



**HAL**  
open science

# Etude de la gravure du SiN contrôlée a l'échelle atomique par implantation d'O<sub>2</sub> suivi de gravure ultra-sélective SiO<sub>2</sub>/SiN en plasma déporté NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>

Robert Soriano Casero

► **To cite this version:**

Robert Soriano Casero. Etude de la gravure du SiN contrôlée a l'échelle atomique par implantation d'O<sub>2</sub> suivi de gravure ultra-sélective SiO<sub>2</sub>/SiN en plasma déporté NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAT003 . tel-02296389

**HAL Id: tel-02296389**

**<https://theses.hal.science/tel-02296389v1>**

Submitted on 25 Sep 2019

**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

**Robert SORIANO CASERO**

Thèse dirigée par **Gilles CUNGE**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la  
Microélectronique (CNRS / Univ. Grenoble Alpes / CEA)**  
dans **l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique,  
Automatisme et Traitement du Signal**

# **Etude de la gravure du SiN contrôlée à l'échelle atomique par implantation d'O<sub>2</sub> suivie de gravure ultra-sélective SiO/SiN en plasma déporté NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>**

Thèse soutenue publiquement le **25 Janvier 2019**,  
devant le jury composé de :

**M. Ahmad BSIESY**

Professeur à l'U.G.A., Président du Jury

**M. Pascal CHABERT**

Directeur de recherche au LPP Palaiseau, Rapporteur

**M. Olivier GUAITELLA**

Ingénieure Chercheur au LPP Palaiseau, Rapporteur

**Mme. Claudia LAZZARONI**

Maitre de conférence à LSPM Paris 13 (CNRS), Examinatrice





## Remerciements

Je souhaite remercier tout d'abord l'ensemble des membres du jury pour leur temps consacré à l'évaluation de cette thèse et pour me faire l'honneur de juger mon travail : en particulier Pascal Chabert et Olivier Guaitella pour accepter d'être les rapporteurs.

Mes remerciements vont ensuite à mon directeur thèse, Gilles. Comme dit Philippe un « sacré personnage » 😊. Merci d'avoir su me dirigé efficacement, en me laissant de l'autonomie quand il le fallait et me centrer vers la bonne direction dans les analyses des résultats. Merci pour la correction de mes posters, manuscrit de thèse et toutes les discussions scientifiques.

Un grand merci à Nader Sadeghi pour ta rigueur, tes conseils et ton savoir scientifique. Aussi à Michel Pons pour ton savoir théorique et pratique en électricité. Avec les outils que nous avons dans le laboratoire, nous avons construit les deux diagnostics spectroscopiques. Grâce auxquels j'ai pu faire ma thèse et j'ai appris pas mal de choses.

De manière générale un grand merci à tous les membres du laboratoire avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer, échanger et apprendre (désolé pour ceux que j'oublie) Merci en particulier : à Seb, pour la gravure HF ; JH, pour l'aide avec l'ellipsométrie ; Bernad pour l'aide avec l'XPS ; Eddy, Sylvain, Sandrine, Laetitia pour les nombreux clichés TEM et STEM ; Laurent, Camille et Jeremy pour votre disponibilité et votre savoir technique pour débuggées les chambres de gravures; Marc et Franck pour l'aide avec l'AFM.

La thèse ne s'arrête pas au travail en laboratoire. Merci Mokrane, Onin, Carlos, Romu, Bastien et Justine pour ces bons moments à Gre, dans les montagnes, aux US...! Merci Paulin pour les matchs/covoit de basket, atomiades avec Jon, Yann, Jorge, Antoine et Irvin. Merci Miguel, Juliette, Alex, Caner, Mikel et compagnie pour le skating, escalades, rando et les bons moments, j'en suis sûr que la thèse va bien se finir pour vous deux ! Merci les amis italiens parisiens : Dani, Alessandro, Marco, Alice... pour me rappeler la beauté de Paris, Berlin, Lisbonne... Je veux également remercier à tous les thésards et autres personnes du labo et extérieurs pour partager des soirées, rando, bivouacs, repas, cafés etc... pendant ces 3 ans de thèse.

« L'envie de savoir est le plus puissant moteur humain »

Bernard Werber

« El pez es el último en enterarse que vive en el agua »

Proverbe

## Table des matières

Remerciements.....	3
<i>Symboles et abréviation</i> .....	9
1. Chapitre 1 : Introduction et contexte de l'étude .....	11
1. Microélectronique .....	12
2. Les défis technologiques actuels de la gravure .....	17
3. Physique des plasmas dans la microélectronique.....	18
3.1. Introduction à la physique des plasmas.....	18
3.2. La gaine de Debye .....	21
3.3. Contrôle du bombardement ionique par l'auto-polarisation .....	23
3.4. La physico-chimie des plasmas froid .....	24
4. La gravure plasma .....	27
4.1. Types de réacteurs .....	27
4.2. Gravure chimique .....	30
4.3. Gravure physique .....	31
4.4. Synergie ions & Neutres.....	33
4.5. Critères à respecter pour la gravure des grilles de transistor.....	35
4.6. Développement de nouvelle technologie par gravure plasma.....	38
4.7. Smart Etch.....	41
5. Contexte et description de l'étude .....	44
6. Bibliographie du chapitre 1 .....	47
2. Chapitre 2: Dispositifs expérimentaux et Techniques de caractérisations.....	56
1. Les réacteurs de gravures.....	57
1.1. Le réacteur prototype post décharge .....	57
1.2. Le réacteur de gravure ICP.....	60
2. Diagnostics du plasma .....	61

2.1.	Mesures Spectroscopiques .....	61
2.2.	La spectroscopie d'absorption optique large bande VUV (VUV-BBAS) .....	62
2.3.	Spectroscopie d'émission optique .....	66
2.4.	Sonde de flux ionique à couplage capacitif.....	71
3.	Retrait de la couche modifiée .....	73
3.1.	La gravure humide HF .....	73
4.	Techniques de caractérisation du matériau modifié .....	73
4.1.	L'ellipsométrie .....	73
4.2.	La microscopie électronique : FIB et TEM & STEM.....	78
4.3.	La spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	80
4.4.	Microscopie à Force Atomique (A.F.M.) .....	92
5.	Bibliographie du chapitre 2 .....	95
3.	Chapitre 3 : Etude spectroscopique des plasmas déportés $NF_3/H_2$ et $NF_3/NH_3$ dans le réacteur Frontier .....	99
1.	Méthodes et optimisation .....	100
1.1.	Méthodes pour retrouver les pressions partielles des radicaux qui absorbent ...	100
1.2.	Mesure des variations des densités relatives de F et H par actinométrie : Optimisation du petit plasma servant à exciter les radicaux.....	114
2.	Etude des plasmas réalisés dans le réacteur Frontier.....	120
2.1.	Mélange $NF_3/H_2/He$ .....	120
2.2.	Mélange $NF_3/NH_3/H_2$ .....	128
2.3.	Mesure résolues en temps des densités de $NF_3$ et HF .....	139
3.	Conclusion du chapitre .....	146
4.	Bibliographie du chapitre 3 .....	147
4.	Chapitre 4 : Etude de la modification du SiN en plasma d'oxygène .....	150
1.	Caractérisation des plasmas d'oxygène utilisés pour la modification du SiN .....	151

1.1.	Nature des ions.....	152
1.2.	Mesures du flux d'ions .....	152
2.	Analyse morphologique du SiN implanté par TEM et STEM.....	155
3.	Mesure de la nature chimique de la couche modifiée : pARXPS.....	159
4.	Cinétique de croissance/pulvérisation de la couche SiON : mesures ellipsométriques 164	
5.	Impact des paramètres plasma sur la profondeur de SiN oxydé .....	172
6.	Comparaisons des résultats en épaisseur de pARXPS, Ellipsomètre et STEM.....	180
7.	Gravure de la couche modifiée dans du HF liquide .....	181
8.	Gravure de la couche implantée dans les plasmas downstream «ALE» .....	184
9.	Gravure implantation ICP / retrait downstream .....	190
10.	Conclusion .....	192
11.	Bibliographie du chapitre 4.....	193
5.	Conclusions et perspectives .....	196
6.	Annexe.....	200
6.1.	Calcul d'épaisseur en ellipsométrie avec des modèles associés .....	200
7.	Résumé & Abstract .....	204
	Etude de la gravure du SiN contrôlée à l'échelle atomique par implantation d'O <sub>2</sub> suivi de gravure ultra-sélective SiO/SiN en plasma déporté NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> .....	204
	Study of the etching of the SiN controlled at the atomic scale by implantation of O <sub>2</sub> followed by ultra-selective etching SiO / SiN in remote plasma NF <sub>3</sub> / NH <sub>3</sub> .....	205



## *Symboles et abréviation*

$\lambda_D$	<i>Longueur de Debye (m)</i>
$\epsilon_0$	<i>permittivité électrique du vide (<math>= 8,8 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}</math>)</i>
$\omega_{RF}, \omega_{pi}, \omega_{pe}$	<i>pulsation RF, ionique et électronique (<math>rad \cdot m^{-1}</math>)</i>
$\delta$	<i>Epaisseur de peau (m)</i>
$e$	<i>charge élémentaire (<math>= 1,6 \cdot 10^{-19}C</math>)</i>
$I_{bias}$	<i>Courant ionique à la surface du substrat (A)</i>
$k_B$	<i>constant de boltzmann (<math>= 1,38 \cdot 10^{-23}JK^{-1}</math>)</i>
$M_i$ et $m_e$	<i>masse des ions et électrons (kg)</i>
$n_i$ et $n_e$	<i>densité des ions et électrons (<math>m^{-3}</math>)</i>
$P_{bias}$	<i>Puissance de polarisation du substrat (Watt)</i>
$R$	<i>Constante des gaz parfait (<math>= 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}</math>)</i>
$T, T_i, T_e, T_g$	<i>Température ionique, électronique, du gaz ( K ou eV)</i>
$V_{bias}$	<i>Tension de polarisation du substrat (V)</i>
$V_p$	<i>Potentiel plasma (V)</i>
$Y$	<i>Rendement de pulvérisation</i>
<i>ARXPS</i>	<i>Analyse angulair conventionnelle par XPS</i>
<i>pARXPS</i>	<i>Analyse résolue en angulair parallèle par XPS</i>
<i>eV</i>	<i>Electron Volt , 1 eV = <math>1,6 \cdot 10^{-19} J</math> ou 11 600 K</i>
<i>FDSOI</i>	<i>Fully Depleted Silicon On Insulator</i>
<i>FinFET</i>	<i>Fin Field Effect Transistor</i>

<i>F</i>	<i>Fluor</i>
<i>H</i>	<i>Hydrogène</i>
<i>HF</i>	<i>Fluor d'hydrogène (gaz) et acide Fluoridrique (liquide)</i>
<i>IVDF</i>	<i>Ion veocity distribution function</i>
<i>NF<sub>3</sub></i>	<i>Trifluorure d'azote</i>
<i>NH<sub>3</sub></i>	<i>Ammoniac</i>
<i>RPS</i>	<i>Remote plasma source</i>
<i>RF</i>	<i>Radio fréquence</i>
<i>sccm</i>	<i>Standard Cubic Centimeter per minute (1sccm = 1cm<sup>-3</sup>min<sup>-1</sup>)</i>
<i>STEM</i>	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
<i>TEM</i>	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
<i>VUV</i>	<i>Vacuum Ultra Violet</i>
<i>W<sub>b</sub></i>	<i>Watt de puissance de polarisation (bias en anglais)</i>
<i>W<sub>s</sub></i>	<i>Watt de puissance source</i>
<i>XPS</i>	<i>X – Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

## 1. Chapitre 1 : Introduction et contexte de l'étude

1. Microélectronique .....	12
2. Les défis technologiques actuels de la gravure.....	17
3. Physique des plasmas dans la microélectronique.....	18
3.1 Introduction à la physique des plasmas .....	18
3.2 La gaine de Debye .....	21
3.3 Contrôle du bombardement ionique par l'auto-polarisation.....	23
3.4 La physico-chimie des plasmas froid .....	24
4 La gravure plasma .....	27
4.1 Types de réacteurs .....	27
4.2 Gravure chimique.....	30
4.3 Gravure physique .....	31
4.4 Synergie ions & Neutres.....	33
4.5 Critères à respecter pour la gravure des grilles de transistor .....	35
4.6 Développement de nouvelle technologie par gravure plasma .....	38
4.7 Smart Etch.....	41
5 Contexte et description de l'étude .....	44
6 Bibliographie du chapitre 1.....	47

## 1. Microélectronique

Depuis la construction « du premier ordinateur ENIAC » (Electronic numerical integrator and computer) en 1945, avec un poids supérieur à 27 000 kg et contenant plus de 18 000 tubes à vides (100 000 additions par secondes), l'électronique n'a cessé de miniaturiser ses composants élémentaires (les transistors). La microélectronique voit le jour deux ans plus tard avec la création du premier transistor bipolaire qui a été réalisé sur un monocristal de germanium par J. Bardeen, W. Brattain et W.B. Shockley [Bardeen1948] dans les laboratoires Bell. Grâce à cette découverte, ils vont recevoir le Prix Nobel de physique en 1956. En 1954, le premier transistor en Silicium est réalisé par Texas Instrument, ce qui sera le début de la microélectronique en Silicium.

Quatre ans plus tard, le premier circuit intégré à partir de transistors est développé par J.Kilby, il est constitué d'un transistor, trois résistances et d'une capacité. Il recevra le prix Nobel de physique en 2000 pour cet accomplissement. Entre 1957 et 1959, J. Hoerny développe et démontre la faisabilité du procédé dit « planar », qui consiste à utiliser une couche d'oxyde comme protecteur isolant des jonctions. Cette innovation et le développement de la lithographie, rendent possible la création et commercialisation par Fairchild du premier circuit intégré sur un substrat de silicium en 1960. Une année avant, le premier transistor à effet de champ (Field Effect transistor) est développé par D. Kahng et M.M.J. Atalla dans le laboratoire Bell. Il est nommé MOS-FET (métal oxyde Semiconductor-Field Effect Transistor), qui sera abrégé en MOS. Il repose sur le principe du transistor à effet de champ théorisé et breveté par J.L. Lilienfeld en 1925.

En 1968, A.Grove, G.Moore et R.Noyce fondent la société Intel. Trois années plus tard, Intel réussit à fabriquer toutes les fonctions du processeur sur un seul et unique substrat, c'est le premier microprocesseur 4004 (2300 transistors et 90 000 opérations par seconde). Ce microprocesseur atteint environ la même performance de calcul que l'ENIAC mais les dimensions sont réduites de 66 m<sup>3</sup> à 10 mm<sup>2</sup> en juste 23 ans. Depuis, les microprocesseurs n'ont cessé de réduire leurs dimensions et d'améliorer leurs performances tout en réduisant leur coût, amélioration qui est arrivée à multiplier la performance du premier microprocesseur par 3500, ce dernier contenant 1.3 milliard de transistors (processeur i5). Cette tendance a

été annoncée en 1965 par G. Moore dans son postulat (« 1 loi de Moore ») où il prévoyait que le nombre de transistors par circuit de même taille allait doubler chaque année [Moore65] à prix constant. Dix ans plus tard, lui-même rectifie le rythme de doublement à 24 mois et depuis lors, cette prédiction a été suivie comme une loi par les différents acteurs de la microélectronique, fondateurs et équipementiers. Cela a été à l'origine de la création d'une « feuille de route » internationale : c'est l'ITRS (International technology Roadmap for semiconductors). Cette feuille de route fait une estimation des dimensions et performances requises pour les transistors dans les futures générations de circuits intégrés (des prochains 15 ans). Cependant en 2016, l'industrie de la microélectronique a annoncé la fin de la loi de Moore et l'ITRS s'est converti en IRDS (international Roadmap for devices and systems) pour prendre en compte la demande des nouvelles technologies et de la société (IA, Big data, Internetofthings, ..).

Ce qu'il ne faut pas oublier, c'est que les postulats de Moore ont été un défi à surmonter, qui ont fait évoluer la microélectronique et la technologie pendant déjà 50 ans. On peut dire que ça a été la roue motrice de l'évolution des nouvelles technologies. Même si les dimensions des transistors approchent aujourd'hui des dimensions à l'échelle atomique, des nouvelles solutions seront proposées pour faire évoluer la microélectronique telles que les nouvelles architectures des transistors ou peut être dans un futur proche les ordinateurs quantiques (microprocesseur Tangle Lake d'Intel avec 49 qbits en janvier 2018).

L'évolution des architectures des transistors dans les futurs nœuds technologiques est un véritable défi technologique. (figure ci-dessous)

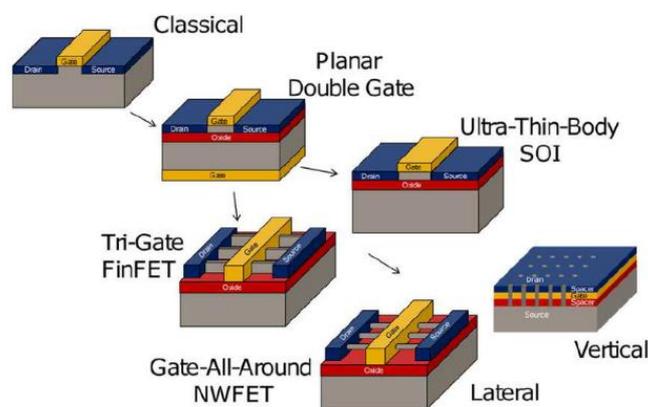


Figure 1-1 : Evolution de l'architecture des transistors [Evoltrans]

Years of production	2017	2019	2021	2024	2027	2030	2033
Logic industry Node Range Labeling (nm)	« 10 »	« 7 »	« 5 »	« 3 »	« 2,1 »	« 1.5 »	« 1 »
Logic device structure	FinFET FDSOI	finFET LGAA	LGAA finFET	LGAA VGAA	LGAA VGAA	VGAA, LGAA 3DVLSI	VGAA, LGAA 3DVLSI

Tableau 1-1 : Evolution des nœuds technologiques et ses différentes architecture [IRDS2017]

Ces nouvelles nanostructures sont de plus en plus complexes car elles sont constituées d'empilements de couches ultraminces et sont de plus en plus souvent 3D. Leur fabrication devient un véritable challenge qui pousse les technologies de lithographie et gravure dans leurs retranchements. De fait, le nœud technologique 10 nm vient encore d'être repoussé par Intel qui garde sa technologie 14 nm jusqu'en 2019. En effet, la défektivité des FinFET 10 nm ne permet pas encore leur production massive. Pour continuer la miniaturisation il faut donc développer de nouvelles technologies permettant de surpasser les limites de celles existantes.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre puisque nous allons nous intéresser à une nouvelle technologie impliquée dans la fabrication de ces nanostructures. Pour cela nous allons décrire très brièvement le fonctionnement des transistors MOSFET et les méthodes qui existent pour leur fabrication.

### **Le fonctionnement des transistor MOSFET**

Les transistors MOSFET sur silicium sont construits pour permettre de contrôler la circulation des charges électriques dans le canal du transistor. Etant donné que le silicium est un semi-conducteur (il peut être isolant ou conducteur suivant le contexte), il ne possède pas de charge libre et il peut être dopé par implantation ionique pour introduire des charges dans tout le matériau ou dans des zones spécifiques. L'ion utilisé pour l'implantation va définir le type de dopage du transistor. Si l'ion introduit un excès d'électrons dans la source et le drain (type de dopage n), ce sont les électrons qui vont circuler et le transistor va être appelé n-MOSFET. Si l'ion introduit un déficit d'électrons (trous) dans la source et le drain (type de dopage p), ce sont les « trous » qui vont se déplacer et le transistor va être appelé p-MOSFET. La figure ci-

dessous représente un transistor MOSFET et le principe de fonctionnement simplifié d'un n-MOSFET.

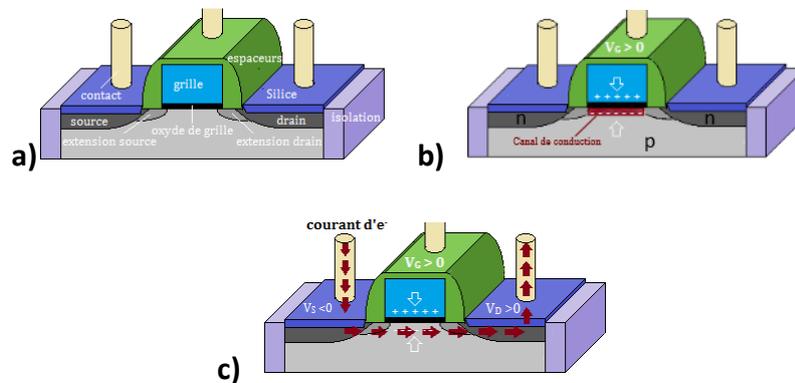


Figure 1-2 : Schéma du principe du transistor planar de type n-MOSFET a) description du transistor (pas de tension appliquée dans la grille) b) Application d'une tension dans la grille ( $V_{GS} > 0$ ), formation d'une accumulation de charge dans l'interface oxyde et silicium (canal de conduction) c) Lorsque  $V_{GS} > V_T$ , il y a création d'un courant  $I_{DS}$ . [Bezard2016]

Lorsqu'il y a une tension appliquée à la grille, il y a une accumulation de charges à l'interface oxyde/silicium ce qui crée un canal de conduction sous la grille (figure 1-2 b). A partir d'une certaine valeur de  $V_T$  (quelques volts) les électrons peuvent traverser de la source vers le drain et un courant s'établit (figure 1-2 c). Donc lorsque  $V_G > V_T$ , le transistor se comporte comme un interrupteur ouvert. Ce type de transistor n peut-être combiné à un autre transistor type p pour créer le CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) qui est utilisé comme une porte logique.

Maintenant que le fonctionnement d'un transistor générique est expliqué, nous allons expliquer les différentes façons de les fabriquer.

### Bottom-up (voie ascendante) et Top down (voie descendante)

Deux méthodes existent pour la fabrication de ces nanostructures. La première est appelée « Bottom-up » et elle consiste à assembler des atomes ou molécules sur le substrat pour créer la nanostructure. La deuxième est appelée « Top-down » et elle consiste à retirer de la matière par une succession d'étapes de dépôt, lithographie et gravure. La figure 1-3 ci-dessous schématise cette méthode qui est celle utilisée depuis toujours dans l'industrie microélectronique.

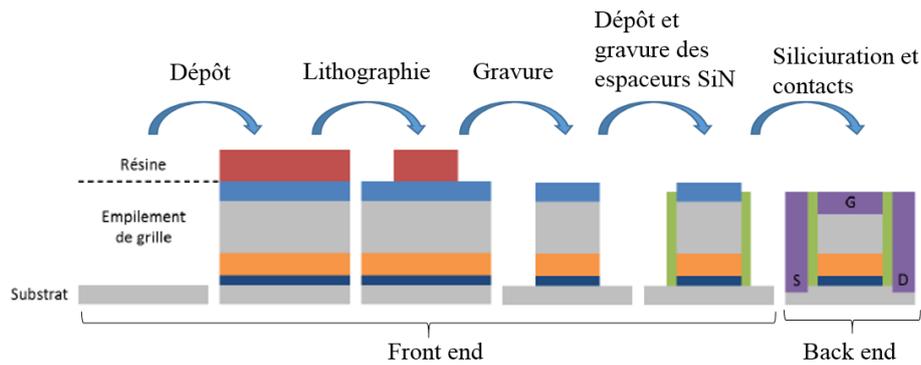


Figure 1-3: Représentation simplifiée des étapes principales de la fabrication d'un transistor.

La fabrication du transistor (procédé « Font end ») consiste de manière très simplifiée à enchaîner les étapes :

- (non montré) Préparation du substrat avec un dopage du silicium P ou N par implantation ionique puis une isolation des zones de transistors par gravure et dépôt de  $\text{SiO}_2$  (« Shallow Trench Isolation »).

- Dépôt des couches actives de l'empilement de la grille constituées de : oxydes high-k, métaux, poly-silicium, masque dur, résine photosensible.

- Lithographie : fabrication d'un masque en résine qui représente les motifs à transférer dans la couche active du dispositif

- Gravure anisotrope par plasma de l'empilement de la grille (transfert du masque)

- Dépôt conforme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  suivi de sa gravure anisotrope sans masque pour former les espaceurs qui isolent électriquement la grille des contacts et servent de masque à l'implantation des régions sources/drain.

Ensuite vient la fabrication des contacts et interconnexions (procédés « back end »). Après la siliciuration, les contacts sont fabriqués en déposant un isolant de faible permittivité sur les transistors, puis en gravant des trous dans ce dernier avant de les remplir de métal.

On observe que le motif est défini par la lithographie et gravure plasma. Ces deux étapes technologiques déterminent la dimension finale des dispositifs et sont les étapes élémentaires clés pour la fabrication des nanostructures et donc pour la miniaturisation des dispositifs microélectroniques [Cardinaud2000].

Dans cette thèse nous allons nous concentrer sur la partie front end et plus précisément à la gravure sans masque des espaceurs en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Cette gravure ne peut se faire que par plasma car elle doit être parfaitement anisotrope pour respecter les dimensions de l'espaceur qui doivent être contrôlées à mieux que 1 nanomètre près (par voie humide elle serait alors isotrope). Voir figure 1-4 ci-dessous.

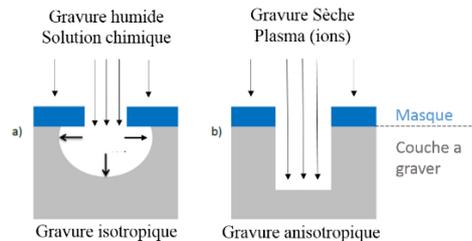


Figure 1-4: Schématisation des gravures humide (isotrope) et sèche (anisotrope)

Pour mieux comprendre cette gravure par plasma nous allons expliquer les bases physiques des plasmas et les défis auxquels les procédés de gravure actuels se heurtent pour les applications de la nano-électronique.

## 2. Les défis technologiques actuels de la gravure

Depuis le premier transistor il y a 70 ans, la taille du transistor diminue de façon exponentielle en suivant la Loi de Moore et est de l'ordre de 10 nm aujourd'hui. Cette miniaturisation a été accompagnée de l'introduction d'une multitude de nouveaux matériaux à graver, et depuis une dizaine d'années nous avons vu apparaître de nouvelles architectures 3D de transistors comme les FinFET. Deux exemples d'architecture actuels sont l'architecture planaire FDSOI et l'architecture 3D ou FinFET (figure 1-5).

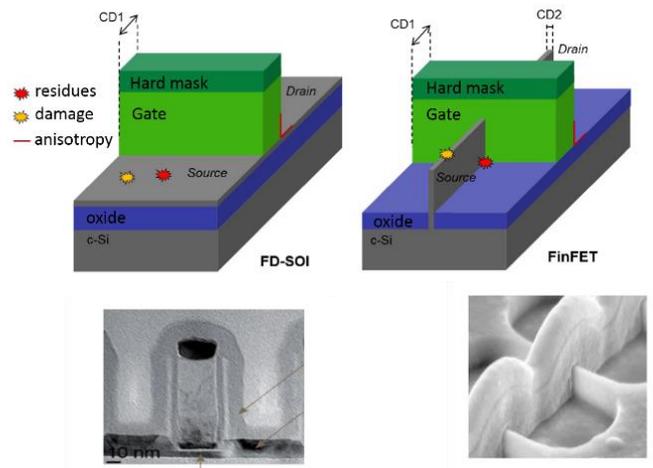


Figure 1-5: FD-SOI and FinFET transistor

Ces nouvelles architectures sont nécessaires pour minimiser des effets de canaux courts et les courants de fuite [Hisamoto2001] en ayant un meilleur contrôle électrostatique du canal par la grille.

Il est évident que la fabrication de ces nanostructures constituées d'empilement de couches ultraminces est extrêmement complexe (des dizaines d'étapes technologiques sont nécessaires) et nécessite un contrôle absolument parfait de la gravure des matériaux. En particulier, il faut contrôler la directionnalité de la gravure mais aussi sa sélectivité (seul le matériau voulu doit être gravé) à l'échelle quasiment atomique. Jusqu'à aujourd'hui, seuls les procédés plasma ont permis d'accomplir ces gravures très complexes. Mais depuis quelques années ces procédés montrent leur limite. Pour comprendre ces limitations, nous allons d'abord résumer quelques principes essentiels des plasmas, de la gravure et des réacteurs.

### 3. Physique des plasmas dans la microélectronique

#### 3.1. Introduction à la physique des plasmas

En 1928, environ 20 ans avant l'invention du transistor, Irving Langmuir et Levi Tonks ont observé le plasma pour la première fois dans un tube de décharge [Langmuir-28]. Le nom de plasma (matière gélatineuse en grec) est utilisé en raison de la similitude de l'oscillation ionique dans le tube de décharge et de l'oscillation dans un matériau gélatineux. Le plasma

est défini comme un gaz ionisé et il se compose d'électrons, d'ions, de particules neutres (atomes, molécules, radicaux) et de photons.

Pour transformer le gaz en plasma, il faut apporter de l'énergie au système, ce qui peut être effectué en appliquant un champ électrique de radiofréquence (RF) de 13,56 MHz qui va fournir de l'énergie aux électrons du plasma. En raison de la différence de masse entre les ions et les électrons ( $m_i > 1800 m_e$ ) les ions ne voient que la moyenne du champ électrique RF alors que les électrons peuvent suivre ses variations temporelles. Les pulsations plasma ioniques ( $\omega_{pi}$ ) et électronique ( $\omega_{pe}$ ) caractérisent la fréquence angulaire auxquelles les ions et les électrons peuvent répondre :

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{n_i e^2}{\epsilon_0 M_i}} < \omega_{RF} \ll \omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad 1-1$$

*Avec ,  $n_i$  et  $n_e$ : densité des ions et des électrons*

*$M_i$  et  $m_e$ : masse des ions et des électrons*

*$e$  : charge élémentaire*

*$\epsilon_0$ : permittivité du vide*

Une caractéristique importante du plasma est sa neutralité électrique : la différence de densité des espèces à charge positive et négative est presque nulle. En effet, dans un plasma les charges se réarrangent pour écranter les perturbations de potentiel. Cet écrantage a lieu sur une certaine distance, à partir de laquelle le plasma peut être considéré comme quasiment neutre. Elle est appelée la longueur de Debye :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad 1-2$$

*Avec ,  $k_B$ : constant de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$ ) et  $T_e$ : température électronique*

Les grandeurs définies ci-dessus dépendent des deux grandeurs physique importantes : la densité et la température des électrons :  $n_e$  et  $T_e$ , respectivement.

Les plasmas peuvent ainsi être classifiés en fonction de leur température électronique et de leur densité électronique (figure ci-dessous où les lignes représentent chacune une valeur de la longueur de Debye).

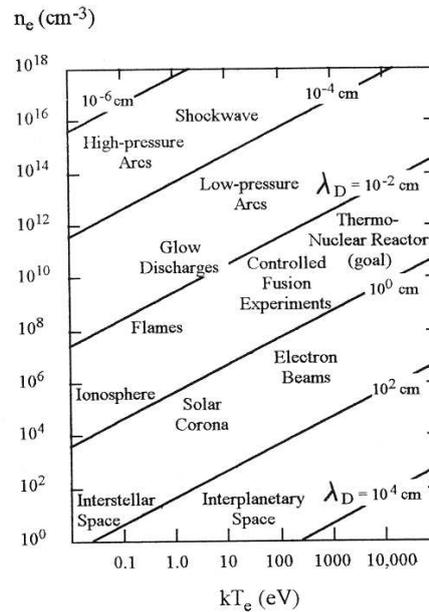


Figure 1-6 : Hollahan and Bell plasma classification [Hol-74]

Les plasmas froids qui nous intéressent ont des densités typiques de  $10^{10}$ - $10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$  et  $T_e$  est de l'ordre de 3 eV.

Le taux d'ionisation est la fraction du gaz ionisé et il est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_0} \quad 1-3$$

avec la densité d'électron ou d'ion ( $n_e = n_i$ , neutralité),  $n_0$  la densité de gaz. Ce taux d'ionisation est utilisé pour distinguer :

- Plasma chaud avec  $\alpha = 1$ , c'est à dire un plasma totalement ionisé (fusion thermonucléaire)
- Plasma froid avec  $\alpha \ll 1$ , typiquement caractérisés par une faible ionisation et un état hors équilibre thermodynamique ( $T_{\text{electron}} \gg T_{\text{ion}} = T_{\text{gas}} \approx 300 \text{ K}$ ).

Dans cette thèse, nous étudions des plasmas froids à basse pression ( $\sim 1$ Torr). En raison du faible taux d'ionisation, le taux de collisions des électrons avec les neutres est plus élevé que celui des collisions électrons-ions et électrons-électrons.

De plus, la température élevée des électrons ( $33\,000\text{ K} < T_e < 60\,000\text{ K}$ ) provoque un taux élevé de collision inélastique avec des neutres, générant des radicaux chimiquement réactifs et des paires e-/ion+ afin d'entretenir le plasma. Ces collisions sont donc la source de la forte réactivité chimique du plasma : un plasma froid converti l'énergie électrique en énergie chimique à température ambiante, ce qui permet d'effectuer des dépôts aussi bien que de la gravure, d'où leur omniprésence en microélectronique.

### 3.2. La gaine

Dans notre cas, le plasma est confiné par les parois du réacteur et les électrons et les ions positifs vont se perdre sur ces parois. Les flux thermiques des ions et des électrons sont données par :  $\Gamma = \frac{1}{4}nv_{th}$ , avec  $v_{th} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$  la vitesse thermique. Sachant que  $m_e \ll m_i$ , il s'ensuit que le flux d'électrons perdu en surface est très supérieur à celui des ions positifs : le plasma a tendance à se charger positivement. Par conséquent, pour préserver sa quasi neutralité, le plasma doit se « protéger » des surfaces c'est-à-dire minimiser la perte de ses électrons. C'est pour cela qu'il se crée toujours entre le plasma et les parois une zone de charge d'espace positive appelée gaine.

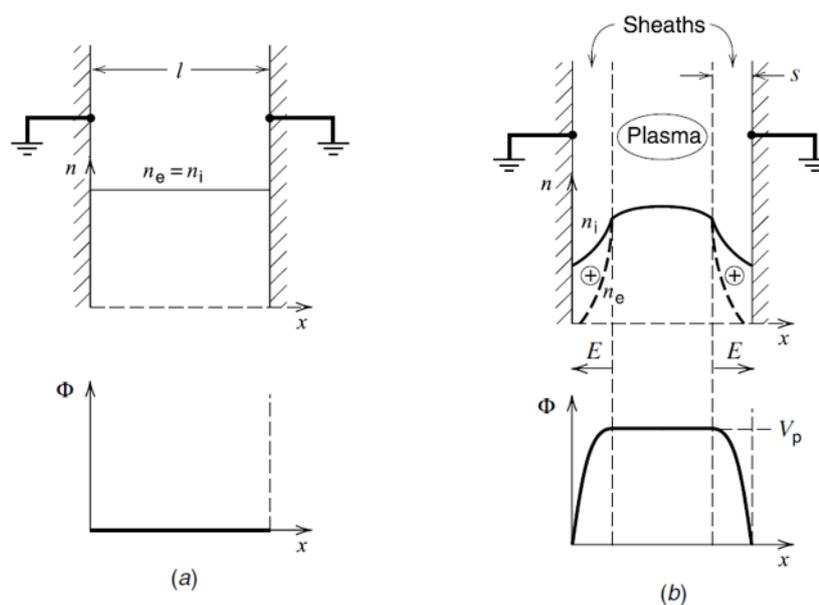


Figure 1-7 : Formation de la gaine a) Densité d'électron, d'ions et potentiel initiaux b) Potentiel, densité d'électrons et d'ions après la formation de la gaine. [Lieberman05]

Partant d'une situation initiale où  $n_i = n_e$  dans une enceinte dont les parois sont à la masse (Fig. 1-7a), la perte initiale d'électrons en excès par rapport aux ions va charger le plasma positivement par rapport aux parois : il se forme une gaine de charge d'espace positive entre le plasma et les surfaces. Le champ électrique de cette gaine confine les électrons dans le plasma et accélère les ions vers les parois. La perte excessive d'électrons est ainsi diminuée jusqu'à ce que le potentiel du plasma soit suffisamment élevé pour que les flux d'ions et d'électrons perdus en surface soient égaux, permettant au plasma de rester quasi neutre. Pour qu'une séparation de charge ion/e- se produise, et donc que la gaine se forme, il faut que les ions aient acquis une vitesse dirigée (vers la surface) bien supérieure à leur vitesse thermique. Cette vitesse est la vitesse de Bohm :

$$u_B \geq \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_i}} \quad 1-4$$

On parle de « critère de Bohm » pour la formation de la gaine : la vitesse des ions doit être supérieure à la vitesse de Bohm pour qu'une gaine se forme. Si nous considérons des ions ayant une vitesse thermique dans le plasma, il faut qu'ils accélèrent en direction des surfaces pour que le critère de Bohm soit respecté. Cette accélération a lieu dans une région appelée pré-gaine, dans laquelle il y a une chute de potentiel (donc un champ électrique) de  $T_e/2$  V [Lieberman-05]. La quasi-neutralité est respectée dans cette pré-gaine, mais du fait du champ électrique la densité d'e- chute entre le centre du plasma ( $n_e$ ) et la lisière de la gaine ( $n_s$ ). Cette chute de densité est donc causée par la chute de potentiel  $\Phi$  dans la pré-gaine et elle obéit au critère de Boltzmann :  $n_e(x) = n_{eS} e^{\phi(x)/T_e}$  [Liebermann-05]. Les densités ionique/électroniques  $n_s$  à l'entrée de la gaine sont donc données par:

$$n_s = n_e \exp\left(-\frac{T_e}{2}\right) \approx 0.6 n_e \quad 1-5$$

Par conséquent, le flux ionique vers les parois du réacteur, appelé le flux de Bohm, est donné par (limite basse pression):

$$\Gamma_B = 0.6 n_e U_B \quad 1-6$$

Le potentiel du plasma, quant à lui, s'ajuste pour égaliser le flux thermique d'électron perdu en surface avec le flux ionique de Bohm ce qui mène à une différence de potentiel entre le plasma à  $V_p$  et les parois à  $V_{paroi}$  :

$$V_p - V_{paroi} = \frac{k_B T_e}{2e} \left( 1 + \ln \left( \frac{M_i}{2\pi m_e} \right) \right) \quad 1-7$$

A titre d'exemple, dans un plasma d'argon avec les parois à la masse ( $V_{parois} = 0$ ),  $V_p \equiv 5,2 \frac{kT_e}{e}$ . Pour  $T_e = 3 \text{ eV}$ , qui est une valeur typique dans les plasmas de procédé, le potentiel plasma  $V_p \equiv 15 \text{ V}$ . Cela signifie que les ions bombardent les parois avec une énergie de 15 eV et une vitesse dirigée (perpendiculaire à la surface) significative : c'est cela qui va permettre d'obtenir une gravure directionnelle anisotrope.

