommages induits dans le substrat.

La modulation de la température électronique a également un impact sur la production de radicaux dans le plasma. Cela est dû au fait que ces particules sont créées par dissociation lors de collision avec des électrons énergétiques. Leur densité évolue sur des temps dont l'ordre de grandeur est supérieur à la durée de la pulsation ( $1 \text{ ms}$ ) [6], ce qui induit qu'elle peut être considérée comme constante durant toute la décharge. La densité de radicaux est proportionnelle au rapport cyclique car ils ne peuvent être produits que durant les périodes  $t_{ON}$  tandis que leur recombinaison avec les parois du réacteur a lieu en permanence.

Lors des procédés de gravure par plasma, le substrat est presque toujours polarisé pour rendre la gravure plus directionnelle et contrôler l'énergie des ions. Cette puissance aussi peut être modulée de façon synchronisée ou non avec la puissance source. Les différents modes de

pulsation sont présentés sur la figure 1.23. Lorsque les deux fréquences sont modulées avec la même fréquence et le même rapport-cyclique, le mode est dit "synchronisé". Le mode de pulsation "décalé" est un mode dans lequel le temps "ON" des deux puissances est différent mais leurs fréquences restent les mêmes. Le mode "bias pulsé" ne consiste qu'à moduler la puissance de polarisation. Dans ce mode, la densité ionique est constante et l'énergie des ions diminue lorsque la puissance de polarisation est coupée.

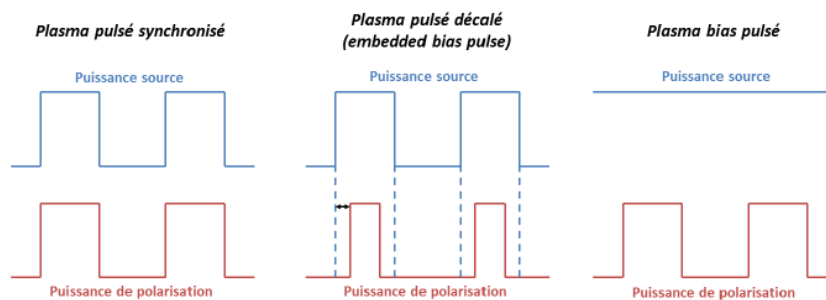


FIGURE 1.23 – Présentation des modes de pulsation du plasma.

Utiliser un plasma en mode pulsé synchronisé peut permettre de réduire la température électronique et donc les dommages induits par le plasma, l'épaisseur des couches réactives mais aussi la chimie du plasma et donc sa réactivité avec le substrat.

Pulser un plasma en mode "bias pulsé" peut permettre de moduler l'énergie des ions via le rapport cyclique. La puissance source étant constante, la chimie du plasma n'est pas modifiée au cours du temps. La modulation de l'énergie ionique peut permettre de limiter les dommages induits par le plasma dans la couche sous-jacente et de diminuer l'épaisseur de la couche réactive à la surface du substrat.

L'utilisation de ces plasmas pour la gravure des espaceurs du noeud technologique *FDSOI 14nm* semble atteindre ses limites car il n'est pas possible d'obtenir des consommations de silicium et de silicium-germanium respectivement inférieures à 10Å et 16Å. De plus, la pulsation du bias entraîne une perte de la directionnalité de la gravure.

### 1.4.2 Gravure à basse température électronique $T_e$

Les plasmas à basse température électronique sont une technologie développée et commercialisée par la société TEL (Tokyo Electron Limited) au début des années 2010 [13]. L'exemple d'un schéma d'un réacteur ICP est montrée sur la figure 1.24. Des sources ICP et CCP existent. Cette technologie consiste à placer dans un réacteur une grille polarisée négativement [13] ou à un potentiel constant [2]. Cela permet de séparer la chambre de gravure en deux régions, comme cela est présenté sur la figure 1.24 : la première région (region I) où le plasma est généré et la seconde région (région II) où le substrat est posé. La présence de cette grille permet de diminuer la température électronique.

## 1.4. Technologies de gravure par plasma en développement

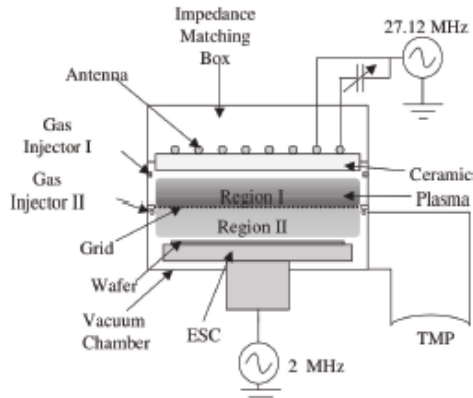


FIGURE 1.24 – Schéma d'un réacteur à basse température électronique  $T_e$ . [13]

Les électrons générés dans la région I diffusent dans la région II et obtiennent une énergie imposée par la différence de potentiel entre la grille et le potentiel plasma dans la région II. Les électrons perdent leur énergie par collision inélastique, alors que ceux fortement énergétiques s'échappent rapidement par les parois du réacteur. La température électronique est donc basse dans la zone de diffusion [12] et peut être modulée à l'aide de la polarisation de la grille [13]. La figure 1.25 montre l'évolution de la température électronique et de la densité électronique obtenue dans le cas d'un plasma d'argon dans un plasma ICP d'argon avec une puissance source de  $P_{source} = 180W$ , une tension de bias nulle  $V_{bias} = 0V$  et une pression totale de  $12Pa$ . On peut voir qu'il est possible d'obtenir des températures électroniques inférieures à  $1eV$ , ce qui est inférieure à celles obtenues dans le cas d'un plasma ICP classique ( $T_e > 2eV$  pour un plasma d'argon à  $15mTorr$ ) [18].

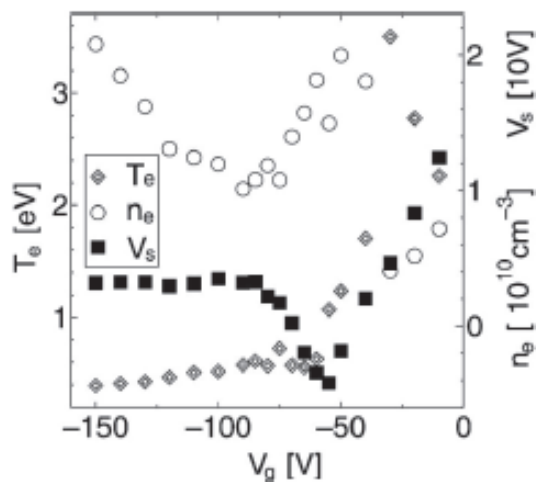


FIGURE 1.25 – Evolution de la température électronique  $T_e$ , de la densité électronique  $n_e$  de la région II et du potentiel de la région I en fonction de la polarisation de la grille.

Cette technologie permet donc de générer de fortes densités de radicaux et des ions de

très basses énergies ce qui entraîne une diminution de la vitesse de gravure et des dégats induits dans le substrat. Cependant cette technique présente le désavantage d'augmenter la distribution angulaire des ions [32] et donc de diminuer l'anisotropie de la gravure ce qui est un paramètre clé dans la création des espaceurs afin d'empêcher la formation d'un pied et de limiter la perte de la dimension critique.

### 1.4.3 Gravure par couche atomique

La gravure par couche atomique est une technologie permettant d'obtenir des gravures très sélectives, conformes et n'induisant aucun dommage dans la couche sous-jacente à la gravure.

Elle consiste à remplacer l'utilisation d'un plasma en régime permanent par une séquence de réactions de surface auto-limitante afin de ne retirer que la couche supérieure du substrat [25], comme cela est montré sur la figure 1.26. Cette séquence d'étape définit un cycle qui sera répété n-fois afin de pouvoir retirer l'épaisseur désirée.

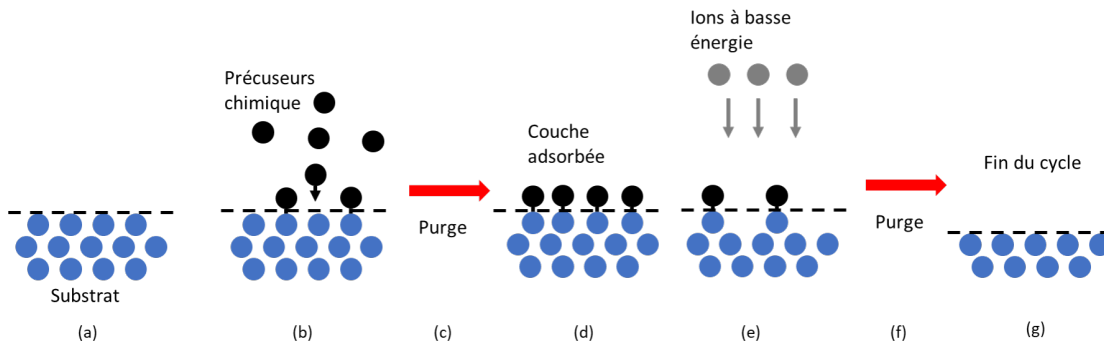


FIGURE 1.26 – Schéma d'un cycle typique d'une gravure par couche atomique. [25]

Dans la première étape d'un cycle, des précurseurs chimiques sont introduits dans le réacteur et adsorbés à la surface du substrat. Le choix des précurseurs chimiques est primordial car ils doivent pouvoir réagir avec le substrat pour former des produits volatils. Cependant les conditions appliquées au substrat dans le réacteur doivent empêcher ces réactions d'être spontanées, en baissant la température de chauffage du substrat par exemple. Cette étape est suivie d'une purge permettant de retirer tous les précurseurs non-adsorbés du réacteur. Dans la seconde réaction de surface, on applique un bombardement à la surface qui permet d'apporter l'énergie nécessaire pour initier des réactions permettant de créer des produits volatils. Afin de ne pas endommager la couche inférieure, il est nécessaire que le substrat soit exposé à des ions faiblement énergétiques [15]. Les produits de gravure sont ensuite retirés de la chambre grâce à une autre étape de purge. Puis ce cycle est répété afin de pouvoir retirer le nombre de couches atomiques désiré.

Cette technique semble donc très prometteuse car elle permet d'obtenir une gravure sélective, anisotrope et induisant peu de dégats, mais elle entraîne aussi une forte diminution des vitesses de gravure, ce qui empêche d'en faire un procédé viable pour une production de

circuit intégré [14]. Dans le cas d'une gravure par couche atomique de silicium, le temps nécessaire pour un cycle varie actuellement de 1 à 5 minutes ce qui correspond à des vitesses de gravure de  $0.1\text{nm.min}^{-1}$  à  $0.01\text{nm.min}^{-1}$ . De plus, il n'existe pas à l'heure actuelle de procédé de gravure par couche atomique du nitrure de silicium ayant des vitesses de gravure raisonnables. D'autres solutions doivent donc être mises au point afin de graver des couches de matériaux ultraminces pour les transistors actuels.

## 1.5 Solutions étudiées durant cette thèse

### 1.5.1 Amélioration du procédé de gravure actuel

Afin de limiter la consommation de silicium par la chimie de gravure actuelle  $\text{CH}_3\text{F} / \text{O}_2 / \text{He} / \text{CH}_4$ , la société LAM research a proposé d'introduire du tétrachlorure de silicium  $\text{SiCl}_4$  ainsi qu'une pulsation de la tension de bias appliquée. Dans son étude préliminaire dans le cadre de la technologie  $\text{FDSOI } 28\text{nm}$ , R. Blanc a confirmé l'intérêt de cette optimisation sur des plaques avec motifs. Il a aussi été démontré que l'action conjointe de  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{O}_2$  dans la phase gazeuse du plasma permettait de faire un dépôt d'oxyde du type  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  sur le silicium [5]. Cependant la fenêtre de procédés et les impacts sur les performances électriques du nouveau procédé ne sont pas connus.

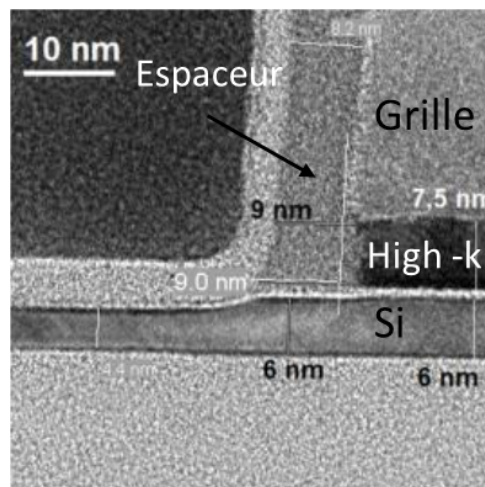


FIGURE 1.27 – Image TEM des résultats de R.Blanc en utilisant les chimie des gravure  $\text{CHF}_3 / \text{He}$  et  $\text{CH}_3\text{F} / \text{O}_2 / \text{He} / \text{CH}_4 / \text{SiCl}_4$ .

Les résultats morphologiques obtenus lors de cette étude sont présentés sur la figure 1.27. L'ajout de  $\text{SiCl}_4$  dans le mélange et de la pulsation de la tension de bias a un impact positif sur la consommation de silicium, en la limitant à  $5\text{\AA}$ . Dans cette thèse, nous allons étudier la fenêtre de procédé de cette nouvelle chimie de gravure ainsi que son impact sur les résultats électriques des circuits intégrés en vue de son utilisation en milieu industriel.

### 1.5.2 Présentation d'une nouvelle technique de gravure

Une nouvelle technique de gravure a été proposée par le CEA-LETI [27]. Elle est présentée sur la figure 1.28 et se rapproche d'une technique de gravure par couche atomique avec deux réactions de surface [25]. Pour graver une couche de matériau, une implantation ionique visant à modifier une partie du film sera appliquée, puis il y aura une étape de retrait sélectif du matériau modifié par voie humide ou sèche. La modification induit une forte sélectivité de gravure du matériau modifié sur le matériau non modifié qui permet d'obtenir une anisotropie de la gravure même par voie humide.

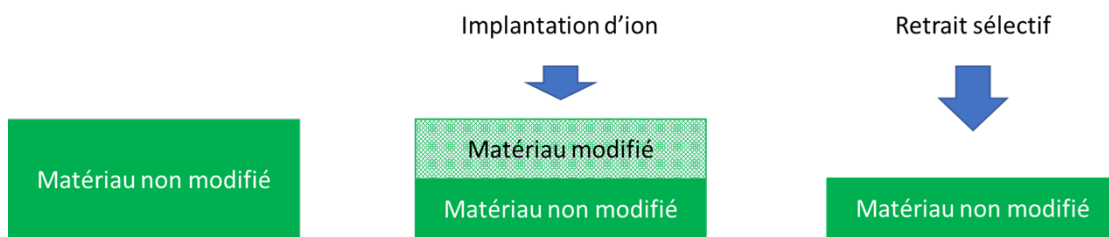


FIGURE 1.28 – Présentation de la nouvelle technique de gravure proposée et développée par le CEA-LETI

Pour le cas du nitrure, de l'hydrogène ou de l'hélium est implantée dans le nitrure à l'aide d'un réacteur de gravure ICP. Le retrait sélectif par voie humide proposé est un bain d'acide fluorhydrique concentré à 1% tandis que celui par voie sèche est un plasma de  $NH_3/NF_3$ . Cette technique permettrait d'avoir un contrôle précis de l'épaisseur de nitrure gravée grâce à l'énergie des ions ou la dose des ions, une consommation latérale limitée due à l'anisotropie de l'implantation et une compatibilité avec l'étape d'épitaxie grâce à l'absence de couche réactive.

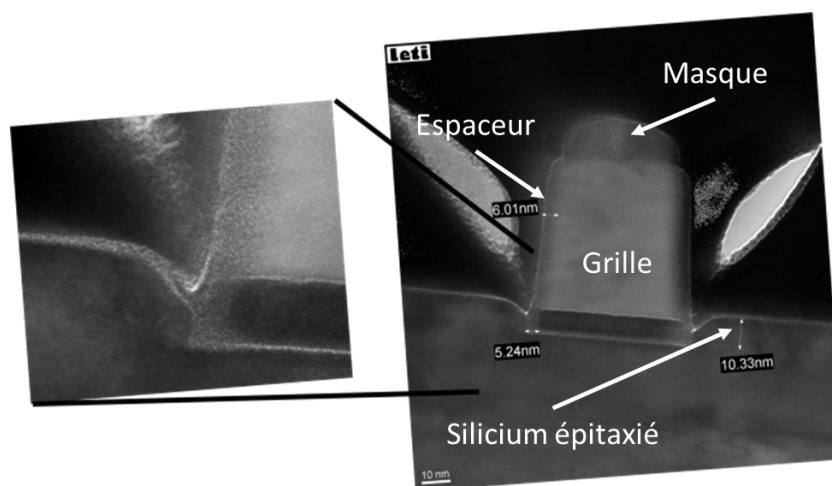


FIGURE 1.29 – Résultats morphologiques obtenus lors de l'application de la nouvelle technique pour la gravure des espaceurs

L'application de cette nouvelle technique lors d'un essai a montré l'intérêt de cette approche

pour la gravure des espaceurs. Les premiers résultats sont présentés sur la figure 1.29. Ils montrent qu'il y a eu consommation latérale de nitrure de  $30\text{\AA}$ , la reprise d'épitaxie a pu avoir lieu ce qui montre que la couche de silicium n'a pas été trop endommagée ni trop consommée. Il n'y a pas de pied en nitrure à la base de l'espaceur.

Dans notre étude, nous assurerons le transfert technologique de ce procédé et les optimisations possibles. Les mécanismes à l'origine de la forte sélectivité entre matériau modifié et non modifié la compatibilité de cette technique avec d'autres matériaux seront étudiés.

### 1.5.3 Plan de l'étude

Dans cette thèse, le second chapitre sera consacré à la présentation du dispositif expérimental.

Dans le chapitre 3, nous allons tenter d'optimiser la chimie de gravure actuellement utilisée  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$  par l'ajout de  $SiCl_4$  et d'un bias pulsé. Nous commencerons par présenter les mécanismes de gravure du silicium et du nitrure par les chimies fluorocarbonées ainsi que les mécanismes d'arrêt de la gravure sur le silicium. Nous présenterons les limites des procédés actuels. Puis nous évaluerons la fenêtre de procédé de la nouvelle chimie de gravure par une étude sur des plaques sans motifs. Nous chercherons à confirmer l'intérêt de ce nouveau procédé sur des plaques avec motifs, puis nous déterminerons son impact sur les résultats électriques afin de savoir si il peut être industriellement viable.

Le chapitre 4 est consacré à la mise en place d'une nouvelle façon de créer les espaceurs en nitrure de silicium. Ils seront réalisés par une étape d'implantation anisotrope suivie d'un retrait sélectif effectué par voie humide ou par voie sèche. Une étude préliminaire permettra de déterminer le type de machine utilisée pour réaliser l'implantation, le type d'ion à implanter ainsi que les paramètres permettant de contrôler l'épaisseur implantée. Une étude sera réalisée sur des plaques sans motifs afin de déterminer les mécanismes de modification de la couche implantée et d'expliquer les mécanismes de retrait de cette couche. Des gravures seront réalisées sur des plaques avec motifs afin de connaître les caractéristiques morphologiques des espaceurs obtenus par ce type de procédés. Enfin, des optimisations des nouvelles chimies de gravure seront étudiées pour limiter la gravure latérale des espaceurs et limiter les dommages induits dans la couche de silicium.

Le chapitre 5 porte sur l'étude de la réalisation d'espaceurs faits d'un matériau à basse permittivité. Une première partie sera consacrée à la compatibilité d'un nouveau matériau, le  $SiCO$ , avec les procédés développés dans le chapitre 3. Nous commencerons par une étude sur des plaques sans motifs des mécanismes de gravure du  $SiCO$ . La gravure du  $SiCO$  par ces procédés sera ensuite évaluée sur des plaques avec motifs. La seconde partie se concentrera sur la possibilité d'utiliser une succession d'étapes d'implantation ionique puis de retrait sélectif de cette couche pour graver le  $SiCO$ . Une étude sur plaques sans motifs démontrera la faisabilité de ce type de gravure ainsi que les mécanismes de modification du matériau. Des essais sur des plaques avec motifs seront réalisés afin de savoir s'il est possible de réaliser des



## Chapitre 1. Introduction

---

espaceurs en *SiCO* par une implantation ionique suivie d'un retrait sélectif.

Le chapitre 6 sera la conclusion de cette thèse. Il proposera de nouvelles possibilités de retrait sélectif du nitrure implanté afin d'obtenir de meilleurs résultats morphologiques.

# Bibliographie

- [1] Sumio Ashida, C. Lee, and M. A. Lieberman. Spatially averaged (global) model of time modulated high density argon plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(5) :2498–2507, 1995.
- [2] K. H. Bai, H. Y. Chang, G. C. Kwon, H. S. Kim, and J. S. Kim. Highly selective sio 2 etching in low-electron-temperature inductively coupled plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(6R) :3602, 2007.
- [3] J. Bardeen and W. H. Brattain. The transistor, a semi-conductor triode. *Phys. Rev.*, 74 : 230–231, Jul 1948.
- [4] Ian Bird. Fcc week 2015 : Evolution of hep computing towards fcc, Mar 2015.
- [5] Romuald Blanc. *Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si3N4 pour les technologies FDSOI*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Grenoble, 2014.
- [6] Paul Bordart. *Etude et développement de procédés de gravure de couches ultra minces à base de plasmas pulsés*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Grenoble, 2012.
- [7] Paulin Brichon. *Vers une gravure plasma de precision nanométrique : Simulations de dynamique moléculaire en chimie Si-Cl*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Grenoble, 2015.
- [8] J. W. Coburn and Harold F. Winters. Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching. *Journal of Applied Physics*, 50(5) :3189–3196, May 1979.
- [9] L.J. Edgar. Method and apparatus for controlling electric currents, January 28 1930. URL <https://www.google.com/patents/US1745175>. US Patent 1,745,175.
- [10] Masanaga Fukasawa, Yoshinori Nakakubo, Asahiko Matsuda, Yoshinori Takao, Koji Eriguchi, Kouichi Ono, Masaki Minami, Fumikatsu Uesawa, and Tetsuya Tatsumi. Structural and electrical characterization of hbr/o2 plasma damage to si substrate. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 29(4) :041301, 2011.
- [11] Richard A. Gottscho, K. Nojiri, and J. LaCara. Challenges in etch : What's new? *Thin Solid Films*, 516(11) :3493 – 3496, 2008.

## Bibliographie

---

- [12] J. I. Hong, S. H. Seo, S. S. Kim, N. S. Yoon, C. S. Chang, and H. Y. Chang. Electron temperature control with grid bias in inductively coupled argon plasma. *Physics of Plasmas*, 6(3) :1017–1028, 1999.
- [13] Reijiro Ikada, Gouki Nishimura, Kohgi Kato, and Satoru Iizuka. Production of high density and low electron-temperature plasma by a modified grid-biasing method using inductively coupled rf discharge. *Thin Solid Films*, 457(1) :55 – 58, 2004.
- [14] Keren J. Kanarik. Moving atomic layer etch from lab to fab. 56 :14, 12 2013.
- [15] Keren J. Kanarik, Thorsten Lill, Eric A. Hudson, Saravanapriyan Sriraman, Samantha Tan, Jeffrey Marks, Vahid Vahedi, and Richard A. Gottscho. Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(2) :020802, 2015.
- [16] J.S. Kilby. Miniaturized electronic circuits, June 23 1964. URL <https://www.google.ch/patents/US3138743>. US Patent 3,138,743.
- [17] Martin Kogelschatz. *Etude des interactions plasma-surface pendant la gravure du silicium dans des plasmas HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2004.
- [18] M. A. Lieberman & A. J. Lichtenberg. Library. *MRS bulletin*, 30 :899–901, 2005.
- [19] M A Lieberman and S Ashida. Global models of pulse-power-modulated high-density, low-pressure discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 5(2) :145, 1996.
- [20] M. A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2nd ed edition, 2005. OCLC : ocm56752658.
- [21] Henry Mathieu and Hervé Fanet. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques : cours et exercices corrigés*. Dunod, Paris, 2009.
- [22] J. L. Mauer, J. S. Logan, L. B. Zielinski, and G. C. Schwartz. Mechanism of silicon etching by a cf<sub>4</sub> plasma. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(5) :1734–1738, 1978.
- [23] G. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38(8) : 5243–5275, 1965.
- [24] R.N. Noyce. Semiconductor device-and-lead structure, April 25 1961. URL <https://www.google.com/patents/US2981877>.
- [25] G. S. Oehrlein, D. Metzler, and C. Li. Atomic layer etching at the tipping point : An overview. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(6) :N5041–N5053, 2015.
- [26] Camille Petit-Etienne, Maxime Darnon, Laurent Vallier, Erwine Pargon, Gilles Cunge, François Boulard, Olivier Joubert, Samer Banna, and Thorsten Lill. Reducing damage to si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 28(5) :926–934, 2010.

- [27] N. Posseme, O. Pollet, and S. Barnola. Alternative process for thin layer etching : Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium. *Applied Physics Letters*, 105(5) :051605, August 2014.
- [28] J. M Rax. *Physique des plasmas : Cours et applications*. 2005.
- [29] K U Riemann. The bohms criterion and sheath formation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 24(4) :493, 1991.
- [30] Peter Sigmund. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *Physical review*, 184(2) :383, 1969.
- [31] Christoph Steinbrüchel. Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy. *Applied Physics Letters*, 55(19) :1960–1962, November 1989.
- [32] C. Tian, T. Nozawa, K. Ishibasi, H. Kameyama, and T. Morimoto. Characteristics of large-diameter plasma using a radial-line slot antenna. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 24(4) :1421–1424, 2006.
- [33] C-C. Wei and T-P. Ma. Reduction of apparent dopant concentration in the surface space charge layer of oxidized silicon by ionizing radiation. *Applied Physics Letters*, 45(8) : 900–902, 1984.
- [34] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony. High-k gate dielectrics : Current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, 89(10) :5243–5275, 2001.



## 2 Dispositif expérimental

Dans notre étude, plusieurs réacteurs de gravure et équipements de caractérisations ont été utilisés afin d'identifier les mécanismes de gravure. Nous allons les décrire dans ce chapitre. Les réacteurs de gravure et la plupart des équipements de caractérisation, qui ont été utilisés, étaient spécifiquement destinés à des plaques d'un diamètre de 300mm ou de 200mm.

### 2.1 Matériaux utilisés

Dans cette partie, nous décrivons les matériaux utilisés durant cette étude. Le tableau 2.1 présente ces matériaux (type de dépôt, température de dépôt etc...).

Nom	mode de dépôt	température lors dépôt	k
nitruire témoin	LPCVD	750°C	8
nitruire IRAD	PEALD	630°C	7
<i>SiCO</i>	PECVD	400°C	4.5

TABLE 2.1 – Résumé des différences entre les plasma CCP et ICP

Le premier nitruire, aussi appelé nitruire témoin, est déposé par une méthode Low-Pressure-Chemical-Vapor-Deposition (LPCVD) à une température de 750°C. La constante diélectrique de ce matériau est de 8. Ce dépôt est effectué sur des plaques sans motifs sur les faces supérieures et inférieures de la plaque. Nous avons utilisé des plaques ayant deux types d'empilement différents présentés sur la figure 2.1.

Le premier empilement d'une couche de nitruire déposée par LPCVD de 55nm sur une couche d'oxyde thermique de 10.5nm est l'empilement utilisé pour les plaques témoins de nitruire. Ces plaques ont été utilisées principalement pour déduire les vitesses de gravure de nos procédés car elles sont les plus disponibles.

Les plaques de 30nm ou 50nm de nitruire déposé directement sur le silicium sont utilisées principalement pour les caractérisations de la modification des matériaux par les plasmas d'ions légers. Pour l'analyse des spectres infrarouges, ces plaques ont été préalablement

## Chapitre 2. Dispositif expérimental

traitées pour retirer le nitrure sur la face inférieure de la plaque.

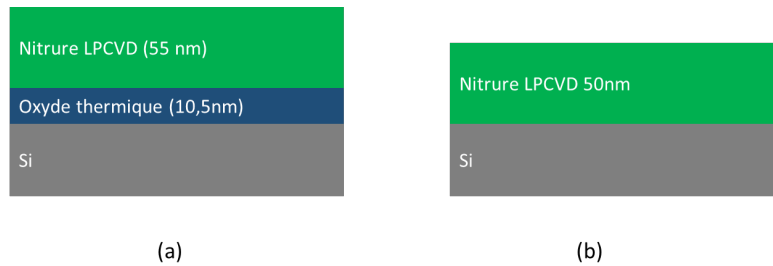


FIGURE 2.1 – Schéma des différents empilements utilisés de nitrure de silicium déposé par LPCVD

Le second type de nitrure, dit "IRAD", est déposé par une méthode Plasma-Enhanced-Atomic-Layer-Deposition (PEALD) à 630°C. Sa constante diélectrique est plus basse  $\sim 7$ . Ce nitrure est actuellement utilisé à ST-Microelectronics pour la fabrication des circuits intégrés.

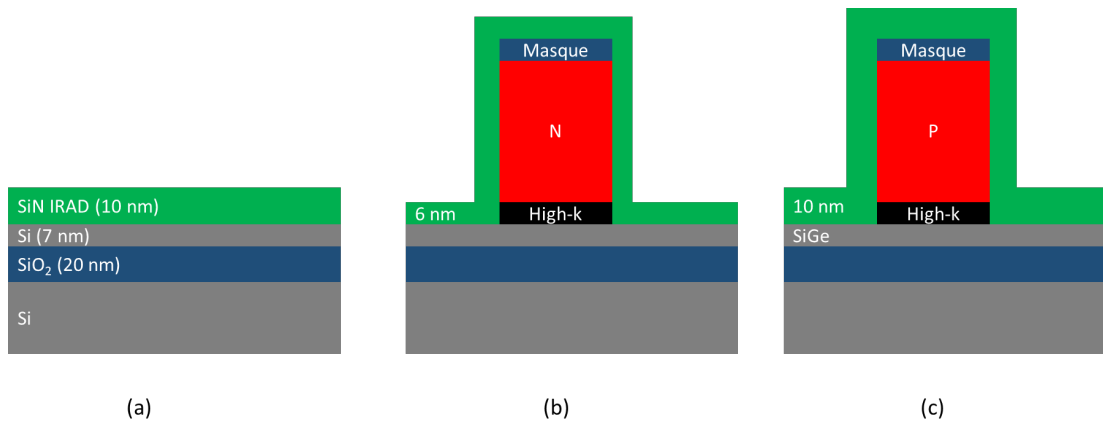


FIGURE 2.2 – Schéma des différents empilements utilisés de nitrure de silicium déposé par PEALD

Les empilements utilisés sont présentés sur la figure 2.2. Les épaisseurs déposées sur les plaques avec motifs sont de 6 nm sur les transistors NMOS et 10 nm sur les transistors PMOS. Les plaques SOI fines sans motifs avec une couche de 10 nm de nitrure IRAD sont utilisées pour étudier les dégâts induits dans le silicium par les plasmas d'ions légers.

Le dernier matériau utilisé est dit à basse permittivité diélectrique : le *SiCO*. Il est développé et commercialisé par la société LAM RESEARCH. Ce matériau est à l'étude pour remplacer le nitrure et limiter la capacité parasite entre la grille et les zones de sources et de drain. Le *SiCO* est déposé par une méthode Plasma-Enhanced-Chemical-Vapor-Deposition à une température de 400°C. Les empilements utilisés dans cette thèse sont présentés sur la figure 2.3.

Les plaques sans motifs sont utilisées pour les caractérisations et l'obtention des vitesses de gravures. Les plaques SOI patternées sont utilisées pour étudier les résultats morphologiques obtenus avec ces procédés de gravure pour la réalisation d'espaces en *SiCO*.

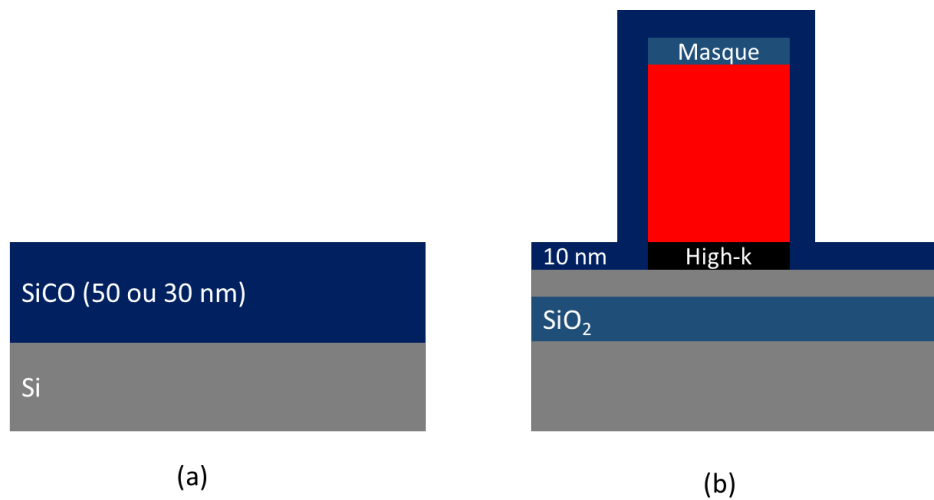


FIGURE 2.3 – Schéma des différents empilements utilisés de *SiCO* déposé par PECVD

## 2.2 Réacteur de gravure

### 2.2.1 Gravure sèche par plasma

Pour obtenir des motifs de gravure aux profils droits comme les espaceurs, il est nécessaire d'avoir une gravure anisotrope et donc d'utiliser une gravure par plasma. Il existe deux types de réacteurs de gravures : les réacteurs ICP (Inductively Coupled Plasma) et CCP (Capacitively Coupled Plasma). Ces deux types d'équipement diffèrent par la densité d'espèces, les premiers permettent d'obtenir des fortes densités ( $10^{10}$  à  $10^{12} \text{ parts.cm}^{-3}$ ) tandis que les densités obtenues en utilisant un réacteur CCP sont plus faibles ( $10^9$  à  $10^{10} \text{ parts.cm}^{-3}$ ). Du fait de leurs densités plus faibles, les réacteurs CCP permettent d'obtenir des ions ayant de fortes énergies ionique [2]. Le tableau 2.2 montre les différences de ces deux types de réacteur.

Type	densité électronique	pression	Energie
ICP	$10^{10} - 10^{12} \text{ parts.cm}^{-3}$	0 – 1000mTorr	Faibles
CCP	$10^9 - 10^{10} \text{ parts.cm}^{-3}$	0 – 1000mTorr	Fortes

TABLE 2.2 – Résumé des différences entre les plasma CCP et ICP

La plupart des gravures ont été faites sur des réacteurs de gravure fabriqués par l'équipementier LAM RESEARCH. Le tableau 2.3 présente les réacteurs pouvant être utilisés en fonction du lieu et des gaz nécessaires.

Par souci de disponibilité de l'équipement, les réacteurs du CEA seront utilisés pour la gravure des plaques sans motifs des études de la chimie  $CH_3F/ O_2/ He/ SiCl_4$  avec un bias pulsé et pour la mise au point de nouvelles chimies pour la gravure par implantation suivie d'un retrait sélectif. Le réacteur présent à ST Microelectronics sera utilisé pour les principales gravures sur plaque avec motifs ainsi que pour l'étude de la caractérisation de la modification des



## Chapitre 2. Dispositif expérimental

matériaux par l'étape d'implantation des procédés mis en place dans les chapitres 4 et 5.

Modèle	type	lieu	Gaz
Kiyo CX 2300	ICP	ST	$He/H_2/CH_3F/CHF_3/CH_4/SiCl_4/O_2$
Kiyo CX 2300	ICP	CEA	$He/CH_3F/CHF_3/CH_4/SiCl_4/O_2$
Flex CFE	CCP	CEA	$H_2$

TABLE 2.3 – Réacteurs de gravure utilisés durant la thèse

### Réacteur de gravure ICP

Dans le cas d'un réacteur ICP, la puissance source permettant de générer le plasma par des réactions de ionisation collisionnelle et la puissance de polarisation du substrat permettant de contrôler l'énergies des ions arrivant sur le substrat sont délivrées par deux générateurs fonctionnant à une fréquence de  $13.56MHz$ . Le schéma d'un réacteur utilisé est présenté sur la figure 2.4.

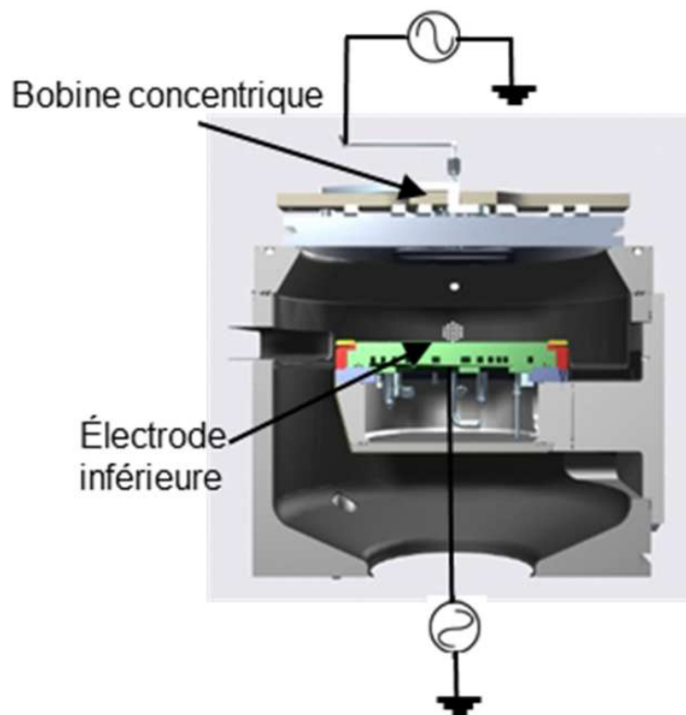


FIGURE 2.4 – Schéma en coupe d'un réacteur de gravure ICP

La puissance source est injectée au moyen d'une bobine située au dessus du réacteur, les variations du courant injecté vont créer un champ magnétique oscillant. Ce dernier génèrera un champ électrique azimuthal dans le plasma que les électrons pourront suivre. Leurs collisions avec les particules neutres entraîneront des ionisations permettant d'entretenir le plasma. La tension de polarisation, aussi appelée tension de bias, est transmise par un deuxième générateur directement au porte substrat. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, elle

va permettre de contrôler la différence de potentiel entre le plasma et la paroi.

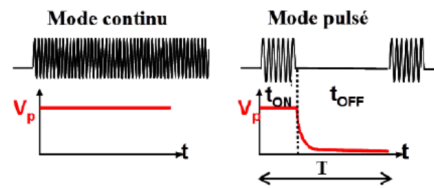


FIGURE 2.5 – Principe de la modulation de la tension de bias

Les parois des chambres sont constituées d'aluminium anodisé, recouvert d'un oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ). Elles sont maintenues à une température de  $60^\circ C$  par des résistances thermiques. Le champ électromagnétique est créé par induction dans une bobine, à travers une paroi isolante comme une fenêtre en quartz. Le porte substrat électrostatique joue aussi le rôle d'un thermostat car on peut régler la température de chauffage entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ , le contact thermique entre la plaque et le porte substrat est assuré par un flux d'hélium. Les parois de la chambre sont laissées à température ambiante. Pour chaque plaque, la chambre est conditionnée par un nettoyage et un dépôt d'oxyde sur les parois (en utilisant un plasma  $SiCl_4/O_2$ ) afin d'obtenir des conditions reproductibles.

Les réacteurs ICP utilisés permettent aussi de pouvoir moduler la tension de bias appliquée comme cela est présenté sur la figure 2.5. Les générateurs Kiyō CX 2300 ne nous permettent d'utiliser uniquement la modulation tension de bias grâce à trois régimes différents. Ils sont décrits par leur fréquence et leur rapport cyclique comme cela est décrit dans le chapitre 1. Les 3 régimes possibles sont  $200Hz - 20\%$ ,  $500Hz - 50\%$  et  $900Hz - 90\%$ .

### Réacteur de gravure CCP

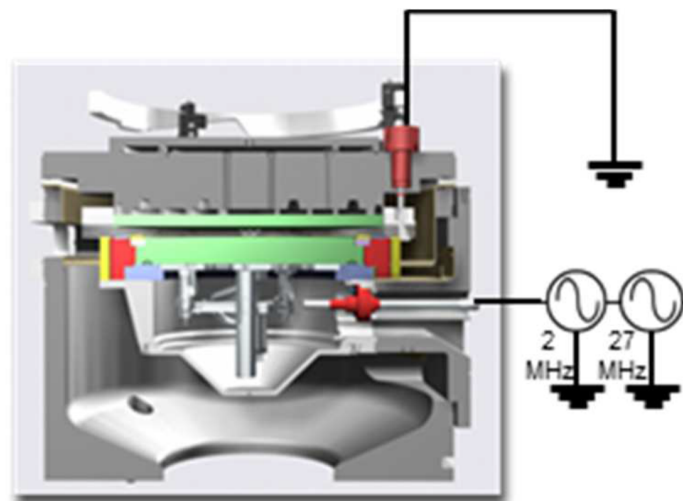


FIGURE 2.6 – Schéma en coupe d'un réacteur de gravure CCP

Ces types de réacteurs sont constitués de deux électrodes entre lesquelles le plasma est généré.

## Chapitre 2. Dispositif expérimental

La plaque est posée sur l'électrode inférieure grâce à un système de clampage électrostatique. Un champ électrique RF est appliqué sur les électrodes, ce qui permet aux électrons de gagner suffisamment d'énergie pour créer un plasma par des réactions de ionisation collisionnelle. Ces électrons vont à leur tour participer à la création du plasma. La densité du plasma dépendra de la puissance RF et la pression du gaz. Un deuxième champ RF à plus basse fréquence peut être appliqué afin de pouvoir contrôler séparément le flux d'ion.

L'équipement utilisé est le réacteur Flex CFE développé par LAM RESEARCH. Un schéma de la vue en coupe de ce réacteur est présenté sur la figure 2.6. Il dispose de deux générateurs reliés à l'électrode inférieure. Le générateur à  $27\text{MHz}$  permet de contrôler le flux d'ion tandis que le générateur à  $2\text{MHz}$  permet d'ajuster l'énergie des ions.

Le porte substrat dispose d'un système permettant de fixer la température de la plaque entre  $20^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ ; le contact thermique entre la plaque et l'électrode est assuré par un flux d'hélium. L'électrode supérieure est maintenue à une température de  $120^\circ\text{C}$  et les parois de la chambre sont laissées à la température ambiante.

### 2.2.2 Gravure humide

L'acide fluorhydrique est très largement utilisé en microélectronique car il permet de pouvoir graver le nitrure ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) et l'oxyde ( $\text{Si}_x\text{O}_y$ ) avec une sélectivité de gravure au silicium infinie. Les solutions utilisées sont généralement concentrées à 1% ou 0.1%. Elles sont obtenues en diluant dans l'eau des solutions de HF concentrées à 49%. Les mécanismes de gravure du nitrure par l'acide fluorhydrique seront expliqués dans les chapitres 4 et 6.

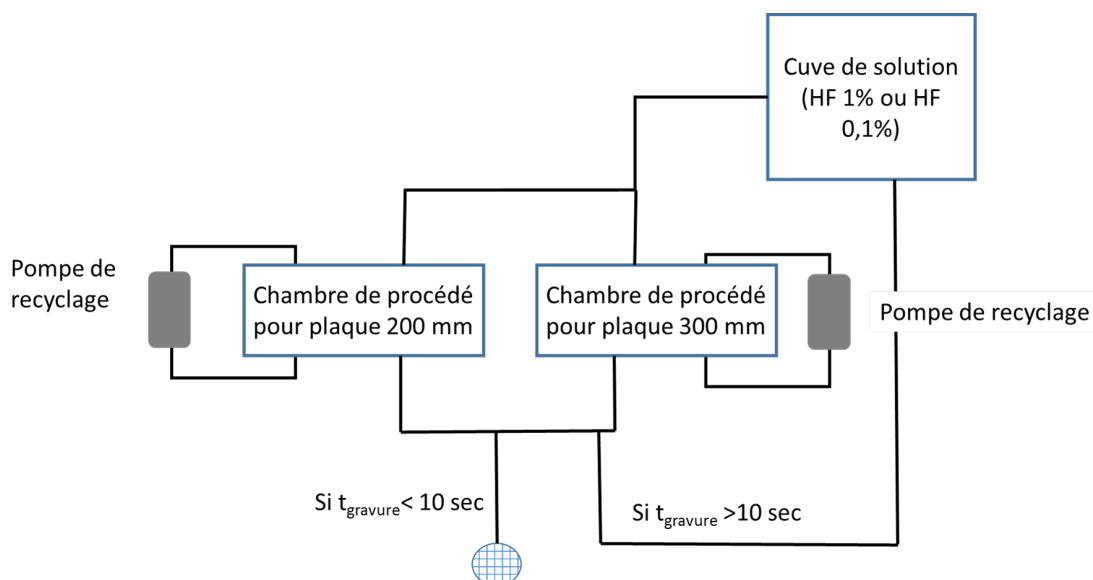


FIGURE 2.7 – Principe de fonctionnement de l'automate utilisé pour la gravure humide : Raider 4B.

Les gravures humides effectuées durant cette thèse seront faites dans un équipement nommé Raider 4B développé par l'entreprise SEMITool. Un schéma de cet instrument est présenté sur la figure 2.7. Il peut accueillir des plaques d'un diamètre de 200mm ou 300mm mais il n'est pas possible d'utiliser des coupons sur ces plaques. Il peut appliquer des bain d'acide fluorhydrique concentré à 1% ou 0.1% ou d'un mélange de  $NH_4F/HF$  appelé Buffer Oxide Etch [16], mais le changement de solution nécessite du temps et une calibration de l'équipement. L'utilisation d'un équipement automatique permet d'obtenir une très bonne reproductibilité avec un contrôle du temps de procédé de l'ordre de la seconde. Afin d'assurer une bonne uniformité de gravure, la plaque est en rotation permanente lors du procédé. Chaque procédé est caractérisé par quatre phases distinctes. La première est le remplissage de la cuve dans laquelle se trouve la plaque, elle dure 10 secondes et est incompressible. La deuxième phase est un recyclage de la solution une fois la cuve remplie dont on peut fixer le temps. C'est durant ces phases que la gravure a lieu. La troisième phase est un rinçage de la plaque afin d'enlever l'acide en surface. La dernière phase est un séchage par un flux d'azote. Si jamais la phase de gravure est inférieure à 10 secondes, la solution ne peut pas être gardée et doit être évacuée.

Les vitesses de gravure obtenues pour la gravure d'un oxyde thermique et d'un nitrure déposé par une méthode LPCVD par différentes concentrations de  $HF$  sont présentées dans le tableau 2.4.

Concentration	Vitesse de gravure $SiO_2$	Vitesse de gravure $Si_3N_4$
0.1%	$3\text{\AA}.min^{-1}$	$2\text{\AA}.min^{-1}$
1%	$60\text{\AA}.min^{-1}$	$7\text{\AA}.min^{-1}$

TABLE 2.4 – Tableau des vitesses de gravure de l'oxyde et du nitrure par l'acide fluorhydrique en fonction de la concentration

## 2.3 Les techniques de caractérisation

### 2.3.1 Éllispométrie

L'éllispométrie est une technique optique de caractérisations de surface que nous utiliserons pour mesurer les épaisseurs d'une ou plusieurs couches au plan d'incidence de nos échantillons ou de nos plaques de silicium. C'est une technique de caractérisation non destructive.

#### Principe

L'éllispométrie se base sur l'analyse du changement de polarisation d'un faisceau à la réflexion sur une surface [21].

En considérant une onde électromagnétique plane polarisée atteignant une interface entre deux milieux, il est possible de séparer le champ électrique en deux composantes : la composante parallèle au plan d'incidence d'amplitude complexe  $E_{p,i}$  et la composante perpendicu-

## Chapitre 2. Dispositif expérimental

laire à la surface  $E_{s,i}$ . Il est possible de faire de même avec les composantes de l'onde réfléchie :  $E_{p,r}$  et  $E_{s,r}$ . Les coefficients de réflexion sont les grandeurs complexes  $r_p$  et  $r_s$  [5].

$$r_p = \frac{E_{p,r}}{E_{p,i}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{E_{s,r}}{E_{s,i}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (2.1)$$

$|r_p|$  et  $|r_s|$  sont les modules des coefficients de réflexion. Ils correspondent à l'atténuation de l'amplitude de l'onde.  $\delta_r$  et  $\delta_s$  sont les changements de phases induits par la réflexion. On peut utiliser la réflectance complexe  $\rho$  afin de caractériser le changement de polarisation.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\Psi) e^{j\Delta} \quad (2.2)$$

$\Psi$  et  $\Delta$  sont appelés les angles ellipsométriques, avec  $\Delta = \delta_p - \delta_s$  et  $\tan(\Psi) = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$ . Ils sont représentés sur la figure 2.8. La mesure de ces paramètres permet de déterminer des épaisseurs de couches allant de quelques angströms à plusieurs microns. Elle peut aussi permettre de déterminer les propriétés optiques du système réfléchissant, notamment l'indice de réfraction :  $n = n_r + jk$ .

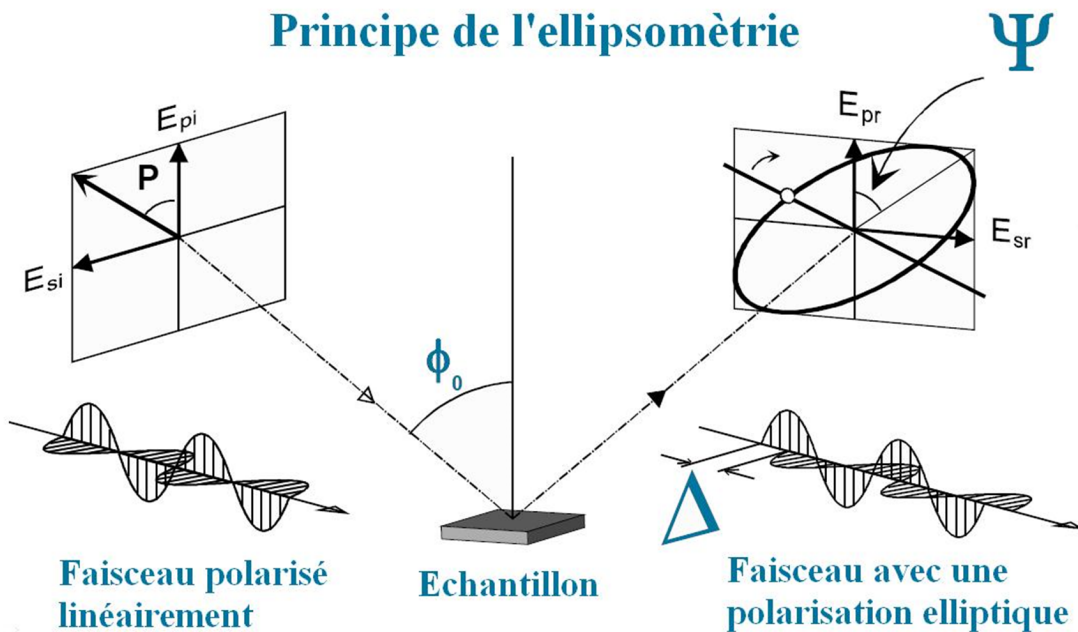


FIGURE 2.8 – Principe de l'ellipsométrie et des paramètres ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$

La méthode d'acquisition des résultats est présentée sur la figure 2.9. Il est nécessaire de

commencer par l'acquisition d'un spectre expérimental. Il faut ensuite faire l'hypothèse d'une structure, en calculer le spectre théorique généré, puis ajuster les paramètres (épaisseur, indices, etc...) afin de le confronter au spectre obtenu. Dans le cas d'un système multi-couches, il n'est pas possible de remonter directement à une couche sans fixer les autres.

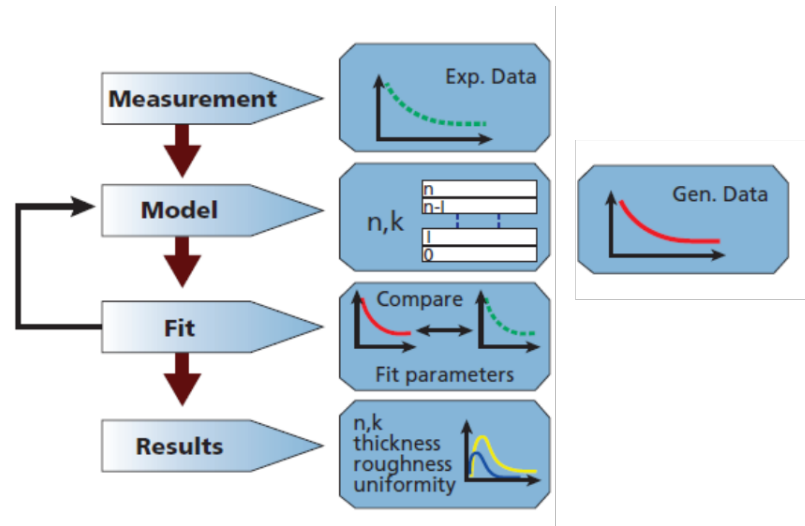


FIGURE 2.9 – Méthode d'obtention des paramètres optiques de la couche mince par ellipsométrie

Nous utilisons l'ellipsométrie pour mesurer les épaisseurs des matériaux mais aussi les vitesses de gravure. En calculant la différence d'épaisseur des couches avant et après avoir effectué un procédé de gravure puis en la divisant par le temps de procédé il est possible de déterminer la vitesse de gravure. Pour nos mesures d'épaisseurs des plaques témoins, nous utiliserons un modèle d'empilement d'une couche de nitrure, dont les indices optiques auront été préalablement déterminés à l'aide d'un modèle de Tauc-Lorentz [10], d'une couche d'oxyde d'épaisseur fixe de  $10.5\text{nm}$  sur une couche de silicium monocristallin de  $750\mu\text{m}$ .

### 2.3.2 Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol est une méthode d'analyse de la composition élémentaire et moléculaire d'extrême surface ( $<0.5\text{nm}$ ). Elle est basée sur l'analyse des ions secondaires éjectés lors du bombardement d'un échantillon par un faisceau d'ions primaires [22]. Cette technique de caractérisation est une technique destructive. Elle permet cependant de pouvoir sonder le matériau en profondeur grâce à l'utilisation d'un second faisceau permettant l'abrasion de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement est montré sur la figure 2.10. Durant la phase d'analyse, un faisceau d'ions primaires dont l'énergie est comprise entre plusieurs centaines d'électrons-volts à plusieurs dizaines de milliers d'électrons-volts permet de pulvériser les atomes à la surface de l'échantillon. Une partie seulement des éléments éjectés sont ionisés. Durant la

## Chapitre 2. Dispositif expérimental

phase d'extraction, les ions sont accélérés dans le détecteur grâce à un potentiel électrostatique  $V$  et leur temps de vol dans le détecteur est analysé. Puis une phase d'abrasion a lieu afin d'étudier le matériau en profondeur.

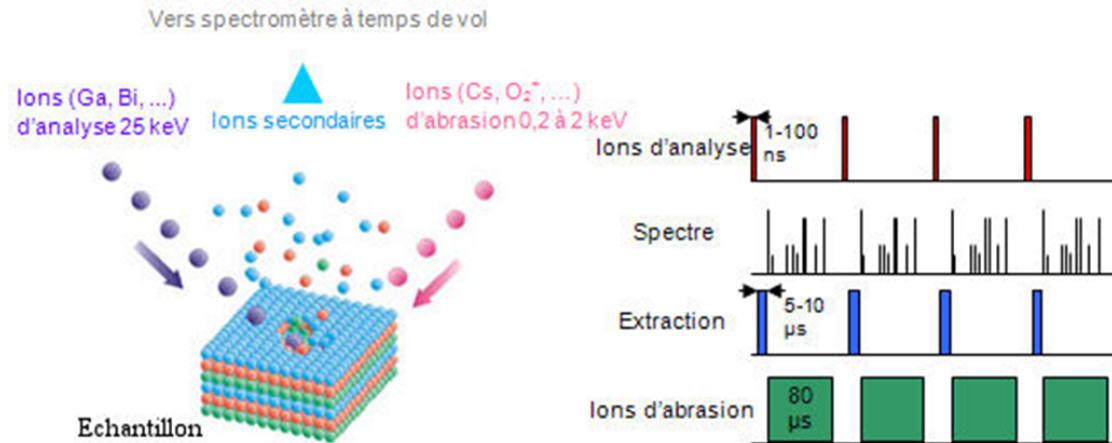


FIGURE 2.10 – Principe de la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

Pour un potentiel d'extraction électrostatique  $V$ , un détecteur d'une longueur  $L$ , le temps de vol  $t_v$  est donné par :

$$t_v = L \sqrt{\frac{M}{2qV}} \quad (2.3)$$

La mesure du temps de vol permet donc de déterminer la vitesses des ions et donc le rapport  $\frac{q}{m}$ . Tous les ions peuvent être analysés durant la période d'extraction, plus leur temps de vol est important dans le détecteur, plus leur masse sera importante.

Le spectromètre utilisé est un TOF-SIMS 5 de la société IONTOF. Le faisceau d'ion d'analyse est un faisceau d'ion de bismuth  $Bi^+$  dont l'énergie est de plusieurs dizaines de kiloelectrons-volts. Ils permettent d'éjecter des ions secondaires dont le temps de vol sera analysé. Le faisceau d'ions d'abrasion peut être soit des ions oxygène ou des ions césium. Ils abrasent la surface lentement pour faire une étude en profondeur du matériau et ils augmentent respectivement le rendement de pulvérisation d'ions secondaires négatifs et positifs. Dans cette thèse nous souhaitons connaître la présence d'hydrogène H, d'azote C, de silicium Si, de carbone C et d'oxygène O, le faisceau d'ion utilisé sera donc du césium. Le TOF-SIMS utilisé ne peut repérer un élément que s'il a une densité minimum de  $10^{19} \text{ part.cm}^{-3}$

### 2.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier consiste à mesurer l'absorption d'un rayonnement infrarouge d'un matériau. Seuls les infrarouges moyens (de  $4000\text{cm}^{-1}$  à  $400\text{cm}^{-1}$ ) sont étudiés car ils correspondent aux domaines d'énergies de mode de vibrations des liaisons atomiques. Chaque liaison d'une molécule ou d'un groupe d'atome possède des fréquences de vibration qui lui sont propres [20]. Toutes les molécules ne sont pas détectables par spectroscopie infrarouge en effet il faut qu'il y ait une variation du moment dipolaire ( $\Delta\mu \neq 0$ ) pour que le mode soit actif en spectroscopie infrarouge moyenne.

Il existe plusieurs modes de vibration résonnant qui absorbent le rayonnement infrarouge : les vibrations d'allongement (stretching) et les déformations (bending). Les vibrations d'allongement peuvent posséder deux composantes différentes suivant l'orientation du faisceau : transverse optique (TO) ou longitudinal optique (LO). Dans le cas de 3 atomes non alignés, on peut distinguer les allongements symétriques  $\nu^s$  et antisymétriques  $\nu^{as}$ , les déformations dans le plan par rotation  $\beta$  (rocking), par cisaillement  $\delta$  (scissoring) et les déformations hors du plan par balancement  $\omega$  (wagging) ou par torsion  $\tau$  (twisting).

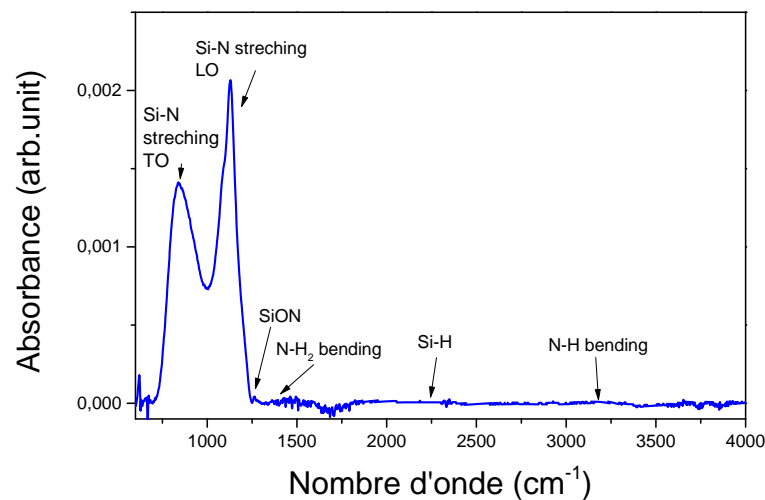


FIGURE 2.11 – Spectre infrarouge d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD

Le signal enregistré est la transmittance de l'échantillon  $T(\sigma) = \frac{I}{I_0}$  en fonction du nombre d'ondes, où est l'intensité à vide. Elle est liée à l'absorbance par la loi suivante.

$$A(\sigma) = -\log(T(\sigma)) \quad (2.4)$$

L'absorption suit une loi de Beer-Lambert, l'aire des pics d'absorbance est donc proportionnelle à la concentration des éléments dans l'échantillon. Le spectromètre utilisé dans cette thèse est un BRUKER IFS-55 qui peut utiliser plusieurs modes d'acquisition que nous allons



## Chapitre 2. Dispositif expérimental

expliquer : le mode en transmission, le mode par réflectance totale atténuée et le mode par réflexion interne multiple.

Pour tous ces modes un faisceau de large étendue spectrale issue de la source IR passe tout d'abord dans un interféromètre de Michelson qui est l'élément principal du spectromètre. L'interférence entre les deux faisceaux couplée avec un déplacement du miroir permettent à la source de balayer les longueurs d'ondes allant de  $4000\text{cm}^{-1}$  à  $600\text{cm}^{-1}$ . L'acquisition se fait par un détecteur HgCdTe où l'éclairement est enregistré en fonction du temps. Pour tous les modes d'acquisition, l'échantillon sera scanné 200 fois avec un pas de  $2\text{cm}^{-1}$ . Le signal est ensuite traité par transformée de Fourier et permet d'obtenir les raies d'absorption aux rayons infrarouges de l'échantillon.

Le tableau 2.5 liste les différents pics présents dans le nitrure et le matériau low-k *SiCO*.

Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	pic associé	référence
450-460	<i>Si – N</i> wagging	[23]
800 – 900	TO <i>Si – N</i> stretching	[23]
800	<i>Si – OH</i> bending	[23]
840	<i>Si – C</i> stretching	[12]
890	<i>Si – OH</i> scissoring	[9]
1080 – 1100	TO <i>Si – O – Si</i> stretching	[13]
1100	LO <i>Si – N</i> stretching	[23]
1150 – 1200	<i>N – H</i> bending	[23]
1250	<i>SiON</i> stretching	[8]
1300	<i>CH<sub>3</sub></i> bending	[1]
1550	<i>N – H<sub>2</sub></i> bending	[8]
2000 – 2260	<i>Si – H</i> stretching	[8]
3300 – 3400	<i>N – H</i> stretching	[11]
3450	3 <i>N – H<sub>2</sub></i> stretching	[7]
3450 – 3650	<i>Si – OH</i> stretching	[4, 14]

TABLE 2.5 – Tableau détaillant les différents pics nécessaire pour la caractérisation du nitrure de silicium et du matériaux low-k *SiCO*

Nous avons tracé sur la figure 2.11 le spectre infrarouge d'un échantillon de nitrure témoin. L'échantillon est composé d'une couche de 55nm de nitrure déposée par une méthode low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD) à  $750^\circ\text{C}$ . Sur ce spectre, on peut observer deux pics importants situés à  $850\text{cm}^{-1}$  et  $1100\text{cm}^{-1}$  qui sont dûs aux liaisons *Si – N* [20]. L'absorbance est faible pour des nombres d'ondes proches de  $2250\text{cm}^{-1}$  et  $3350\text{cm}^{-1}$  qui seraient les contributions respectives des liaisons *Si – H* et *N – H*. On peut donc en déduire que le nitrure témoin utilisé dans cette thèse contient principalement des liaisons *Si – N* et est pauvre en hydrogène.

**Acquisition par transmission**

Ce mode est le plus utilisé car il est le plus simple. Le principe d'acquisition de ce mode est présenté sur la figure 2.12.

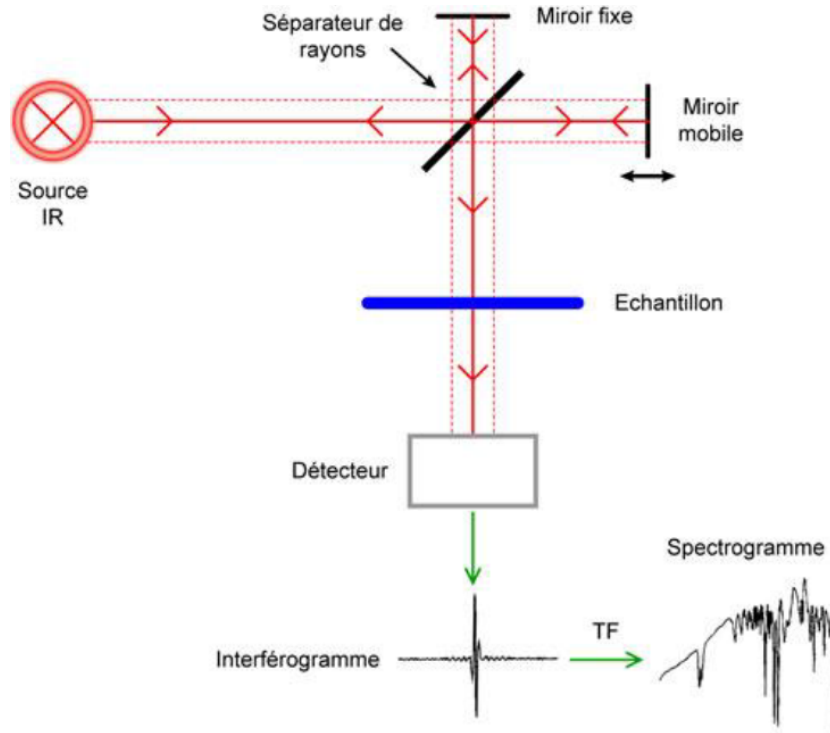


FIGURE 2.12 – Principe de la spectroscopie FTIR en transmission

La plaque est placée sur un porte-plaque, puis le faisceau IR passe directement à travers la plaque et à travers le détecteur. Pour obtenir le signal de la couche mince il est nécessaire de retrancher au signal de l'échantillon le signal d'une plaque de silicium vierge. Ce mode d'acquisition présente l'avantage de pouvoir être utilisé sur toute la gamme de nombre d'onde souhaitée. Cependant sa sensibilité est basse pour étudier des modifications dans des couches fines  $< 30nm$ . Afin d'augmenter le chemin optique, il est possible de faire varier l'angle d'incidence de l'échantillon. Dans notre cas il sera mis à l'angle de Brewster du silicium  $74^\circ$ , ce qui aura pour effet de maximiser les composantes transverses TO [24].

Les autres modes d'acquisition peuvent augmenter la sensibilité et permettent d'analyser de très fines couches mais ils réduisent la gamme des nombres d'ondes balayée.

**Acquisition par réflectance totale atténuée (ATR)**

Ce mode d'acquisition permet d'analyser une couche inférieure à  $100nm$  et peut être utilisé sur un solide ou liquide. Le principe consiste à mettre en contact la surface de l'échantillon avec un cristal d'indice optique supérieur et un angle suffisant afin d'obtenir une réflexion du

## Chapitre 2. Dispositif expérimental

rayon [18]. Une onde évanescente sera créée qui permet de sonder la surface de l'échantillon. Ce mode d'acquisition est présenté sur la figure 2.13.

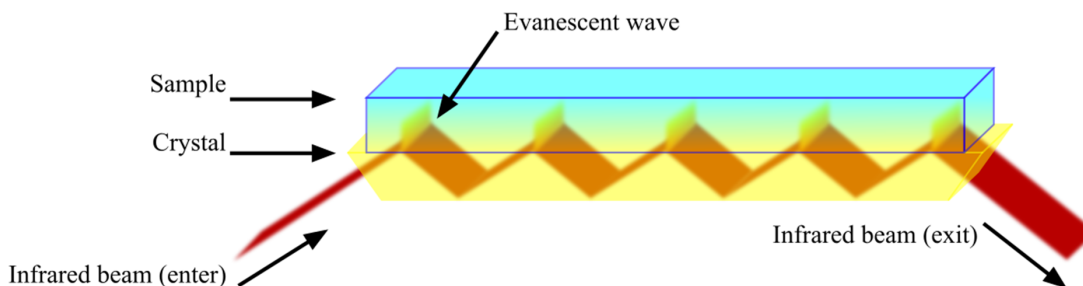


FIGURE 2.13 – Principe de la spectroscopie FTIR par ATR

L'intensité du signal augmente avec le nombre de réflexions dans le cristal ainsi que la profondeur de pénétration du signal. Cette profondeur dépend de la longueur d'onde du faisceau, de l'angle d'incidence et des indices optiques du cristal et de l'échantillon. La qualité du contact entre l'échantillon et la plaque est primordiale afin d'éviter une interface cristal/air/échantillon qui absorbe une partie du faisceau infrarouge. Le cristal utilisé est en germanium. L'onde quitte ensuite le cristal pour être collectée par le détecteur.

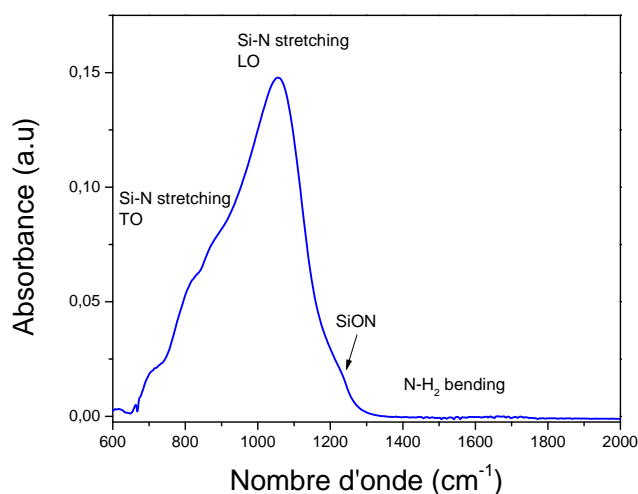


FIGURE 2.14 – Spectre infrarouge obtenu par ATR d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD

De par son faible chemin optique effectué dans l'échantillon, le signal reçu par le détecteur est bien moins atténué que celui reçu par la méthode d'acquisition en transmission. Cette technique est donc optimale dans le cas de couches fines de plusieurs dizaines de nanomètres. Cependant pour une gamme de nombre d'onde supérieure à  $2000\text{cm}^{-1}$ , l'onde ne pénètre pas dans l'échantillon, ce qui limite l'étude à des longueurs d'onde entre  $600\text{cm}^{-1}$  et  $2000\text{cm}^{-1}$ .

De plus, ce n'est pas un mode totalement reproductible à cause de la difficulté à reproduire le contact échantillon/prisme.

Nous avons tracé le spectre d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD sur la figure 2.14. On peut voir un fort pic situé à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , qui a été observé lors de l'acquisition en transmission. Le pic situé à  $800\text{ cm}^{-1}$  est beaucoup moins intense car l'échantillon n'est pas placé à l'angle de Brewster. Une légère inflexion de la courbe est visible à  $1250\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être expliquée par la présence d'une couche d'oxyde à la surface [20].

### Acquisition par réflexion interne multiple MIR

Ce mode d'acquisition consiste à créer un montage expérimental dans lequel le faisceau effectuera plusieurs réflexions à l'intérieur de l'échantillon et augmentera son chemin optique à l'intérieur de celui-ci [15]. Ces réflexions multiples sont possibles grâce à l'utilisation de deux prismes placés de part et d'autre de la plaque servant d'entrée et de sortie du faisceau infrarouge comme cela est présenté sur la figure 2.15.

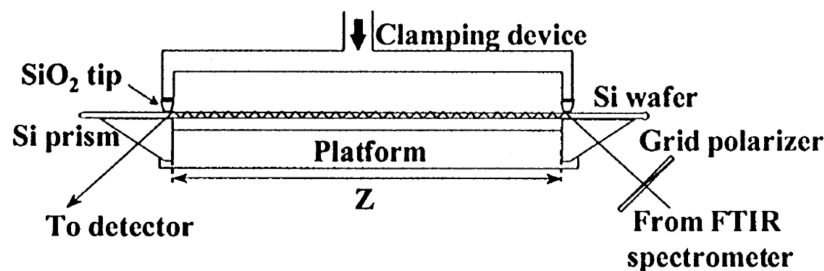


FIGURE 2.15 – Principe de la spectroscopie FTIR en MIR

Le MIR permet une plus grande sensibilité par rapport à la transmission liée au nombre de réflexions au cœur de l'échantillon ( $W$ ).  $W$  est lié à l'angle d'incidence du faisceau entre le prisme et l'échantillon ainsi que la distance entre les deux prismes. Cette méthode d'acquisition analyse toute la plaque ce qui nécessite comme pour la méthode d'acquisition par transmission de soustraire le signal reçu par la composante d'une plaque de silicium vierge. L'absorption trop importante du silicium pour des nombres d'onde inférieurs à  $1800\text{ cm}^{-1}$  ne permet pas d'envisager l'étude des petits nombres d'ondes.

### 2.3.4 spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X ou spectrométrie photoélectronique X est une analyse de la surface développée par K. Siegbahn pour laquelle il reçut le prix Nobel en 1981. C'est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'analyser la composition de matériaux solides sur quelques nanomètres de profondeurs. ( $\sim 5 - 10\text{ nm}$ )

### Principe

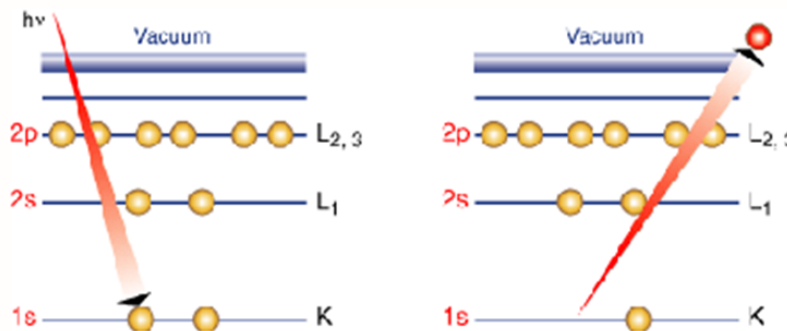


FIGURE 2.16 – Principe de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X(XPS)

Cette technique de caractérisation est basée sur l'effet photoélectrique. Le schéma de cette technique est présenté sur la figure 2.16. La surface d'un matériau est irradiée par des photoélectrons X qui vont céder leur énergie à des électrons de coeur. Les électrons vont être expulsés vers la surface avec une certaine énergie cinétique. Il est possible de relier l'énergie de liaison d'un électron à son énergie cinétique par la relation :

$$E_L = hv - E_c - W_{spec} \quad (2.5)$$

$hv$  est l'énergie des photons incidents et  $W_{spec}$  le travail de sortie du détecteur. L'énergie de liaison des électrons est dépendante de la nature de l'espèce mais aussi de son environnement chimique. Chaque espèce chimique possédant des énergies de liaisons différentes, leurs pics sont facilement identifiables sur un spectre XPS.

Selon les liaisons d'un atome avec ses proches voisins, il est possible d'observer un décalage de l'énergie de liaison de plusieurs électrons-volts( $eV$ ). Ce décalage en énergie est dépendant de l'électronégativité de l'environnement. Lors de l'acquisition d'un spectre d'une orbitale de l'espèce A, le pic de référence sera celui de la liaison A – A. Si A est lié à une espèce B plus électronégative, l'énergie de liaison du pic A – B aura une énergie de liaison plus importante. Plus l'espèce A aura de liaisons avec l'espèce B, plus le décalage en énergie sera important.

En utilisant une haute résolution d'un scan, les pics de certains éléments peuvent apparaître sous la forme de doublets à cause du couplage spin-orbite. Le moment total d'un électron est donné par  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , où  $\vec{L}$  est le moment orbital des électrons de l'élément, et  $\vec{S}$  le moment de spin. Un électron peut avoir deux valeurs de spin :  $\pm \frac{1}{2}$  orbitale peut être définie par le nombre quantique principal  $n$  et le nombre quantique secondaire  $l$  variant de 0 à  $n - 1$  correspondant aux sous-couches s,p,d. Pour les niveaux différents de  $l = 0$  ou sous couche s, les orbitales ont plusieurs états possibles avec des énergies de liaisons différentes.

### Quantification

Il est possible de faire une analyse quantitative grâce à l'XPS. L'aire d'un pic dépend de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale, de la fonction de transmission du spectromètre et de la sensibilité du détecteur. Les rendements de photoémission des principaux pics XPS excités par la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium ont été établis [19]. L'aire d'un pic  $A_i$  d'un élément  $i$  est directement relié au produit de sa concentration  $n_i$  par son facteur de Scofield  $S_i$ .

$$A_i = n_i S_i \quad (2.6)$$

Il est donc possible d'obtenir une concentration relative de tous les éléments observés et de déterminer la composition totale en pourcentage atomique  $P_i$ .

$$P_i = \frac{\frac{A_i}{S_i}}{\sum_i \frac{A_i}{S_i}} \quad (2.7)$$

La probabilité  $p$  qu'un électron émis à une profondeur  $z$  sous la surface de l'échantillon quitte le matériau avec un angle  $\theta$  par rapport à la normale peut être donné par la relation suivante [3].

$$p = \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos(\theta)}\right) \quad (2.8)$$

Où  $\lambda$  est le libre parcours moyen d'un électron. On admet donc que la profondeur maximale sondée est de  $3\lambda \cos(\theta)$ . En effet, 95% des électrons collectés proviennent de cette profondeur. Il est donc possible en discriminant l'angle de collecte des électrons  $\theta$  de voir une variation angulaire de la composition.

### Dispositif expérimental

Les analyses XPS menées durant cette thèse ont eu lieu sur un modèle theta 300 développé par l'équipementier THERMO SCIENTIFIC. Il est montré sur la figure 2.17. La plateforme de chargement est reliée au bati par une chambre de transfert conçue par la société ADIXEN, où les échantillons sont chargés au moyen d'une "valise sous vide". La figure de la plateforme de transfert est montrée sur la figure 2.18. Le rôle de ces différents sas est d'obtenir un vide suffisamment important pour pouvoir entrer dans la chambre de l'XPS dont la pression maximale pour l'analyse doit être inférieure à  $10^{-7} Torr$ . La machine de gravure ne disposant

## Chapitre 2. Dispositif expérimental

pas de dispositif de transfert vers une valise ADIXEN, les analyses XPS effectuées seront des analyses ex-situ. Les couches réactives à la surface de la plaque peuvent donc réagir avec l'oxygène présent dans l'air. L'équipement peut analyser des plaques d'un diamètre de  $300\text{mm}$  sur lesquelles il est possible de coller des coupons. Cela permet d'analyser plusieurs échantillons en une seule session.



FIGURE 2.17 – Dispositif XPS Theta300 utilisé (source Thermo Fisher)

La chambre d'analyse XPS est équipée d'une source monochromatique de haute résolution utilisant la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium à  $1.486\text{keV}$ . Pour l'obtenir, des électrons bombardent une anode en aluminium qui arrachent les électrons de cœur de l'aluminium. Pour se désexciter les électrons des couches externes vont émettre des photons X. Le faisceau est filtré par un monochromateur à sphère de Rowland. Dans cette thèse, le diamètre du faisceau du rayon X choisi est  $400\mu\text{m}$ . Le balayage en énergie est fait par pas de  $0.1\text{eV}$  lors de l'acquisition des pics tandis qu'il est fait par pas de  $0.5\text{eV}$  lors de l'acquisition du spectre global. Pour acquérir un spectre entier, il n'y a qu'un seul scan et un temps d'acquisition de  $50\text{ms}$  tandis que pour l'acquisition des différents éléments, le nombre de scan sera fixé à 20 et le temps d'acquisition à  $500\text{ms}$ .

Le système de détection est capable de discriminer la contribution des électrons selon leur direction grâce à 96 canaux balayant des angles de  $23.75^{\circ}$  à  $76.25^{\circ}$  à la normale. Comme nous l'avons montré précédemment, l'angle d'émission détermine la profondeur maximale d'émission de l'électron. Pour des angles proches de  $76.25^{\circ}$ , seule la surface jusqu'à  $\sim 1 - 2\text{nm}$  sera observée tandis que pour des angles proches de  $23.75^{\circ}$  la profondeur analysée sera de  $\sim 7 - 8\text{nm}$ . Les analyses de cette thèse ont été réalisées sur 8 angles entre ces deux bornes. L'angle standard choisi pour comparer plusieurs échantillons est de  $38.75^{\circ}$  qui permet d'avoir un équilibre entre la contribution de la surface et des couches plus profondes.

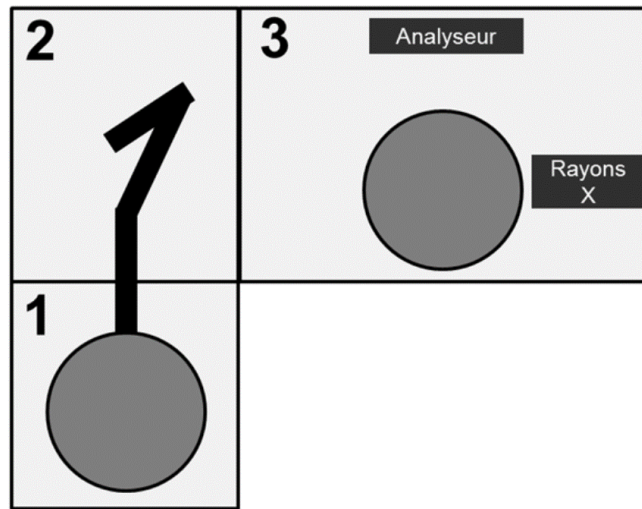


FIGURE 2.18 – Schéma de la plateforme de transfert utilisée

L'analyseur permet de sélectionner l'énergie d'arrivée des électrons dans le détecteur grâce à deux électrodes hémisphériques d'un diamètre de  $150\text{mm}$ . Seuls les électrons ayant une énergie de passage donnée parviennent au détecteur. Durant cette thèse, elle est fixée à  $60\text{eV}$ .

Le système est également équipé d'un canon à électrons permettant de compenser les effets de charge dans les couches isolantes à cause de l'extraction des électrons par effet photo-électrique. Un canon à ions offre la possibilité de réaliser une abrasion de la surface de l'échantillon pour pouvoir retirer les contaminants présents à la surface ou pour pouvoir effectuer une étude en profondeur. Dans le cadre de cette thèse, seul le canon à électron a été utilisé.

### Exemple de déconvolution d'un spectre

Nous allons présenter en exemple la déconvolution du spectre d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD pour en déduire sa composition relative. Les spectres obtenus sont tracés des énergies de liaisons les plus importantes vers les moins importantes.

Tout d'abord un premier spectre intégral de 0 à  $800\text{eV}$  est effectué. Les conditions d'acquisition ont été décrites dans la partie précédente. Cela permet de déterminer les éléments présents à la surface. Le spectre intégral de notre échantillon est présenté sur la figure 2.19. Les pics situés à  $533\text{eV}$  et  $398\text{eV}$  sont respectivement dûs à l'oxygène  $O_{1s}$  et à l'azote  $N_{1s}$ . Ceux situés à  $150\text{eV}$  et  $100\text{eV}$  sont dûs tous les deux au silicium, respectivement  $Si_{2s}$  et  $Si_{2p}$ . Un seul de ces deux pics doit être déconvolué car ils proviennent du même élément. Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur le pic  $Si_{2p}$ .

Une fois les éléments déterminés, un scan précis centré sur chacun d'entre eux est effectué.



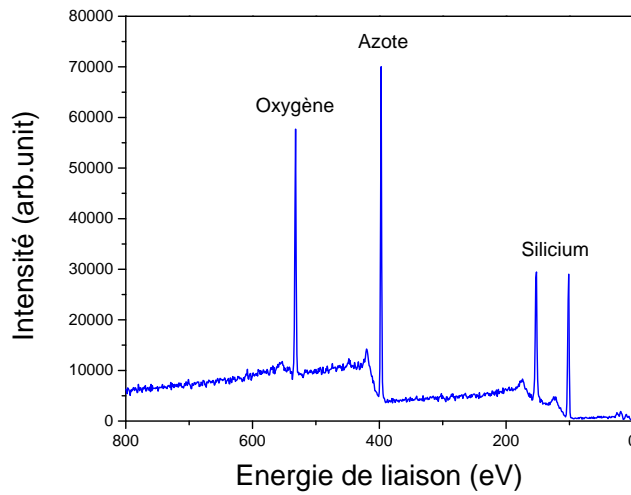


FIGURE 2.19 – Spectre XPS entre 0 et 800eV obtenu après exposition d’une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD

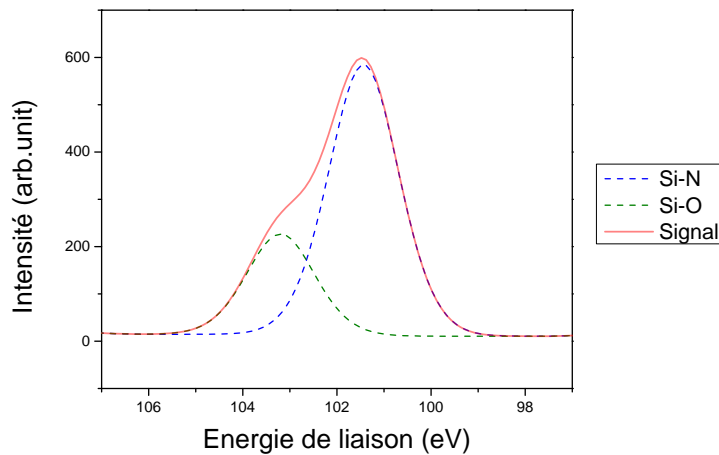


FIGURE 2.20 – Spectre XPS du pic du silicium déconvolué d’une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD

Pour chaque pic, une ligne de base est déterminée pour retirer du signal le fond spectral créé par les électrons freinés par des collisions inélastiques dans le matériau. Il faut ensuite décomposer le signal en déterminant les différentes compositions du pic à l’aide de la littérature.

Sur les figures 2.20, 2.21 et 2.22, nous avons présenté les pics déconvolués des éléments respectifs  $Si_{2p}$ ,  $N_{1s}$  et  $O_{1s}$ . On peut voir que le pic du silicium est composé de deux éléments. La contribution du silicium lié à l’azote est situé à une énergie de liaison de 101.2eV, tandis

que celle du silicium lié à l'oxygène est à une énergie de liaison de  $103.2\text{eV}$  plus haute à cause de l'électronégativité de ces deux éléments [6].

Le pic de l'oxygène et de l'azote ne présentent chacun qu'une seule composante. La composition déduite à partir de cette déconvolution sera présentée dans la partie suivante.

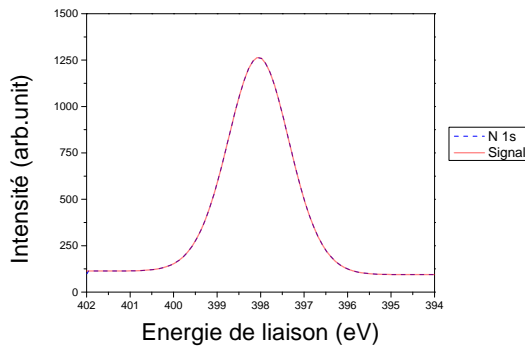


FIGURE 2.21 – Spectre XPS du pic de l'azote déconvolué d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD

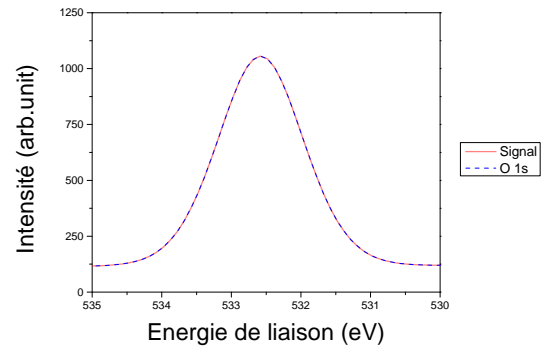


FIGURE 2.22 – Spectre XPS du pic de l'oxygène déconvolué d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD

Une fois la déconvolution des pics effectuée, il est possible de déterminer la contribution de chaque élément au sein d'un pic et de déduire la composition du film en fonction de ces éléments. La composition obtenue pour l'échantillon de nitrure déposé par LPCVD est présentée sur le tableau 2.6.

Eléments	pourcentage atomique (%)
<i>Si - N</i>	33.3
<i>Si - O</i>	6.3
<i>N</i>	44.1
<i>O</i>	16.3

TABLE 2.6 – Composition obtenue par analyse XPS d'une plaque de nitrure de silicium après un dépôt LPCVD.

### 2.3.5 Microscopie électronique

Pour analyser les résultats morphologiques obtenus grâce aux nouveaux procédés de gravure, il faut pouvoir obtenir une image du profil après gravure. Pour cela nous nous utiliserons des images obtenues par microscopie électronique à transmission. Cette analyse est destructive car il est nécessaire d'amincir l'échantillon afin de le rendre transparent aux électrons afin qu'ils puissent être soit transmis soit diffracté par la cible. Les interactions possibles des électrons avec la matière sont présentées sur la figure 2.23. Les seules informations reçues seront celles qui traverseront l'échantillon.

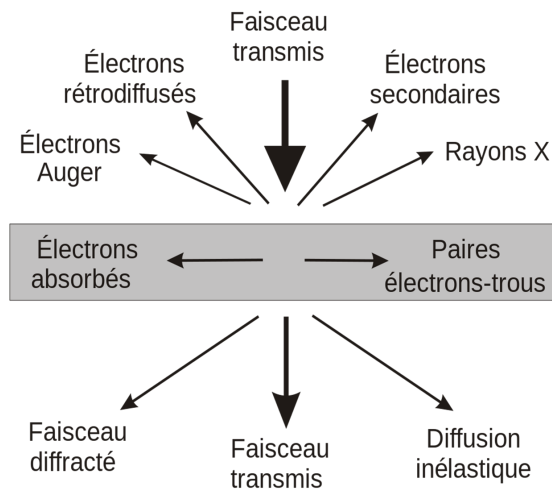


FIGURE 2.23 – Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon

Le principe est d'envoyer des électrons sous forme d'une onde parallèle à la surface comme cela est montré sur la figure 2.24. Les électrons transmis ou diffractés sont ensuite focalisés dans leur plan image grâce à une lentille magnétique. L'image est formée en sélectionnant certaines taches de diffraction au niveau de la figure de diffraction.

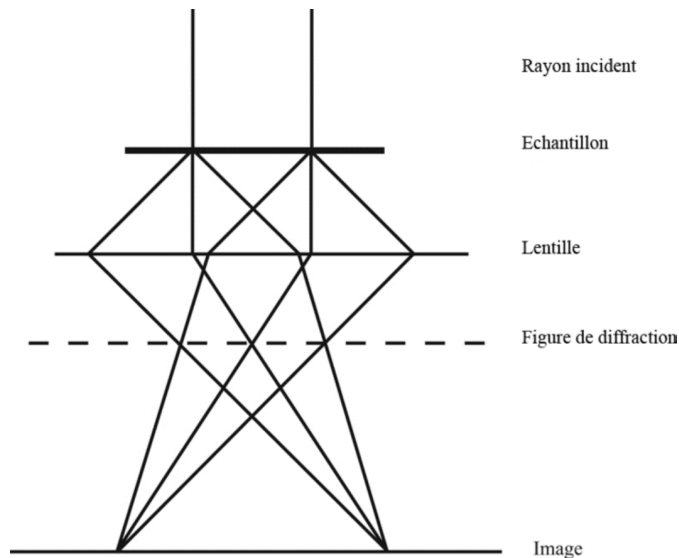


FIGURE 2.24 – Principe de la microscopie électronique à transmission

En sélectionnant seulement les composantes de la tache centrale, seule la composante des électrons transmis compose l'image obtenue : c'est un mode d'imagerie en champ clair. Le contraste de l'images dépend de la nature chimique des éléments de l'échantillon. Les électrons transmis subissent des chocs élastiques et peuvent être déviés à de grands angles. La probabilité de subir une collision élastique est proportionnelle au numéro atomique  $Z$  des éléments de l'échantillon. Plus ils seront lourds plus ils apparaîtront sombres sur l'image.

### **2.3. Les techniques de caractérisation**

---

En plaçant un diaphragme dans le plan focal de l'image il est possible de sélectionner un faisceau diffracté. C'est une analyse en mode de champ sombre. Cela permet d'observer les défauts cristallins car ils peuvent provoquer une dislocation locale de la maille du crystal et modifient l'angle de diffraction.

Il existe un autre mode d'analyse par microscopie à haute résolution (HRTEM). Pour ce mode il est nécessaire de sélectionner le faisceau transmis et un faisceau diffracté, le contraste est dit de phase car lié aux interférences entre des faisceaux présentant un déphasage. C'est le mode d'observation qui permet d'obtenir la meilleure résolution et des informations sur l'organisation cristalline ainsi que sur leurs défauts.

Le microscope utilisé est le modèle Tecnai Osiris de la société FEI avec une tension d'accélération des électrons est de 200 kV. Il permet de réaliser ces 3 modes d'analyses.



# Bibliographie

- [1] D. Benoit, J. Mazurier, B. Varadarajan, S. Chhun, S. Lagrasta, C. Gaumer, D. Galpin, C. Fenouillet-Beranger, D. Vo-Thanh, D. Barge, and others. Interest of SiCO low k= 4.5 spacer deposited at low temperature (400° C) in the perspective of 3d VLSI integration. In *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pages 8–6. IEEE, 2015.
- [2] Philippe BEZARD. *Développement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymères à blocs*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Grenoble, 2016.
- [3] TRAN MINH DUC. Analyse de surface par ESCA Analyse élémentaire et applications. (ref. article : p2626), 2017.
- [4] F. Gaillard, P. Brault, and P. Brouquet. Effect of plasma and thermal annealing on chemical vapor deposition dielectrics grown using sih<sub>4</sub>-h<sub>2</sub>o<sub>2</sub> gas mixtures. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 15(5) :2478–2484, 1997.
- [5] N. Ghellai, A. Benmansour, and N.-E. Chabane Sari. Ellipsométrie spectroscopique. *Photoniques*, (51) :22–27, January 2011.
- [6] K Hirose, H Nohira, K Azuma, and T Hattori. Photoelectron spectroscopy studies of SiO<sub>2</sub>/Si interfaces. *Progress in Surface Science*, 82(1) :3–54, 2007.
- [7] Andrew D. Bailey III and Richard A. Gottscho. Real-time monitoring of silicon nitride composition during plasma enhanced chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(4S) :2172, 1995.
- [8] Takashi Inukai and Ken'ichi Ono. Optical characteristics of amorphous silicon nitride thin films prepared by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(5R) :2593, 1994.
- [9] Loboda M. J., Grove C. M., and Schneider R. F. Properties of a a-siox : H thin films deposited from hydrogen silsesquioxane resins. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(8) :2861–2866, 1998.

## Bibliographie

---

- [10] G. E. Jellison Jr. and F. A. Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*, 69(3) :371–373, 1996.
- [11] W. R. Knolle and J. W. Osenbach. The structure of plasma-deposited silicon nitride films determined by infrared spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 58(3) :1248–1254, 1985.
- [12] Takashi Masuda, Zhongrong Shen, Hideyuki Takagishi, Keisuke Ohdaira, and Tatsuya Shimoda. Amorphous silicon carbide films prepared using vaporized silicon ink. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(3) :031304, 2014.
- [13] Takashi Masuda, Zhongrong Shen, Hideyuki Takagishi, Keisuke Ohdaira, and Tatsuya Shimoda. Amorphous silicon carbide films prepared using vaporized silicon ink. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(3) :031304, 2014.
- [14] Minoru Nakamura, Ryosaku Kanzawa, and Kohji Sakai. Stress and density effects on infrared absorption spectra of silicate glass films. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(6) :1167–1171, 1986.
- [15] M. Olivier, N. Rochat, A. Chabli, G. Lefeuvre, and F. Conne. Multiple internal reflection spectroscopy : a sensitive non-destructive probe for interfaces and nanometric layers. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4(1–3) :15–18, 2001.
- [16] Harald Proksche. The Influence of  $\text{NH}_4\text{F}$  on the Etch Rates of Undoped  $\text{SiO}_2$  in Buffered Oxide Etch. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(2) :521, 1992.
- [17] G. Raymond. *Etude mécanique des films de nitrure de silicium fortement contraints utilisés pour augmenter les performances des transistors CMOS*. PhD thesis, Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [18] N. Rochat, A. Chabli, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud, and P. Mur. Attenuated total reflection spectroscopy for infrared analysis of thin layers on a semiconductor substrate. *Journal of Applied Physics*, 91(8) :5029, 2002.
- [19] J.H. Scofield. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2) :129–137, January 1976.
- [20] Valeri P. Tolstoy, Irina V. Chernyshova, and Valeri A. Skryshevsky. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2003. ISBN 047135404X.
- [21] Harland G. Tompkins and Eugene A. Irene, editors. *Handbook of ellipsometry*. William Andrew Pub.; Springer, Norwich, NY : Heidelberg, Germany, 2005.
- [22] John C. Vickerman and David Briggs, editors. *ToF-SIMS : materials analysis by mass spectrometry*. SurfaceSpectra Limited, Manchester, 2nd edition edition, 2013.
- [23] Shu-Lin Wang, Ru-Guang Cheng, Ming-Wei Qi, and Pei-Xing Cai. Ir and h evolution spectrum of a-sinx :h with different nitrogen content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 97-98(Part 2) :1039 – 1042, 1987.

- [24] M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, A. Agarwal, D. J. Eaglesham, J. Sapjeta, W. L. Brown, D. C. Jacobson, Y. Caudano, S. B. Christman, and E. E. Chaban. On the mechanism of the hydrogen-induced exfoliation of silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 15(4) :1065–1073, 1997.





# 3 Gravure des espaceurs par des chimies à base de fluorocarbone $CH_xF_y$

## 3.1 Introduction

L'espaceur est un élément clé des transistors car il permet d'isoler électriquement la grille et le contact. Il diminue aussi le risque d'effet tunnel entre la source et/ou le drain et la grille. L'enchaînement des principales étapes nécessaires à la création des espaceurs est présenté sur la figure 3.1.

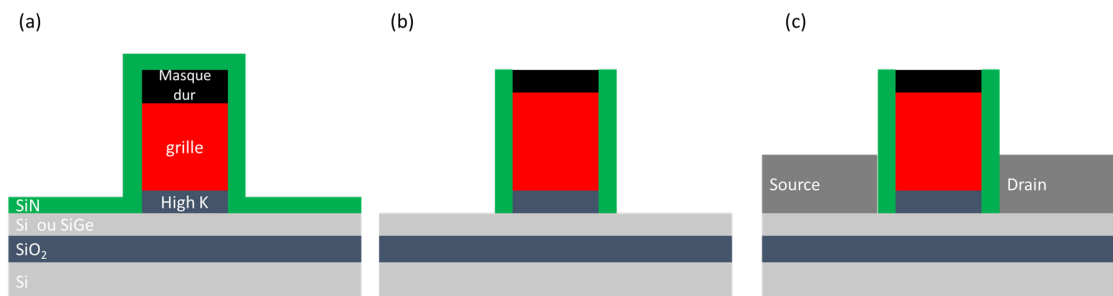


FIGURE 3.1 – Enchaînement d'étapes nécessaires à la création des espaceurs pour la technologie FDSOI 14nm

La gravure des espaceurs est une étape clé dans la réalisation de circuits-intégrés qui intervient après le dépôt de 6nm ou 10nm nitrure de silicium par une méthode PEALD à 630°C respectivement pour les transistors NMOS et PMOS 3.1.a. Comme nous l'avons montré au chapitre 1, cette gravure doit être anisotrope pour empêcher la formation d'un pied de nitrure à la base de l'espaceur et limiter sa consommation latérale 3.1.b. Elle doit s'arrêter sur une fine couche de 7nm de silicium (transistor NMOS) ou 9nm de silicium-germanium (transistor PMOS) dont une partie a pu être déjà consommée lors de la gravure de la grille. Une épitaxie doit ensuite avoir lieu pour créer les zones de sources et de drain comme cela est montré sur la figure 3.1.c. Pour qu'elle ait lieu, il faut une couche de silicium d'au moins 30Å avec une bonne cristallinité et sans résidus de nitrure. Il est donc impératif que la gravure consomme le moins de silicium possible. Les alliages de  $Si_{1-x}Ge_x$  s'oxydent plus facilement que le silicium monocristallin, c'est pourquoi nous nous concentrerons sur la gravure des transistor PMOS.

Pour empêcher l'apparition d'un pied et de ne pas laisser de résidus de nitrure à la surface du silicium, il est nécessaire d'avoir une gravure importante. Cependant pour limiter la consommation et l'endommagement de la couche de silicium, il faut limiter cette gravure. Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les mécanismes de gravure du nitrure et du silicium par des plasmas fluorocarbonés, nous évaluerons ensuite les procédés actuellement utilisés à STMicroelectronics. Nous étudierons ensuite l'optimisation possible de ces procédés et son impact sur les résultats électriques des circuits intégrés obtenus.

#### 3.1.1 Gravure du nitrure de silicium par des plasmas à base de fluorocarbonate $CH_xF_y$

Pour graver le nitrure de silicium, il est possible d'utiliser des plasmas à base de fluorocarbonate dont les mécanismes de gravure ont été modélisés [11]. La figure 3.2 présente les mécanismes de gravure de ce type de plasma.

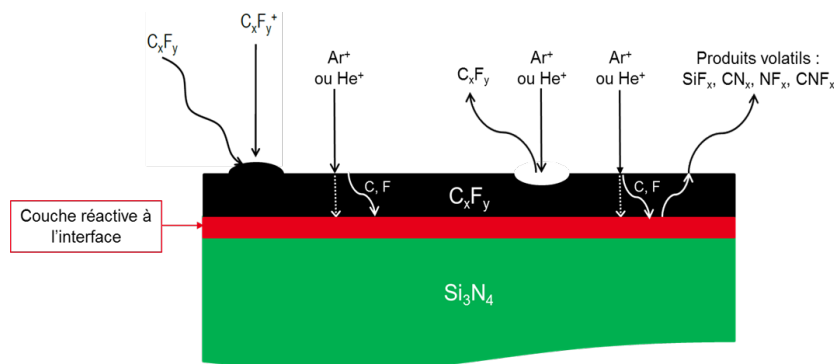


FIGURE 3.2 – Mécanismes de gravure de nitrure en utilisant des plasmas fluorocarbonés

Le bombardement ionique permet de briser les liaisons  $Si - N$  et de créer des sites réactifs à la surface du nitrure sur lesquels des radicaux du type  $C_xF_y$  vont pouvoir s'adsorber. Il se forme donc une couche de polymère fluorocarboné à la surface (en noire sur la figure 3.2) grâce à l'action conjointe du bombardement ionique et du flux de radicaux fluorocarbonés. Une diffusion du fluor jusqu'à la couche du nitrure va être possible grâce au bombardement ionique. C'est à cette interface (en rouge sur la figure 3.2) que vont se créer les produits volatils tels que  $SiF_x, CN_x, NF_x, CNF_x$  [17]. La gravure est donc fortement assistée par le bombardement ionique, nécessaire à la rupture des liaisons covalentes  $Si - N$ , et à la diffusion des atomes de fluor vers l'interface.

La vitesse de gravure est dépendante de l'épaisseur de la couche de polymère et de la concentration de fluor à la surface. Si la couche de polymère est épaisse, l'énergie apportée à la surface pour le bombardement ionique se dispersera dans cette couche, la rupture des liaisons covalentes  $Si - N$  sera limitée et la diffusion du fluor plus lente. La gravure est une compétition entre la polymérisation et la gravure du nitrure [15].

Les mécanismes de gravure du silicium sont relativement similaires à ceux du nitrure, mais les

produits volatils ne sont pas les mêmes. Cela est illustré sur la figure 3.3 [16].

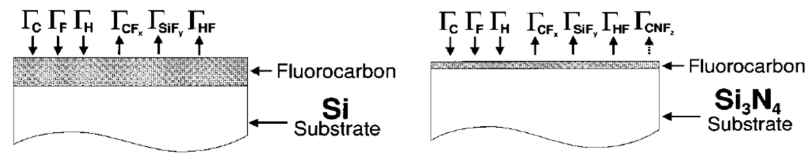


FIGURE 3.3 – Flux d’ions incidents et sortants pour la gravure du nitrure et du silicium par des plasmas fluorocarbonés. L’épaisseur de la couche de fluorocarbonate est plus fine sur le nitrure car le carbone et l’azote forment des produits volatiles.

En utilisant des plasmas basés sur des composés fluorocarbonés, il est possible d’obtenir de fortes sélectivités de gravure de nitrure sur silicium. Le silicium ne créant pas de produit volatil avec le carbone, le film de polymère est donc plus épais sur une couche de silicium que sur une couche de nitrure dans laquelle l’azote et le carbone réagissent ensemble. Les vitesses de gravure étant dépendantes de l’épaisseur du film, celles observées sur nitrure sont donc plus grandes que celles sur silicium ce qui explique les sélectivités. Lors de l’utilisation de chimies basées sur des composés du type  $CH_xF_y$ , la polymérisation sur le silicium est favorisée par l’hydrogène [7]. L’azote formant des espèces volatiles avec l’hydrogène telles que HCN, la sélectivité nitrure sur silicium est encore accrue par de telles chimies. De plus, l’hydrogène contenue dans la couche de polymère réduit la diffusion du fluor.

En utilisant un plasma basé sur un mélange de gaz  $CF_4/CH_4$ , il est possible d’obtenir des sélectivités de gravure de nitrure sur silicium infinies en modifiant le rapport  $\frac{[F]}{[C]}$  [12]. La gravure s’arrête à partir d’un certain pourcentage de carbone à la surface d’un film de silicium ou de nitrure. Cela est dû à l’épaisseur du film de fluorocarbonate à la surface. Il existe des régimes tels que la couche de polymère créée est suffisamment épaisse sur le silicium pour empêcher sa gravure et suffisamment fine sur le nitrure pour la permettre. Il y a dans de tels cas un arrêt de la gravure par polymérisation comme cela est montré sur la figure 3.4.

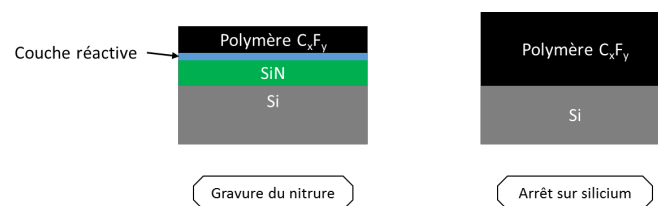


FIGURE 3.4 – Mécanismes d’arrêt de la gravure par polymérisation

L’utilisation de chimie basée sur ce genre de mécanisme d’arrêt montre une implantation de carbone dans le silicium pouvant limiter une étape d’épitaxie ultérieure [3]. Elle présente aussi la formation d’un important pied de nitrure à la base de l’espaceur dû à un phénomène de masquage par la condensation des radicaux  $CF_x$  sur le flanc des espaceurs. La figure 3.5 montre les résultats morphologiques obtenus en utilisant un mécanisme d’arrêt de la gravure sur le silicium par polymérisation. On peut observer qu’il y a un important pied à la base de

l'espaceur.

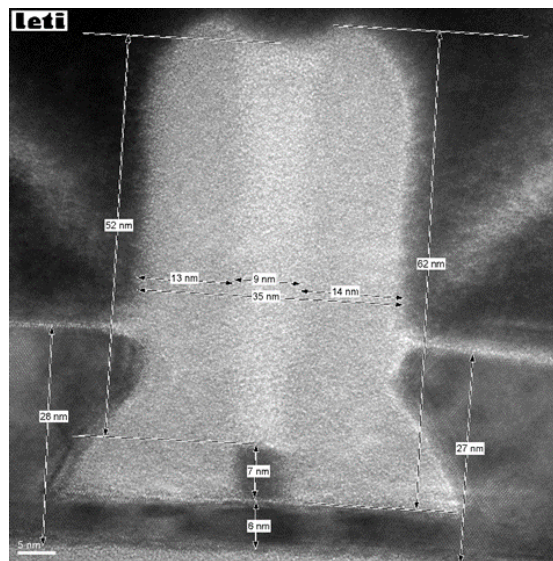


FIGURE 3.5 – Résultats TEM obtenus lors de la gravure des espaceurs avec une chimie utilisant un mécanisme d'arrêt par polymérisation.

Il a été mis en évidence qu'il existe un autre mécanisme d'arrêt de la gravure du nitrure sur le silicium en utilisant un mélange de gaz du type  $CH_xF_y/O_2$  [4, 1, 9, 10]. En diminuant le rapport  $\frac{CH_xF_y}{O_2}$ , il est possible d'empêcher la gravure du film de silicium par la création d'une couche de passivation du type  $SiO_xF_y$  présentée sur la figure 3.6. La consommation du silicium a donc lieu lors de son oxydation et est révélée lors de l'étape de gravure humide par  $HF$  1% précédant l'épitaxie.

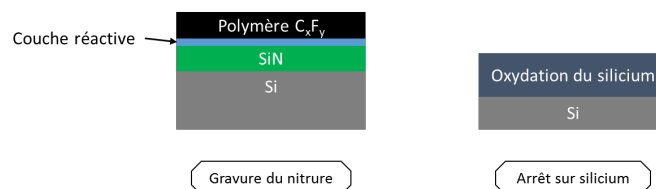


FIGURE 3.6 – Mécanismes d'arrêt par oxydation

### 3.1.2 Présentation de la gravure des espaceurs par des chimies fluorocarbonées

Actuellement à STMicroelectronics, la gravure des espaceurs s'effectue par l'enchaînement de deux étapes réalisées dans le même réacteur. La première est la gravure principale basée sur un mélange  $CHF_3/He$  suivie d'une surgravure basée sur une chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ . Cet enchaînement est présenté sur la figure 3.7.

La gravure principale doit retirer une grande partie du nitrure mais elle n'entre pas en contact avec la couche de silicium sous-jacente. Cette étape doit être anisotrope mais pas néces-

sairement sélective à la couche sous-jacente. Pour la gravure des transistors PMOS de la technologie  $FDSOI\ 14nm$ , elle grave  $8nm$  sur les  $10nm$  de l'espaceur. La surgravure, basée sur la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ , doit atterrir sur la couche de silicium sans l'endommager et en minimisant sa consommation. Elle doit aussi empêcher la formation d'un pied et ne pas laisser de résidus de nitrure à la surface du silicium. Pour la gravure des transistors PMOS de la technologie  $FDSOI\ 14nm$ , elle doit graver une épaisseur équivalente de nitrure de  $4nm$ . Cette étape doit donc être très sélective.

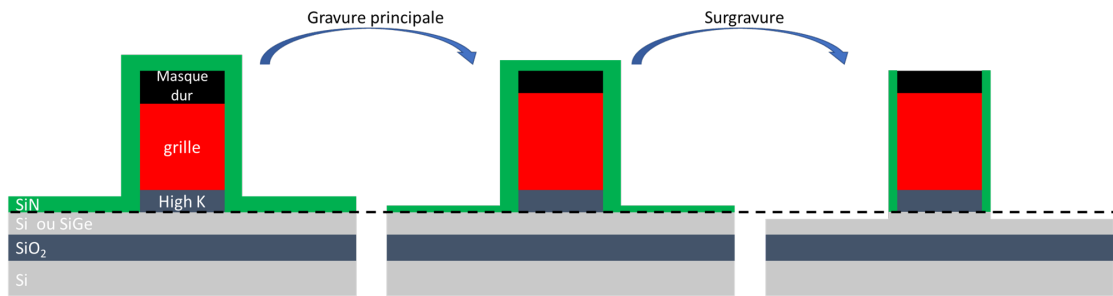


FIGURE 3.7 – Présentation des étapes de gravure et de surgravure

Dans la première partie de l'étude, nous montrerons les limites des procédés actuels. Une seconde partie sera consacrée à l'optimisation du procédé sur des plaques témoins sans motif puis nous utiliserons le nouveau procédé sur des plaques avec motifs pour comparer les résultats morphologiques. Enfin, nous nous intéresserons aux performances électriques des circuits intégrés obtenues avec le nouveau procédé.