### 3.3. Contrôle du bombardement ionique par l'auto-polarisation

Pour aboutir à des gravures rapides et anisotropes, les ions ont généralement besoin d'une énergie plus élevée que le potentiel plasma. Pour arriver à transférer plus d'énergie aux ions, il est possible de générer une tension continue négative sur le substrat ce qui va augmenter le potentiel dans la gaine et donc l'énergie de bombardement ionique. Cependant, en raison du type de matériau du substrat ou de l'électrode, qui peuvent être isolant, il n'est pas possible d'utiliser directement une tension continue. Pour polariser négativement l'électrode, il faut utiliser l'effet d'auto-polarisation qui se produit lorsqu'une tension RF sinusoïdale  $V_{RF}$  (typiquement 13.56 MHz) est appliquée à l'électrode à travers une capacité de blocage. (en série entre l'électrode et le générateur RF.)

La figure ci-dessous, représente l'évolution de la tension sur une électrode alimentée en RF à travers une capacité depuis l'étape initiale lorsque la tension RF est allumée ( $V_{RF} > V_{plasma}$ ) jusqu'à l'état stationnaire où  $V_{RF} < V_{plasma}$ . Nous considérons un cas où  $V_p$  est fixe (réacteur ICP par exemple).

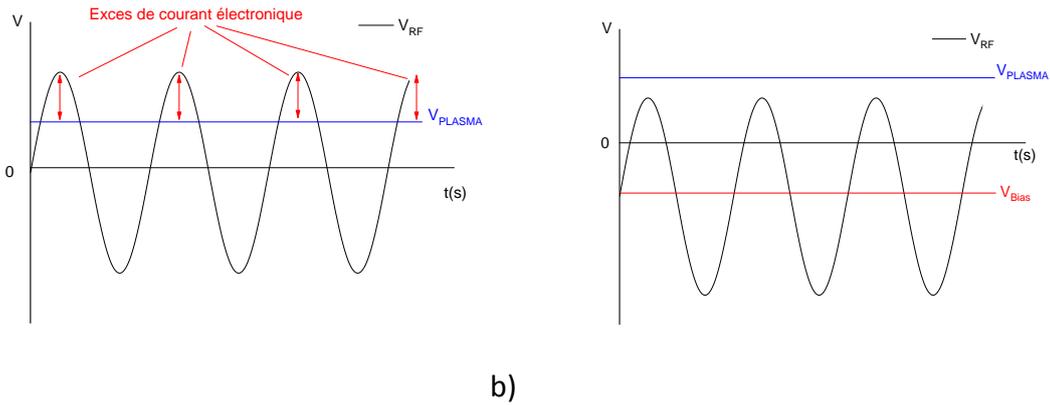


Figure 1-8 : Représentation de l'évolution de la tension sur une électrode alimentée en RF à travers une capacité depuis l'étape initiale (a) lorsque la tension RF est allumée ( $V_{RF} > V_{plasma}$ ) jusqu'à l'état stationnaire où  $V_{RF} < V_{plasma}$  (b) .

Lorsque  $V_{RF} > V_{Plasma}$  , le plasma va perdre des électrons en excès sur l'électrode, ce qui va charger le condensateur à un potentiel DC négatif : le voltage va osciller autour d'une valeur DC de plus en plus négative à chaque cycle RF, réduisant ainsi la valeur de  $V_p - V_{rf}$  et donc le flux d'électrons perdus en surface. Lorsque les flux d'ions et d'électrons deviennent égaux, la capacité de blocage reste chargée et l'électrode s'est donc autopolarisée à une tension DC < 0 appelée  $V_{bias}$ . Les ions ne voyant que la composante continue du potentiel vont alors être accélérés à une énergie donnée par  $E_{Ions} = eV_{Bias}$  ou  $V_{bias}$  est la composante DC du potentiel de gaine :

$$V_{Bias} = V_{RF} + \frac{k_B T_e}{2e} \left( 1 + \ln \left( \frac{M_i}{2\pi m_e} \right) - \ln \left( \frac{2\pi e V_{RF}}{k_B T_e} \right) \right) \quad 1-8$$

Pour des valeurs élevées de  $V_{RF}$ ,  $V_{Bias} \equiv 0,8 V_{RF}$ . Nous concluons que l'énergie de bombardement ionique du substrat peut être contrôlée par  $V_{RF}$  ce qui est capital en gravure par plasma.

### 3.4. La physico-chimie des plasmas froids

La physico-chimie des plasmas froids est le résultat de l'équilibre entre la création et la perte d'espèces réactives. Parmi ces mécanismes, les collisions entre les différentes particules du plasma jouent un rôle important, qu'elles soient élastiques ou inélastiques. Si l'énergie interne de chaque particule ne change pas après la collision, elle est élastique. Sinon elle est inélastique. Il y a beaucoup de mécanismes qui expliquent la création d'espèces réactives en phase gazeuse, nous allons résumer les plus importantes [Lieberman-05]:

- Ionisation: peut-être directe  $AB + e^- \rightarrow AB^+ + 2e^-$  ou dissociative  $AB + e^- \rightarrow A^+ + B + 2e^-$ . Réactions qui maintiennent le plasma.
- Dissociation:  $AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$ . Cette réaction forme des radicaux réactifs qui sont utilisés pour la gravure, le dépôt, la polymérisation...
- Attachement électronique: normalement, il est dissociatif  $B + e^- \rightarrow A^- + B$ , mais peut créer des ions négatifs  $AB + e^- \rightarrow AB^-$ . Ces ions peuvent réduire le flux de Bohm
- Excitation:  $AB + e^- \rightarrow AB^* + e$ . La molécule est portée dans un état excité, qui en général se désexcite rapidement de manière radiative  $AB^* \rightarrow AB + h\nu$ . Ce phénomène est à l'origine de la lumière émise par le plasma.

Pour les collisions élastiques, les plus importantes sont les collisions entre les neutres qui résultent en leur transport diffusif, ainsi que les collisions ion-neutre qui dévient et font perdre de l'énergie aux ions dans la gaine à haute pression [Vempeire-09].

Du point de vue de la chimie du plasma, il faut considérer que la densité d'un radical est pilotée par ses mécanismes de perte et de création. De manière générale, les radicaux sont produits par dissociation de molécules par impact électronique (discuté ci-dessus) ainsi que par certaines réactions chimiques (par exemple, la réaction  $NF_3 + H \rightarrow HF + NF_2$  produit du HF). Le taux de production d'un radical par impact électronique augmente linéairement avec la densité électronique  $n_e$  et approximativement exponentiellement avec  $T_e$  ( $\exp(-E_s/T_e)$  ou  $E_s$  est l'énergie seuil de la réaction inélastique). Cela fait que les mécanismes les plus importants sont ceux ayant une énergie seuil basse. C'est ainsi que les plasmas haute densité sont fortement dissociés mais faiblement ionisés. Une autre conséquence est que dans un plasma, l'ion majoritaire est en général celui qui a l'énergie d'ionisation la plus basse. C'est ainsi que dans les plasma de He, la moindre impureté présente dans le plasma (O, F, etc...) sera ionisée car He est l'atome du tableau périodique dont l'énergie d'ionisation est la plus élevée (24,5 eV).

En ce qui concerne les mécanismes de perte des radicaux, dans les plasmas froids à basse pression, les plus importants sont : les pertes aux parois, les réactions chimiques et le pompage.

### - **Pompage**

Pendant tout le processus de gravure, le pompage fonctionne et les particules seront aspirées. Le temps de résidence des particules dans le réacteur est :

$$\tau_{res} = \frac{P(mTorr)V(L)}{12.6 Q(sccm)} \quad 1-9$$

P est la pression dans le réacteur, V est le volume et Q est le débit de gaz. Dans notre cas, P est 1 Torr, V est ~100L, Q est 2100 sccm, ce qui mène à ~3.8 s. La perte des radicaux réactifs par pompage à basse pression est souvent négligeable par rapport à leur perte sur les parois, mais peut devenir significative à haute pression et haut débits dans certains systèmes downstream.

### - **Réactions chimiques**

Il y a deux réactions importantes qui impliquent la perte de particule :

- Réaction bi-moléculaire:  $AB+C \rightarrow AC+B$  dont le taux de réaction peut être important même à basse pression[Vempaire-09].
- Réaction de recombinaison à trois corps:  $AB+C+M \rightarrow ABC+M$  ou M est une molécule de gaz [Cunge-07]. Le taux de réaction augmente avec la pression (car la densité de M augmente).

### - **Pertes aux parois**

Quand une particule neutre arrive sur une surface, elle a deux options: rebondir ou rester sur la paroi. Si la particule neutre n'a pas rebondi sur la paroi, elle peut rester un certain temps à diffuser en surface avant de désorber, ou se fixer en surface via la formation d'une liaison covalente. La particule peut aussi réagir avec un atome/molécule de la surface pour former une nouvelle espèce qui va désorber. Les réactions chimiques sur les parois ont un impact considérable sur la chimie du plasma mais demeurent très complexe à étudier, d'autant plus que la probabilité de réaction sur les parois ( $\beta$ ) dépend très fortement de la nature chimique des parois et de leur température.

Quand un ion arrive sur une paroi, il est neutralisé et il a le même comportement que la particule neutre. Cette neutralisation peut produire des radicaux [Cunge-99]. L'ion a une énergie cinétique plus élevée que les neutres ( $E_{ions} \approx 10-100$  eV) et son impact sur la surface peut avoir de nombreuses conséquences :

- Gravure
- Pulvérisation
- Dépôt
- Activation des processus physico-chimie comme la recombinaison, la désorption...
- Rupture des liaisons chimiques

#### 4. La gravure plasma

Entre 1960 et 1970, la gravure par plasma a été introduite dans la fabrication de circuits intégrés. Le premier réacteur CCP (Capacitively Coupled Plasma) a été créé pour remplacer la chimie humide puis pour aboutir à la Gravure anisotrope. Depuis lors, un grand nombre de réacteurs ont été créés : ICP (Inductively Coupled Plasma), ERC (Electron Cyclotron Resonance), Hélicon... [Donnelly-03].

Etant donné que dans cette thèse différents réacteurs industriels ont été utilisés, nous allons brièvement expliquer le fonctionnement des réacteurs à couplage inductif ou ICP, le réacteur capacitif ou CCP et le réacteur post décharge ou downstream.

##### 4.1. Types de réacteurs

###### 4.1.1. Réacteur CCP monofréquence

Les réacteurs CCP sont constitués de deux plaques parallèles (électrodes) dont une est alimentée par une tension RF (13.56 MHz). Le mode de couplage de l'énergie est de type capacitif. Cette tension RF appliquée aux électrodes va se traduire par l'apparition d'une forte tension d'autopolarisation sur la plus petite des électrodes qui sera bombardée par des ions

très énergétiques (100's eV). En revanche, une grande partie de la puissance étant transférée aux ions il s'ensuit qu'une faible puissance est absorbée par les électrons : ces plasmas sont peu denses (environ  $10^{10}$  ion/cm<sup>3</sup>) et le flux ionique faible. En outre, le flux et l'énergie ionique ne peuvent pas être contrôlés indépendamment. Pour résoudre ce problème, des réacteurs à doubles fréquence [Chabert2011] ou des réacteurs ICP peuvent être utilisés. Nous allons juste décrire brièvement les réacteurs ICP car c'est ce type de réacteur qui a été utilisé dans cette thèse pour faire des implantations.

#### 4.1.2. Réacteur ICP

Les réacteurs ICP sont constitués d'une antenne (bobine) séparée du plasma par un diélectrique. Ils peuvent travailler en deux modes en fonction de la puissance injectée : à faible puissance un plasma capacitif (mode E électrostatique) se crée par couplage de la haute tension RF au gaz à travers le diélectrique. A plus forte puissance, le couplage devient inductif (mode électromagnétique H) et prédomine sur le couplage capacitif (dont l'efficacité chute quand on augmente la puissance). Entre ces deux modes il y a une transition de modes E-H qui provoque des instabilités, et de manière générale ces réacteurs opèrent en mode H à une puissance nettement supérieure à celle des instabilités.

La figure ci-dessous présente un exemple du type de réacteur ICP utilisé.

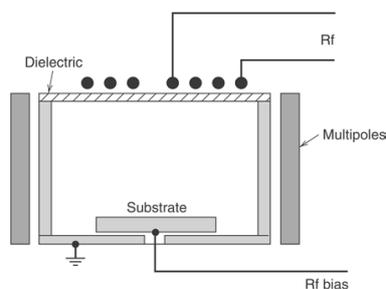


Figure 1-9: Schéma d'un réacteur ICP avec une source à géométrie plane [Lieberman05]

Un générateur RF alimente l'antenne et fait circuler un fort courant RF dans cette dernière ce qui génère un flux magnétique RF axial dans le réacteur ( $\vec{rot}(\vec{B}) = \mu_0 \vec{j}$ ). Ce flux magnétique va à son tour induire un champ électrique azimutal dans le réacteur ( $\vec{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ ). Les électrons vont pouvoir absorber l'énergie de ce champ induit et ainsi entretenir le plasma. Les ondes électromagnétiques créées par l'antenne ne se propagent pas dans le plasma mais elles

sont absorbées sur une distance appelée épaisseur de peau ( $\delta \equiv \frac{c}{\omega_{pe}}$ ) et qui fait typiquement 1 cm d'épaisseur. Etant donné qu'il n'y a pas d'électrode alimentée en haute tension en contact direct avec le plasma, il n'y a pas d'autopolarisation et les surfaces sont donc bombardées par des ions à  $V_p$  (15 eV). La majeure partie de la puissance absorbée par le plasma est donc cette fois (par opposition aux CCP) directement absorbée par les électrons, ce qui fait que la densité de plasma devient élevée ( $> 10^{11}$  ion/cm<sup>3</sup>). La densité de plasma (et donc le flux ionique) augmente linéairement avec la puissance ICP absorbée par le plasma ce qui permet de contrôler aisément le flux ionique.

En parallèle, l'électrode porte substrat peut être polarisée à travers une capacité de blocage en utilisant un second générateur RF. Grâce à l'effet d'autopolarisation énoncé précédemment, l'énergie des ions peut être augmentée et contrôlée indépendamment de leur flux qui est piloté par la puissance inductive.

L'utilisation des deux générateurs permet donc de contrôler le flux et l'énergie ionique quasi-indépendamment. Cependant, au niveau du substrat, ces deux grandeurs, flux ionique (courant ionique) et énergie ionique  $eV_{bias}$  sont reliées par la puissance ( $P_{Bias}$ ) :

$$P_{bias} \sim V_{bias} I_{ions} \quad 1-10$$

Le courant étant élevé (haute densité) la conséquence est une énergie de bombardement nettement plus faible que dans les réacteurs CCP (en général <200 eV).

#### 4.1.3. Réacteur Downstream

Les réacteurs downstreams ou RPS (Remote Plasma Source) sont constitués d'un système de création du plasma (capacitif, inductif ou  $\mu$ ondes) et d'une seconde chambre déportée dans laquelle le plasma ne pénètre pas. Soit les deux chambres sont séparées d'un long tube (dans lequel la densité de plasma décroît jusqu'à zéro), soit il y a un système de grille permettant de bloquer le plasma entre les deux chambres. Dans les deux cas il n'y a que des radicaux qui peuvent diffuser jusqu'au substrat situé dans la chambre de diffusion.

Le système de blocage utilisé dans cette thèse est celui de la grille ou plus précisément d'une électrode de type « pommeau de douche » percée de nombreux trous de forts facteurs d'aspect (rapport entre l'aire et la hauteur des trous).

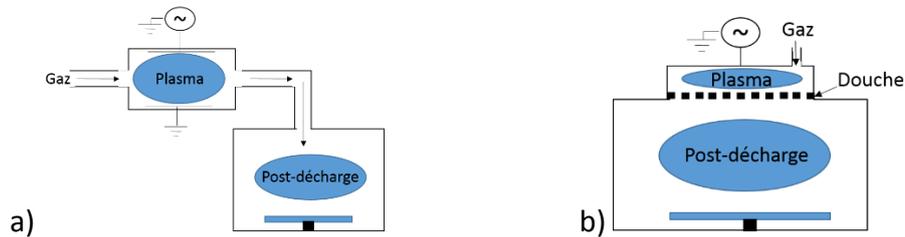


Figure 1-10 : Schéma de deux type différents de réacteur downstream

Dans ce type de réacteur, vu que les ions ne sont pas présents, ce sont donc les radicaux qui vont réagir avec le substrat et les parois. La gravure est purement chimique (isotrope) mais peut être très sélective.

#### 4.2. Gravure chimique

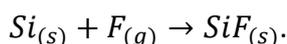
La gravure chimique résulte de réactions chimiques entre les particules neutres ou radicaux et le substrat (pas de bombardement ionique énergétique pour activer les réactions). Ces radicaux sont créés par dissociation par impact électronique et par certaines réactions chimiques.

La gravure chimique peut être décomposée en trois étapes élémentaires que nous allons illustrer dans le cas de la gravure chimique du Si par un plasma  $CF_4$  [Coburn-79] :

- La dissociation par l'impact électronique crée du F atomique réactif :



- Les particules réactives réagissent avec la surface (adsorption) :



- Un produit de gravure volatil se forme, désorbe de la surface et est pompé menant à la gravure du silicium:  $SiF_{3(s)} + F_{(g)} \rightarrow SiF_{4(g)} .$

Ces réactions dépendent très fortement de la température et une réaction exothermique comme ci-dessus sera endothermique avec un autre matériau ( $SiO_2$  par exemple). Cette

sélectivité de l'attaque chimique combinée à l'absence de bombardement ionique énergétique permet d'obtenir des sélectivités de gravure infinies entre certains matériaux. C'est l'intérêt de la gravure purement chimique et des réacteurs déportés RPS.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés notamment à la chimie générée par des plasmas RPS de  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2$ .

#### 4.3. Gravure physique

La gravure dite « physique » est définie comme la pulvérisation de la surface par le bombardement d'ions de haute énergie. Et la pulvérisation est définie par son rendement  $Y$  c'est-à-dire le nombre de particules enlevées du matériau par ion incident.

De manière très générale, le rendement de pulvérisation s'écrit sous la forme [Matsunami-84, Steinbrüche-89]:

$$Y = A(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{seuil}}) \quad 1-11$$

Le facteur  $A$  ainsi que l'énergie seuil ( $E_{seuil}$ ), énergie minimale nécessaire à l'éjection d'atomes de la surface, dépendent : du matériau, de la masse de l'ion incident et de l'angle d'incidence des ions.

Lorsqu'on parle de pulvérisation physique, il faut distinguer plusieurs cas : celui des plasmas de gaz inertes ( $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ...etc) et celui des plasmas réactifs dans lesquels les ions sont chimiquement réactifs ( $\text{Cl}^+$ ) et bombardent une surface attaquée simultanément par des radicaux. La vraie pulvérisation physique est le premier cas. Le second est la gravure par plasma traditionnelle que nous discuterons ci-dessous.

Les mécanismes de pulvérisation physique ont largement été étudiés. Lorsque  $E_i < E_{seuil}$ , les ions rebondissent ou peuvent pénétrer à l'intérieur du matériau mais sans casser les liaisons. Au-dessus de  $E_{seuil}$ , il y a de nombreux phénomènes qui peuvent se produire quand un ion énergétique percute une surface, comme illustré sur la figure ci-dessous.

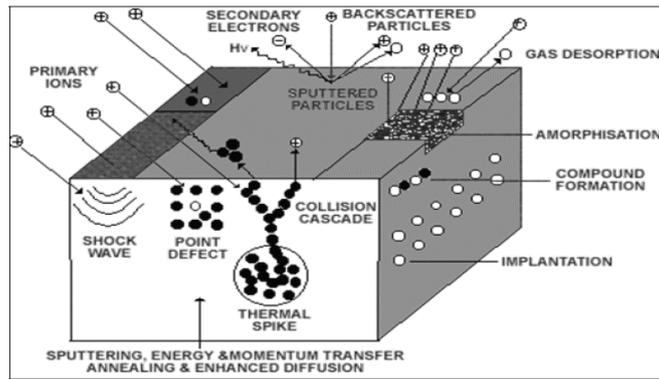


Figure 1-11 : Mécanisme physique produit lors de la pulvérisation [Weissmantel83]

La pulvérisation d'un atome de la surface par un ion incident peut se produire lorsque  $E_i > E_{seuil}$ . Lors de l'impact il se crée une cascade collisionnelle dans laquelle de nombreux atomes sont déplacés de proche en proche, et de nombreuses liaisons chimiques sont cassées et se reforment. L'impulsion initiale peut changer de direction dans cette cascade, se retourner vers la surface et éventuellement résulter en la pulvérisation d'un atome de la surface. Au final, l'ion incident peut se retrouver implanté dans le matériau ou désorbé. Typiquement, les surfaces bombardées par des ions de forte énergie présenteront une amorphisation de la surface et une zone perturbée située en profondeur (pouvant même contenir des bulles de gaz si l'implantation se fait à forte dose).

Dans le cas du Smart Etch, procédé qui nous intéresse, l'implantation d'He et de H<sub>2</sub> mène à ce type de phénomène (hydrogénation en profondeur, piégeage de H ou He dans le matériau). La surface ainsi modifiée peut alors se graver sélectivement. Dans ce procédé il faut éviter la pulvérisation physique, ce qui est rendu possible par la faible masse des ions utilisés pour implanter le matériau. Cependant, dans le cadre de cette thèse, nous allons chercher à implanter des ions O<sup>+</sup> et O<sub>2</sub><sup>+</sup> dans le SiN. Dans ce cas la masse de l'ion est suffisante pour que la pulvérisation soit significative. Il faudra donc ajuster finement l'énergie de bombardement pour minimiser la pulvérisation. Cela est particulièrement vrai dans le cas de la gravure des espaceurs car la forme du haut de l'espaceur est arrondie, ce qui signifie que le « coin » de l'espaceur va être bombardé par des ions ayant un angle d'incidence très dépendant de la position (90° sur le sommet mais tendant vers un angle rasant en s'approchant du bord). Le problème que cela peut poser est que le rendement de pulvérisation a une forte dépendance angulaire avec un maximum proche de 60°. Ce mécanisme tend donc à former des facettes à 60° ce qui est loin d'être anisotrope.

De plus la pulvérisation / implantation d'ions énergétiques peut aussi se traduire par une forte modification de la rugosité de surface avec apparition de différentes structures. Cette microstructure dépend des effets thermiques, de l'énergie des ions et des réactions chimiques du substrat. Pour expliquer la croissance de ces microstructures des model SZM (Structure Zone Model) ont été développés. La figure ci-dessous représente les quatre zones qui ont été répertorié par Thornton en fonction de la pression du plasma et le rapport de température  $T/T_M$  (température du substrat  $T$  et de la température de fusion  $T_M$ ).

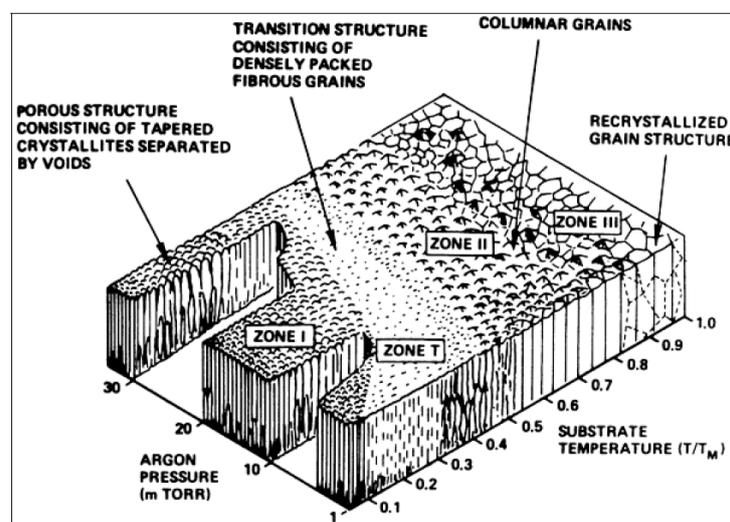


Figure 1-12 : Model des zone par [Thornton74]

Nous nous attacherons donc à étudier la pulvérisation du SiN dans les plasmas de  $O_2$  avec pour objectif de la réduire au maximum. C'est en effet ce phénomène qui va limiter la profondeur d'implantation maximale et potentiellement générer une rugosité indésirable.

#### 4.4. Synergie ions & Neutres

La gravure plasma est une combinaison des gravures physiques et chimiques puisque la surface est bombardée par des ions énergétiques et par des radicaux réactifs. Cependant elle permet bien plus que la simple addition des avantages de la gravure chimique et physique. Le bombardement ionique casse les liaisons chimiques de la surface, qui augmentent l'adsorption des radicaux et favorise donc la création de produits de gravure volatiles. Par

ailleurs du fait de la formation de produits volatils la pulvérisation se produit maintenant avec des rendements très élevés et des seuils en énergie très bas.

L'expérience de Coburn & Winters effectuée non pas en plasma mais avec des faisceaux de particules, illustre clairement l'efficacité de cette synergie ions / neutres (figure 1-13) sur la vitesse de gravure. Au début de l'expérience le silicium est exposé seulement à du F atomique et la gravure chimique est très lente (0,5 nm/min). Puis, à  $t=200s$  s'ajoute au flux de F un bombardement d'ions  $Ar^+$  à 450 eV. La vitesse de gravure augmente drastiquement alors puisqu'elle est multipliée par plus de 10 (6,5 nm/min). Enfin, le flux de F est coupé ne laissant que la pulvérisation par l' $Ar^+$ . Après un transitoire (rémanence de F) la vitesse de gravure par pulvérisation apparaît être très faible (5 Å/min). Cette expérience montre qu'il y a une très importante synergie ion/neutre dans la gravure plasma puisque la vitesse de gravure avec ion plus F est très supérieure à celle avec les ions seuls ou le F seul.

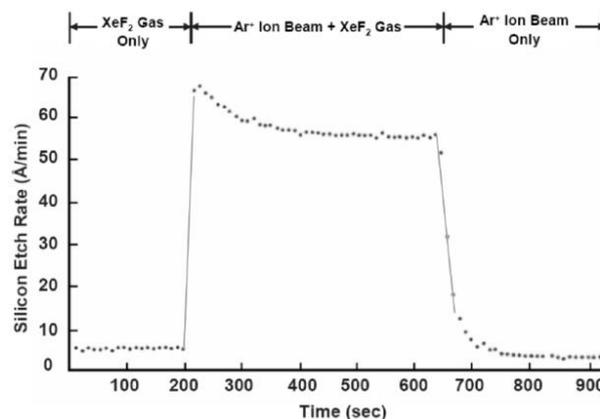


Figure 1-13 : Gravure du silicium pendant trois conditions différentes [Coburn&Winters-79]

Cette synergie ions-neutre a pour origine la formation d'une couche réactive assez épaisse (1 à 5 nm) de type  $SiF_x$  à la surface : les impacts ioniques énergétiques permettent de « mélanger » le Si à graver avec les radicaux F formant ainsi cette couche. Contrairement à un procédé chimique où F resterait à la surface, les produits de gravure  $SiF_4$  se forment ici dans toute la couche réactive et un seul impact ionique peut mener à la désorption (pulvérisation chimique) de 10 molécules  $SiF_4$  d'où l'accélération de la vitesse de gravure. [Mauer-78].

#### 4.5. Critères à respecter pour la gravure des grilles de transistor

Pour fabriquer la grille du transistor, il y a des critères importants à prendre en compte. En effet, les transistors actuels ont des dimensions de 10 nm et sont constitués d'empilement de couches ultraminces (parfois < 1 nm). La dimension finale de la grille doit être contrôlée à mieux que 1 nm près, et il est crucial d'éviter de créer des dégâts dans les sous couches. Par conséquent, la gravure doit être :

- Anisotrope
- Sélective
- Indépendante du rapport d'aspect des motifs gravés

#### Sélectivité

Dans notre procédé de gravure des espaceurs nous n'utilisons pas de masque. Cependant, le point clé dans cette gravure est d'arriver à ne pas consommer ni endommager le canal ultramine en c-Si du transistor (qui est sous la couche de SiN à graver). La sélectivité est donc primordiale.

La sélectivité est définie comme le rapport de la vitesse de gravure du matériau et celle de la gravure du matériau sous-jacent :

$$S = \frac{v_{\text{matériau}}}{v_{\text{matériau sous-jacent}}} \quad 1-12$$

Dans le cas qui nous intéresse la sélectivité doit être très élevée, au moins de 100, pour éviter la consommation du canal (dont l'épaisseur est de 5-7 nm sur les dispositifs FDSOI). Les procédés de gravure typique en plasma ICP montrent très clairement leurs limites pour ce type d'application. En effet, pour contrôler la sélectivité, il y a trois paramètres importants : l'énergie des ions, le type de gaz et la réactivité entre le gaz et le matériel. Souvent, la sélectivité de la gravure est due à la formation de polymères sur le matériau, qui bloquent ou freinent suffisamment la gravure. Un exemple, est l'ajout de H<sub>2</sub> dans un mélange de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> qui permettra de graver sélectivement SiO<sub>2</sub> ou SiN par rapport à Si en polymérisant sélectivement sur le Si [Eprath-79]. Le problème qui se pose alors est que plusieurs

nanomètres de Si sont consommés avant que le polymère ne croisse, sans parler de la consommation possible pendant les étapes d'élimination de ce polymère.

En fait, à l'échelle nanométrique la notion de sélectivité devient différente. Lorsque nous considérons la gravure par plasma avec formation d'une couche réactive de quelques nanomètres d'épaisseurs il apparaît évident qu'il est impossible d'éviter les dégâts dans la sous couche : en effet, avant même que la gravure ne soit finie, la sous couche fera déjà partie de la couche réactive et sera donc endommagée. Il est donc impossible de s'arrêter sur une couche plus mince que la couche réactive et encore plus impossible de s'arrêter sur un matériau sans l'endommager. Pour minimiser les dégâts induit par le plasma, la seule solution est de réduire l'énergie des ions pour minimiser l'épaisseur de la couche réactive qui pilote la gravure. Nous reviendrons sur ce point qui a poussé le développement de nouveaux réacteurs à plasma et de nouveaux procédés dont le smart etch. Cependant, le fait de baisser l'énergie des ions pose un autre problème : nous perdons la directionnalité et donc l'anisotropie de la gravure.

### **Anisotropie**

L'anisotropie est souvent définie en relation avec la vitesse de gravure latérale et la vitesse de gravure verticale :

$$A = 1 - \frac{v_{lateral}}{v_{vertical}} \quad 1-13$$

Quand  $v_{lateral}$  est égale à 0,  $A = 1$  et nous atteignons une gravure anisotrope c'est-à-dire parfaitement verticale. Cela est indispensable pour contrôler la dimension finale des structures au nanomètre près.

Mais dans la pratique de la gravure plasma, il y a en général une gravure latérale significative en raison de la distribution de la vitesse isotrope des radicaux. En effet, la synergie ion/neutre ne se produit qu'au fond des motifs car les flancs des motifs ne sont pas bombardés par les ions directionnels. Les flancs sont donc lentement gravés chimiquement et la directionnalité de gravure est bonne, mais cette gravure latérale n'est pas tolérable à nos dimensions. Une technique pour obtenir une gravure anisotrope est d'utiliser une chimie de plasma qui forme une couche de passivation protectrice sur les flancs de la structure gravée (figure 1-14), isolant ainsi les flancs des radicaux réactifs et bloquant la composante latérale de la gravure.

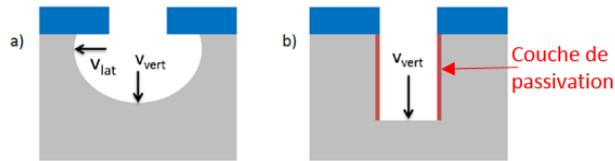


Figure 1-14: a) gravure isotropique b) gravure anisotrope ( $A=1$ )

Il existe différents mécanismes pour former ces couches de passivation :

-La couche de passivation est formée directement par des radicaux du plasma. Ces derniers peuvent être issus d'un ajout de gaz polymérisant dans le plasma comme  $\text{CHF}_3$  ou  $\text{CH}_2\text{F}_2$  (cela formera une couche de passivation  $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ ). [Labelle-04]

-la couche de passivation est formée par le redépôt des produits de gravure qui ne sont pas très volatiles. Ces produits de gravure peuvent provenir du fond des motifs ou de la phase gazeuse. En général il y a un ajout d' $\text{O}_2$  dans le plasma afin de fixer ces produits de gravure en surface par oxydation (par exemple, dans la gravure de Si en plasma de  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  il se forme des passivations  $\text{SiOCl}$ ).

Cependant, même si les couches de passivations permettent d'éviter la gravure latérale, leur formation induit une pente dans le profil de gravure (l'épaisseur du masque augmente pendant la gravure à cause du dépôt continu sur ses flancs). Cela se traduit par un gain dimension (on parle de CD pour dimension critique) d'au moins 2 nanomètres par rapport au masque, ce qui est inacceptable aujourd'hui (Fig.1.16-c).

De plus, l'épaisseur des couches de passivation, la vitesse de gravure latérale et la vitesse de gravure verticale dépendent toutes du facteur d'aspect (rapport hauteur/largeur) des motifs gravés. Par conséquent, la dimension finale et la sélectivité du procédé dépendent aussi du facteur d'aspect. Cela représente un problème considérable car il y a toujours à graver sur le même substrat des motifs de différent rapport d'aspect. On parle de gravure dépendante du rapport d'Aspect (ARDE), Fig.1.15 et 1.16. Cet effet est inévitable dans la mesure où il est dû à l'écrantage du flux de radicaux par la structure adjacente, écrantage qui augmente quand le facteur d'aspect augmente. (figure 1-15). [Joubert-94], [Gottscho-92].

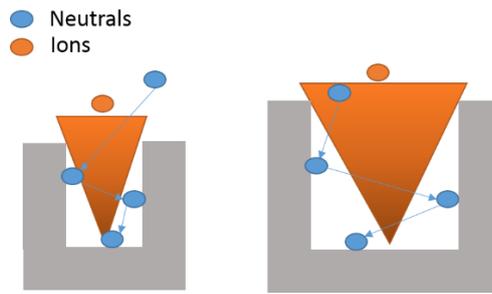


Figure 1-15: effet ARDE

Il apparait donc que les procédés actuels montrent de sérieuses limitations, et que ces limitations sont intrinsèques aux principes mêmes de la gravure et aux propriétés des plasmas utilisés. Les plus importantes limitations et leurs causes physiques sont résumées sur la figure ci-dessous.