### 3.2 Étude des chimies $CHF_3/He$ et $CH_3F/O_2/He/CH_4$

Dans cette partie, les mesures de vitesses de gravures seront effectuées sur des plaques sans motif de  $300nm$  de silicium polycristallin déposé sur un oxyde de  $50nm$ , et des plaques de  $55nm$  de nitrure déposé par une méthode low-pressure-chemical-vapor-deposition dite LPCVD sur  $10.5nm$  d'oxyde thermique. Nous utiliserons ce type de plaque par soucis de coût et disponibilité en faisant l'hypothèse que les mécanismes de gravures sur le nitrure de silicium déposé par LPCVD seront les mêmes que ceux sur un nitrure déposé par PEALD.

Nous allons tout d'abord étudier les étapes de la gravure principale( $CHF_3/He$ ) et de la surgravure( $CH_3F/O_2/He/CH_4$ ) séparément. Les recettes utilisées sont présentées dans le tableau 3.1

#### 3.2.1 Vitesse de gravure et sélectivité obtenue

Nous commencerons par mesurer les vitesses de gravure obtenues par les chimies  $CHF_3/He$  et  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  sur nitrure et sur poly-silicium. Les résultats sont consignés dans le tableau 3.2.

Étape	Gravure principale	Surgravure
Pression(mTorr)	5	90
temps (sec)	10	30
$P_{source}$ (W)	300	400
$V_{bias}$ (V)	65	250
$CHF_3$ (sccm)	30	0
$CH_3F$ (sccm)	0	200
$O_2$ (sccm)	0	200
$He$ (sccm)	220	120
$CH_4$ (sccm)	0	20
Temperature ( $^{\circ}C$ )	110	50

TABLE 3.1 – Recettes de gravure pour les chimies les chimies  $CHF_3/He$  et  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ .

On observe que la chimie  $He/CHF_3$  offre une sélectivité de la gravure de 1.93. L'utilisation de cette chimie seule pour graver l'espaceur n'est donc pas viable. La sélectivité observée de la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  est supérieure à 40. Nous allons expliquer la différence de sélectivités de ces chimies dans la prochaine section.

Chimie	$CHF_3/He$	$CH_3F/O_2/He/CH_4$
vitesse de gravure du nitrure	$226\text{\AA}.min^{-1}$	$214\text{\AA}.min^{-1}$
vitesse de gravure du silicium	$117\text{\AA}.min^{-1}$	$5\text{\AA}.min^{-1}$
sélectivité	1.93	~ 43

TABLE 3.2 – Gravure des espaceurs par les chimies  $CHF_3/He$  et  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ .

### 3.2.2 Etat de la surface du silicium après une gravure par $CHF_3/He$

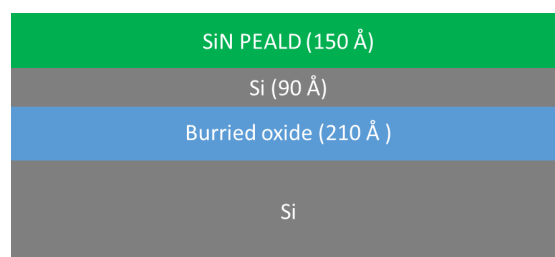


FIGURE 3.8 – Empilement de la plaque utilisée pour tester la gravure principale

Afin de connaître l'état de la couche de silicium à la surface, il est nécessaire de réaliser des gravures sur un empilement similaire à celui utilisé pour les espaceurs. Pour cela nous avons effectué une gravure sur une plaque dont l'empilement est présenté sur la figure 3.8 : une couche de nitrure de  $15nm$  déposée par une méthode plasma-enhanced atomic layer deposition dite PEALD sur une plaque silicon-on-insulator (SOI) fine. En adaptant le temps de procédé, nous avons ciblé une gravure équivalente à  $165\text{\AA}$  de nitrure.

### 3.2. Étude des chimies $CHF_3/He$ et $CH_3F/O_2/He/CH_4$

Épaisseur de nitrure déposée (Å)	Épaisseur de nitrure équivalente gravée ciblée (Å)	Silicium consommé (Å)
150	165	28

TABLE 3.3 – Gravure des espaceurs par la chimie  $CHF_3/He$

Des mesures ellipsométriques ont été faites pour confirmer que cette chimie entraîne une trop forte consommation du substrat de silicium. Les résultats, consignés dans le tableau 3.3, montrent que pour utiliser la chimie il sera nécessaire de limiter la gravure afin qu'il reste suffisamment de silicium pour une épitaxie.

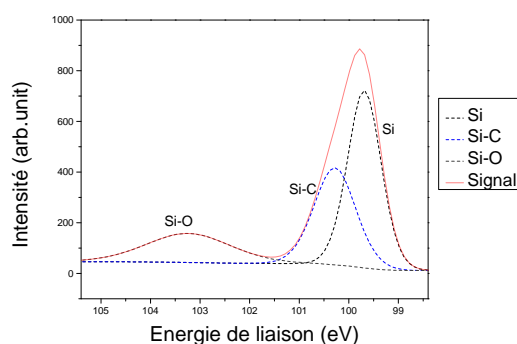


FIGURE 3.9 – Spectre XPS du silicium  $Si_{2p}$  de la surface du silicium après chimie  $CHF_3/He$

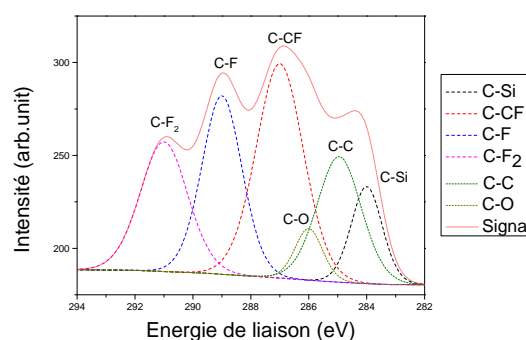


FIGURE 3.10 – Spectre XPS du carbone  $C_{1s}$  de la surface du silicium après chimie  $CHF_3/He$

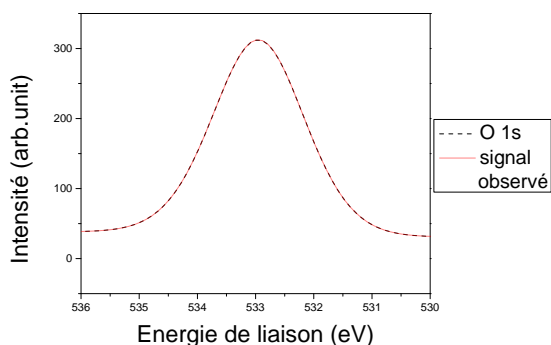


FIGURE 3.11 – Spectre XPS de l'oxygène  $O_{1s}$  de la surface du silicium après exposition à la chimie  $CHF_3/He$

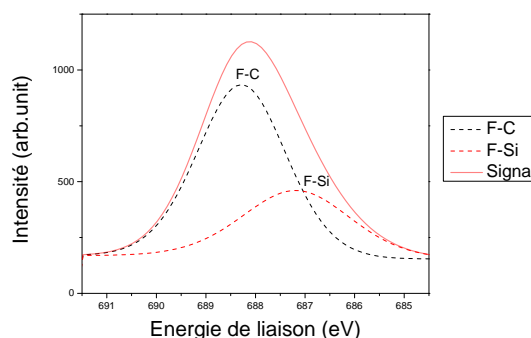


FIGURE 3.12 – Spectre XPS du fluor  $F_{1s}$  de la surface du silicium après exposition à la chimie  $CHF_3/He$

Afin de connaître la composition de la surface, une analyse XPS de l'échantillon a été effectuée. Les spectres XPS déconvolués des éléments Si 2p, C 1s, O 1s et F 1s sont présentés



respectivement sur les figures 3.9, 3.10, 3.11 et 3.12.

Sur la figure 3.9, représentant le pic du silicium, il est possible de distinguer 3 composantes situées à  $99.6eV$ ,  $100.4eV$  et  $103.3eV$ . Elles peuvent être attribuées respectivement aux liaisons  $Si - Si$ ,  $Si - C$  et  $Si - O$  [6]. Le spectre du carbone, présenté sur la figure 3.10, peut être décomposé en 6 composantes dont les énergies de liaisons sont  $283.8eV$ ,  $284.8eV$ ,  $286.2eV$ ,  $287.1eV$ ,  $289eV$  et  $291eV$  qui sont dûes aux liaisons  $C - Si$ ,  $C - C$ ,  $C - O$ ,  $C - CF_x$ ,  $CF$  et  $CF_2$  [6]. Le carbone est donc principalement lié à lui même ainsi qu'au fluor ce qui indique qu'il y a une couche de fluorocarbonate à la surface. La présence de cette couche à la surface du silicium peut empêcher une reprise d'épitaxie ou altérer sa qualité [3]. Le fluor, représenté sur la figure 3.12, peut être déconvolué en deux pics situés à  $687eV$  et  $688.3eV$  attribués respectivement aux liaisons  $F - C$  et  $F - Si$ .

La composition obtenue en fonction de l'angle d'observation est présentée sur la figure 3.13.

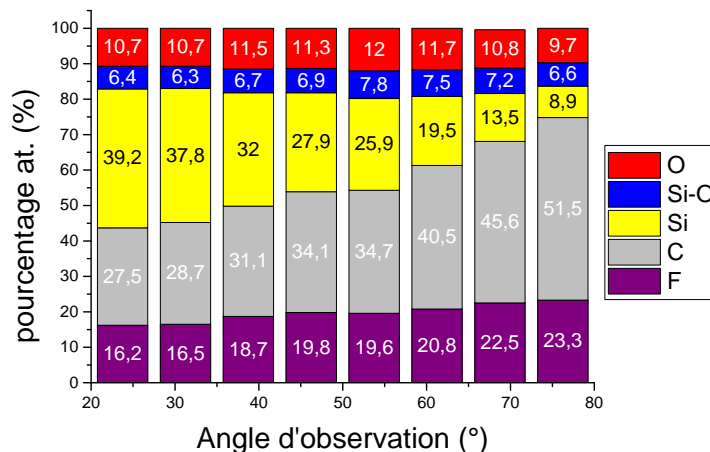


FIGURE 3.13 – Résultats XPS sur plaque de silicium après l'étape du main-etch des espaceurs en nitrure de silicium

Les composantes du carbone et du silicium évoluent de façon contraire. Le premier passe de 27.5% de la composition de surface, pour un angle de  $23.75^\circ$ , à 51.5% pour un angle de  $76.25^\circ$ ; tandis que le second passe d'un angle de  $32.9^\circ$  à 8.9% dans ce même intervalle. L'oxyde évolue d'une façon différente, de  $23.75^\circ$  à  $53.75^\circ$ , passant de 17.1% et atteignant un maximum de 19.8%. Puis jusqu'à  $76.25^\circ$  il diminue pour atteindre 16.3%. Ces résultats sont en accord avec les modèles présentés dans l'introduction. La surface est donc principalement composée d'une couche de polymère fluorocarboné qui risque d'empêcher la reprise d'épitaxie.

Il est nécessaire de savoir si le traitement par une gravure humide à base de  $HF$  1% préalable à l'épitaxie peut retirer cette couche de polymère. Pour cela, nous allons étudier les compositions de la surface par XPS avant et après une gravure humide par un bain de  $HF$  de 60 secondes. Les résultats obtenus à un angle fixé de  $38.75^\circ$  sont présentés sur la figure 3.14.

### 3.2. Étude des chimies $CHF_3/He$ et $CH_3F/O_2/He/CH_4$

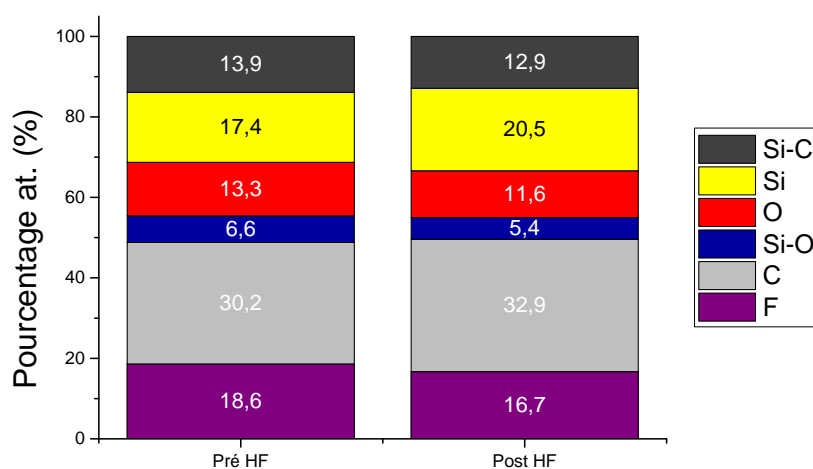


FIGURE 3.14 – Impact sur la composition d’une plaque de silicium de la préparation de surface avant épitaxie. Angle d’observation :  $38.75^\circ$

L’oxyde passe de 19.9% avant le bain à 17% après. Cela confirme que l’oxyde est enterré et donc protégé du bain. Le carbone, lui, passe de 30.2% à 32.9%, le HF ne peut donc pas retirer la couche de polymère en surface. Le silicium représente avant le bain 31.3% dont une partie 13.9% est liée au carbone et après le bain 33.4% dont 21.9% liée au carbone. Le nettoyage pré-épitaxie actuel n’est donc pas adapté au retrait de la couche réactive en surface.

Cette chimie ne peut pas être utilisée seule pour la gravure des espaceurs : en effet, sa faible sélectivité entraîne une consommation du silicium trop importante et la couche réactive en surface empêchent la reprise d’épitaxie. L’utilisation d’une autre chimie pour finir la gravure est donc nécessaire afin de préserver le silicium. Pour cela on utilise une étape de surgravure que nous allons étudier et qui est basée sur la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ .

#### 3.2.3 Etat de la surface du silicium après une gravure par $CH_3F/O_2/He/CH_4$

Pour connaître le mécanisme à l’origine de cette sélectivité, nous allons étudier la composition de la surface de plaque témoin de silicium gravée par les chimies  $CHF_3/He$  (gravure principale),  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  (surgravure) seules et  $CHF_3/He$  suivie de  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.15.

Pour l’échantillon ayant subi la surgravure seule, le silicium du substrat représente ~ 32% de la composition de la surface, le fluor ~ 16% et l’oxyde 52%. Il y a donc une couche de passivation du type  $SiO_x$  à la surface qui pourrait expliquer la sélectivité de gravure observée. L’échantillon ayant subi l’enchaînement des deux procédés ne présente pas la même composition, la surface est composée à 8% de silicium et à 86% d’oxyde. L’utilisation d’une gravure principale a donc

un effet sur les résultats observés.

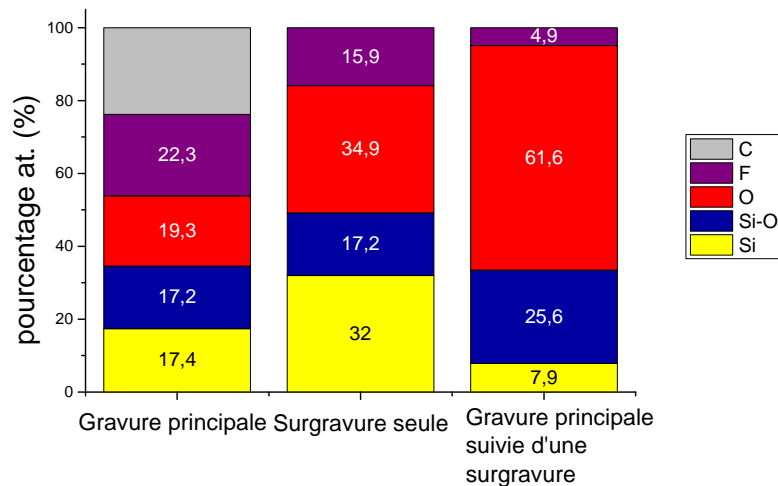


FIGURE 3.15 – Analyse XPS sur silicium après l'étape de gravure principale  $CHF_3/ He$  et de surgravure  $CH_3F/ O_2/ He/ CH_4$ . Angle d'observation :  $38.75^\circ$

Il a été démontré qu'en faisant varier le rapport  $\frac{[CH_3F]}{[O_2]}$  il est possible d'obtenir un arrêt de la gravure du nitrure par polymérisation ou par oxydation [2]. Les résultats obtenus permettent de déduire que la consommation du silicium a donc lieu par l'oxydation du substrat ayant lieu lors des premières secondes de la surgravure du silicium comme cela est montré sur la figure 3.16.

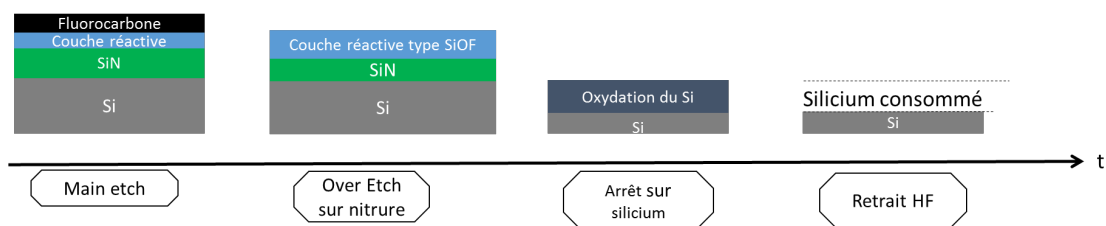


FIGURE 3.16 – Mécanismes de gravure et d'arrêt de la gravure par la chimie  $CH_3F/ O_2/ He/ CH_4$

Pour la révéler, il est nécessaire d'appliquer à la plaque une étape de désoxydation par un bain  $HF$  1%. Les résultats sont montrés dans le tableau 3.4. Le bain d'acide fluorhydrique a fait passer la consommation de  $2\text{\AA}$  à  $30\text{\AA}$ , dans la suite de notre étude nous nous intéresserons donc aux consommations de silicium avant et après traitement  $HF$ .

Épaisseur de silicium consommée avant HF(Å)	2
Épaisseur de silicium consommée après HF (Å)	30

TABLE 3.4 – Gravure des espaceurs par la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4$

#### 3.2.4 Application de cette chimie sur plaque patternée.

Au début de notre étude, des analyses par microscopie électronique en transmission (TEM) ont été faites sur des plaques utilisées pour la technologie *FDSOI* 14nm avec motifs. Les motifs sont des grilles d'une largeur de 25nm sur lesquelles une couche de 10nm de nitrure a été déposée par une méthode PEALD. Les espaceurs ont été réalisés par une gravure principale de 8nm de nitrure par la chimie  $CHF_3/He$  suivie d'une surgravure par la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  équivalente à 4nm de nitrure. Les résultats sont présentés sur la figure 3.17.

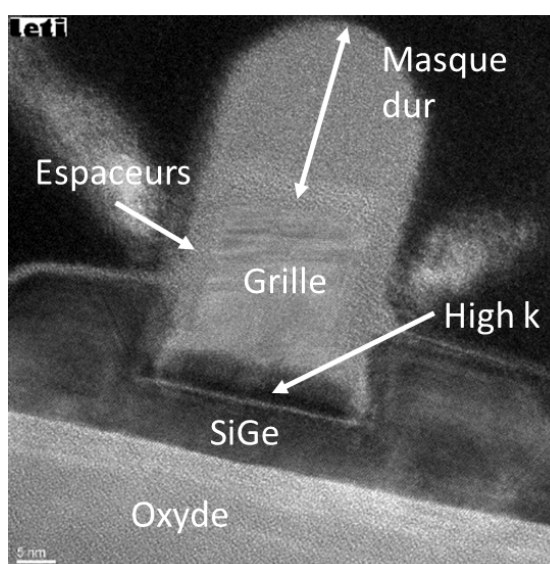


FIGURE 3.17 – Image TEM obtenue après gravure des espaceurs de nitrure de silicium PMOS sur un motif dense par la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4$

L'analyse TEM présentée sur la figure 3.17 montre les résultats morphologiques obtenus pour la chimie de surgravure  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ . L'espaceur en nitrure de silicium ne présente pas un profil vertical : il y a un léger pied en nitrure de 15Å à sa base qui est dû au procédé de gravure de la grille non optimisé. La dimension critique de l'espaceur est de ~ 35Å, soit une consommation latérale de ~ 65Å. La résolution de l'image permet de déterminer une consommation de la couche de *SiGe* de 22Å. Elle est due à l'oxydation de cette couche, qui a lieu lors de la fin de la gravure du nitrure et du début de l'exposition de la couche de *SiGe*. L'oxydation de cette couche est plus importante car les alliages de  $Si_{1-x}Ge_x$  est plus forte que sur le silicium monocristallin [14]. La reprise d'épitaxie a pu avoir lieu malgré cette consommation. On peut observer qu'il y a un facettage du masque dur.

### 3.3 Amélioration du procédé de surgravure ( $CH_3F/O_2/He/CH_4$ )

Nous avons décrit les mécanismes de gravure du silicium et du nitrure par les chimies fluorocarbonnées. Nous avons aussi montré les limites des chimies actuellement utilisées pour la gravure des espaceurs à STMicroelectronics.

Une optimisation du procédé de gravure utilisé à STMicroelectronics a été proposé par la société LAM research. Elle consiste à ajouter du tétrachlorure de silicium  $SiCl_4$  couplé à une pulsation de la tension de bias afin de limiter la consommation de la couche de silicium. Une étude préliminaire menée par R.Blanc pour la gravure des espaceurs de la technologie *FDSOI 28nm* a montré que ce nouveau procédé permettait de réduire la consommation du substrat de 15Å à 5Å sur des plaques avec motifs par un dépôt d'oxyde sur le silicium [2]. Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier la fenêtre de procédé de cette nouvelle chimie ainsi que son impact sur les performances électriques des circuits obtenus.

#### 3.3.1 Effet de l'ajout de $SiCl_4$

Nous avons tout d'abord étudié l'effet de l'ajout de  $SiCl_4$  sur les consommations de nitrure et de silicium. Les plaques ont subi une étape de gravure principale ( $CHF_3/He$ ), suivie d'une étape de surgravure ( $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$ ). Les recettes utilisées sont présentées dans le tableau 5.1. Pour obtenir la consommation de la surgravure seule, la consommation observée de l'étape de la gravure principale seule a été soustraite à la consommation totale. Afin de révéler la consommation de silicium due à une oxydation du substrat, il sera nécessaire de faire un bain de *HF* 1% de 60 secondes équivalent au retrait de 60Å d'oxyde thermique.

Étape	Gravure principale	Surgravure
Pression(mTorr)	5	90
temps (sec)	10	30
$P_{source}$ (W)	300	400
$V_{bias}$ (V)	65	250
$CHF_3$ (sccm)	30	0
$CH_3F$ (sccm)	0	200
$O_2$ (sccm)	0	200
$He$ (sccm)	220	120
$CH_4$ (sccm)	0	20
$SiCl_4$ (sccm)	0	5
Temperature (°)	110	50

TABLE 3.5 – Recettes de gravure pour les chimies les chimies  $CHF_3/He$  et  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$ .

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 3.18. Nous pouvons voir que la consommation du nitrure de silicium (en noir) est décroissante lorsque le débit de  $SiCl_4$  est croissant. Il y a un arrêt de la gravure du nitrure de silicium pour un débit de  $SiCl_4$  de  $\sim 10sccm$ . La

### 3.3. Amélioration du procédé de surgravure ( $CH_3F/O_2/He/CH_4$ )

consommation du silicium par la surgravure (courbe rouge en pointillé) montre un dépôt en surface proportionnel au débit qui semblerait être de l'oxyde [2, 5, 8]. La consommation de silicium de la plaque désoxydée (courbe rouge en trait plein) est constante quel que soit le débit de  $SiCl_4$ . En ajoutant un faible débit de  $SiCl_4$ , il n'est pas possible de réduire la consommation de silicium due à l'oxydation de la plaque.

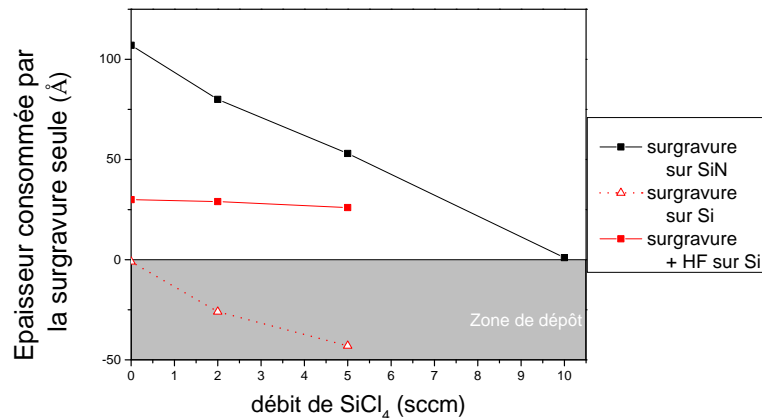


FIGURE 3.18 – Épaisseurs consommées par l'étape de surgravure seule sur nitrure de silicium et silicium avec la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$

L'oxydation par le plasma a lieu durant les premières secondes après l'arrivée de la gravure sur le silicium. Nous cherchons à la limiter par le dépôt d'une couche d'oxyde à la surface. Afin d'optimiser le procédé nous allons étudier l'effet d'une pulsation de la tension de bias sur la consommation de silicium. Pour cela nous fixerons le débit de  $SiCl_4$  à 5 sccm.

#### 3.3.2 Choix d'un régime de pulsation de la tension de bias pour optimiser le procédé

Dans la partie précédente, nous avons démontré que le dépôt en surface n'est pas suffisamment rapide pour empêcher l'oxydation du silicium. L'utilisation d'un bias pulsé ne change pas la chimie du plasma, mais il limitera la gravure et favorisera le dépôt d'oxyde comme cela a été expliqué dans le chapitre 1. La pulsation de la tension de bias ne doit cependant pas empêcher la gravure du nitrure de silicium. Le réacteur de gravure utilisé ne dispose que de trois régimes pour la pulsation du bias pour lesquels la fréquence et le duty-cycle sont intriqués : (200 Hz; 20% dc), (500 Hz; 50% dc) et (900 Hz; 90% dc). Afin de choisir le régime que nous utiliserons, nous étudions leurs effets sur la consommation du nitrure de silicium.

Les résultats de la consommation de nitrure de silicium en fonction du régime de pulsation du bias sont présentés sur la figure 3.19. On observe que pour un régime de 200 Hz et 20% dc la consommation est de 1 Å, il n'est donc pas possible de graver le nitrure de silicium. Quant

au régime 900Hz et 90%*dc*, il consomme 48Å de nitrure et est proche du régime continu.

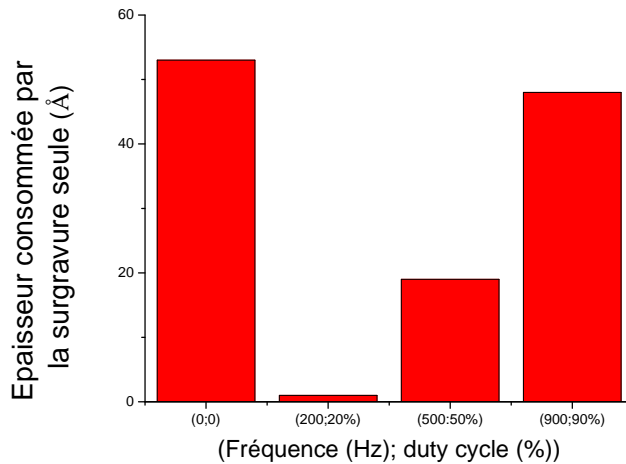


FIGURE 3.19 – Impact du couple duty-cycle/fréquence de la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$  & *bias* pulsé sur la consommation de nitrure de silicium déposé par LPCVD

Le régime 500Hz et 50% *dc* est celui qui offre le meilleur compromis : il permet une consommation du nitrure de 20Å, il n'est ni trop proche du régime continu ni dans un régime d'arrêt de la gravure.

Pour connaître l'effet de la combinaison d'une pulsation du bias et l'ajout de  $SiCl_4$ , nous nous intéressons aux consommations du nitrure et du silicium avant et après désoxydation pour un débit de  $SiCl_4$  fixé à 5sccm. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.6.

	Sans bias pulsé	Avec bias pulsé
Épaisseur de silicium consommée avant HF (Å)	-43	-44
Épaisseur de silicium consommée après HF (Å)	26	7

TABLE 3.6 – Gravure des espaceurs par la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$  avec et sans pulsation de bias (500Hz et 50%*dc*).

La consommation du nitrure passe de 53Å à 20Å, celle du silicium après désoxydation passe quant à elle de 26Å à 7Å. L'action conjointe du  $SiCl_4$  et de l' $O_2$  aurait créé une couche de passivation du type  $SiO_x$  à la surface qui aurait permis de limiter l'oxydation du substrat de silicium. La consommation révélée par le traitement HF a donc été réduite.

Pour confirmer cela, nous comparons les résultats XPS obtenus pour deux conditions similaires. Ces analyses ont aussi été faites sur des plaques de nitrure de silicium déposé par PEALD sur un substrat de SOI fin dont l'empilement a été schématisé sur la figure 3.8. La gravure du nitrure de silicium a été réalisée par un enchaînement d'une étape de gravure principale par

### 3.3. Amélioration du procédé de surgravure ( $CH_3F/O_2/He/CH_4$ )

la chimie  $CHF_3/He$  suivie d'une surgravure  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$  avec et sans bias pulsé.

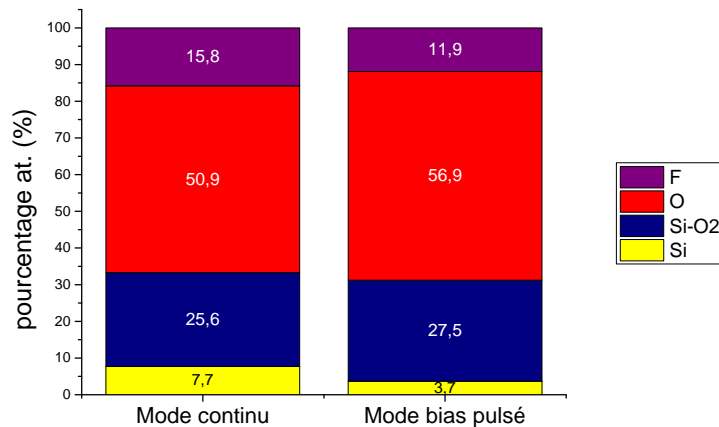


FIGURE 3.20 – Analyse XPS sur silicium de plaques gravées par la chimie de surgravure  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$  avec et sans bias pulsé et sans HF. Angle d'observation :  $38.75^\circ$

Les résultats sont présentés sur la figure 3.20. La contribution de la couche de silicium de la plaque SOI (en jaune) est réduite de moitié lorsque l'on applique une pulsation de la tension de bias. Le pourcentage d'oxyde de silicium à la surface passe dans le même temps de 76% à 84%. Cela indique que l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium à la surface est plus importante quand nous pulsons la tension de bias.

Nous avons donc réduit la consommation du silicium en combinant la pulsation du bias à l'ajout de tétrachlorure de silicium  $SiCl_4$  en faible débit dans notre plasma. En utilisant ce nouveau procédé, nous allons maintenant montrer l'effet du débit sur la consommation de silicium et de nitrure.

Les tests menés sur des plaques témoins de silicium et nitrure de silicium sont présentés sur la figure 3.21. L'ajout d'une pulsation de la tension de bias réduit la consommation du nitrure. L'arrêt sur le nitrure et le silicium de la gravure ne se produit plus pour un débit de  $10\text{ sccm}$  de  $SiCl_4$ , mais pour un débit de  $\sim 7.5\text{ sccm}$ . Après HF, la consommation de silicium varie de  $26\text{ \AA}$  à  $7\text{ \AA}$  avec l'ajout de  $SiCl_4$  dans le mélange de gaz. On peut donc voir que l'ajout d'une pulsation de la tension de bias seule ne permet pas de limiter la consommation de silicium.

En combinant l'ajout de  $SiCl_4$  et un bias pulsé, il n'est donc pas possible d'utiliser des débits supérieurs à  $5\text{ sccm}$  car il y a un arrêt de gravure, et il n'est pas non plus possible d'utiliser des débits inférieurs car on ne peut pas réduire la consommation de silicium.

Les analyses XPS faites sur ces échantillons sont présentées sur la figure 3.22. Pour la chimie



### Chapitre 3. Gravure des espaceurs par des chimies à base de fluorocarbone $CH_xF_y$

de gravure  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ , la composition en oxyde de la surface est proche de  $\sim 43\%$  et celle en nitrure de  $\sim 53\%$ . En ajoutant du  $SiCl_4$  avec un débit de  $5\text{ sccm}$ , la composition de la surface est quant à elle d'environ  $85\%$  d'oxyde et de  $10\%$  de nitrure. Pour des débits supérieurs à  $8\text{ sccm}$ , correspondant à un arrêt de la gravure du nitrure de silicium, il n'est plus visible à la surface. L'arrêt de la gravure du nitrure de silicium pour des débits supérieurs à  $5\text{ sccm}$  est dû à un trop grand dépôt d'oxyde à la surface.

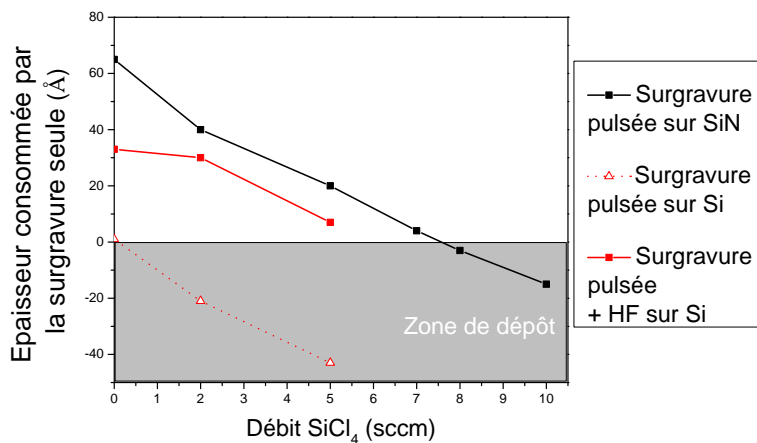


FIGURE 3.21 – Épaisseurs consommées par l'étape de la surgravure seule sur nitrure de silicium et silicium avec la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$  et bias pulsé ( $500\text{ Hz}; 50\%dc$ ) en fonction du débit de  $SiCl_4$

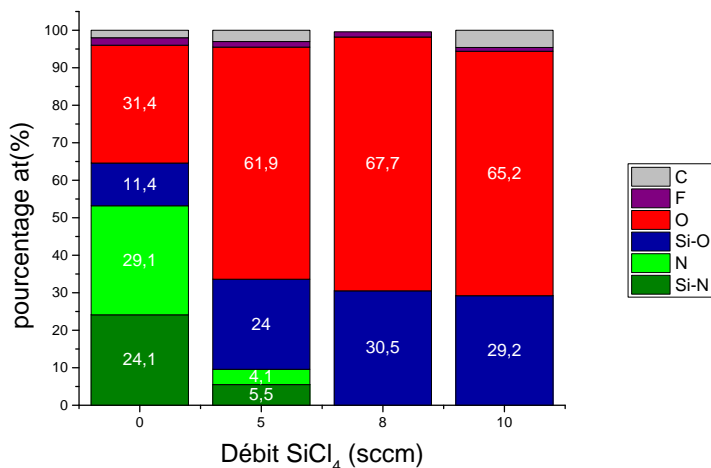


FIGURE 3.22 – Évolution de la composition de surface de la plaque de nitrure en fonction du débit de  $SiCl_4$  dans le mélange  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ . Angle d'observation :  $38,75^\circ$ .

### 3.3. Amélioration du procédé de surgravure ( $CH_3F/O_2/He/CH_4$ )

La fenêtre de procédé est donc très réduite car il est nécessaire d'avoir un dépôt suffisamment fort pour empêcher l'oxydation et en même temps suffisamment faible pour permettre la gravure du nitrure de silicium.

#### 3.3.3 Effet du temps de procédé

Dans la partie précédente nous avons montré que la transition entre la gravure du nitrure et le dépôt d'un oxyde à la surface était très sensible. Nous nous sommes intéressés à la consommation du nitrure de silicium en fonction du temps de surgravure appliqué. Les recettes utilisées sont présentées dans le tableau 3.7 Les résultats, présentés sur la figure 3.23, montrent la consommation de nitrure de silicium par la surgravure seule en rouge et par la surgravure suivie d'une désoxydation par  $HF$  1% en noir.

Étape	Gravure principale	Surgravure
Pression(mTorr)	5	90
temps (sec)	10	$t$
$P_{source}$ (W)	300	400
$V_{bias}$ (V)	65	250
$CHF_3$ (sccm)	30	0
$CH_3F$ (sccm)	0	200
$O_2$ (sccm)	0	200
$He$ (sccm)	220	120
$CH_4$ (sccm)	0	20
$SiCl_4$ (sccm)	0	5
Temperature (°)	110	50
bias pulsé (Hz;% dc)	Aucun	(500;50)

TABLE 3.7 – Recettes de gravure pour les chimies les chimies  $CHF_3/He$  et  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$ .

Sur la courbe de la consommation de la surgravure seule, nous pouvons remarquer qu'il y a une phase où la gravure est linéaire de 0 à 30 secondes puis la consommation chute brutalement indiquant qu'à ce moment là, une couche d'oxyde de silicium se forme causant l'arrêt de la gravure. En s'intéressant à la courbe de la surgravure suivie d'une désoxydation par  $HF$ , on peut voir qu'il y a une augmentation de la consommation du nitrure de silicium jusqu'à 35 secondes puis la consommation reste constante quelque soit le temps de surgravure appliqué. Il y a une saturation de la surgravure à partir de 35 secondes.

Pour comprendre l'arrêt de la gravure du nitrure de silicium, nous allons étudier la composition de la surface à l'aide d'analyses XPS présentées sur la figure 3.24. On peut voir qu'à la fin de l'étape de la gravure principale, il y a une forte concentration de fluorocarbone, ~ 21%, présente à la surface de l'échantillon. Plus le temps de surgravure augmente, plus la concentration de fluor à la surface diminue, elle passe ainsi de ~ 15% à 1% en 35 secondes.

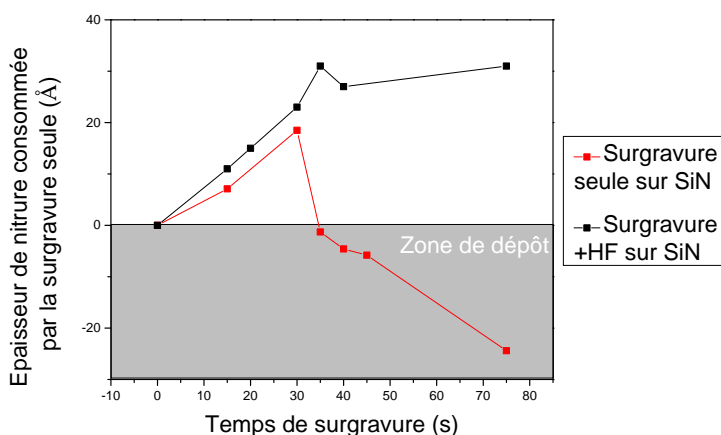


FIGURE 3.23 – Effet du temps de surgravure sur la consommation de nitrure de silicium après une gravure principale  $CHF_3/He$  de 10 secondes.

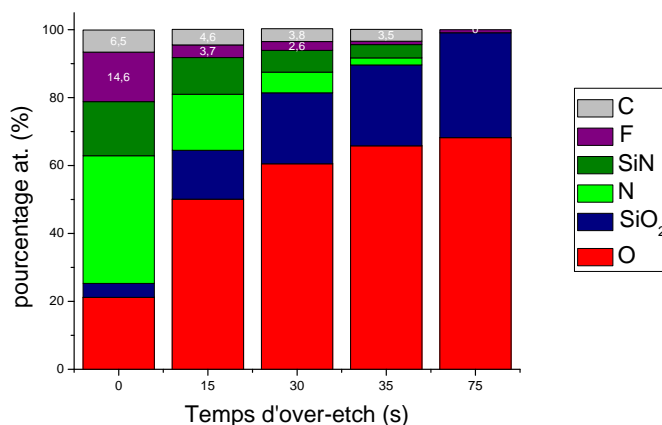


FIGURE 3.24 – Évolution de la composition de la surface en fonction du temps. Angle d'observation :  $38.75^\circ$ .

Le fluor et le carbone présents à la surface proviennent de la polymérisation par le fluoro-méthane  $CH_3F$  introduit dans la phase gazeuse du plasma. Il est peu à peu consommé par la gravure du nitrure, lorsque la saturation de la gravure est atteinte, il n'y a plus de fluor à la surface. L'apport de fluor par  $CH_3F$  n'est donc pas suffisant pour entretenir le régime de gravure. L'étape de gravure principale ( $CHF_3/He$ ) préalable était de 10 secondes. En utilisant un temps de procédé plus important, il pourrait y avoir plus de fluor à la surface permettant ainsi d'utiliser une surgravure plus importante.

### 3.3. Amélioration du procédé de surgravure ( $CH_3F/O_2/He/CH_4$ )

La vitesse de gravure du procédé n'est pas constante dans le temps à cause du trop faible apport de fluor à la surface. Il y aura toujours une saturation de l'épaisseur de nitrure de silicium consommée qui dépendra de la composition de la surface.

Nous avons donc vu que la nouvelle chimie permet de réduire la consommation de silicium grâce au dépôt d'oxyde en surface. Cependant la consommation totale du fluor présent à la surface entraîne une saturation de la gravure réduisant fortement la fenêtre de procédés.

#### 3.3.4 Nouveau modèle d'arrêt de la gravure sur silicium

Pour confirmer que l'ajout de  $SiCl_4$  et du bias pulsé permettent de favoriser le dépôt d'oxyde à la surface, une mesure de l'épaisseur d'oxyde de silicium à la surface sera effectuée. Les échantillons auront subi une même surgravure dans différents cas : un cas sans  $SiCl_4$  avec une tension de bias continue puis pulsée, et un cas avec un débit de  $SiCl_4$  fixé à 5 sccm avec une tension de bias continue puis pulsée. Les résultats sont présentés sur la figure 3.25.

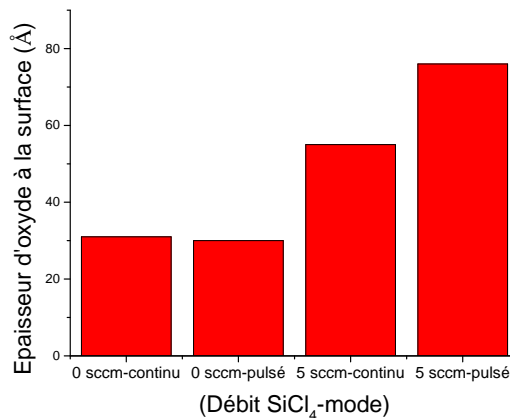


FIGURE 3.25 – Impact du bias pulsé sur l'épaisseur d'oxyde de silicium à la surface de la plaque de silicium.

On peut observer que sans  $SiCl_4$ , l'épaisseur d'oxyde de silicium mesurée à la surface est de 31Å sans bias pulsé et de 30Å avec. Cela confirme les résultats précédents. En ajoutant le gaz, l'épaisseur d'oxyde de silicium sans bias pulsé est de 55Å et avec bias pulsé de 76Å. La combinaison du bias pulsé et du gaz a donc favorisé le dépôt d'un oxyde à la surface. En ajoutant du  $SiCl_4$  et une pulsation de la tension de bias, nous avons créé un nouveau mécanisme d'arrêt de la gravure du nitrure de silicium sur le silicium. Il est présenté sur la figure 3.26. Les phases de consommation du nitrure par la gravure principale et par la surgravure ne changent pas. L'arrivée sur le silicium est différente car deux mécanismes entrent en compétition pour arrêter la gravure, d'une part l'oxydation du substrat comme cela était déjà le cas pour la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  et d'autre part le dépôt d'un oxyde de

type  $SiO_xCl_y$  à la surface. L'oxydation du substrat de silicium ayant lieu lors des premières secondes de la gravure du silicium, plus la formation de la couche de passivation est rapide plus la couche de silicium oxydée sera fine et plus la consommation par l'acide fluorhydrique sera limitée.

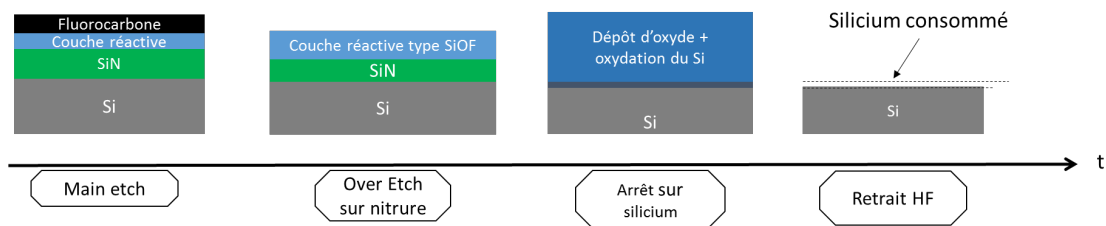


FIGURE 3.26 – Nouveau mécanisme d'arrêt de la chimie de gravure  $CH_3F/ O_2/ He/ CH_4$  & *biaspulsé*

Le nouveau procédé est donc un compromis entre une augmentation de la vitesse du dépôt d'oxyde à la surface qui permet de limiter la consommation de la couche de silicium du substrat et la limitation de cette vitesse afin de pouvoir graver le nitrure de silicium.

### 3.3.5 Effet de la surgravure sur la consommation de résine

Dans l'enchaînement d'étapes nécessaire à la création des espaceurs pour la technologie *FDSOI 14nm*, présenté sur la figure 3.1, il y a une étape de lithographie avant la gravure des espaceurs. Elle permet de définir des zones qui seront épitaxiées pour les transistors NMOS et PMOS. Nous allons évaluer la compatibilité de notre procédé avec cette étape. Pour cela nous mesurerons les consommations de résine par un enchaînement gravure principale et surgravure sur des plaques ayant été traitées par une étape de photo-lithographie permettant d'obtenir un damier de carré de  $2\text{cm}$  de résine. Pour ces plaques, la surgravure appliquée cible toujours la même épaisseur.

Les consommations de résine en fonction des conditions de surgravure sont présentées sur la figure 3.27. On peut voir que pour la chimie  $CH_3F/ O_2/ He/ CH_4$ , la pulsation du bias n'influence pas la consommation de résine. Avec l'ajout seul de  $SiCl_4$ , on passe d'une consommation de résine de  $275\text{Å}$  à une consommation de  $355\text{Å}$ . Avec une pulsation de la tension de bias, la consommation est de  $400\text{Å}$ .

Les zones PMOS et NMOS délimitées par un masque de résine d'une hauteur de  $2400\text{Å}$ , d'une largeur de  $200\text{Å}$  et d'une longueur de  $1700\text{Å}$ . L'augmentation de la consommation de la résine lié à la surgravure est donc acceptable et ne risque pas de retirer le masque.

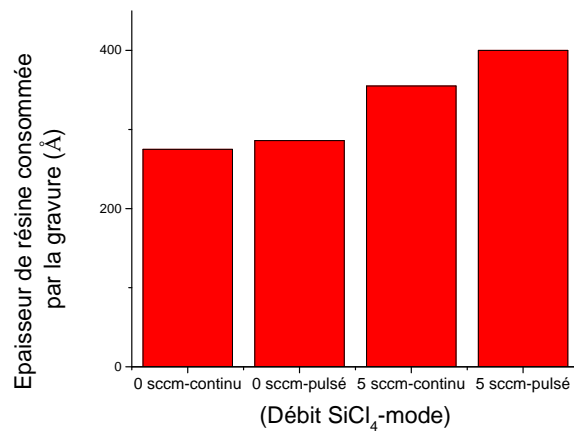


FIGURE 3.27 – Consommation de résine en fonction des conditions de la surgravure.

## 3.4 Application sur plaque patternée

### 3.4.1 Résultats obtenus sur une plaque avec des motifs denses

Les essais ont été menés sur des plaques utilisées pour la technologie *FDSOI14nm* avec motifs pour la gravure d'espaces en nitrure de silicium pour un transistor PMOS avec un arrêt sur une couche de *SiGe*. La largeur des grilles utilisées est de  $25\text{nm}$  avec une couche de  $10\text{nm}$  de nitrure de silicium déposée par PEALD. Nous commencerons par regarder les résultats obtenus par la chimie de gravure  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{CH}_4/\text{SiCl}_4$  avec un bias pulsé. Les plaques ont subi une gravure principale de  $8\text{nm}$  et une surgravure équivalente à  $4\text{nm}$  de nitrure.

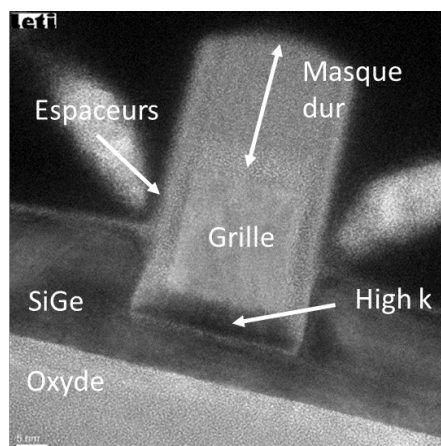


FIGURE 3.28 – Image TEM obtenue après gravure des espaceurs de nitrure de silicium sur un motif dense avec bias pulsé et  $\text{SiCl}_4$ .

L'analyse TEM est montrée sur la figure 3.28. Le profil de l'espaceur en nitrure de silicium semble être bien vertical, la dimension critique des espaceurs est de  $45\text{\AA}$  ce qui correspond à une consommation latérale de  $5.5\text{nm}$ . La résolution de l'image permet de déterminer une consommation de la couche de  $SiGe$  de  $10\text{\AA}$ . La reprise d'épitaxie a pu avoir lieu, et le masque dur ne présente pas de facettage, il serait donc possible d'appliquer une surgravure plus importante sans risquer de d'épitaxie parasite.

Nous souhaitons connaître l'impact de l'ajout de  $SiCl_4$  couplé à une pulsation de la tension de bias sur les résultats morphologiques. Il est donc nécessaire de comparer les résultats obtenus sur les figures 3.17 et 3.28 avec ceux obtenus en retirant un seul de ces deux paramètres. Les figures 3.29 et 3.30 présentent les résultats respectivement obtenus pour les chimies  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  avec un bias pulsé et  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$  sans bias pulsé.

En utilisant la première chimie, on peut voir un pied de  $12\text{\AA}$  à la base de l'espaceur, qui est dû à la gravure de l'isolant (high-k) sous la grille. La consommation latérale observée est de  $65\text{\AA}$  et le masque dur présente un facettage comme cela est observé pour les résultats obtenus en utilisant cette chimie sans pulsation de la tension de bias. La résolution de l'image TEM permet de déterminer une consommation de la couche de  $SiGe$  de  $21\text{\AA}$ , ce qui est similaire à celle observée sans bias pulsé. En ajoutant seulement du  $SiCl_4$  à la chimie de gravure  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ , on n'observe pas de pied à la base de l'espaceur. La consommation latérale est de  $\sim 65\text{\AA}$ . Le masque dur ne présente pas de facettage comme cela est visible sur la figure 3.28 en utilisant la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$  et un bias pulsé. La résolution de l'image TEM permet de déduire une consommation de  $21\text{\AA}$  de la couche de  $SiGe$ . Cela est consistant avec les mesures précédemment effectuées sur la consommation de silicium par la chimie  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$ .

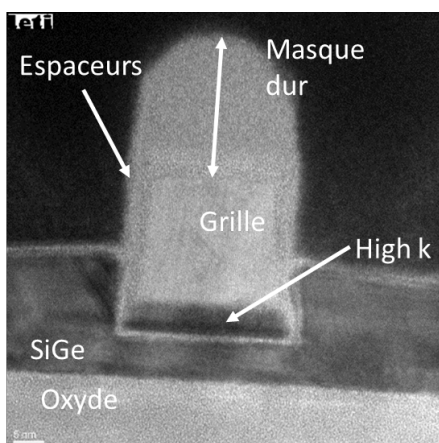


FIGURE 3.29 – Image TEM obtenue après gravure des espaceurs de nitrure de silicium sur un motif dense avec bias pulsé et sans  $SiCl_4$

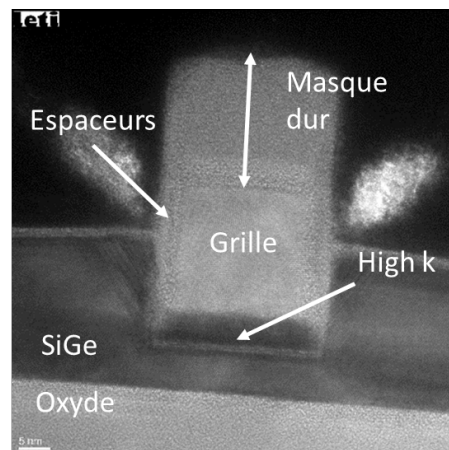


FIGURE 3.30 – Image TEM obtenue après gravure des espaceurs de nitrure de silicium sur un motif dense avec  $SiCl_4$  et sans bias pulsé

Les résultats obtenus sur des motifs denses sont consignés dans le tableau 3.8. On peut voir

### 3.4. Application sur plaque patternée

que le nouveau procédé de surgravure améliore les résultats morphologiques en termes de consommation de la couche de *SiGe* et de profil des espaceurs.

Chimie utilisée	$CH_3F / O_2 / He / CH_4$	$CH_3F / O_2 / He / CH_4$	$CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$	$CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$
Bias pulsé	Non	50%dc – 500Hz	Non	50%dc – 500Hz
Surgravure	20%	20%	20%	20%
Pied	15Å	12Å	Pas de pied	Pas de pied
Perte de CD	~ 65Å	~ 65Å	~ 65Å	~ 55Å
Consommation de la couche de <i>SiGe</i>	22Å	21Å	19Å	10Å
Masque dur	masque dur facetté	masque dur facetté	masque dur non facetté	masque dur non facetté

TABLE 3.8 – Résultats obtenus après la gravure des espaceurs en *SiN* par des chimies fluorocarbonées.

#### 3.4.2 Résultats électriques

Les résultats morphologiques obtenus pour la gravure des espaceurs de silicium sur des plaques patternées avec des motifs denses ont montré une réelle amélioration avec l'ajout de *SiCl<sub>4</sub>* et d'une pulsation de la tension de bias. Afin de vérifier cette amélioration, il est nécessaire de caractériser électriquement un lot sur lequel nous avons expérimenté cette nouvelle gravure et de comparer les résultats avec un lot standard. Dans cette partie, le lot traité avec notre nouveau procédé sera nommé *SiCl<sub>4</sub>biaspulseOE100* et celui ayant utilisé le procédé standard sera nommé *POR*. Les résultats étant confidentiels pour l'entreprise, nous utiliserons des unités arbitraires sur nos axes.

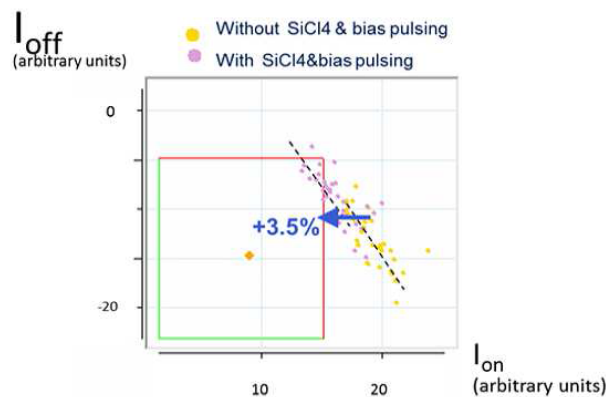


FIGURE 3.31 – Impact de la gravure espaceur sur diagramme  $I_{on}-I_{off}$  de nos devices. En jaune l'ancienne chimie et en violet la nouvelle.



Nous commencerons à nous intéresser au diagramme  $I_{off}/I_{on}$  de nos circuits intégrés.  $I_{off}$  représente l'intensité du courant lorsque le transistor est à l'état bloquant et  $I_{on}$  l'intensité à l'état passant.

Les résultats sont présentés sur la figure 3.31. Le point en orange représente les objectifs voulus pour les transistors et le carré représente la tolérance. Le lot traité avec le nouveau procédé de gravure semble décalé vers des abscisses inférieures et des ordonnées supérieures. Il est aussi plus proche des valeurs ciblées.

Notre nouveau procédé montre donc une amélioration de 3.5% des performances  $I_{on}$  des transistors PMOS.

Le schéma présenté sur la figure 3.32 montre le comportement de l'intensité  $I_{on}$  en fonction de la tension appliquée sur la grille. La courbe en bleu représente l'intensité en fonction de la tension appliquée pour une tension de seuil telle que  $V_1$  ( $0 < V_1 < V_2$ ), la courbe rose est l'intensité obtenue pour une tension de seuil  $V_2$ . On voit que lorsque la tension de seuil diminue, l'intensité observée augmente.

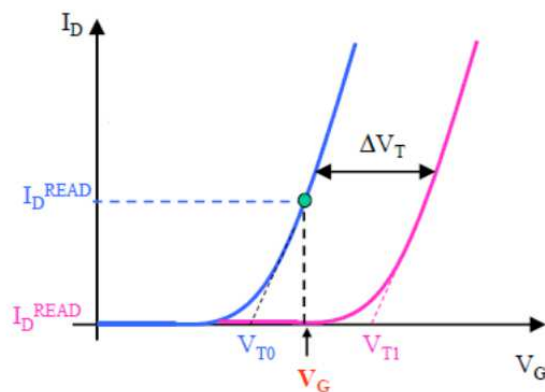


FIGURE 3.32 – Intensité  $I_{on}$  observée en fonction de la tension appliquée  $V_g$

Il est donc possible que l'amélioration des performances électriques vues sur la figure 3.31 soit due à une diminution de la tension de seuil observée. Pour confirmer cela, nous allons faire une mesure de la tension de seuil moyenne des transistors.

Ces mesures sont effectuées sur deux types de structures, les premières sont des structures larges : des carrés de  $1\mu m$ . Les secondes sont des structures plus fines : des rectangles de  $20 \times 170 nm$ . Cela permet de déterminer si l'amélioration de la gravure a lieu dans de grandes

### 3.4. Application sur plaque patternée

structures ouvertes ou dans les petites structures.

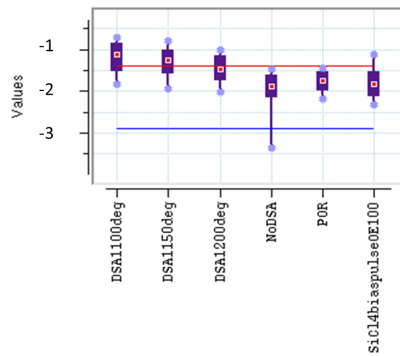


FIGURE 3.33 – Tension de seuil mesurée dans une structure large

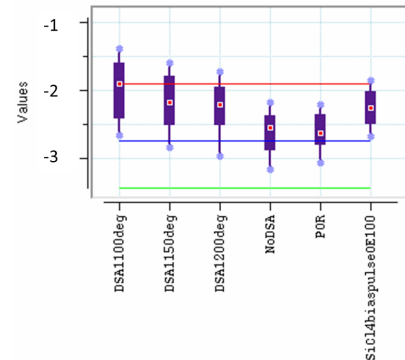


FIGURE 3.34 – Tension de seuil mesurée dans les ring-oscillator

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.33 pour les structures larges et sur la figure 3.34 pour les structures fines. Pour les structures larges, la valeur moyenne de la tension de seuil ne change pas, mais l'étendue de la mesure augmente. Sur les structures fines, la diminution de la valeur moyenne de la tension de seuil est visible.

L'amélioration des performances  $I_{on}$  observée sur la figure 3.31 provient donc d'une meilleure performance de la gravure dans des structures fines.

La baisse de la tension de seuil et l'augmentation de l'intensité à l'état  $ON$  peuvent être reliées à une augmentation de l'effet du DIBL (drain-induced barrier lowering) [13], un effet de canal court qui a tendance à diminuer le potentiel au niveau du drain et du canal. Il est donc nécessaire de tracer le diagramme  $R_{on}/DIBL$  des transistors.

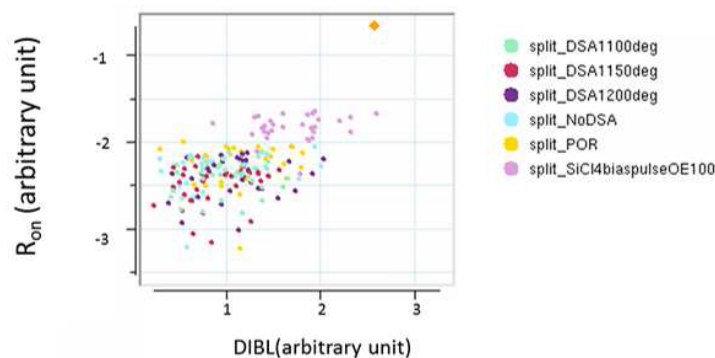


FIGURE 3.35 – Impact de la gravure des espaceurs sur le diagramme  $R_{on}C_{ov}$ . Le lot ayant subi une gravure standard est en jaune et le lot ayant subi une gravure avec  $SiCl_4$  en violet.

Les résultats présentés sur la figure 3.35 montrent bien un décalage vers des résistances  $R_{on}$  moins importantes et vers des valeurs plus élevées du DIBL. Il semble y avoir une augmenta-

tion de 9% du *DIBL* ainsi qu'une diminution de 9% du  $R_{on}$ .

L'augmentation du *DIBL* a donc entraîné une diminution de la tension de seuil  $V_t$ . Cela implique donc une augmentation de l'intensité  $I_{on}$  comme cela est présenté sur la figure .

La résistance  $R_{on}$  étant reliée à la tension par une simple loi d'ohm ( $U=RI$ ), pour une tension donnée, l'augmentation de l'intensité implique une diminution de la résistance. Il est donc logique de voir une diminution de la résistance  $R_{on}$ .

Les résultats électriques obtenus grâce au nouveau procédé de gravure montrent des résultats positifs, l'augmentation de l'intensité  $I_{on}$ , la baisse de la tension de seuil  $V_t$  et de la résistance  $R_{on}$ . Malheureusement ce nouveau procédé de gravure semble induire une augmentation du *DIBL* ce qui est un mauvais résultat.

L'augmentation du *DIBL* peut expliquer les résultats positifs observés, il est donc difficile de conclure sur l'apport de ce nouveau procédé, il serait nécessaire de faire une étude plus approfondie.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré qu'il n'était pas possible d'utiliser la seule étape de la gravure principale pour créer des espaceurs à cause d'une sélectivité de gravure nitrure sur silicium trop faible  $\sim 1.9$  et de l'implantation de carbone dans la couche de silicium entraînant une mauvaise qualité d'épitaxie.

Nous avons étudié et mis en place un nouveau procédé de surgravure combinant une injection de tétrachlorure de silicium  $SiCl_4$  et une pulsation de la tension de bias. La présence de radicaux  $SiO_xCl_y$ , dûe à la présence des gaz  $O_2$  et  $SiCl_4$  dans la phase gazeuse du plasma, crée un nouveau mécanisme d'arrêt de la gravure sur le silicium. Il ne se fait plus par une oxydation de la couche de silicium mais par un dépôt d'oxyde de silicium à la surface. La fenêtre de procédé est cependant réduite.

Les tests de la gravure d'espaceurs en nitrure sur des plaques avec motifs grâce à ce nouveau procédé montrent qu'il est possible d'empêcher l'apparition d'un pied à la base de l'espaceur tout en limitant la consommation de la couche de silicium. La consommation latérale de nitrure a été réduite de 10Å et celle du substrat de SiGe est passée de 22Å à 10Å.

Les premiers tests électriques sur un lot utilisant ce nouveau procédé montrent qu'il y a une amélioration de 3.5% des résultats pour l'intensité à l'état *ON*, une diminution de la tension de seuil dans certaines structures de gravure et de la résistance  $R_{on}$  observée. Cependant ces bons résultats pourraient être expliqués par l'augmentation du *DIBL*.

# Bibliographie

- [1] Efrain Altamirano and Eddy Kunnen. Towards the understanding of CH<sub>3</sub>f/O<sub>2</sub> chemistry. URL [http://eddykunnen.be/\\_ASSETS/\\_conferences/39\\_Towards\\_the\\_understanding\\_of\\_CH3F\\_O2\\_chemistry.pdf](http://eddykunnen.be/_ASSETS/_conferences/39_Towards_the_understanding_of_CH3F_O2_chemistry.pdf).
- [2] Romuald Blanc. *Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour les technologies FDSOI*. PhD thesis, Grenoble, 2014.
- [3] Romuald Blanc, Cécile Jenny, Sébastien Lagrasta, François Leverd, and Olivier Joubert. Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. II. Impact of subsilicon surface carbon implantation on epitaxial regrowth. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 32(2) :021806, March 2014.
- [4] Romuald Blanc, François Leverd, Maxime Darnon, Gilles Cunge, Sylvain David, and Olivier Joubert. Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. III. Investigation of synchronously pulsed CH<sub>3</sub>f/O<sub>2</sub>/He plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 32(2) :021807, mar 2014.
- [5] Paul Bordart. *Etude et développement de procédés de gravure de couches ultra minces à base de plasmas pulsés*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Grenoble, 2012.
- [6] Ch Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban, and B. Grolleau. Analyse XPS des surfaces de Si et SiO<sub>2</sub> exposées aux plasmas de CHF<sub>3</sub> et CHF<sub>3</sub>—C<sub>2</sub>f<sub>6</sub>. Polymérisation et gravure. *Revue de Physique Appliquée*, 24(3) :309–321, 1989.
- [7] Lele Chen, Linda Xu, Dongxia Li, and Bill Lin. Mechanism of selective Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etching over SiO<sub>2</sub> in hydrogen-containing fluorocarbon plasma. *Microelectronic Engineering*, 86(11) : 2354–2357, November 2009.
- [8] V. M. Donnelly K. V. Guinn, C. C. Cheng. Quantitative chemical topography of polycrystalline Si anisotropically etched in Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> high density plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 13(2) :214, 1995.
- [9] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, J. J. Beulens, and G. S. Oehrlein. Chemical dry etching of silicon nitride and silicon dioxide using CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixtures. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14(5) :2802–2813, 1996.

## Bibliographie

---

- [10] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, G. S. Oehrlein, and others. Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide. *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A VACUUMS SURFACES AND FILMS*, 17 :3179–3184, 1999.
- [11] Nobuyuki Kuboi, Tetsuya Tatsumi, Takashi Kinoshita, Takushi Shigetoshi, Masanaga Fukasawa, Jun Komachi, and Hisahiro Ansai. Prediction of plasma-induced damage distribution during silicon nitride etching using advanced three-dimensional voxel model. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(6) :061308, November 2015.
- [12] Sunghoon Lee, Jinho Oh, Kyumin Lee, and Hyunchul Sohn. Ultrahigh selective etching of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films over SiO<sub>2</sub> films for silicon nitride gate spacer etching. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 28(1) :131, 2010.
- [13] Henry Mathieu and Hervé Fanet. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques : cours et exercices corrigés*. Dunod, Paris, 2009.
- [14] G. S. Oehrlein, Y. Zhang, G. M. W. Kroesen, E. de Frésart, and T. D. Bestwick. Interactive effects in the reactive ion etching of sige alloys. *Applied Physics Letters*, 58(20) :2252–2254, 1991.
- [15] T. E. F. M. Standaert, M. Schaepkens, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook. High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma : Mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(1) :239–249, 1998.
- [16] T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton. Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 22(1) :53–60, 2004.
- [17] P. Thoueille. Rappels fondamentaux sur les plasmas. procédés de gravure plasma., 2013. Cours privé.

# 4 Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

## 4.1 Introduction

Comme nous avons pu le voir dans les chapitres précédents, la gravure des espaceurs pour les technologies FDSOI est un compromis entre plusieurs contraintes : la consommation de silicium, la réduction de l'endommagement de cette couche pour permettre les reprises d'épitaxies, la dimension critique de l'espaceur en nitrure de silicium et la formation d'un pied de nitrure de silicium à la base de l'espaceur. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'optimisation de la chimie de gravure  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  pouvait répondre aux besoins de la gravure des espaceurs, mais son industrialisation est rendue difficile par sa faible fenêtre de procédé. Aujourd'hui, on atteint les limites de la gravure des espaceurs en nitrure de silicium par des plasmas fluorocarbonés. Dans cette partie nous nous proposons de répondre aux critères de gravure drastiques par le développement d'une méthode de gravure alternative aux procédés de gravure traditionnels à base de composés fluorocarbonés.

Des études menées en back-end ont mis en évidence l'effet de post-traitement de gravure sur la consommation de  $SiCN$  par acide fluorhydrique  $HF$  [11].

La figure 4.1 présente des tranchées de  $SiOCH$  poreux gravées en chimies fluorocarbonées avec un arrêt sur  $SiCN$  suivi de deux traitements post gravure différents ; le premier est un traitement à base d'un plasma d'oxygène suivi d'un bain  $HF1\%$  qui montre qu'il n'y a pas de consommation de la couche de  $SiCN$ , le second traitement est un plasma  $NH_3$  suivi du même traitement  $HF$ . On observe une consommation partielle de la couche  $SiCN$  dans le cas d'un plasma  $NH_3$ . L'interprétation proposée est que l'hydrogène contenu dans le plasma affaiblit le matériau et permet son retrait par  $HF$ .

Sur la base de ces observations, le CEA LETI a proposé et développé une nouvelle technique de gravure [12] permettant de concilier les différentes contraintes de la gravure des espaceurs.

**Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium  $Si_3N_4$  par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif**

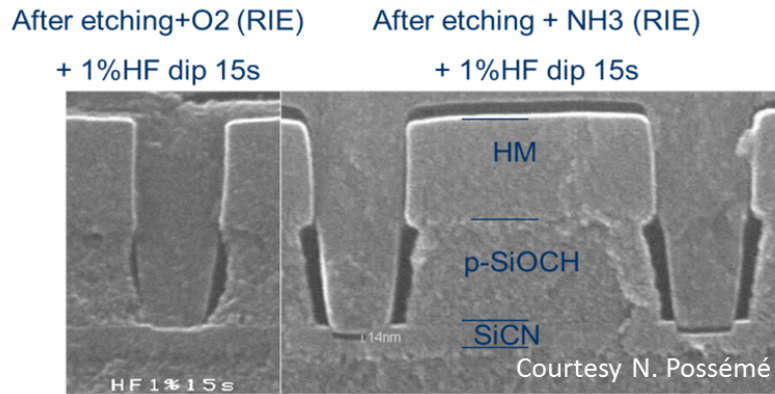


FIGURE 4.1 – Gravure de tranchée de SiOCH poreux par chimie fluorocarbonée suivi d'un post-traitement de dioxygène (a) ou d'amoniac (b), suivi d'un bain d'acide fluorhydrique à 1%.

Elle ne sera plus effectuée en une seule étape basée sur un plasma de gravure fluorocarboné, mais par une succession de deux étapes comme il est indiqué sur la figure 4.2. La première étape est une modification de la couche de nitrure de silicium par implantation d'ions générés par un plasma. La seconde étape est un retrait sélectif par voie sèche ou par voie humide de la couche de nitrure de silicium modifiée au nitrure de silicium non modifié et au silicium.

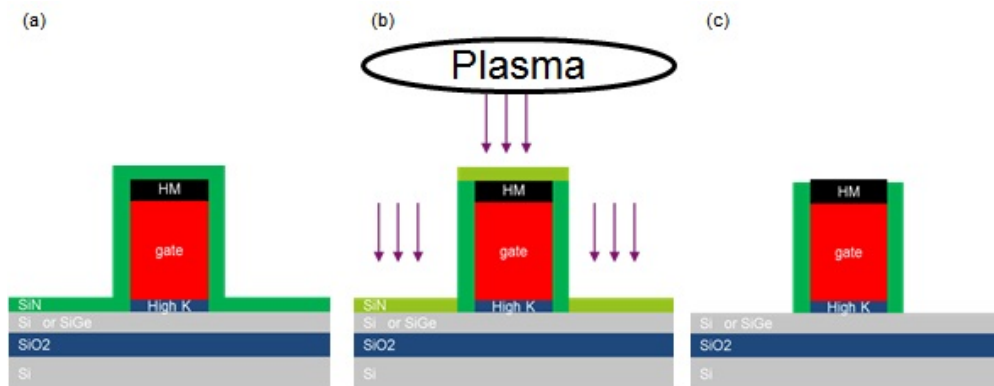


FIGURE 4.2 – Description du nouveau procédé de gravure d'espaces en nitrure de silicium. Après le dépôt du nitrure de silicium servant à l'espacement (a), une modification est réalisée par plasma de manière anisotrope en (b) suivi d'un retrait sélectif de cette couche modifiée en (c).

Les gains espérés par cette nouvelle technique de gravure des espaces sont d'une part un contrôle précis de l'épaisseur de nitrure de silicium gravée. On peut obtenir une meilleure anisotropie de la gravure grâce à la gaine non collisionnelle du plasma, cela permettrait donc de réduire la consommation latérale de l'espacement. Et d'autre part, l'absence de couche réactive dans notre gravure, ce qui favoriserait une épitaxie sans défauts. En utilisant une chimie fluorocarbonée il y a à la surface une couche réactive dont la composition dépend du rapport  $\frac{C}{O}$  qui doit être retirée avant l'étape d'épitaxie.

Dans ce chapitre, nous commencerons dans un premier temps par expliquer le choix de la méthode et du type d'ions implantés dans le nitrure de silicium ainsi que la nature du retrait sélectif. Une seconde partie sera consacrée à l'étude des mécanismes de modification et de retrait de la couche de nitrure de silicium sur des plaques de nitrure de silicium sans motif. Nous nous intéresserons ensuite à la mise en place de cette gravure sur des plaques avec motifs puis nous chercherons à savoir s'il est possible alors d'optimiser le procédé obtenu.

## 4.2 Étude préliminaire

Pour cette étude préliminaire, nous étudierons la gravure d'un nitrure déposé sur des plaques sans motifs par une méthode dite Low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) de  $55\text{nm}$  déposé à  $750^\circ\text{C}$  sur un oxyde thermique de  $10.5\text{nm}$ . Pour l'étude finale, dans le cadre de la technologie  $FDSOI14\text{nm}$ , les couches de nitrure de silicium à graver seront donc de  $10\text{nm}$  représentant les couches à graver pour les transistors PMOS.

### 4.2.1 Choix de la chimie et de l'implantation

Dans cette partie nous allons étudier quel type d'implantation et quel type d'ion choisir pour cette nouvelle technique de gravure. Nous avons à notre disposition deux moyens différents pour implanter des ions dans notre couche de nitrure de silicium : un réacteur de gravure ou un implantateur ionique.

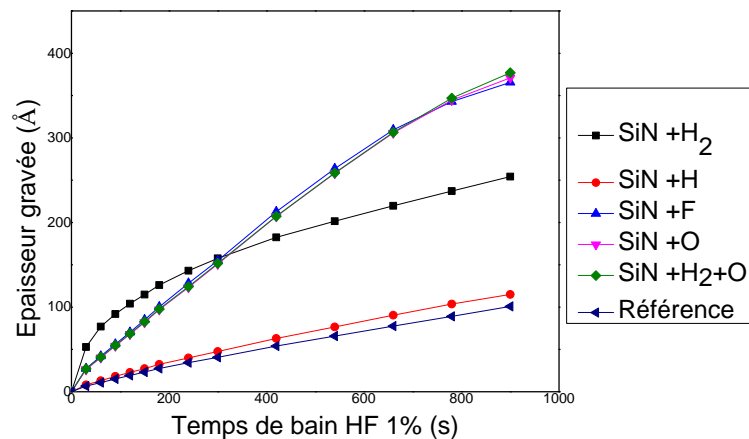


FIGURE 4.3 – Test de gravure du nitrure de silicium avec des implantations faites par implantateur ionique à une dose est de  $10^{15}\text{at.cm}^{-2}$  et une énergie de  $10\text{keV}$  [10].

L'implantation par implantateur ionique présente l'avantage de limiter la pulvérisation physique de la couche implantée. Dans le cadre de sa thèse au CEA LETI, Lamia Nouria a effectué une



#### Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

étude portant sur la possibilité de graver de fine couche de nitrure de silicium en utilisant une implantation d'ions dans un implanteur ionique suivi d'un retrait par un bain HF. La figure 4.3 présente la consommation du nitrure de silicium des échantillons au cours du temps pour ce type d'implantation en fonction du type d'ion. Pour la plupart des échantillons implantés on voit une augmentation de la vitesse de gravure par acide fluorhydrique, seul l'échantillon implanté par des ions H simple (en rouge) ne présente pas ces caractéristiques. Il est donc possible de graver de fines couches de nitrure de silicium de l'ordre de  $10nm$  grâce à une implantation par implanteur ionique.

Le temps nécessaire pour implanter une plaque dans un implanteur ionique est d'environ 15 minutes, celui nécessaire pour retirer cette couche implantée est de l'ordre de 3 minutes. Les procédés utilisés à base de plasma fluorocarboné ne sont que de l'ordre de la minute, il n'est donc pas industriellement envisageable de pouvoir mettre en place cette gravure des espaceurs en utilisant des implanteurs ionique.

Nous allons donc étudier la possibilité d'implanter des ions par des plasmas générés par un réacteur de gravure ICP afin d'obtenir des temps de procédés bien plus court. Cependant ces plasmas peuvent créer une pulvérisation physique de la couche de nitrure de silicium.

Un test a été mené afin de comparer les consommations d'un nitrure de silicium implanté par un plasma d'ion généré dans un réacteur de gravure et d'un nitrure non implanté. Comme nous l'avons dit dans l'introduction, l'interprétation donnée pour la surconsommation de la couche de  $SiCN$  était un affaiblissement par l'hydrogène lors de la gravure d'une tranchée de  $SiOCH$  poreux suivi d'un post-traitement par un plasma  $NH_3$ . Nous choisirons donc d'utiliser un plasma d'hydrogène seul dont les conditions sont les suivantes  $P = 10mTorr / t = 60s / H_2 48sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ .

Nature de la couche	Consommation par un bain HF 1% de 60 secondes (Å)
Nitrure de silicium témoin	8
Nitrure de silicium modifié	123

TABLE 4.1 – Résultats des consommations de nitrure de silicium après traitement HF 1% de 60 secondes.

Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1. La consommation observée pour le nitrure de silicium modifié est bien supérieure à celle du niture de silicium témoin, respectivement  $123\text{Å}$  et  $8\text{Å}$ . Il y a donc bien une augmentation de la vitesse de gravure du nitrure de silicium. Il est donc possible de graver de fines couches de nitrure de silicium en utilisant une implantation d'ions par un plasma généré dans un réacteur de gravure.

Pour la suite de notre étude, nous réaliserons une modification de nitrure de silicium au moyen de plasmas générés par des réacteurs de gravure.

Nous avons simulé à l'aide du logiciel SRIM l'implantation par un faisceau d'ions de plusieurs espèces [18] : hydrogène  $H$ , hélium  $He$  et argon  $Ar$  à une énergie fixée de  $250eV$  dans une cible

de nitrure de silicium  $Si_3N_4$  dont la densité est de  $3.44g.cm^{-3}$ . Les profils d'implantations en fonction de l'espèce sont montrés dans le tableau 4.2. Le profil de l'hydrogène est très intéressant, c'est celui qui s'implante le plus profondément  $\sim 120\text{\AA}$ . On peut voir que l'argon qui est le plus lourd reste principalement en surface  $\sim 25\text{\AA}$ . L'hélium lui présente un profil intermédiaire avec une implantation de  $90\text{\AA}$  plus profonde que l'argon. Cependant les plasmas d'argon et l'hélium créent une pulvérisation physique du film.

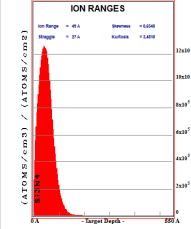
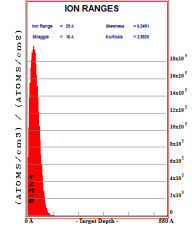
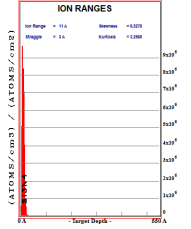
	H	He	Ar
Profil de distribution			
Profondeur implantée (Å)	$\sim 120$	$\sim 90$	$\sim 25$

TABLE 4.2 – Simulation d'implantation d'une cible de nitrure de  $550\text{\AA}$

Il est important de choisir le type d'ion à planter dans la couche de nitrure de silicium. Il est difficile d'avoir un bon contrôle pour l'argon car l'épaisseur du film pulvérisé par le bombardement ionique est du même ordre de grandeurs que la profondeur implantée. Nous utiliserons donc des plasmas d'ion léger d'hydrogène et d'hélium car il est possible de contrôler la profondeur d'implantation et le bombardement induit par l'hélium.

Il est aussi possible d'utiliser un réacteur de gravure CCP (capacitively coupled plasma), cependant notre étude se focalisera sur le réacteur utilisé pour la gravure des espaceurs à STMicroelectronics qui est un réacteur ICP.

Nous connaissons donc le type d'ion et le type de machine pour l'implantation, nous allons maintenant nous intéresser à l'étape de retrait de la couche implantée.

#### 4.2.2 Retrait de la couche modifiée par voie humide

Dans cette partie nous étudierons les différents bains possibles utilisés dans la réalisation des espaceurs pour retirer la couche de nitrure de silicium modifié sélectivement au nitrure non modifié et au silicium. Une version simplifiée des différentes étapes de la création des espaceurs pour les transistors PMOS a été décrit sur la figure 4.4. Les différentes possibilités de retrait doivent pouvoir s'insérer dans une des étapes déjà existantes et avoir de bonnes sélectivités nitrure modifié sur nitrure non modifié et silicium afin d'obtenir de bons résultats morphologiques.

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

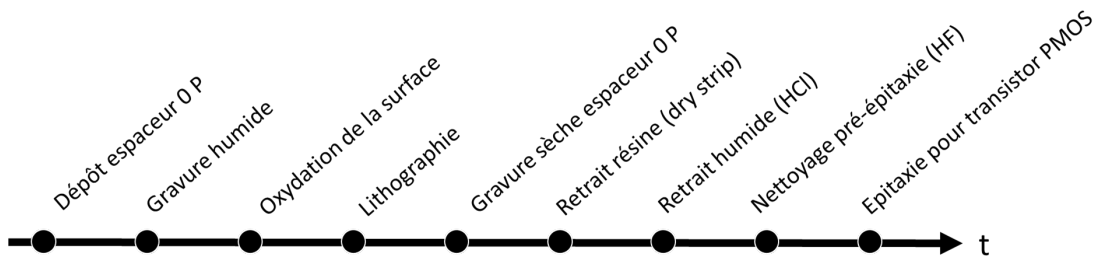


FIGURE 4.4 – Enchaînement d'étape pour la création d'espaceur pour les transistor PMOS

### Utilisation d'un bain $HF1\%$

Nous commencerons par tester notre nouvelle gravure en utilisant un bain  $HF1\%$  comme cela a été utilisé lors de la gravure de  $SiOCH$  poreux en back-end ou par implantation d'ion grâce à un implanteur. La désoxydation du silicium avant l'étape d'épitaxie est actuellement faite à l'aide de ce type de bain, il est donc envisageable de pouvoir fusionner notre retrait sélectif avec cette étape, de plus l'acide fluorhydrique présente l'avantage de ne pas graver le silicium.

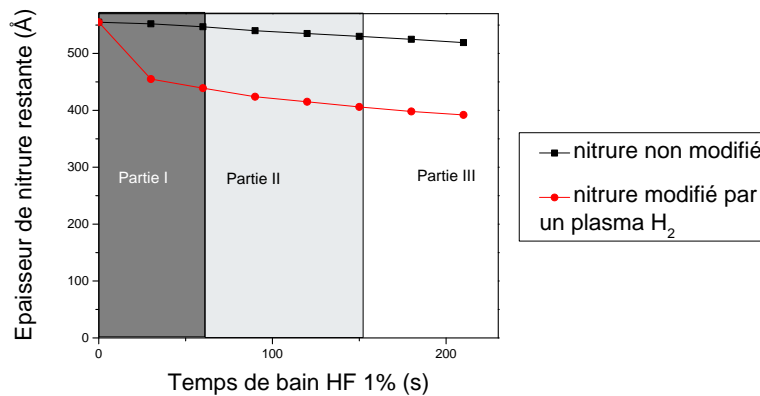


FIGURE 4.5 – Consommation de nitrure en fonction du temps de HF 1% d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD non modifié et d'une plaque de nitrure partiellement modifié ( $10mTorr/60s/H_2\ 48sccm/V_{bias} = 250V/P_{source} = 500W$ ).

Sur la figure 4.5, nous avons comparé les consommations du nitrure de silicium par un  $HF1\%$  d'une plaque de nitrure témoin non modifiée et d'une qui a été modifiée par un plasma d'hydrogène généré dans une chambre ICP dont les paramètres d'implantation sont les suivants :  $P = 10mTorr / t = 60s / H_2\ 48sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ . La figure est découpée en trois parties dépendantes du temps de  $HF1\%$  appliqué. La partie I ( $t \in [0; 60]$ )

présente des vitesses de gravure très différentes, la vitesse de gravure du nitrure de silicium modifié est bien supérieure à celle du nitrure de silicium témoin ; la partie II ( $t \in ]60; 180]$ ) où l'on voit une réduction de la vitesse de gravure du nitrure modifié. La partie III ( $t > 180s$ ) où les vitesses de gravure des deux nitrures de silicium sont identiques. Dans ce cas nous supposons que la couche de niture de silicium modifié a été totalement consommée.

Nous allons tenter d'expliquer ce phénomène lors de l'étude de la caractérisation de la modification du nitrure de silicium par les plasmas d'hydrogène et d'hélium.

### Test avec un bain HF0.1%

En faisant varier la concentration de HF dans notre bain, en passant de 1% à 0.1% de HF dans la solution, il serait possible de diminuer la consommation d'oxyde et nitrure non modifié et donc d'améliorer les résultats morphologiques. La vitesse de gravure d'un oxyde de silicium thermique par exemple passerait ainsi de  $60\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $3\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$ , ces valeurs sont actuellement utilisées pour la calibration de nos équipements. La vitesse de gravure de l'oxyde de silicium diminuant, il est nécessaire de savoir si l'oxyde natif sur la couche de nitrure de silicium modifié pourrait empêcher la gravure.

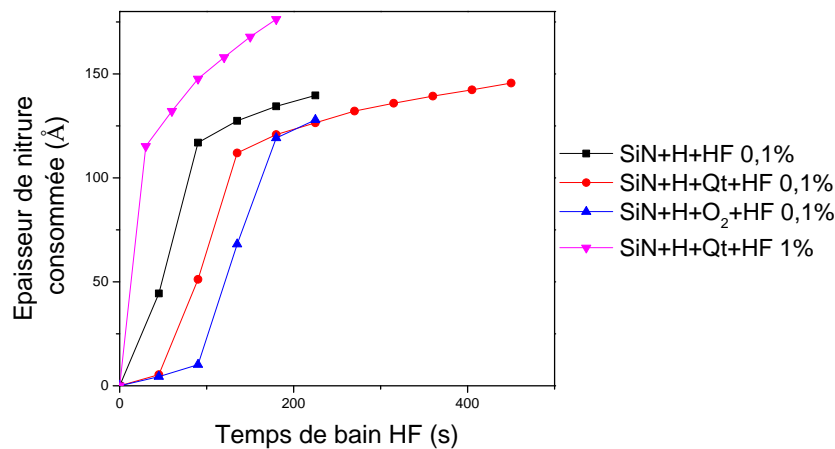


FIGURE 4.6 – Évolution de la consommation de nitrure en fonction du temps de HF0.1% et 1% d'une plaque modifiée par hydrogène sans attente, d'une plaque de nitrure modifiée avec une attente et d'une plaque modifiée avec une oxydation provoquée dans la chambre de gravure. Condition de modification :  $10\text{mTorr}/60\text{s}/H_2\ 48\text{sccm}/V_{bias} = 250\text{V}/P_{source} = 500\text{W}$

La figure 4.6 montre la consommation de nitrure de silicium en fonction du temps de nettoyage appliqué. La courbe rouge en trait plein représente la consommation si on laisse un temps d'attente d'environ 3 heures entre l'implantation et le retrait. Il faut 45 secondes de plus pour graver le premier nanomètre en HF0.1% si on ne laisse pas de temps d'attente (courbe noire

#### Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

en trait plein). Si la plaque est oxydée artificiellement (courbe bleue en trait plein) dans la chambre de gravure, simulant un temps d'attente entre la modification et le retrait sélectif plus long, on peut voir que le temps de gravure de cette toute première couche est encore plus long. La consommation par l'acide fluorhydrique  $HF$  concentré à 1% après un temps d'attente de plusieurs jours (la courbe verte en pointillé) ne montre pas de retard pour le retrait de la partie modifiée du nitrure de silicium. ces résultats sont résumés dans le tableau 4.3

La chimie de retrait  $HF$  0.1% est donc fortement dépendant du temps d'attente (queue time) entre les deux étapes de la gravure. Introduire ce nouveau bain serait donc problématique car il faudrait adapter la recette en fonction de chaque temps d'attente.

concentration $HF$	temps d'attente	Temps nécessaire pour consommer 120Å de SiN
1%	0h	30s
0.1%	0h	90s
0.1%	3h	135s
0.1%	oxydation forcée	180s

TABLE 4.3 – Résumé des consommations du nitrure de silicium modifié par un traitement  $HF$

Le bain d'acide fluorhydrique concentré à 1% est donc une meilleure alternative pour notre procédé.

#### Test avec un bain $HCl$ ou $CARO$

Enfin, nous allons étudier la compatibilité de deux nouveaux bains avec le nouveau procédé de gravure : l'acide chlorhydrique et l'acide de Caro.

Le premier est déjà présent sur la séquence de procédé, présenté sur la figure 4.4. Il est composé de plusieurs étapes, la première dure 40 secondes et est composée d'un mélange de  $NH_3$ ,  $H_2O_2$  et  $H_2O$  (dont la concentration est 1 : 2 : 80) suivi d'un bain d'acide chlorhydrique et d'eau de 30 secondes (dont la concentration est 1 : 100). Le second est un bain utilisé dans le retrait des résines implantées, qui s'il fonctionne permettrait de fusionner les étapes de retrait de la résine et de nettoyage humide ( $HCl$ ). C'est un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène (dont la concentration est 4 : 1) que nous avons appliqué durant une minute.

Les résultats obtenus, consignés dans le tableau 4.4, montrent cependant l'impossibilité de ces chimies à graver le nitrure modifié.

Bain utilisé	Chimie utilisée	consommation du nitrure de silicium modifié (Å)
Acide chlorhydrique	H	2
CARO	H	-7

TABLE 4.4 – Résultats obtenus pour les bains de CARO et HCl

### Conclusion

Grâce aux résultats obtenus dans cette étude préliminaire, nous avons fait le choix d'utiliser une implantation d'ions dans une chambre de gravure ICP afin de limiter les temps de procédé. Afin de pouvoir contrôler facilement la profondeur implantée, nous utiliserons des ions légers *H* et *He*

WET	Sélectivité nitrure	Sélectivité oxyde	Remarque
Acide chlorhydrique	-	-	Ne grave pas le nitrure modifié
CARO	-	-	Ne grave pas le nitrure modifié
<i>HF</i> 1%	~ 20	2	Chimie retenue pour notre étude
<i>HF</i> 0.1%	> 20	4	Dépendant du délai gravure-retrait sélectif

TABLE 4.5 – Résumé des possibilités de WET

Le tableau 4.5 récapitule les résultats des essais pour l'étape de retrait. Dans la suite de ce chapitre, nous nous contenterons du bain de *HF*1%.

#### 4.2.3 Impact des paramètres plasma sur la gravure

Les caractéristiques principales des implantations sont la dose et l'énergie des ions. Dans notre chambre de gravure ICP, il nous est possible de modifier ces deux paramètres en faisant varier la tension de bias appliquée, la puissance source appliquée ou le temps d'exposition. Les conditions des plasma utilisées sont  $P = 10\text{mTorr} / t = 60\text{s} / H\ 48\text{sccm}$  ou  $He\ 250\text{sccm} / V_{bias} = 250\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ .

Nous avons répété différents bains d'acide fluorhydrique puis nous avons reporté sur les figures 4.7 et 4.8 le moment où l'on se retrouve dans la zone III de la figure 4.5. Cela correspond au retrait de la couche modifiée.

La figure 4.7 présente l'épaisseur de nitrure de silicium retirée après un bain d'acide fluorhydrique suffisant pour retirer la couche modifiée en fonction de la tension de bias appliquée. Pour une modification par un plasma d'hélium ou d'hydrogène, l'épaisseur de nitrure retirée est linéairement proportionnelle à la tension de bias. Les résultats indiquent que plus la tension de bias est élevée plus les ions acquièrent une grande énergie dans la gaine du plasma et plus ils pourront pénétrer en profondeur dans le matériau.

La figure 4.8 présente les résultats obtenus en faisant varier la puissance source. On peut voir la même variation linéaire de l'épaisseur de nitrure de silicium consommée en fonction du paramètre appliqué. Dans ce cas, nous avons modifié la dose implantée car la puissance source a augmenté le taux d'ionisation.

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

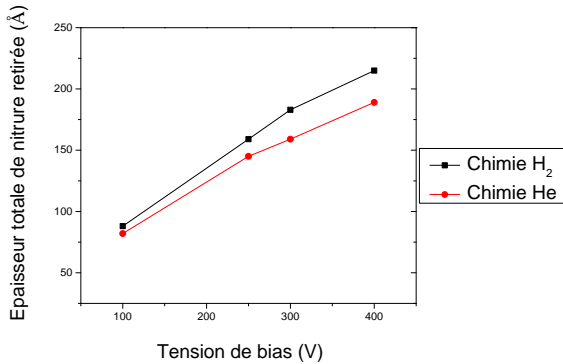


FIGURE 4.7 – Nitrure consommé en fonction de la tension de bias ( $10\text{mTorr}/60\text{s}/H/He/V_{bias}/P_{source} = 500\text{W}$ ). Le temps du bain a été fixé à 180 secondes.

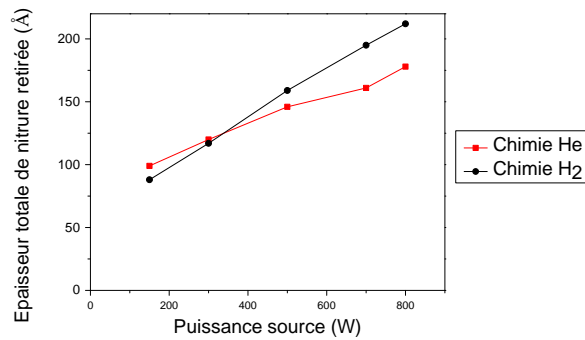


FIGURE 4.8 – Nitrure consommé en fonction de la puissance source. ( $10\text{mTorr}/60\text{s}/H/He/V_{bias} = 250\text{V}/P_{source}$ ) Le temps du bain a été fixé à 180 secondes.

En faisant varier la dose ou l'énergie des ions, nous pouvons modifier l'épaisseur de couche de nitrure de silicium retirée.

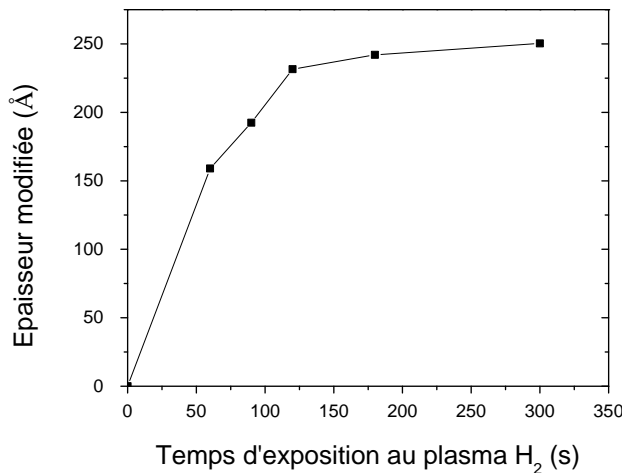


FIGURE 4.9 – Épaisseur de nitrure modifiée en fonction du temps d'implantation dans le cas d'un plasma d'hydrogène seul ( $10\text{mTorr}/H_2\ 48\text{sccm}/V_{bias} = 250\text{V}/P_{source} = 500\text{W}$ ). Temps de bain HF 1% de 180 secondes.

Dans le cas d'un plasma d'hydrogène, le temps d'exposition au plasma est un paramètre permettant de contrôler l'épaisseur de nitrure de silicium consommée par notre procédé. En effet, pour une condition donnée de tension de bias et de puissance source, il est aussi

possible de modifier la dose grâce au temps d'implantation.

La figure 4.9 présente la consommation d'une couche de nitrure de silicium par un bain HF 1%, suffisant pour retirer la couche modifiée, en fonction du temps d'implantation. On distingue deux phases, dans la première phase de 60 à 120 secondes d'exposition, la consommation de nitrure de silicium est linéaire, puis elle stagne pour des temps d'exposition supérieurs à 120 secondes. Il y a donc un phénomène de saturation de la couche modifiée pour une tension de bias et une puissance source données.

Le retrait du nitrure modifié par acide fluorhydrique est d'autant plus efficace que la couche est riche en hydrogène. On ne retire donc pas toute la couche de nitrure de silicium modifiée, mais seulement une couche partielle contenant une certaine dose d'hydrogène comme nous l'avons schématisé sur la figure 4.10.

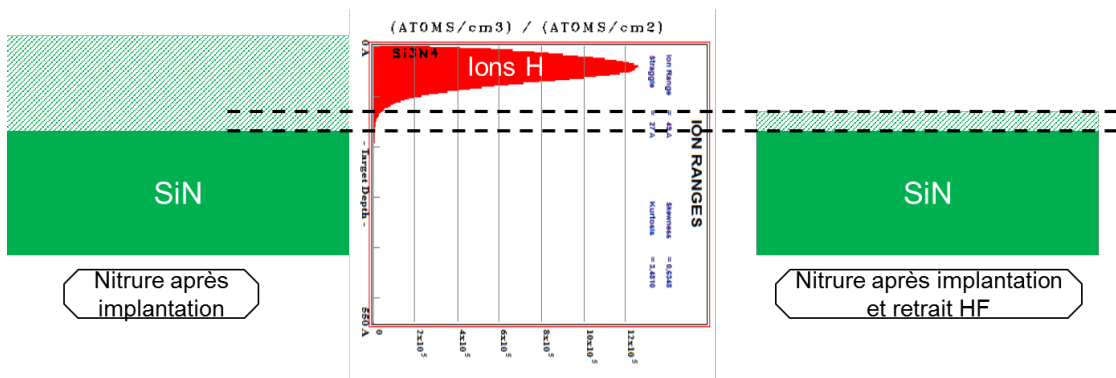


FIGURE 4.10 – Illustration du retrait partiel de la couche modifiée par un acide fluorhydrique HF

Nous n'observons pas le même effet en utilisant un plasma d'hélium car il y a une consommation du nitrure de silicium par pulvérisation, les valeurs de la consommation de la couche en fonction du bias sont indiquées dans le tableau 4.6

Tension de bias appliqué (V)	0	100	250	400
Consommation du nitrure par pulvérisation (Å)	0	20	36	52

TABLE 4.6 – Bombardement observé pour un plasma d'hélium en fonction des différentes conditions de bias

Pour la gravure des espaceurs, il est nécessaire de trouver un compromis entre la gravure latérale et la gravure verticale du nitrure de silicium. La figure 4.11 présente l'évolution temporelle de la consommation par un acide fluorhydrique d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par des plasmas d'hydrogène en fonction de la tension de bias appliquée. Les procédés de gravure actuellement utilisés à ST-Microelectronics doivent graver l'équivalent de 120Å de nitrure. Cette épaisseur est représentée par la partie grisée sur la figure 4.11. On peut voir que cette gravure peut être obtenue de deux façons. Le première est d'utiliser une tension de bias faible et de prolonger le temps de HF. Cela permettrait de limiter les dégats induits



## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

dans la couche de silicium, mais augmenterait la consommation latérale et du masque dur. La seconde est d'utiliser une tension de bias plus importante et d'utiliser un temps de HF moins long. Cela induirait une modification plus importante du matériau et exposerait le silicium à davantage de dommages mais permettrait de limiter la consommation latérale de l'espaceur.

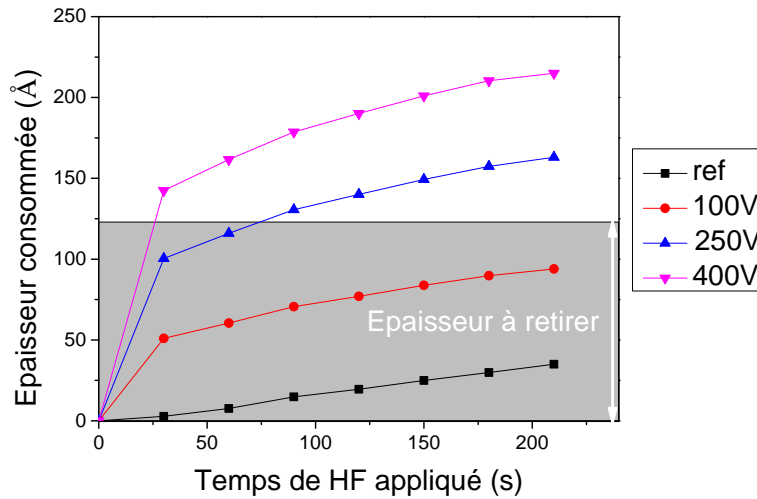


FIGURE 4.11 – Épaisseur de nitrure consommée en fonction du temps de HF dans le cas d'un plasma d'hydrogène seul ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / H\ 48\text{sccm} / V_{bias} / P_{source} = 500\text{W}$ ) pour différentes tensions de bias.

Pour limiter la perte de la dimension critique de l'espaceur lors de l'étape du retrait sélectif, nous effectuerons donc un retrait partiel de la couche modifiée en utilisant un temps de 60 secondes de bain HF1%. Pour ces temps de HF, la relation entre la tension de bias et l'épaisseur de nitrure consommée est linéaire.

Ainsi pour un plasma d'hydrogène la profondeur gravée après un bain HF1% de 60s suivra la loi suivante :

$$l_{grav} = 0.34V_{bias} + 28.5 \quad (4.1)$$

Et pour l'hélium :

$$l_{grav} = 0.31V_{bias} + 29.4 \quad (4.2)$$

Où  $l_{grav}$  est l'épaisseur consommée et  $V_{bias}$  est la tension appliquée. Il est à noter que cette

### 4.3. Caractérisation approfondie de la modification du nitrure de silicium par un plasma à base d'hydrogène

loi n'est effective que pour  $V = [100; 400]$

#### 4.2.4 Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible de modifier la profondeur d'implantation en faisant varier la tension de bias, la puissance source appliquée et le temps d'exposition au plasma pour des plasmas d'hydrogène et d'hélium; elle augmente linéairement avec ces deux paramètres. Cela permet d'augmenter l'énergie des ions et la dose d'ions implantés dans le film de nitrure.

Pour bien comprendre les mécanismes de modification du matériau et l'augmentation des vitesses de gravure au  $HF$  1% observée sur la figure 4.5, il est nécessaire de caractériser les matériaux après implantation.

### 4.3 Caractérisation approfondie de la modification du nitrure de silicium par un plasma à base d'hydrogène

Nous allons étudier les mécanismes de la modification du nitrure de silicium par un plasma d'hydrogène seul. Les échantillons étudiés sont composés d'une couche de nitrure déposé par une méthode de LPCVD à  $750^{\circ}C$  sur du silicium

#### 4.3.1 Analyses par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

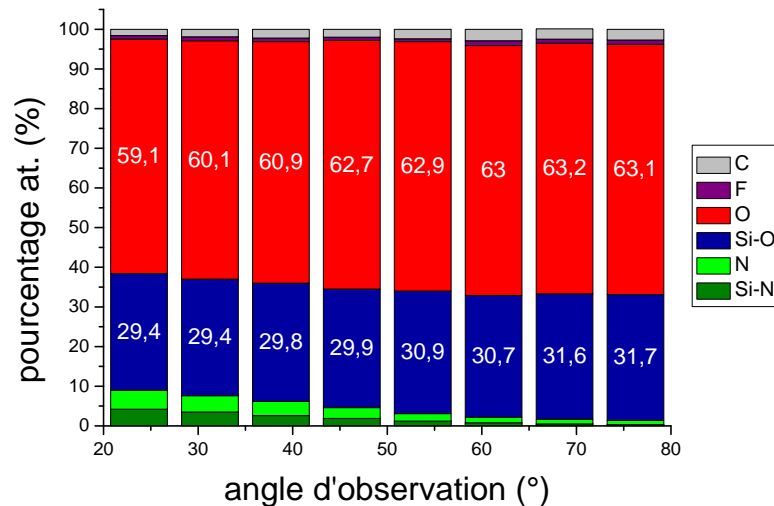


FIGURE 4.12 – Analyse XPS angulaire du nitrure de silicium déposé par LPCVD implanté avec un plasma  $H_2$ . ( $10mTorr/60s/H_2$  48sccm /  $V_{bias} = 250V/P_{source} = 500W$ )

La composition de la surface est obtenue grâce à la méthode de déconvolution des pics du

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

spectre XPS montré au chapitre II.

Les résultats obtenus en fonction de l'angle d'observation pour une plaque ayant subi une modification par un plasma à base d'hydrogène ( $10mTorr / 60s / H_2 48sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ ) sont présentés sur la figure 4.12. Le pourcentage de nitrure de silicium pour un angle de  $76.25^\circ$  est de 1.4% et 9% pour un angle de  $23.75^\circ$ . Cela indique qu'il y a une couche homogène d'oxyde à la surface de l'échantillon. Le carbone présent à hauteur de  $\sim 3\%$  provient de la contamination de l'échantillon.

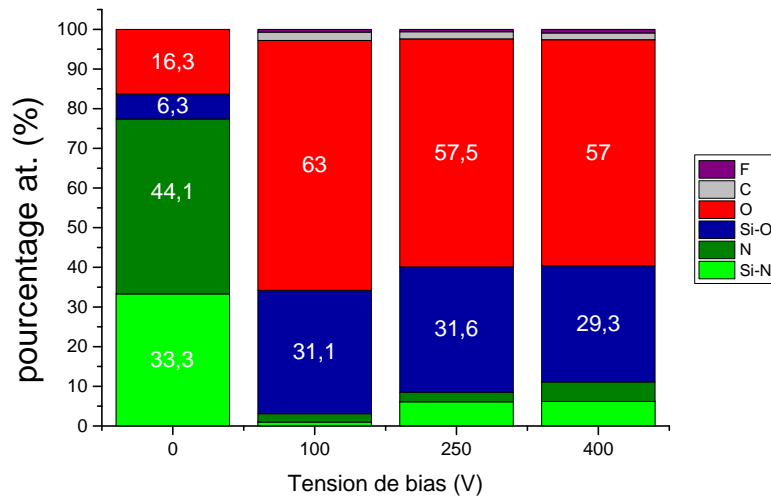


FIGURE 4.13 – Analyse XPS d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma  $H_2$  en fonction de la tension de bias. Condition d'implantation  $10mTorr / 60s / H_2 48sccm / V_{bias} / P_{source} = 500W$ . Angle d'observation  $38.75^\circ$

En s'intéressant aux analyses après implantation en fonction du bias sur la figure 4.13, on peut voir que le nitrure de silicium modifié par un plasma d'hydrogène est bien plus oxydé que la plaque témoin. Avant implantation, l'oxyde représente moins de 25% de la composition de surface, après implantation il représente plus de 80%. La composition relative de la surface en oxyde est inversement proportionnelle à la tension de bias appliquée : pour une tension appliquée de 100V, l'oxyde représente 94.1% de la composition tandis qu'il en représente 86.3% pour une tension de 400V.

Cette tendance est contraire à celle obtenue sur la profondeur modifiée, sur la figure 4.7, donc l'oxydation seule de l'échantillon ne pourrait pas expliquer l'augmentation des vitesses de gravure.

Les mêmes tendances peuvent être observées pour la puissance source, et le temps d'exposition.

L'implantation ayant lieu sous vide, nous pensons que l'oxydation a lieu lors de la remise à

### 4.3. Caractérisation approfondie de la modification du nitrure de silicium par un plasma à base d'hydrogène

l'air. Il n'y a pas assez d'oxygène pour pouvoir oxyder le nitrure. Une hypothèse pour expliquer la forte oxydation des échantillons serait la dégradation du matériau. Quant à la tendance inversement proportionnelle au bias, elle pourrait s'expliquer par le nombre de liaisons  $Si - H$  inertes chimiquement [9] présent dans le film modifié. Pour cela nous allons mesurer le taux d'hydrogène dans les matériaux modifiés grâce à des analyses SIMS et connaître leurs liaisons grâce aux analyses FTIR.

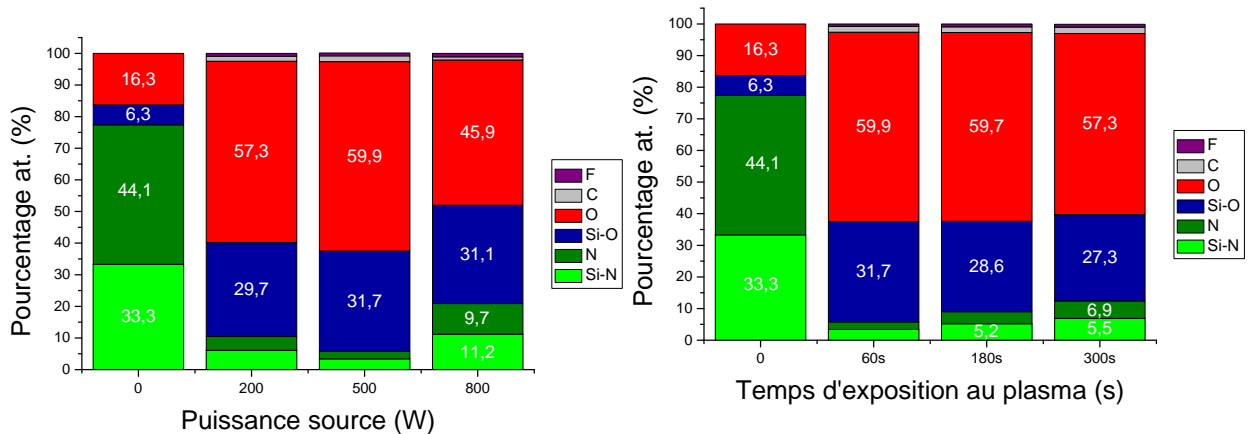


FIGURE 4.14 – Analyse XPS d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma  $H_2$  en fonction de la puissance source ( $10\text{mTorr}/60\text{s}/H_2\ 48\text{sccm}/V_{bias} = 250\text{V}/P_{source}$ ). Angle d'observation  $38.75^\circ$

FIGURE 4.15 – Analyse XPS d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma  $H_2$  en fonction du temps d'exposition ( $10\text{mTorr}/t/H_2\ 48\text{sccm}/V_{bias} = 250\text{V}/P_{source} = 500\text{W}$ ). Angle d'observation  $38.75^\circ$

#### 4.3.2 Analyse par spectrométrie SIMS

Nous utiliserons des analyses SIMS sur nos échantillons modifiés afin de voir la distribution des espèces en fonction de la profondeur et d'estimer la dose d'hydrogène présent dans le film. Les profils des différentes espèces seront tracés en fonction du temps de bombardement car le matériau n'étant pas homogène, il n'est pas possible de remonter simplement à l'épaisseur retirée.

Sur la figure 4.16, nous avons représenté le profil des  $Si - N$ ,  $H$  et  $O$  pour un échantillon de nitrure de référence. En suivant le signal de l'espèce  $O$ , on peut distinguer le nitrure de silicium du substrat de silicium séparé par un oxyde à l'interface. Les signaux de  $Si - N$  et  $H$  semblent rester constants dans le film de nitrure de silicium et chutent pour atteindre une intensité quasiment nulle dans le substrat de silicium.