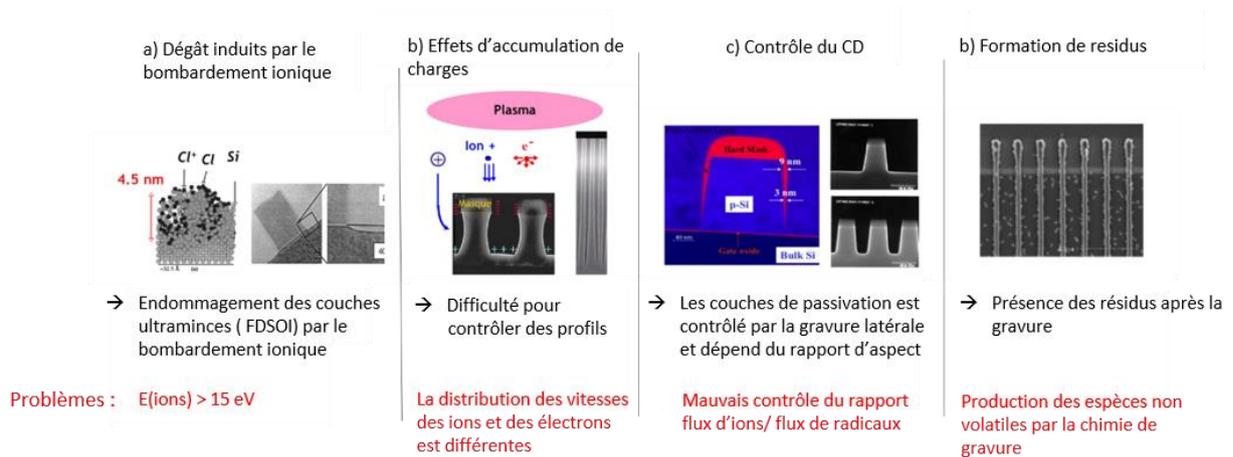


Figure 1-16: Principales limitation de la gravure plasma

#### 4.6. Développement de nouvelle technologie par gravure plasma

Pour arriver à contrôler la gravure à l'échelle nanométrique, Les dix dernières années ont vu apparaitre de nouveaux types de réacteurs à plasma (basse  $T_e$ ), de nouveaux modes de fonctionnement des plasmas (mode pulsé) et de nouvelles technologies de gravure comme le Smart Etch. Les deux premières ont pour but de réduire l'énergie de bombardement ionique en deça des 15-20 eV qui sont la limite des ICP (valeur du potentiel plasma en l'absence

d'autopolarisation). Ils permettent aussi de travailler dans des régimes de rapport flux de radicaux / flux ionique très particulier.

Dans un plasma pulsé, la puissance ICP est modulée en impulsions courtes. La température électronique  $T_e$  est modulée très rapidement ( $\mu\text{s}$ ) et le potentiel plasma l'est donc aussi : il passe de 15 eV dans la période ON à moins de 1 eV dans la période OFF. Si le rapport cyclique est très faible (10 %), la surface sera bombardée essentiellement par des ions de basse énergie. Et en effet, il a été montré que ce mode permettait d'améliorer de manière significative la sélectivité dans plusieurs procédés. En particulier, ces plasmas ont permis de réduire la consommation du c-Si du canal des FDSOI pendant la gravure de la grille [petit-Etienne-10], [bodart-12], [Haass-12] ainsi que pendant la gravure des espaceurs SiN qui nous intéresse [blanc-14]. Néanmoins, ces plasmas souffrent de problème de reproductibilités liés aux boîtes d'accord en impédance qui ont du mal à ajuster l'impédance du plasma à celle de la sortie du générateur RF (50 Ohms). De plus s'ils permettent d'améliorer la sélectivité, cela se fait au détriment de l'anisotropie de gravure. C'est ainsi que les plasmas pulsés, par exemple, se heurtent à ce problème dans la gravure espaceur (FDSOI et FinFet) où ils laissent systématiquement un pied inacceptable en bas de l'espaceur.

Sur le même principe sont apparus les plasmas à basse  $T_e$ . Ici, l'idée est d'utiliser un mode d'excitation du plasma qui génère des électrons très énergétiques sous forme de faisceaux. En effet, la présence d'un faisceau d'électrons très énergétique (même à faible densité) permet d'assurer l'ionisation efficace du plasma et par conséquent, le reste de la population (Maxwellienne) des électrons du plasma chute fortement par rapport à un plasma standard. Cela permet de contrôler l'énergie de bombardement jusqu'à 0.5 eV [Bai-01, Ikada-04]. Il peut s'agir de plasmas créés directement par faisceaux d'électrons [Watson2016], ou encore de plasmas microondes excités par une antenne au dessin très particulier (réacteur RLSA de TEL), faite de nombreuses fentes qui par des effets de résonance complexes mène à la production d'électrons très énergétiques. Encore une fois, ces réacteurs sont très intéressants pour des applications particulières, mais l'enthousiasme initial des réacteurs « low  $T_e$  » se heurte aujourd'hui aux problèmes d'anisotropie [Tian-06] et souvent d'uniformité.

Il y a donc clairement besoin aujourd'hui de nouveaux procédés, contrôlés à l'échelle atomique (ALE). Un travail considérable est effectué sur ces procédés qui commencent déjà à

être utilisés pour certaines applications [kanarik2018]. Le principe ici est de séparer les phases chimiques et physiques de la gravure et ce de manière autolimitée. En pratique (Fig. 1-17), la première étape consiste à saturer la surface en radicaux, ici Cl. Idéalement il faut utiliser un plasma downstream ou bas  $T_e$  pour éviter de former une couche réactive épaisse. Dans une deuxième étape, un plasma de gaz rare Ar est utilisé pour graver la monocouche de matériau halogéné. Si l'énergie seuil de pulvérisation de la couche SiCl est inférieure à celle du Si non modifié alors il existe une gamme d'énergie de bombardement où seule la monocouche chlorée sera gravée, donc de manière autolimitée : le procédé grave couche atomique par couche atomique. En pratique la situation est bien plus complexe. Les énergies requises pour graver SiCl par exemple sont élevées et il est impossible d'éviter l'amorphisation du substrat (Fig. 1-17). Des simulations de dynamique moléculaire ont validé le concept d'ALE mais aussi prédit que les ions Ar avec une énergie de 50 eV amorphisaient le silicium sur quelques nanomètres [Athavale95][Brichon2015] En outre, le procédé est lent (l'étape 2 prend des dizaines de secondes) [Kim2013, Kanarik2013]. Cependant, ce procédé fonctionne pour certaines applications [Kanarik-15] et pourrait continuer à être utilisé d'autres applications dans le futur. En effet, de par son principe autolimitant il ne souffre pas d'ARDE et il est très anisotrope.

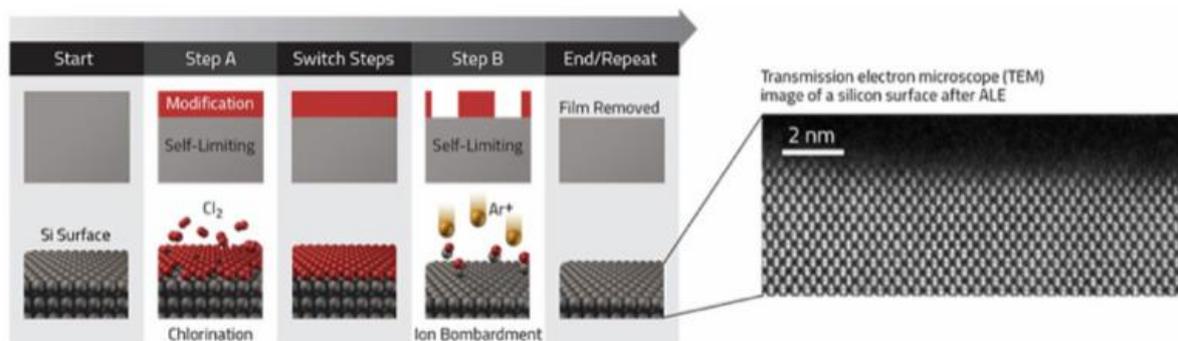


Figure 1-17: Les différentes étapes de la gravure ALE et l'amorphisation du matériau à la fin du procédé [LBS2016]

En ce qui concerne le matériau utilisé dans cette thèse, le SiN, sa gravure en mode ALE a aussi été démontrée [Matsuura99]. Cette gravure ALE consiste en une étape d'hydrogénation de la surface avec un plasma ECR d'H<sub>2</sub>, ce qui provoque la formation de NH<sub>3</sub> volatil et donc un

appauvrissement en azote. Cette surface modifiée est pulvérisée dans la partie suivante par des ions  $\text{Ar}^+$  [Matsuura99]. Cependant ici aussi l'utilisation d'ions dans la partie B va provoquer un endommagement dans la couche finale. Cela peut être évité en remplaçant le plasma par un bain chimique mais le procédé est alors bien trop long : pour être industrialisable, il faut que les 2 étapes de l'ALE puissent se faire dans le même réacteur pour les cycliser.

Enfin, une dernière technologie émerge de manière rapide : le Smart Etch étudié dans cette thèse.

#### 4.7. Smart Etch

Le Smart Etch a été développé par des chercheurs du LTM et du CEA, et ressemble à une sorte d'ALE inversé : dans une première étape le matériau est modifié par implantation ionique. Dans une seconde étape le matériau modifié est gravé sélectivement. La modification étant due aux ions, le procédé est anisotrope. Quant à la sélectivité, elle repose sur la précision de la profondeur de l'implantation qui est très bonne.

Dans ce laboratoire, la version originale du procédé Smart Etch modifiait le SiN par un plasma CCP d' $\text{H}_2$  et cette couche modifiée était retirée par voie humide (HF liquide). Cette approche a été étudiée par Nicolas Posseme, Laurent Vallier et Olivier Joubert [Posseme2014].

Depuis 2016, le LTM dispose d'un réacteur prototype RPS qui permet d'éliminer sélectivement les couches implantées par voie sèche en plasma de  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  [Posseme2016]. La figure 1-18 représente le principe du smart etch dans la gravure d'un transistor FDSOI avec implantation d'ions  $\text{H}_2/\text{He}$  et retrait par voie sèche.

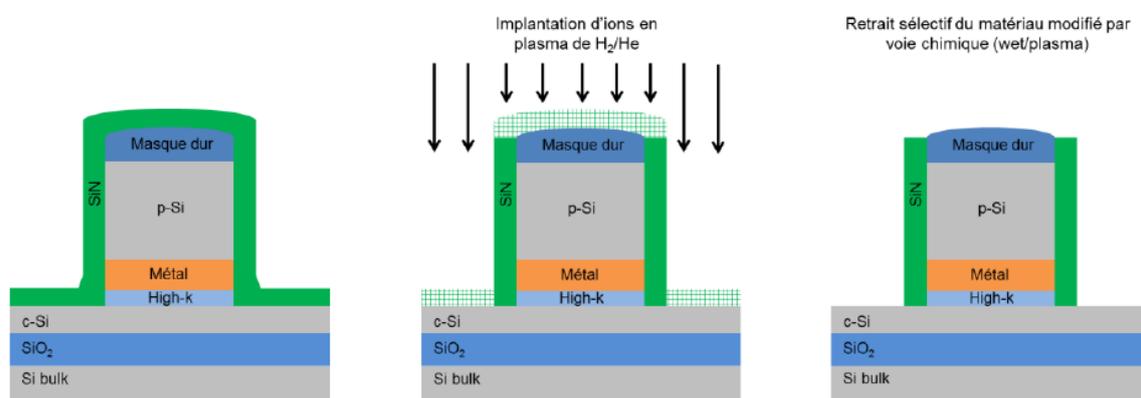


Figure 1-18 : Principe du smart etch avec retrait par voie chimique dans la gravure des espaceurs SiN des transistors FDSOI.

La figure 1-19 montre les meilleurs résultats avec cette nouvelle technologie.

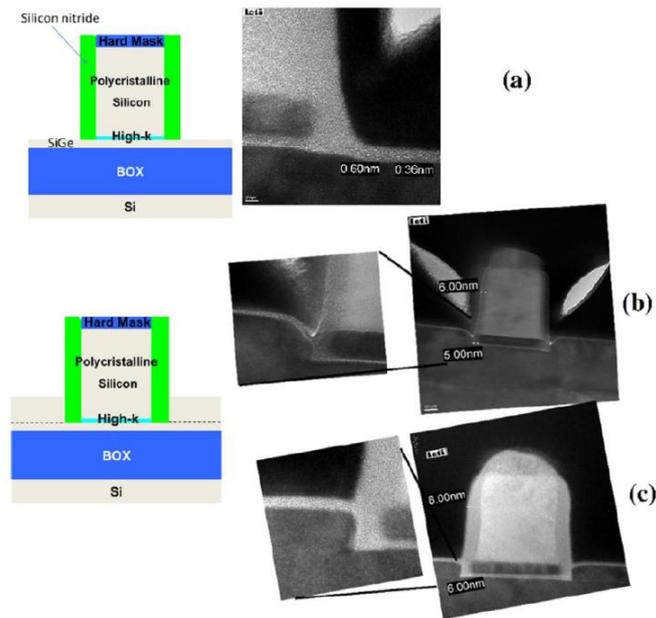


Figure 1-19 : Image TEM d'un transistor FDSOI après gravure des espaceurs SiN par modification en plasma de H<sub>2</sub> suivie d'un retrait e bain de HF 1% (figure a) , b) ensuite après épitaxie de 10 nm de SiGe (figure b), et enfin après épitaxie suite au plasma d'He+HF (figure c) . [Posseme2014]

Ce procédé a été étudié dans le cadre de plusieurs thèses au laboratoire pour mieux comprendre les modifications de la surface bombardées par des ions He ou H et son application à la gravure de motifs. L'implantation de H<sub>2</sub> et He dans des couches minces Si et SiN a été simulé par MD [Martirosyan2017], l'étude de l'implantation d'H<sub>2</sub> et He dans du SiN et le retrait par voie humide (HF) a été fait par [Dubois2016].

Puis avec l'arrivée du réacteur prototype « Frontier » qui a été installé au LTM il est devenu possible de faire les deux étapes dans le même réacteur et donc de les cycler rapidement. Le porte substrat peut être utilisé pour générer un plasma CCP et implanter le matériau en profondeur (jusque 10 nm). Puis le réacteur passe en mode downstream (NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>) pour éliminer la couche implantée en gravure chimique et donc non destructive pour la sous couche [Chambetaz2017] , [Mourey2017].

Les mécanismes mis en jeu dans cette gravure RPS sont très complexes et la sélectivité de gravure dépend très fortement de la température. En général les plasmas downstream de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> ne gravent pas directement la surface mais génèrent des espèces qui vont réagir avec la surface pour former un sel de type Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>). Une fois que le sel est formé, le plasma est coupé et le sel désorbe spontanément sous vide ou par chauffage menant ainsi à la gravure.

Le sel se formant plus facilement (et bien plus rapidement) avec un nitrure modifié ou hydrogéné, il est possible de trouver des conditions de gravure sélective  $\text{SiN}^*/\text{SiN}$ .

Aujourd'hui, le procédé est bien maîtrisé pour la gravure du  $\text{SiN}$  mais de nombreuses questions demeurent et la reproductibilité du procédé n'est pas toujours satisfaisante. Une partie du problème vient du fait que les plasmas de  $\text{He}$  et  $\text{H}_2$  attaquent tous les matériaux et en particulier les parois du réacteur (en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Cela relâche des impuretés dans le plasma et la couche modifiée est toujours fortement oxygénée, ce qui veut dire qu'il y a une quantité significative d'ions  $\text{O}^+/\text{O}_2^+$  dans le plasma de  $\text{H}_2$  et que la modification des surfaces par ces plasmas n'est pas forcément bien comprise ni maîtrisée. Les plasmas de  $\text{H}_2/\text{He}$  relâchent aussi du  $\text{F}$  dans le plasma, ce qui se traduit par une légère gravure du  $\text{SiN}$  pendant l'étape d'implantation alors que cette étape n'est pas censée graver le matériau mais juste le modifier. De plus, la gravure downstream en  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  pose aussi des problèmes de reproductibilité liés à l'inévitable évolution des parois du réacteur qui subissent des cycles plasma CCP de  $\text{H}_2$  / RPS en  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ .

C'est ainsi qu'est venue l'idée centrale de cette thèse : remplacer l'implantation d'ions léger par celle de  $\text{O}^+/\text{O}_2^+$  pour s'affranchir de certaines limitations du smart etch et étendre cette nouvelle technologie à d'autres matériaux.

## 5. Contexte et description de l'étude

Le but de ce travail de thèse (Fig. 1-20) est donc d'étudier le potentiel d'une implantation en plasma de  $O_2$  au lieu de  $H_2$  ou He dans la technologie smart etch afin de lever certaines limitations de ce procédé, et d'étudier les plasmas RPS pouvant graver  $SiO_2$  sélectivement au SiN.

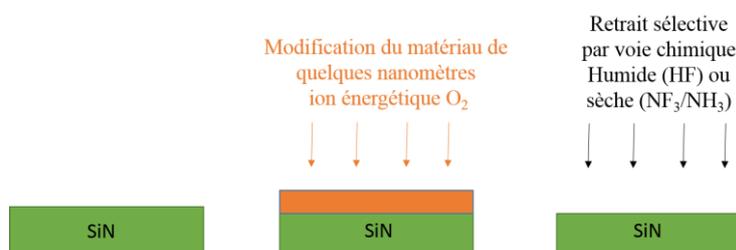


Figure 1-20 : Procédé smart etch à l'échelle nanométrique

Un premier avantage est que cela devrait permettre d'oxyder entièrement le matériau sur quelques nanomètres de profondeur. Si cela fonctionne il s'agit d'une vraie transformation chimique du  $Si_3N_4$  en  $SiO_2$ , ce qui devrait nous permettre de bénéficier d'une sélectivité de gravure très élevée entre matériaux modifié et non modifié dans la seconde étape RPS du procédé. Il s'agit d'un avantage car dans le cas d'une implantation  $H_2$  ou He la modification du matériau est assez subtile : le matériau est plus poreux (moins dense), fragile et hydrogéné mais il est peu modifié chimiquement et il reste donc souvent difficile d'avoir une sélectivité infinie entre le SiN\* implanté et le SiN vierge. En revanche, nous savons que le sel se forme bien plus efficacement en présence de O et donc sur  $SiO_2$  par rapport à SiN, ce qui devrait permettre d'avoir des conditions sélectives avec une fenêtre de procédé plus large (notamment moins sensible en température).

De plus, comme mentionné ci-dessus, il y a déjà de l'oxygène parasite dans les plasmas de  $H_2$  et He et il paraît donc intéressant d'oxyder directement le matériau. Par ailleurs, l'utilisation d'un plasma de  $O_2$  pur présente un gros avantage : l'O est une des rares espèces qui non seulement ne grave pas les parois du réacteur mais qui en plus a tendance à y fixer les

impuretés du plasma par oxydation. Son utilisation devrait améliorer la reproductibilité du procédé et simplifier d'éventuelles procédures de conditionnement du réacteur. Un autre avantage d'utiliser  $O_2$  est que, en plus du Smart Etch qui vise à éliminer plusieurs nanomètres de matériau à chaque cycle implantation/gravure, nous pouvons aussi envisager de développer un procédé de type ALE en mode entièrement RPS. En effet, il est possible d'utiliser un plasma downstream de  $O_2$  (ou un plasma ICP pulsé de  $O_2$ ) pour ne modifier que la première mono-couche de SiN par oxydation chimique, ce qui n'est pas envisageable ni en He ni en  $H_2$ . Cette stratégie a d'ailleurs été étudiée pour la gravure sans défauts du GaN (et appelée « digital etching » [Buttari2002]). Cette approche ALE sera aussi évaluée dans cette thèse. Enfin, notons que si la présence de F est inévitable (il est présent sur les parois car les plasmas downstream de  $NF_3$  et les plasmas CCP se font dans la même chambre), elle sera moins gênante avec un plasma de  $O_2$  qui oxyde la surface. En effet, F grave  $SiO_2$  bien plus lentement qu'un SiN hydrogéné. L'utilisation d' $O_2$  devrait donc permettre d'éviter toute gravure pendant l'étape d'implantation et ainsi d'améliorer la précision du procédé.

Cependant, l'oxygène est un ion lourd et il y a un risque important de pulvérisation du SiN, notamment au niveau des coins des espaceurs avec ce procédé. Par ailleurs il n'est pas évident qu'un plasma d' $O_2$  puisse transformer un  $Si_3N_4$  en  $SiO_2$  sur plusieurs nanomètres de profondeur. Enfin, par rapport à l'implantation d'ions légers et inertes chimiquement, le plasma d' $O_2$  va aussi oxyder un peu les flancs du SiN (qui ne sont pas bombardés par des ions énergétiques mais exposés aux radicaux O du plasma). Il est donc possible qu'une légère gravure latérale soit observée.

Le but de cette thèse n'est pas de développer un procédé optimisé, mais plutôt d'en démontrer l'intérêt et la faisabilité en étudiant séparément les deux étapes du Smart etch à base de  $O_2$ . Cela nécessite d'analyser les modifications physico-chimiques du SiN exposés à différents plasmas de  $O_2$  et d'établir un lien entre l'énergie des ions et la profondeur modifiée qui sera gravée dans la seconde étape. En parallèle, nous avons voulu étudier la chimie prenant place dans les plasmas RPS de  $NF_3/NH_3$  qui sont utilisés dans la seconde étape, afin d'améliorer notre compréhension de ces plasmas et des mécanismes de gravure.

Pour faire cela, des méthodes d'analyse de surface et du plasma ont été implémentés sur le réacteur. Elles sont présentées dans le chapitre 2 et incluent notamment un modèle ellipsométrique permettant de suivre l'épaisseur modifiée du SiN en fonction de l'énergie des ions, l'XPS angulaire afin de déterminer les modifications chimiques du SiN exposé au plasma de O<sub>2</sub>. En parallèle, des diagnostics de spectroscopies d'absorption et d'émission optique ont été utilisés pour étudier le plasma de post-décharge.

Dans le chapitre 3, une étude sur la post décharge des mélanges NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> a été faite pour mieux comprendre la chimie du plasma (HF, NF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, H et F) en fonction de la dilution de H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> dans NF<sub>3</sub> respectivement. Cela permet de mieux comprendre les interactions plasma/surfaces mises en jeu lors de l'étape de retrait. En particulier, nous avons mis en évidence la présence de F, HF et NH<sub>4</sub>F dans les plasmas RPS, espèces qui sont responsables de la gravure et de la formation des sels à l'origine de la sélectivité.

Dans le chapitre 4, nous allons étudier la modification physicochimique du SiN après implantation dans un plasma d'oxygène, en fonction de l'énergie des ions, du flux des ions et du temps de plasma. Les analyses d'XPS angulaire et d'ellipsométrie seront corrélées à des observations à haute résolution par TEM et STEM des surfaces implantées. Cela nous permettra bien de montrer qu'il est possible d'oxyder le SiN profondément avec une pulvérisation réduite à zéro si l'énergie des ions et les temps de plasma sont ajustés correctement. Des tests préliminaires de gravure cyclique de SiN pleine plaque montreront que le principe de gravure est tout à fait réaliste. De plus, des tests préliminaires de gravure type ALE avec utilisation d'un plasma downstream pour oxyder la surface montreront aussi l'intérêt de cette approche. Enfin, des analyses AFM ont été réalisées pour montrer que l'état de la surface du SiN après gravure est acceptable.

## 6. Bibliographie du chapitre 1

### **[Ahn-96]**

T. H. Ahn, K. Nakamura, and H. Sugai. Negative ion measurements and etching in a pulsed-power inductively coupled plasma in chlorine. *Plasma Sources Science and Technology*, 5 (2): 139, 1996.

### **[Hisamoto2001]**

D.Hisamoto et al, « FinFET-a self-aligned double-gate MOSFET scalable to 20 nm ». IEEE Transactions on Electron Devices , January 2001

### **[Ashida-97]**

S.Ashida and M.Lieberman. “Spatially averaged (global) model of the time modulated high density chlorine plasmas.” *Japanese Journal of Appl.Phys.*, 36/854,1997

### **[Athavale95]**

S. D. Athavale and D. J. Economou. Molecular dynamics simulation of atomic layer etching of silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13 (3): 966–971, 1995. doi: 10.1116/1.579659.

### **[Bai-01]**

K. H. Bai, J. I. Hong, S. J. You, and H. Y. Chang. Effects of substrate bias voltage on plasma parameters in temperature control using a grid system. *Physics of Plasmas*, 8 (9): 4246–4250, 2001.

### **[Bai-07]**

K. H. Bai, H. Y. Chang, G. C. Kwon, H. S. Kim, and J. S. Kim. Highly selective SiO<sub>2</sub> etching in low-electron-temperature inductively coupled plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 (6R): 3602, 2007.

### **[J.Bardeen48]**

J.Bardeen and W.H. Brattain, « The transistor, A Semi-conductor Triode », Physics Review, 74, 230-231 (1948).

**[Behrisch1]**

R.Behrisch, H.H. Andersen, H.L.Bay, M.T.Robinson, H.E.Roosendaal, P.Sigmund. « Sputtering by particle bombardment I », edited by R.Behrisch. ISBN 3-540-10521-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.

**[Behrisch2]**

R.Behrisch, G.Betz, G.Carter, B.Navinsek, J.Roth, B.M.U.Scherzer, P.D.Townsend, G.K.Weher, J.LWhitton. « Sputtering by particle bombardment II », edited by R.Behrisch. ISBN 3-540-12593-0 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.

**[Behrisch3]**

R.Behrisch, W.Hauffe, W.O.Hofer, N.Laegreid, E.D.McClanahan, B.U.R.Sundqvist, K.Wittmaack, M.L.Yu. « Sputtering by particle bombardment III », edited by R.Behrisch and K.Wittmaack. ISBN 3-540-53428-8 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.

**[Bezard2016]**

P. 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 copolymère à blocs*. Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2016.

**[Blanc-14]**

R. Blanc, F. Leverd, M. Darnon, G. Cunge, S. David, and O. 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*, 32 (2): 021807, 2014

**[Bodart-12]**

P. Bodart. *Etude et développement de procédés de gravure de couches ultraminces à base de plasmas pulsés*. Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2012.

**[Brichon2015]**

P. Brichon. *Vers une gravure plasma de précision nanométrique : simulations de dynamique moléculaire en chimie Si-Cl*. Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2015.

**[Brihoum-13]**

M. Brihoum. *Miniaturisation des grilles de transistors : Etude de l'intérêt des plasmas pulsés*. Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2013.

**[Buttari2002]**

D. Buttari , S. heikman, S. Keller and U.K. Mishra, "Digital etching for highly reproducible low damage gate recessing on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs" Proceedings. IEEE Lester Eastman Conference on high Performance Devices, Newark, DE, USA, 2002, pp.461-469.

**[Cardinaud2000]**

C. Cardinaud, M.-C. Peignon, and P.-Y. Tessier. Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies. *Applied Surface Science*, 164: 72 – 83, 2000. ISSN 0169-4332. doi: 10.1016/S0169-4332(00)00328-7.

**[Chen 83]**

F.F. Chen, introduction to Plasma Physics and controlled Fusion ( Plenum, New York, 1983)

**[Chabert 2011]**

Pascal Chabert and Nicholas Braithwaite, "Physics of Radio-Frequency Plasmas", Cambridge university press (2011)

**[Chambettaz2018]**

Caractérisation et développement d'un procédé de gravure séquentiel contrôlé à l'échelle nanométrique. Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2018.

**[Coburn-79]**

J.W. Coburn and Harold F. Winters, "Plasma etching-A discussion of mechanisms", *Journal of vacuum Science&technology* 16, 391 (1979)

**[Coburn&Winter79]**

J.W. Coburn and Harold F. Winters, "Ion and electron-assisted gas surface chemistry An important effect in plasma etching", *Journal of vacuum Science&technology* 50.5 (1979): 3189-3196

**[Cunge-99]**

G. Cunge, J.P.Booth, "CF<sub>2</sub> production and loss mechanisms in fluorocarbon discharges: Fluorine-poor condition and polymerization", *J.Appl.Physi.*85,352(2013)

**[Cunge-07]**

G.Cunge, N.Sadeghi, and Ramos. "Influence of the reactor wall composition on radicals" densities and total pressure in CL<sub>2</sub> inductively coupled plasmas: I.without silicon etching." *J.Apply.Phy.*, 102(9), 2007.

**[Donnelly-13]**

Vincent. M. Donnelly and Avinoam Kornblit, *Plasma etchnng: Yesterday, today and tomorrow*, *Journal of science&Tecnhology A.Vacuum,Surface, and films* 31 (2013)

**[J.Dubois2016]**

J.Dubois, "Nouvelle technologie utilisant les plasmas H<sub>2</sub> et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique ", Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2015.

**[Economou-14]**

D. J. Economou. Pulsed plasma etching for semiconductor manufacturing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47 (30): 303001, 2014.

**[Eprath-79]**

L.M.Eprath, "Selective etching of silicon Dioxide using reactive ion etching with CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>", *J.Electrochem. Soc* ,vol 126, 1979.

**[Evoltrans]**

[https://www.researchgate.net/figure/228083157\\_fig5\\_Figure-1-Evolution-of-the-Field-Effect-Transistor-FET-Architecture-The-single-gate](https://www.researchgate.net/figure/228083157_fig5_Figure-1-Evolution-of-the-Field-Effect-Transistor-FET-Architecture-The-single-gate)

**[Gottscho-92]**

R.A.Gottscho, C.W Jurgensen, and D.J. Vitkavage, "Microscopic uniformity in plasma etching" , J.Vac.Sci.Technol.B10,21331992.

**[Haass-12]**

M. Haass. *Pulsed plasmas for etch applications. Développement de procédés de gravure à base de plasmas réactifs pulsés*. Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2012.

**[IRDS2017]**

International Roadmap for Devices and Systems (IRDS) 2017 Editions, More Moore, p13.

**[Ikada-04]**

R. Ikada, G. Nishimura, K. Kato, and S. 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. ISSN 0040-6090.

**[Joubert-94]**

O.Joubert, G.S.Oehrlein, Zhang, "Fluorocarbon high density plasma. V. influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in an electron cyclotron resonance plasma". J.Vac. Sci. Technol.A12(3), p.658,1994.

**[Kanarik et al. 2013]**

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

**[Kanarik et al. 2015]**

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

**[Kanarik et al. 2018]**

K..Kanarik, Samantha Tan, and Richard A.Gottscho. "Atomic Layer Etching: Rethinking the Art of Etch" J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 4814-4821.

**[Kilby 1976]**

J. S. Kilby. Invention of the integrated circuit. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 23 (7): 648–654, 1976. ISSN 0018-9383.

**[LBM2016]**

Lam blog staf 2016:Tech brief: all about ale. <https://blog.lamresearch.com/tech-brief-all-about-ale/>

**[Lieberman-05]**

M.A.Lieberman, and A.J.Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing, second edition" (Wiley, New York 2005).

**[Labelle2004]**

C.B.Labelle, V.M.Donnely, G.R.Bogart,R.L.Opila,A.Kornblit, "Investigation of fluocarbon plasma deposition from-C4F8 for use as pasivation during deep silicon etching", J.Vac.Sci.Tecnol.A (22), Nov/Dec2004.

**[Langmuir1928]**

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

**[Martirosyan2017]**

V.Martirosyan. Modification de matériaux en couches minces par plasmas H<sub>2</sub> ou He: Simulations atomistiques pour procédés et gravure innovantes. Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2017.

**[Matsunami-84]**

N.Matsunami, Y.Yamamura, Y.Ytikawa, N. Itoh,Y. Kazumata,S. Miyagawa,K. Morita,R. Shimizu,H. Tawara, "Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monotonic solids ", At.Data Nucl. Data Tables 31.1(1984): 1-80.

**[Matsuura et al. 1999]**

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

**[Mauer-78]**

J.L. Mauer, J.S. Logan, L.B. Zielinski, G.C. Schwartz. “Mechanism of silicon etching by CF<sub>4</sub> plasma”, *J.Vac.Sci.Technol.*15.5(1978) 1734-1738.

**[Mourey2017]**

Odile Mourey. Développement de nouvelles technologies de gravure: mise en évidence de la stochasticité du bombardement ionique lors de procédés plasma industriels. Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2017.

**[Okigawa-03]**

M. Okigawa, Y. Ishikawa, and S. Samukawa. Reduction of ultraviolet-radiation damage in SiO<sub>2</sub> using pulse-time-modulated plasma and its application to charge coupled 44 device image sensor processes. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 21 (6): 2448–2454, 2003

**[Roth83]**

Roth J. Chapter 3 : Chemical sputtering. In : Belhrish R. (eds) « Sputtering by Particle Bombardment II ». Topics in Applied Physics, vol.52.Springer, Berlin, Heidelberg. ISBN : 978-3-540-38659-9.

**[Samukawa-94]**

S. Samukawa. Highly selective and highly anisotropic SiO<sub>2</sub> etching in pulse-time modulated electron cyclotron resonance plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33 (4S): 2133, 1994.  
URL <url>.

**[Samukawa-96]**

S. Samukawa, H. Ohtake, and T. Mieno. Pulse-time-modulated electron cyclotron resonance plasma discharge for highly selective, highly anisotropic, and charge-free etching. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14 (6): 3049–3058, 1996.

**[Samukawa and Miene-96]**

S. Samukawa and T. Miene. Pulse-time modulated plasma discharge for highly selective, highly anisotropic and charge-free etching. *Plasma Sources Science and Technology*, 5 (2): 132, 1996.

**[Samukawa and Terada-94]**

S. Samukawa and K. Terada. Pulse-time modulated electron cyclotron resonance plasma etching for highly selective, highly anisotropic, and less-charging polycrystalline silicon patterning. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 12 (6): 3300–3305, 1994.

**[Sigmund69]**

P.Sigmund, “Theory of Sputtering: I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Target”, *Phys.Rev.* 184.2(1969):382-416.

**[Thornton74]**

Thornton, J., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coating, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 11, (1974) 666-670.

**[Tian-06]**

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*, 24 (4): 1421–1424, 2006.

**[Tokashiki]**

K. Tokashiki, H. Cho, S. Banna, J.-Y. Lee, K. Shin, V. Todorow, W.-S. Kim, K. Bai, S. Joo, J.-D. Choe, K. Ramaswamy, A. Agarwal, S. Rauf, K. Collins, S. Choi, H. Cho, H. J. Kim, C. Lee, D. Lymberopoulos, J. Yoon, W. Han, and J.-T. Moon. Synchronous pulse plasma operation upon source and bias radio frequencies for inductively coupled plasma for highly reliable gate etching technology. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48 (8S1): 08HD01, 2009.

**[Vempaire-09]**

D.Vempaire, G.Cunge, “Probing radical kinetics in the afterglow of pulsed discharges by absorption spectroscopy with light emitting diodes: application to BCL radical”, *Appl.Phys.Lett.* 94,021504(2009)

**[Walton2016]**

S.G. Walton et al, "Electron beam generated plasmas: Characteristics and etching of silicon nitride."2016. *Microelectronic Engineering*. 168.

**[Weissmantel83]**

C.R. Weissmantel, Deposition of Metastable Films by Ion Beam and Plasma Techniques, *Proc. 9th Int. Vacuum Congress and 5th Int. Conf. on Solid Surfaces* (Madrid), 26 Sept-1 Oct 1983, p 229-308

**[Yokozawa-96]**

A. Yokozawa, H. Ohtake, and S. Samukawa. Simulation of a pulse time-modulated bulk plasma in Cl<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35 (4S): 2433, 1996.

## 2. Chapitre 2: Dispositifs expérimentaux et Techniques de caractérisations

1 Les réacteurs de gravures.....	57
1.1 Le réacteur prototype post décharge .....	57
1.2 Le réacteur de gravure ICP.....	60
2 Diagnostics du plasma .....	61
2.1 Mesures Spectroscopiques .....	61
2.2 La spectroscopie d'absorption optique large bande VUV (VUV-BBAS).....	62
2.3 Spectroscopie d'émission optique .....	66
2.4 Sonde de flux ionique à couplage capacitif.....	71
3 Retrait de la couche modifiée.....	73
3.1 La gravure humide HF.....	73
4 Techniques de caractérisation du matériau modifié .....	73
4.1 L'ellipsométrie.....	73
4.2 La microscopie électronique : FIB et TEM & STEM .....	78
4.3 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	80
4.4 Microscopie à Force Atomique (A.F.M.).....	92
5 Bibliographie du chapitre 2.....	95

## 1. Les réacteurs de gravures

Dans cette thèse deux réacteurs de gravures ont été utilisés :

- Un réacteur prototype post décharge pouvant travailler en 2 modes ; soit en mode CCP (Capacitively Coupled Plasma), soit en mode « downstream » ou CCP délocalisé (Frontier™),
- Un réacteur ICP (Inductively Coupled Plasma) pouvant fonctionner en mode pulsé.

Notons que ces réacteurs font partis d'un « cluster » de gravure et sont donc reliés entre eux ainsi qu'à un analyseur XPS quasi in situ par une chambre de transfert sous vide robotisée : les substrats 300 mm peuvent être traités dans un réacteur puis dans le suivant et être analysés par XPS sans remise à l'air. Figure 2-1 ci-dessous.