Les résultats obtenus sur le nitrure de silicium modifié par un plasma hydrogène ( $10\text{mTorr}/60\text{s}/H_2\ 48\text{sccm}/V_{bias} = 250\text{V}/P_{source} = 500\text{W}$ ) sont présentés sur la figure 4.17. Comme pour le nitrure de silicium non modifié, le signal de l'oxygène nous permet de distinguer le

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

nitrure de silicium du substrat. Si on s'intéresse aux profils des espèces  $Si - N$  et  $H$  on peut voir trois phases bien distinctes visibles sur la figure 4.17. La première phase est celle du nitrure de silicium modifié où les signaux de l'hydrogène et du  $Si - N$  ne sont pas nuls et évoluent de façon différente. Le signal de  $Si - N$  est croissant tout au long de cette phase, il y a donc moins de liaisons  $Si - N$  en surface. La seconde phase est celle du nitrure de silicium non modifié où les deux signaux  $SiN$  et  $H$  évoluent de la même façon. La dernière phase est le substrat de silicium durant laquelle les signaux de  $SiN$  et  $H$  chutent.

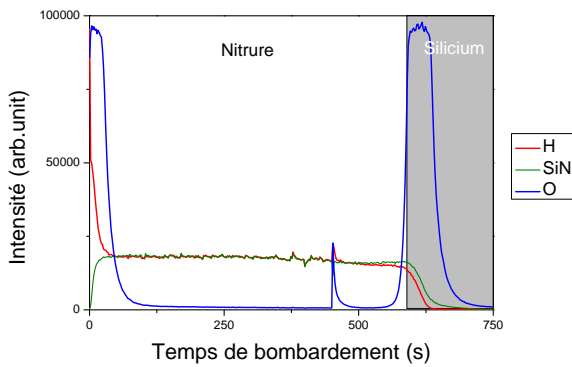


FIGURE 4.16 – Analyse SIMS obtenus d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD

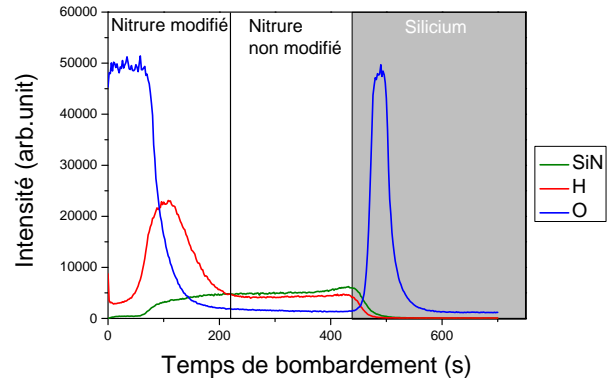


FIGURE 4.17 – Analyse SIMS obtenus d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD modifiée par un plasma  $H_2$  avec les conditions  $10mTorr / 60s / H_2 48sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ .

Pour estimer la dose d'hydrogène dans le film, nous allons estimer l'aire sous la courbe. Pour cela, nous allons intégrer le signal par la méthode des trapèzes, l'équation utilisée sera :

$$A_i = \frac{\int_0^{t_i} I_{H_i}(t) dt}{I_{Si_0}} \sim \frac{1}{I_{Si_0}} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{I_{i_{k+1}} + I_{i_k}}{2} (t_{k+1} - t_k) \quad (4.3)$$

où  $I_{H_i}(t)$  est l'intensité de l'espèce obtenue en fonction du temps,  $I_{Si_0}$  est le signal moyen du silicium dans le substrat,  $t_i$  est le temps nécessaire pour bombarder la couche de nitrure,  $n$  est le nombre de points mesurés et  $I_{i_k}$  est l'intensité au point  $k$ .

Le rapport des aires obtenu en fonction de la tension de bias appliquée est présenté sur la figure 4.18, on passe d'un rapport d'aire sous la courbe de 1.15 lorsque l'on applique une tension de bias de  $100V$  à un rapport de 2.8 pour une tension appliquée de  $400V$ . Cela montre bien que l'augmentation de la dose d'hydrogène dans la couche de nitrure modifié est proportionnelle à l'augmentation des vitesses de gravures 4.7.

### 4.3. Caractérisation approfondie de la modification du nitrure de silicium par un plasma à base d'hydrogène

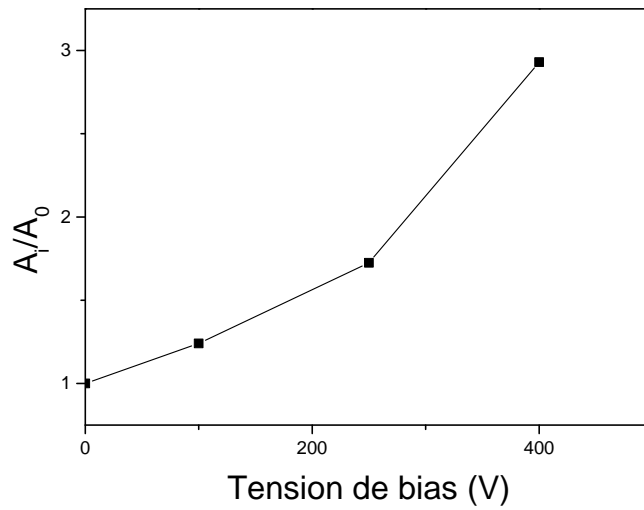


FIGURE 4.18 – Dose relative d'hydrogène estimée par SIMS d'une plaque de nitrure de silicium déposé par LPCVD par un plasma  $H_2$  ( $10mTorr/60s/H_2 48sccm / V_{bias}/P_{source} = 500W$ ) en fonction de la tension de bias

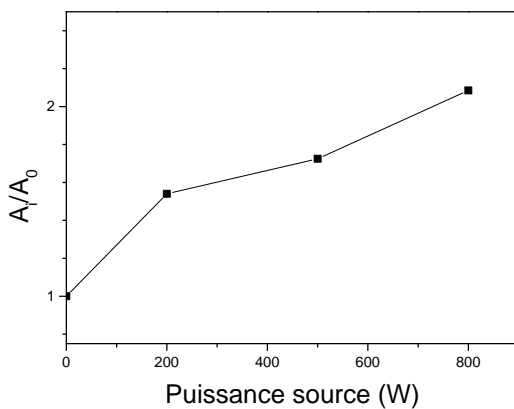


FIGURE 4.19 – Dose relative d'hydrogène estimée par SIMS d'une plaque de nitrure de silicium déposé par LPCVD par un plasma  $H_2$  ( $10mTorr/ 60s/ H_2 48sccm / V_{bias} = 250V/ P_{source}$ ) en fonction de la puissance source

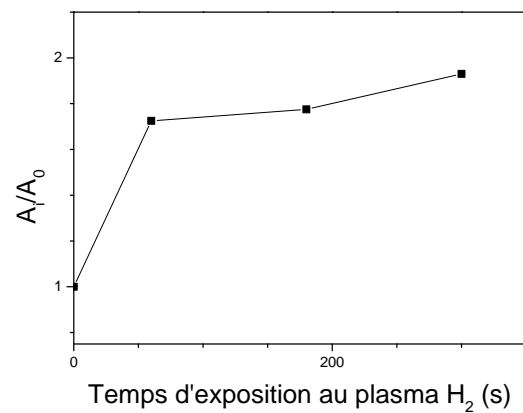


FIGURE 4.20 – Dose relative d'hydrogène estimée par SIMS d'une plaque de nitrure de silicium déposé par LPCVD par un plasma  $H_2$  ( $10mTorr/ t/ H_2 48sccm / V_{bias} = 250V/ P_{source} = 500W$ ) en fonction du temps d'exposition

Pour les autres paramètres permettant de modifier la profondeur d'implantation (puissance source et temps d'exposition), le rapport des aires augmente de la même façon que les vitesses de gravure.

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

Dans tous les cas les films de nitrure de silicium observés une fois implantés sont donc plus hydrogénés que les nitrures témoins et le nombre de liaisons  $Si - N$  semble diminuer.

### 4.3.3 Analyses infrarouges

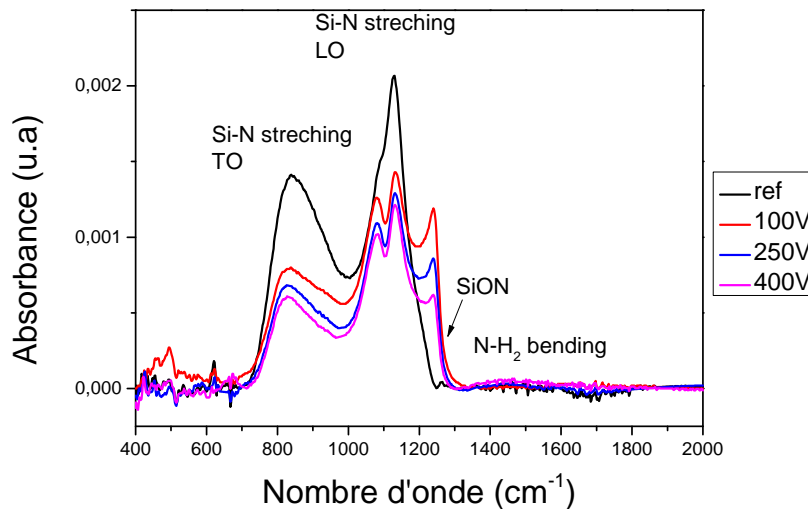


FIGURE 4.21 – Analyse FTIR en transmission entre  $400cm^{-1}$  et  $2000cm^{-1}$  sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma  $H_2(10mTorr/60s/H_2\ 48sccm/V_{bias}/P_{source} = 500W)$  en fonction de la tension de bias appliquée

Pour confirmer les résultats vus au SIMS, nous allons utiliser la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'identifier et de quantifier les liaisons chimiques présentes dans le film de nitrure de silicium. Pour les nombres d'ondes entre  $600cm^{-1}$  et  $1800cm^{-1}$  nous effectuerons les analyses grâce à un FTIR en transmission et pour les nombres d'ondes  $1800cm^{-1}$  et  $4500cm^{-1}$ , elles seront effectuées par MIR(multiple internal reflexion).

La figure 4.21 compare les spectres FTIR d'un échantillon de nitrure témoin(courbe en noire) et ceux de nitrure de silicium modifié par hydrogène en fonction de la tension de bias appliquée. L'épaule sur les courbes, observée à  $\sim 1100cm^{-1}$ , est due à l'oxyde interstitiel. Plus on applique une tension de bias forte, moins l'intensité des pics à  $850cm^{-1}$  et  $1100cm^{-1}$  est élevée, ces deux pics sont caractéristiques des liaisons  $Si - N$  [6]. Le pic à  $1250cm^{-1}$  caractéristique d'un oxyde nitruré type  $SiNO$  [14] est inversement proportionnel au bias, cela confirme les observations faites par XPS. L'absence de pics à  $1450cm^{-1}$  montre que les liaisons créées ne sont pas des liaisons  $N - H_2$ .

Les spectres entre  $1800cm^{-1}$  et  $4500cm^{-1}$  obtenus par MIR sont présentés sur la figure 4.22. Les pics entre  $2800cm^{-1}$  et  $3000cm^{-1}$  seraient dûs à l'eau et les pics entre  $2350cm^{-1}$  et  $2500cm^{-1}$  au  $CO_2$  présent dans l'atmosphère [7]. On peut voir une augmentation proportion-

### 4.3. Caractérisation approfondie de la modification du nitrure de silicium par un plasma à base d'hydrogène

nelle à la tension de bias appliquée des pics à  $2200\text{cm}^{-1}$  et  $3300\text{cm}^{-1}$  qui sont respectivement attribués aux liaisons  $\text{Si}-\text{H}$  et  $\text{N}-\text{H}$ . Plus il y a de liaisons  $\text{Si}-\text{H}$  et  $\text{N}-\text{H}$ , plus la vitesse de gravure observée figure 4.7 est grande.

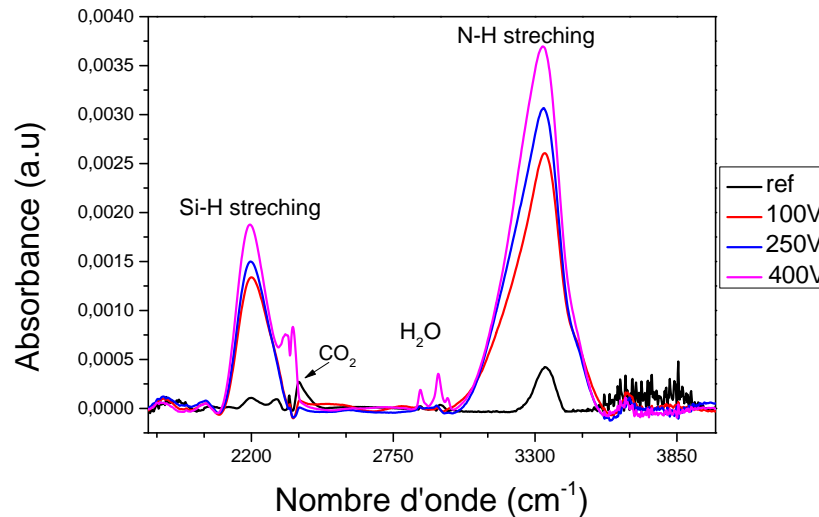


FIGURE 4.22 – Analyse FTIR par MIR entre  $1800\text{cm}^{-1}$  et  $4500\text{cm}^{-1}$  sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma  $\text{H}_2$  ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / \text{H}_2 48\text{sccm} / V_{\text{bias}} / P_{\text{source}} = 500\text{W}$ ) en fonction de la tension de bias appliquée

Les observations en fonction de la puissance source appliquée sont montrées sur la figure 4.23, la tendance en fonction de la puissance source est la même que pour le bias.

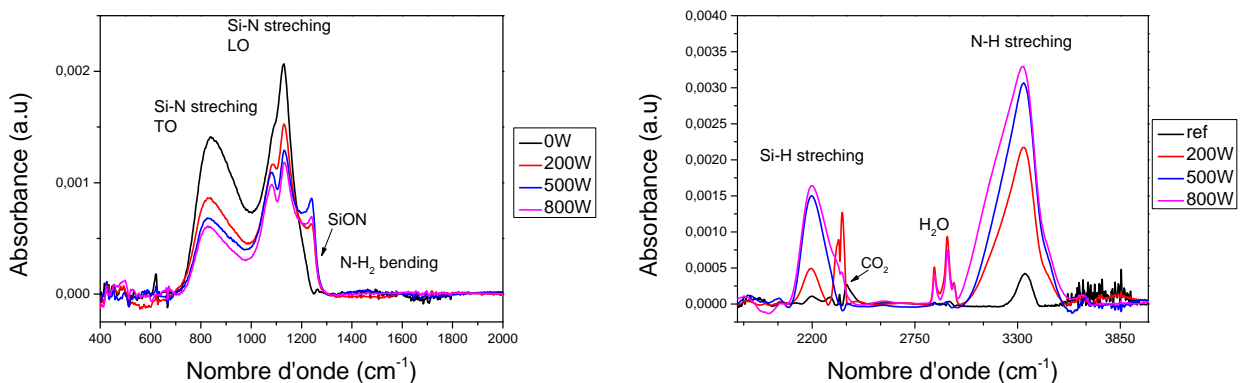


FIGURE 4.23 – Analyse FTIR sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma  $\text{H}_2$  ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / \text{H}_2 48\text{sccm} / V_{\text{bias}} = 250\text{V} / P_{\text{source}}$ ) en fonction de la source

Les analyses infrarouges en fonction du temps d'exposition au plasma sont montrées sur la figure 4.24. Elles confirment ce qui a été observée en modifiant la puissance source appliquée : on observe une diminution du nombre de liaisons  $\text{Si}-\text{N}$  et une augmentation du nombre de



## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

liaisons  $Si-H$  et  $N-H$ .

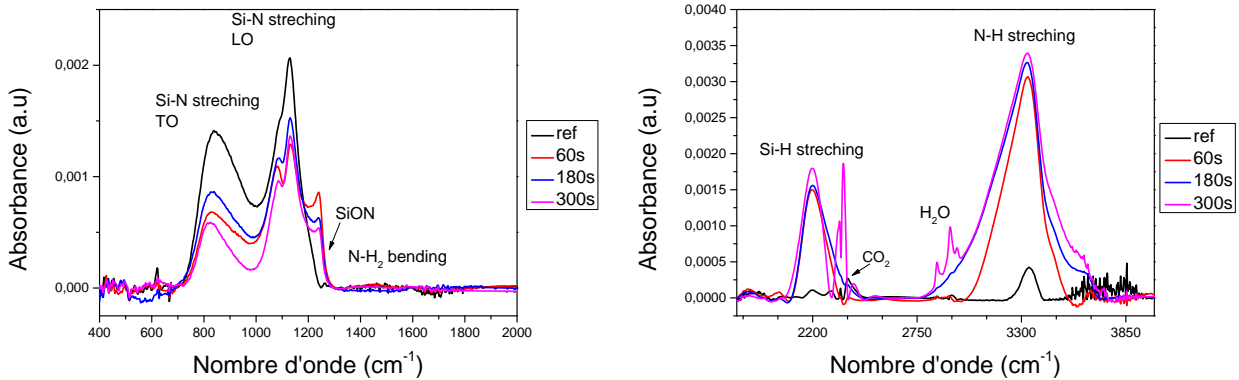


FIGURE 4.24 – Analyse FTIR sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma  $H_2$  ( $10\text{mTorr} / t / H_2 48\text{sccm} / V_{bias} = 250\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ) en fonction du temps d'exposition

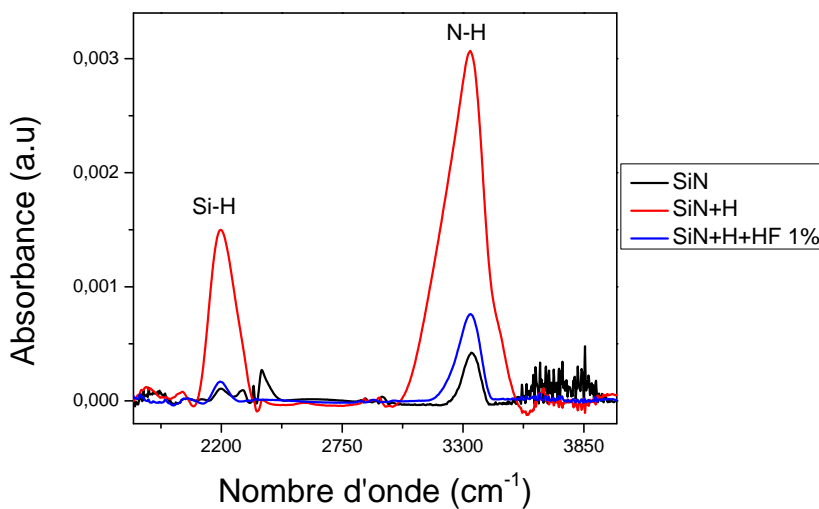


FIGURE 4.25 – Analyse FTIR par MIR entre  $1800\text{cm}^{-1}$  et  $4500\text{cm}^{-1}$  sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma  $H_2$  ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / H_2 48\text{sccm} / V_{bias} = 250\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ) avant et après un bain  $HF$ .

Nous avons aussi voulu simuler l'effet du retrait sélectif, fait par  $HF1\%$ . Pour cela nous avons comparé les MIR d'un échantillon témoin de nitrure de silicium, d'un échantillon de nitrure de silicium modifié par un plasma ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / H_2 48\text{sccm} / V_{bias} = 250\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ) et d'un échantillon modifié dans les mêmes conditions ayant subi un bain  $HF1\%$  de 5 minutes. Le temps de ce bain est supérieur à celui estimé pour retirer la couche modifiée en totalité sur la figure 4.5. Les résultats sont présentés sur la figure 4.25. Les pics  $Si-H$  et  $N-H$  ont fortement augmenté après la modification par un plasma  $H_2$  dans les conditions standard.

### 4.3. Caractérisation approfondie de la modification du nitrure de silicium par un plasma à base d'hydrogène

Après le retrait humide, ces pics ont tendance à diminuer mais ils ne retrouvent pas la valeur de l'échantillon du témoin.

Contrairement à ce que l'on observait sur les vitesses de gravure 4.5, le matériau obtenu est différent de l'initial, nous n'avons donc pas retiré toute la couche modifiée. Cela confirme qu'il existe une certaine dose d'hydrogène au dessous de laquelle il n'est plus possible de voir la différence entre nitrure modifié et non modifié par la mesure des vitesses de gravure à l'acide *HF* 1%

#### 4.3.4 Modèle proposé pour la modification du nitrure de silicium à base d'un plasma d'hydrogène

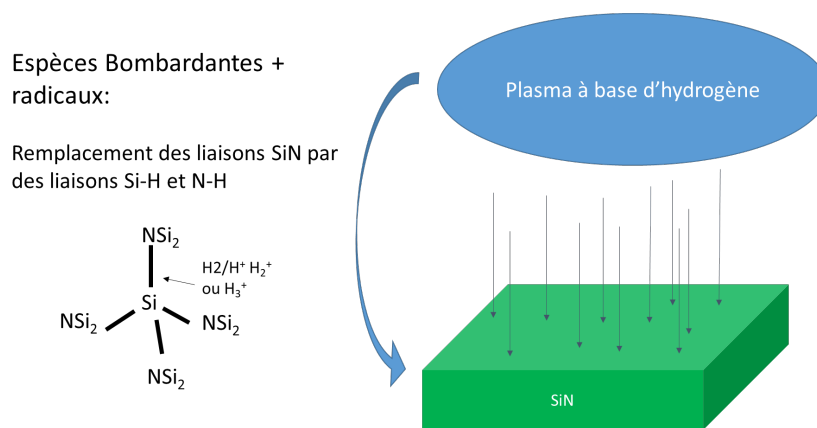


FIGURE 4.26 – Ce schéma présente le modèle conçu pour l'implantation de l'hydrogène dans le film de nitrure de silicium

A partir des résultats obtenus nous proposons un modèle simple pour les mécanismes de modification du film de nitrure de silicium, il est présenté sur la figure 4.26. Comme il n'y a pas de pulvérisation physique du film par le plasma d'hydrogène simple, il n'y a pas de rétroaction du nitrure de silicium sur le plasma. Notre plasma est donc composé d'ion  $H^+$   $H_2^+$  et  $H_3^+$  [16] qui brisent les liaisons  $Si - N$  de notre film de nitrure, expliquant la diminution vue aux analyses FTIR en transmission, et créent des défauts dans le film [5], ce qui augmente le nombre de liaisons  $Si - H$  et  $N - H$ . L'oxydation de la plaque a lieu lors de la remise à l'air de la plaque. La quantité de liaison  $Si - H$  étant proportionnelle à la tension de bias, la puissance source ou au temps d'exposition, et ces liaisons étant inertes à l'oxydation, cela expliquerait pourquoi l'oxydation serait inversement proportionnelle au paramètre appliqué.

#### 4.3.5 Mécanisme de gravure du nitrure de silicium par acide *HF*

Dans cette partie nous allons tenter d'expliquer pourquoi le film de nitrure modifié, ayant beaucoup plus de liaisons  $Si - H$  et  $N - H$ , est plus sensible à un bain *HF*1%

Les principes de la gravure du nitrure par bain de *HF* ont déjà été décrits par Martin Knotter [8].

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

La gravure d'un nitrure se fait couche par couche grâce à deux réactions. La première est le retrait du groupe de surface  $NH_2$  par une espèce fluorée. Cette réaction est beaucoup plus lente que la substitution nucléophile et est donc l'étape limitante de la réaction. La seconde est la substitution nucléophile de type  $SN_2$  qui permet de faire réagir les atomes de silicium en brisant les liaisons  $Si - N$  des groupes  $NSi_2$ . Cette réaction ne peut s'effectuer sur les groupes de surface  $NH_2$  si le silicium est lié par trois liaisons  $N - Si$  au solide comme il est montré sur la figure 4.27.

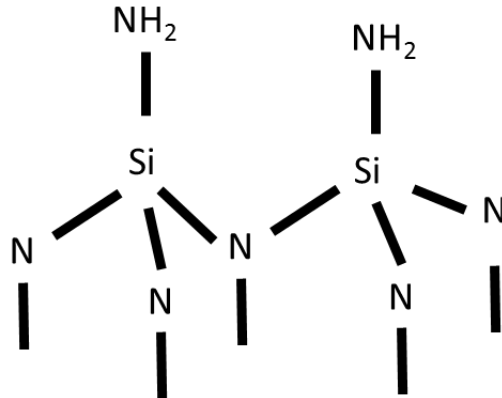


FIGURE 4.27 – Surface réactive dans une gravure du nitrure par  $HF$  liquide dans le cas d'un nitrure d'une plaque témoin

Le rôle de l'implantation est de changer la composition de la couche réactive en surface afin qu'elle contienne plus d'hydrogène. Pour cela, les atomes d'hydrogènes incorporés joueront le rôle de défaut dans le solide, en brisant les liaisons  $Si - N$ , ils changeront les groupements  $Si(NSi_2)_4$  par des groupements  $Si(NSi_2)_3(H)$ . Ces derniers en arrivant à la surface ne retiennent l'atome de silicium au solide que par deux liaisons  $Si - N$ . Dans ce cas la substitution nucléophile peut avoir lieu, et donc l'étape limitante de la gravure est supprimée. La vitesse de gravure du nitrure de silicium est donc déterminée par le nombre de liaisons  $Si - H$  présentes dans le film de nitrure de silicium.

En conclusion les vitesses de gravure observées sont beaucoup plus rapides grâce à l'implantation car elle change la composition de la couche réactive de la surface et supprime l'étape limitante de la gravure du nitrure par  $HF$ .

Nous avons donc expliqué pourquoi les vitesses de gravure du nitrure de silicium sont améliorées par le plasma  $H_2$ , il est à présent nécessaire de connaître le mécanisme pour la chimie à base d'hélium.

### 4.4 Caractérisation approfondie de la chimie à base d'hélium

Cette étude se concentrera sur la caractérisation de la modification du nitrure par un plasma d'hélium seul. Comme pour l'étude sur les modifications par un plasma d'hydrogène les

#### 4.4. Caractérisation approfondie de la chimie à base d'hélium

plaques utilisées pour créer le modèle sont des plaques de nitrure déposé par LPCVD à 750°C sur silicium.

##### 4.4.1 Analyses XPS

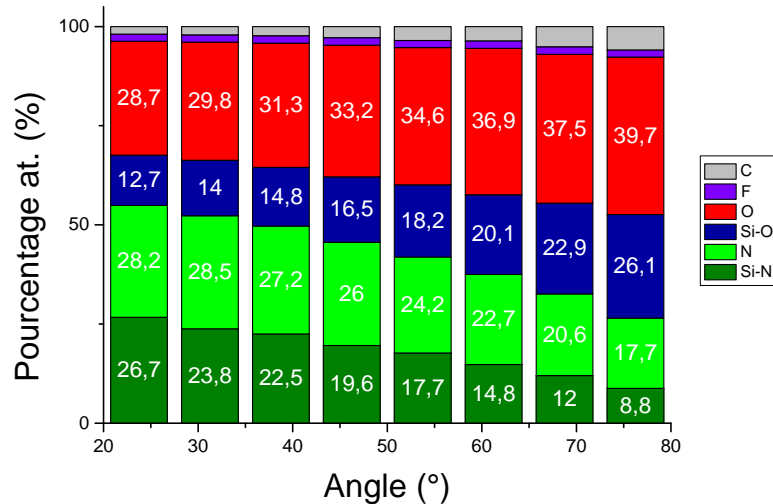


FIGURE 4.28 – Analyse XPS angulaire du nitrure de silicium déposé par LPCVD implanté avec un plasma  $He(10mTorr/60s/He250sccm/V_{bias} = 250V/P_{source} = 500W)$

Des analyses XPS sont menées afin de déterminer la composition atomique de la surface des plaques de nitrure modifié. Tout d'abord nous allons nous intéresser aux résultats obtenus en fonction de l'angle d'observation 4.28 pour une condition d'implantation standard ( $10mTorr/60s/He = 250sccm/V_{bias} = 250V/P_{source} = 500W$ ). Pour un angle d'observation de 23.75°, il y a ~ 41.4% d'oxyde de silicium et ~ 54.9% de nitrure de silicium; tandis que pour un angle de 76.25° les valeurs obtenues sont respectivement 65.8% et 26.5%. La composition de la surface n'est pas homogène en fonction de l'angle, et présente un empilement de couches similaire à celui vu pour l'hydrogène.

Comme pour l'hydrogène, l'hypothèse la plus vraisemblable serait que le nitrure aurait tendance à s'oxyder lors de la remise à l'air car la gravure a lieu sous vide et notre plasma ne contiendrait pas d'oxygène. L'épaisseur de la couche implantée étant moins importante, l'oxydation serait aussi moins importante.

Pour obtenir la composition de la surface du nitrure, des analyses XPS sont menées en fonction des différentes conditions de bias ou de puissance source à un angle d'observation fixe. La figure 4.29 montre les compositions de la surface en fonction de la tension de bias appliquée ( $10mTorr/60s/He = 250sccm/P_{source} = 500W$ ). L'oxyde est bien plus présent une fois la plaque modifiée, il passe de ~ 22.6% à des valeurs supérieures à 37%. Cela peut s'expliquer par une dégradation du matériau, cependant la concentration d'oxygène à la surface des plaques

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

n'est pas proportionnelle à la tension de bias. Pour une tension appliquée de 100V il y a 67.6% d'oxyde tandis que pour une tension appliquée de 400V il y en a 37.5%.

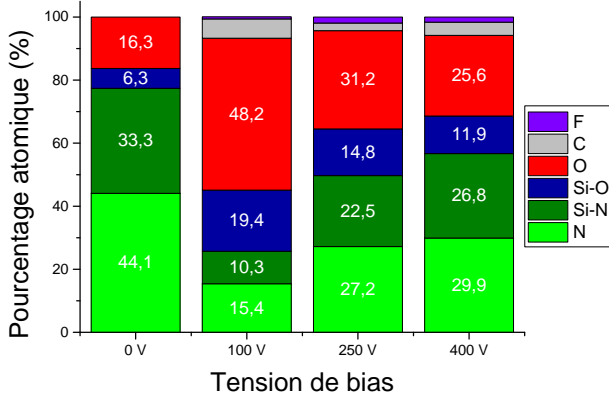


FIGURE 4.29 – Analyse XPS d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma  $He$  (10mTorr/ 60s/  $He250sccm/V_{bias}/ P_{source} = 500W$ ) en fonction de la tension de bias. Angle d'observation  $38.75^\circ$

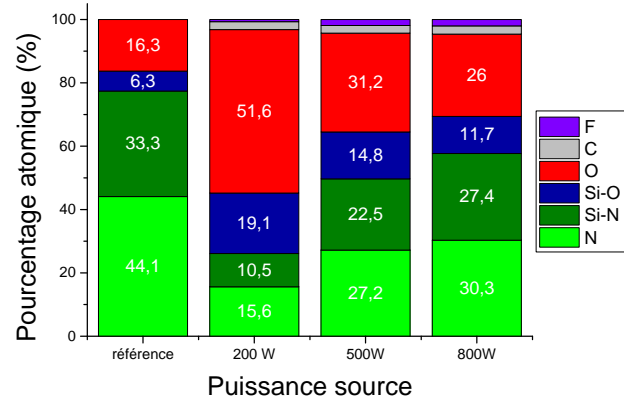


FIGURE 4.30 – Analyse XPS d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma  $He$ (10mTorr/ 60s/  $He250sccm/V_{bias} = 250V/ P_{source}$ ) en fonction de la puissance source. Angle d'observation  $38.75^\circ$

La création d'un oxyde en surface dont l'épaisseur semble inversement proportionnelle à la tension de bias appliquée ne peut pas expliquer l'augmentation des vitesses de gravure observée dans l'étude préliminaire.

Comme pour le cas de l'hydrogène, nous pensons que cela peut être dû à une plus grande quantité de liaisons  $Si - H$  empêchant une partie de l'oxydation dans le film. L'hypothèse la plus probable pour la provenance de l'hydrogène est qu'il viendrait de la couche pulvérisée par le bombardement ionique. Afin de le montrer et de proposer un modèle de modification, nous ferons des analyses SIMS et FTIR dans la prochaine partie.

### 4.4.2 Analyse par spectrométrie SIMS

Grâce à la spectrométrie de masse à ionisation secondaire nous allons pouvoir suivre le profil de la présence des espèces  $SiN$  et  $H$  en profondeur. Ainsi comme le montre la figure 4.32, sur le film non modifié les deux espèces suivent la même tendance avec une stabilisation avant de chuter en arrivant dans le silicium. La quantité d' $H$  et de  $SiN$  est donc constante dans notre film. Pour le film modifié, les fragments  $SiN$  ont tendance à augmenter avec le temps et donc avec la profondeur, quant à l'hydrogène, il forme une gaussienne avant de se stabiliser. La quantité de  $SiN$  est inversement proportionnelle à la quantité d' $H$  dans notre film.

L'estimation de la dose dans le film de nitrure de silicium après traitement par un plasma

#### 4.4. Caractérisation approfondie de la chimie à base d'hélium

d' hélium se fera en calculant l'aire sous la courbe. Il y a une pulvérisation physique du film de nitrure, il est donc nécessaire de prendre en compte les épaisseurs de film. La figure 4.33 montre les deux épaisseurs caractéristiques :  $L_0$  est l'épaisseur de nitrure avant l'exposition au plasma, et  $L_i$  est l'épaisseur du film de nitrure après avoir exposé le nitrure au plasma,  $A_i$  est l'aire sous la courbe pour un échantillon exposé au plasma et  $A_0$  est l'aire estimée d'un film de nitrure d'épaisseur  $L_0$ .

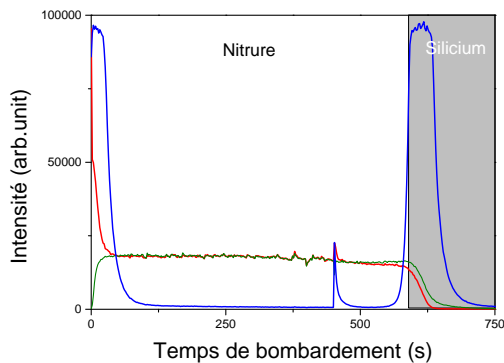


FIGURE 4.31 – Analyse SIMS obtenus d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD

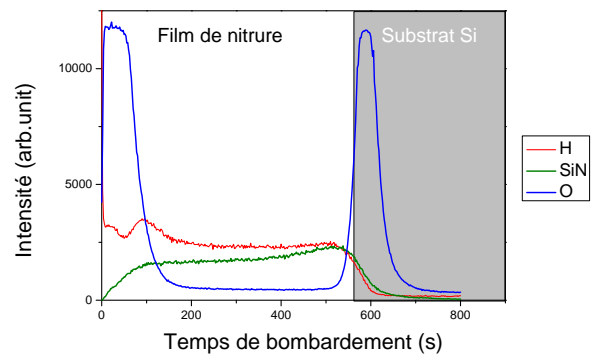


FIGURE 4.32 – Analyse SIMS obtenus d'une plaque de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma He avec les conditions  $10mTorr / 60s / He250sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ .

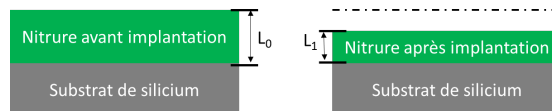


FIGURE 4.33 – Illustration du rapport des aires de H et des épaisseurs de nitrure. ( $10mTorr / 60s / He250sccm / V_{bias} / P_{source} = 500W$ )

Le rapport des aires  $\frac{A_i}{A_0}$  et le rapport des épaisseurs  $\frac{L_i}{L_0}$  sur la figure 4.34 montrent que quelle que soit la tension de bias appliquée, les rapports des aires ainsi que celui des épaisseurs diminuent. Il est logique que ces deux rapports diminuent car il y a une partie de la couche de nitrure de silicium bombardée et donc moins d'hydrogène, cependant ces deux rapports n'évoluent pas de la même façon. Le rapport des longueurs diminue plus rapidement que celui des aires, pour une tension de bias appliquée de 100V le rapport des longueurs est de 0.97 et celui des aires de 0.95, tandis que pour une tension de 400V les rapports sont de 0.70 et 0.90.

La dose totale dans un film de nitrure modifié d'une épaisseur  $l_i$  est supérieure à celle d'un film non modifié de même épaisseur. Le matériau obtenu est donc un nitrure enrichi en

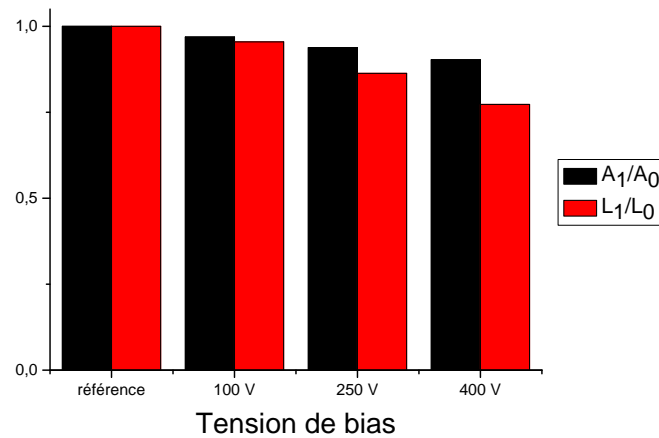


FIGURE 4.34 – Rapport des aires de  $H$  et des épaisseurs de nitrure. ( $10\text{ Torr}/60\text{ s}/He250\text{ sccm}/V_{\text{bias}}/P_{\text{source}} = 500\text{ W}$ )

hydrogène.

#### 4.4.3 Analyses infrarouges

Dans la partie précédente nous avons vu que les nitrures modifiés étaient enrichis en hydrogène, et il semblerait y avoir une diminution des liaisons  $Si - N$ . Pour confirmer ces mécanismes nous allons utiliser la spectroscopie infrarouge afin d'identifier les liaisons chimiques présentes dans le film.

Les liaisons  $Si-N$  sont visibles sur le FTIR en transmission 4.35, les pics à  $850\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  représentent les pics d'étirements transverses et longitudinaux des liaisons  $Si - N$ . Le même épaulement que celui vu pour l'hydrogène, dû à l'oxyde interstitiel, est observé pour les spectres obtenus pour des tensions appliquées de  $250\text{ V}$  et  $400\text{ V}$ . La diminution de l'intensité du pic transverse nous permet de conclure que le nitrure modifié contient moins de liaisons  $Si - N$  par unité de longueur, ce qui confirme les résultats observés au SIMS. La présence d'un pic plus prononcé à  $1250\text{ cm}^{-1}$  est dûe à l'oxyde et confirmerait bien les résultats XPS indiquant une oxydation de la surface plus marquée. L'absence de pics  $N - H_2$  situés à  $1550\text{ cm}^{-1}$  nous permet de conclure que les liaisons créées dans le matériau ne sont pas de cette nature.

Les analyses MIR, sur la figure 4.36, montrent des augmentations au niveau des pics qui sont situés à  $2200\text{ cm}^{-1}$  et à  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ , ces pics peuvent être attribués aux liaisons  $Si - H$  et aux liaisons  $N - H$ . On peut voir que ces pics sont proportionnels au paramètre d'implantation (bias 4.36). Il est à noter que les pics entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  seraient dûs à l'eau et les pics entre  $2350\text{ cm}^{-1}$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$  au  $CO_2$  présent dans l'atmosphère. Les analyses FTIR en transmission et MIR figure 4.37 ont aussi été menées en fonction de la puissance source et présentent la même tendance.

#### 4.4. Caractérisation approfondie de la chimie à base d'hélium

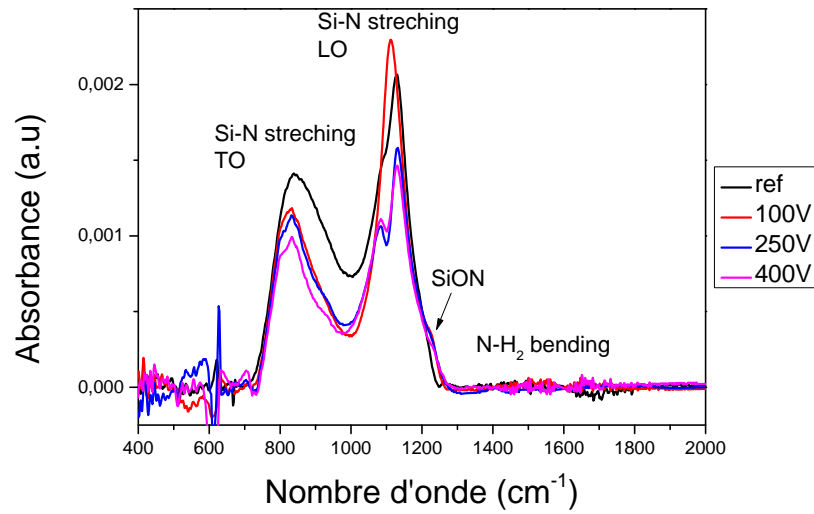


FIGURE 4.35 – Analyse FTIR en transmission entre  $400\text{cm}^{-1}$  et  $2000\text{cm}^{-1}$  sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma  $\text{He}(10\text{mTorr}/60\text{s}/\text{He}250\text{sccm}/V_{\text{bias}}/P_{\text{source}} = 500\text{W})$  en fonction de la tension de bias appliquée

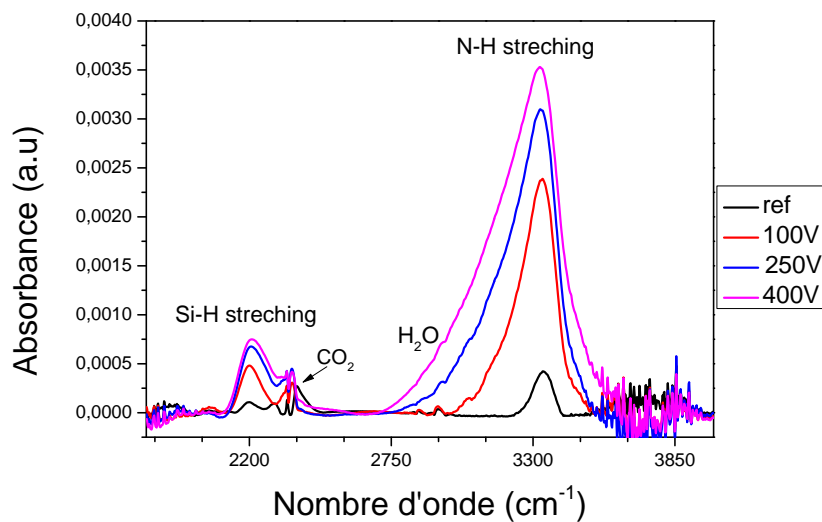


FIGURE 4.36 – Analyse FTIR par MIR entre  $1800\text{cm}^{-1}$  et  $4500\text{cm}^{-1}$  sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma  $\text{He}(10\text{mTorr}/60\text{s}/\text{He}250\text{sccm}/V_{\text{bias}}/P_{\text{source}} = 500\text{W})$  en fonction de la tension de bias appliquée

Nous pouvons déduire de ces analyses qu'il y a une augmentation de l'hydrogène dans le film de nitrure. La génération de défauts par l'hydrogène dans un nitrure LPCVD augmente fortement le nombre de liaisons  $N - H$  visible par analyse FTIR [15]. De plus le bombarde-



## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

ment ionique induit par un plasma d'hélium a tendance à rendre plus mobile les atomes d'hydrogènes ayant pour effet les faire migrer des atomes d'azote vers ceux de silicium.

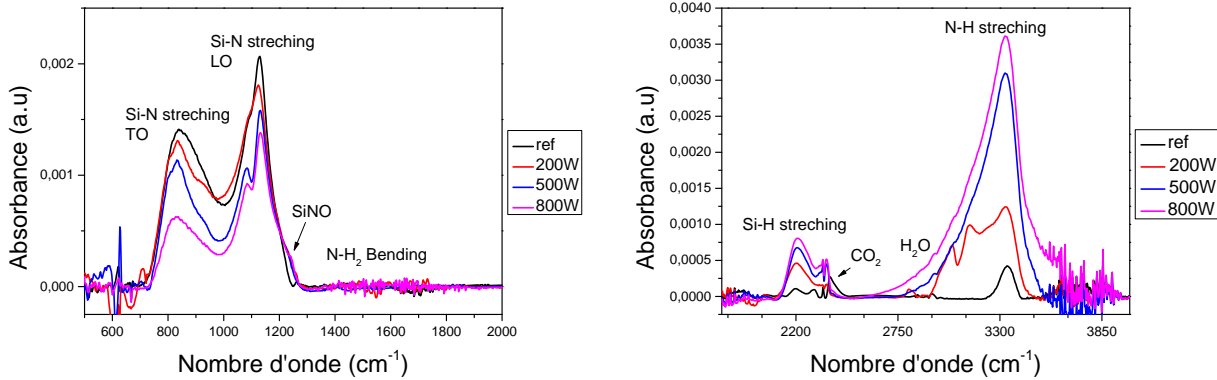


FIGURE 4.37 – Analyse FTIR sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma  $He(10mTorr/60s/He250sccm/V_{bias} = 250V/P_{source})$  en fonction de la source

Ce résultat est logique, dans un nitrure LPCVD, les défauts les plus probables sont les défauts nommés  $4N-H$  un site de silicium vacant dans lequel 4 atomes  $H$  viennent créer 4 liaisons  $N-H$  ou les défauts  $1Si-H$  [15] un site d'azote vacant remplacé par une liaison  $Si-H$ . Il est donc logique d'avoir une augmentation plus forte des liaisons  $N-H$ .

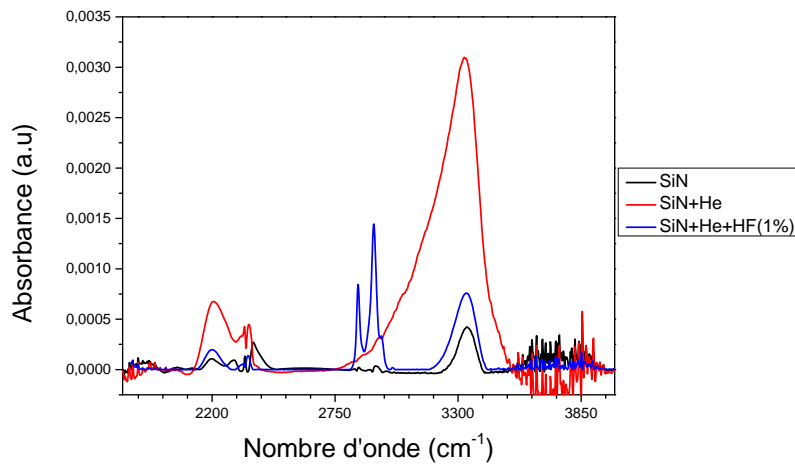


FIGURE 4.38 – Analyse FTIR par MIR entre  $1800cm^{-1}$  et  $4500cm^{-1}$  sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma  $He(10mTorr/60s/He250sccm/V_{bias} = 250V/P_{source} = 500W)$  avant et après un bain  $HF$ .

Nous avons effectué l'étape de retrait sélectif de la gravure. Nous avons donc observé au MIR 4.35 trois échantillons : le premier est un nitrure non modifié, la seconde est un nitrure

#### 4.4. Caractérisation approfondie de la chimie à base d'hélium

modifié par un plasma *He* avec les conditions standards et le troisième est un nitrure ayant subi une modification suivie d'un bain *HF*1% de 5 minutes. Les pics *Si – H* et *N – H* situés respectivement à  $2200\text{cm}^{-1}$  et  $3300\text{cm}^{-1}$  croissent fortement après implantation, une fois le bain *HF*1% effectué, ces pics retombent à une valeur un peu supérieure à leur valeur initiale. Le matériau obtenu après le bain est donc proche du matériau de référence. Le temps d'exposition au *HF*1% est suffisant pour obtenir les mêmes vitesses de gravure sur la figure 4.5, mais la composition des deux matériaux est différente, nous pouvons en conclure que le matériau est plus profondément modifié que ce que nous avons estimé sur la figure 4.7.

##### 4.4.4 Modèle proposé pour la modification à base d'un plasma d'hélium

En 1973, il a été prouvé qu'il était possible de modifier le nitrure de silicium par des ions  $B^+$ ,  $N^+$ ,  $P^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Zn^+$  ou  $Sb^+$  à l'aide d'un implanteur ionique puis de le retirer par un bain *HF*1% [1] [3]. Lors de la découverte des vitesses de gravure anormales après implantation ionique, les chercheurs ont attribué le phénomène aux dommages radiatifs ayant lieu dans la couche de nitrure. Cela peut expliquer des changements d'indice optique, cependant il n'y a pas de modèle pour expliquer l'augmentation de la vitesse de gravure.

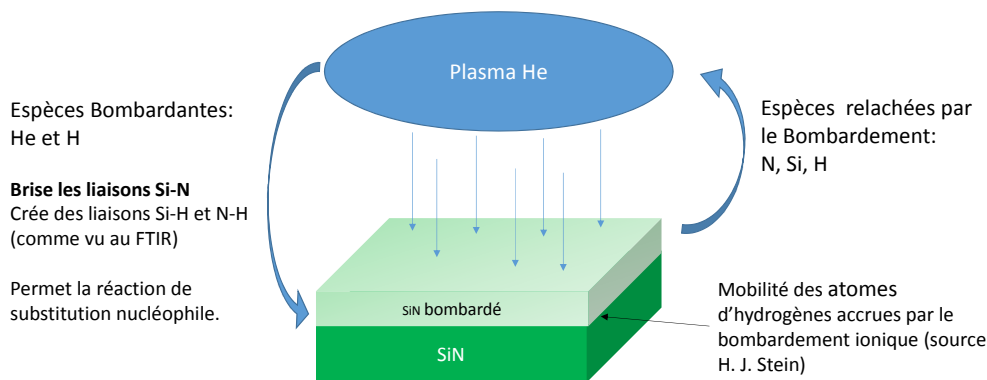


FIGURE 4.39 – Ce schéma présente le modèle conçu pour l'implantation d'hélium

La figure 4.39 présente le modèle de la modification par la chimie *He* : nous pensons que le bombardement ionique de l'hélium a pour effet de retirer une partie de la couche où sont présentes les espèces *Si*, *N* et *H* qui vont venir se mélanger au plasma d'hélium. Il y aura une rétroaction du plasma les renvoyant dans la couche. Les simulations [17] montrent que les ions hydrogènes pénétreront plus loin dans la couche de nitrure que les autres. Une fois revenus dans la couche, ils auront tendance à réagir, surtout en s'attachant aux atomes *N*. Cela explique pourquoi la couche est plus hydrogénée. Il a été prouvé que sous l'action d'un

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

bombardement ionique les atomes  $H$  du nitrure ont tendance à migrer vers les  $Si - H$  [13], cela expliquerait l'augmentation de ces liaisons et donc des vitesses de gravure observées.

Le modèle est donc le suivant, le plasma d'hélium va briser des liaisons  $Si - N$  et pulvériser une partie de la couche de nitrure de silicium libérant l'hydrogène contenue dans cette couche. Celui-ci sera renvoyé dans le nitrure de silicium non pulvérisé et générera des défauts augmentant ainsi le nombre de liaisons  $N - H$ . Le nitrure étant soumis à un bombardement d'ions d'hélium, il va y avoir une migration des atomes d'hydrogènes des liaisons  $N - H$  vers les liaisons  $Si - H$ . C'est l'augmentation de ces liaisons dans le film de nitrure de silicium qui explique l'augmentation des vitesses de gravures par l'acide fluorhydrique.

### 4.5 Mise en place du procédé pour l'utilisation de cette gravure en production

La section précédente était consacrée à la compréhension de la modification et de l'amélioration des vitesses des gravures. Cette nouvelle section sera consacrée à la mise en place de ce nouveau procédé. Nous commencerons par tester nos gravures sur des plaques SOI avec des grilles de  $25nm$  de large, les espaceurs seront faits par le dépôt d'une couche de  $10nm$  de nitrure de silicium déposé par PEALD (plasma enhanced atomic layer deposition) à  $630^\circ$  suivi d'une gravure par ce nouveau procédé.

#### 4.5.1 Résultats morphologiques obtenus par chimie $He$

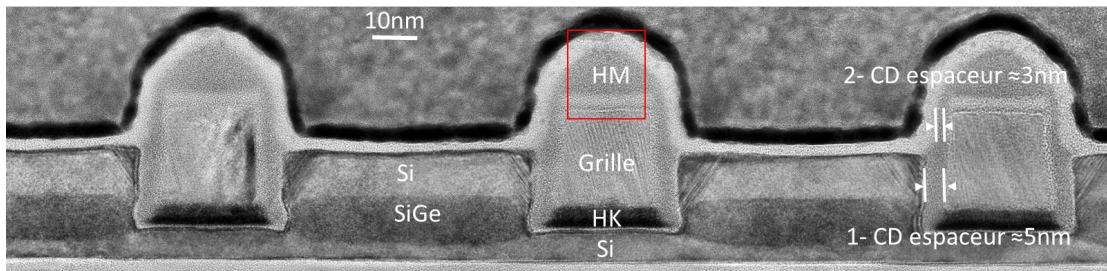


FIGURE 4.40 – Image TEM obtenue après une gravure par la chimie  $He$  avec une surgravure de 60%

Nous avons effectué une gravure des espaceurs avec une surgravure de 60% (16nm de gravure ciblée pour 10 nm de nitrure déposé), volontairement plus agressive que la méthode actuellement utilisée (20% de surgravure). La durée du bain de  $HF1\%$  appliqué était de 60s, la tension de bias appliquée de  $\sim 400V$ , cela correspond à une couche de nitrure de silicium de  $\sim 50\text{\AA}$  retirée par bombardement et  $\sim 110\text{\AA}$  implantée.

L'image TEM 4.40 obtenue montre plusieurs points intéressants. Nous pouvons observer un bon profil à la base de l'espaceur sans pied, et dont la dimension critique est de  $\sim 50\text{\AA}$ , donc

#### 4.5. Mise en place du procédé pour l'utilisation de cette gravure en production

une consommation latérale de  $50\text{\AA}$ . Grâce à la bonne résolution de l'image TEM obtenue, il est possible de déterminer une consommation de la couche de silicium de  $30\text{\AA}$ . Malgré cela la reprise d'épétaxie a pu avoir lieu pour créer les zones de sources et de drain des transistor. La dimension critique sur le haut des espaceurs  $\sim 30\text{\AA}$  et le masque dur présente un fort facettage, le risque d'une telle attaque est de le retirer totalement et d'obtenir une épétaxie parasite par le haut de la grille ou le flanc des espaceurs.

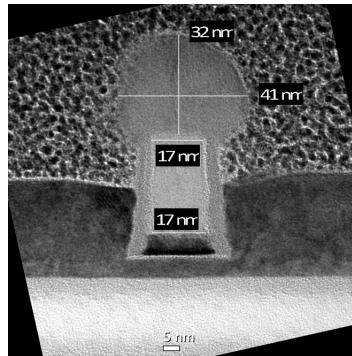


FIGURE 4.41 – Image TEM obtenue après une gravure par la chimie *He* avec une surgravure de 70%

Un autre essai a été mené en effectuant cette fois une surgravure de 70%, le résultats est présenté sur la figure 4.41. Le profil de l'espaceur en nitrure de silicium semble être conforme à la grille sans pied à la base. La dimension critique est de  $\sim 45\text{\AA}$ , soit une consommation latérale de  $55\text{\AA}$ . La résolution de l'image TEM obtenue ne permet pas de déterminer une épaisseur de silicium consommée. Comme nous pouvions nous y attendre en augmentant la surgravure il y a eu une épétaxie parasite par le haut de la grille due au retrait du masque dur fait de nitrure de silicium et d'oxyde.

Lors de nos essais, nous avons pu obtenir les résultats pour une gravure encore plus poussée que la précédente. Les résultats obtenus montrent qu'il y a eu un retrait du masque dur et une épétaxie parasite comme on pouvait s'y attendre. Nous avons synthétisé les résultats obtenus par la chimie *He* dans le tableau 4.7.

Surgravure effectuée (%)	60	70
Pied observé (nm)	Pas de pied observé	Pas de pied observé
Consommation de silicium (nm)	> 2	Non visible
Perte de CD (nm)	$\sim 5$	$\sim 5.5$
Masque dur	$\sim 11\text{ nm}$ restant	Plus de masque dur : épétaxie parasite

TABLE 4.7 – Résultats obtenus après gravure des espaceurs en nitrure par la chimie *He*

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

### Conclusion

Nous avons donc prouvé que le nouveau procédé basé sur un plasma d'hélium peut être utilisé pour la gravure des espaceurs de nitrure de silicium, il empêche la création d'un pied mais ne présente pas un profil droit sur toute sa hauteur comme espéré. De plus, même avec une forte surgravure la reprise d'épitaxie est possible, cependant elle entraîne une forte gravure latérale avec une diminution de la dimension critique de  $50\text{\AA}$ .

### 4.5.2 Résultats morphologiques obtenus par chimie $H_2$

#### Image TEM

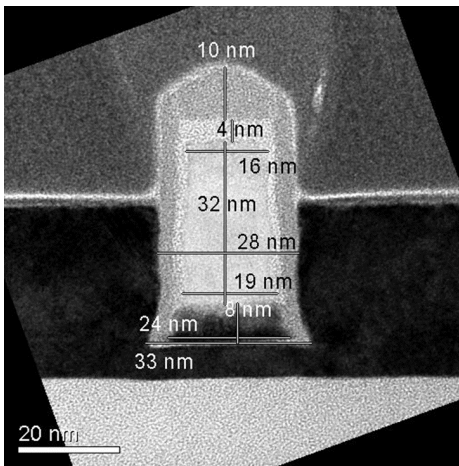


FIGURE 4.42 – Image TEM obtenue après une gravure par la chimie  $H_2$  avec une surgravure de 30%

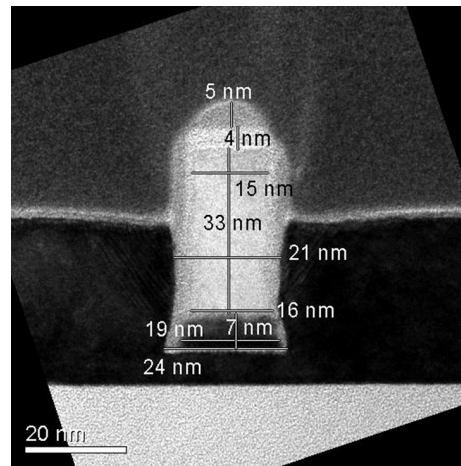


FIGURE 4.43 – Image TEM obtenue après une gravure par la chimie  $H_2$  avec une surgravure de 70%

Comme pour la chimie  $He$ , nous avons fait des tests avec la chimie  $H_2$  sur des plaques patternées  $FDSOI\ 14nm$ , elles ont été réalisées sur un réacteur CCP au CEA car il était le seul disponible. Les surgravures effectuées cette fois-ci sont de 30% et 70%.

L'image TEM sur la figure 4.42 qui présente les résultats obtenus avec une surgravure de 30% est particulièrement intéressante. L'espaceur présente un profil conforme à celui de la grille, la dimension critique est d'environ  $50\text{\AA}$  soit une consommation latérale de  $50\text{\AA}$ . La résolution plus basse de l'image ne permet pas de déterminer une consommation de la couche de silicium. La reprise d'épitaxie a pu avoir lieu et il n'y a pas eu d'épitaxie parasite par le haut de la grille.

La figure 4.43 présente les résultats morphologiques obtenus pour une surgravure de 70%. On voit que la consommation latérale de l'espaceurs est bien supérieure à celle présentée sur la figure 4.42, la dimension critique des espaceurs est très basse  $\sim 25\text{\AA}$ , soit une consommation latérale de  $75\text{\AA}$ . Il n'y a pas eu d'épitaxie parasite par le haut ou le flanc de la grille ce qui signifie

## 4.5. Mise en place du procédé pour l'utilisation de cette gravure en production

que le masque dur est encore en place. Il n'est pas non plus possible de voir la consommation de silicium.

Comme pour la chimie  $He$ , nous avons synthétisé les résultats obtenus par la chimie  $H_2$  dans le tableau 4.8

Surgravure effectuée (%)	30	70
Pied observé (nm)	Pas de pied observé	Pas de pied observé
Consommation de silicium (nm)	Non visible	Non visible
Perte de CD (nm)	~ 4	~ 7
Masque dur	14nm restant	9nm restant

TABLE 4.8 – Résultats obtenus après gravure des espaceurs en nitrure par la chimie  $H_2$

### Conclusion

Le procédé de gravure basé sur une implantation par un plasma d'hydrogène peut aussi être utilisé pour la gravure des espaceurs. Contrairement à ce qui a pu être observé pour le cas d'un plasma d'hélium, lors d'une surgravure de la couche de nitrure de silicium de 70%, on n'observe pas d'épitaxie parasite. La consommation latérale dans le cas d'un plasma  $H_2$  est plus importante que pour l'hélium (7nm vs 5.5nm pour une surgravure de 70%).

### 4.5.3 Défauts induits par la gravure

Comme nous l'avons vu dans la section 4.2.4, pour la gravure des espaceurs, nous avons choisi de partiellement graver la couche de matériau modifié. Les simulations effectuées à l'aide du code SRIM sur un empilement similaire à celui utilisé sur des plaques avec motifs (10nm de nitrure de silicium, 9nm silicium, 21nm d'oxyde de silicium) montrent que les ions  $H$  arrivent à pénétrer la couche de silicium sous le nitrure.

Nous n'avons pas pu mener de tests électriques sur un lot. Ils nous auraient permis de connaître l'impact des défauts présents dans la couche de silicium sur les performances des circuits. Il est donc nécessaire d'étudier les défauts générés par ce nouveau procédé de gravure afin d'estimer leur impact sur les performances électriques des circuits.

### Défauts générés par l'étape d'implantation

Nous commencerons par une analyse chimique par TEM-EDX(Energy Dispersive X-Ray) d'une plaque témoin et d'une plaque de nitrure de silicium modifié par un plasma d'hydrogène avec les conditions suivantes 10mTorr /  $t = 60s$  /  $H_2$  48sccm /  $V_{bias} = 250V$  /  $P_{source} = 500W$  correspondant à une profondeur modifiée de 16nm d'après la figure 4.7. Nous suivrons les éléments suivants : azote N, oxygène O et silicium Si.

Les résultats obtenus pour l'échantillon témoin sont présentés sur la figure 4.44. Il est facile de

#### Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

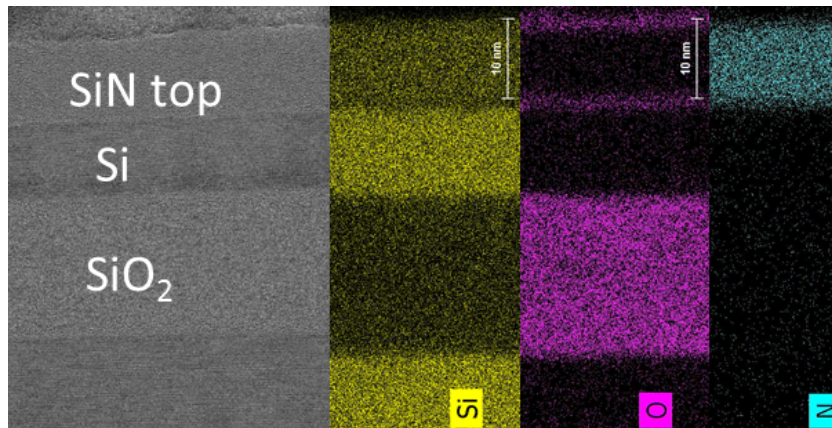


FIGURE 4.44 – Résultats obtenus par analyse TEM-EDX sur un échantillon témoin.

distinguer l'empilement des couches, on voit à la surface une couche d'oxyde de nitrure de silicium d'une épaisseur de  $\sim 2nm$ . A l'interface entre le nitrure de silicium et le silicium on observe une couche d'oxyde de silicium de la même épaisseur, due à l'exposition à l'air du silicium avant le dépôt de nitrure.

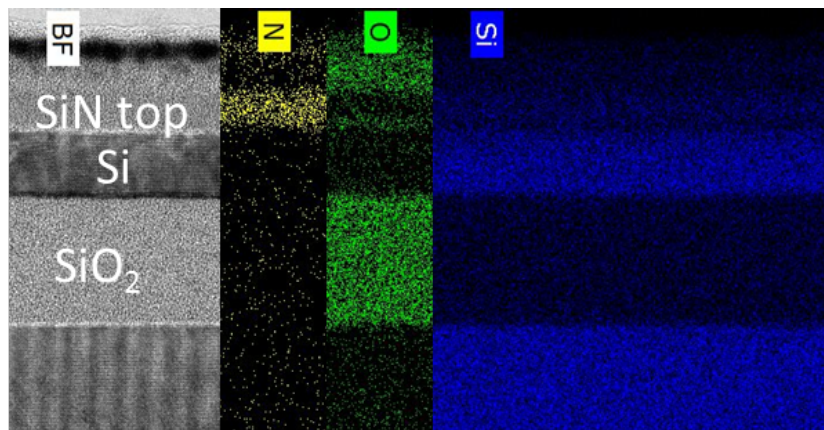


FIGURE 4.45 – Résultats obtenus par analyse TEM-EDX sur un échantillon modifié ( $10mTorr / 60s / H_2 48sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ ).

L'analyse TEM-EDX faite sur l'échantillon ayant été exposé à un plasma d'hydrogène ( $10mTorr / t = 60s / H_2 48sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ ) est montrée sur la figure 4.45. On observe une forte réponse de l'oxyde à la surface de la couche de nitrure de silicium comme cela a été vu lors des mesures XPS figure 4.13 et FTIR en transmission figure 4.21. On peut estimer l'épaisseur de cette couche d'oxyde à  $7nm$ . Il reste cependant une couche de nitrure de silicium non oxydée d'environ  $4nm$  en dessous.

Cela confirme que l'augmentation des vitesses de gravure observée dans l'étude préliminaire figure 4.5 n'est pas due à l'oxydation de la couche de nitrure.

Afin de connaître les défauts générés dans la couche de silicium par le plasma d'hydrogène,

#### 4.5. Mise en place du procédé pour l'utilisation de cette gravure en production

nous devons faire une mesure de la cristallinité de la couche. Cela peut être obtenu en utilisant la transformée de Fourier de l'image TEM.

Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 4.46 pour l'échantillon témoin et sur la figure 4.47 pour l'échantillon ayant subi une exposition à un plasma d'hydrogène ( $10\text{mTorr} / t = 60\text{s} / H_2 48\text{sccm} / V_{bias} = 250\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ). Sur ces deux figures il est possible de voir le motif de diffraction d'un silicium [110] [4]. Sur le motif de diffraction de l'échantillon modifié, on observe l'apparition de nouvelles composantes indiquées en rouge sur la figure 4.47. Cela indique que les défauts induits sont de nature cristalline. Les contributions les plus proches du points central sont celles des plans (-111), (-11-1), (1-11) et (1-1-1), en connaissant la distance interreticulaire de ces plans, il est possible de déterminer la distance interréticulaire caractéristique des défauts qui est de  $\sim 3\text{\AA}$ .

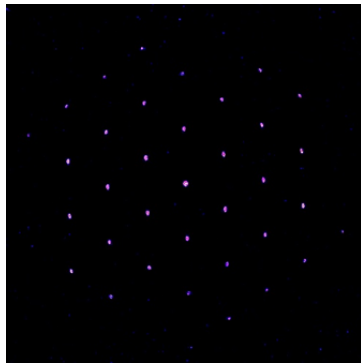


FIGURE 4.46 – Résultats de la cristallinité d'un échantillon témoin.

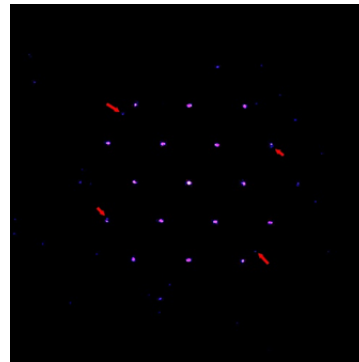


FIGURE 4.47 – Résultats de la cristallinité sur un échantillon modifié ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / H_2 48\text{sccm} / V_{bias} = 250\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ).

Pour connaître la nature de ces défauts, il serait nécessaire de simuler les figures de diffraction obtenues en modifiant la maille cristalline pour obtenir le même motif que celui de la figure 4.47.

#### Impact de la température sur les défauts générés dans le silicium

Dans l'enchaînement des étapes pour la création des espaceurs, il y a plusieurs étapes durant lesquelles la plaque est soumise à de hautes températures. Il est nécessaire de savoir si la température peut jouer un rôle dans la réparation des défauts générés dans le silicium. Pour cela nous étudierons l'impact de l'étape d'épitaxie sur la cristallinité de la couche de silicium sur des échantillons implantés par un plasma d'hydrogène ( $10\text{mTorr} / t = 60\text{s} / H_2 48\text{sccm} / V_{bias} = 250\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ) correspondant à une profondeur modifiée de  $\sim 16\text{nm}$ . Durant l'épitaxie, la plaque subit plusieurs étapes à différentes températures, l'évolution temporelle de la température de la plaque est montrée sur la figure 4.48.

La plaque est chargée à  $555^\circ\text{C}$  et reste à cette température pendant 240 secondes, elle est



#### Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

ensuite montée à  $655^\circ\text{C}$  en 90 secondes et y reste pendant 80 secondes. Puis la plaque est chauffée jusqu'à  $755^\circ\text{C}$  en 80 secondes et se stabilise à cette température pendant 355 secondes. Ensuite la température redescend à  $705^\circ\text{C}$  en 20 secondes puis reste constante pendant 220 secondes. Enfin la température descend une dernière fois à  $655^\circ\text{C}$  pour rester 30 secondes à cette température et elle est déchargée à cette température.

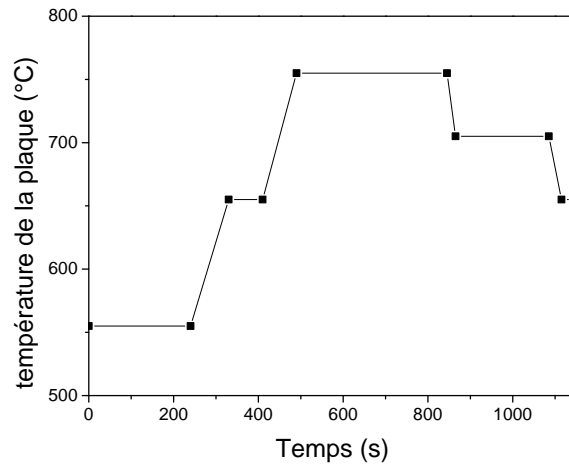


FIGURE 4.48 – Évolution temporelle de la température au cours de l'épitaxie.

Sur la figure 4.49, nous avons représenté le motif de diffraction pour l'échantillon ayant subi une modification par plasma d'hydrogène suivie d'une épitaxie.

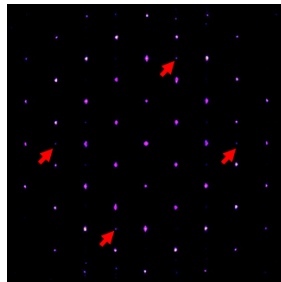


FIGURE 4.49 – Résultats de la cristallinité sur un échantillon modifié ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / H_2 48\text{sccm} / V_{bias} = 250\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ) suivi d'une épitaxie.

En le comparant avec l'échantillon témoin 4.46, il est possible de voir de nouveaux points apparaître au croisement des droites créées par les composantes (00-4)(00-6) d'une part et (-11-5)(1-1-5). Les défauts semblent plus ordonnés que ceux observés avant l'épitaxie sur la figure 4.47. Il semble aussi qu'il y ait moins de défauts dans le cas d'un silicium modifié par plasma puis exposé à de hautes températures que dans le cas d'un silicium ayant été seulement modifié, présenté sur la figure 4.47.

## 4.5. Mise en place du procédé pour l'utilisation de cette gravure en production

Il est donc possible de réduire le nombre de défauts dans la couche de silicium en soumettant la plaque à de fortes températures. Pour la technologie *FDSOI 14nm* en augmentant le budget thermique avant l'épithaxie on s'expose à la création d'effets de démouillage sur la plaque empêchant une croissance épithaxiale dans certaine zone. En l'augmentant après l'épithaxie, cela entrainerait une diffusion des dopants.

Pour la mise en place de ce nouveau procédé de gravure, il est donc nécessaire de trouver un nouveau compromis entre l'augmentation du budget thermique pour limiter la présence de défauts dans la couche de silicium d'une part et la limitation du budget thermique afin de ne pas créer d'effet de démouillage ou de diffuser les dopants d'autre part.

Cependant, il existe plusieurs étapes dans le schéma d'intégration des espaceurs durant lesquelles la plaque est soumise à de forte température durant des temps très brefs tel que le recuit d'activation des dopants qui permettent de réduire le nombre de défauts visibles dans la couche de silicium tout en limitant la diffusion des dopants.

### 4.5.4 Conclusion

Cette nouvelle technique montre qu'il est possible de graver des espaceurs par les chimies simples *H* et *He* dont les meilleurs résultats sont résumés dans le tableau 4.9. L'hydrogène présente les résultats les plus intéressants lorsqu'on applique une surgravure de 30%, mais cela reste à nuancer car les résultats montrés pour l'hélium n'ont pas la même surgravure.

Chimie utilisée (%)	<i>H</i>	<i>He</i>
Surgravure effectuée (%)	30	60
Pied observé (Å)	Pas de pied observé	Pas de pied observé
Consommation de silicium (nm)	Non visible	~ 30Å
Perte de CD (Å)	~ 40	~ 50
Masque dur	14nm restant	9nm restant

TABLE 4.9 – Résultats obtenus après gravure des espaceurs en nitrure par la chimie *H<sub>2</sub>*

Les lots n'ont pas pu être testé électriquement. Les défauts présents dans la couche de silicium devrait augmenter la résistance de cette couche et donc avoir un impact négatif sur les résultats électrique. Mais l'étude sur les défauts générés dans la couche de silicium montre que les différents recuits lors de la fabrication du circuit-intégré permettent de limiter leurs impacts sur la qualité de la couche.

Ces chimies n'étant pas optimisées, nous ne les comparerons pas au procédé actuellement utilisé. Les optimisations de cette chimie doivent pouvoir résoudre deux problèmes majeurs. D'une part, la perte de la dimension critique lors de la gravure de l'espaceur qui entraîne une diminution des résultats électriques dûe à une trop grande capacité parasite et une moins bonne isolation entre la grille et le contact. D'autre part, la faible épaisseur de nitrure de silicium retirée par acide fluorhydrique, en effet il serait intéressant de réduire la tension de

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

bias utilisée pour retirer la même épaisseur de nitrure de silicium.

C'est pour cela que nous avons développé deux autres chimies dérivant de chimies simples. La chimie  $He - CH_4$  doit répondre à la problématique de la perte de la dimension critique, en effet le méthane présent dans la chimie doit permettre de créer un dépôt carboné plus difficile à retirer sur le flanc des espaceurs, les résultats de cette chimie seront comparés au procédé actuellement utilisé.  $He - H_2$  permettrait d'augmenter la dose de nitrure de silicium implantée et donc augmenter la dose retirée par notre procédé.

### 4.6 Optimisation des chimies de gravures

#### 4.6.1 Intérêt de la chimie $He-H_2$

Cette chimie a été développée dans le but de coupler l'action physique de l'hélium et l'action chimique de l'hydrogène afin d'augmenter la dose implantée dans le film de nitrure de silicium. Comme nous l'avons vu sur la figure 4.8, en augmentant la dose nous augmenterons aussi l'épaisseur de nitrure de silicium retirée par le même traitement  $HF$ . Pour retirer la même épaisseur nous utiliserons donc un bias plus faible, et nous espérons donc générer moins de défauts dans la couche de silicium.

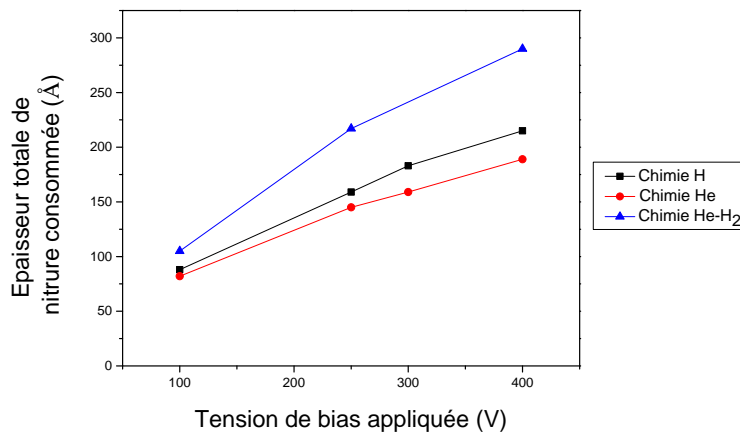


FIGURE 4.50 – Consommation de nitrure en fonction de la tension de bias pour la chimie  $He - H_2$ . (10 Torr / 60s / He250sccm / H<sub>2</sub>48sccm /  $V_{bias}$  /  $P_{source} = 500W$ )

Nous avons souhaité comparer l'épaisseur de nitrure retirée en fonction de la tension de bias appliquée par les chimies  $H$ ,  $He$  et  $He - H_2$  sur la figure 4.50. Les conditions d'implantation sont les suivantes : 10 Torr / 60s / He250sccm / H<sub>2</sub>48sccm /  $V_{bias}$  /  $P_{source} = 500W$  pour  $He - H_2$ , 10 Torr / 60s / He250sccm /  $V_{bias}$  /  $P_{source} = 500W$  pour  $He$  et 10 Torr / 60s / H<sub>2</sub>48sccm /  $V_{bias}$  /  $P_{source} = 500W$  pour  $H$ .

On peut voir que les épaisseurs retirées avec le mélange  $He - H_2$  sont bien plus grandes que pour les deux éléments seuls. Pour une tension de bias appliquée de 250V l'épaisseur retirée est de 159Å pour la chimie  $H_2$ , elle est de 216Å pour notre nouvelle chimie. Ce résultat est intéressant car il nous permet d'améliorer la fenêtre de procédé en augmentant la profondeur modifiée pour une même tension de bias.

#### 4.6.2 Caractérisation de la chimie $He-H_2$

Nous avons voulu caractériser l'état de la composition de la surface après avoir modifié nos échantillons. Pour savoir si la couche en surface est homogène et si l'amélioration des vitesses de gravure pouvait être due à l'oxydation du nitrure, nous avons donc fait des analyses XPS.

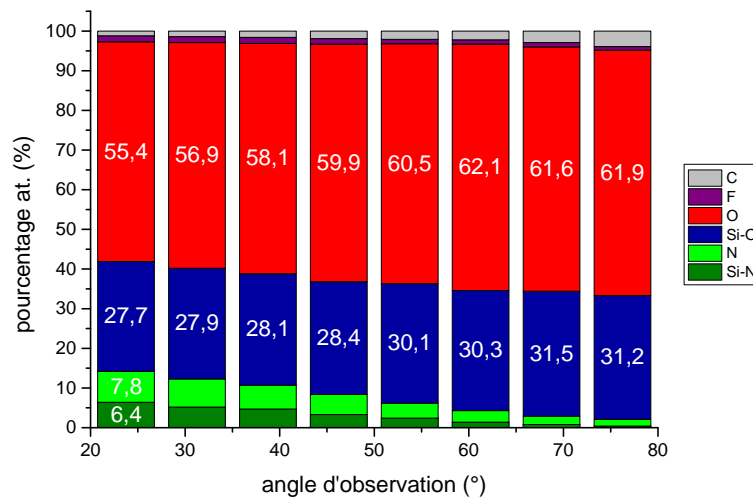


FIGURE 4.51 – Résultats obtenus après avoir exposé les plaques à un plasma d' $He - H_2$  ( $10mTorr / 60s / He250sccm / H_248sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ )

La figure 4.51 montre la composition de la surface en fonction de l'angle d'observation d'une plaque de nitrure modifié ( $10mTorr / 60s / He250sccm / H_2 48sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ ). En balayant l'angle d'observation de 23.75° à 76.25° par rapport à la normale, la composition en nitrure du matériau passe de 14.2% à 2.1%; pour la même variation d'angle la composition du matériau en oxyde passe de 83.1% à 93.1%. L'oxyde est donc principalement en surface comme dans les autres chimies.

En regardant les analyses en fonction de la tension de bias appliquée, figure 4.52, ( $10mTorr / 60s / He250sccm / H_248sccm / P_{source} = 500W$ ), nous pouvons voir que l'oxydation est proche de 90% quelque soit la tension. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le phénomène de modification est beaucoup plus profond que ceux observés pour les chimies simples He et H, due à une dose d'hydrogène implantée plus importante, il y aurait donc une saturation des espèces  $Si - H$  en surface avec un faible bias.

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

Les analyses SIMS ne peuvent pas être menées de la même façon que celles faites pour les chimies He ou H car il y a un phénomène de saturation du détecteur, visible sur la figure 4.54. La dose implantée est donc supérieure à celle observée pour l'hydrogène 4.17. Il n'est pas non plus possible de suivre les isotopes de l'hydrogène car le deutérium offre un signal trop faible, le tritium quant à lui n'est que très peu présent à l'état naturel à cause de sa radioactivité.

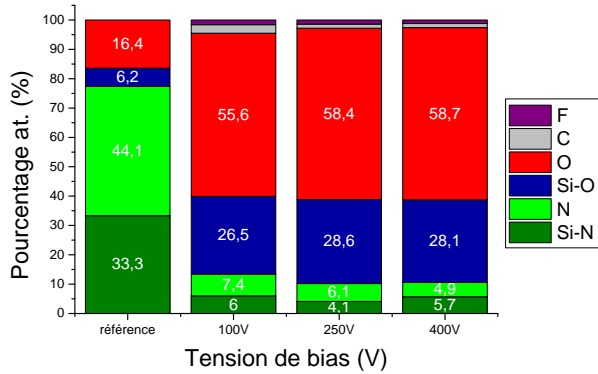


FIGURE 4.52 – Analyse XPS en fonction de la tension de bias. (10mTorr / 60s / He250sccm / H<sub>2</sub>48sccm / V<sub>bias</sub> / P<sub>source</sub> = 500W)

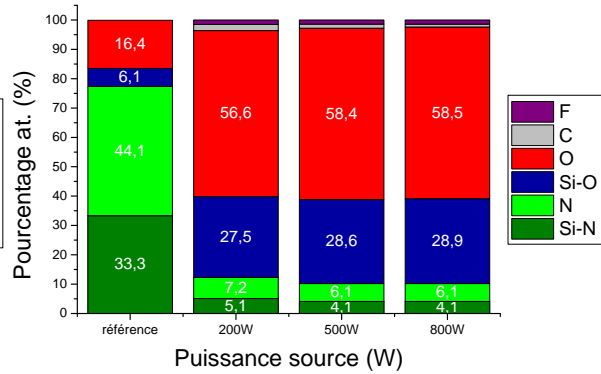


FIGURE 4.53 – Analyse XPS en fonction de la puissance source. (10mTorr / 60s / He250sccm / H<sub>2</sub>48sccm / V<sub>bias</sub> = 250V / P<sub>source</sub>)

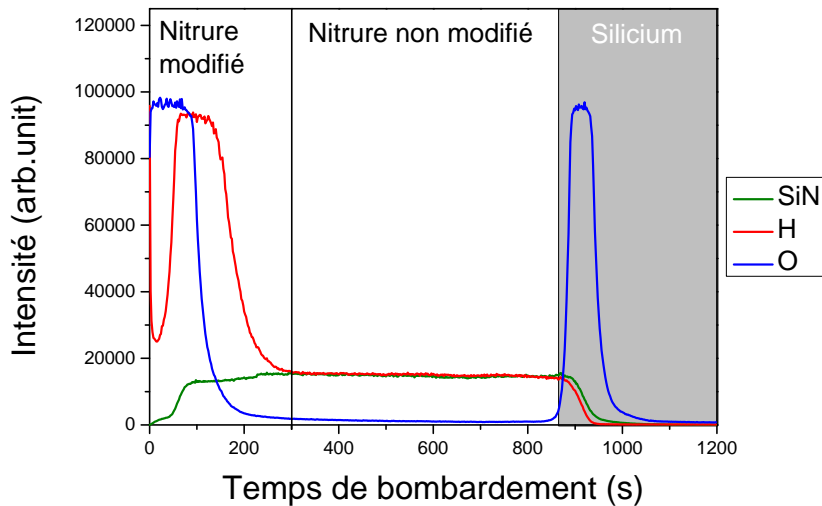


FIGURE 4.54 – Résultats SIMS obtenus après avoir exposé les plaques à la chimie He – H<sub>2</sub> (10mTorr / 60s / He250sccm / H<sub>2</sub>48sccm / V<sub>bias</sub>=250V / P<sub>source</sub> = 500W)

En s'intéressant au profil des espèces, on observe que le signal du Si – N est croissant puis se stabilise, l'hydrogène sature puis chute pour se stabiliser aux mêmes valeurs que celles vues

pour le  $Si - N$ . La première phase correspond au nitrure de silicium modifié et la seconde au nitrure non modifié.

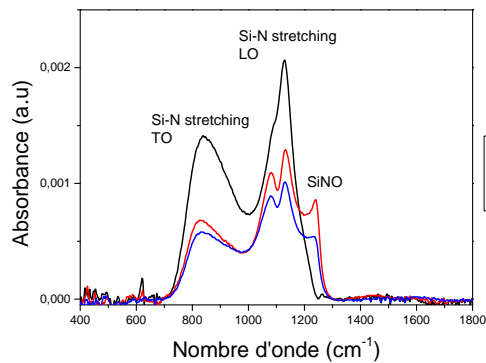


FIGURE 4.55 – Analyse FTIR en transmission d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma  $He - H_2$  en fonction de la chimie utilisée ( $10mTorr / 60s / He250sccm / H_248sccm / V_{bias}=250V / P_{source} = 500W$ ).

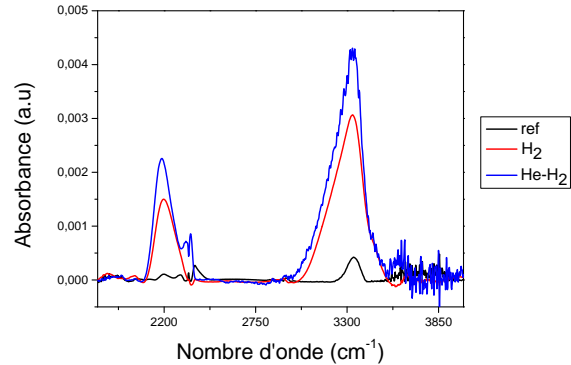


FIGURE 4.56 – Analyse FTIR par MIR d'un nitrure de silicium déposé par LPCVD modifié par un plasma  $He - H_2$  en fonction de la chimie utilisée ( $10mTorr / 60s / He250sccm / H_248sccm / V_{bias}=250V / P_{source} = 500W$ ).

Les analyses FTIR en transmission, présentées figure 4.55, montrent des phénomènes identiques à ceux observés pour la chimie H. Le pic situé à  $1230cm^{-1}$  est moins important pour la chimie  $He - H_2$  que pour la chimie H. cela confirme les analyses XPS présentées sur les figures 4.52 et 4.13, la composition en oxyde de la surface était respectivement de 89% et de 83%. Les pics attribués à  $Si - N$  à  $850cm^{-1}$  et  $1100cm^{-1}$  quant à eux semblent être plus importants dans le cas de la chimie  $H_2$ , indiquant un plus grand nombre de liaisons  $Si - N$ .

Des analyses FTIR par MIR ont été menées et présentées sur la figure 4.56 afin de comparer les échantillons modifiés par la chimie  $H_2$  et  $He - H_2$  à un échantillon de nitrure témoin afin de voir si les mécanismes de modification sont les mêmes. Les spectres de l'échantillon modifié par la chimie  $He - H_2$  ( $10mTorr / 60s / He250sccm / H_248sccm / V_{bias}=250V / P_{source} = 500W$ ) montre une augmentation plus forte des pics  $Si - H$  et  $N - H$  situés à  $2200cm^{-1}$  et  $3300cm^{-1}$ . Cela confirme donc l'augmentation de la dose observée au SIMS, figure 4.54, et explique l'amélioration des vitesses de gravures observées figure 4.60.

Les mécanismes de modification de cette nouvelle chimie sont donc les mêmes que ceux observés pour la chimie  $H_2$ .

Comme pour la chimie  $H_2$  et  $He$ , nous avons voulu simuler l'effet sur le matériau du retrait  $HF1\%$ . Pour cela nous avons regardé les spectres obtenus au MIR, présentés figure 4.57, d'un échantillon témoin, d'un échantillon modifié par la chimie  $He - H_2$ , d'un échantillon modifié de la même façon et ayant subi un bain  $HF1\%$  de 5 minutes et d'un échantillon modifié par la chimie  $H_2$  ayant subi le même bain. Les spectres après un traitement par un plasma  $He - H_2$

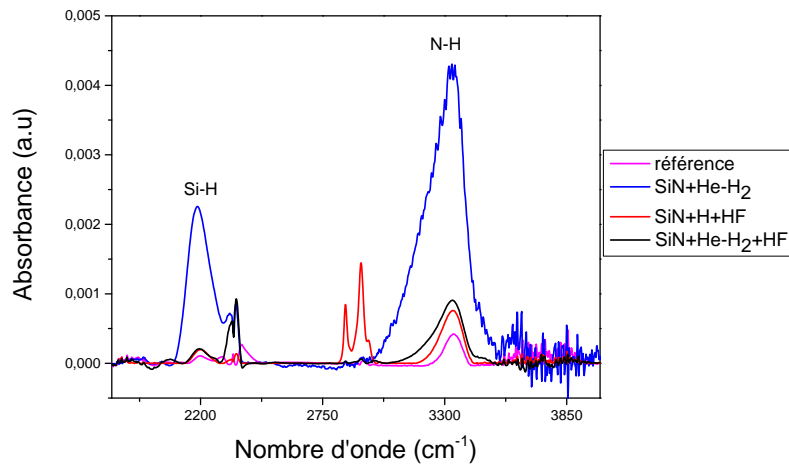


FIGURE 4.57 – Analyse FTIR par MIR entre  $1800\text{cm}^{-1}$  et  $4500\text{cm}^{-1}$  sur des plaques de nitrure déposé par LPCVD modifié par un plasma  $He - H_2$  ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / He250\text{sccm} / H_2 48\text{sccm} / V_{bias} = 250\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ) avant et après un bain  $HF$ .

suiuivts d'un bain  $HF$  montrent bien une forte décroissance du nombre de liaisons  $Si - H$  et  $N - H$ .

On retrouve le même nombre de liaisons  $Si - H$  après le bain que la chimie soit  $He - H_2$  ou  $H$ , cela montre que le retrait n'est pas plus efficace avec une nouvelle chimie.

### Conclusion des caractérisations de la chimie $He - H_2$

La chimie  $He - H_2$  nous permet donc bien d'augmenter la dose d'ion implantés dans le film de nitrure de silicium. Cela nous permet de retirer une épaisseur de nitrure de silicium plus importante pour un même bias.

Les mécanismes de modification semblent donc être les mêmes que ceux observés pour le plasma à base d'hydrogène, et la quantité plus importante de liaisons  $Si - H$  semblerait expliquer l'augmentation des vitesses de gravure observées. Afin de prouver l'intérêt de cette chimie, nous allons comparer les résultats obtenus sur des plaques avec motif.

### Application sur plaque patternée

Pour l'étude, des tests avec des plaques patternées ont aussi été faits avec la chimie  $He - H_2$ , afin de la comparer à la chimie hydrogène. A cause d'un manque de plaque, les échantillons ont été réalisés grâce à des coupons collés sur une plaque de silicium. L'utilisation de ces coupons ne peut pas se faire sur le réacteur présent à STMicroelectronics, nous avons donc

## 4.6. Optimisation des chimies de gravures

utilisé un autre réacteur de gravure avec des procédés qui n'ont pas été optimisés. Le bain  $HF1\%$  appliqué est de 40 secondes. Nous avons observé des motifs isolés avec des espaceurs d'une épaisseur de  $90\text{\AA}$ .

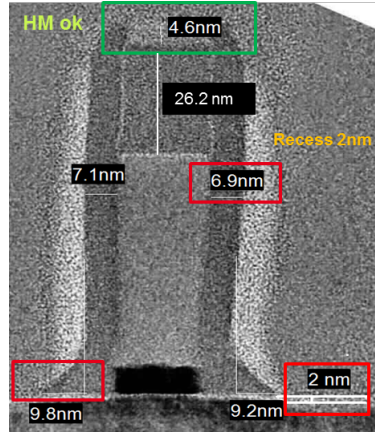


FIGURE 4.58 – Image TEM obtenue après une gravure par la chimie  $H_2$  avec une surgravure de 25%

Sur les figures 4.58 et 4.59, on peut voir les résultats obtenus respectivement pour les chimies  $H$  et  $He - H_2$  avec la même surgravure. Les tensions de bias appliquées sont respectivement de  $185V$  et  $100V$ .

Pour l'échantillon gravé grâce à une implantation par un plasma  $H$ , nous pouvons voir qu'il y a un pied de nitrure de silicium de  $\sim 95\text{\AA}$  à la base des espaceurs, une consommation de la couche de silicium de  $20\text{\AA}$  et une perte de la dimension critique de  $20\text{\AA}$ . L'échantillon modifié par un plasma  $He - H_2$  montre un pied en nitrure de  $\sim 84\text{\AA}$ , pas de consommation de la couche de silicium et une perte de la dimension critique de  $12\text{\AA}$ . Le tableau 4.10 résume les résultats obtenus pour ces deux chimies.

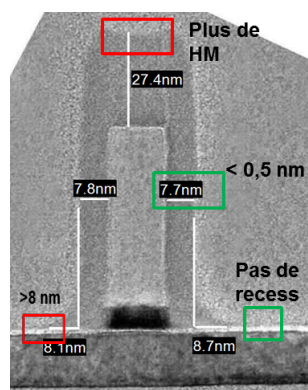


FIGURE 4.59 – Image TEM obtenue après une gravure par la chimie  $He - H_2$  avec une surgravure de 25%

La chimie  $He - H_2$  montre donc une réelle amélioration des résultats morphologiques en



## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

réduisant la consommation latérale, la consommation de la couche de silicium ainsi qu'en limitant la formation d'un pied, mais le retrait du masque dur est un problème qui devra être réglé lors de l'optimisation du procédé.

Chimie utilisée	$H$	$He - H_2$
Pied observé (nm)	~ 9.5	~ 8.4
Consommation de silicium (nm)	2	Pas de recess
Perte de CD (nm)	~ 2	~ 1.3
Masque dur	30.8nm restant	27.5nm restant

TABLE 4.10 – Résultats obtenus après gravure des espaceurs en nitrure pour les chimies  $H$  et  $He - H_2$ .

### Conclusion des résultats sur une plaque avec motifs

La nouvelle chimie de gravure  $He-H_2$  combine une action chimique et une action physique pour la modification du nitrure de silicium. Cela nous permet donc d'implanter une profondeur plus importante qu'une chimie  $H_2$ .

Les premiers tests sur motif isolés montrent que la chimie  $He-H_2$  présente des résultats intéressants pour limiter la consommation latérale de l'espaceurs et de la couche de silicium. Cependant, avant de pouvoir utiliser le procédé sur un lot, il est nécessaire de l'optimiser afin de limiter la formation du pied en nitrure de silicium à la base de l'espaceur.

### 4.6.3 Intérêt de la chimie $He-CH_4$

L'étude de la chimie  $He - CH_4$  est similaire à celles faites pour la chimie  $He$  et  $H$ , mais le but du développement de cette chimie est d'obtenir de meilleurs résultats morphologiques notamment en réduisant la consommation latérale de nitrure. Le principe reste le même, le seul changement est dans la composition du plasma. Le rôle du méthane  $CH_4$  est de permettre une polymérisation sur le flanc des espaceurs afin de réduire la consommation latérale lors de la phase du retrait par voie humide à base de  $HF$  1% et d'apporter de l'hydrogène afin de modifier la couche de nitrure. L'hélium  $He$  permettra d'empêcher le dépôt de couche carbonée sur les surfaces horizontales grâce au bombardement ionique. Il aura aussi pour rôle d'aider la dissociation des molécules de  $CH_4$  ainsi que d'apporter une action physique dans la modification.

Le  $CH_4$  est utilisé notamment dans les chimies fluorocarbonées, il est un agent fortement polymérisant [2], nous n'ajouterons donc pas plus de 10 sccm afin de ne pas arrêter la gravure. Si nous nous intéressons maintenant à l'épaisseur de couche de nitrure modifiée retirée avec 180 secondes de WET, nous pouvons voir qu'en ajoutant à l'hélium très peu d'agent chimique, cela augmente fortement la couche retirée; en effet pour une condition d'implantation ( $10mTorr/60s/V_{bias} = 250V/P_{source} = 500W$ ) pour l'hélium seul, la consom-

mation de nitrure par notre gravure est de 114Å et par la chimie  $He - CH_4$  elle est de 145Å. Comme la chimie He et H, elle semble suivre une loi linéaire.

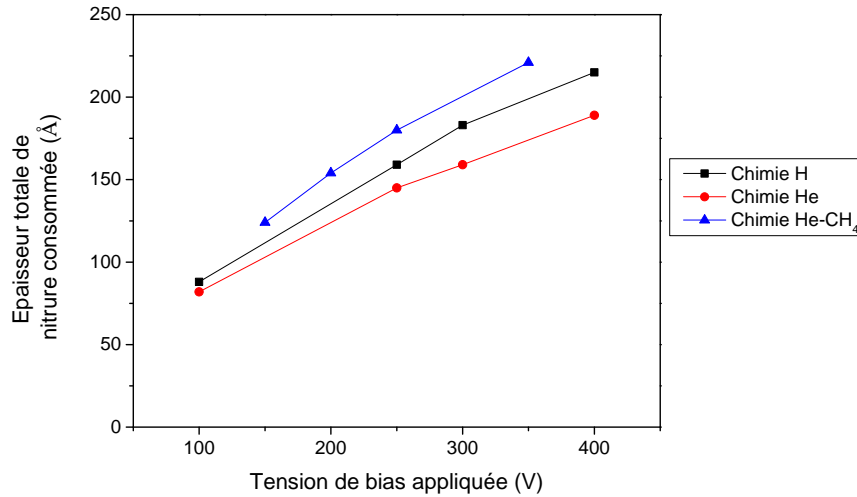


FIGURE 4.60 – Consommation de nitrure en fonction de la tension de bias pour la chimie  $He - CH_4$ . (10mTorr/ 60s/ He250sccm/  $CH_4$ 10sccm/  $V_{bias}$ /  $P_{source} = 500W$ ). Temps de bain HF 1% de 180s.

Nous avons comparé les épaisseurs de nitrure de silicium pulvérisé par les chimies He et  $He - CH_4$  dans le tableau 4.11

Tension de bias appliqué (V)	100	250	400
Pulvérisation par la chimie He (Å)	20	36	52
Pulvérisation par la chimie $He - CH_4$ (Å)	14	31	44

TABLE 4.11 – Bombardement observé pour un plasma d'hélium en fonction des différentes tensions de bias

Dans le cas d'un plasma  $He - CH_4$ , nous pouvons voir que l'épaisseur la couche de nitrure de silicium pulvérisée par le bombardement ionique est plus faible que celle vue pour un plasma d'hélium seul. Cela peut être dû à l'action polymérisante du  $CH_4$  permettant de protéger partiellement la couche de nitrure de silicium à la surface.

#### 4.6.4 Caractérisation de la chimie $He-CH_4$

##### Analyses XPS

Nous avons choisi d'analyser deux échantillons grâce à de l'analyse XPS angulaire avec des tensions de bias de 100V et 400V représentant un faible et un fort bombardement ionique.

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

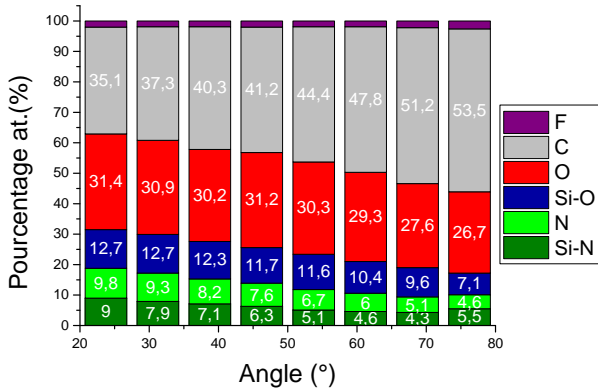


FIGURE 4.61 – Analyse XPS angulaire pour un échantillon avec un faible bombardement ionique. (10mTorr/ 60s/ He250sccm/ CH<sub>4</sub>10sccm/ V<sub>bias</sub> = 100V/ P<sub>source</sub> = 500W)

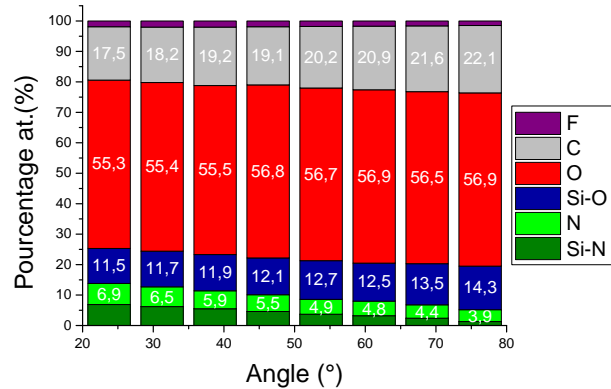


FIGURE 4.62 – Analyse XPS angulaire pour un échantillon avec un fort bombardement ionique. (10mTorr/ 60s/ He250sccm/ CH<sub>4</sub>10sccm/ V<sub>bias</sub> = 400V/ P<sub>source</sub> = 500W)

Les figures 4.61 et 4.62 mettent en évidence deux régimes dans le cas de cette nouvelle chimie.

Si on applique un bias faible, figure 4.61, les résultats montrent que pour des angles importants, c'est-à-dire ceux voyant l'extrême surface, la proportion de carbone est très forte. Plus l'angle d'observation diminue, plus le signal du carbone s'atténue passant de 36.1% à 53.5% de la composition de surface, tandis que les signaux de l'oxyde et du nitrure, dans une moindre mesure, augmentent. Cela montre qu'il y a un dépôt carboné en surface. Dans ce cas, le bombardement ionique n'est pas suffisant pour empêcher un dépôt sur les surfaces horizontales de la plaque et si jamais il diminue encore il sera impossible de graver la plaque à cause de ce dépôt.

Si on applique un fort bias, figure 4.62, nous pouvons voir que la composition de la couche est assez homogène, et quelque soit l'angle le carbone semble rester à un niveau constant tout comme l'oxyde et le nitrure. Pour un angle d'observation de 23.75° le carbone représente 17.5% de la composition de surface. À un angle de 73.25° il en représente 22%, dans ce cas le bombardement ionique est assez fort pour empêcher tout dépôt sur les surfaces horizontales de la plaque, et le carbone observé à la surface est un carbone implanté.

Si on s'intéresse à l'effet du bias sur cette chimie (4.63), on peut voir que plus le bias est fort plus la composition de la surface est pauvre en carbone. La composition en carbone de la surface d'un nitrure modifié où la tension de bias appliquée est de 100V est de 40.3%, tandis que pour une tension de bias appliquée de 400V elle représente 19.2%. Pour ce qui est de l'oxyde, plus le bias est important, plus il est présent, la composition de la surface passe de 42.5% à 67.3%. Cela peut s'expliquer par le fait que l'oxydation aurait lieu lors de la remise à l'air libre, et pour nos échantillons plus le bombardement ionique est faible plus le dépôt peut

#### 4.6. Optimisation des chimies de gravures

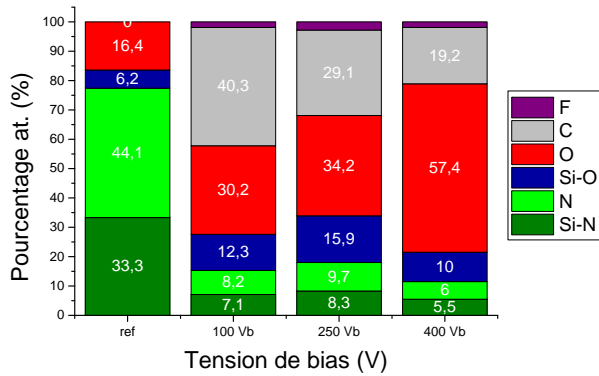


FIGURE 4.63 – Analyse XPS en fonction de la tension de bias.(10mTorr/ 60s/ He250sccm/ CH<sub>4</sub>10sccm/ V<sub>bias</sub>/ P<sub>source</sub> = 500W)

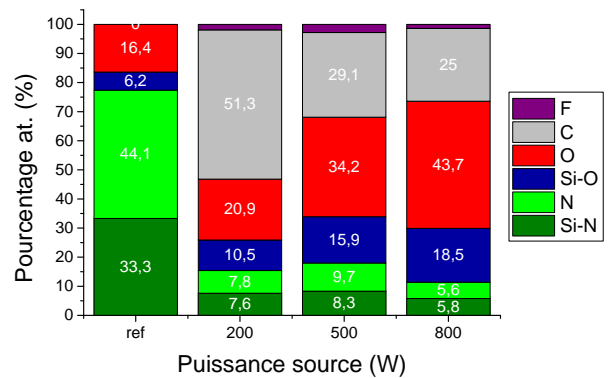


FIGURE 4.64 – Analyse XPS en fonction de la puissance source(10mTorr/ 60s/ He250sccm/ CH<sub>4</sub>10sccm/ V<sub>bias</sub> = 250V/ P<sub>source</sub>)

empêcher la réoxydation de la plaque.

#### Analyses SIMS

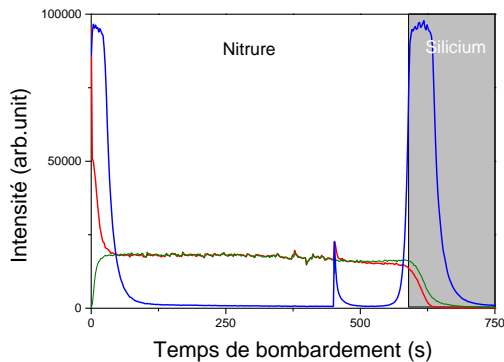


FIGURE 4.65 – Résultats SIMS obtenus avec une plaque de nitrure déposé par LPCVD

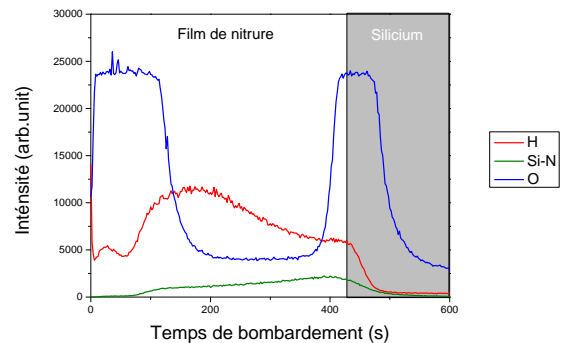


FIGURE 4.66 – Résultats SIMS obtenus après avoir exposé les plaques de nitrure déposé par LPCVD à un plasma d'hydrogène avec les conditions 10mTorr/ 60s/ He250sccm/ CH<sub>4</sub>10sccm/ V<sub>bias</sub> = 250V/ P<sub>source</sub> = 500W.

En s'intéressant aux profils obtenus par SIMS de la chimie He – CH<sub>4</sub>, on peut observer les mêmes comportements des espèces en fonction de la profondeur que celle obtenue pour le nitrure modifié par hydrogène, c'est-à-dire qu'il y a un profil de l'espèce H ressemblant à une gaussienne centrée autour d'une certaine valeur et le profil de l'espèce SiN augmentant

## Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

constamment durant la phase modifiée.

Les doses calculées montrent le même comportement entre  $He-CH_4$  et  $H$ , le rapport des aires passe de 1.3 pour une tension de bias appliquée de 100V à un rapport de 2.7 pour une tension de bias appliquée de 400V. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour l'hydrogène sur la figure 4.18. Comme pour les autres chimies, notre matériau obtenu après modification est donc plus hydrogéné. Ainsi, même en ayant introduit un agent chimique en très faible quantité, il semblerait que son action soit prépondérante dans notre chimie.

### Analyses infrarouges

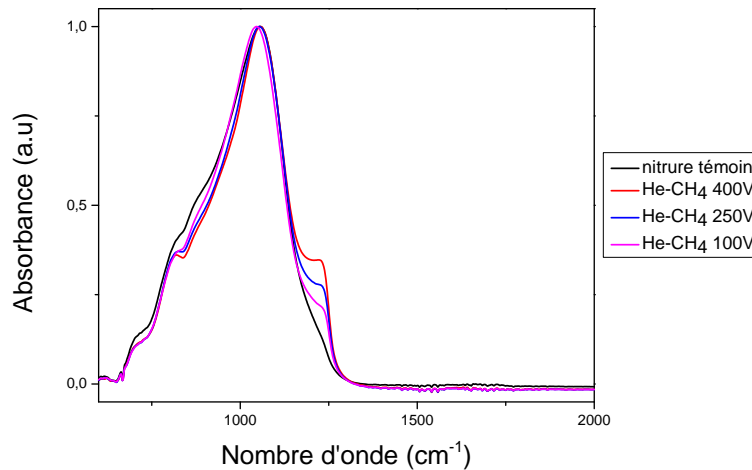


FIGURE 4.67 – Ce schéma présente les spectres infrarouges normalisés obtenus par ATR en fonction du bias entre  $600\text{cm}^{-1}$  et  $2000\text{cm}^{-1}$  pour des échantillons modifiés par un plasma  $He-CH_4$  dans les conditions suivantes ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / He250\text{sccm} / CH_410\text{sccm} / V_{bias} / P_{source} = 500\text{W}$ )

Nous avons tout d'abord vérifié si les observations faites par ATR figure 4.67 sur des échantillons de nitrure modifiés par  $He-CH_4$  montraient les mêmes phénomènes que celles des autres chimies. Les spectres des matériaux modifiés montrent tous l'apparition d'un pic à  $1230\text{cm}^{-1}$  qui pourrait être attribué à un oxyde en surface comme nous l'avons vu pour le cas de la chimie  $He$  et  $H$ . Plus la tension de bias est forte plus le pic est prononcé, ce qui est consistant avec les analyses XPS où plus la tension de bias appliquée est importante plus la surface est oxydée.

Comme pour la chimie  $H_2$ , nous avons obtenu des matériaux contenant plus d'hydrogène. Nous avons voulu savoir si les observations faites au MIR étaient les mêmes. La figure 4.68 présente les spectres obtenus pour différents échantillons de nitrure : un nitrure de référence, puis deux échantillons modifiés par deux chimies différentes mais avec les mêmes conditions

(10mTorr/ 60s/  $H_2$  48sccm /  $V_{bias} = 250V$  /  $P_{source} = 500W$  et 10mTorr/ 60s/ He250sccm/  $CH_4$ 10sccm/  $V_{bias} = 250V$  /  $P_{source} = 500W$ ). On peut y voir la même augmentation des pics  $Si - H$  2200 $cm^{-1}$  et  $N - H$  3300 $cm^{-1}$ , cependant sur le spectre du nitrure modifié par la chimie  $He - CH_4$  il semble y avoir des pics naissants à 3200 et 3060 $cm^{-1}$ . Cela provient de la bande de glace du détecteur : en effet celui-ci est refroidi par azote liquide et il peut s'y créer lors des mesures de la glace pouvant induire de nouveaux pics.

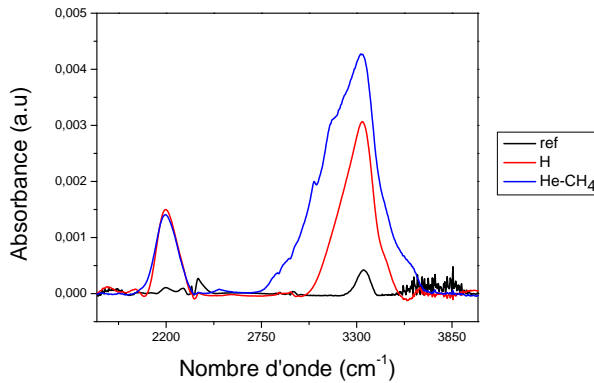


FIGURE 4.68 – Résultats obtenus par analyse infrarouge en fonction de la chimie utilisée (10mTorr/ 60s/  $H_2$  48sccm /  $V_{bias} = 250V$  /  $P_{source} = 500W$  et 10mTorr/ 60s/ He250sccm/  $CH_4$ 10sccm/  $V_{bias} = 250V$  /  $P_{source} = 500W$ ).