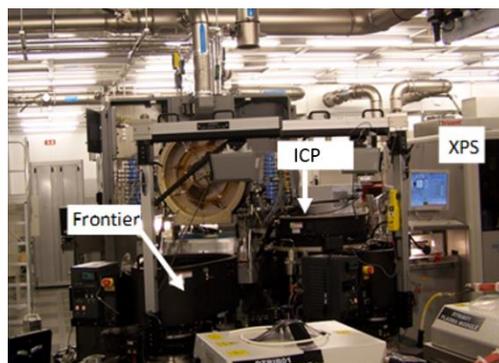


Figure 2-1 : Image du « cluster » et des réacteurs (Frontier et ICP) et de l'XPS

### 1.1. Le réacteur prototype post décharge

Ce réacteur prototype est schématisé sur la figure 2-2 ci-dessous.

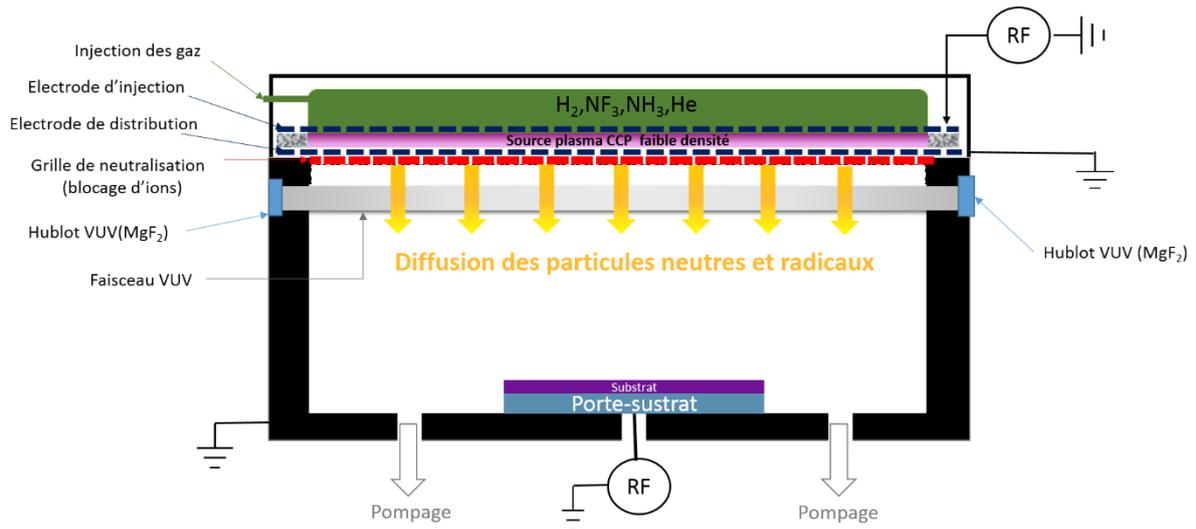


Figure 2-2: Schéma du réacteur Prototype

Ce réacteur est constitué de deux sources à couplage capacitif :

La première source CCP est commercialisée sous le nom de Frontier™ par Applied Materials. Elle constitue la partie haute du réacteur et le plasma y est créé entre deux électrodes (électrode d'injection et de distribution), toutes deux de type « pommeau de douche » c'est-à-dire percées de trous permettant la circulation du gaz. Ce plasma est créé à haute pression (> 1 Torr) dans un volume très réduit, la distance inter-électrode étant de 3 centimètres. En dessous de l'électrode de distribution (inférieure) se trouve une grille de neutralisation qui sert à bloquer les ions et les électrons du plasma tout en laissant passer les radicaux et molécules. Cette grille de neutralisation va être appelée douche de distribution. Les radicaux et molécules produits dans le plasma vont donc pouvoir diffuser jusque dans la chambre inférieure du réacteur (où se trouve le substrat) et les espèces n'ayant pas réagi avec le substrat vont être pompées ainsi que les produits de gravure. Etant donné qu'il n'y a pas d'ions, la gravure est uniquement chimique. Le rôle de ces radicaux et molécules va donc être primordial pour la compréhension des mécanismes de gravure, d'où l'intérêt d'utiliser des diagnostics d'absorption VUV et d'émission UV qui permettent de mesurer les variations des densités (absolues ou relatives) de ces espèces dans le plasma. Pour le diagnostic d'absorption VUV, deux ports optiques ont été ajoutés sur la partie haute du réacteur. Ces ports optiques sont des trous cylindriques de 10 cm de longueur et 1 cm de diamètre percés dans la paroi du réacteur et équipé d'un hublot en MgF<sub>2</sub>. Grâce au fort facteur d'aspect de ces trous, la

formation d'un dépôt sur les hublots est évitée et donc la transmission optique des hublots  $MgF_2$  ne varie pas pendant les expériences de spectroscopie optique.

La deuxième source à plasma est située en bas du réacteur. Le porte substrat fait office d'électrode inférieure (l'électrode supérieure de ce réacteur CCP étant l'électrode de distribution) et il est couplé de manière capacitive au générateur radiofréquence. Cette source qui peut être utilisée pour l'étape d'implantation du procédé Smart Etch a été aussi utilisée pour créer le plasma dit de « dechuck » qui est utilisé à la fin du procédé pour séparer la plaque du porte-substrat (qui sinon risque de rester « collée électrostatiquement » au porte-substrat ce qui mène à la casse du substrat).

Le contrôle de la pression dans le réacteur est assuré par deux vannes de régulation : une vanne papillon et une vanne TGV (Throttle Gate Valve). La vanne papillon, située à l'entrée du système de pompage, permet de pomper le réacteur en pompage primaire : elle est utilisée pour réguler la pression entre 1 Torr et 10 Torr. La vanne TGV permet de basculer en pompage turbomoléculaire et est utilisée pour réguler la pression entre 0 et quelques centaines de milli Torr. La température des différentes parties du réacteur joue un rôle important sur la chimie du plasma downstream. Les températures de parois utilisées sont résumées dans le tableau ci-dessous. La température du substrat est régulée précisément grâce à l'utilisation du clamage électrostatique et d'une circulation d'He à haute pression (10 Torr) entre le porte substrat et le substrat (qui permet un bon transfert thermique entre les deux).

	Température Douche de distribution (°C)	Température Paroi (°C)	Température Porte-substrat (°C)	Puissance (W)	Pression (Torr)
Gamme possible du réacteur	20-180	20-90	40-250	0-300	0-3
Valeurs choisies pour les mesures spectroscopiques d'absorption et d'émission	130	80	110	250	1

Tableau 2-1 : Valeurs possible des température du réacteur et celles choisi pour les mesures spectroscopiques d'absorption et d'émission

## 1.2. Le réacteur de gravure ICP

Le réacteur ICP utilisé est schématisé sur la figure 2-3 ci-dessous.

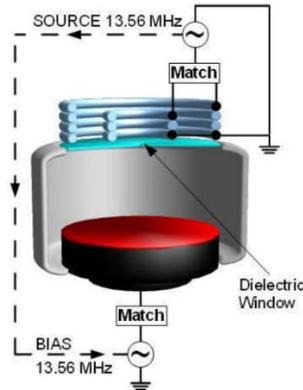


Figure 2-3: schéma d'un réacteur ICP [Banna2009]

La plupart des expériences d'implantation d'ions oxygène ont été faites dans un réacteur de gravure industriel AdvantEdge ICP, commercialisé par la société Applied Materials [Banna2009]. Ce réacteur est conçu pour la gravure de substrats 300 mm. Il est constitué de parois en oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ). Deux générateurs RF à 13.56 MHz assurent son fonctionnement.

Un des deux générateurs, appelé générateur source, est situé en haut du réacteur et il alimente l'antenne ICP. Cette antenne, constituée de deux bobines concentriques de 3 spires est séparée de la chambre par un toit en alumine frittée. La puissance délivrée par ce générateur est appelée généralement puissance « source ». Cette puissance source contrôle la densité du plasma, c'est-à-dire le flux d'ions et le flux de radicaux (qui dépendent de la densité électronique).

L'autre générateur, appelé générateur « bias », est connecté au porte substrat. La puissance appliquée au porte substrat pour le polariser est appelée puissance bias. Cette puissance bias contrôle l'énergie des ions.

Dans cette thèse, nous avons donc utilisé ce réacteur pour contrôler l'énergie ainsi que le flux des ions, à partir des puissances bias et source, respectivement. Cela nous a permis de mieux comprendre le rôle des ions dans l'étape de gravure où nous modifions la couche de matériau. Notons de plus que, ce réacteur ICP peut aussi être utilisé en mode CCP c'est-à-dire en créant

le plasma avec le générateur bias uniquement (source ICP éteinte). Cela permet d'obtenir un bombardement ionique très énergétique qui nous sera utile pour implanter profondément des ions  $O^+$  dans le substrat (comme il est possible de le faire directement dans la source Frontier). Le flux ionique est cependant faible en mode CCP.

## 2. Diagnostics du plasma

### 2.1. Mesures Spectroscopiques

La spectroscopie est la science qui étudie l'interaction lumière-matière et les diagnostics spectroscopiques peuvent se classer en deux catégories :

- Les techniques où l'on observe directement la lumière émise par le plasma : l'émission optique et des diagnostics dérivés comme l'actinométrie.
- Les techniques qui utilisent une source de lumière extérieure : comme la spectroscopie d'absorption qui consiste à observer l'atténuation de l'intensité de la lumière émise par une source (cohérente ou incohérente) lorsqu'elle traverse le plasma.

#### 2.1.1. Principe physique de l'interaction lumière matière

L'interaction lumière matière peut conduire au transfert d'énergie des photons incidents aux électrons des atomes ou molécules. L'atome va passer d'un état fondamental à un état excité, s'il absorbe un photon (transition électronique). En fonction de l'énergie absorbée par l'électron, celui-ci va peupler des couches élevées. Cet état excité n'étant pas stable dans le temps, l'atome va ensuite retrouver son niveau d'énergie minimal (état fondamental) en émettant un photon, dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques. Si l'électron absorbe suffisamment d'énergie pour quitter le cortège électronique, l'atome va s'ioniser.

Pour les molécules, il existe plusieurs transitions énergétiques possibles : transition électronique comme pour les atomes (énergie de l'ordre de l'eV, domaine VUV, UV et visible), transition vibrationnelle : déformation et élongation des liaisons (énergie de l'ordre de  $10^{-1}$

eV, domaine infrarouge) et transition rotationnelles (énergie de l'ordre de  $10^{-2}$  eV, domaine radio ondes millimétrique et submillimétrique).

Les spectres des atomes sont donc des spectres de raies discrètes car ces transitions correspondent à la transition entre deux niveaux d'énergie quantifiés de l'atome. C'est également vrai pour les spectres moléculaires, mais en raison du grand nombre de niveaux et donc de transitions possibles il est difficile d'observer ces raies rotationnelles individuelles sans disposer d'un système à très fort pouvoir résolvant. Les transitions moléculaires apparaissent donc en général sous forme de bande qui sont la résultante de la somme de toutes ces raies élargies par la fonction d'appareil.

Il y a deux phénomènes physiques qui sont mis à profit par les diagnostics optiques pour détecter les atomes ou les molécules (figure 2-4) :

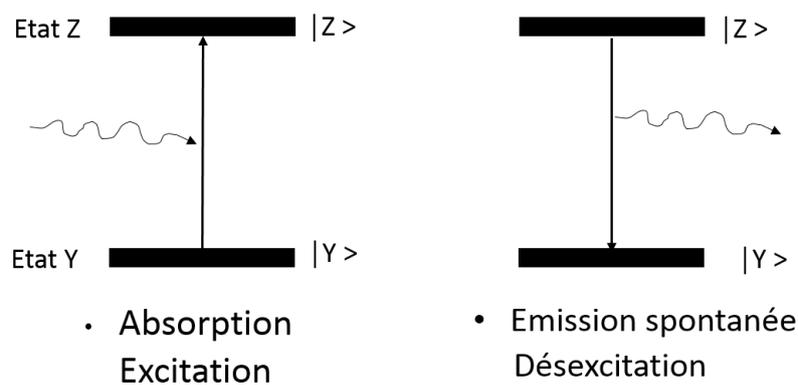


Figure 2-4 : Phénomènes physiques utilisés dans les diagnostics optiques

L'absorption, largement utilisée dans cette thèse permet de remonter à la densité absolue de l'espèce en mesurant l'atténuation de la lumière qui traverse le plasma. Cette technique est souvent quantitative mais ne permet de détecter qu'un nombre limité d'espèces. L'émission spontanée en revanche existe pour toutes les espèces intéressantes mais ne permet de mesurer que les variations relatives de la densité du radical qui émet et demeure très peu fiable.

## 2.2. La spectroscopie d'absorption optique large bande VUV (VUV-BBAS)

Au laboratoire LTM, un diagnostic d'absorption VUV-BBAS a été développé pendant la thèse de Mélisa Brihoum pour analyser des espèces - tel que HBr ou Br<sub>2</sub> [Cunge2011] qui étaient inaccessibles avec le diagnostic UV/visible. Le choix du domaine spectral VUV (qui s'étend de 115 nm -limite de transmission des hublots en MgF<sub>2</sub>- jusqu'à 180 nm) a ses avantages et ses inconvénients : Il fournit des photons plus énergétiques qui vont permettre d'exciter des électrons depuis l'état fondamental électronique des molécules vers des états de Rydberg ou des continuums pré-dissociés. Ce diagnostic permet ainsi d'analyser des espèces impliquées dans la gravure qui n'ont pas de transition électroniques accessible dans l'UV-visible, comme c'est souvent le cas pour les molécules stables. Ces transitions vers les états de Rydberg ont des probabilités très élevées ce qui facilite la mesure, mais l'absorption peut être saturée ce qui veut dire que le milieu n'est pas optiquement mince. Il devient alors très complexe d'extraire la concentration absolue de l'espèce à partir de son spectre d'absorption. Au niveau pratique, dans un cas extrême, lorsque la densité de l'espèce est importante et que son spectre d'absorption est large bande il peut se produire qu'elle absorbe tous les photons disponibles. Il devient alors impossible non seulement d'obtenir sa densité mais en plus de détecter d'éventuels autres radicaux qui absorberaient dans cette gamme spectrale. Ce problème nous a parfois obligés à travailler à des pressions inférieures à 1 Torr dans les mélanges NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, ces deux molécules absorbant fortement la lumière.

### *2.2.1. Principe du diagnostic*

La spectroscopie d'absorption optique est un diagnostic qui détecte les espèces directement dans l'état fondamental ou dans des états métastables (i.e. les niveaux peuplés de manière significative). Le principe de la méthode est le suivant : Une source lumineuse émet des photons dans un domaine spectral (d'intensité incidente  $I_0$ ) qui vont traverser le milieu à étudier. A certaines longueur d'ondes ces photons vont être absorbés par les atomes ou molécules présents dans le milieu et les photons restants vont être détectés (intensité transmise  $I_T$ ). Le rapport des deux intensités va donner un spectre d'absorption typique de l'atome ou de la molécule qui a absorbé la lumière.

L'extraction des densités absolues à partir du spectre d'absorption s'appuie sur la loi de Beer Lambert. Elle relie en présence d'espèces absorbante, l'intensité incidente de la source lumineuse injecté ( $I_0(\lambda)$ ) et l'intensité transmise ( $I_T(\lambda)$ ) par l'équation :

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-A(\lambda)} = I_0(\lambda) \cdot e^{-\int_0^L \alpha(\lambda, r) dr} \quad 2-1$$

Avec  $A(\lambda)$  l'absorbance,  $r$  la position le long du faisceau, et  $\alpha(\lambda, r)$  le coefficient d'absorption de la transition considérée :

$$\alpha = \sigma(\lambda)N \quad 2-2$$

Avec  $\sigma$  section efficace de l'absorption et  $N$  la densité recherchée.

Avec l'hypothèse qu'il n'y a pas de gradient de densité, i.e.  $N$  constant sur tout le chemin optique (dimension du plasma de longueur  $L$ ), nous pouvons prendre une valeur moyenne de  $\alpha(\lambda, r)$ . Cela aboutit à l'équation suivante :

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\sigma(\lambda)NL} \quad 2-3$$

De manière générale, on définit :

La transmittance :  $T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)}$

L'absorbance ou densité optique:  $A = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I_T(\lambda)}$

De manière générale, c'est l'absorbance qui est utilisée pour tracer les spectres d'absorption car cette grandeur est directement proportionnelle à la densité  $N$  recherchée si l'absorption n'est pas saturée.

### 2.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2-5 ci-dessous.

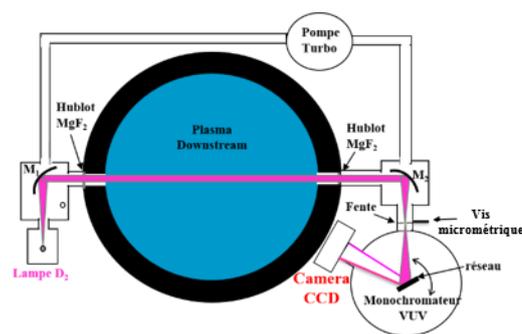


Figure 2-5 : Représentation schématique du dispositif expérimental du VUV-BBASS (vue du dessus)

Pendant cette thèse, la caméra CCD et le monochromateur ont été mis en place en salle blanche.

Tout le trajet optique depuis la lampe jusqu'à la caméra est sous-vide secondaire ( $<10^{-4}$  Torr) grâce à une pompe primaire et une pompe turbo-moléculaire. Cela évite que l'oxygène moléculaire soit présent et absorbe une partie du signal de la lampe.

La source lumineuse est une lampe deutérium à arc ( $X_2D_2$  de Hamamatsu). Elle génère un faisceau divergent. Un miroir ( $M_1$ ) parabolique achromatique en Aluminium permet de collimater la lumière pour former un faisceau parallèle d'environ 1 cm de diamètre, ce qui permet de faire passer efficacement la lumière par les trous de fort facteur d'aspect qui constituent nos ports optiques. En effet, nos ports optiques sont constitués de fenêtre en  $MgF_2$  (dont la transmission permet de mesurer des photons jusqu'à 115 nm) positionnées au bout de trous cylindriques de fort facteur d'aspect (percés dans la paroi du réacteur). Le fort facteur d'aspect permet d'éviter le dépôt/condensation de radicaux sur les hublots, ce qui changerait leur transmission. Après avoir traversé le réacteur, la lumière est collectée et focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur par un second miroir parabolique ( $M_2$ ). Au début de cette thèse, la lumière dispersée par le réseau du monochromateur VUV était détectée derrière une fente micrométrique par un tube photomultiplicateur (PM). Cela signifie que seule une longueur d'onde précise était mesurée et que pour obtenir un spectre d'absorption (qui s'étend souvent sur des dizaines de nm de gamme spectrale) il fallait balayer lentement le réseau et mesurer l'intensité correspondant à chaque longueur d'onde avec le PM. Cette procédure est très longue (il faut accumuler le signal pour réduire le bruit) ce qui

nous expose aux dérives de l'intensité de la lampe et nous avons donc décidé de modifier le monochromateur pour l'équiper d'une caméra CCD au début de cette thèse. Pour ce faire, il a d'abord fallu calculer la position du plan focal à la sortie du monochromateur, puis fabriquer des pièces d'adaptation afin que la matrice de pixels de notre caméra CCD (2043x512 pixels formant un rectangle de 2.5x1 cm) soit localisée dans ce plan focal. Notre monochromateur n'ayant pas été conçu dans cet objectif et souffrant d'aberrations, ce travail s'est révélé long et minutieux. In fine, nous avons réussi à obtenir une bonne résolution spectrale sur environ les 2/3 de la matrice CCD (la résolution se dégradant rapidement sur les bords) et l'installation de cette caméra nous permet ainsi de capturer une gamme spectrale significative (> 100 nm) d'un seul coup et avec une bonne résolution spectrale sur plus de 50 nm (cette dernière est dégradée sur les bords de la CDD à causes des aberrations).

### 2.3. Spectroscopie d'émission optique

Pour détecter les espèces qui ne peuvent pas être détectées par la spectroscopie d'absorption, il est possible d'utiliser l'émission optique. En effet dans un plasma, l'émission de la lumière est due à la désexcitation radiative entre deux niveaux d'énergie d'une espèce excitée par impact électronique (émission spontanée).

Le photon émis lors de cette transition entre un niveau Z d'énergie  $E_Z$  et un niveau Y d'énergie  $E_Y$  ( $E_Z > E_Y$ ) avec la fréquence  $\nu_{ZY} = \frac{c}{\lambda_{ZY}}$  a une énergie :

$$h \nu_{ZY} = E_Z - E_Y , \quad 2-4$$

avec  $h$  constante de Planck

L'intensité émise par cette désexcitation peut s'écrire :

$$I_\lambda = \frac{1}{4\pi} n_Z h \nu_{ZY} A_{ZY} \quad 2-5$$

$A_{ZY}$  est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée qui représente la probabilité d'émission du photon

$n_Z$  est la densité de l'état excité Z

Dans un plasma, ces états excités sont typiquement créés par les collisions électroniques. Le taux de peuplement d'un niveau excité Z par collisions électroniques sur l'état fondamental est :

$$C_Z = n_e N k_{eZ} \quad 2-6$$

avec,  $n_e$  Densité électronique

$N$  Densité de molécules ou d'atomes dans l'état fondamental

$k_{eZ}$  Coefficient d'excitation électronique

$$\text{Où } k_{eZ} = \langle \sigma_{eZ} v_e \rangle \quad 2-7$$

$\sigma_{eZ}$  Section efficace d'excitation

$v_e$  Distribution des vitesses des électrons

Typiquement, c'est le spectre d'émission du plasma qui est mesuré c'est-à-dire l'intensité en fonction de la longueur d'onde. En général, les photons émis par le plasma sont collectés par une fibre optique puis injectés dans un monochromateur équipé d'un détecteur multicanal permettant la mesure de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Ce spectre d'émission permet ensuite d'identifier les espèces excitées présentes dans le plasma car les raies d'émission sont caractéristiques de l'espèce qui émet. Ce système permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques du plasma en phase gazeuse. Cependant cette technique, ne nous donne pas la concentration absolue des espèces du plasma. La raison pour laquelle on ne peut pas obtenir la densité est liée au fait que l'intensité de l'émission optique dépend de la population dans le niveau excité de l'espèce émettrice et donc du taux d'excitation de

l'espèce par impact électronique. Ce taux d'excitation dépend ainsi de manière sensible de la fonction de distribution en énergie des électrons du plasma qui est inconnue. Une modification de l'intensité émise par une espèce peut donc correspondre à un changement de  $T_e$  ou  $n_e$ , et non pas à une variation de la densité  $N$  de l'espèce dans son état fondamental.

La spectroscopie d'émission ne permet donc que d'observer les états excités et ne donne que des informations très indirectes sur la densité de l'espèce dans son état fondamental. Pour s'affranchir de ce problème et arriver à suivre les variations relatives de la densité d'une espèce, il est possible d'utiliser l'actinométrie. L'actinométrie consiste à introduire un gaz rare en faible quantité dans le plasma. L'intensité de l'émission optique d'une raie de cet actinomètre (dont la concentration est constante) est utilisée pour corriger l'intensité de l'émission de l'espèce d'intérêt (de manière à s'affranchir des variations de densité et température électronique). En faisant l'hypothèse que la perte radiative et le peuplement par collision électronique sont les processus dominants, on peut remonter à la concentration relative en faisant le rapport d'intensité entre deux raies des différentes espèces :

$$\frac{I_B}{I_C} = \frac{n_B k_{eB}}{n_C k_{eC}} \frac{A_Z(C) A_{ZY}(B) v_{ZY}(B)}{A_Z(B) A_{ZY}(C) v_Z(C)} = K \frac{n_B}{n_C} \quad 2-8$$

avec,  $K$  facteur de proportionnalité qui dépend des raies observées mais qui est indépendant de la fonction de distribution des électrons. On peut donc conclure que le rapport des intensités de 2 espèces est proportionnel au rapport de leur densité si :

- Les collisions électroniques représentent le mécanisme principal de peuplement
- Le milieu est optiquement mince (les photons émis ne sont pas réabsorbés dans le plasma)
- Les sections efficaces des deux espèces ont des seuils et des formes similaires (en fonction de  $T_e$ )
- Le quenching (dépeuplement du niveau excité par collision avec des molécules/atomes) est négligeable

En pratique l'actinométrie ne fonctionne que dans un nombre très limité de cas, surtout à cause des hypothèses 1 et 3 ci-dessus. L'excitation dissociative des molécules met souvent à

mal l'hypothèse 1, en peuplant le niveau émetteur. Dans notre cas, la dernière hypothèse s'est aussi parfois avérée mauvaise car nous travaillons à relativement haute pression.

### Dispositif expérimental : création d'un petit plasma déporté

Le plasma downstream que nous voulons sonder n'émet pas de lumière puisqu'il n'y a pas d'électrons. Pour détecter par spectroscopie d'émission optique les espèces intéressantes (F, O... etc) qui n'absorbent pas dans le VUV, nous avons fabriqué un petit réacteur à plasma cylindrique en aluminium (hauteur 14 cm et diamètre 4 cm) qui est greffé au vrai réacteur via un des ports optique (Fig. 2-6). Ce petit volume n'est pas pompé : il se remplit avec les gaz présents dans la chambre du plasma downstream puis un petit plasma DC pulsé est créé localement dans ce réacteur et son émission optique est observée. (Figure 2-6).

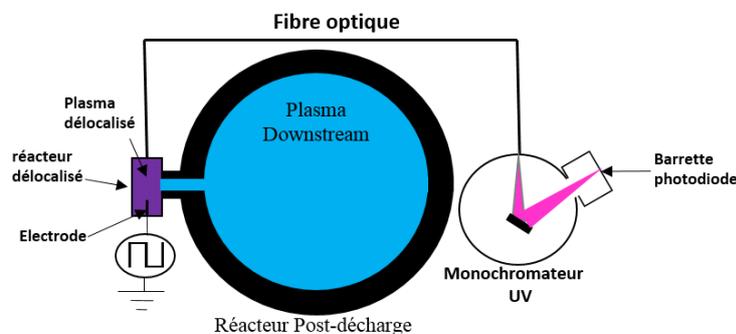


Figure 2-6 : Représentation schématique du système expérimentale d'émission UV et du réacteur plasma délocalisé (vue du dessus)

En pratique, le réacteur délocalisé est alimenté par un signal rectangulaire pulsé de fréquence de répétition de 120 Hz, à 5% de rapport cyclique et d'amplitude de tension de 1000V. Pour cela, nous utilisons une alimentation de tension positive continue (max 1200V et 5A) connectée à un commutateur qui est commandé par un générateur de fonction (Tektronix AFG 3052C). La sortie du commutateur est connectée à l'électrode du réacteur déporté via une résistance de puissance de 112 k $\Omega$  placée en série. Une résistance de 200 k $\Omega$  a été connectée entre la sortie du commutateur et la masse, pour évacuer les charges après l'ouverture de l'interrupteur et faire chuter rapidement la tension. (Figure 2-7). La haute tension pulsée est injectée directement sur l'anode qui est simplement un fil métallique de 1 cm de longueur et 0,6 mm d'épaisseur. Un petit plasma très diffus se forme alors autour de cette pointe (la cathode est la paroi cylindrique). Cette configuration a été choisie pour plusieurs raisons. D'abord, la pointe polarisée positivement n'est pas pulvérisée par les ions

ce qui évite la contamination du réacteur. Ensuite, il est important que le plasma soit le moins dense possible, d'où l'intérêt de le pulser à très faible rapport cyclique. En effet, si notre idée est d'utiliser ce plasma pour exciter et détecter des espèces présentes dans l'enceinte, il faut garder en mémoire que ce plasma va aussi perturber le milieu à sonder en dissociant des molécules du gaz. Par exemple dans du gaz  $\text{NF}_3$  nous allons détecter un peu de signal provenant du fluor (alors qu'il n'y en a pas dans le plasma downstream qui est éteint) car le petit plasma dissocie le  $\text{NF}_3$  pour former F puis excite ce dernier. Nous verrons qu'il n'est pas toujours simple de soustraire cette contribution parasite et il convient donc de la minimiser au maximum, d'où l'intérêt de pulser le plasma.

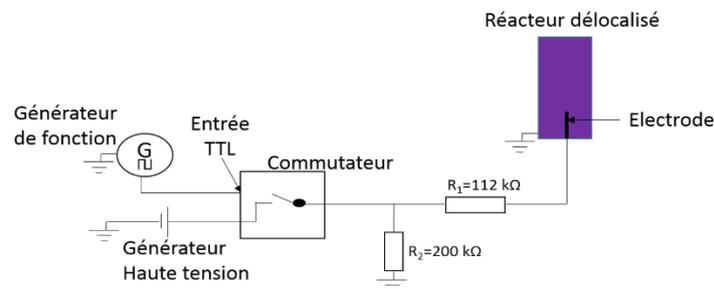


Figure 2-7 : Système d'alimentation du réacteur plasma délocalisé

Comme montré sur la figure 2-6, nous observons l'émission optique à travers un hublot en quartz de 4 centimètre de diamètre et 3 mm d'épaisseur qui assure l'étanchéité du petit plasma cylindrique. La lumière est directement collectée par une fibre optique en silice fondue de 1 mm de diamètre, en fait constituée d'un bundle de 10 fibres de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. De l'autre côté, les 10 fibres sont positionnées en ligne sur 1 cm de hauteur, ce qui favorise l'injection de la lumière dans la fente d'entrée d'un monochromateur (ACTON 500i de 50 cm de focale), équipé de 3 réseaux de 600, 1200 et 3600 traits/mm. La lumière va être diffractée par le réseau choisi puis elle est collectée par une barrette de photodiodes (ANDOR). Ce système optique est capable de réaliser des mesures sur toute l'étendue du spectre UV. En fonction du réseau choisi, la plage spectrale étudiée peut être élargie mais la résolution va diminuer. Dans cette thèse nous avons utilisé le réseau 600 traits/mm pour pouvoir détecter le fluor, l'hélium (actinomètre) et l'hydrogène en même temps.

## 2.4. Sonde de flux ionique à couplage capacitif

Cette technique de diagnostic utilise une sonde plane à couplage capacitif. Elle a été introduite par Braithwaite et al en 1996[Braithwaite96] pour s'affranchir du problème lié à la formation des dépôts isolants sur les pointes des sondes de Langmuir traditionnelles dans certains plasmas polymérisants. Une vue globale du dispositif est présentée ci-dessous.

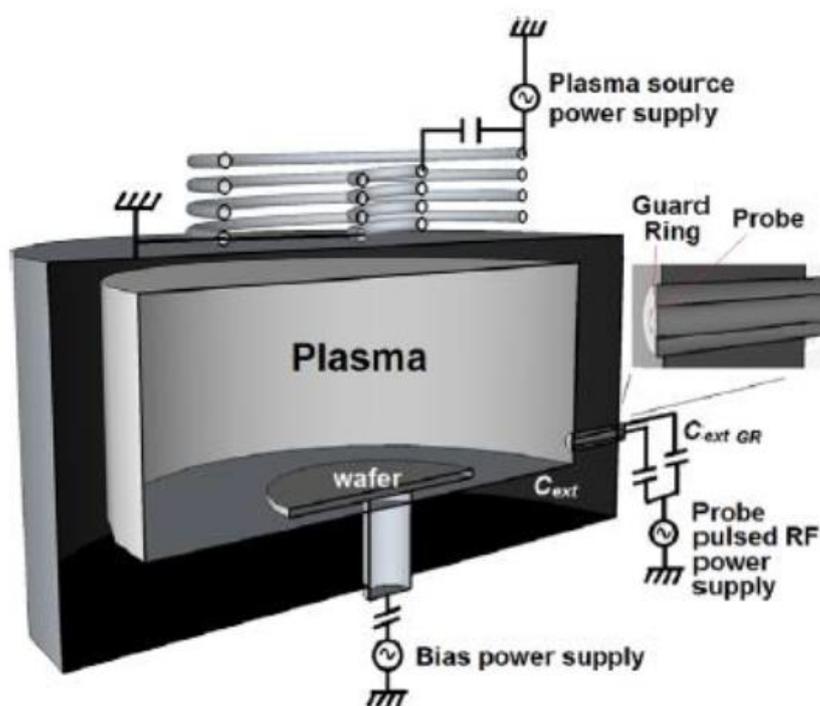


Figure 2-8 : Vue latérale du réacteur et de la sonde de flux d'ions [Darnon 2014]

Le schéma électrique de la sonde plane utilisée est représenté sur la figure 2-9 ci-dessous. Elle est encastrée dans la paroi du réacteur comme on peut le voir sur les figures 2-8 et 2-9.

La partie en contact au plasma est un disque de  $1\text{cm}^2$ . Elle est entourée d'un anneau de garde polarisé identiquement à la sonde et qui a pour but d'éliminer les effets de bord (augmentation artificielle du flux ionique au bord de la sonde due à la courbure de la gaine).

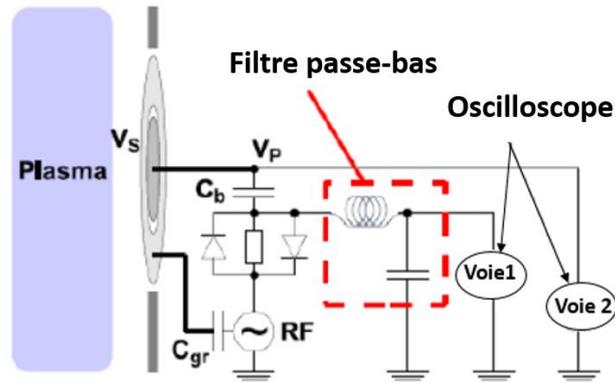
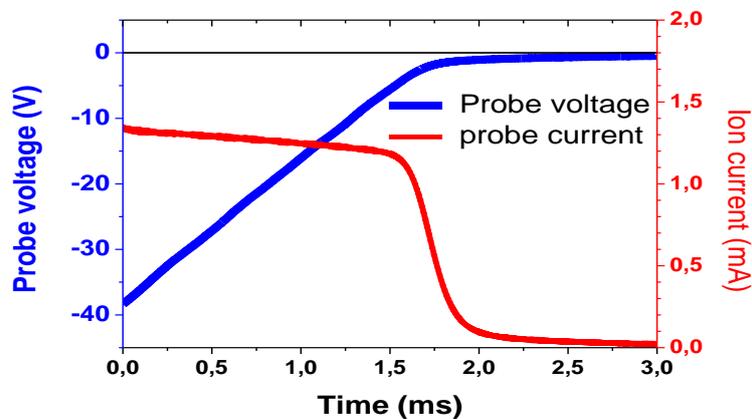


Figure 2-9: Schéma électrique de la sonde à couplage capacitif du flux d'ions en plasma continu

La méthode utilisée dans cette thèse (Fig.2-9), pour mesurer le flux d'ions, s'appuie sur le principe d'autopolarisation. La sonde est alimentée en RF pulsé à travers une capacité de blocage. Pendant que la RF est allumée (temps ON) cette capacité va s'autopolariser négativement de telle sorte qu'à la fin de l'impulsion RF, il y a une polarisation DC négative sur la sonde : la capacité va alors se décharger en collectant le flux de Bohm du plasma (à condition que la sonde soit polarisée suffisamment négativement pour repousser les électrons). Pendant le temps OFF, le flux de Bohm étant constant, la décharge de la capacité est linéaire et le flux d'ions peut être obtenu soit à partir de la mesure de  $V(t)$  sur l'oscilloscope ( $I = C \frac{dV}{dt}$ , voie 2) soit en mesurant directement le courant de décharge à travers une résistance placée en série avec la capacité de blocage [Booth2000] (voie 1), (Figure 2-10). Lorsque la capacité est suffisamment déchargée, les électrons du plasma ne sont plus repoussés et finissent par atteindre la sonde. Le courant chute et arrive donc au potentiel flottant.



### 3. Retrait de la couche modifiée

#### 3.1. La gravure humide HF

Une gravure humide est une gravure qui utilise un solvant ou un acide spécifique pour graver un matériau. Les matériaux que nous allons graver dans cette thèse sont de l'oxyde et du nitrure de silicium. Pour les graver, il y a la possibilité d'utiliser le HF dilué avec de l'eau ou des solutions de HF tamponnées par du  $\text{NH}_3\text{F}$  appelé BOE (Buffered oxide etch).

La dilution du HF dans l'eau utilise une solution mère de concentration 49 ou 50% $\text{m}$  (pourcentage massique). Ces dilutions ont l'inconvénient de l'évaporation du HF dans l'air qui se traduit par une variation de la vitesse de gravure avec le temps. Pour éviter ce problème, des solutions de BOE peuvent être utilisées. Ces solutions sont faites à partir de  $\text{NH}_4\text{F}$  40% $\text{m}$  et du HF 49-50% $\text{m}$  avec un ratio  $n : 1$ ,  $n$  étant le nombre de volumes de  $\text{NH}_4\text{F}$  pour un volume de HF. [Knotter2011]

Dans cette thèse nous avons utilisé le HF dilué avec de l'eau.