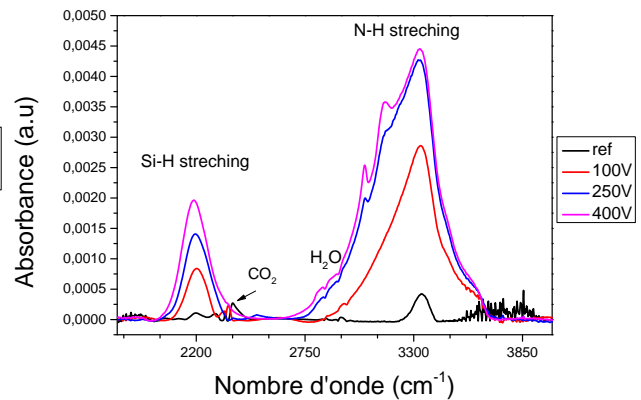


FIGURE 4.69 – Résultats obtenus par analyse infrarouge en fonction de la tension de bias appliquée (10mTorr/ 60s/ He250sccm/  $CH_4$ 10sccm/  $V_{bias} = 250V$  /  $P_{source} = 500W$ ).

Comme pour les autres chimies, nous nous sommes aussi intéressés à la tendance suivie par les pics de  $Si - H$  à 2200 $cm^{-1}$ ) et  $N - H$  à 3300 $cm^{-1}$  en fonction de la tension de bias appliquée sur la figure 4.69. Ils suivent la même tendance que la chimie  $H_2$ , et confirment les observations faites au SIMS. Les mécanismes de modification du nitrure par la chimie  $He - CH_4$  sont donc les mêmes que ceux observés pour la chimie  $H_2$

#### Application sur plaque patternée

Nous avons effectué une gravure des espaceurs sur une plaque patternée avec la chimie  $He - CH_4$ , la surgravure effectuée était 60%. La plaque utilisée pour cette gravure était des plaques tests pour la technologie FDSOI 14nm.

L'image TEM 4.70 montre les résultats morphologiques de notre chimie, et il y a plusieurs points très intéressants. Le profil de l'espaceur est conforme à la grille, il n'y a que peu de pieds sur notre image. La consommation de silicium, observée grâce à la bonne résolution de l'image, est moins importante que celle observée pour l'hélium avec la même surgravure présentée sur la figure 4.40. Nous pensons que le dépôt carboné a permis de réduire l'endommagement du silicium, et donc qu'il y a eu une oxydation moins forte durant la remise à l'air. Il n'y a pas

#### Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif

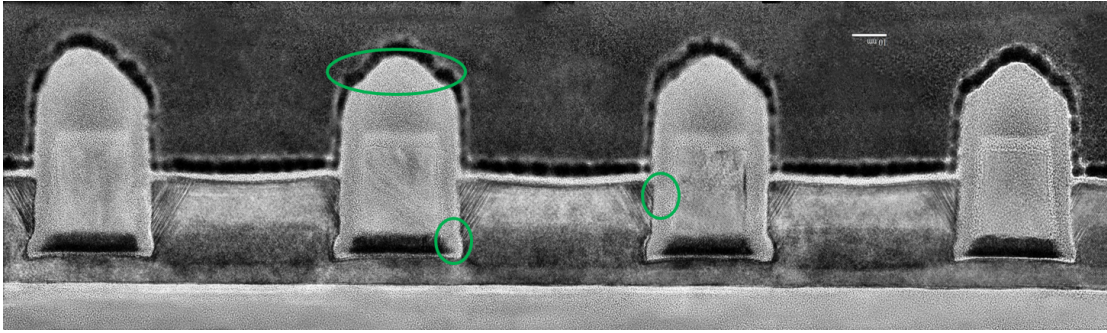


FIGURE 4.70 – Image TEM obtenue après une gravure par la chimie  $He - CH_4$  avec une surgravure de 60%

eu de reprise d'épitaxie parasite et la dimension critique de notre espaceur est d'environ  $7nm$  tout au long de la grille, cela est plus que celui de l'hélium ( $4nm$ ) et de l'hydrogène ( $5nm$ ) sur le bas de la grille. Ce résultat montre que la chimie He-CH<sub>4</sub> est pertinente pour la gravure des espaceurs.

Il est nécessaire de pouvoir comparer ce nouveau procédé à celui actuellement utilisé en production. Les résultats obtenus pour la chimie de gravure fluorocarbonnée avec une surgravure de 20% sont présentés sur la figure 4.71.

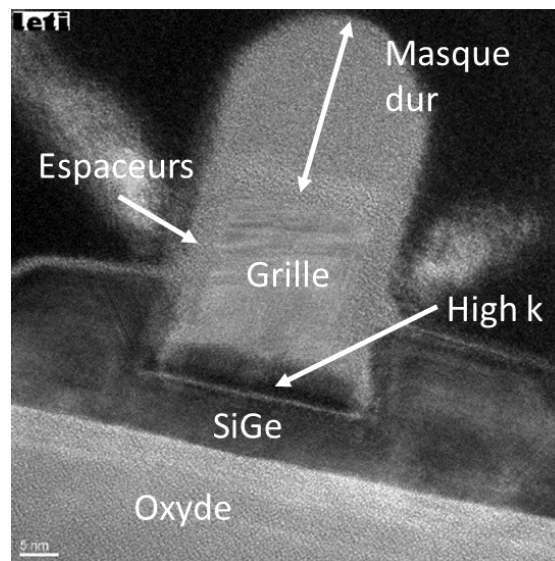


FIGURE 4.71 – Image TEM obtenue après une gravure par une chimie fluorocarbonnée avec une surgravure de 20%

La dimension critique de l'espaceur de nitrure de silicium au niveau du masque dur est de  $35\text{\AA}$ . La consommation latérale est estimée à  $\sim 65\text{\AA}$  ce qui est bien supérieur à celle observée pour la chimie  $He - CH_4$  sur la figure 4.70. Un pied de  $15\text{\AA}$  est observable, sa formation est due au procédé de gravure de la grille non optimisé. La consommation de silicium mesurable

grâce à la résolution de l'image est de  $22\text{\AA}$ , ce qui est similaire à celle observée pour la chimie  $He - CH_4$ .

Les résultats obtenus grâce à la chimie  $He - CH_4$  pour la gravure des espaceurs en nitrure de silicium de la technologie  $FDSOI\ 14nm$  semblent intéressants. En effet, ils améliorent les résultats morphologiques en terme de profil et de consommation latérale.

### Conclusion

Dans le tableau 4.12, nous présentons une synthèse des résultats sur plaque patternée de la gravure par  $He - CH_4$ .

Pied observé (nm)	Pas de pied
Consommation de silicium (nm)	$\sim 2$
Perte de CD (nm)	$< 3$
Masque dur	$\sim 24nm$ restant

TABLE 4.12 – Résultats obtenus après gravure des espaceurs en nitrure par la chimie  $He - CH_4$  pour une surgravure de 60%

En plus des caractéristiques intéressantes montrées par les chimies  $He$  et  $H$ , la nouvelle chimie  $He - CH_4$  présente deux points très intéressants pour la gravure des espaceurs. Le premier point est une amélioration de l'épaisseur retirée pour une condition donnée grâce à l'action physique apportée par l'hélium et à l'action chimique apportée par la dissociation de la molécule  $CH_4$ . Le second est une amélioration des résultats morphologique en limitant la perte de dimension critique de l'espaceur grâce à la présence de l'agent polymérisant dans notre chimie.

## 4.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donc étudié une nouvelle technique de gravure du nitrure de silicium par implantation d'ions suivi d'une étape de retrait sélectif. Notre étude nous a permis de déterminer que pour ne pas trop augmenter les temps de procédé et donc de ne pas impacter la productivité, il ne faut pas choisir une méthode utilisant un implanteur ionique mais plutôt une chambre de gravure.

Pour avoir un bon contrôle de l'épaisseur implantée et donc de la gravure il est nécessaire d'utiliser des ions légers, hydrogène et hélium, afin de ne pas avoir une pulvérisation physique de la couche trop importante. Nous avons aussi choisi une étape de retrait basée sur un bain d'acide fluorhydrique concentré à 1% car il n'est pas sensible au délai entre l'étape de modification et de retrait sélectif. Pour contrôler la profondeur de matériau implanté, on peut faire varier l'énergie des ions grâce à la tension de bias, ou la dose avec la puissance source et dans le cas de l'hydrogène le temps d'exposition au plasma.



#### **Chapitre 4. Gravure du nitrure de silicium $Si_3N_4$ par modification grâce à un plasma d'ion léger suivi d'un retrait sélectif**

---

Nous avons proposé un mécanisme de modification du nitrure de silicium pour ces deux éléments. Dans les deux cas, le plasma brise des liaisons  $Si - N$  et les remplace par des liaisons  $Si - H$  et  $N - H$ . En étudiant les mécanismes de gravure du nitrure de silicium par  $HF$ , on observe que l'augmentation des liaisons  $Si - H$  est responsable de l'augmentation des vitesses de gravure observée.

Les tests faits sur des plaques avec motifs montrent qu'il est possible d'utiliser cette nouvelle technique de gravure pour graver les espaceurs des technologies  $FDSOI14nm$ .

Il est cependant possible d'optimiser les résultats en utilisant d'autres chimies. La chimie  $He - H_2$  permet d'augmenter la dose dans la couche de nitrure de silicium et la chimie  $He - CH_4$  permet de limiter la consommation latérale des espaceurs. Les tests de cette dernière chimie sur des plaques avec motifs et dans des zones denses présentent les meilleurs résultats. Nous avons réduit la consommation latérale du nitrure de silicium grâce au  $CH_4$ , empêché la formation d'un pied tout en préservant le masque dur et en réduisant la consommation de silicium.

## Bibliographie

- [1] Y. Akasaka, K. Horie K. Nomura, and S. Kawazu. Anomalous Enhancement of Etching Rate of Silicon Nitride with HF Etchant by Ion Implantation. The Japan Society of Applied Physics, 1973.
- [2] Lele Chen, Linda Xu, Dongxia Li, and Bill Lin. Mechanism of selective Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etching over SiO<sub>2</sub> in hydrogen-containing fluorocarbon plasma. *Microelectronic Engineering*, 86(11) : 2354–2357, November 2009.
- [3] Vincent M. Donnelly and Avinoam Kornblit. Plasma etching : Yesterday, today, and tomorrow. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 31 (5) :050825, 2013.
- [4] P. Geuens and D. Van Dyck. About forbidden and weak reflections. *Micron*, 34(3-5) : 167–171, April 2003.
- [5] V.A. Gritsenko, S.S. Nekrashevich, V.V. Vasilev, and A.V. Shaposhnikov. Electronic structure of memory traps in silicon nitride. *Microelectronic Engineering*, 86(7) :1866 – 1869, 2009.
- [6] C. Juang. Properties of very low temperature plasma deposited silicon nitride films. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 10(3) :1221, May 1992.
- [7] Wen-Shiang Liao, Chi-Huei Lin, and Si-Chen Lee. Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature. *Applied Physics Letters*, 65(17) :2229–2231, 1994.
- [8] D. Martin Knotter and T. J. J. (Dee) Denteneer. Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(3) :F43, 2001.
- [9] Michio Niwano, Jun-ichi Kageyama, Kazunari Kurita, Koji Kinashi, Isao Takahashi, and Nobuo Miyamoto. Infrared spectroscopy study of initial stages of oxidation of hydrogen-terminated Si surfaces stored in air. *Journal of Applied Physics*, 76(4) :2157, 1994.
- [10] Lamia Nouri. *Développement d'un procédé de structuration 3D du Silicium à l'échelle sub-100 nm pour les applications microélectronique, MEMS et optoélectronique*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2017.

## Bibliographie

---

- [11] N. Posseme, T. Chevolleau, T. David, M. Darnon, J.P. Barnes, O. Louveau, C. Licitra, D. Jalabert, H. Feldis, M. Fayolle, and O. Joubert. Efficiency of reducing and oxidizing ash plasmas in preventing metallic barrier diffusion into porous SiOCH. *Microelectronic Engineering*, 85(8) :1842–1849, August 2008.
- [12] N. Posseme, O. Pollet, and S. Barnola. Alternative process for thin layer etching : Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium. *Applied Physics Letters*, 105(5) :051605, August 2014.
- [13] H. J. Stein. Ion-bombardment-induced transfer of H from N to Si in amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Applied Physics Letters*, 32(6) :379, 1978.
- [14] Valeri P. Tolstoy, Irina V. Chernyshova, and Valeri A. Skryshevsky. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2003. ISBN 047135404X.
- [15] E. Vianello, L. Perniola, P. Blaise, G. Molas, J. P. Colonna, F. Driussi, P. Palestri, D. Esseni, L. Selmi, N. Rochat, and others. New insight on the charge trapping mechanisms of SiN-based memory by atomistic simulations and electrical modeling. In *Electron Devices Meeting (IEDM), 2009 IEEE International*, pages 1–4. IEEE, 2009.
- [16] Lianwei Wang, Ricky K. Y. Fu, Xuchu Zeng, Paul K. Chu, W. Y. Cheung, and S. P. Wong. Damage in hydrogen plasma implanted silicon. *Journal of Applied Physics*, 90(4) :1735–1739, 2001.
- [17] James F. Ziegler. SRIM-2003. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219-220 :1027–1036, June 2004.
- [18] James F. Ziegler and Jochen P. Biersack. The stopping and range of ions in matter. In *Treatise on Heavy-Ion Science*, pages 93–129. Springer, 1985.

# 5 Gravure des espaceurs de faible constante diélectrique *SiCO*

## 5.1 Introduction

Avec la constante diminution des dimensions des éléments des circuits-intégrés, la capacité parasite créée par les espaceurs, présentée sur la figure 5.1, est devenue l'une des plus grandes contributrices à la capacité totale des transistors [7, 13]. Ce problème est accentué par l'utilisation courante d'espaceurs en nitrure de silicium qui ont une permittivité diélectrique relativement importante ( $k \sim 7.5$ ). Une approche simple pour diminuer cette capacité parasite consiste à remplacer le nitrure par des matériaux dont la constante diélectrique lui est inférieure. La réduction de la permittivité de l'espaceur est un paramètre clé dans l'amélioration des performances électriques des circuits-intégrés.

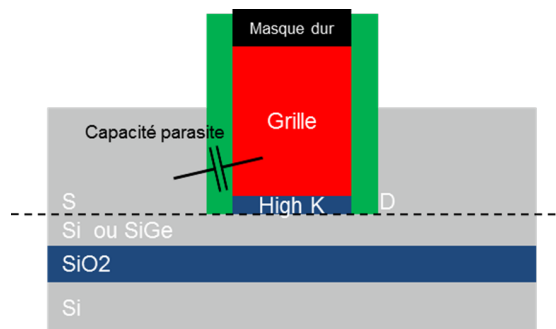


FIGURE 5.1 – Illustration de la capacité parasite des espaceurs

C'est dans ce contexte que l'utilisation de film à basse permittivité diélectrique, aussi appelé low-k, tel que le *SiOCN*, le *SiBCN*, ou le *SiCO* a été proposée pour remplacer le nitrure de silicium [5, 10, 15].

Cependant l'introduction de nouveaux matériaux pour les espaceurs des futures technologies causent de nouvelles complications dans la création des espaceurs. Outre les problèmes rencontrés lors de la gravure d'espaceurs en nitrure tels que la consommation de la couche de silicium sous-jacente et la formation de pied, ces matériaux semblent plus sensibles aux

procédés de gravure utilisés. La gravure du matériau à basse permittivité est donc plus isotrope en utilisant la chimie de gravure  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$ . Il devient donc beaucoup plus difficile de contrôler la dimension critique des espaceurs, comme cela est présenté sur la figure 5.2.

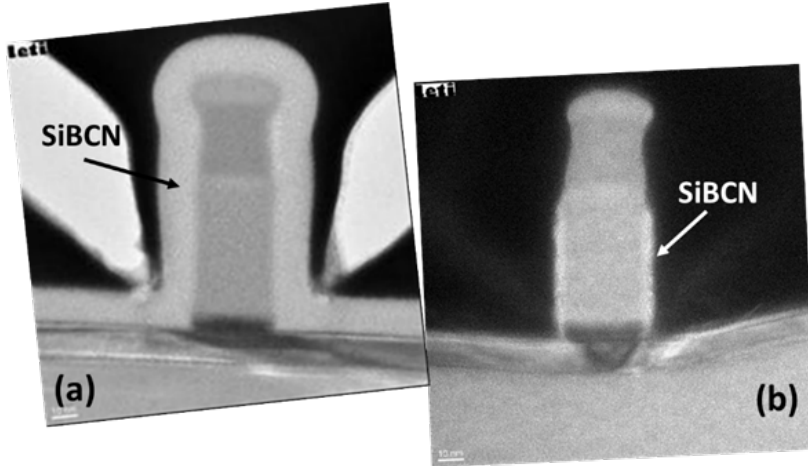


FIGURE 5.2 – Image TEM d’un dépôt conforme de 12nm de *SiBCN* par PECVD (a) suivi d’une étape de gravure par la chimie de gravure  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$  effectuée dans un réacteur ICP (b)

Un autre problème rencontré est la transformation totale de la couche de matériau à basse permittivité lors des procédés de gravure. Cela peut engendrer une retrait total du matériau lors du nettoyage pré-épitaxie par un bain d’acide fluorhydrique comme cela est présenté sur la figure 5.3. Il est donc nécessaire d’optimiser ou de changer les chimies de gravures actuellement utilisées pour que celles-ci deviennent compatibles avec la création d’espaceur à basse permittivité.

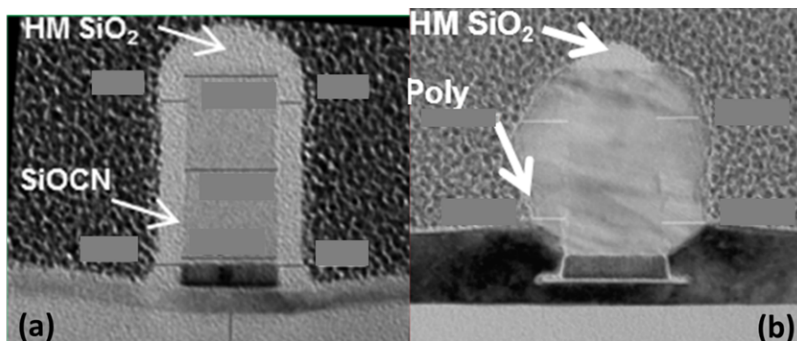


FIGURE 5.3 – Image TEM après une gravure d’un matériau low-k *SiOCN* par une chimie de gravure  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$  effectuée dans une réacteur ICP(a) suivie par un nettoyage humide par acide fluorhydrique (*HF*) et une étape d’epitaxie(b).

Dans ce chapitre, nous allons étudier un nouveau matériau mis au point par la société LAM research : le *SiCO*. Sa permittivité relative serait de 4.5. Nous allons tout d’abord étudier sa compatibilité avec les chimies fluorocarbonées utilisées dans le chapitre 3 pour la gravure des

espaceurs en nitrure de silicium. Puis nous tenterons de réaliser des espaceurs à l'aide d'une implantation d'ions léger suivie d'un retrait sélectif par un bain de  $HF$  concentré à 1% comme cela a été fait pour le nitrure dans le chapitre 4.

## 5.2 Gravure par des chimies fluorocarbonées

Cette partie se concentrera sur la compatibilité des procédés de gravure développés dans le chapitre 3 avec du  $SiCO$ . Les vitesses de gravure et les analyses XPS ont été faites sur des plaques sans motif de  $30nm$  de  $SiCO$  déposé sur une plaque de silicium.

### 5.2.1 Gravure du $SiCO$ par la chimie de la gravure principale $CHF_3/He$

Nous commencerons cette étude par la gravure du  $SiCO$  par la chimie de l'étape de gravure principale  $CHF_3/He$  utilisée sur les espaceurs en nitrure.

Étape	Gravure principale
Pression(mTorr)	5
temps (sec)	10
$P_{source}$ (W)	300
$V_{bias}$ (V)	65
$CHF_3$ (sccm)	30
$CH_3F$ (sccm)	0
$O_2$ (sccm)	0
$He$ (sccm)	220
$CH_4$ (sccm)	0
Temperature ( $^{\circ}C$ )	110

TABLE 5.1 – Recette de gravure de la chimie  $CHF_3/He$

Nous avons mesuré la vitesse de gravure du  $SiCO$  par ellipsométrie en mesurant l'épaisseur de  $SiCO$  avant et après gravure. La recette utilisée est présentée dans le tableau 5.1. Les résultats sont consignés dans le tableau 5.2.

Chimie utilisée	vitesse de gravure sur $Si_3N_4$	vitesse de gravure sur $SiCO$
$CHF_3/He$	$237\text{\AA}.min^{-1}$	$192\text{\AA}.min^{-1}$

TABLE 5.2 – Vitesse de gravure des espaceurs par la chimie  $CHF_3/He$

Il est donc possible de graver le  $SiCO$  en utilisant la chimie de gravure  $CHF_3/He$  utilisée pour le nitrure de silicium.

Afin de savoir si les mécanismes de gravure du nitrure de silicium et du  $SiCO$  sont comparables, nous effectuerons des analyses XPS d'une plaque ayant subi l'étape de la gravure principale.

Nous commencerons cette étude par l'analyse du matériau non modifié. La déconvolution

des spectres XPS, obtenus lors de l'analyse, est présentée sur les figures 5.5, 5.4 et 5.6 respectivement pour les pics *Si 2p*, *C 1s* et *O 1s*.

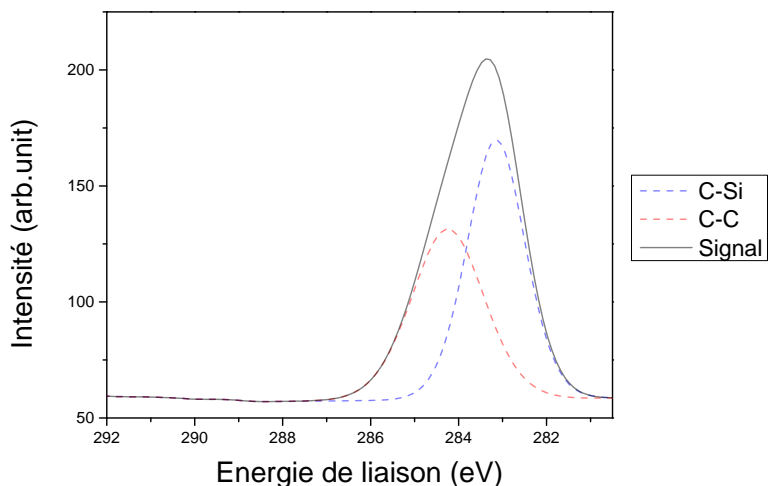


FIGURE 5.4 – Spectre XPS du carbone  $C_{1s}$  de la surface du *SiCO* avant gravure.

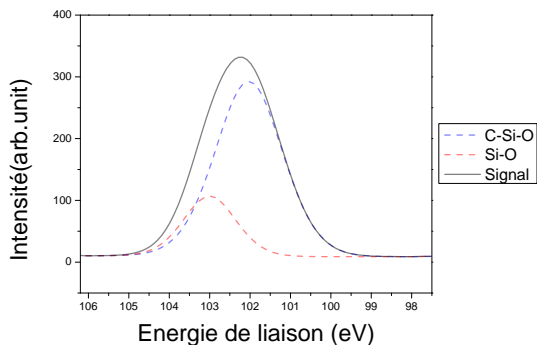


FIGURE 5.5 – Spectre XPS du silicium  $Si_{2p}$  de la surface du *SiCO* avant gravure.

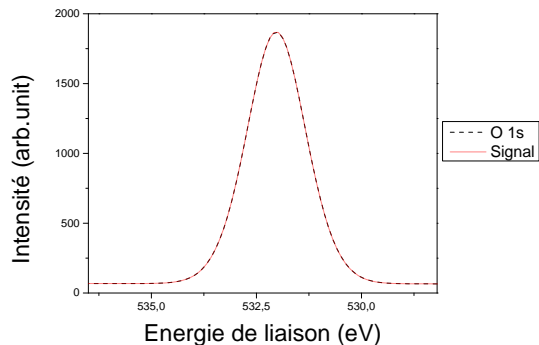


FIGURE 5.6 – Spectre XPS de l'oxygène  $O_{1s}$  de la surface du *SiCO* avant gravure.

Il est nécessaire de connaître les liaisons du carbone dans le *SiCO*. Le spectre déconvolué du carbone, présenté sur la figure 5.4, montre deux composantes situées à  $284.2\text{eV}$  et  $283\text{eV}$ . La première composante est attribuée aux liaisons  $C - C$ , tandis que celle située à  $283\text{eV}$  est due aux liaisons  $C - Si$  [11]. La déconvolution montre qu'il n'y a aucune composante à  $286\text{eV}$ , ce qui indique qu'il n'y a pas de liaison  $C - O$  dans le matériau. Le carbone est donc principalement lié au silicium et au carbone. [1]

Le pic du silicium peut être déconvolué en deux contributions différentes. La première, située

## 5.2. Gravure par des chimies fluorocarbonées

à  $103.2\text{eV}$ , peut être attribuée aux liaisons  $\text{Si} - \text{O}$  présentes dans le matériau [2]. La seconde composante, dont l'énergie de liaison est de  $102.0\text{eV}$ , serait due aux liaisons  $\text{O} - \text{Si} - \text{C}$  présentes dans le matériau  $\text{SiCO}$  [4]. Le pic de l'oxygène situé à  $532.5\text{eV}$  est présenté sur la figure 5.6.

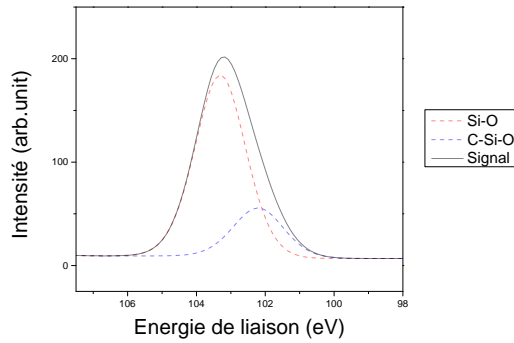


FIGURE 5.7 – Spectre XPS du silicium  $\text{Si}_{2p}$  de la surface du  $\text{SiCO}$  après exposition à la chimie de gravure  $\text{CHF}_3/\text{He}$

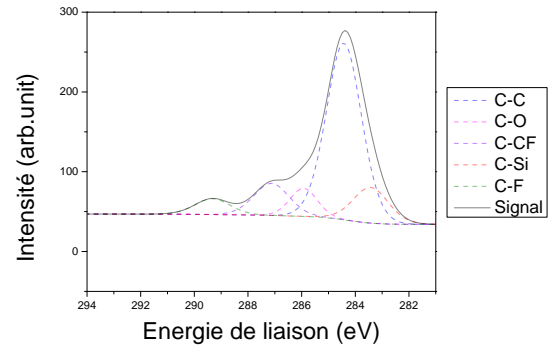


FIGURE 5.8 – Spectre XPS du carbone  $\text{C}_{1s}$  de la surface du  $\text{SiCO}$  après exposition à la chimie de gravure  $\text{CHF}_3/\text{He}$

Après avoir exposé le  $\text{SiCO}$  à la chimie de gravure  $\text{CHF}_3 / \text{He}$ , une nouvelle contribution du fluor est visible proche de  $686\text{eV}$ . Les pics XPS obtenus sont présentés sur les figures 5.7, 5.8, 5.9, et 5.10, respectivement pour les éléments  $\text{Si } 2p$ ,  $\text{C } 1s$  et  $\text{O } 1s$  et  $\text{F } 1s$ .

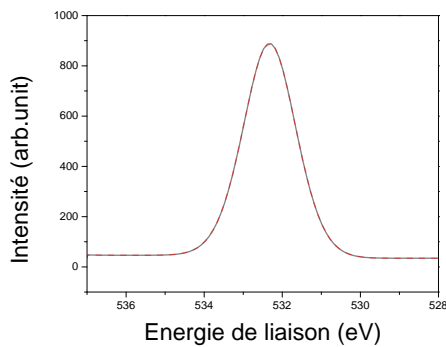


FIGURE 5.9 – Spectre XPS de l'oxygène  $\text{O}_{1s}$  de la surface du  $\text{SiCO}$  après exposition à la chimie de gravure  $\text{CHF}_3/\text{He}$

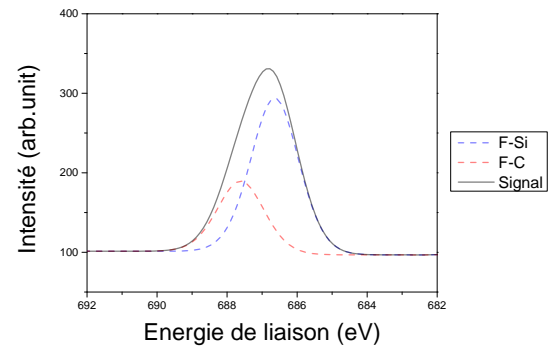


FIGURE 5.10 – Spectre XPS du fluor  $\text{F}_{1s}$  de la surface du  $\text{SiCO}$  après exposition à la chimie de gravure  $\text{CHF}_3/\text{He}$

La déconvolution du silicium, présentée sur la figure 5.7, indique qu'il y aurait deux contributions expliquant le pic obtenu. La contribution présente à  $103.6\text{eV}$  est due à la présence de



liaisons  $Si - O$ , celle située à  $102.2eV$  peut être due aux liaisons  $O - Si - C$  présentes dans le matériau non modifié.

Le pic du carbone obtenu après gravure est présenté sur la figure 5.8. La composante à  $283.0eV$ , observée sur l'échantillon témoin, est moins intense. En comparant les figures 5.8 et 5.4, on peut aussi observé l'apparition de nouvelles composantes situées à  $286.0eV$ ,  $287.2eV$  et  $289.2eV$  qui peuvent être attribuées respectivement aux liaisons  $C - O$ ,  $C - CF$  et  $C - F$ . La composante située à  $284.5eV$  est due aux liaisons  $C - C$  [11]. Cela indiquerait donc la présence à la surface d'une couche de polymère fluorocarbonée similaire à celle observée lors de la gravure du nitrure ou du silicium.

Le pic de l'oxygène situé à  $532.5eV$  est présenté sur la figure 5.9. La déconvolution du pic du fluor montre la présence de deux composantes situées à  $687.6eV$  et  $686.5eV$ . La première est due à la présence de liaisons  $F - C$  à la surface, la seconde serait quant à elle due aux liaisons  $F - Si$  [11]. Cela confirme donc la présence d'une couche de polymères fluorocarbonés et d'une couche d'oxyde du type  $SiOF$  à la surface [3, 8].

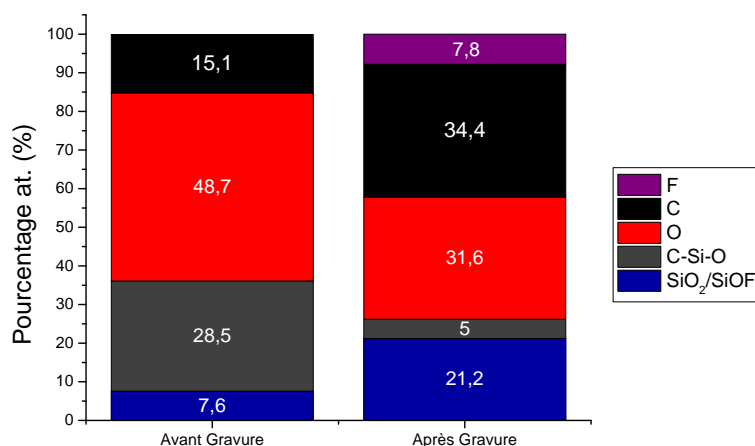


FIGURE 5.11 – Composition obtenue par XPS à la surface d'une plaque témoin de  $SiCO$  et d'une plaque exposée à la chimie de gravure  $CHF_3/He$ . Angle d'observation :  $38.75^\circ$

La comparaison de la composition de la surface, observée à un angle de  $38.75^\circ$ , d'un échantillon témoin avec un échantillon ayant subi une gravure est présentée sur la figure 5.11. On observe qu'après la gravure, la composition est plus importante en carbone, en fluor. Elle passe respectivement de 15,1% à 34,4%, de 0% à 7,8%. Les quantités relatives d'oxygène et de liaison  $C - Si - O$  ont diminué passant de respectivement de 48,7% à 31,2% et de 28,5% à 5%. Avant gravure, les liaisons  $SiO_2$ , présentes à hauteur de 7,6%, sont dû à la présence d'un oxyde natif. Elles sont remplacées après gravure par un mélange  $SiO_2/SiOF$  représentant 21,2% de la composition relative de la surface. Ces observations peuvent être expliquées par la présence

## 5.2. Gravure par des chimies fluorocarbonées

à la surface d'une couche réactive similaire à celle observée lors de la gravure du nitrure par des chimies fluorocarbonées ou sur des film de  $SiOCH$  [12, 8].

Les mécanismes de gravure sont donc les mêmes que ceux observés sur nitrure de silicium ou silicium. Il est donc possible de faire l'étape de la gravure principale pour les espaceurs en  $SiCO$  par la chimie  $CHF_3/He$ . Il sera nécessaire d'ajuster le temps du procédé.

Comme pour le nitrure de silicium il ne sera pas possible de l'utiliser pour la totalité des espaceurs à cause de la faible sélectivité de gravure du  $SiCO$  par rapport au silicium. Nous devons donc faire une étude sur la possibilité de graver du  $SiCO$  avec une chimie de surgravure.

### 5.2.2 Application de la surgravure $CH_3F/O_2/He/CH_4$ et $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$ et *bias pulsé* sur low-k

Chimie	$CH_3F/O_2/He/CH_4$	$CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$
Pression(mTorr)	90	90
temps (sec)	30	30
$P_{source}$ (W)	400	400
$V_{bias}$ (V)	100	250
$CH_3F$ (sccm)	200	200
$O_2$ (sccm)	200	200
$He$ (sccm)	120	120
$CH_4$ (sccm)	20	20
$SiCl_4$ (sccm)	0	5
Temperature ( $^{\circ}C$ )	50	50
bias pulsé (Hz;% dc)	-	(500;50)

TABLE 5.3 – Recettes de gravure utilisées pour les chimies  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  et  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$ .

Dans cette partie, nous étudierons la possibilité d'effectuer une étape de surgravure pour les espaceurs en  $SiCO$ . Les recettes utilisées pour les chimies de surgravure  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  et  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$  sont présentées dans le tableau 5.3.

Chimie utilisée	vitesse de gravure sur $Si_3N_4$	vitesse de gravure sur $SiCO$
$CH_3F/O_2/He/CH_4$	$53\text{\AA}.min^{-1}$	$9\text{\AA}.min^{-1}$
$CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$	$38\text{\AA}.min^{-1}$	$\sim 40\text{\AA}.min^{-1}$

TABLE 5.4 – Gravure des espaceurs par les chimies  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  et  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$

Les résultats obtenus, présentés dans le tableau 5.4. Ils montrent que la vitesse de gravure du  $SiCO$  par la chimie de gravure  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  est bien inférieure à celle du nitrure de silicium. Il est donc possible de graver ce nouveau matériau par cette chimie mais le temps de gravure sera plus long. Pour le procédé utilisant un ajout de  $SiCl_4$  combiné à une pulsation de

la tension de bias, la vitesse de gravure observée du *SiCO* est proche de celle observée sur le nitrure de silicium.

Les spectres XPS obtenus sur une plaque de *SiCO* témoin après l'avoir exposé à une étape de gravure principale ( $CHF_3 / He$ ) et une surgravure sans tétrachlorure de silicium ( $CH_3F / O_2 / He / CH_4$ ) sont présentés sur les figures 5.12, 5.13, 5.14 et 5.15, respectivement pour les éléments *Si* 2*p*, *C* 1*s* et *O* 1*s* et *F* 1*s*.

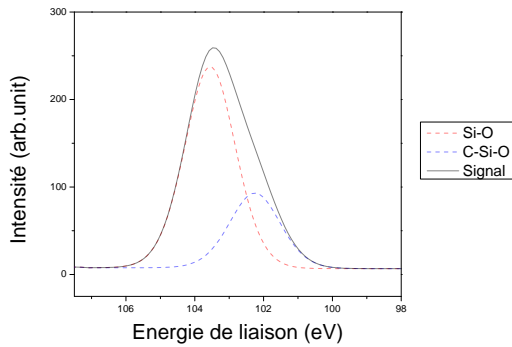


FIGURE 5.12 – Spectre XPS du silicium  $Si_{2p}$  de la surface du *SiCO* après exposition à la chimie de gravure  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$

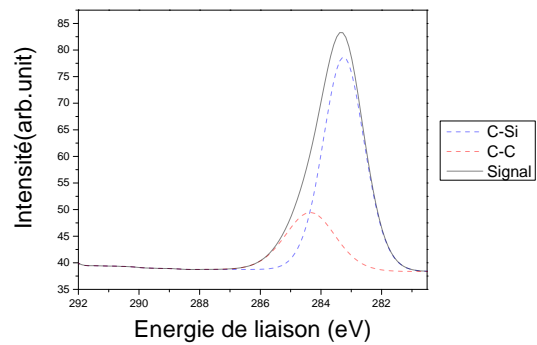


FIGURE 5.13 – Spectre XPS du carbone  $C_{1s}$  de la surface du *SiCO* après exposition à la chimie de gravure  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$

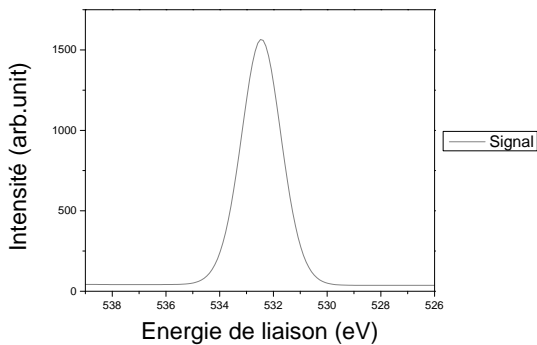


FIGURE 5.14 – Spectre XPS de l'oxygène  $O_{1s}$  de la surface du *SiCO* après exposition à la chimie de gravure  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$

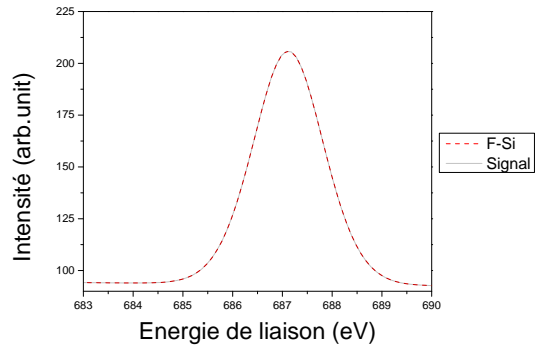


FIGURE 5.15 – Spectre XPS du fluor  $F_{1s}$  de la surface du *SiCO* après exposition à la chimie de gravure  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$

La déconvolution du pic  $Si_{2p}$ , présentée sur la figure 5.12, montre deux contributions différentes. Elles sont situées à  $103.5\text{eV}$ ,  $102.2\text{eV}$  et sont attribuées respectivement aux liaisons  $Si - O$  et  $O - Si - C$  [2]. La liaison  $Si - O$ , qui est la plus importante, montre la présence d'une couche réactive  $Si - O_x$  à la surface. Les autres liaisons peuvent être attribuées à la

contribution du substrat.

Le pic du carbone présente quant à lui plusieurs contributions situées à 283.1eV et 284.3eV. Elles sont dûes respectivement aux liaisons C – Si et C – C. Il n’y a donc pas de couche de polymère fluorocarbonée à la surface de l’échantillon. Le carbone observé serait donc celui du substrat de SiCO.

Le pic du fluor a une énergie de liaison de 686.5eV, il est donc principalement dû aux liaisons F – Si. Cela confirme l’absence de couche de polymère fluorocarboné à la surface. La couche réactive serait donc une couche du type SiOF comme cela a déjà été observé [3, 8]. Le pic de l’oxygène est quant à lui situé à 532.5eV. Les plaques exposées à une étape de gravure principale CHF<sub>3</sub>/ He et une surgravure dont la chimie est CH<sub>3</sub>F/ O<sub>2</sub>/ He /CH<sub>4</sub>/ SiCl<sub>4</sub> présentent des pics similaires.

Il est nécessaire de s’intéresser aux compositions de surface des échantillons ayant subi les étapes de surgravure avec les deux chimies : CH<sub>3</sub>F/ O<sub>2</sub>/ He /CH<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub>F/ O<sub>2</sub>/ He/ CH<sub>4</sub>/ SiCl<sub>4</sub> avec un *bias pulsé*.

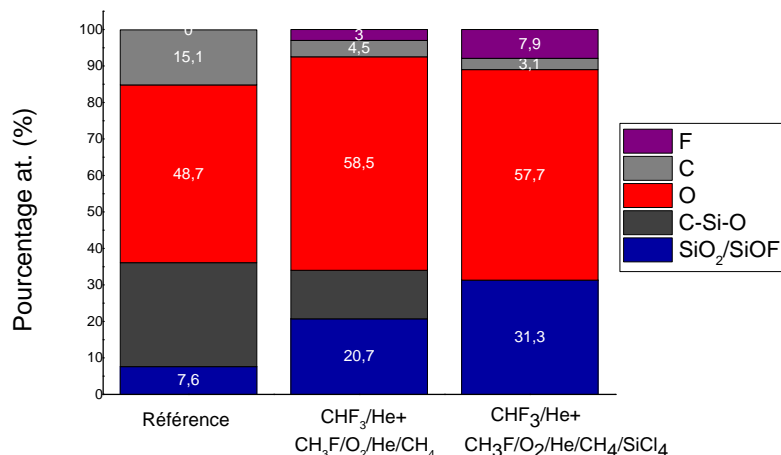


FIGURE 5.16 – Analyse XPS après gravure sur SiCO par les chimies de gravure CHF<sub>3</sub>/ He + CH<sub>3</sub>F/ O<sub>2</sub>/ He /CH<sub>4</sub> et CHF<sub>3</sub>/ He + CH<sub>3</sub>F/ O<sub>2</sub>/ He/ CH<sub>4</sub>/ SiCl<sub>4</sub>. Les recettes utilisées sont présentées dans les tableaux 5.1 et 5.3 . Angle d’observation 38.75°.

Les résultats sont présentés sur la figure 5.16. On peut voir dans le cas d’une surgravure avec un ajout de SiCl<sub>4</sub> que la composante C – Si – O du silicium n’est plus visible, ce qui pourrait indiquer qu’il y a un dépôt d’oxyde à la surface. Dans le cas de l’échantillon ayant subi une surgravure avec la chimie CH<sub>3</sub>F /O<sub>2</sub> /He /CH<sub>4</sub>, la composante C – Si – O est bien présente à la surface. De plus la composition de la surface semble proche de celle de l’échantillon témoin ce qui semble indiquer que la couche réactive serait très fine comme dans le cas du nitrure de silicium.

Les mécanismes de gravure observés pour les chimies de surgravure semblent donc fonctionner de la même manière que sur le nitrure de silicium.

L'enchaînement de la gravure principale et de la surgravure par des chimies fluorocarbonées permet de graver des plaques de *SiCO* sans motif, il est nécessaire de tester ces chimies sur des plaques avec motifs.

### 5.2.3 Application sur plaque avec motifs

Nous avons étudié la faisabilité de la gravure des espaceurs en *SiCO* par les chimies fluorocarbonées dans la partie précédente. Il est nécessaire de tester ces gravures sur des plaques avec motifs. Les plaques utilisées sont des plaques SOI avec des grilles d'une largeur de  $25\text{nm}$ , et des espaceurs obtenus par un dépôt de  $10\text{nm}$  de *SiCO*. Nous avons ciblé les mêmes étapes de gravure principale et de surgravure que celles utilisées dans le chapitre 3 pour le nitrure de silicium : une gravure principale de  $8\text{nm}$  de *SiCO* par la chimie  $\text{CHF}_3 / \text{He}$  et une surgravure équivalente à  $4\text{nm}$  de *SiCO* par les chimies  $\text{CH}_3\text{F} / \text{O}_2 / \text{He} / \text{CH}_4$  ou  $\text{CH}_3\text{F} / \text{O}_2 / \text{He} / \text{CH}_4 / \text{SiCl}_4$ .

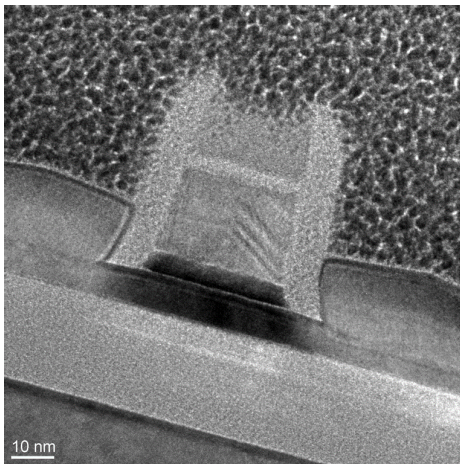


FIGURE 5.17 – Image TEM obtenue après gravure des espaceurs low-k par la chimie de gravure  $\text{CH}_3\text{F} / \text{O}_2 / \text{He} / \text{CH}_4$

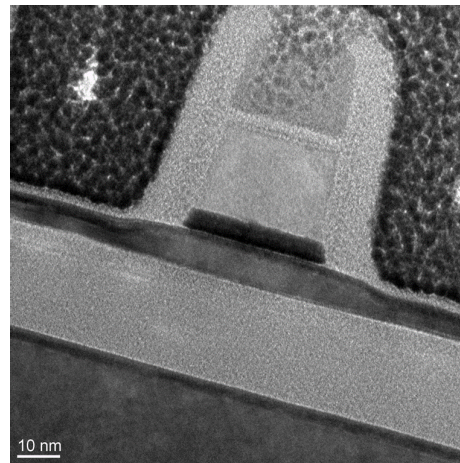


FIGURE 5.18 – Image TEM obtenue après gravure des espaceurs low-k par la chimie de gravure  $\text{CH}_3\text{F} / \text{O}_2 / \text{He} / \text{CH}_4 / \text{SiCl}_4$  & *bias pulsé*

L'analyse TEM de l'échantillon gravé grâce à la chimie de surgravure  $\text{CH}_3\text{F} / \text{O}_2 / \text{He} / \text{CH}_4$  est présentée sur la figure 5.17. La valeur de la dimension critique de l'espaceur au niveau du masque dur est de  $\sim 79\text{\AA}$ , de  $\sim 85\text{\AA}$  à mi hauteur et de  $\sim 86\text{\AA}$  au niveau du high-k. Le profil de l'espaceur est bien conforme à celui de la grille; la présence du pied en *SiCO* peut être expliquée par la forme du high-k. La perte de dimension critique de l'espaceur est de  $\sim 16\text{\AA}$ . La résolution de l'image permet de déterminer une consommation de la couche de silicium

### 5.3. Étude de la chimie H pour la gravure des espaceurs

de 26Å, malgré cela il y a eu une reprise d'épithaxie. Un retrait partiel du masque dur en nitrure de silicium est visible sur l'image TEM. Cette consommation pourrait provenir de la faible sélectivité de gravure du *SiCO* par rapport au nitrure.

L'analyse TEM de l'échantillon gravé par la chimie de surgravure  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$  & *bias pulsé* est présentée sur la figure 5.18. En s'intéressant à la couche de silicium, on observe que l'épaisseur du film est plus importante sous les espaceurs et sous la grille. Nous pouvons en déduire que la gravure a bien retiré la totalité du film *SiCO*. Cependant la reprise d'épithaxie n'a pas pu avoir lieu. La fine couche de 20Å à la surface de la plaque serait due à l'oxydation du silicium lors de la remise à l'air du matériau. La consommation du silicium visible grâce à la résolution de l'image est de 19Å. On observe aussi un pied en *SiCO* de ~ 25Å et une perte de la dimension critique moyenne de l'espaceur de ~ 8Å. Comme pour l'échantillon gravé par la chimie de surgravure  $CH_3F/O_2/He/CH_4$ , une consommation du masque dur de nitrure est visible. Elle ne peut cependant pas être expliquée par la sélectivité de gravure du *SiCO* par rapport au nitrure. La préparation de l'échantillon pourrait être la cause de cette consommation, et nécessiterait de nouvelles analyses, cependant cela ne sera pas possible par manque de plaque.

Les résultats obtenus pour la gravure des espaceurs en *SiCO* sont résumés dans le tableau 5.5.

Chimie utilisée	$CH_3F/O_2/He/CH_4$	$CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$
Surgravure	20%	20%
Pied	Pas de pied	25Å
Perte de CD	15Å	8Å
Consommation silicium	26Å	19Å
Masque dur	Peu de masque dur restant	Plus de masque dur

TABLE 5.5 – Résultats obtenus après la gravure des espaceurs en *SiCO* par des chimies fluoro-carbonées.

L'utilisation du *SiCO* à la place du nitrure de silicium pour les espaceurs de la technologie *FDSOI 14nm* nécessite d'optimiser les procédés de gravures basés sur les chimies  $CH_3F/O_2/He/CH_4$  et  $CH_3F/O_2/He/CH_4/SiCl_4$ . Nous proposons dans la suite de cette étude d'évaluer la compatibilité de ce nouveau matériau avec la nouvelle technique de gravure mise au point au CEA Leti qui est présentée dans le chapitre 4.

### 5.3 Étude de la chimie H pour la gravure des espaceurs

Dans cette partie, nous nous intéresserons tout d'abord à la gravure du *SiCO* par implantation d'ions suivi d'un retrait sélectif puis à la caractérisation de la modification du matériau. Pour tester la compatibilité du procédé avec le matériau low-k, nous effectuerons une implantation à l'aide d'un plasma d'hydrogène généré dans un réacteur ICP suivi d'un retrait sélectif par *HF 1%*. Les vitesses de gravure seront obtenues à partir de plaques de 100nm de *SiCO* déposé sur silicium et les caractérisations seront faites sur des plaques de 30nm de *SiCO* sur un

substrat de silicium.

### 5.3.1 Vitesse de gravure observée

Nous débutons l'étude en comparant les consommations en fonction du temps de bain d'acide fluorhydrique concentré à 1% sur une plaque témoin de *SiCO* et sur des plaques de *SiCO* modifiées par un plasma  $H_2$  ( $P = 10\text{mTorr} / t = 60\text{s} / H48\text{sccm} / V_{\text{bias}} / P_{\text{source}} = 500\text{W}$ ).

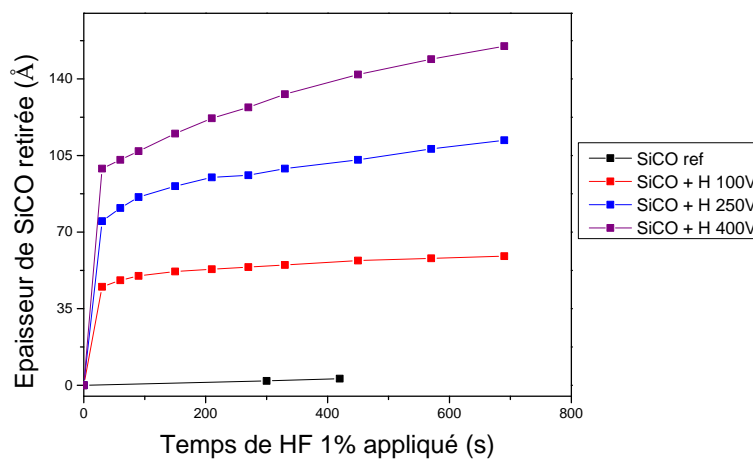


FIGURE 5.19 – Test de retrait de *SiCO* implanté par *HF*1%. Condition d'implantation  $P = 10\text{mTorr} / t = 60\text{s} / H48\text{sccm} / V_{\text{bias}} / P_{\text{source}} = 500\text{W}$

Les résultats, présentés sur la figure 5.19, montrent que les consommations des plaques modifiées ont le même comportement. De 0 à 30 secondes, il y a une importante différence de consommation du film de *SiCO* entre les échantillons modifiés et le témoin. Puis on observe un ralentissement de la vitesse de gravure des échantillons modifiés. Pour l'échantillon où l'on applique une tension de bias de 100V, dont la consommation est représentée par la courbe rouge, au bout de 600 secondes la vitesse de gravure du matériau modifié semble proche de celle de l'échantillon témoin. Cette expérience montre qu'il est possible de graver le *SiCO* par une implantation d'ions *H* suivi d'un bain *HF* 1%.

La consommation de la plaque témoin de *SiCO* par un bain de *HF* 1% de 300 secondes est de 3Å. Cela peut être expliqué par le fait que le carbone présent dans le *SiCO* est principalement lié au silicium et le rend insensible au traitement *HF* [1]. La vitesse de gravure observée  $< 2\text{Å} \cdot \text{min}^{-1}$  indique une faible consommation latérale du matériau non modifié. Il n'y aura donc pas de perte de la dimension critique due au retrait sélectif par *HF* dans le cas de notre gravure. Le retrait sélectif par un bain *HF* 1% est donc une option pertinente.

### 5.3.2 conclusion

La gravure du *SiCO* est donc faisable par la nouvelle technique développée au CEA-LETI. De plus, la faible consommation du *SiCO* non modifié par l'acide fluorhydrique nous permet d'utiliser un plasma d'hydrogène seul pour la gravure des espaceurs. Cependant le *SiCO* modifié est plus dur à retirer que le nitrure de silicium modifié ; il faut environ 3 minutes pour retirer la couche de nitrure de silicium modifié et il faut plus de 5 minutes pour ne consommer que partiellement celle du *SiCO*.

## 5.4 Caractérisation de la modification du *SiCO* par la chimie *H*

Après avoir fait une étude préliminaire sur le fonctionnement de la gravure du *SiCO*, il est nécessaire de caractériser la modification du *SiCO*.

### 5.4.1 Analyse XPS de la chimie *H*

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'état de la surface une fois notre matériau *SiCO* implanté. Les compositions de surface observées en fonction des conditions d'implantation ont été faites et sont représentées sur la figure 5.20.

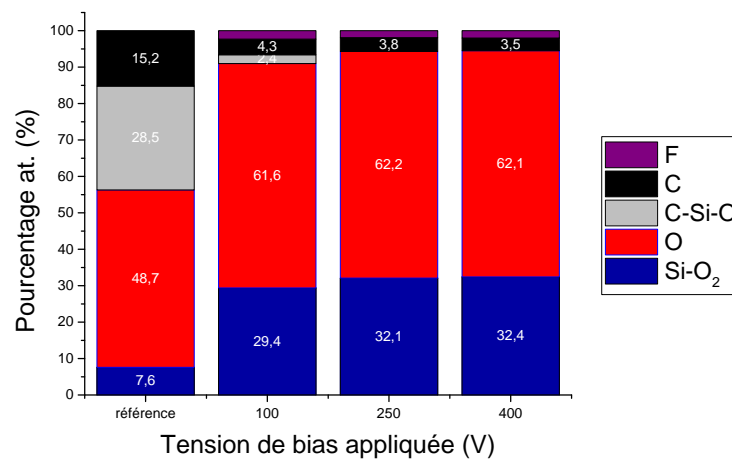


FIGURE 5.20 – Composition de surface en fonction de la tension de bias appliquée. Condition d'implantation  $P = 10\text{mTorr}$  /  $t = 60\text{s}$  /  $H48\text{sccm}$  /  $V_{bias}$  /  $P_{source} = 500\text{W}$ . Angle d'observation  $38.75^\circ$

On peut voir que le carbone représentant environ 15% de la composition de la surface de la plaque témoin, n'en représente plus que ~ 4% une fois implanté. Le pic se situe à une énergie



de liaison de  $284.2eV$  et peut donc être attribué à la liaison  $C - C$ . La présence de carbone pourrait donc correspondre à la contamination due à la manipulation des échantillons. De plus, le silicium lié au carbone  $C - Si - O$  représentant  $\sim 28\%$  de la composition de surface avant implantation est fortement réduit  $\sim 2.5\%$  une fois celle-ci effectuée avec une tension de bias de  $100V$  et disparaît pour des tensions plus importantes. Cela confirme donc que le *SiCO* est appauvri en carbone une fois implanté, il est transformé en oxyde et est donc beaucoup plus sensible au  $HF1\%$ .