### 4. Techniques de caractérisation du matériau modifié

#### 4.1. L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface non destructive. Elle est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après sa réflexion sur une surface plane. Elle a été développée par Drude en 1887 [Drude1888] qui a formulé les équations d'ellipsométrie encore utilisées actuellement. En 1975 Aspnes et al.[Aspnes75] arrivent à automatiser complètement les mesures spectroscopique d'ellipsométrie. Ce qui a diminué le temps d'acquisition et a augmenté la précision de la mesure. En 1984, Muller and Farmer [Muller84] ont développé le premier ellipsomètre contrôlé en temps réel mais c'est

en 1990, qu'a été développé l'instrument de mesure en temps réel qui est utilisé aujourd'hui. Au début de 1990, ce diagnostic a été utilisé en microélectronique pour caractériser les matériaux semi-conducteurs et mesurer les épaisseurs de couches minces. Plusieurs configurations optiques ont été développées telles que : ellipsomètre à analyseur ou compensateur tournant, modulateur d'amplitude ou de phase...

La mesure d'épaisseur d'une couche mince peut être déterminée à l'échelle atomique en mode spectroscopique. Elle peut aussi être utilisée en mode cinétique comme diagnostic de fin d'attaque pendant la gravure plasma.

#### 4.1.1. Principe de l'ellipsométrie

La figure 2-11 ci-dessous schématise le principe de l'ellipsométrie.

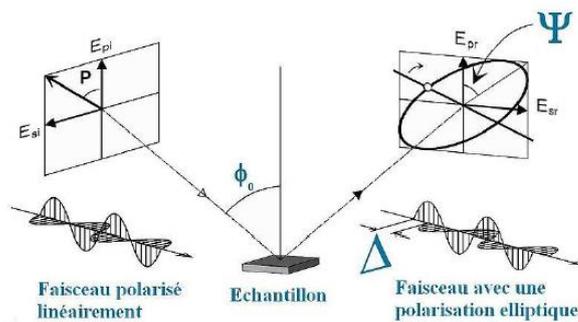


Figure 2-11 : Schéma du principe de l'ellipsométrie

La lumière incidente utilisée pour irradier l'échantillon peut être assimilée à une onde électromagnétique plane. Son vecteur champ électrique peut se décomposer en deux composantes qui sont en phase et polarisées rectilignement : composante parallèle au plan incident ( $\vec{E}_{pi}$ ) et la composante perpendiculaire au plan incident ( $\vec{E}_{si}$ ). Après réflexion, les composantes changent d'amplitude, phase et polarisation, ce qui peut être décrit par les coefficients de réflexion ( $\vec{r}_p, \vec{r}_s$ ) et la réflectance complexe ( $\rho$ ):

$$\vec{r}_p = \frac{\vec{E}_{pr}}{\vec{E}_{pi}} = |\vec{r}_p| e^{i\delta_p}, \quad \vec{r}_s = \frac{\vec{E}_{sr}}{\vec{E}_{si}} = |\vec{r}_s| e^{i\delta_s} \quad 2-9$$

$$\text{et } \rho = \frac{\vec{r}_p}{\vec{r}_s} = \left| \frac{\vec{r}_p}{\vec{r}_s} \right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\Psi) e^{i\Delta}$$

Avec  $\delta_p$  et  $\delta_s$  changement absolue de phase introduit par la réflexion (composante parallèle et perpendiculaire respectivement),  $|\vec{r}|$  atténuation de l'amplitude,  $\Psi$  rapport d'amplitude et

$\Delta$  différence relative de phase entre deux composantes.  $\Psi$  et  $\Delta$  sont aussi appelés « angles ou paramètres ellipsométriques ».

#### 4.1.2. Principe de l'ellipsomètre à modulateur de phase

Le principe de fonctionnement d'un ellipsomètre à modulateur de phase est schématisé ci-dessous.

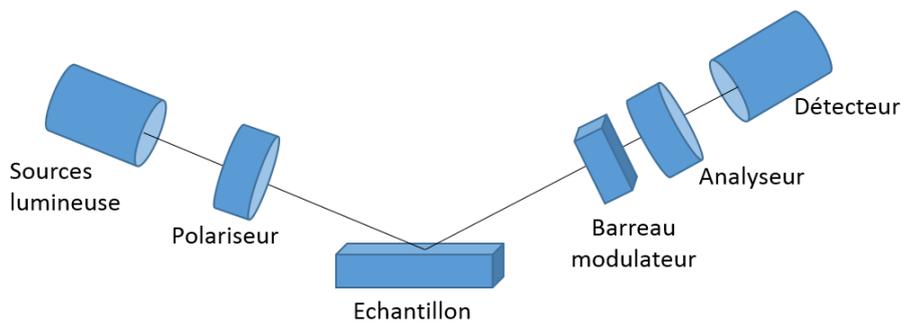


Figure 2-12 : Schéma générique de l'ellipsomètre à modulateur de phase

Dans ce type d'ellipsomètre, le barreau modulateur devient biréfringent lorsqu'une contrainte mécanique lui est appliquée. Cette contrainte est générée par un transducteur piézoélectrique avec une vibration de 50 kHz et une amplitude variable de modulation  $A_m$ . Cette contrainte va produire une périodicité dans la biréfringence du barreau et va induire un déphasage périodique  $\delta$  qui va dépendre de la longueur d'onde et de l'amplitude  $A_m$ .

Pour déterminer ce déphasage, l'équipement doit être calibré à chaque longueur d'onde, en prenant en compte la contrainte statique  $\delta_0(\lambda)$  et l'amplitude de vibration  $A_m(\lambda)$ . Il est défini comme suit :

$$\delta(\lambda, t) = \delta_0(\lambda) + \sum_m A_m(\lambda) \sin(m\omega t) \quad 2-10$$

A partir de ce déphasage, l'intensité détectée  $I_D(t)$  suit la loi ci-dessous :

$$I_D(t) = I[I_0 + I_s \sin(\delta(t)) + I_c \cos(\delta(t))] \quad 2-11$$

En dépendant de l'inclinaison du modulateur (M) et de l'analyseur (A) les valeurs de  $I_0$ ,  $I_s$  et  $I_c$  vont changer. Dans cette thèse on a utilisé deux modes qui font intervenir différentes configurations du modulateur et de l'analyseur. Le plus utilisé a été le mode normal avec :

$$M=0^\circ \text{ et } A=45^\circ \text{ avec } I_0 = 1, I_s = \sin(2\Psi)\sin(\Delta) \text{ et } I_c = \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \quad 2-12$$

L'autre mode, dit « merge », fait deux acquisitions avec deux configurations différentes pour faire ensuite un moyennage qui améliore la précision de la mesure. La première acquisition est en mode normal (eq.2-13) et la deuxième est avec la configuration suivante :

$$M=45^\circ \text{ et } A=45^\circ \text{ avec } I_0 = 1, I_s = \sin(2\Psi)\sin(\Delta) \text{ et } I_c = \cos(2\Psi) \quad 2-13$$

A partir des valeurs mesurées de  $I_s$  et  $I_c$  nous obtenons ainsi  $\Psi$  et  $\Delta$ , qui sont reliées aux propriétés de réflexions de la surface. Dans le cas où la surface est constituée d'un empilement de couches minces, les valeurs de  $\Psi$  et  $\Delta$  sont liées à l'épaisseur de ces couches à cause des effets d'interférence. En développant un modèle optique approprié, il est alors possible de mesurer précisément des épaisseurs par ellipsométrie. Cette approche, bien connue, est détaillée en Annexe 6.1.

#### 4.1.3. Dispositif expérimental

Sur la figure 2-13 ci-dessous, un dispositif expérimental générique est représenté.

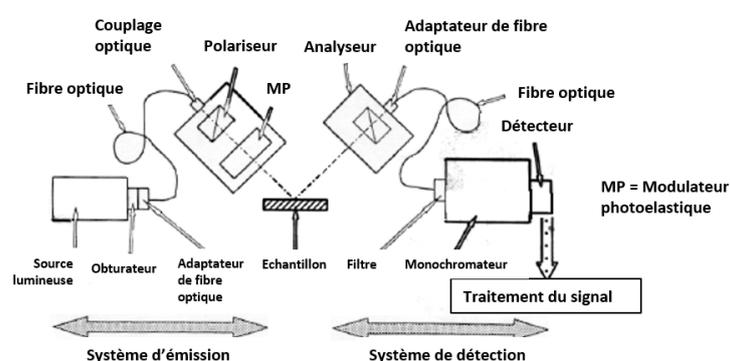


Figure 2-13 : schéma du dispositif expérimental générique

Dans cette thèse, cinq ellipsomètres différents ont été utilisés, certains étant multi-longueur d'onde, d'autre non.

- Un dispositif multi- longueur d'onde installé dans le réacteur Frontier permettant le suivi de l'épaisseur gravée en fonction du temps (Horiba J.Y)
- Un dispositif à une longueur d'onde installé dans le réacteur ICP permettant le suivi de l'épaisseur gravée en fonction du temps. (Horiba J.Y)
- Un dispositif à plusieurs longueurs d'onde ex-situ permettant des mesures plus précises grâce à la possibilité d'utiliser le mode merge. (Horiba J.Y)
- Un dispositif ex-situ robotisé à plusieurs longueurs d'onde qui permet d'effectuer des mesures à plusieurs endroits sur la plaque 300mm. (Rudolph Tech)
- Un dispositif robotisé à plusieurs longueurs d'onde ex-situ permettant les mesures de SiO<sub>2</sub>. (Woollam)

L'ellipsomètre à plusieurs longueurs d'onde (32) est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UVISEL fabriqué par Horiba Jobin Yvon. Il a été installé dans le réacteur Frontier, présenté précédemment, ce qui permet des mesures d'épaisseur in-situ. La source lumineuse est une lampe à arc de Xénon de 75W. L'analyseur et le polariseur ont une précision angulaire de 0,01° et un coefficient d'atténuation de 10<sup>-5</sup>. Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui grâce au monochromateur placé devant lui permet de sélectionner n'importe quelle longueur d'onde dans la gamme spectrale entre 190 et 880 nm. Le logiciel DeltaPsi2 est utilisé pour traiter les données, créer l'empilement de couche et déterminer l'épaisseur de la couche.

Le deuxième ellipsomètre utilisé est un S300-ultra fabriqué par Rudolph Tech. La source lumineuse est composée de quatre lasers de différentes longueurs d'onde 458, 633, 800 et 905 nm qui sont utilisés simultanément. A différence des trois autres ellipsomètres, il est équipé d'un porte-substrat robotisé qui permet la mesure rapide des épaisseurs en plusieurs endroits de la plaque 300nm.

Le troisième ellipsomètre utilisé est un Woollam M2000 fabriqué par J.A.Woollam Company (ellipsomètre à compensateur tournant). La source lumineuse est composée de deux lampes (D<sub>2</sub> et hallogène) qui permet une gamme spectrale entre 193 et 1700nm.

## 4.2. La microscopie électronique : FIB et TEM & STEM

### 4.2.1. *Focus ion beam (FIB) et Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)*

Pour faire les observations par microscopie électronique en transmission TEM ou STEM, la préparation d'une lame d'une centaine de nanomètre à partir de l'échantillon doit être faite.

La technique de fabrication de lames minces utilisée dans cette thèse est le faisceau d'ion focalisé (FIB) et l'équipement utilisé un FIB-STEM Helios NanoLab de la société FEI. Cette technique offre la possibilité d'amincir les lames à l'échelle nanométrique à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé. De plus, cet équipement offre la possibilité de faire des images STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) juste après l'usinage de la lame (in-situ).

Le mode STEM (MEBT) est un hybride entre la microscopie à balayage et la microscopie à transmission. C'est en 1935 où Max Knoll conçoit un système de balayage des électrons [Knoll35] et en 1938 Manfred Von Ardenne installe des bobines à balayage sur un microscope en transmission. Cette technique repose sur l'utilisation d'un canon qui accélère les électrons sous des tensions de quelques dizaines de kV (30kV dans notre cas) et balaye la lame mince. Les électrons qui traversent l'échantillon vont être analysés par un détecteur point par point pour reconstruire l'image.

### 4.2.2. *Microscopie Electronique en Transmission (TEM)*

Deux découvertes sont à l'origine du TEM. Louis de Broglie obtient le prix Nobel en 1929 pour sa prédiction (en 1924) de la nature ondulatoire des électrons ( l'association d'une onde de longueur d'onde  $\lambda = \frac{h}{p}$  à toute particule) et en 1927 sa prédiction est confirmée expérimentalement par Davidson et Germer. En 1926, Hans Bush cré l'optique électronique, en montrant que les électrons peuvent être focalisés par le champ magnétique d'une bobine circulaire. La microscopie électronique en transmission a été développée après ces découvertes par Max Knoll et Ernst Ruska vers 1931. Grâce à cette invention Ernst Ruska a gagné le prix Nobel de physique en 1986. C'est une technique qui permet d'analyser à l'échelle

atomique la morphologie structurale, cristalline et chimique d'un échantillon ultra mince (inférieur à une centaine de nanomètres).

Le principe est décrit sur la figure 2-14. Le faisceau d'électrons est émis par le chauffage d'un filament de tungstène ou cristal d'hexaborure de lanthane. Il est ensuite accéléré vers l'échantillon par une tension comprise entre 200 et 1000 kV. Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, les lentilles magnétiques le focalisent vers l'écran ou la plaque photographique.

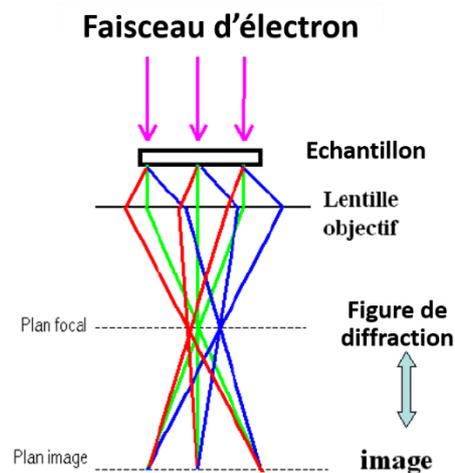


Figure 2-14 : Principe du TEM

. Plusieurs modes d'utilisation du microscope existent en changeant la position de l'écran et la position du diaphragme objectif :

- Mode CTEM (conventionnal transmission electron microscope) image en champ clair : Un diaphragme (diaphragme d'objectif ou de contraste) est placé dans le plan focal pour sélectionner les électrons qui ont subi le moins de chocs élastiques après le passage de l'échantillon et donc qui ont été le moins déviés. L'écran est placé dans le plan image pour capter les électrons. Etant donné que la probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique, les éléments légers vont apparaître en clair et les éléments lourds en plus sombre.
- Mode CTEM en champ sombre : Le diaphragme est placé dans le plan focal et sélectionne juste des électrons qui ont subi une déviation avec un angle donné. Ce mode est utilisé pour observer les défauts cristallins car une modification dans la maille du cristal fait varier l'angle de diffraction et donc le contraste.

- Le mode diffraction : l'écran est cette fois-ci placé dans le plan focal du faisceau d'électrons. Ce qui permet l'observation de la figure de diffraction. Ce mode permet de caractériser la structure du cristal.
- Le mode haute résolution (HRTEM) : Ce mode utilise les ondes diffractées et les ondes transmises. L'image est le résultat des interférences entre ces deux types d'ondes qui sont projetées sur un écran à l'aide de deux lentilles (lentille intermédiaire et de projection). Après traitements de l'image de ces figures d'interférences et comparaison avec des simulations numériques, l'organisation cristalline et les défauts (joints de grain, dislocation) peuvent être mis en évidence.

Dans cette thèse le mode haute résolution a été utilisé avec l'équipement JEOL 2010 avec une résolution de 0.2 nm. Cependant le mode STEM a été privilégié car la mesure STEM peut être faite in-situ dans le FIB.

#### 4.3. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectrométrie de Photoélectron induits par rayons X XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry) est un diagnostic d'analyse de surface anciennement appelé ESCA (Electron Spectroscopy for chemical analysis) étudié par Kai M. Siegbahn, ce qui lui a valu le prix Nobel en 1981. Cette technique de caractérisation est non destructive et permet d'analyser quantitativement la composition chimique de la surface d'un échantillon sur quelques nanomètres de profondeur.

L'intérêt de cette technique d'analyse d'extrême surface est double pour notre étude :

- Elle permet d'identifier et de quantifier les atomes dans les couches superficielles (quelques nanomètres)
- Elle permet de savoir l'environnement chimique (les degrés d'oxydation pour notre cas) des différents éléments détectés.

Tous les éléments de la table périodique peuvent être détectés sauf l'hydrogène et l'hélium.

#### 4.3.1. Principe physique : effet photoélectrique

La technique XPS est basée sur l'effet photoélectrique, mis en évidence par Hertz en 1887. L'échantillon à étudier est irradié avec un faisceau de photons X d'énergie connue ( $h\nu$ ). Généralement, c'est l'émission de  $K\alpha$  de l'Aluminium ( $h\nu_{Al} = 1,486$  keV) ou du Magnésium ( $h\nu_{Mg} = 1,253$  keV) qui est utilisée comme source X (Al dans notre cas). Les électrons de cœur des atomes de l'échantillon sont éjectés par ces photons X et émis (photoélectrons) avec une énergie cinétique qui sera mesurée par l'analyseur. A partir de cette énergie cinétique ( $E_c$ ) mesurée, l'énergie de liaison des différentes orbitales concernées de l'échantillon ( $E_L$ ) peut être déterminée grâce à la conservation de l'énergie :

$$h\nu_{Al} = E_L + E_c + W_{spec} \Leftrightarrow E_L = h\nu_{Al} - E_c - W_{spec} \quad 2-14$$

Avec  $W_{spec}$  la fonction d'extraction du spectromètre qui correspond à la différence de potentiel entre le niveau de Fermi de l'électron et son niveau du vide dans le spectromètre [Briggs-83].

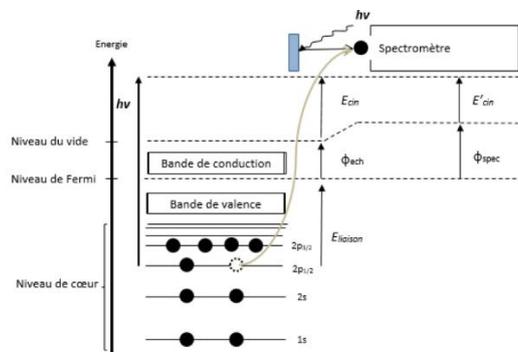


Figure 2-15 : Schéma du principe de l'XPS (photo-excitation sous l'effet d'un rayonnement X et diagramme énergétique du processus de photoémission)

Etant donné que chaque espèce atomique a des énergies propres à ses niveaux de cœur, elles peuvent être identifiables sur un spectre en énergie par des pics bien connus.

Lorsque les spectres sont mesurés avec une haute résolution, on peut observer qu'ils sont souvent composés de multiples pics. Cela peut s'expliquer par deux raisons : le couplage spin-orbite ou le déplacement chimique. Les spectres de la plupart des orbitales atomiques ont deux pics correspondant aux deux spins possibles pour l'électron  $\pm \frac{1}{2}$  : c'est le couplage spin-

orbite. Ce couplage peut créer une levée de dégénérescence de certains niveaux d'énergie de cœur.

L'autre raison est la modification de l'énergie de liaison due à l'environnement chimique de l'espèce étudiée. En fonction des liaisons avec ses proches voisins, un décalage de plusieurs eV peut être observé : c'est le déplacement chimique. Ce déplacement est directement lié à l'électronégativité des espèces (B) qui sont liées à l'espèce étudiée (A) et au nombre de liaisons (A-B). Plus l'électronégativité de l'élément lié B sera grande par rapport à A, plus l'énergie de liaison sera élevée et le décalage en énergie sera grand. De même, plus le nombre de liaisons entre A et B sera élevé, plus le décalage en énergie sera grand.

#### 4.3.2. Spectre XPS

Le spectre en énergie résultant du signal enregistré par l'analyseur, provient de 3 types d'électrons et des différents phénomènes « parasites ». Les trois types d'électrons sont :

- Les photoélectrons : ils atteignent la surface de l'analyseur sans perte d'énergie. Le photoélectron est le résultat de l'effet photoélectrique où un rayonnement qui dépasse l'énergie seuil de l'atome considéré peut faire éjecter un électron de son niveau de cœur. D'après la formule d'Einstein,

$$h\nu = \frac{1}{2} m_e v^2 + I \quad 2-15$$

avec  $h\nu$  l'énergie du photon arrivant du rayonnement incident,  $\frac{1}{2} m_e v^2$  l'énergie cinétique du photoélectron éjecté avec une vitesse  $v$  et  $I$  l'énergie d'ionisation de la surface métallique (travail d'extraction). Le spectre est constitué de différents pics qui correspondent aux différentes énergies de liaisons des atomes de cœur du matériau sondé. L'identification de la nature de l'atome est faite grâce aux tables de références.

- Les électrons d'Auger : ils atteignent aussi la surface de l'analyseur sans perte d'énergie. Pour la création de ces électrons, trois niveaux atomiques interviennent dans le processus (figure 2-16). Lors de l'émission du photoélectron, une lacune électronique est créée dans le niveau de cœur. Cette lacune peut être comblée par un électron du niveau de la couche externe avec une énergie cinétique  $E_D$ . L'énergie de

cette désexcitation peut libérer un photon ou peut être absorbée par un électron de la couche d'un niveau intermédiaire. Cet électron (électron d'Auger) est alors éjecté du noyau avec une énergie  $E_A = E_D - E_I$

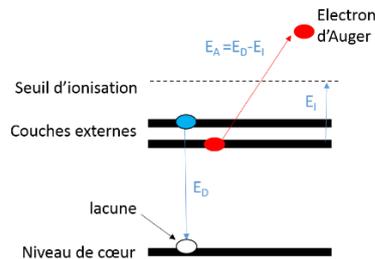


Figure 2-16 : Processus de création d'un électron d'Auger

- Les électrons inélastiques : les photoélectrons qui ont subi des collisions dans l'échantillon ont perdu une partie de leur énergie cinétique et ces électrons augmentent le signal de fond (fond continu) du spectre.

Les effets parasites sont :

- Les pics satellites : Ils proviennent du fait que la source de rayons X n'est pas parfaitement monochromatique.
- Effet de charge : ce phénomène se produit lorsque le matériau est isolant. Lors de la photo-émission, il y a création de charges positives dans le matériau qui ne peuvent pas être évacuées lorsque le matériau est isolant. Ces charges ralentissent les photoélectrons ce qui provoque des décalages de pics vers les plus hautes énergies et des élargissements de pics. Pour éviter ces effets nous avons utilisé un canon à électron (flood gun) qui permet de neutraliser la surface.

### 4.3.3. Quantification des spectres

#### 4.3.3.1. Intensité des pics XPS

L'intensité du courant de photoélectrons émis à un angle  $\theta$  et provenant d'une couche d'épaisseur  $dz$ , s'exprime par la formule suivante [Fadley74], [Briggs83], [Seah84], [Hollinger86] :

$$d[I(\theta)] = F\Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} LN(z)T(E_{cin}, E_A)D(E_{cin}, E_A)\exp\left(-\frac{z}{\lambda\cos(\theta)}\right) \frac{A_0 dz}{\cos(\theta)} \quad 2-16$$

Avec F : flux de photons X incidents à la profondeur z

$\Omega_0$  : angle solide d'acceptance de l'analyseur

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$  : section efficace différentielle de photo-ionisation calculée par Scofield pour toutes les raies principales excitées par la raie  $K_\alpha$  de l'Al [Scofield76]

$N(z)$  : distribution en profondeur de la densité atomique de l'élément considéré

$T(E_{cin}, E_A)$  : facteur de transmission de l'analyseur qui dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons et de l'énergie de passage

$D(E_{cin}, E_A)$  : efficacité du détecteur qui dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons et de l'énergie de passage de l'analyseur.

$\lambda$  : libre parcours moyen de collision inélastique

$\theta$  : angle que fait l'analyseur par rapport à la normale de la surface de l'échantillon.

L : anisotropie de l'émission

$\frac{A_0}{\cos(\theta)}$  : volume analysé

En intégrant cette expression entre 0 et une profondeur z, et en faisant l'hypothèse que la distribution en profondeur de la concentration de l'échantillon est constante avec la profondeur (i.e un échantillon homogène avec N indépendante de z), il est possible de retrouver l'aire du pic qui correspond à la mesure d'une couche d'épaisseur z :

$$I(\theta) = \int_0^z d[I(\theta)] = F\Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} NT\lambda \left(1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda\cos(\theta)}\right)\right) \quad 2-17$$

En faisant l'hypothèse que le matériau est unique et infiniment épais devant la profondeur d'analyse, l'expression peut s'écrire :

$$I^\infty(\theta) = \lim_{z \rightarrow \infty} I(\theta) = F \Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} NT(E_{cin}, E_A) \lambda \quad 2-18$$

L'aire du pic XPS peut donc s'écrire sous la forme ci-dessous :

$$I(\theta) = I^\infty \left( 1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos(\theta)}\right) \right) \quad 2-19$$

Cette aire dépend donc directement de l'épaisseur de la couche sondée et de l'angle d'incidence.

#### 4.3.3.2. Concentration relative

L'intensité du pic photoélectrique ( $I_X$ ) d'une espèce X est proportionnelle à sa concentration ( $N_X$ ), contenue dans le volume sondé, multiplié par son coefficient de Scofield ( $S_X$ ) :

$$I_X = N_X \cdot S_X \quad 2-20$$

La concentration relative de cet élément dans l'échantillon s'écrit alors:

$$P_X = \frac{I_X/S_X}{\sum_k (I_k/S_k)} \quad 2-21$$

Où la somme est effectuée sur tous les autres éléments atomiques présents dans l'échantillon.

La précision des mesures XPS est environ  $\pm 5\%$ , après l'étalonnage de la fonction d'appareil du spectromètre et des coefficients de Scofield par l'analyse d'échantillons témoins.

#### 4.3.4. Analyse angulaires par XPS (ARXPS)

L'éq.2-19 montre que l'aire d'un pic d'un élément donné dépend de l'angle entre le détecteur et la surface. En effet, le photoélectron émis par un atome à une profondeur donnée va devoir traverser une épaisseur de matériau plus importante quand cet angle est faible et son signal sera donc réduit. Par conséquent, il est possible d'obtenir des informations sur l'épaisseur d'une couche mince homogène (à condition que son épaisseur soit inférieure à une dizaine de nanomètres, de manière à détecter un signal de la sous couche) en effectuant des mesures à différents angles. De même, avec un traitement de données approprié il est possible d'estimer le profil spatial des atomes de la couche en fonction de la profondeur dans le cas de couches inhomogènes.

Il existe deux types d'analyse angulaire : l'analyse conventionnelle ARXPS et l'analyse XPS résolue en angle parallèle (pARXPS).

Le principe de l'analyse de l'ARXPS conventionnelle est basé sur la variation de l'angle de détection des électrons photo-émis. Cette variation se fait en inclinant l'échantillon par rapport à l'axe du détecteur.

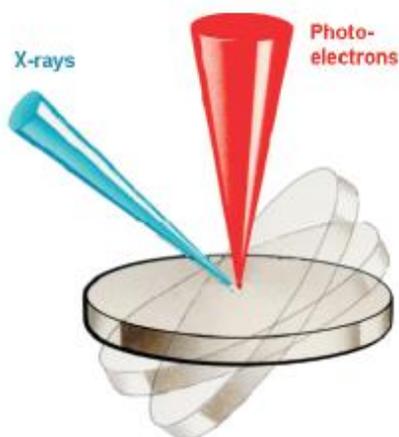


Figure 2-17: Principe de la mesure de l'analyse conventionnelle ARXPS [Thermo8]

La profondeur maximum analysée en XPS peut être estimée à  $3\lambda \cos(\theta)$  car 95% [Duc98] des électrons collectés par le détecteur viennent du volume correspondant à cette profondeur

(ceux émis plus profondément ont une très faible probabilité d'atteindre de le détecteur sans subir de collision). Ces mesures sont très longues à effectuer car il faut mesurer les spectres de chaque élément à chaque angle. C'est pour cette raison que la technique d'analyse résolue en angle parallèle (pARXPS) a été développée.

La différence avec l'analyse conventionnelle, c'est qu'au lieu d'incliner l'échantillon, ce sont les photoélectrons émis à différents angles qui sont collectés au cours d'une seule et même mesure (figure 2-18 a)). La résolution angulaire vient du détecteur de photoélectrons. Cela permet d'effectuer une seule mesure et de plus, contrairement à l'approche conventionnelle (figure 2.18 b)), la zone d'analyse ne varie pas. Une fois le spectre angulaire mesuré, différentes informations peuvent être obtenues comme décrit ci-dessous.

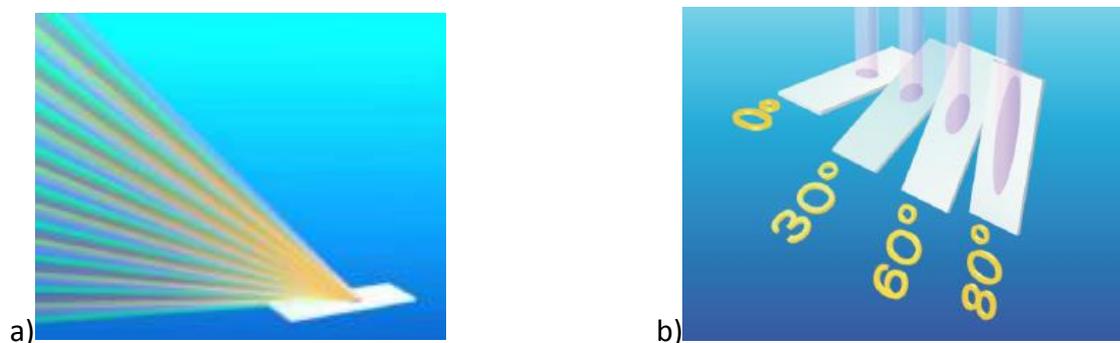


Figure 2-18: a) représentation de la technique pARXPS b) variation de la zone d'analyse en fonction de l'angle de photoémission dans la cas d'une mesure conventionnelle ARXPS [Thermo08]

#### 4.3.4.1. Graphique de profondeur relative

Cette méthode rapide et qualitative est utilisée pour examiner la répartition spatiale des éléments dans un empilement de couches ultraminces ou dans une couche inhomogène. Elle est obtenue en calculant pour chaque espèce le rapport des logarithmes de l'aire du pic mesuré en angle rasant avec celui à 65 °. La figure ci-dessous, montre ce que donne cette représentation dans un exemple simple : un matériau  $\text{Si}_3\text{N}_4$  avec un  $\text{SiO}_2$  natif (< 1 nm) à sa surface. Il apparait immédiatement que les éléments O (O1s) et Si lié à O (Si2p SiO2) qui correspondent à l'oxyde natif sont en surface alors que N et Si-N sont détectés plus en profondeur (substrat).

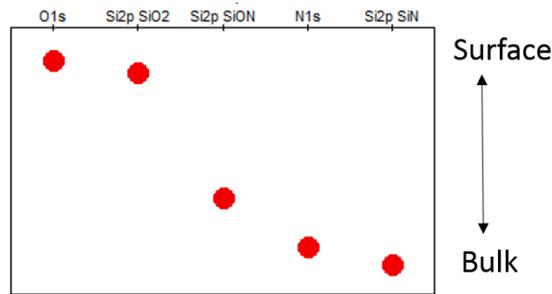


Figure 2-19: Graphique de la profondeur relative d'une couche d'oxyde native sur un SiN.

Le graphique de la profondeur relative présente l'avantage d'être indépendant d'un modèle et n'a pas besoin de disposer des grandeurs physiques du matériau. Il permet une comparaison rapide et claire des résultats et nous l'avons utilisé pour avoir une idée qualitative de la position des éléments dans les couches modifiées par implantation.

#### 4.3.4.2. Mesure d'épaisseur par pARXPS

Dans le cas d'une couche homogène et mince formée sur un substrat, il est possible d'utiliser l'ARXPS pour estimer son épaisseur. La mesure d'épaisseur par XPS est basée sur la loi de Beer Lambert et donc par la mesure du rapport d'intensité des pics. Par exemple, considérons une fine couche homogène A ( $\text{SiO}_2$ ) d'épaisseur  $d$ , au-dessus d'un substrat B ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) aussi homogène. (Figure 2-20 ci-dessous)



Figure 2-20 : Schéma d'une couche A sur un substrat B

Le signal issu de la couche A est d'après l'équation 2.22 :

$$I(\theta) = I_A^\infty \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{AA} \cos(\theta)}\right) \right) \quad 2-22$$

Avec  $I_A^\infty$  l'intensité du pic XPS associé à la couche A très épaisse

- $d$  l'épaisseur de la couche A
- $\lambda_{AA}$  la longueur d'atténuation des électrons provenant de la couche A après avoir traversé la couche A
- $\theta$  l'angle de photoémission par rapport à la normale de l'échantillon

Le signal issu du substrat B peut s'exprimer comme ceci :

$$I(\theta) = I_B^\infty \left( \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{BA} \cos(\theta)}\right) \right) \quad 2-23$$

Avec  $\lambda_{BA}$  la longueur d'atténuation des électrons provenant du substrat B après avoir traversé la couche A

En faisant le rapport des deux équations précédentes nous aboutissons à l'équation ci-dessous :

$$\frac{I_A}{I_B} = R = \frac{I_A^\infty}{I_B^\infty} \left[ \frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{A,A} \cos(\theta)}\right)}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{B,A} \cos(\theta)}\right)} \right] \quad 2-24$$

Avec,  $I_A$  et  $I_B$  l'intensité du pic XPS associé à une couche A et B respectivement

$I_A^\infty$  et  $I_B^\infty$  l'intensité du pic XPS associé à une couche A et B pure infiniment épaisse respectivement

$d$  L'épaisseur de la couche A

$\lambda_{A,A}$  Longueur d'atténuation des électrons provenant de la couche A traversant la couche A

$\lambda_{B,A}$  Longueur d'atténuation des électrons provenant de la couche B traversant la couche A

$\theta$ 

Angle de photoémission par rapport à la normale de l'échantillon

Cette formule peut être utilisée pour chaque angle de photoémission mesuré. La valeur R en fonction de l'angle  $\theta$  peut alors être tracée à partir de la valeur mesurée puis ajustée par celle calculée théoriquement. La figure 2-21 ci-dessous illustre un tel ajustement dans le cas d'un empilement d'une couche SiO<sub>2</sub> de 3 nm sur du SiN.

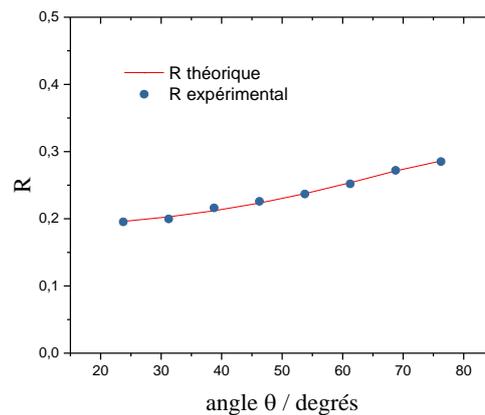


Figure 2-21 : Comparaison de l'évolution du paramètre R en fonction de l'angle d'une mesure XPS d'une couche de 3 nm SiO<sub>2</sub> sur SiN et de sa modélisation théorique.

En pratique, l'épaisseur d de la couche recherchée peut être déterminée en minimisant l'erreur entre les deux courbes R théorique et R expérimentale.

De plus, cette technique peut renseigner sur la structure de la couche. D'après [Fadley74], la dispersion des points expérimentaux peut expliquer une rugosité importante de la couche ou même une couche non homogène, voire discontinue. Cela donne donc une information supplémentaire par rapport à une analyse conventionnelle.

#### 4.3.4.2.1. Reconstruction du profil le plus probable par la méthode d'entropie maximale

Dans le cas d'une couche non homogène en composition, à partir des données pARXPS, la reconstruction non-destructive de profil chimique peut-être établie à l'aide d'une méthode mathématique. Cette méthode mathématique est une combinaison de la méthode d'entropie

maximale et de la méthode des moindres carrés comme cela est décrit en détail dans la littérature [Livesey94][Opila02].

Cette technique est donc non destructive et elle permet de remonter aux profils de concentration des éléments en profondeur. Mais étant donné qu'elle utilise une méthode calculatoire pour reconstruire le profil en profondeur, l'épaisseur absolue de la couche n'est pas déterminée de manière précise et doit être considérée avec prudence. En revanche les variations relatives d'épaisseur d'une mesure à l'autre sont fiables. Cette technique a été utilisée extensivement dans cette thèse afin de déterminer les profils d'implantation de l'oxygène dans le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en fonction des conditions opératoires du plasma. En pratique, nous avons utilisé le logiciel de l'XPS pour effectuer ces reconstructions de profils.

#### *4.3.5. Dispositif expérimental*

La figure 2-22, montre l'analyseur XPS utilisé dans cette thèse. Il s'agit du modèle Theta 300 fabriqué par la société Thermo-Fisher [Pelissier08]. Il a été modifié pour être relié au bâti de gravure grâce à une chambre de transfert sous vide, ce qui permet des analyses quasi in-situ des substrats 300mm après leur gravure par plasma. Grâce à ce système, les substrats gravés ne sont pas exposés à l'air, ce qui évite l'oxydation de ces couches très réactives et limite toute contamination.

Ce spectromètre est équipé d'un canon à électron (FEG02), d'une source monochromatique haute résolution qui utilise la raie  $K_\alpha$  de l'aluminium et d'un analyseur de photoélectrons. Le faisceau X est filtré grâce à un monochromateur à sphère de Rowland. La taille de ce faisceau est de 400  $\mu\text{m}$  et détermine la zone de la surface qui est analysée.

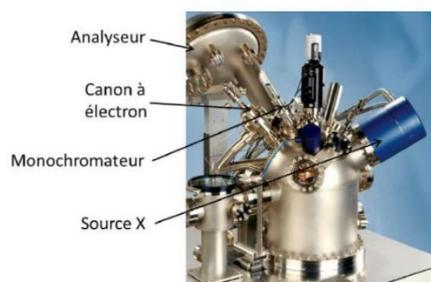


Figure 2-22 : Dispositif expérimental XPS

Le détecteur utilisé est capable de discriminer les photoélectrons suivant 2 axes :

- Axe des  $x$ , selon l'énergie (128 canaux)
- Axe des  $y$ , selon l'angle  $\theta$  (96 canaux)

Comme discuté précédemment, l'angle  $\theta$  (entre  $23.75^\circ$  et  $76.25^\circ$ ) est lié à la profondeur sondée à la surface de l'échantillon (entre 1nm et 10nm). Le programme d'analyse des spectres Advantage Data System a été utilisé dans cette thèse où nous avons privilégié l'analyse résolue en angle avec une énergie de 60 eV et un pas de 0.05 eV. Pour toutes les mesures, le canon à électrons a été utilisé pour compenser les effets de charge. Ces effets de charges sont causés par le fait que l'oxyde est un isolant qui se charge donc au fur et à mesure que ses photoélectrons sont émis. Cela décale les pics et les élargis. Pour éviter l'accumulations de charge en surface nous utilisons donc un canon a électrons.

#### 4.4. Microscopie à Force Atomique (A.F.M.)

##### 4.4.1. Principe de fonctionnement

Cette technique a été développée par Binnig, Quate et Gerber en 1986, elle permet de visualiser la topographie d'un échantillon, de surface maximale de  $30 \times 30 \mu\text{m}$ , à échelle nanométrique. Elle consiste à mesurer les forces d'interactions entre une pointe effilée fixée à l'extrémité d'un levier qui oscille et les atomes de la surface du matériau. (figure 2-23 ci-dessous)

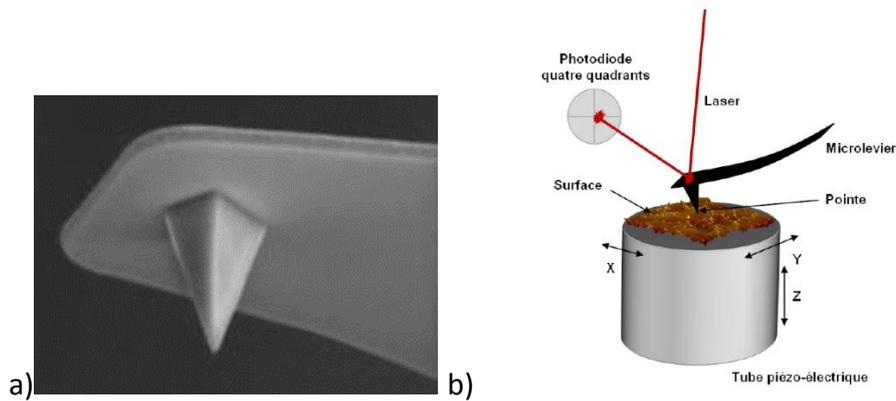


Figure 2-23: a) cliché d'une pointe AFM accroché au micro-levier b) schéma du principe d'un AFM

Pour réussir à mesurer la topographie de la surface, la pointe qui oscille au bout de son micro-levier, est approchée de la surface de l'échantillon puis elle est balayée latéralement pour construire l'image. Ces mouvements du micro-levier sont assurés par la déformation d'une céramique piézo-électrique grâce à une différence de potentiel. L'interaction entre la pointe et les atomes de la surface entraîne une force sur le micro-levier. Cette déformation du micro-levier est enregistrée par un détecteur grâce à la réflexion d'un faisceau laser sur le micro-levier.

#### 4.4.2. Les différents modes de fonctionnement

Il existe trois modes d'utilisation qui mettent en jeu différentes interactions. Le mode contact où se sont les forces répulsives qui entrent en jeu. Le mode non-contact où se sont les forces attractives qui interviennent. Et le mode contact intermittent (tapping) où se sont les deux forces qui interviennent.

- Mode contact : comme le nom l'indique, la pointe est toujours en contact avec la surface. La pointe est donc soumise aux forces répulsives de très courtes portées (quelques nanomètres au maximum) de la surface ce qui entraîne la déformation du microlevier. De plus, le balayage de la pointe fait intervenir des forces de friction et d'adhésion qui peuvent être aussi mesurées. L'inconvénient majeur de cette mesure est l'usure rapide de la pointe ou sa contamination.

- Mode non contact : comme son nom l'indique, la pointe n'est pas en contact direct avec la surface. Le micro-levier est en oscillation forcée et excité proche de sa fréquence de résonance à la proximité de la surface. La pointe est alors soumise aux forces attractives de la surface ce qui modifie les oscillations du microlevier.
- Mode contact intermittent (Tapping) : comme le nom l'indique, le microlevier oscille à une fréquence fixe (centaines de kHz) et la pointe est en contact intermittent avec la surface. Ce mode évite les forces de friction et améliore ainsi la résolution verticale. De plus, l'usure de la pointe est réduite par rapport au mode contact.

Le mode tapping, avec des pointes OTESPA-R3, a été utilisé pour mesurer l'épaisseur gravée, la rugosité créée et l'anisotropie de la gravure pendant nos essais de gravure ALE. Pour cela, nous avons utilisé un AFM Innova (fabricant Bruker) et Nanoscope Analysis comme logiciel pour traiter les données

## 5. Bibliographie du chapitre 2

### **[Aspnes75]**

D. E. Aspnes and A. A. Studna, High precision scanning ellipsometer, *Appl. Opt.*, 14 (1975) 220–228.

### **[Banna2009]**

S. Banna, A. Agarwal, K. Tokashiki, H. Cho, S. Rauf, V. Todorow, K. Ramaswamy, K. Collins, P. Stout, J-Y Lee, J. Yoon, K. Shin, S-J Choi, H-S Cho, H-J Kim, C. Lee, D. Lymberopoulos, “Inductively Coupled Pulsed Plasmas in the Presence of Synchronous Pulsed Substrate Bias for Robust, Reliable”, and Fine Conductor Etching, *IEEE T. Plasma. Sci.* 37 (2009) 1730.

### **[Booth2000]**

J. P. Booth, N. St. J. Braithwaite, A. Goodyear, P. Barroy, “Measurements of characteristic transients of planar electrostatic probes in cold plasmas”, *Rev. Sci. Instrum.* 71, 2722 (2000).

### **[Braithwaite96]**

N. St.J. Braithwaite, J. P. Booth, and G. Cunge, “A novel electrostatic probe method for ion flux measurements”, *Plasma Sources Sci. Technol.* 5 (1996).

### **[Briggs-83]**

D. Briggs, M. P. Seah, “Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy”, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, (1983).

### **[Cunge2011]**

G.Cunge, M.Fouchier, M.Brihoum, P.Bodart, M.Touzeau, et al. Vacuum UV broad-band absorption spectroscopy a powerful diagnostic tool for reactive plasma monitoring. *Journal of physics D: Applied Physics*, IOP Publishing 2011,44 (12). pp.122001

### **[Darnon 2014]**

M. Darnon, G. Cunge, and N. S. J. Braithwaite, "Time-resolved ion flux, electron temperature and plasma density measurements in a pulsed Ar plasma using a capacitively coupled planar probe", *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 (2014) 025002.

**[Drude1887]**

P. Drude, *Ann. Phys.*, 32 (1887) 584; *Ann. Phys.*, 34 (1888) 489.

**[Duc1998b]**

T. M. Duc, «Analyse de surface par ESCA, Analyse élémentaire et applications », *Techniques de l'ingénieur*, (1998).

**[Fadley74]**

C.S. Fadley, R.J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, and S.Å.L. Bergström, "Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 4(2), (1974), p. 93-137.

**[Gull84]**

S.F. Gull, and J. Skilling, "Maximum entropy method in image processing", *IEE Proceedings F*, 131(6), (1984), p 646-659.

**[HandbookE]**

Harland G.Tompkins&Eugene A.Irene. «Handbook of ellipsometry » William Andrew, Inc. 2005. p159. ISBN :0-8155-1499-9.

**[Hollinger86]**

G. Hollinger, « Analyse chimique et caractérisation », *Technique de l'ingénieur*, Ed. E. Roth, C. Genty(1986).

**[Judge71]**

J. S. Judge. A study of the dissolution of SiO<sub>2</sub> in acidic fluoride solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 118 (11): 1772–1775, 1971. doi: 10.1149/1.2407835.

**[Knoll35]**

M.Knoll, Z. tech,Phys.16 (1935) 467.

**[Knotter 2000]**

D. M. Knotter. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions. Journal of the American Chemical Society, 122 (18): 4345–4351, 2000. doi: 10.1021/ja993803z.

**[Knotter 2011]**

D. M. Knotter. The Chemistry of Wet Etching, pages 95–141. John Wiley & Sons, Inc., 2011. ISBN 9781118071748. doi: 10.1002/9781118071748.ch3.

**[Livesey94]**

A.K. Livesey and G.C. Smith, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1994, 67, 439.

**[Muller84]**

R. H. Muller and J. C. Farmer, Fast, self-compensating spectral-scanning ellipsometer, Rev. Sci. Instrum., 55 (1984) 371–374.

**[Opila02]**

R.L. Opila and J. Eng Jr., Progress in Surface Science, 2002, 69, 125

**[Osseo-Asare96]**

K. Osseo-Asare. Etching kinetics of silicon dioxide in aqueous fluoride solutions: A surface complexation model. Journal of The Electrochemical Society, 143 (4): 1339–1347, 1996. doi: 10.1149/1.1836640.

**[Pelissier08]**

B. Pelissier, A. Beaurain, J.P. Barnes, R. Gassilloud, F. Martin, O. Joubert, “Parallel angle resolved XPS investigations on 12 in wafers for the study of W and WSix oxidation in air”, Microelectron. Eng. 85, 1882 (2008).

**[Scofield76]**

J.H. Scofield "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV", J. Electron Spectrosc., 8, 13, (1976).

**[Seah84]**

M. P. Seah and M. T. Anthony, "Quantitative XPS – The calibration of spectrometer intensity energy response functions. 1. The establishment of reference procedures and instrument behavior", Surf. Interf. Anal. 6, p 230 (1984).

**[Thermo8]**

Thermo Fisher Scientific Inc, Angle Resolved XPS, Application note 31014, (2008).

**[Williams03]**

Kirt R.Williams, Etch rates for micromachining processing part 2, Journal of microelectromechanical systems, vol12, NO.6, December 2003.

### 3. Chapitre 3 : Etude spectroscopique des plasmas déportés $\text{NF}_3/\text{H}_2$ et $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ dans le réacteur Frontier

1 Méthodes et optimisation .....	100
1.1 Méthodes pour retrouver les pressions partielles des radicaux qui absorbent.....	100
1.2 Mesure des variations des densités relatives de F et H par actinométrie : Optimisation du petit plasma servant à exciter les radicaux .....	114
2 Etude des plasmas réalisés dans le réacteur Frontier.....	120
2.1 Mélange $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$ .....	120
2.2 Mélange $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ .....	128
2.3 Mesure résolues en temps des densités de $\text{NF}_3$ et $\text{HF}$ .....	139
3 Conclusion du chapitre .....	146
4 Bibliographie du chapitre 3.....	147

## 1. Méthodes et optimisation

### 1.1. Méthodes pour retrouver les pressions partielles des radicaux qui absorbent

Avant de présenter les résultats, la méthode développée dans cette thèse pour retrouver la pression partielle des différentes espèces qui absorbent la lumière dans le VUV dans les plasmas de  $\text{NF}_3/\text{H}_2$  et  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  va être exposée.

#### 1.1.1. Formule de l'absorbance dans une post-décharge

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, il faut en général effectuer 4 acquisitions successives pour obtenir un spectre d'absorption :

- $L_O$  = lampe allumée et plasma éteint (spectre de la lampe  $\text{D}_2$ )
- $L_{OFF}$  = lampe éteinte et plasma éteint (bruit de la caméra)
- $L_P$  = lampe allumée et plasma allumé (lampe  $\text{D}_2$  absorbée)
- $P$  = lampe éteinte et plasma allumé (Emission optique du plasma)

A partir de ces quatre signaux il est possible de déduire l'absorbance :

$$A = \ln\left(\frac{I_O(\lambda)}{I_T(\lambda)}\right) = \ln\left(\frac{L_O - L_{OFF}}{L_P - P}\right) \quad 3-1$$

A partir de la loi de Beer Lambert, la densité absolue peut être calculée à partir de A en connaissant la section efficace d'absorption de l'espèce considérée.

Dans notre cas particulier d'un plasma de post décharge, il n'y a aucune source de rayonnement dans le VUV quand la lampe est éteinte et il n'est donc pas nécessaire de mesurer P ( $P=L_{OFF}$ ). L'absorbance peut donc être déduite par la relation :

$$A = \ln\left(\frac{L_O - L_{OFF}}{L_P - L_{OFF}}\right) \quad 3-2$$

Cependant, lorsque nous avons procédé de cette manière en utilisant l'eq 3-2, le spectre d'absorption de  $\text{NF}_3$  n'était pas en accord avec celui trouvé dans la littérature [Shirafugi94]. Cela est illustré sur la Fig. 3.1 qui compare le spectre d'absorption mesuré lorsque le réacteur est rempli de 30 mTorr de gaz  $\text{NF}_3$  avec le spectre rapporté dans la littérature.

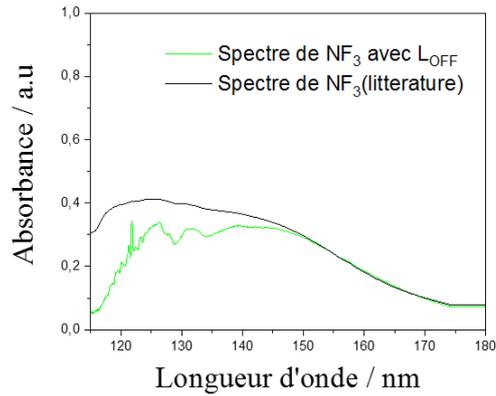


Figure 3-1 : Spectre de  $NF_3$  en utilisant  $L_{OFF}$  et section efficace du  $NF_3$

Il nous a fallu du temps pour comprendre l'origine de ce problème car il est spécifique du VUV. Dans les expériences d'absorption dans le domaine UV-Visible, de telles distorsions de spectres sont dues soit à une réponse non linéaire de la sensibilité de la caméra soit à des fluctuations du spectre de la lampe entre les différentes mesures. Mais le problème ici est plus complexe.

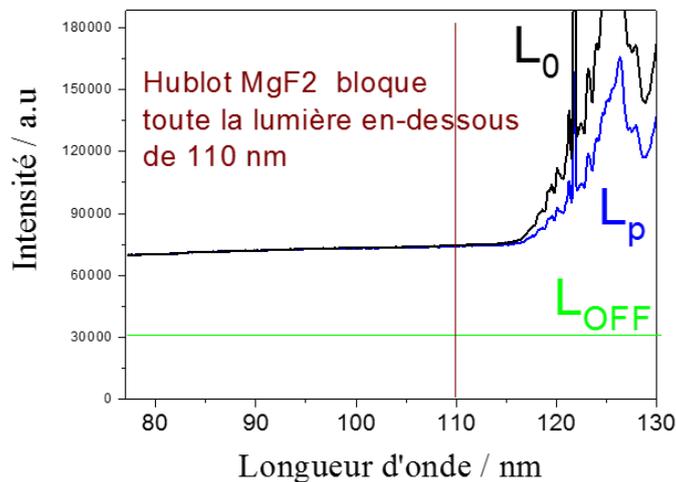


Figure 3-2: Comparaison des différentes acquisitions  $L_0$ ,  $L_p$  et  $L_{OFF}$  en fonction de la longueur d'onde

Pour comprendre l'origine de l'erreur de mesure, nous montrons sur la Fig. 3.2 un zoom sur les données brutes utilisées pour calculer le spectre d'absorption ( $L_p$ ,  $L_0$  et  $L_{off}$ ).

Notons que, comme indiqué sur la figure, il ne peut pas y avoir de photons en dessous de 110 nm qui est la longueur d'onde de coupure de nos hublots en  $\text{MgF}_2$ . Donc en principe, dans cette région spectrale, les trois spectres devraient se superposer et correspondre au bruit de fond de la caméra (« background »). Cependant, en comparant les trois spectres, on s'aperçoit que  $L_{OFF}$  est bien inférieure à  $L_O$  et  $L_P$  en dessous de 110 nm. Cette différence d'intensité entre  $L_{OFF}$  et  $L_O$  ou  $L_P$ , a été attribuée aux photons parasites provenant du domaine visible de la lampe  $D_2$  et qui ne sont pas bien filtrés par le monochromateur. Ces photons mal filtrés (probablement car ils ont diffusé sur certaines pièces du monochromateur dont le réseau) génèrent un signal continu, dont la valeur dépend de la longueur d'onde, et qui augmente artificiellement l'intensité du signal quand la lampe est allumée ( $L_O$  et  $L_P$ ).

Il n'est pas simple de s'affranchir de ce problème. En effet, il faut trouver une solution pour mesurer le bruit de fond du signal (donc lampe et plasma éteints) mais avec la lampe allumée puisque ce sont les photons visibles de la lampe qui génèrent ce bruit de fond parasite.

Cependant ce sont les photons dans le domaine spectral du visible qui nous posent problème, alors que nous effectuons des mesures dans le VUV. Nous avons donc besoin de garder la lampe allumée mais sans ses photons VUV pour obtenir le vrai background. Pour faire cela, la stratégie que nous avons mise en place consiste à remplir le réacteur avec 3 torr de gaz  $\text{NF}_3$ . En effet, comme nous l'avons vu  $\text{NF}_3$  absorbe très fortement dans le VUV. La Fig. 3.3 ci-dessous montre la section efficace d'absorption de  $\text{NF}_3$  sur un plus grand domaine spectral. Il apparaît que  $\text{NF}_3$  absorbe fortement dans le VUV mais pas du tout au-dessus 200 nm environ. Avec 3 Torr de  $\text{NF}_3$  dans le réacteur, tous les photons émis par la lampe en dessous de 170 nm seront absorbés en traversant le réacteur, ne laissant à la sortie que les photons UV-visibles qui sont responsables du bruit.

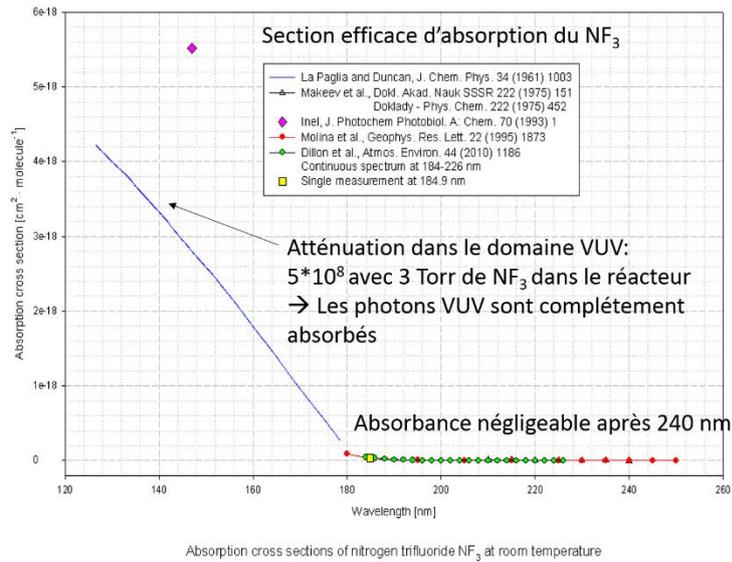


Figure 3-3: Section efficace d'absorption du  $\text{NF}_3$  en fonction de la longueur d'onde

Grâce à cette astuce, on aboutit à avoir  $L_0$ ,  $L_P$  et  $L_{3\text{Torr}}$  à la même intensité en dessous de 110 nm comme illustré sur la Figure 3-4,  $L_{3\text{Torr}}$  étant l'acquisition avec 3 Torr de  $\text{NF}_3$  dans le réacteur.

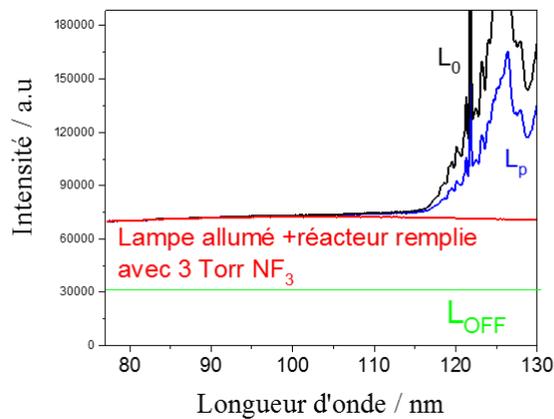
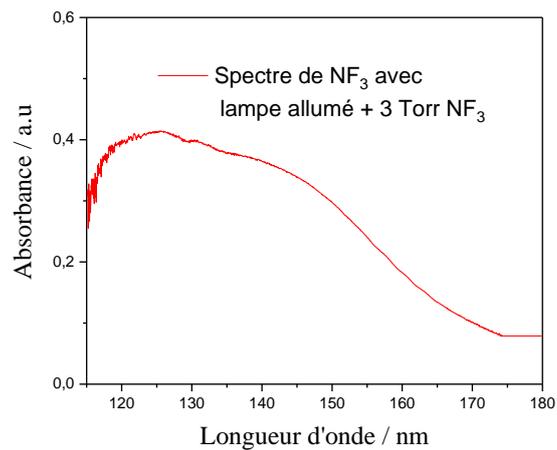
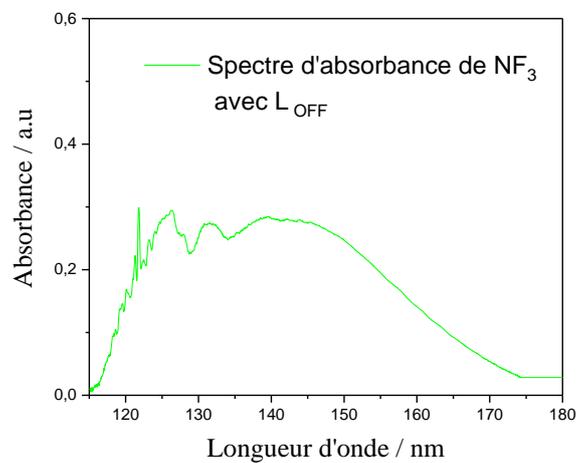


Figure 3-4: comparaison des différentes acquisitions  $L_0$ ,  $L_P$ ,  $L_{\text{OFF}}$  et  $L_{3\text{Torr}}$  en fonction de la longueur d'onde

Ce qui se traduit par un spectre d'absorbance de  $\text{NF}_3$  correct (Figure 3-5).



a)



b)

Figure 3-5 : Spectre d'absorbance en utilisant a)  $L_{3\text{Torr}}$  ou b)  $L_{\text{OFF}}$

C'est pour cela que dans cette thèse, l'absorbance a été déduite à partir de la formule ci-dessous :

$$A = \ln \left( \frac{L_O - L_{3\text{Torr}}}{L_P - L_{3\text{Torr}}} \right)$$

3-3

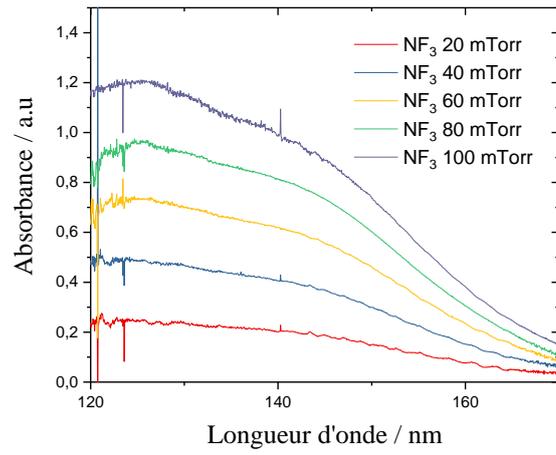
### 1.1.2. Méthode pour retrouver les densités des espèces dans un mélange

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption large bande VUV, nous avons mis au point une méthode pour retrouver les densités absolues du trifluorure d'azote ( $\text{NF}_3$ ) et d'ammoniac

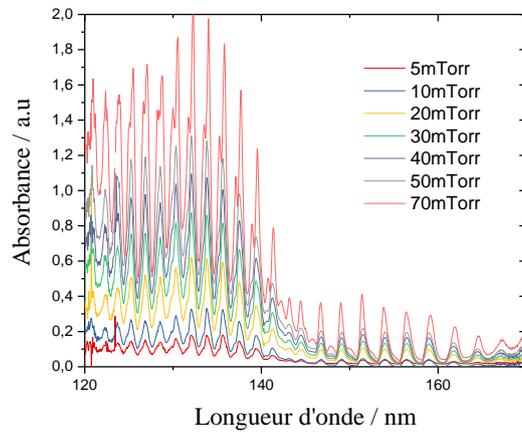
(NH<sub>3</sub>) dans des mélanges NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He. Cette méthode, nous a aussi permis de mettre en évidence la présence d'une nouvelle espèce très importante dans le plasma déporté : le fluorure d'hydrogène (HF) qui est un produit des deux mélanges de gaz étudiés. Nous allons donc aussi expliquer le protocole utilisé pour extraire les densités absolues des différents radicaux dans un cas complexe où plusieurs espèces absorbent fortement dans la même région.

#### 1.1.2.1. Abaques spectre/densité pour NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>

Les gaz NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> étant disponibles dans le réacteur, il est très simple de remonter à leur densité : il suffit de mesurer des spectres d'absorption sans plasma avec le réacteur rempli de NF<sub>3</sub> (ou NH<sub>3</sub>) à différentes pressions connues. La pression étant mesurée, nous pouvons ainsi associer chaque spectre d'absorption à une pression et donc à une densité. Ensuite, lorsqu'un spectre est mesuré dans le plasma (donc une pression inconnue de l'espèce absorbante) il suffira de le comparer aux différentes courbes (abaques) pour déduire la pression partielle de l'espèce. Les abaques de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> sont montrés ci-dessous. Notons que cette procédure est longue et fastidieuse, et qu'elle n'est nécessaire que lorsque l'absorption commence à saturer ce qui distord les spectres et fait que la densité n'est plus proportionnelle à l'absorbance comme dans la loi de Beer Lambert. Dans l'exemple ci-dessous, nous voyons que les spectres de NF<sub>3</sub> commencent à se distordre à 80 mTorr, et que la relation entre l'absorbance à 80 nm et la pression de gaz devient non linéaire à ce moment. Cela veut dire qu'en dessous de ces seuils (dans la région linéaire) tous les spectres sont proportionnels entre eux et à la pression. Il suffit donc d'en mesurer un et d'utiliser un facteur multiplicatif pour ajuster le spectre dont nous voulons connaître la concentration. Notons que ces deux molécules ont deux types de transitions différentes : l'état supérieur de la transition électronique de NF<sub>3</sub> est un état prédissocié sans aucun état vibrationnel (continuum) alors que le NH<sub>3</sub> est excité vers des états de Rydberg avec une structure marquée et une très forte probabilité d'absorption. (Figure 3-6 ci-dessous)



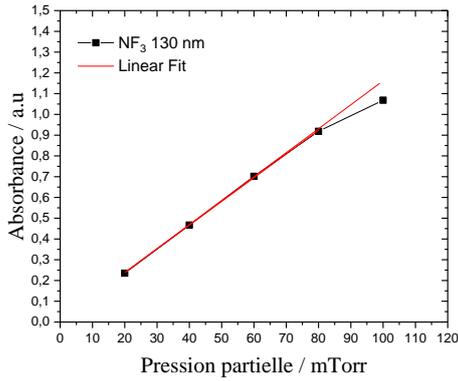
a)



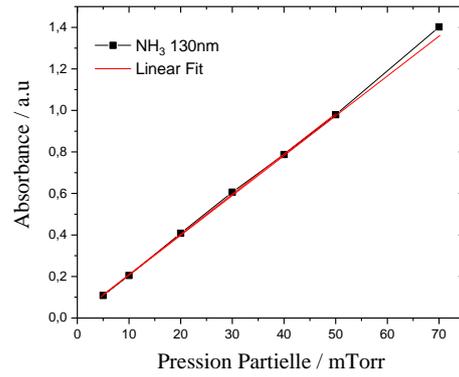
b)

Figure 3-6 : Abaques de a)  $\text{NF}_3$  et b)  $\text{NH}_3$

La figure ci-dessous présente l'absorbance en fonction de la pression partielle.



a)



b)

Figure 3-7 : Absorbance en fonction de la pression partielle pour NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>

Dans un cas réel, la saturation de l'absorption est un vrai problème. D'une part, en cas de trop forte absorbance, une espèce va absorber presque toute la lumière sur certaines gammes spectrales ce qui rend impossible la détection d'autres espèces du plasma qui absorberaient à cet endroit. Et même dans le cas où une autre espèce serait détectable, il serait très difficile d'extraire son spectre et de déterminer sa densité si l'absorption est saturée. C'est pour cela que dans cette thèse, nous avons dû limiter la pression partielle de NF<sub>3</sub> à 80 mTorr et celle de NH<sub>3</sub> à 50 mTorr.

Il s'agit d'un point important : nous avons effectué ces mesures au début de ma thèse, juste après l'installation du réacteur au LTM. Nous n'avions alors pas vraiment de recul sur les procédés de gravure sélectifs dans ce réacteur et la chimie que nous avons étudiée est différente de celle du vrai procédé de gravure que nous avons utilisé par la suite pour graver sélectivement le SiN modifié par implantation de O. Dans le vrai procédé, la pression de travail est plus élevée (typiquement 2 Torr) et les débits de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> utilisés sont importants, menant à une absorption totale dans le VUV. Il est donc impossible de sonder ce procédé. Nous avons donc diminué la pression à 1 Torr et divisé par deux les débits de gaz réactifs. Cela nous a permis d'étudier ces chimies de plasma très complexes, et d'obtenir des informations sur les espèces importantes produites dans le plasma. Il demeure difficile d'établir un lien clair entre la chimie du plasma et les mécanismes de gravure sélective SiN\*/SiN. En effet, d'autres travaux effectués dans une thèse au LTM [V.Renaud] ont montré que dans un plasma donné, la sélectivité de gravure dépendait très fortement de la température du substrat et que des

régions de sélectivité existent à basse température ( $\sim 60^\circ$ ) et à haute température ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ). En particulier, à basse température il y a formation de sels de type  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  à la surface du substrat SiON quand ce dernier est exposé au plasma de  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ . L'épaisseur de ces sels peut faire des dizaines de nanomètres si la couche modifiée est de quelques nanomètres et la gravure a lieu après l'étape de plasma lorsque la chambre est remise sous vide et que les sels se subliment. Dans ce cas, nos études du plasma renseignent sur les radicaux qui pourraient être les précurseurs à la formation de ces sels. A haute température, par contre, il n'y a pas de sels et la gravure s'effectue de manière « normale » i.e. en formant des produits de gravure volatils avec le substrat. Etant donné que la chimie est la même quel que soit le mécanisme de gravure (sel ou non), l'étude du plasma donne des informations intéressantes dans les deux cas.

#### 1.1.2.2. Mélange $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$

Intéressons-nous d'abord à la chimie  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  qui demeure relativement simple. Pour obtenir les densités de  $\text{NF}_3$  dans les mélanges de gaz  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$ , les abaques de  $\text{NF}_3$  ont été utilisés comme illustré sur la Figure 3-8. Comme l'absorbance est proportionnelle à la pression partielle de  $\text{NF}_3$  dans nos conditions non saturées, nous avons pu multiplier des abaques pour retrouver la densité qu'il y avait dans le mélange gazeux avec et sans plasma. Nous allons illustrer avec un exemple d'un mélange de la phase gazeuse avec 100  $\text{NF}_3$  + 100  $\text{H}_2$  + 1900  $\text{He}$  à 1 Torr sans plasma. La figure ci-dessous montre le spectre d'absorption mesuré dans ces conditions.

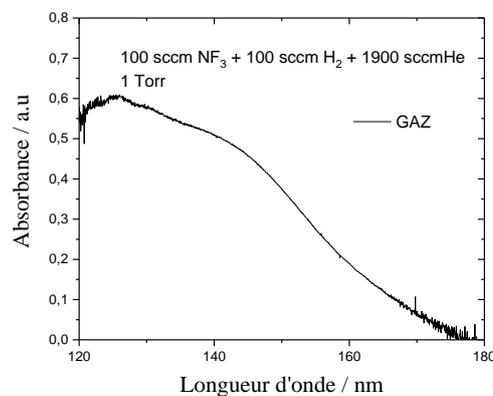


Figure 3-8 : Spectre du mélange de la phase gazeuse avec 100  $\text{NF}_3$  + 100  $\text{H}_2$  + 1900  $\text{He}$

La Figure 3-9, montre l'abaque de 60 mTorr de  $\text{NF}_3$  (courbe en bleu) qui va nous servir à ajuster le spectre mesuré. Il apparaît que le spectre mesuré absorbe moins que celui correspondant à 60 mTorr de  $\text{NF}_3$  et ce dernier a donc été multiplié par 0.82 pour ajuster correctement celui de la Fig. 3.9. Nous en déduisons que la pression partielle de  $\text{NF}_3$  dans le réacteur est de 49.2 mTorr, ce qui est relativement proche de la pression partielle de 47 mTorr de  $\text{NF}_3$  estimée à partir des débits de gaz en faisant l'hypothèse que  $\text{H}_2$ ,  $\text{NF}_3$  et He sont pompés à la même vitesse.

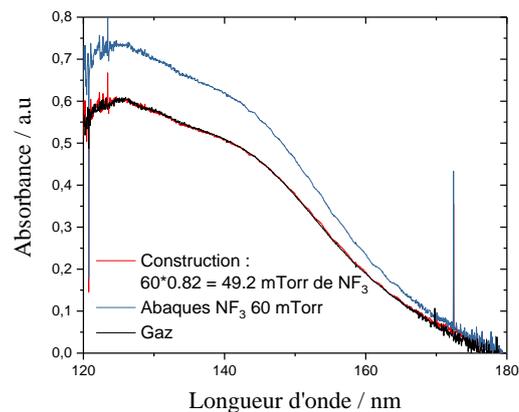


Figure 3-9 : a) construction du fit et superposition avec le spectre du mélange

Regardons maintenant ce qui se passe quand un plasma de 250 W est allumé dans la partie supérieure du réacteur avec le mélange gazeux précédent. La Fig. 3.10 montre le spectre d'absorption mesuré quand le plasma est déclenché. Il apparaît immédiatement qu'une nouvelle espèce absorbe la lumière autour de 120 nm. (Figure ci-dessous)

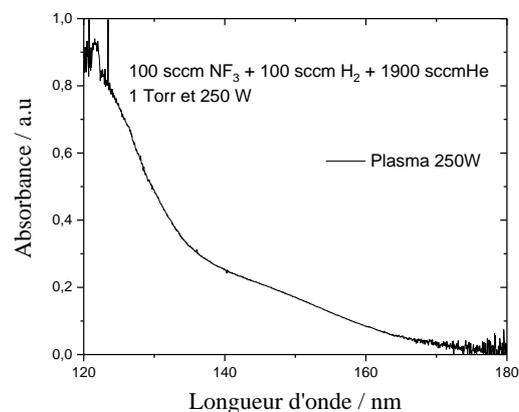


Figure 3-10 : Nouvelle espèce dans la phase plasma

Pour identifier cette espèce, nous avons d'abord soustrait la contribution de  $\text{NF}_3$  au spectre, en ajustant un abaque de  $\text{NF}_3$  sur le spectre mesuré dans le plasma comme montré en fig. 3.9. L'ajustement est possible car la nouvelle espèce n'absorbe pas au-dessus de 145 nm ce qui permet d'ajuster le  $\text{NF}_3$  dans la gamme spectrale 145-180 nm. Nous en concluons que la pression partielle de  $\text{NF}_3$  qui était de 49 mTorr dans le gaz est passé à 22 mTorr quand le plasma est allumé, ce qui signifie que  $\text{NF}_3$  est dissocié à plus de 50%. La soustraction de  $\text{NF}_3$  permet ensuite d'isoler le spectre d'absorption de la (ou des) nouvelle(s) espèce(s). Le spectre résultant est montré sur la Fig. 3.11 ci-dessous.