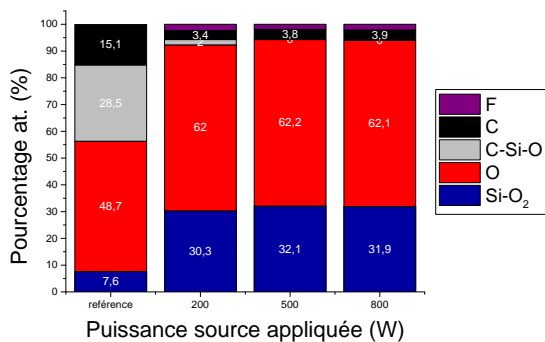


FIGURE 5.21 – Analyse XPS du *SiCO* en fonction de la puissance source. Condition d'implantation  $P = 10mTorr / t = 60s / H48sccm / V_{bias} = 250V / P_{source}$ . Angle d'observation  $38.75^\circ$

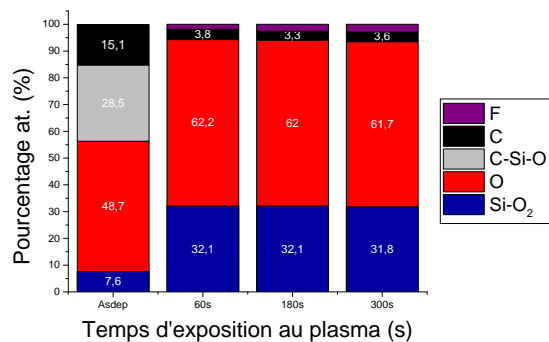


FIGURE 5.22 – Analyse XPS du *SiCO* en fonction du temps d'exposition. Condition d'implantation  $P = 10mTorr / t = 60s / H48sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ . Angle d'observation  $38.75^\circ$

Les mêmes analyses, présentées sur les figures 5.21 et 5.22, ont été faites pour vérifier les effets de la puissance sources et du temps d'exposition au plasma et montrent les mêmes résultats.

#### 5.4.2 Analyse infra-rouge de la chimie H

Dans cette partie nous allons tenter de confirmer les mécanismes observés par XPS. Nous commencerons par étudier l'effet de la tension de bias.

Les résultats obtenus par FTIR en transmission sont présentés sur la figure 5.23, ceux obtenus par MIR sont sur la figure 5.24. L'échantillon de référence, représenté par la courbe noire, présente un pic situé à  $840cm^{-1}$  attribué à la liaison  $Si - C$  [14], les pics situés à  $1080cm^{-1}$  et entre  $1100cm^{-1}$  et  $1200cm^{-1}$  sont des pics dus aux liaisons  $Si - O - Si$ . Il n'y a pas de pics à  $1300cm^{-1}$  ce qui indique qu'il n'y a pas de groupe  $CH_3$  dans le matériau de référence [1].

Les échantillons de *SiCO* modifiés sont représentés par les courbes rouges, bleues et roses respectivement pour des tensions de bias appliquées de  $100V$ ,  $250V$  et  $400V$ . On peut voir pour ces échantillons que le pic situé à  $840cm^{-1}$  semble être réduit, cependant cette baisse est compensée par une augmentation des liaisons  $Si - O - Si$  et  $\delta H - SiO$  avec des composantes

## 5.4. Caractérisation de la modification du *SiCO* par la chimie *H*

créées à  $800\text{cm}^{-1}$  et  $890\text{cm}^{-1}$ . Les pics étant proches, la modification n'est donc pas clairement visible par analyses FTIR en transmission.

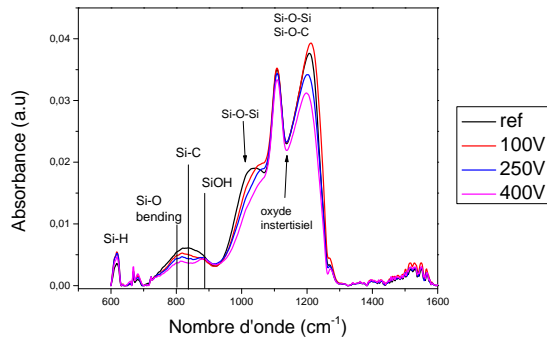


FIGURE 5.23 – Résultats obtenus par analyse infrarouge en transmission fonction de la puissance source ( $10\text{mTorr}/60\text{s}/\text{H}48\text{sccm}/V_{\text{bias}}/P_{\text{source}} = 500\text{W}$ )

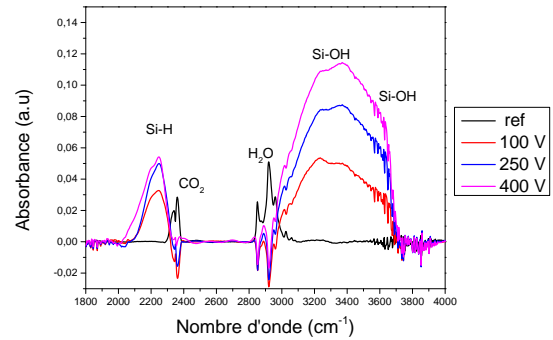


FIGURE 5.24 – Résultats obtenus par analyse infrarouge fonction de la puissance source ( $10\text{mTorr}/60\text{s}/\text{H}48\text{sccm}/V_{\text{bias}}/P_{\text{source}} = 500\text{W}$ )

Les analyses MIR 5.24 faites sur les échantillons montrent quant à eux une augmentation des pics situés à  $\sim 2200\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux liaisons *Si-H*. De plus, les pics naissant à  $3350\text{cm}^{-1}$  et  $3650\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués au groupement *SiOH* du matériau modifié, caractéristique d'oxyde déposé à basse température. Plus ces pics sont importants, plus la vitesse de gravure observée sur la figure 5.19 augmente.

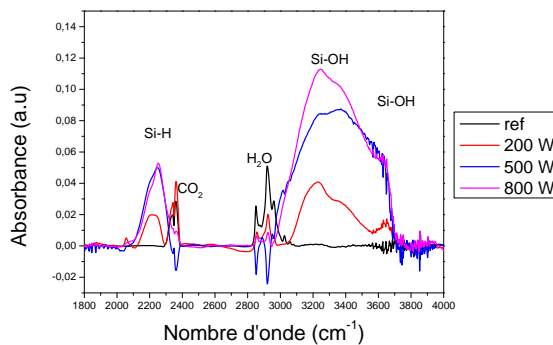


FIGURE 5.25 – Résultats obtenus par analyse infrarouge en transmission fonction de la puissance source ( $10\text{mTorr}/60\text{s}/\text{H}48\text{sccm}/V_{\text{bias}} = 250\text{V}/P_{\text{source}}$ )

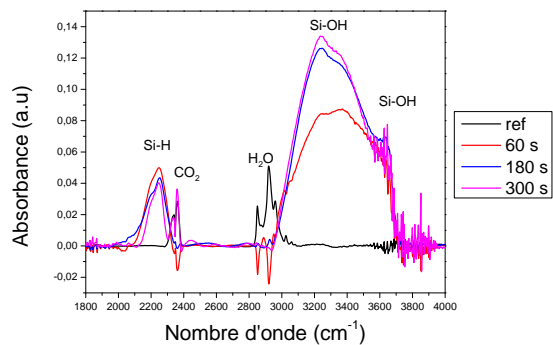


FIGURE 5.26 – Résultats obtenus par analyse infrarouge fonction du temps d'exposition ( $10\text{mTorr}/t/\text{H}48\text{sccm}/V_{\text{bias}} = 250\text{V}/P_{\text{source}} = 500\text{W}$ )

Les mêmes analyses MIR ont été faites sur des échantillons de *SiCO* modifiés en faisant varier la puissance source 5.25 ou le temps d'exposition au plasma d'hydrogène 5.26. Elles présentent

les mêmes tendances que pour la tension de bias.

Nous pouvons donc voir sur les échantillons modifiés qu'il y a une augmentation des liaisons *SiOH* ainsi qu'une diminution de la contribution des liaisons *Si - C* ce qui confirmerait la création d'un oxyde à la surface et qui permettrait d'expliquer les vitesses de gravure.

Nous pouvons déduire un modèle simple, présenté sur la figure 5.27, pour expliquer le retrait du *SiCO* modifié.

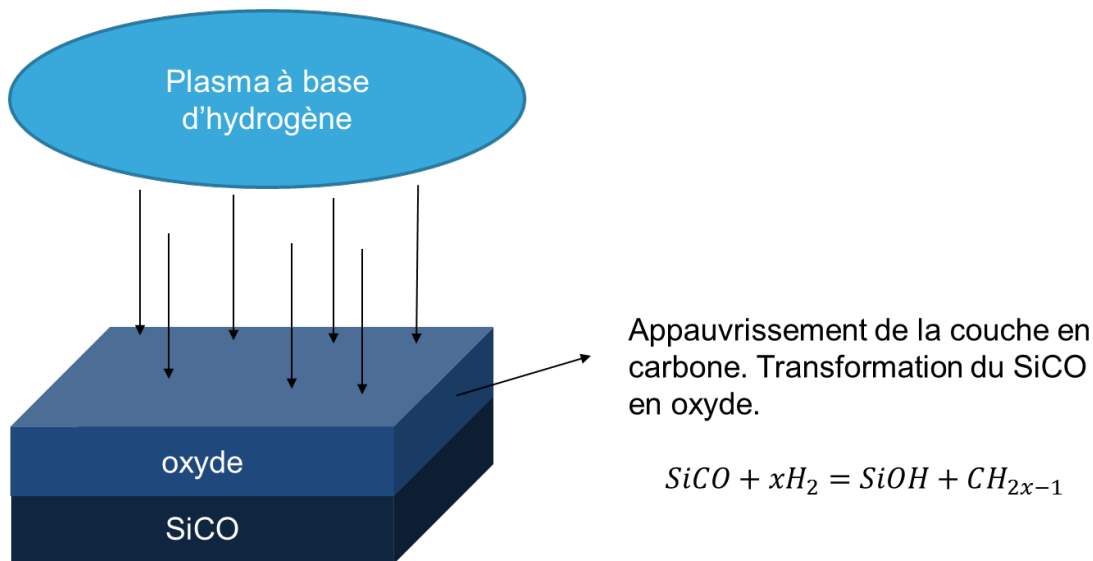


FIGURE 5.27 – Modèle de la modification du *SiCO* par la chimie *H*

Les analyses XPS montrent un appauvrissement en carbone de la couche de *SiCO*, les analyses FTIR nous permettent de déterminer qu'il y a une création d'oxyde grâce à l'augmentation du nombre de groupes *Si - OH* et *Si - H* dans le *SiCO*. Le mécanisme de modification de la couche de *SiCO* est semblable à celui observé sur un matériau low-k comme le *SiOCH* lors de l'exposition à un plasma *He - H<sub>2</sub>* [9, 6]. En retirant le carbone du film de *SiCO*, celui-ci devient sensible au retrait *HF* 1%.

### 5.5 Application sur plaque patternées

Dans cette partie, nous allons graver des plaques avec motifs grâce à la nouvelle technique de gravure.

#### 5.5.1 Étude de la faisabilité de la gravure

Nous avons testé ce nouveau procédé sur des plaques avec motifs utilisées pour la technologie *FDSOI 14nm*. La couche de *SiCO* déposée était de *10nm*, les conditions d'implantation du plasma étaient :  $P = 10mTorr / t = 60s / H48sccm / V_{bias} = 400V / P_{source} = 500W$ . Le retrait

sélectif a été effectué par un bain *HF* 1% de 210 secondes. En nous référant aux résultats obtenus pour la mesure des épaisseurs retirées, présentés sur la figure 5.19, ces conditions permettent de graver une épaisseur équivalente à  $12\text{nm}$  de *SiCO* ce qui est la même surgravure que celle utilisée pour les procédés basés sur les chimies fluorocarbonées  $\text{CH}_3\text{F} / \text{O}_2 / \text{He} / \text{CH}_4$  et  $\text{CH}_3\text{F} / \text{O}_2 / \text{He} / \text{CH}_4 / \text{SiCl}_4$ .

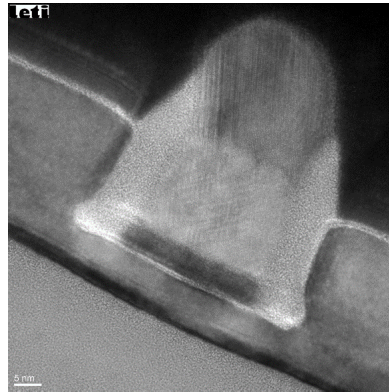


FIGURE 5.28 – Test de gravure du SiCO par implantation en effectuant un bain de 210s

L'image TEM obtenue est présentée sur la figure 5.28. Il y a un pied formé à la base de l'espaceur mesurant  $\sim 15\text{\AA}$ . La largeur moyenne de l'espaceur mesurée est de  $75\text{\AA}$ , la perte de dimension critique par la gravure est donc de  $25\text{\AA}$ . Le masque dur a été retiré par un bain *HF* 1% ce qui a provoqué une épitaxie parasite par le haut de la grille. Le temps de *HF* 1% appliqué sur la plaque a été bien trop long. Il consommait l'équivalent de  $210\text{\AA}$  d'oxyde thermique. Cela illustre la nécessité de réduire le temps d'exposition de nos échantillons à l'acide fluorhydrique (*HF* 1%).

### 5.5.2 Réduction du temps du bain d'acide fluorhydrique *HF*

Nous avons démontré qu'il était nécessaire de diminuer le temps du bain de *HF*. Un test de gravure sur une plaque avec motifs utilisée pour la technologie *FDSOI*  $14\text{nm}$  par la chimie  $\text{H}_2$  en augmentant la tension de bias appliquée sur l'échantillon et en diminuant le temps du retrait sélectif par *HF* 1% a été effectué. Les conditions de l'étape de modification du *SiCO* sont les suivantes :  $P = 10\text{mTorr} / 60\text{s} / \text{H}48\text{sccm} / V_{\text{bias}} = 500\text{V} / P_{\text{source}} = 500\text{W}$ . L'étape de retrait sélectif a été effectué par un bain *HF* 1% de 45 secondes. L'échantillon a ensuite subi un nettoyage pré-épitaxie et une épitaxie. L'image TEM obtenue est présentée sur la figure 5.29

La résolution de l'image TEM ne permet pas de déterminer une consommation de silicium. La largeur moyenne de l'espaceur est de  $65\text{\AA}$ , ce qui indique une perte de la dimension critique de  $35\text{\AA}$ . On peut voir la formation d'un pied à la base du transistor de  $\sim 12\text{\AA}$ . Une légère attaque du masque dur est visible sur l'image, ce qui pourrait être le résultat de la gravure ou de la préparation de l'échantillon. La reprise d'épitaxie nécessaire à la création des sources et drains a eu lieu, on observe cependant une forte rugosité à la surface. Cela peut être attribué à une

mauvaise qualité de la couche de silicium qui a pu être endommagée lors de la gravure des espaceurs à cause d'une tension de bias trop importante.

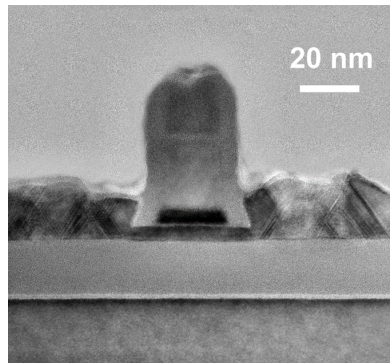


FIGURE 5.29 – Test de gravure des espaceurs *SiCO* sur des motifs de  $100\text{nm}$

Un résumé des observations a été fait dans le tableau 5.6. Le nouveau procédé de gravure par une implantation d'ions générés par un plasma  $H_2$  suivie d'un retrait par bain  $HF$  1% semble compatible avec la gravure des espaceurs low-k en *SiCO*.

perte de CD	$\sim 35\text{\AA}$
Consommation de silicium	Non visible
Épitaxie	Compatible avec une étape d'épitaxie mais forte rugosité observée
Masque dur	Peu attaqué

TABLE 5.6 – Résumé des résultats obtenus pour le test de la gravure des espaceurs *SiCO* par une implantation suivie d'un retrait par voie humide  $HF$  1%

## 5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes d'abord intéressés à la gravure du *SiCO* par les chimies fluorocarbonées  $CHF_3 / He$ ,  $CH_3F / O_2 / He$  et  $CH_3F / O_2 / He / SiCl_4$  utilisées pour la gravure des espaceurs en nitrure. Les premiers essais effectués sur des plaques témoins ont démontré qu'il était possible d'utiliser ces chimies pour graver ce matériau.

Les analyses XPS menées sur les échantillons avant et après gravure du *SiCO* sont proches de celles observées sur les films de *SiOCH*. Dans le cas de la chimie de gravure principale ( $CHF_3 / He$ ), une couche de fluorocarbone est observable à la surface ainsi qu'une couche réactive du type *SiOF*. Pour les cas des surgravures  $CH_3F / O_2 / He$  et  $CH_3F / O_2 / He / SiCl_4$ , on observe une couche de type *SiOF* similaire à celle observée sur le nitrure.

Les résultats obtenus en utilisant ces chimies sur des plaques à motifs sont mitigés. Dans le cas d'une utilisation successive des chimies  $CHF_3 / He$  et  $CH_3F / O_2 / He$ , on peut voir une attaque du masque dur, une perte de la dimension critique de  $15\text{\AA}$ , la reprise d'épitaxie a pu avoir lieu. Dans le cas de l'utilisation des chimies  $CHF_3 / He$  et  $CH_3F / O_2 / He / SiCl_4$ , on

observe un pied de 25Å à la base de l'espaceur, une consommation latérale de 8Å et un retrait total du masque dur.

Une autre partie de ce chapitre était consacrée à l'étude de la gravure du *SiCO* par une succession d'implantation d'ions légers réalisée dans un réacteur de gravure suivie d'une étape de retrait sélectif par un bain d'acide fluorhydrique concentré à 1 %. Les essais sur plaques témoins ont démontré la faisabilité de cette gravure.

La caractérisation des matériaux modifiés démontre que les mécanismes de modification par le plasma  $H_2$  est similaire aux mécanismes d'endommagement des films de *SiOCH* poreux exposés à des plasma *He* et *He - H<sub>2</sub>*. L'appauvrissement en carbone du *SiCO* entraîne la diminution du nombre de liaisons *Si - C*. Le retrait de ces liaisons laisse place à un oxyde du type *SiOH* sensible à l'acide fluorhydrique.

L'utilisation de cette technique de gravure sur des plaques avec motifs présente des résultats intéressants. On observe une perte de la dimension latérale des espaceurs de 35Å; la résolution de l'image TEM n'a pas permis de déterminer la consommation de silicium, la reprise d'épitaxie a pu avoir lieu après la gravure mais on observe une forte rugosité qui pourrait être due à une mauvaise qualité de la couche de silicium. Un autre essai a été fait en utilisant une tension de bias réduite pour l'étape d'implantation et un bain d'acide fluorhydrique prolongée (~ 180s), on peut observer une reprise d'épitaxie parasite par le haut de la grille due à un retrait du masque dur.



## Bibliographie

- [1] D. Benoit, J. Mazurier, B. Varadarajan, S. Chhun, S. Lagrasta, C. Gaumer, D. Galpin, C. Fenouillet-Beranger, D. Vo-Thanh, D. Barge, and others. Interest of SiCO low  $k=4.5$  spacer deposited at low temperature ( $400^{\circ}\text{C}$ ) in the perspective of 3d VLSI integration. In *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pages 8–6. IEEE, 2015.
- [2] Ch Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban, and B. Grolleau. Analyse XPS des surfaces de Si et SiO<sub>2</sub> exposées aux plasmas de CHF<sub>3</sub> et CHF<sub>3</sub>—C<sub>2</sub>f<sub>6</sub>. Polymérisation et gravure. *Revue de Physique Appliquée*, 24(3) :309–321, 1989.
- [3] Maxime Darnon. *Les procédés par plasmas impliqués dans l'intégration des matériaux sioch poreux pour les interconnexions en microélectronique*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [4] Lamuel David, Romil Bhandavat, Uriel Barrera, and Gurpreet Singh. Silicon oxycarbide glass-graphene composite paper electrode for long-cycle lithium-ion batteries. *Nature Communications*, 7 :10998, March 2016.
- [5] E. Huang, E. Joseph, Huiming Bu, Xinlin Wang, N. Fuller, C. Ouyang, E. Simonyi, Hosadurga Shobha, Tien Cheng, A. Mallikarjunan, I. Lauer, Sunfei Fang, W. Haensch, Chun-Yung Sung, S. Purushothaman, and G. Shahidi. Low- $k$  spacers for advanced low power cmos devices with reduced parasitic capacitances. In *2008 IEEE International SOI Conference*, pages 19–20, 2008.
- [6] Butsurin Jinnai, Toshihisa Nozawa, and Seiji Samukawa. Damage mechanism in low-dielectric (low- $k$ ) films during plasma processes. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 26(6) :1926–1932, November 2008.
- [7] N. R. Mohapatra, M. P. Desai, S. G. Narendra, and V. Ramgopal Rao. Modeling of parasitic capacitances in deep submicrometer conventional and high- $k$  dielectric mos transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 50(4) :959–966, 2003.
- [8] Nicolas Posseme. *Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2005.



## Bibliographie

---

- [9] Juline Shoeb, Ming Mei Wang, and Mark J. Kushner. Damage by radicals and photons during plasma cleaning of porous low- $k$  SiOCH. I. Ar/O<sub>2</sub> and He/H<sub>2</sub> plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(4) :041303, July 2012.
- [10] R. G. Southwick, E. Wu, S. Mehta, and J. H. Stathis. Time dependent dielectric breakdown of sin, sibcn and siocn spacer dielectrics. In *2017 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, pages DG–1.1–DG–1.5, 2017.
- [11] T. E. F. M. Standaert, M. Schaepkens, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook. High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma : Mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(1) :239–249, 1998.
- [12] T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton. Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 22(1) :53–60, 2004.
- [13] K. Suzuki. Parasitic capacitance of submicrometer mosfet's. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 46(9) :1895–1900, 1999.
- [14] Valeri P. Tolstoy, Irina V. Chernyshova, and Valeri A. Skryshevsky. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2003. ISBN 047135404X.
- [15] T. Yamashita, S. Mehta, V. S. Basker, R. Southwick, A. Kumar, R. Kambhampati, R. Sathiyarayanan, J. Johnson, T. Hook, S. Cohen, J. Li, A. Madan, Z. Zhu, L. Tai, Y. Yao, P. Chinthamanipeta, M. Hopstaken, Z. Liu, D. Lu, F. Chen, S. Khan, D. Canaperi, B. Haran, J. Stathis, P. Oldiges, C. H. Lin, S. Narasimha, A. Bryant, W. K. Henson, S. Kanakasabapathy, K. V. R. M. Murali, T. Gow, D. McHerron, H. Bu, and M. Khare. A novel ald sibcn low- $k$  spacer for parasitic capacitance reduction in finfets. In *2015 Symposium on VLSI Technology (VLSI Technology)*, pages T154–T155, 2015.

## 6 Conclusions générales et perspectives

Dans les chapitres 3, 4 et 5, nous avons étudié plusieurs techniques de gravure du nitrure de silicium et du *SiCO* que nous pouvons utiliser pour réaliser des espaceurs pour la technologie *FDSOI 14nm*. Nous proposons dans ce chapitre de résumer les conclusions de cette étude, et de proposer de nouvelles utilisations de ces techniques.

### 6.1 Conclusion générale

Dans le chapitre 3 de cette thèse, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la gravure des espaceurs en nitrure par des chimies fluorocarbonées. L'étude a montré les limites des procédés basés sur les chimies  $CHF_3 / He$  et  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$  qui sont actuellement utilisées. La première n'a pas une sélectivité suffisante et entraîne une consommation importante du silicium ainsi qu'une détérioration de la qualité cristalline du substrat de silicium. La seconde présente une très forte sélectivité mais induit une consommation de la couche de silicium par oxydation trop importante.

L'application de ces procédés sur des plaques avec motifs a confirmé ces résultats. La gravure a engendré une consommation de la couche de silicium de  $22\text{\AA}$  et la présence d'un pied en nitrure de  $10\text{\AA}$  à la base de l'espaceur. On peut observer une gravure latérale de  $65\text{\AA}$ .

Nous avons confirmé l'intérêt de l'ajout de tétrachlorure de silicium couplé à une pulsation de la tension de bias pour la gravure des espaceurs [2]. Un essai a été réalisé sur une plaque avec motifs utilisée pour la technologie *FDSOI 14nm*. Les échantillons ont subi une gravure principale de  $8nm$  de nitrure de silicium par la chimie de gravure  $CHF_3 / He$  et une surgravure équivalente à  $4nm$  de nitrure avec les chimies  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$  ou  $CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$ . Les résultats obtenus avec la seconde chimie de gravure ont démontré une amélioration des caractéristiques morphologiques des transistors. En effet, la consommation de silicium observée n'était plus que de  $10\text{\AA}$  avec la formation d'un pied limité. La gravure latérale observée était quant à elle de  $55\text{\AA}$ .

Cependant la fenêtre de procédé obtenue était bien plus restreinte. Le procédé est très sensible

au débit de  $SiCl_4$  introduit et au temps de gravure appliqué. Pour un débit supérieur à  $5\text{ sccm}$  la gravure du nitrure s'arrête tandis que pour un débit inférieur, la consommation de silicium reste la même. Pour la pulsation de la tension de bias appliquée, seul le régime ( $50\%dc$ ,  $500\text{ Hz}$ ) présente un intérêt. Le régime ( $20\%dc$ ,  $200\text{ Hz}$ ) ne permet pas de graver le nitrure et le régime ( $90\%dc$ ,  $900\text{ Hz}$ ) est trop proche du régime continu. De plus, le procédé n'est pas à l'équilibre : la vitesse de gravure du nitrure par la chimie  $CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$  n'est pas constante. Les analyses XPS démontrent que la quantité de fluor présent à la surface est en constante diminution et cela entraîne un arrêt de la gravure une fois qu'il a été totalement consommé. L'apport de fluor par l'espèce fluorocarbonée n'est pas suffisant pour entretenir la gravure.

Les performances électriques des transistors obtenus de type PMOS ont été observées. Les résultats montrent une amélioration des résultats sur les performances  $I_{on}$ . Cela peut être expliqué par les diminutions observées de la tension de seuil et de la résistance  $R_{on}$  sur certaines zones de gravure. Cependant on observe aussi une augmentation du DIBL (drain induced barrier lowering) qui pourrait expliquer ces diminutions.

Le chapitre 4 était consacré à l'étude d'une nouvelle technique de gravure mise au point au CEA-LETI. La gravure des espaceurs en nitrure serait faite par la succession d'une implantation d'ion suivie d'un retrait sélectif de la couche implantée. Les observations ont montré que la vitesse de gravure du nitrure implanté est supérieure à celui non implanté.

Afin d'avoir un bon contrôle de la profondeur d'implantation et de limiter la pulvérisation physique, nous avons choisi d'utiliser une implantation d'ions légers hydrogène et hélium à l'aide d'un réacteur de gravure. Un retrait sélectif par voie humide a été choisi. Il est fait grâce à une solution d'acide fluorhydrique concentrée à 1%.

Nous avons démontré qu'il était possible d'ajuster l'épaisseur de nitrure retirée en modifiant la tension de bias, la puissance source ou le temps d'exposition au plasma. En augmentant la première, on augmente l'énergie des ions et donc l'épaisseur modifiée. La modification des deux autres paramètres impacte la dose d'ions implantés.

L'étude de la modification du nitrure par l'étape d'implantation a montré une forte oxydation du nitrure lors de la remise à l'air des plaques, et une augmentation de la dose d'hydrogène dans la couche de nitrure proportionnelle à l'épaisseur de nitrure modifiée. Les observations ont montré que les liaisons  $Si - N$  étaient brisées et remplacées par des liaisons  $Si - H$  et  $N - H$ . La différence des vitesses de gravure observées lors du retrait sélectif peut être expliquée par ces modifications qui permettent une réaction de substitution nucléophile à la surface brisant les liaisons  $Si - N$  plus facilement.

Une partie de l'étude était consacrée à la détermination des défauts induits par l'implantation dans le silicium. Les observations confirment la présence d'importants défauts cristallins dans la couche de silicium après implantation. Ils seraient dûs à l'apparition d'une nouvelle maille cristalline dans le solide. Il est possible de limiter le nombre de défauts dans la couche

de silicium en exposant la plaque à de fortes températures, cependant des défauts moins importants et plus symétriques restent observables.

Les essais réalisés sur des plaques avec motifs ont montré qu'il était possible d'utiliser cette nouvelle technique de gravure pour la réalisation des espaceurs. Les résultats obtenus en utilisant un plasma d'hélium dont les conditions ont été ajustées pour graver 16nm de nitrure nous permettent d'obtenir des espaceurs sans pied, avec une perte de la dimension critique de 5nm, un masque dur restant de 14nm et une reprise d'épithaxie possible malgré une consommation de silicium supérieure à 2nm.

Enfin, nous avons étudié les optimisations possibles des chimies d'implantation. Nous avons démontré que l'utilisation simultanée d'hélium et d'hydrogène grâce à un mélange  $He-H_2$  permettait d'augmenter l'épaisseur de nitrure retirée en augmentant la dose d'hydrogène dans la couche de nitrure. Il est aussi possible d'utiliser du méthane  $CH_4$  et de l'hélium afin de pouvoir déposer une couche de carbone sur les surfaces verticales. La gravure d'espaceurs de nitrure sur une plaque avec motifs à l'aide d'une chimie  $He-CH_4$  a montré des résultats très intéressants. Nous avons réduit la consommation latérale de nitrure, empêcher la formation d'un pied tout en préservant le masque dur et limitant la consommation de silicium. En ajustant les conditions plasma permettant de retirer 16nm de nitrure, les espaceurs obtenus ne présentent pas de pied, une perte de la dimension critique de 3nm, un masque dur restant de 15nm, une consommation de silicium de moins de 2nm. Par manque de temps et de plaque il n'a pas été possible d'évaluer les performances électriques des transistors obtenus.

Le chapitre 5 concerne la gravure d'un matériau à basse permittivité : le  $SiCO$ . La première partie de ce chapitre était consacrée à la gravure de ces matériaux par les chimies fluorocarbonées utilisées pour graver le nitrure. Les premiers essais effectués sur des plaques sans motifs ont démontré qu'il était possible d'utiliser ces chimies pour graver ce matériau. Les mécanismes de gravure à l'oeuvre sont similaires à ceux observés pour le  $SiOCH$ . Lors d'une utilisation de la chimie  $CHF_3 / He$ , on observe une couche de polymères fluorocarbonés et une couche du type  $SiOF$ . Pour les chimies  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$  et  $CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$ , seule la couche de  $SiOF$  est observée. Les essais sur des plaques avec motifs ne sont pas concluants. En utilisant l'enchaînement des chimies  $CHF_3 / He$  et  $CH_3F / O_2 / He / CH_4$ , on observe une gravure latérale de 15Å, un retrait du masque dur ainsi qu'une absence de la reprise d'épithaxie due à une fine couche de 10Å de  $SiCO$  restant. En utilisant successivement les chimies  $CHF_3 / He$  et  $CH_3F / O_2 / He / CH_4 / SiCl_4$ , un pied de 25Å est observable, une consommation latérale de 8Å et un retrait total du masque dur.

La seconde partie de ce chapitre était consacrée à l'étude de la gravure du  $SiCO$  par un enchaînement d'implantation d'ions suivie d'un retrait sélectif par voie humide. Les essais ont démontré que la gravure du  $SiCO$  est compatible avec cette nouvelle technique. L'étude du matériau après implantation a cependant montré des mécanismes différents. La gravure du matériau est possible grâce à un retrait du carbone dans le  $SiCO$ , cela permet de transformer une partie du  $SiCO$  en une couche d'oxyde du type  $SiOH$  sensible à l'acide fluorhydrique.

L'utilisation de cette technique de gravure sur des plaques avec motifs présente des résultats intéressants. On observe une perte de la dimension latérale des espaceurs de 35Å; la résolution de l'image TEM n'a pas permis de déterminer la consommation de silicium, la reprise d'épitétaxie a pu avoir lieu après la gravure mais on observe une forte rugosité qui pourrait être due à une mauvaise qualité de la couche de silicium. Un autre essai a été fait en utilisant une tension de bias réduite pour l'étape d'implantation et un bain d'acide fluorhydrique prolongée (» 180s), on peut observer une reprise d'épitétaxie parasite par le haut de la grille due à un retrait du masque dur.

Une grande partie de l'étude démontrait la possibilité d'utiliser une implantation d'ions suivie d'une étape de retrait sélectif afin de créer des espaceurs. Nous proposerons dans les parties suivantes des alternatives prometteuses à l'étape de retrait sélectif afin d'améliorer les résultats morphologiques obtenus.

## 6.2 Perspectives

Dans le chapitre 4, nous avons mis au point une nouvelle approche pour la graver le nitrure de silicium par une implantation anisotropique d'ions légers dans le film de nitrure suivie d'une étape de retrait sélectif par voie humide à l'aide d'un acide fluorhydrique concentré à 1%. Les résultats obtenus pour des plasmas  $H_2$  et  $He$  montrent des résultats intéressants pour la gravure des espaceurs, cependant on observe une forte diminution de la dimension critique des espaceurs. Dans cette partie, nous allons tenter d'évaluer une autre option pour retirer le nitrure implanté afin d'obtenir de meilleurs résultats morphologiques. Pour cela, il est nécessaire d'augmenter les sélectivités de gravure nitrure modifié par rapport au nitrure non modifié et à l'oxyde de silicium. La première permet de limiter la gravure latérale des espaceurs lors du retrait pas voie humide, la seconde limite la consommation du masque dur en oxyde. Les expériences seront menées sur des plaques sans motifs avec un empilement de 55nm de nitrure déposé par LPCVD à 750°C sur un oxyde thermique de 10.5nm. Les implantations du nitrure de silicium seront faites dans un réacteur ICP.

### 6.2.1 Optimisation de l'étape retrait par voie humide : utilisation d'une solution d'acide fluorhydrique avec un pH modifié

En utilisant de l'acide fluorhydrique, il est possible d'ajuster la sélectivité de gravure nitrure :oxyde en modifiant le pH de la solution [6]. Cela est dû à la variation de la composition de la solution en fonction du pH. L'oxyde est gravée par les espèces difluorées [5], tandis que le nitrure est gravé principalement pas les espèces monofluorées.

Pour augmenter la sélectivité de gravure nitrure modifié : oxyde, nous allons étudier les vitesses de retrait par une solution d'acide fluorhydrique concentré à 0.1% d'un oxyde, d'un nitrure modifié et d'un nitrure témoin. Nous allons faire varier le pH de la solution en y ajoutant une base ou un acide fort, cela modifiera la composition des espèces ioniques présentes dans la

solution.

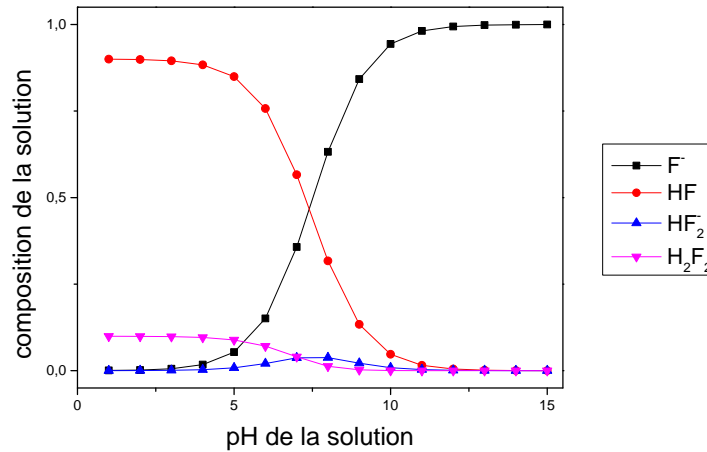


FIGURE 6.1 – Influence du pH dans la composition de la solution.

La figure 6.1 présente l'évolution de la composition de la solution de  $HF0.1\%$  en fonction du pH. En ajoutant une base forte, on peut facilement obtenir une solution uniquement composée d'ions  $F^-$  afin de connaître leurs rôles dans la gravure. Une solution très acide est composée principalement de  $HF$ .

Les vitesses de gravure seront mesurées par ellipsométrie sur des coupons. Les échantillons de nitrure ont été modifiés par un plasma d'hydrogène dont les conditions sont les suivantes :  $10mTorr / 60s / H_2 48sccm / V_{bias} = 250V / P_{source} = 500W$ . Le temps de bain de  $HF 0.1\%$  est de 10 minutes. Les consommations observées et les sélectivités déduites sont consignées dans le tableau 6.1.

pH	Consommation $SiO_2$	Consommation $Si_3N_4$	Consommation $Si_3N_4 + H$	Sélectivité nitrure modifié : nitrure	Sélectivité nitrure modifié : oxyde
0.97	3Å	9Å	101Å	11.2	33.7
2.43	28Å	11Å	115Å	10.5	4.1
11.4	1Å	2Å	7Å	3.5	7

TABLE 6.1 – Résultats de la consommation de nitrure, nitrure modifié et d'oxyde par un WET  $HF0.1\%$  en fonction du pH

Le pH de 2.43 est celui d'une solution à l'équilibre. Pour une solution acide, dont le pH est inférieur à 1, il est possible d'augmenter la sélectivité du nitrure modifié à l'oxyde de silicium tout en gardant une bonne sélectivité au nitrure non modifié. Ce résultat est très intéressant car il nous permet d'imaginer une nouvelle possibilité de retrait qui n'impactera

pas le masque dur. Dans le cas d'une solution basique, dont le pH est supérieur à 7, on observe qu'il n'est pas possible de graver ni le nitrure ni l'oxyde. Pour cette gamme de pH, la solution est principalement composée d'ions  $F^-$ . La gravure du nitrure de silicium par acide fluorhydrique se fait principalement par les espèces simplement fluorées : l'action de l'espèce HF est prépondérante dans la gravure du nitrure modifié.

Une solution avec un faible pH présente des caractéristiques très intéressantes pour améliorer les résultats. Nous allons donc confirmer ceux-ci sur des plaques avec motifs.

### 6.2.2 Application à des plaques patternées

Dans cette partie, nous tenterons d'appliquer cette nouvelle variante de notre technique de gravure sur des plaques avec motifs. Les échantillons étant réalisés sur des coupons, il est nécessaire d'utiliser le réacteur de gravure du CEA. Nous comparerons la gravure des espaces sur des échantillons ayant été exposés au même plasma mais non optimisé ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / H40\text{sccm} / V_{bias} = 185\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ) suivie de deux bains d'acide fluorhydrique différents, le premier concentré à 1% avec un pH à l'équilibre et le second concentré à 0.1% avec un pH diminué.

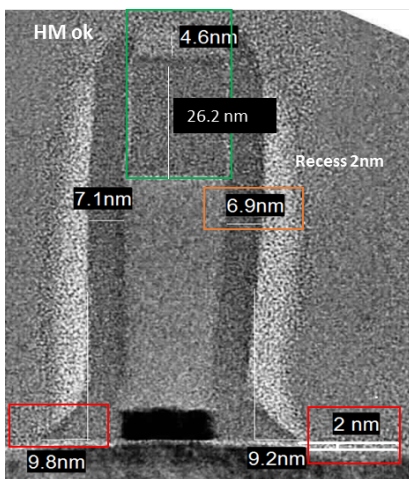


FIGURE 6.2 – Image TEM d'une gravure espaceur par modification ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / H40\text{sccm} / V_{bias} = 185\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ). Le retrait est fait par un bain HF 1% avec un pH à l'équilibre de 40 secondes.

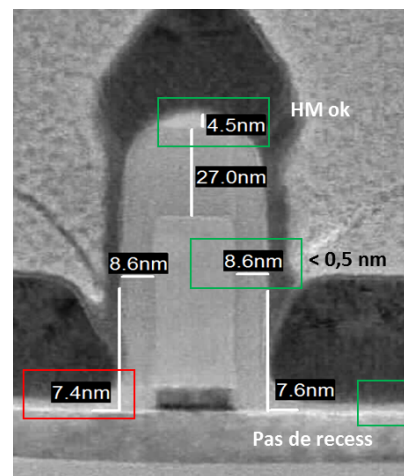


FIGURE 6.3 – Image TEM d'une gravure espaceur par modification ( $10\text{mTorr} / 60\text{s} / H40\text{sccm} / V_{bias} = 185\text{V} / P_{source} = 500\text{W}$ ). Le retrait est fait par un bain HF 0.1% avec un pH de 1.01 de 600 secondes.

En comparant les images TEM obtenues, avec le HF 1% sur la figure 6.2 et avec le HF 0.1% sur la figure 6.3, nous pouvons observer que le pied n'est pas le même. Il est de  $90\text{\AA}$  avec le HF 1% et de  $74\text{\AA}$  avec une concentration à 0.1% et un pH modifié. Dans les deux cas le masque dur restant est d'environ  $45\text{\AA}$ . La perte de la dimension critique est de  $5\text{\AA}$  avec un HF 0.1% avec un pH de 1.01, elle est de  $20\text{\AA}$  dans le cas d'un bain de HF 1%. De plus, la consommation de silicium est de  $20\text{\AA}$  et un HF 1% tandis qu'elle n'est pas visible avec un bain

d'acide fluorhydrique dilué.

Bain utilisé	HF1%	HF0.1% avec $pH < 1$
temps du bain (s)	40	600
Pied observé (nm)	~ 9.5	~ 7.4
Consommation de silicium (nm)	2	Pas de recess
Perte de CD (nm)	~ 2	~ 0.5
Masque dur	4.6nmrestant	4.5nmrestant

TABLE 6.2 – Résultats obtenus après gravure des espaceurs en nitrure avec des bains différents

Le tableau 6.2 présente un résumé des résultats obtenus en fonction des deux bains utilisés. Nous avons démontré qu'il était possible de modifier les sélectivités de gravure du nitrure modifié sur l'oxyde en ajustant le pH de la solution. Le HF 0.1% avec un faible pH présente de très bonnes caractéristiques, et les tests sur des plaques avec motifs se sont révélés concluants car cela nous permet d'obtenir de meilleurs résultats morphologiques grâce à une réduction de la consommation du substrat et de la consommation latérale des espaceurs.

La suite de l'étude sera consacrée à la présentation de moyen de retrait par voie sèche de la couche de nitrure modifié par une plasma d'ions légers. Il y a deux autres choix possibles qui ont des mécanismes de retrait similaires. Le premier est de l'acide HF en phase gazeuse, et le second un plasma délocalisé à base de  $NF_3$  et  $NH_3$ . Ces deux solutions sont basées sur des mécanismes similaires, dans les deux cas il y aura création de sels puis le retrait de ces sels.

### 6.2.3 Optimisation de l'étape retrait par voie sèche : utilisation d'acide fluorhydrique en phase vapeur

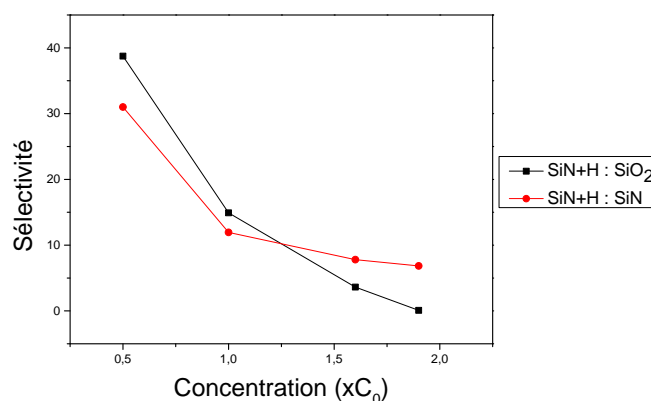


FIGURE 6.4 – Sélectivités de gravure obtenues par le procédé de HF vapeur en fonction de la concentration de HF. En rouge la sélectivité nitrure modifié :nitrure et en noir nitrure modifié :oxyde. Conditions d'implantation( $10mTorr/H48sccm/V_{bias} = 250V/P_{source} = 500W$ ).



Une étude menée par V. Ah-leung a montré qu'il était possible de faire un retrait sélectif par un acide fluorhydrique en phase vapeur d'un nitrure de silicium modifié par un plasma d'hydrogène [1].

La figure 6.4 présente l'évolution des sélectivités de gravure du nitrure de silicium modifié par rapport à un nitrure non modifié et à un oxyde de silicium en fonction de la concentration de  $HF$ . On observe que ce retrait sélectif permet d'obtenir des sélectivités bien supérieures à celles obtenues en utilisant un retrait par voie humide. Les mécanismes de gravure du nitrure par  $HF$  en phase gazeuse sont connus [9], il faut créer un sel d'hexafluorosilicate ammonium, puis le sublimer ou le diluer dans une solution [3].

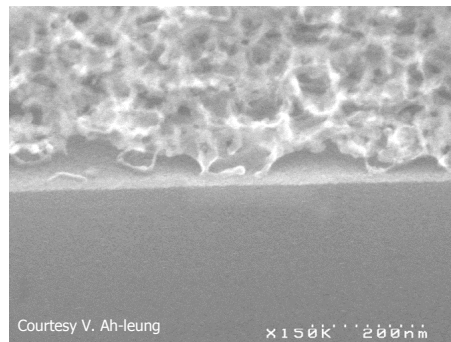


FIGURE 6.5 – Image au microscope à balayage d'une plaque de nitrure ayant subi un traitement par HF vapeur.

Le nitrure modifié peut donc être gravé par ces techniques, mais on observe des résidus sur le silicium après traitement  $HF$  comme cela est montré sur la figure 6.5. La présence de ces résidus à la surface peut empêcher la reprise d'épitaxie permettant de créer les zones de source et de drain.

### 6.2.4 Optimisation de l'étape retrait par voie sèche : utilisation d'un plasma délocalisé $NF_3/NH_3$

L'utilisation de plasma délocalisé utilisant un mélange de  $NF_3$  et de  $NH_3$  permet d'obtenir de très fortes sélectivités de gravure de oxyde de silicium : silicium grâce à la création de sels d'hexafluorosilicate d'ammonium [7]. Ces sels peuvent aussi être créés sur du nitrure fortement oxydé ou hydrogéné [4]. Une étude sur le retrait d'une couche de nitrure, implantée par un plasma  $H_2$ , en utilisant ce mélange a donc été réalisée afin d'obtenir de fortes sélectivités de gravure nitrure modifié : nitrure [8].

La figure 6.6 présente la consommation des nitrures en faisant varier la quantité de trifluorure d'azote dans le plasma dont les conditions sont  $NF_3/NH_3 = 200sccm/He = 300sccm/t = 45s$ . On observe sur ce graphe que les épaisseurs gravées n'évoluent pas de la même façon, la sélectivité de gravure du nitrure modifié sur le nitrure témoin est maximale pour un débit de  $NF_3$  de  $14sccm$ .

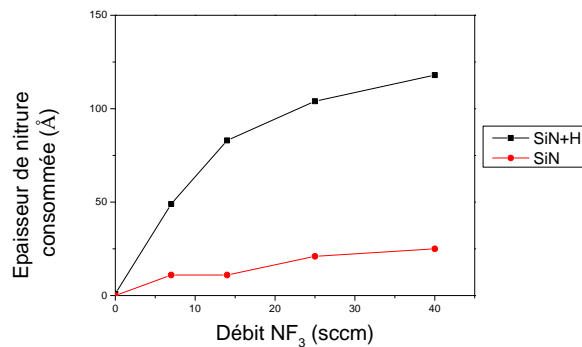


FIGURE 6.6 – Epaisseur de nitrure de silicium consommé par le plasma délocalisé  $NF_3/NH_3$  en fonction du flow de  $NF_3$ . Condition d'implantation  $10mTorr/60s/ H48sccm/ V_{bias} = 250V/P_{source} = 500W$ . Condition du plasma délocalisé  $NF_3/ NH_3 = 200sccm/He = 300sccm/t = 45s$

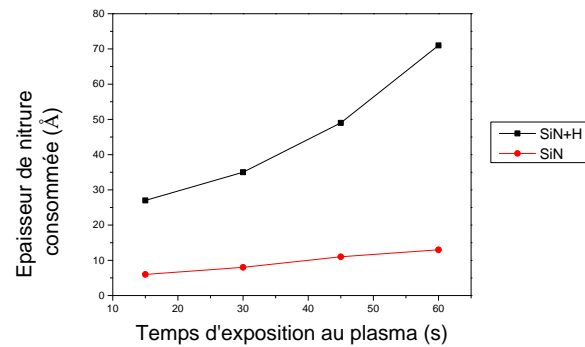


FIGURE 6.7 – Epaisseur de nitrure de silicium consommé par le plasma délocalisé  $NF_3/NH_3$  en fonction du temps d'exposition. Condition d'implantation  $10mTorr/60s/ H48sccm/ V_{bias} = 250V/P_{source} = 500W$ . Condition du plasma délocalisé  $NF_3 = 7sccm/ NH_3 = 200sccm/He = 300sccm/t$

La figure 6.7 montre la consommation des nitrures en fonction du temps d'exposition au plasma dont les conditions sont  $NF_3 = 7sccm/ NH_3 = 200sccm/He = 300sccm/t$ . On peut voir que celle du nitrure modifié semble croître linéairement avec le temps d'exposition tandis que celle du nitrure témoin reste constante : cela indiquerait que seul l'oxyde natif serait gravé par le plasma.

Les mécanismes de gravure de l'oxyde ont été étudiés et sont les suivants :



ou



Les sels créés dans le cas du nitrure implanté sont les mêmes que ceux observés lors de la gravure de l'oxyde par un mélange  $NF_3$  et de  $NH_3$  [8]. La transformation du nitrure en sels n'est possible que lorsque la surface du nitrure est suffisamment riche en oxyde ou en hydrogène. Ce qui est le cas d'un nitrure exposé à plasma  $H_2$  comme nous l'avons observé au chapitre 4.

Les sels créés sont les mêmes que ceux pour un retrait par du HF en phase vapeur. Cette technique présente donc aussi l'inconvénient de laisser des résidus à la surface empêchant la reprise d'épitaxie comme sur la figure 6.5.

### 6.2.5 Application à des plaques patternées

Un essai sur plaque patternée a été réalisé. Des espaceurs en nitrure de 9nm ont été déposés par une méthode plasma-enhanced chemical vapor deposition à 630° sur une grille de silicium de 20nm. Une implantation de 13nm, correspondant à une surgravure de 50%, a été effectuée. Le retrait de la couche implantée a été fait par l'exposition de la plaque à trois cycles successifs d'un plasma délocalisé  $NF_3 / NH_3$  avec une dilution (3 :100) d'une durée de 45 secondes et d'une montée en température à 100°C. La désoxydation pré-épitaxie a été effectuée par un bain de  $HF$  0.1% de 30 secondes et d'une épitaxie de  $SiGe$  de 15nm.

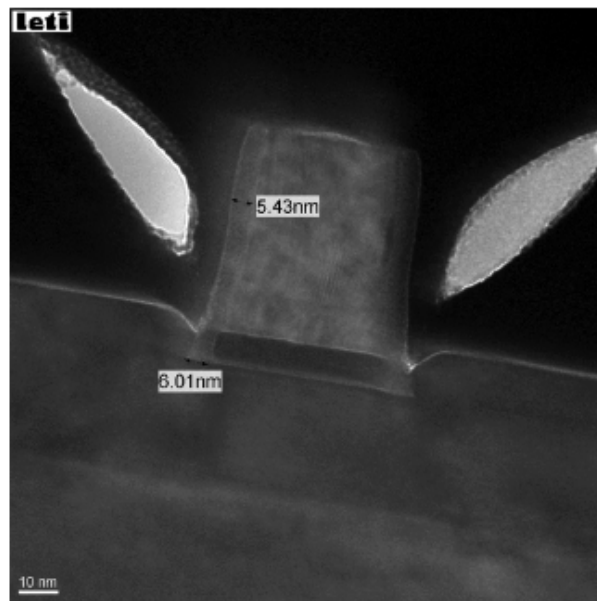


FIGURE 6.8 – Image TEM d'une gravure espaceur par modification par un plasma  $H_2$  et 3 cycles d'un plasma délocalisé de  $NF_3 / NH_3$  et d'un chauffage de la plaque à 100°C. Cette gravure est suivie par un bain  $HF$  0.1% et d'une épitaxie de 15nm de  $SiGe$ .

L'image TEM obtenue est présentée sur la figure 6.8. On observe une consommation latérale de 30Å, un léger pied de ~ 6Å visible à la base de l'espaceur ce qui indique une bonne anisotropie de la gravure. La reprise d'épitaxie a pu avoir lieu et il n'y a pas de consommation visible de la couche de silicium, le procédé n'a donc pas trop consommé ni endommagé la couche de silicium. Cependant le masque dur d'oxyde a été retiré ce qui peut être expliqué par les faibles sélectivités de gravure nitrure modifié :oxyde d'un plasma  $NF_3 / NH_3$ . Les résultats sont résumés dans le tableau 6.3.

### 6.2.6 conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté trois nouvelles option de retrait de la couche de nitrure modifié. Les résultats obtenus en utilisant un bain  $HF$  concentré à 0.1 % et un pH modifié sont intéressants, ils permettent de limiter la consommation du substrat et d'avoir un bon

Pied observé (nm)	0.7
Consommation de silicium (nm)	0
Perte de CD (nm)	~ 3
Masque dur	retrait du masque d'oxyde

TABLE 6.3 – Résultats obtenus après gravure des espaceurs en nitrure avec un retrait sélectif par un plasma délocalisé  $NF_3 / NH_3$

contrôle latéral de la gravure. Les retraits par voie sèche du nitrure modifié, à l'aide d'un plasma délocalisé  $NF_3 / NH_3$  ou du  $HF$  en phase vapeur, sont des options intéressantes car ils permettent d'augmenter les sélectivités de gravure du nitrure modifié par rapport au nitrure non modifié ou à l'oxyde de silicium. Cependant ils peuvent créer des résidus à la surface du silicium pouvant empêcher une reprise d'épithaxie. Afin de pouvoir mettre en place ces procédés en production, il faut en approfondir l'étude pour connaître les contraintes à ajouter qui empêcheraient l'apparition de résidus à la surface du silicium.



## Bibliographie

- [1] V. Ah-Leung, O. Pollet, N. Posseme, M. Garcia Barros, N. Rochat, C. Guedj, and G. Audoitand S. Barnola. Understanding of a new approach for silicon nitride spacer etching using gaseous hydrofluoric acid after hydrogen ion implantation. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(2) :021408, 2017.
- [2] Romuald Blanc. *Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour les technologies FDSOI*. PhD thesis, Grenoble, 2014.
- [3] Gérard Trouve Jérôme Frayret, Alain Castetbon and Martine Potin-Gautier. Solubility of (nh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>sif<sub>6</sub>, k<sub>2</sub>sif<sub>6</sub> and na<sub>2</sub>sif<sub>6</sub> in acidic solutions. *Chemical Physics Letters*, 427(4) :356 – 364, 2006.
- [4] W. R. Knolle and R. D. Huttemann. Ammonium hexafluorosilicate formation during plasma etching of silicon nitride. *Journal of The Electrochemical Society*, 135(10) :2574–2578, 1988.
- [5] D. Martin Knotter. Etching Mechanism of Vitreous Silicon Dioxide in HF-Based Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 122(18) :4345–4351, May 2000.
- [6] D. Martin Knotter and T. J. J. (Dee) Denteneer. Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(3) :F43, 2001.
- [7] H. Nishino, N. Hayasaka, and H. Okano. 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, 1993.
- [8] N. Posseme, V. Ah-Leung, O. Pollet, C. Arvet, and M. Garcia-Barros. 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, 2016.
- [9] Keiichi Shimaoka, Hirohumi Funabashi, and Yasuichi Mitsushima. Characteristics of Silicon Nitride Reaction to Vapor-phase HF Gas Treatment. *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines*, 126(9) :516–521, 2006.