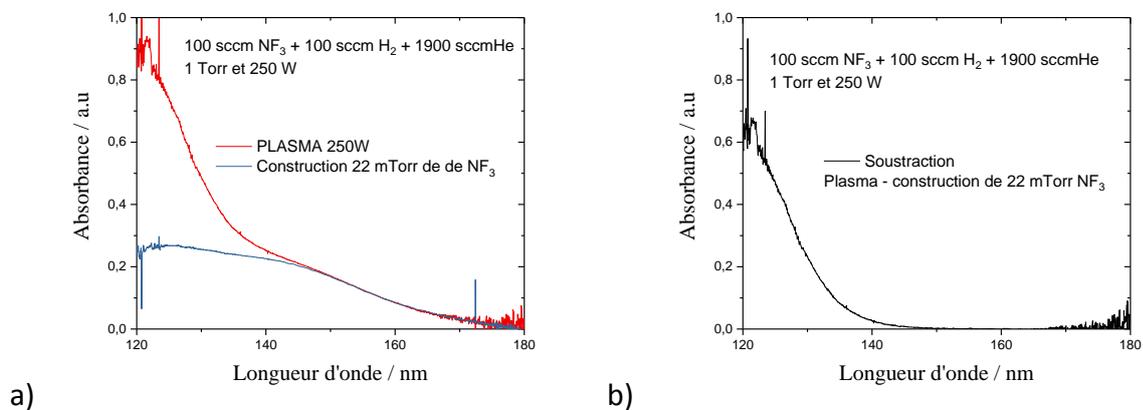


Figure 3-11 : Isolement de la nouvelle espèce à l'aide d'une abaque de  $\text{NF}_3$

Cette espèce a été attribuée sans ambiguïté au HF [Car81, Nee85]. En effet la Fig. 3.12 b) montre la comparaison du spectre obtenu avec la section efficace mesurée par Nee et al . Pour retrouver la densité absolue de HF, nous avons donc utilisé cette section efficace dans la loi de Beer Lambert.

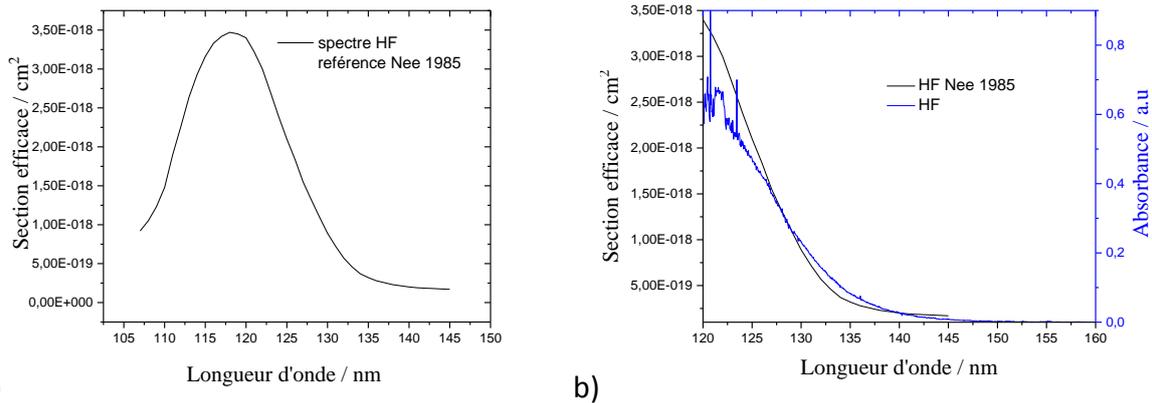


Figure 3-12 : a) Spectre de HF résultat de la soustraction b) Comparaison des deux spectres de HF

Notons qu'il y a de légèrè différence entre notre spectre de HF et la section efficace d'absorption de Nee, en particulier dans la région des basses longueur d'ondes inférieures à 125 nm. De plus, il semble y avoir 2 raies d'absorption ainsi qu'une structure dans cette région qui pourraient correspondre à une autre espèce absorbante.

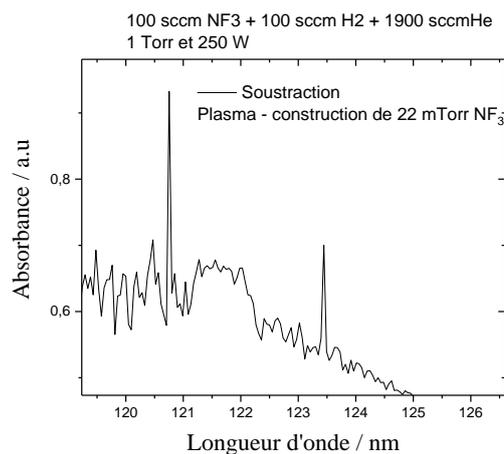


Figure 3-13 : Pics inconnues

Mais en réalité il s'agit d'artefact liés au très faible flux de photons à ces basses longueurs d'onde. En effet, pour éviter de saturer la caméra CCD dans la région supérieure à 140 nm où l'intensité de la lampe D<sub>2</sub> est très élevée, il a été non seulement nécessaire de ne garder qu'un petit nombre de lignes en binning de notre caméra CCD (moins de 10 lignes sommées sur 512) pour éviter de saturer son registre, mais en plus nous avons dû fermer la fente du monochromateur à 20  $\mu$ m. Le problème est alors que dans les régions de basse longueur

d'ondes (115 nm à 130 nm), le rapport signal / bruit est mauvais ce qui nous oblige à effectuer des mesures plus longues durant lesquelles la lampe dérive.

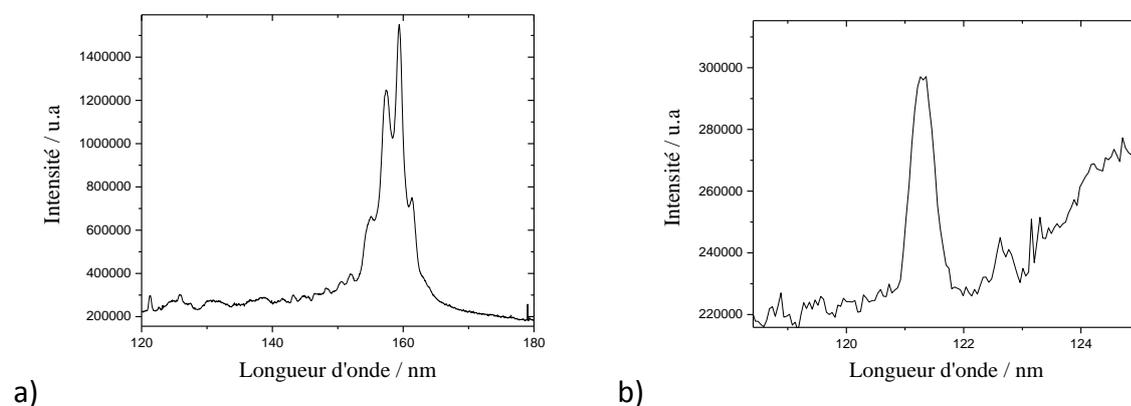


Figure 3-14 : a) Spectre d'émission de la lampe D<sub>2</sub> b) Spectre d'émission de la lampe D<sub>2</sub> dans la zone étudié

De plus, du fait que les fentes soient fermées, la résolution spectrale est suffisante pour révéler une structure marquée sur le spectre de la lampe D<sub>2</sub> (voir Fig. 3-14 ci-dessus). Une observation attentive de la structure du spectre d'émission de la lampe dans cette région (c.f. figure 3-14b) montre qu'elle présente la même structure que celle observée sur le spectre d'absorption. Il ne s'agit donc pas d'une nouvelle espèce qui absorbe mais d'un artefact : l'intensité de la lampe fluctue un peu entre deux mesures, et cela se traduit par une structure car la lampe elle-même présente des pics marqués dans cette région spectrale ce qui amplifie le problème. Ce problème s'est en particulier posé avec une « vieille » lampe dont le spectre est atténué dans le VUV. Quoiqu'il en soit, il ne se produit qu'en dessous de 125 nm, et reste un problème mineur dans notre étude.

Enfin, des mesures à différentes pressions ont montré que le spectre d'absorption de HF est typiquement non saturé dans nos conditions car il est large bande. Par conséquent, nous pouvons utiliser le spectre de la Fig. 3.11b (75 mTorr de HF) avec un facteur multiplicatif pour ajuster un spectre d'absorption dans lequel HF absorbe, et en déduire sa densité. Par exemple, la figure ci-dessous montre le spectre d'absorption mesuré dans un plasma contenant plus de H<sub>2</sub> que celui montré précédemment. De toute évidence, ce plasma déporté contient encore du NF<sub>3</sub> et du HF, qui sont d'ailleurs les seules espèces absorbantes puisque le spectre expérimental est parfaitement ajusté en ajoutant des spectres de HF et de NF<sub>3</sub>, avec des pressions partielles respectives de 67,5 mTorr et 23,4 mTorr et donc qu'il y a légèrement

moins de HF dans ces conditions. La procédure de déconvolution qui a permis l'ajustement est montrée sur la Fig.3-15 qui représente les spectres de HF et de  $\text{NF}_3$  utilisés et le spectre « synthétique » d'ajustement résultant de leur somme. Nous en concluons que le plasma de  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  contient d'importantes quantités de HF gazeux.

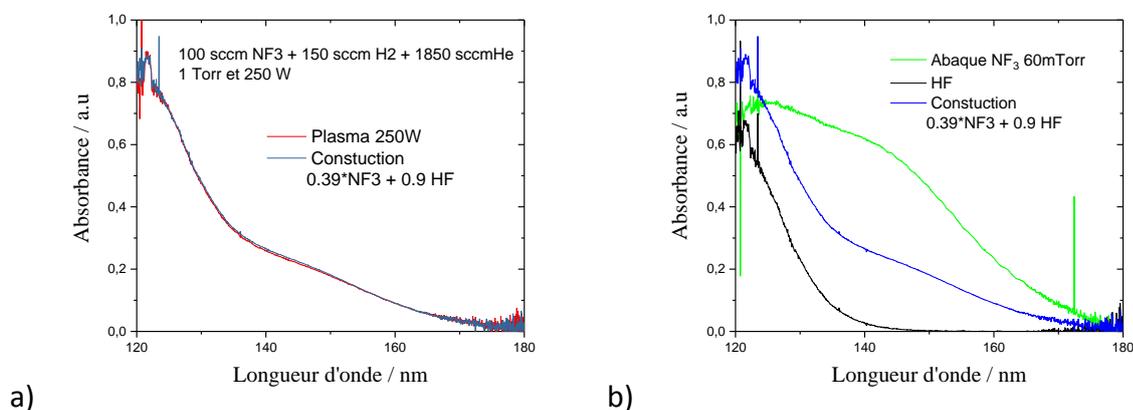
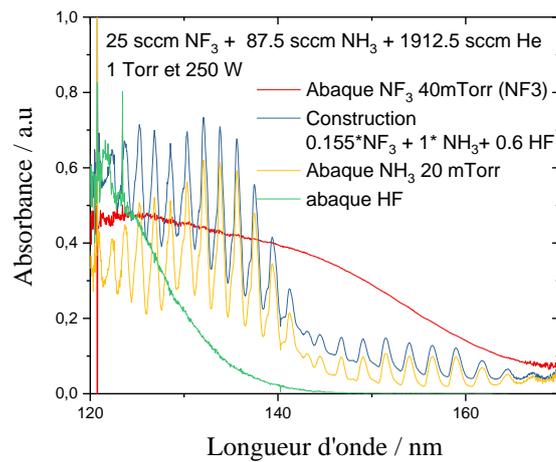


Figure 3-15 : a) construction du fit b) superposition de la construction et du mélange en phase plasma

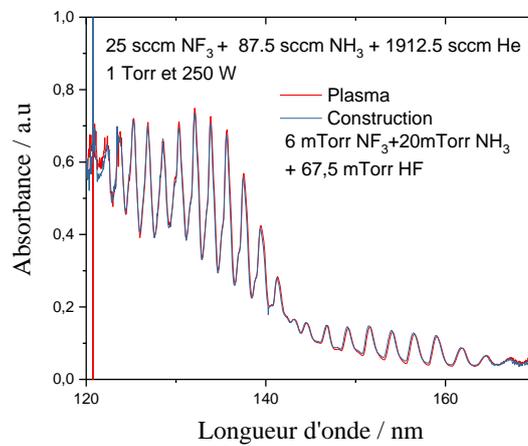
### 1.1.2.3. Mélange $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$

La même méthode a été utilisée pour retrouver la densité absolue de  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NH}_3$  et HF dans les mélanges  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$  comme illustré ci-dessous sur la Fig. 3.16. Dans ce cas, pour reproduire le spectre mesuré expérimentalement dans le plasma il faut combiner des spectres de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NF}_3$  et HF, ce qui permet de conclure que dans ce plasma leurs pressions partielles sont respectivement de 20 mTorr, 6 mTorr et 67.5 mTorr.

Nous en concluons que même dans cette chimie complexe il n'y a pas de nouvelles espèces qui absorbent, et que notre technique permet de déterminer précisément les densités voulues.



a)



b)

Figure 3-16 : a) construction d fit b) superposition de la construction et du mélange en phase

## 1.2. Mesure des variations des densités relatives de F et H par actinométrie : Optimisation du petit plasma servant à exciter les radicaux

### 1.2.1. Optimisation

Comme expliqué dans la partie expérimentale, nous avons tenté de détecter des radicaux et atomes qui n'absorbent pas la lumière dans le VUV en créant un petit plasma DC pulsé connecté au réacteur via un port optique. Ce plasma « sonde » est donc créé dans un environnement chimique gazeux identique à celui présent dans la chambre principale. Nous

l'appellerons « petit plasma DC » par la suite pour éviter les confusions avec le plasma déporté. Notre petit plasma DC est donc créé avec les mêmes gaz que ceux présents dans le réacteur downstream. Outre l'aspect complémentaire de l'absorption VUV, une autre motivation à développer ce petit plasma DC était de mettre au point une technique permettant d'effectuer des détections de fin d'attaque de la gravure dans ce réacteur downstream dans lequel il n'y a pas d'émission optique.

Plusieurs problèmes sont associés à cette approche, le premier étant que le fait de créer un plasma délocalisé peut perturber la chimie du gaz que nous voulons sonder dans le réacteur downstream (en dissociant et ionisant les molécules qui y sont présentes). Cela est mis en évidence par le fait que lorsque le réacteur principal est rempli de gaz  $\text{NF}_3$  (sans plasma) et que le petit plasma DC est allumé, nous détectons déjà des raies d'émission de fluor atomique en OES alors qu'il n'y a pas de F dans le réacteur downstream qui est juste rempli de  $\text{NF}_3$ . Cette émission de F provient de l'excitation dissociative de  $\text{NF}_3$  dans le plasma délocalisé. Il est donc important de minimiser la fragmentation du gaz dans le petit plasma et de la prendre en compte dans la mesure du possible.

Afin de minimiser cette perturbation, nous avons pulsé le plasma DC et l'avons optimisé (fréquence, rapport cyclique et tension d'alimentation). En effet, il est bien connu que la fragmentation du gaz est atténuée en pulsant le plasma [Haass2006]. Cette étude a dû être effectuée pour tous les mélanges  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  et  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$  étudiés dans cette thèse car la tension de claquage du plasma dépend fortement de la chimie.

Tout d'abord, les tensions auxquelles laquelle le plasma se déclenche (tension de claquage) pour les mélanges chimiques ont été étudiées à l'aide d'un oscilloscope et d'une sonde à haute tension. Cela nous a aussi permis de déterminer des conditions opératoires stables en mode pulsé et de s'assurer que la tension d'alimentation atteint bien un état stationnaire pendant le pulse.

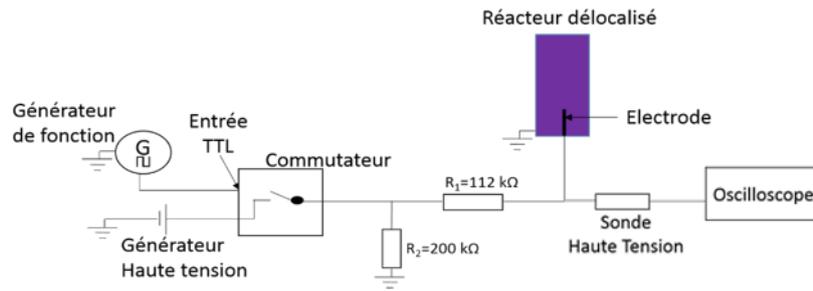


Figure 3-17 :Schéma de la sonde et l'oscilloscope

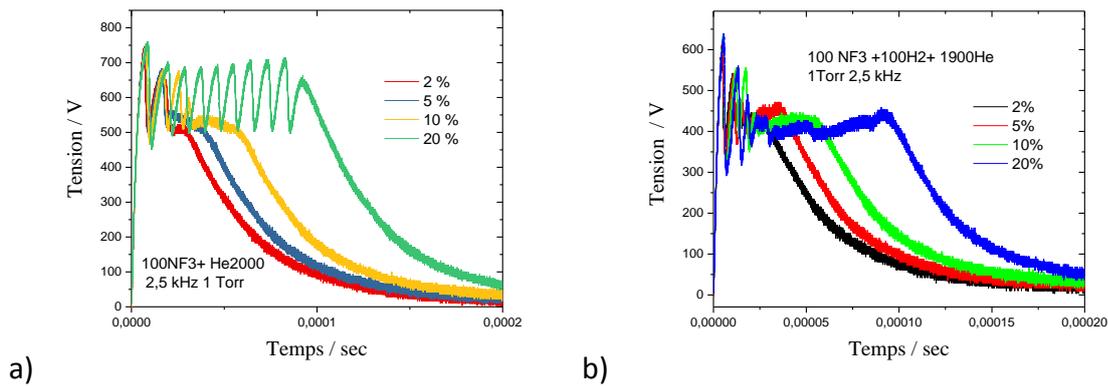


Figure 3-18 : Variation temporelle de la tension aux bornes de la décharge DC pulsée pour deux mélanges différents :  $NF_3 + He$  et  $NF_3 + H_2 + He$  pour différents rapports cycliques

Par exemple, la Fig.3.18 montre les variations temporelles de la tension aux bornes de la décharge DC pulsée lorsque cette dernière est modulée à 2.5 kHz soit une période de 400  $\mu s$  et pour 4 rapports cycliques différents. Le graph de gauche est en  $NF_3$  pur, celui de droite en  $NF_3/H_2/He$ . Il apparait que la tension de claquage dépend du mélange gazeux. Par ailleurs des instabilités sont observées sous formes d'oscillations périodiques de la tension. Ces oscillations sont reproductibles d'une impulsion à l'autre en  $NF_3$  pur : en effet, les courbes montrées sont le résultat du moyennage de nombreux pulses et le fait que les courbes montrent ces oscillations indique qu'elles sont reproductibles. En revanche, avec ajout de  $H_2$  les oscillations semblent chaotiques et atténuées et la courbe « saccadée ». En réalité, les oscillations sont toujours là mais non reproductibles en phase d'une impulsion à l'autre et elles s'atténuent par effet de moyennage. Dans notre cas, nous avons cherché des conditions reproductibles, et trouvé que le plasma était beaucoup plus stable lorsqu'il était modulé à très basse fréquence, < 200 Hz. Notons que le temps de descente de la tension est de quelques centaines de  $\mu s$ , et qu'un autre avantage à travailler à basse fréquence de modulation est que

les impulsions plasma sont « carrée » i.e. la tension chute à zéro abruptement. Dans la suite, la fréquence de 120 Hz a été adoptée systématiquement.

Dans un second temps, nous nous sommes assurés que ces conditions étaient réellement stables en observant l'OES résolue en temps de la raie de F dans du gaz  $\text{NF}_3$ .

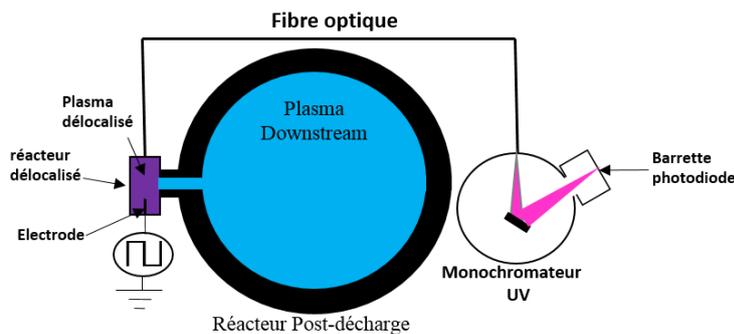


Figure 3-19 : Dispositif expérimental avec le photomultiplicateur

Pour cela, la lumière émise par le plasma est collectée par une fibre optique et injectée dans un monochromateur (ACTON) de 50 cm de focal. Le signal est détecté par un tube photomultiplicateur à la sortie de la fente de sortie du monochromateur, puis passe par un amplificateur courant tension avant d'être observé à l'oscilloscope. Cela permet de mesurer les variations de l'intensité de la raie du F à 703.7 nm en fonction du temps pendant les pulses plasma et ainsi de caractériser la stabilité de la décharge pulsée. Cela a mené exactement à la même conclusion que les mesures de tension : la stabilité des impulsions plasma est bien meilleure à basse fréquence de modulation.

Une fois ces conditions opératoires stables trouvées, nous avons fait varier le rapport cyclique à basse fréquence de modulation et tenté d'estimer les conditions qui perturbent le moins possible le mélange gazeux à analyser. Pour cela, nous avons analysé l'émission optique du petit plasma DC, avec plasma et sans plasma dans la chambre principale. En effet, le petit plasma dissocie le gaz dans lequel il est créé produisant ainsi du F parasite mais il excite aussi ce F. Les taux d'excitation et de dissociations dépendent de la densité et de la température électronique dans le petit plasma, qui dépend elle-même du mélange gazeux et du rapport cyclique. Pour minimiser la perturbation causée par le petit plasma il faut donc trouver les

conditions qui maximisent le signal de F quand le réacteur Frontier est ON (donc avec du vrai F) tout en minimisant la fragmentation des molécules de  $\text{NF}_3$  qui produisent le F parasite. Par exemple, la Fig. 3-20 montrent les variations de la densité de F mesurée par actinométrie en fonction du rapport cyclique de modulation du petit plasma dc. Nous avons utilisé la raie à 703,7nm du fluor qui correspond au passage de l'état  $3p^2 P_{3/2}^0$  vers l'état  $3s^2 P_{3/2}$ . Alors que la raie à 706,51 nm de l'hélium (de l'état  $1s3s^3S_1$  à l'état  $1s2p^3P_2^0$ ) a servi d'actinomètre.

Une première mesure est effectuée plasma frontier OFF, puis une seconde mesure plasma ON. Il apparaît que dans le gaz  $\text{NF}_3$  sans plasma, la densité de F (parasite) augmente vite quand le rapport cyclique augmente. Cet effet est connu [Haass2006] et reflète simplement que la puissance moyenne dissipée dans le plasma augmente. En revanche, en présence du plasma frontier (donc en présence de F et de  $\text{NF}_3$ ) le signal actinométrique de F augmente très lentement. Cela est la conséquence d'une forte dissociation de  $\text{NF}_3$  dans le réacteur principal et dans ces conditions la densité de « vrai » F est importante par rapport à celle issue de  $\text{NF}_3$ . Le signal de F reste assez stable puisque la densité de F dans le vrai plasma est constante. Mais le point important pour nous est de maximiser le rapport des deux signaux qui est montré sur la Fig. 3-20. Il apparaît alors évident qu'il faut travailler avec le plus faible rapport cyclique possible pour perturber au minimum le milieu à observer, c'est-à-dire favoriser l'excitation du vrai F au détriment de la dissociation de  $\text{NF}_3$ . Ensuite, pour obtenir un signal proportionnel à vraie densité de F il faut encore soustraire la contribution issue de la dissociation de  $\text{NF}_3$ .

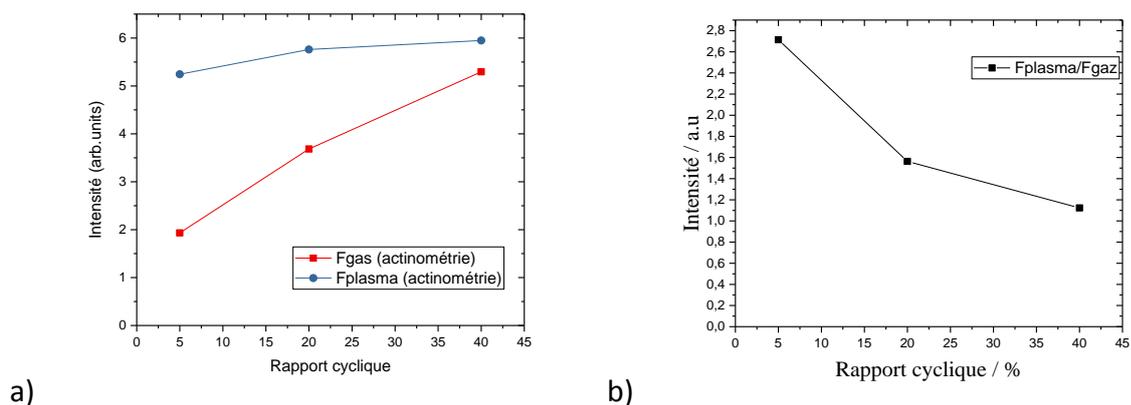


Figure 3-20 : a) Intensité de la raie de Fluor en fonction du rapport cyclique et b) Rapport du  $F_{\text{plasma}}$  et  $F_{\text{gaz}}$  en fonction du rapport cyclique

### 1.2.2. Méthode pour mesurer les variations des densités relatives de F et H

Dans cette thèse, la raie à 706,51 nm de l'hélium (de l'état  $1s3s\ ^3S_1$  à l'état  $1s2p\ ^3P_2^0$ ) a été utilisée comme actinomètre pour les deux atomes détectés : F et H. Dans la plupart des conditions sondées et même avec les conditions optimisées ci-dessus, il a fallu soustraire la contribution parasite créée par le petit plasma. Prenons l'exemple du F dans le plasma de  $NF_3$ . Quand les deux plasmas sont allumés, la densité de F qui contribue au signal est la somme de la vraie densité de F,  $n_F$ , plus celle de la densité de F produite par dissociation locale de  $NF_3$ . Pour soustraire cette seconde contribution du vrai signal et remonter à  $n_F$ , il est nécessaire de mesurer la densité de  $NF_3$  dans le vrai plasma, ce que nous avons fait précédemment par absorption VUV. Il est pratique d'introduire le taux de dissociation du gaz  $NF_3$  dans le réacteur downstream :

$$\tau_{diss} = \frac{[NF_3\ plasma]_{VUV}}{[NF_3\ gaz]_{VUV}} \quad 3-4$$

Où  $NF_3\ plasma$  est la pression partielle de  $NF_3$  en phase post décharge et  $NF_3\ gaz$  la pression partielle de  $NF_3$  quand le plasma est éteint.

Si nous faisons les hypothèses que :

- le signal de F « parasite » est proportionnel à la densité de  $NF_3$  uniquement (nous ignorons le F produit par d'éventuels autres radicaux  $NF_x$  produits dans le plasma, ce qui est raisonnable car leur densité est faible, en deçà de leur seuil de détection par absorption)
- que la perturbation de la chimie à sonder est la même quand le plasma principal est ON ou OFF,

Alors la densité *relative* de F dans le vrai plasma ( $n_F$ ) est celle mesurée dans le petit plasma moins la contribution du  $NF_3$  non dissocié (restant dans le réacteur Frontier) :

$$n_F = n_{F\ plasma} - \tau_{diss} n_{F\ gaz} \approx \frac{I_{F\ plasma} n_{He}}{I_{He\ plasma}} - \tau_{diss} \frac{I_{F\ gaz} n_{He}}{I_{He\ gaz}} \quad 3-5$$

Où  $I_{F\ gaz}$  est l'intensité de F (actinométrie) quand le plasma principal est éteint et  $I_{F\ plasma}$  le signal d'actinométrie de F quand le plasma est allumé.

Grace à ce diagnostic, les variations de la densité relative de F peuvent être déterminées, apportant des informations complémentaires à celles obtenues en absorption, en particulier sur les espèces atomiques qui jouent souvent un rôle important en gravure.

Nous avons aussi suivi la raie à 656,2 nm de l'hydrogène  $H_{\alpha}$  (passage de l'état  $n=3$  à  $n=2$ ). Cependant, dans ce cas, comme nous ne connaissons pas le taux de dissociation de  $H_2$ , nous n'avons pas pu utiliser  $\tau_{diss}$ , donc la formule utilisée a été :

$$n_H = n_{Hplasma} - n_{Hgaz} \approx \frac{I_{Hplasma} n_{He}}{I_{Heplasma}} - \frac{I_{Hgaz} n_{He}}{I_{Hegaz}} \quad 3-6$$

Les données sur l'hydrogène sont donc à considérer avec prudence, d'autant plus que la validité de l'actinométrie avec H et He comme actinomètre n'a pas été démontrée et pose d'évidents problèmes comme nous le verrons ci-dessous.

## 2. Etude des plasmas réalisés dans le réacteur Frontier

Etant donné que la gravure post décharge est une gravure purement chimique, les radicaux jouent un rôle important dans le procédé, et il est important de comprendre comment les paramètres machine influencent la chimie du plasma. Dans cette thèse nous avons donc combiné la spectroscopie d'absorption VUV et d'émission optique UV dans le petit plasma pour étudier les mélange  $NF_3/H_2/He$  et  $NF_3/NH_3/He$  :

La spectroscopie absorption VUV a été utilisée pour identifier les espèces chimiques présentes dans la poste décharge telle que  $NF_3$ ,  $NH_3$ , et HF. La spectroscopie d'émission dans le petit plasma DC pulsé a été utilisée pour essayer de comprendre les réactions qui sont à l'origine de la formation de HF et pour obtenir des informations sur la présence de F et H dans le plasma déporté.

Nous avons commencé à étudier le mélange  $NF_3/H_2/He$  car il est plus simple que le  $NF_3/NH_3/He$ , même si nous ne pouvons pas détecter  $H_2$ . Après avoir compris le mélange  $NF_3/H_2/He$ , nous allons utiliser les résultats obtenus pour étudier le mélange  $NF_3/NH_3/He$ .

### 2.1. Mélange $NF_3/H_2/He$

La création de HF dans des chimies telles que  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{N}_2$  [Jen-Shih Chang2000] et  $\text{NF}_3/\text{H}_2$  [Hayashi2011] a déjà été observée. Nous allons nous intéresser à la création de HF et F dans la chimie  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  en fonction de la puissance et de la dilution de  $\text{H}_2$  en utilisant la spectroscopie d'absorption et d'émission.

### 2.1.1. Réaction menant à la formation de HF

Commençons par nous intéresser à l'impact de la puissance RF injectée dans la partie supérieure du réacteur Frontier sur les densités de  $\text{NF}_3$  et HF.  $\text{NF}_3$  étant un gaz « parent » injecté dans le réacteur, il est intéressant de tracer l'évolution de la quantité de  $\text{NF}_3$  dissocié quand le plasma est ON. Typiquement, la dissociation du gaz s'exprime en pourcentage, mais dans notre cas nous l'exprimerons en pression partielle de  $\text{NF}_3$  dissocié ( $P_{\text{NF}_3 \text{ dissocié}} = P_{\text{NF}_3 \text{ dans le gaz}} - P_{\text{NF}_3 \text{ dans le plasma}}$ ) car cela permet une comparaison directe avec la pression partielle de HF créé. Ce résultat est montré sur la Fig. 3.21, et le mélange utilisé a été  $\text{NF}_3$  100 sccm +  $\text{H}_2$  100 sccm + He 1900 sccm à 1 Torr.

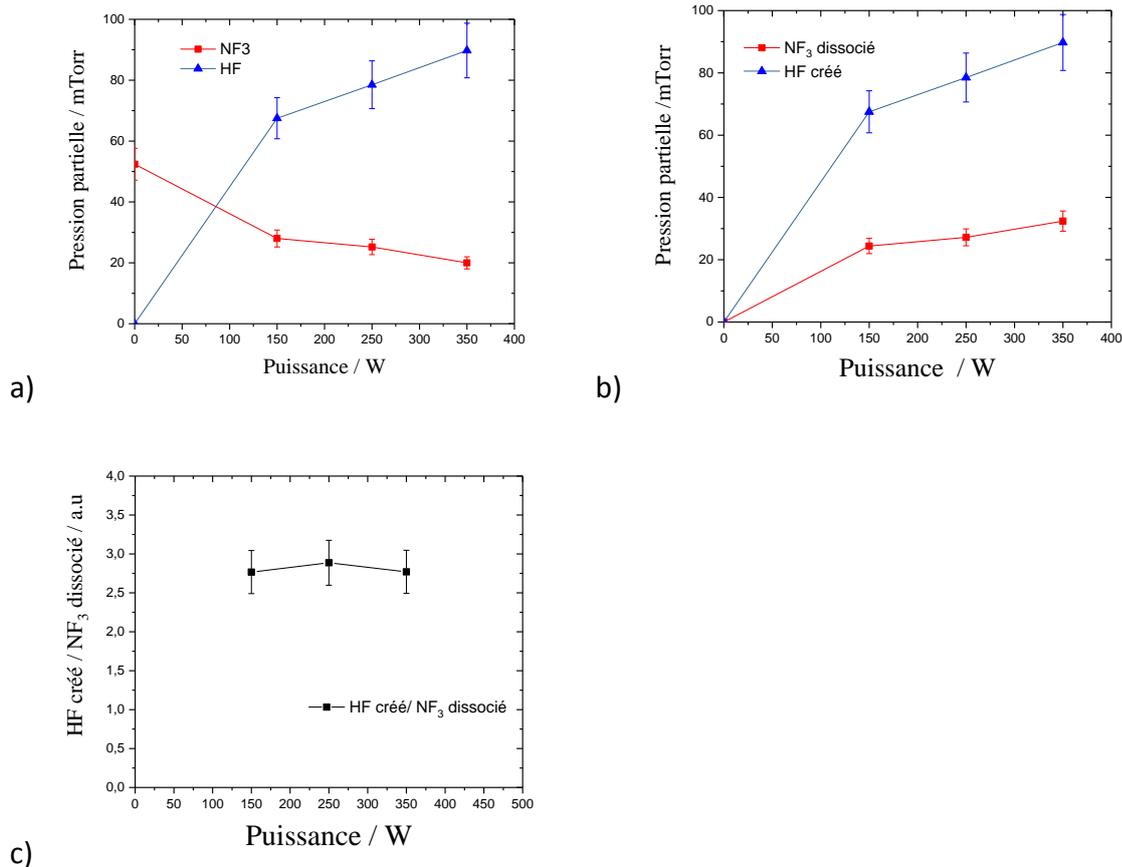
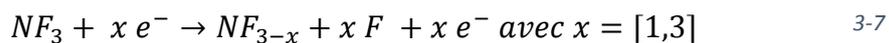


Figure 3-21 : a) Evolution de  $\text{NF}_3$  et HF en fonction de la puissance injectée b)  $\text{NF}_3$  dissocié et HF créé en fonction de la puissance injectée c) Ratio HF créé /  $\text{NF}_3$  dissocié en fonction de la puissance injectée

On peut observer sur la figure 3-21a, que la quantité de  $\text{NF}_3$  dissociée est significative (taux de dissociation d'environ 50 %) et augmente avec la puissance RF, ce qui est attendu puisque la densité électronique du plasma augmente. En même temps la densité de HF augmente également, et en proportion avec celle de  $\text{NF}_3$  dissocié. Cela est illustré sur la figure 3-21c, où l'on peut observer que le rapport  $\text{HF}_{\text{créé}} / \text{NF}_3_{\text{dissocié}}$  reste constant et proche 2.8, ce qui signifie qu'il y a environ 3 HF créé pour chaque  $\text{NF}_3$  dissocié. Cela voudrait dire que chaque  $\text{NF}_3$  dissocié produit 3 atomes de F disponibles pour former HF ce qui est surprenant. En effet, nous savons que  $\text{NF}_3$  ne réagit pas avec  $\text{H}_2$  (nous l'aurions observé dans le mélange gazeux) et de plus, il a été montré par Rabideau [Rabideau73] que la réaction entre  $\text{NF}_3$  et H était négligeable en dessous de 473 K. Par conséquent, le seul chemin de perte de  $\text{NF}_3$  est la dissociation par impact électronique qui produit du fluor [Greenberg85], [Mi-Young Song2017] :



Une fois le F produit, ce dernier va réagir très rapidement avec les molécules de H<sub>2</sub> pour former du HF :

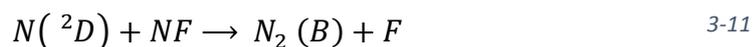


Cette réaction rapide a été largement étudiée dans les lasers HF et se produit à 300 K à un taux  $k = 2-3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Homann70] [Dodonov71], [Clyne73], [Zhitneva78], [Heidner79], [Wurzberg80].

Il est probable que cette réaction consomme tout le F disponible pour former HF quand la quantité de H<sub>2</sub> dans le mélange gazeux est significative.

Il est d'ailleurs important de noter que dans ces conditions, en utilisant le petit plasma DC nous n'avons pas pu détecter F mais par contre qu'il y avait du H atomique présent en excès dans le plasma.

Par ailleurs, nous n'avons pas non plus détecté aucun radical de type NF<sub>x</sub> ce qui signifie que ces derniers sont détruits très efficacement. Un schéma réactionnel pouvant expliquer ces observations a été proposé par Herbelin et Cohen [Herbelin73] :



Dans ce mécanisme, H réagit d'abord avec NF<sub>2</sub> pour former le radical NF dans un état métastable qui a lui-même une forte probabilité de réaction avec H. Le taux de la réaction 3-9 est élevé ( $1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) alors que celui de la réaction 3-10 est au moins 10 fois

plus lent. Mais dans tous les cas, ces réactions rapides vont détruire les radicaux  $NF_x$  produit par impact électronique sur  $NF_3$  pour produire directement HF lorsqu'il y a de l'hydrogène atomique présent dans le plasma

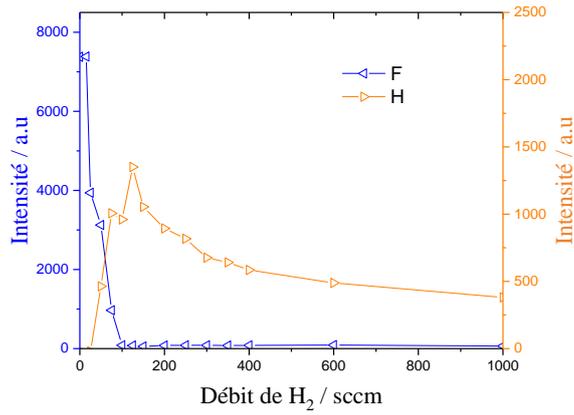
Par conséquent, la dissociation par impact électronique de  $NF_3$  est à l'origine de réactions en chaînes qui produisent toutes la molécules HF : F réagit avec  $H_2$ , et H avec  $NF_x$ . Cela explique que chaque  $NF_3$  dissocié mène à la production de 3 molécules de HF, et que nous ne détectons pas de radicaux  $NF_2$  et  $NF$  ni par absorption VUV ni par OES dans le petit plasma dc.

### *2.1.2. Dilution de $H_2$*

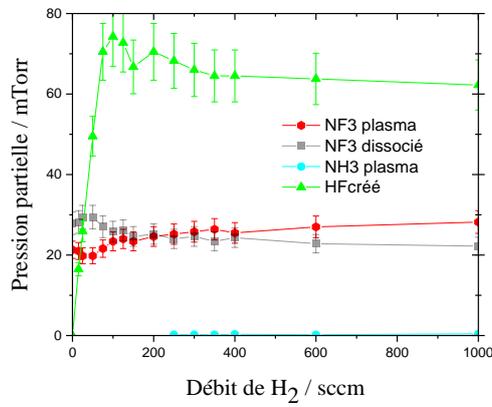
Pour confirmer le modèle réactionnel suggéré ci-dessus et mieux comprendre la chimie de ce plasma, nous avons joué sur la dilution de  $H_2$ :

- La quantité de  $NF_3$  a été fixée à 100 sccm
- La quantité de  $H_2$  a été augmentée de  $0 < X < 1000$  sccm
- l'Hélium a été diminué en relation avec la quantité de  $H_2$  injectée pour conserver un flux total constant (  $2000 - X$  ) sccm.
- La pression totale est de 1 Torr et la puissance de 250 W.

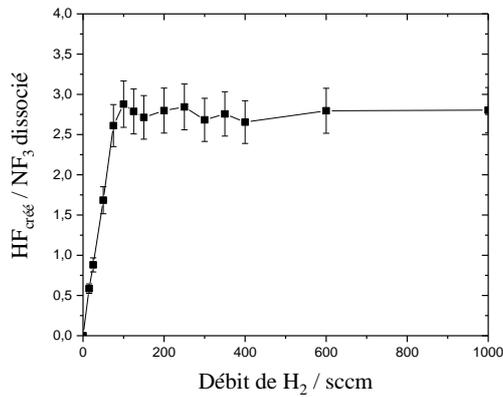
Pour chaque point un spectre d'absorption et d'émission a été enregistré.



a)



b)



c)

Figure 3-22 : Evolution de a) F et H ; b)  $NF_{3dissocié}$ ,  $NF_{3plasma}$ ,  $NH_{3plasma}$  et HF créé et c) le rapport  $F/NF_{3dissocié}$  en fonction de la quantité de  $H_2$  à flux constant dans le mélange  $NF_3/H_2/He$ .

Tout d'abord, la Fig.3-22 a), montre que la densité de F atomique chute rapidement lorsque la dilution de  $H_2$  augmente, en bon accord avec la réaction 3-8. En revanche, la densité de H

déduite de l'actinométrie a un comportement inattendu voir illogique : la densité semble baisser lorsque le débit de  $H_2$  augmente au-dessus de 200 sccm. Une explication possible serait le quenching du niveau excité de H que nous observons par des collisions avec les molécules de  $H_2$  comme cela a été observé par Dubreil et al [Dubreuil78]. Cela peut contribuer à une baisse de l'intensité mais ne suffit certainement pas à expliquer la chute du signal (qui sera encore plus importante ci-dessous quand le  $NH_3$  est utilisé). Il est probable qu'une grande partie de cette baisse soit due à des variations importantes de  $T_e$  dans le petit plasma, qui sont mal « compensées » par l'actinométrie. En effet, dans un plasma très riche en He,  $T_e$  est très élevée (il faut 25 eV pour ioniser He) mais va chuter progressivement avec le remplacement de He par  $H_2$ . Dans ce cas, nous ne pouvons faire qu'une confiance très limitée aux résultats actinométriques. Cependant, nous pouvons tout de même tirer une conclusion intéressante : en dessous de 25 à 50 sccm de  $H_2$  il n'y a pas d'hydrogène atomique détectable, ce qui signifie que tout le H produit par dissociation de  $H_2$  est consommé dans des réactions chimiques en volume ou en surface.

Dans le même temps le signal de F chute très rapidement et il n'y a plus de F détectable dans le plasma pour des dilutions supérieures à 100 sccm de  $H_2$  c'est-à-dire quand les débits de  $NF_3$  et  $H_2$  sont égaux (100 sccm). Enfin, la densité de HF (Fig. 3-22b) augmente fortement avant de saturer (ou descendre légèrement) et son signal est clairement corrélé à celui de F.

Initialement, aux faibles dilutions de  $H_2$ , la dissociation de  $NF_3$  produit d'importantes quantités de F (le taux de dissociation de  $NF_3$  est d'environ 50 %), qui consomment rapidement les molécules de  $H_2$  injectées dans le réacteur via la réaction 3-8. Dans ce régime, H est probablement produit majoritairement par cette réaction chimique (car la densité de  $H_2$  est négligeable du fait de sa consommation par F). Le H ainsi produit va à son tour être entièrement consommé par les réactions avec  $NF_2$  et  $NF$  d'où l'absence de H en OES mais la présence de F qui se trouve en excès. Lorsque la dilution de  $H_2$  augmente, la destruction de F par  $H_2$  fait chuter la densité de F jusqu'à zéro. Le taux de production de F et des  $NF_x$  par impact électronique étant quasiment constant (la dissociation de  $NF_3$  dépend peu de la dilution de  $H_2$  en Fig.3-22b), la production de HF par les différents mécanismes atteint alors un maximum. Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 3-22c, le rapport entre le nombre de molécules de HF créées dans le plasma et le nombre de molécules de  $NF_3$  dissociées est alors de 3 ce qui indique une conversion totale des  $NF_3$  dissociés en HF.

Pour les dilutions en H<sub>2</sub> supérieures à 150 sccm, les légères variations des densités de HF et de NF<sub>3</sub> sont sans doute causées par une variation du temps de résidence dans le réacteur lorsque le flux de H<sub>2</sub> devient important (même si nous travaillons à pression et débit total constant, la vitesse de pompage dépend des espèces). Cependant ces variations sont négligeables, à la limite des incertitudes de mesures et nous pouvons donc considérer qu'au-dessus de 100 sccm de H<sub>2</sub> la chimie du plasma évolue peu. Notons juste qu'une faible quantité (0,2 mTorr) de NH<sub>3</sub> est observée à partir de 250 sccm de H<sub>2</sub>. La création de NH<sub>3</sub> a déjà été observée dans un mélange NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> [Hayashi2011]

### 2.1.3. Conclusion

Grâce à ces résultats nous avons prouvé :

- Que le plasma NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He crée du HF. Les réactions responsables sont :  

$$H_2 + F \xrightarrow{k} HF + H \text{ et } NF_x + H \rightarrow NF_{x-1} + HF \text{ (} x = 1,2 \text{)}.$$
- Dans le domaine où le débit de H<sub>2</sub> est inférieur à celui de NF<sub>3</sub>, la densité de HF augmente progressivement avec le débit de H<sub>2</sub> alors que la concentration de F diminue. Les atomes de fluor et d'hydrogène sont donc présents dans la post décharge et il y a aussi des molécules de NF<sub>3</sub> et HF.
- Lorsque H<sub>2</sub>=NF<sub>3</sub>, la densité de HF arrive au maximum.
- Dans le domaine H<sub>2</sub>>NF<sub>3</sub>, la chimie du plasma n'évolue plus ou peu et la densité de HF est maximale.

Enfin, il est intéressant de comparer ces conclusions à la vitesse de gravure par exemple de SiO<sub>2</sub>. Ce résultat est montré dans le tableau ci-dessous dans le cas d'un SiO<sub>2</sub> déposé par PECVD via de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS).

H <sub>2</sub>	0	25	50	75	100	200	400	600	1000
Etch rate Teos 4K-SiO <sub>2</sub> (nm/min)	13.4	13.6	9.8	2.1	0.2	0	0	0	0

Tableau 3-1 : Etch rate en fonction de la dilution de H<sub>2</sub>

On peut observer que la vitesse de gravure diminue progressivement jusqu'à arriver à 0 pour  $H_2=NF_3$ . Cette diminution peut se corrélérer à la diminution du Fluor atomique dans le plasma. C'est donc le F et non pas le HF qui pilote la gravure de  $SiO_2$  dans ces conditions. Ce résultat est intéressant car  $SiO_2$  est rapidement gravé par le HF liquide et nous aurions pu penser qu'il en était de même dans le HF gazeux. Apparemment, cette contribution est négligeable par rapport à la gravure directe par F. Selon la littérature [Mogab71][Agostino81], la vitesse de gravure de  $SiO_2$  est proportionnelle à la concentration de fluor et à la température du substrat dans les plasma post-décharge.

Fort de ces conclusions dans une chimie simple, nous allons maintenant étudier le mélange  $NF_3/NH_3/He$  qui permet réellement d'obtenir une forte sélectivité de gravure entre  $SiO_2$  et  $Si_3N_4$ .

## 2.2. Mélange $NF_3/NH_3/He$

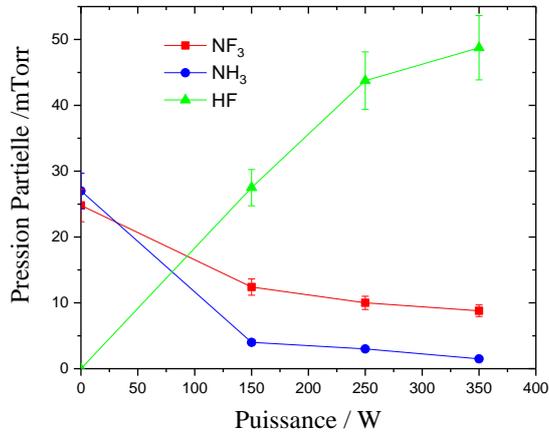
Ce mélange est celui qui est réellement utilisé pour graver le  $SiO_2$  sélectivement au  $SiN$ , en général dans un régime de basse température ( $< 100^\circ C$ ) où il se forme des sels fluorés à la surface des matériaux [Nishino93], [Posseme2016], [HoonJungOh2014]. La sélectivité de gravure vient alors de la formation préférentielle (ou plus rapide car il y a un temps d'incubation) de ces sels en présence de O dans le matériau. Le mécanisme de formation des sels demeure mal compris mais semble impliquer la présence de molécules  $NH_4F$  et  $NH_4F-HF$  dans le plasma [Ogawa2002]. Les molécules de HF, quant à elles gravent  $SiO_2$  lentement mais peuvent dans certaines conditions former des sels avec  $Si_3N_4$  [Li-Hong2014] ce qui pourrait réduire la sélectivité de gravure  $SiO_2/SiN$ . D'après ces données, il apparait important de déterminer les densités de HF et de  $NH_4F$  dans le plasma. Cependant,  $NH_4F$  n'absorbe pas dans notre gamme spectrale et nous ne pouvons avoir que des informations indirectes sur sa présence.

Dans cette partie, nous allons d'abord nous intéresser à la création de HF et F dans la chimie  $NF_3/NH_3/He$  en fonction de la puissance RF et de la dilution de  $NH_3$  en utilisant la spectroscopie d'absorption et d'émission, le but étant d'essayer de mieux comprendre le rôle de ces espèces dans la gravure et la formation de sels. Notons qu'il a malheureusement été impossible d'étudier les vraies conditions de gravure sélectives pour plusieurs raisons. La première est

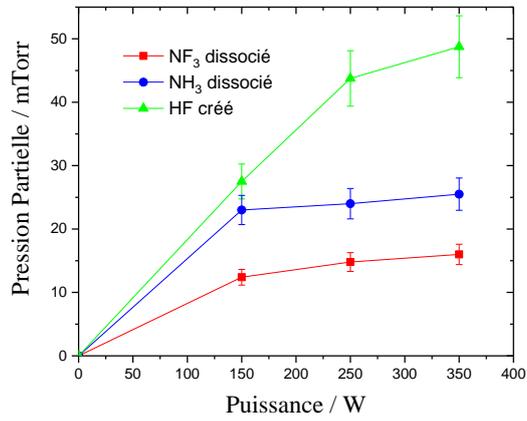
que le procédé en question n'était pas encore au point au moment où nous avons effectué ces expériences. La seconde est que le procédé optimisé travaille à 2 Torr avec des débits de  $\text{NF}_3$  et  $\text{NH}_3$  trop importants pour effectuer des mesures (l'absorption étant presque totale). Nous avons donc travaillé à plus faible pression et dilution de gaz réactifs, ce qui nous permettra de tirer des conclusions intéressantes (et extrapolables à d'autres conditions) sur ces chimies.

### *2.2.1. Impact de la Puissance RF*

Nous avons d'abord étudié l'évolution des quantités de  $\text{NF}_3$  et  $\text{NH}_3$  perdues (appelées « dissociées » ci-dessous) et de HF créé en fonction de la puissance CCP. Le mélange utilisé a été  $\text{NF}_3$  (50 sccm) +  $\text{NH}_3$  (50 sccm) + He (1950 sccm) à une pression de 1 Torr. Les résultats sont montrés sur la Figure 3-23 ci-dessous.



a)



b)

Figure 3-23 : Evolution de a)  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NH}_3$  et HF en fonction de la puissance injectée b)  $\text{NF}_3$  dissocié,  $\text{NH}_3$  dissocié et HF créé en fonction de la puissance injectée

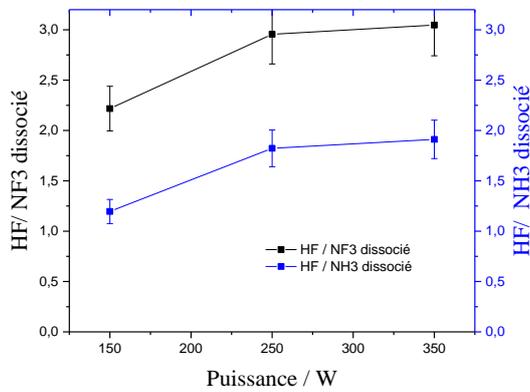


Figure 3-24 : Ratio HF créé / NF<sub>3</sub> dissocié et HF créé/NH<sub>3</sub> dissocié en fonction de la puissance injecté

On peut observer sans surprise que les quantités de NF<sub>3</sub> et de NH<sub>3</sub> qui sont dissociées/perdus augmentent avec la puissance RF, ce qui reflète simplement une hausse de la densité électronique et donc du taux de dissociation dans le plasma CCP de la chambre supérieure. Il faut cependant considérer différemment NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>, car NF<sub>3</sub> n'est détruit que par impact électronique dans nos conditions alors que NH<sub>3</sub> est aussi détruit par plusieurs réactions chimiques (discutées ci-dessous).

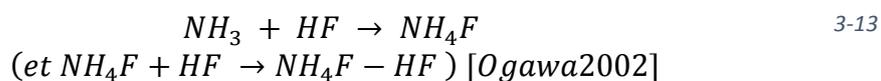
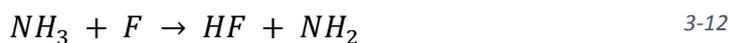
Nous observons aussi que la quantité de HF créé augmente en fonction de la puissance injectée avec une tendance à saturer à haute puissance. La Fig. 3-24 montre l'évolution des rapports HF/NF<sub>3</sub>dissocié et HF/NH<sub>3</sub>dissocié. Comme nous l'avons observé précédemment dans la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> ce rapport atteint 3 pour le nombre de HF créés par molécule de NF<sub>3</sub> dissociée, ce qui montre que tout le F présent dans le NF<sub>3</sub> finit sous forme de HF. En revanche, le nombre de HF formés par NH<sub>3</sub> perdus augmente avec la puissance mais sature à environ 2 ce qui suggère que les radicaux NH<sub>2</sub> produits par dissociation de NH<sub>3</sub> sont également dissociés (ou perdu par réaction chimique) pour former HF. Nous n'avons d'ailleurs pas détecté de radicaux NH<sub>x</sub> (ni NF<sub>x</sub>) ni par absorption ni par OES dans ces conditions.

Notons que NH<sub>3</sub> est plus dissocié que NF<sub>3</sub> alors que les liaisons NH<sub>3</sub> sont plus fortes que les liaisons NF<sub>3</sub> comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Molécule	Distance interatomique	Energie de liaisons (eV)
NF <sub>3</sub>	N-F : 1.37 Å	2.9
NH <sub>3</sub>	N-H : 1.01 Å	4.1

Tableau 3-2 : Energie de liaison de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>

Cependant, les densités de NH<sub>3</sub> et NF<sub>3</sub> sont pilotées par un ensemble de mécanismes de perte et de création de ces espèces, dont la dissociation par impact électronique fait partie mais ne prédomine pas forcément. Cette observation suggère donc qu'il y a un important mécanisme de perte de NH<sub>3</sub> autre que la dissociation par impact électronique. Parmi les mécanismes envisageables, deux réactions chimiques sont particulièrement importantes à considérer car elles forment les précurseurs à la formation des sels responsables de la gravure.



La réaction 3-12 est rapide mais a une très forte dépendance en température (inversée, c'est-à-dire que la réaction est plus rapide à basse température) puisqu'elle augmente de 1 à 4 ( $\times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) lorsque T passe de 300 K à 270 K. La réaction 3-13 est connue pour être totalement réversible car  $NH_4F$  se redécompose en  $NH_3$  et  $HF$  à haute température (100°C). Cette réaction peut donc être incomplète.

La chimie du  $NH_3$  est donc complexe, et pour essayer d'en savoir plus nous avons fait varier la dilution de  $NH_3$  à débit de  $NF_3$  fixé.

### 2.2.2. Dilution $NH_3$

#### 2.2.2.1. Résultats de la spectroscopie d'absorption VUV

Les fig. 3-25 ci-dessous montrent l'évolution des densités de  $NF_3$ ,  $NH_3$  et  $HF$  en fonction du débit de  $NH_3$ . Les conditions expérimentales choisies sont :

- Un débit de  $NF_3$  fixé à 50 sccm
- Un débit de  $NH_3$  variable de  $0 < X < 400$  sccm
- Un débit d'Helium diminué en proportion avec la quantité de  $NH_3$  pour avoir un débit total constant (2000 – X) sccm.
- La pression totale est de 1 Torr et la puissance RF de 250 W.

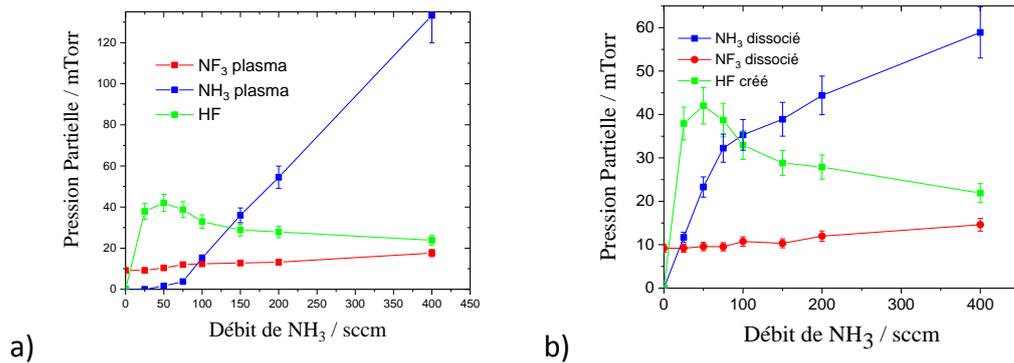
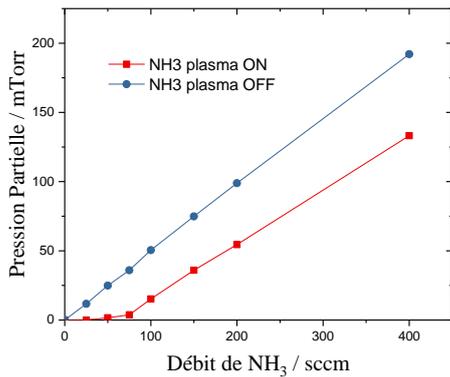


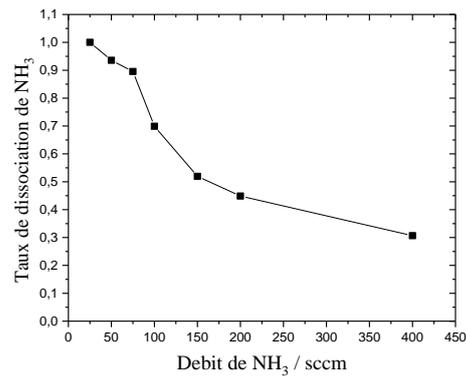
Figure 3-25 : Variation de a)  $NF_{3\text{gaz}}, NH_{3\text{gaz}}$  et  $HF_{\text{créé}}$  et b)  $NF_{3\text{dissocié}}, NF_{3\text{dissocié}}$  et  $HF_{\text{créé}}$  en fonction du débit de  $NH_3$

La fig. 3-25 montre que la quantité de HF augmente initialement très rapidement jusqu'à arriver à un maximum lorsque le débit de  $NH_3$  atteint 50 sccm, i.e. quand les débits de  $NF_3$  et  $NH_3$  sont égaux. Pour les dilutions de  $NH_3$  supérieures, la densité de HF diminue de manière significative. En parallèle, la densité de  $NF_3$  augmente faiblement quand le débit de  $NH_3$  augmente, ce qui est dû en partie à une variation de la vitesse de pompage avec la chimie (la densité de gaz  $NF_3$  sans plasma augmente aussi et la quantité de  $NF_3$  dissociée, graphique de droite, est par conséquent presque constante). Enfin, la densité de  $NH_3$  est sous le seuil de détection jusqu'à 50 sccm de débit de  $NH_3$  puis se met à augmenter rapidement.

La fig. 3-25b qui montre les quantités de  $NF_3$  et  $NH_3$  perdues (en mTorr) et la quantité de HF produit apporte des informations complémentaires. En particulier, il apparaît que la quantité de  $NH_3$  perdue augmente continuellement. Cela ne peut pas être dû à une variation de la densité électronique du plasma, qui se traduirait également par une hausse de la dissociation de  $NF_3$ , ce qui n'est pas le cas. En revanche, au-dessus de 75 sccm de  $NH_3$  il y a une forte corrélation entre la quantité de  $NH_3$  détruite et la chute de la densité de HF : lorsque le débit de  $NH_3$  passe de 75 à 400 sccm, nous détruisons environ 28 mTorr de  $NH_3$  et 20 mTorr de HF, ce qui suggère que HF puisse réagir avec  $NH_3$  pour former du  $NH_4F$  (réaction 3-13 ci-dessus). La Fig. 3-26 ci-dessous montre les variations des densités de  $NH_3$  avec et sans plasma, et le taux de « dissociation » de  $NH_3$ . Il apparaît que cette dernière chute de manière fortement non linéaire avec le débit de  $NH_3$ , mais qu'il demeure très significatif même à 400 sccm de  $NH_3$  ce qui montre que les mécanismes de destruction de  $NH_3$  sont efficaces.



a)



b)

Figure 3-26 : Evolution du NH<sub>3</sub> avec et sans plasma en fonction du débit de NH<sub>3</sub> b) Taux de dissociation de NH<sub>3</sub> en fonction du débit de NH<sub>3</sub>

L'ensemble de ces résultats est cohérent avec les réactions chimiques 3-7 et 3-12 discutées précédemment :

Le F atomique produit par la dissociation de NF<sub>3</sub> réagit avec NH<sub>3</sub> pour former du HF. Aux faibles dilutions de NH<sub>3</sub>, il y a du F en excès et tout le NH<sub>3</sub> est détruit : le taux de production de HF est limité par la disponibilité de NH<sub>3</sub> et il n'y a pas de réaction possible entre HF et NH<sub>3</sub> (puisque'il n'y a pas de NH<sub>3</sub> qui est très rapidement détruit par F). Mais, dès que le débit de NH<sub>3</sub> devient comparable à celui de NF<sub>3</sub>, nous commençons à détecter du NH<sub>3</sub> dans le plasma et la densité de HF atteint son maximum. Il est probable que la densité de F chute à zéro à ce moment (nous n'avons pas pu la mesurer ici). Pour les dilutions de NH<sub>3</sub> supérieures, il commence à y avoir une densité significative de NH<sub>3</sub> dans le plasma et il semble probable que ce dernier réagisse avec HF pour former NH<sub>4</sub>F (puis sans doute NH<sub>4</sub>F-HF qui ira cristalliser en surface). Cette réaction est fortement dépendante de la température du réacteur car elle est réversible et dans nos conditions, il est clair que la réaction est incomplète puisque'il reste du HF même en présence d'un large excédent de réactant NH<sub>3</sub>. Nous pouvons essayer d'estimer la densité de NH<sub>4</sub>F dans nos conditions. En effet, entre 0 et 50 sccm de NH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> est entièrement consommé par la réaction très rapide avec F qui est présent en excès. La densité de NH<sub>4</sub>F doit alors être proche de zéro par manque de réactant NH<sub>3</sub>. Au-dessus de 50 sccm de NH<sub>3</sub>, par contre, la situation s'inverse : il n'y a plus de F disponible et NH<sub>3</sub> va alors réagir avec HF pour former NH<sub>4</sub>F. Par conséquent, en faisant l'hypothèse qu'en l'absence de F toute la perte du NH<sub>3</sub> mène à la formation de NH<sub>4</sub>F, nous pouvons tracer la pression partielle de NH<sub>4</sub>F dans le réacteur à partir de la pression de NH<sub>3</sub> perdue dans la réaction. Ce résultat est montré sur la

Fig. 3-27 ci-dessous, et permet d'estimer les rapports relatifs des densités de HF et NH<sub>4</sub>F en fonction de la chimie du plasma, ce qui est une information très intéressante. Notons que la densité estimée de NH<sub>4</sub>F doit être considérée comme une valeur supérieure, puisque nous faisons l'hypothèse que NH<sub>3</sub> ne réagit qu'avec HF (alors qu'il est possible qu'à haute pression de NH<sub>3</sub> la chimie du plasma mène à la formation d'espèces comme H<sub>2</sub> susceptibles de réagir avec NH<sub>3</sub>).

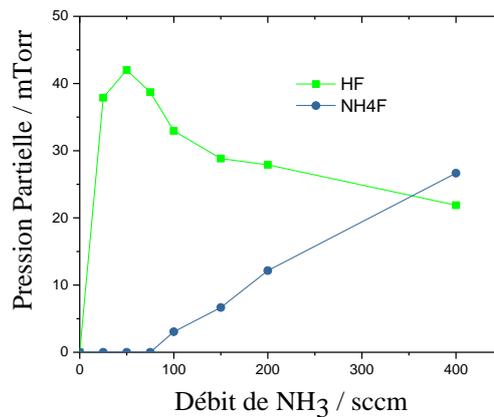
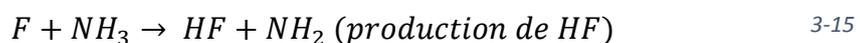
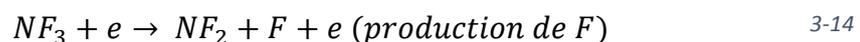
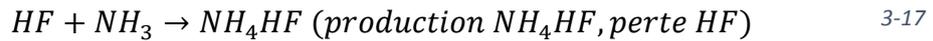
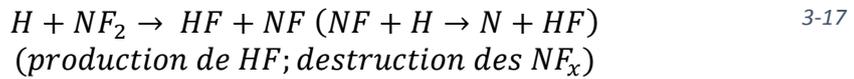
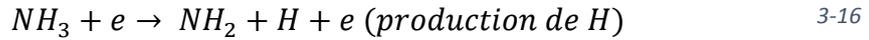


Figure 3-27 : Variation de NH<sub>4</sub>F et HF en fonction du débit de NH<sub>3</sub>

Cette conclusion est importante car dans un régime de gravure avec formation de sels, HF peut participer à la formation de sels sur SiN (mais pas sur SiO<sub>2</sub> qu'il grave faiblement) et le rapport HF / NH<sub>4</sub>F joue donc sans doute un rôle très important sur les mécanismes complexes de sélectivité mis en jeu dans ces procédés. Notons d'ailleurs que le procédé final utilisé au LTM (à 2 Torr) utilise un rapport NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> de 40/400 et favorise donc la présence de NH<sub>4</sub>F et la formation de sels.

En conclusion, cette chimie de plasma, bien que très complexe, peut se résumer à un jeu de réactions restreint :





Ces 4 réactions suffisent à expliquer nos observations.

Une seconde série d'expériences a été effectuée à plus forte dilution de  $\text{NF}_3$  (25 sccm), conditions dans lesquelles nous avons aussi pu mesurer F et H par actinométrie.

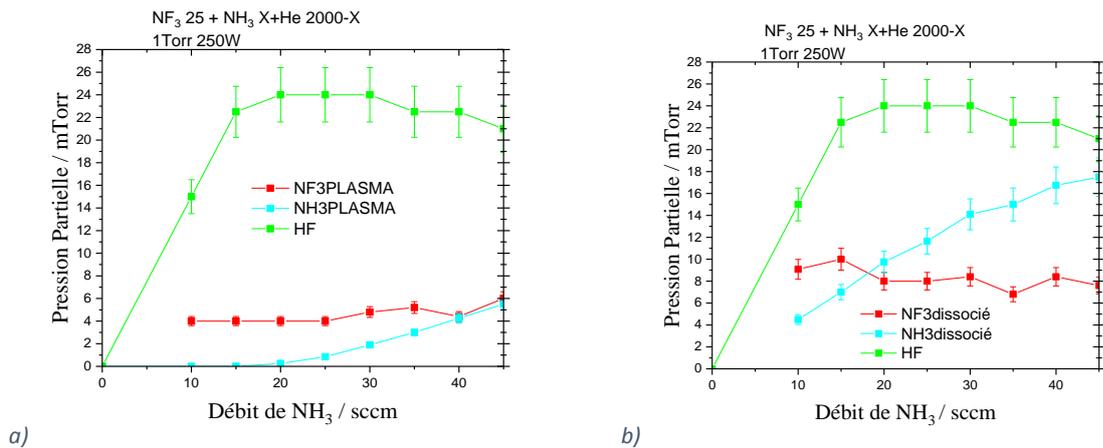


Figure 3-28 : Evolution de a)  $\text{NF}_{3\text{plasma}}$ ,  $\text{NH}_{3\text{plasma}}$ ,  $\text{HF}_{\text{créé}}$  b)  $\text{NF}_{3\text{dissocié}}$ ,  $\text{NF}_{3\text{dissocié}}$ ,  $\text{NH}_{3\text{dissocié}}$  et  $\text{HF}_{\text{créé}}$  en fonction du débit de  $\text{NH}_3$ .

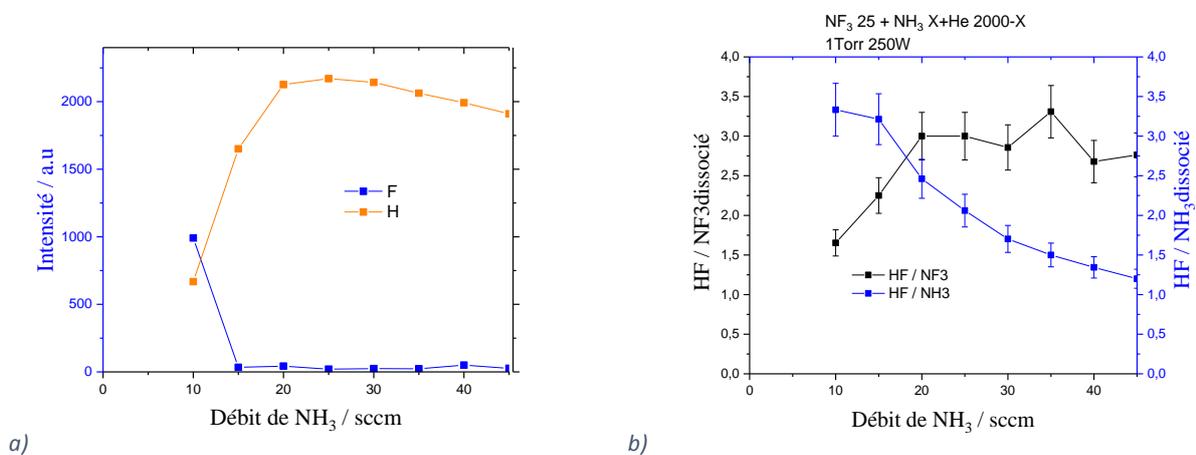


Figure 3-29 : Evolution de F et H en dépendant du débit de  $\text{NH}_3$  b) Evolution du rapport  $\text{HF}/\text{NF}_3$  et  $\text{HF}/\text{NH}_3$  en fonction du débit de  $\text{NH}_3$ .

**Entre 0 et 25 sccm** de  $\text{NH}_3$ , la densité de F chute brutalement à zéro alors que celle de H monte. La densité de  $\text{NF}_3$  est constante car  $\text{NF}_3$  n'est produit que par injection de gaz et perdu via la réaction 3-7. Nous ne comprenons cependant pas pourquoi la densité de F chute aussi vite sous le seuil de détection. Il est fort possible que notre approche pour mesurer F et qui consiste à estimer la contribution de F « parasite » créé par notre petit plasma à partir de la pression partielle de  $\text{NF}_3$  trouve ici ses limites, soit du fait de la présence d'autres molécules pouvant produire F par dissociation dans le petit plasma, soit du fait que le taux d'excitation des espèces par impact électronique est différent avec et sans plasma downstream (changement important de la chimie et donc de  $T_e$ ,  $n_e$ ).

Le F produit en excès par cette réaction réagit avec  $\text{NH}_3$  pour former HF : la densité de HF monte et celle de  $\text{NH}_3$  reste à zéro. En parallèle le H réagit avec  $\text{NF}_2$  et  $\text{NF}$  (réaction 3-9 et 3-10) également pour former HF. Dans cette gamme de dilution, le nombre de HF créés par molécules de  $\text{NF}_3$  dissociée augmente rapidement pour converger vers 3 : la formation de HF est initialement limitée par la réaction 3-15 (qui consomme tout le  $\text{NH}_3$ ).

#### **Au-dessus de 25 sccm de $\text{NH}_3$**

La conversion de  $\text{NF}_3$  en HF est totale i.e. chaque  $\text{NF}_3$  perdu forme 3 HF (ainsi que la destruction par H de  $\text{NF}_2$  et  $\text{NF}$ ). La densité de HF atteint alors son maximum, et la densité de  $\text{NH}_3$  devient significative, ce qui se traduit par une nouvelle réaction chimique entre  $\text{NH}_3$  et HF qui forme  $\text{NH}_4\text{F}$ . A partir de cette dilution, la densité de HF va chuter et celle de  $\text{NH}_4\text{F}$  augmenter. Ce résultat confirme donc bien les conclusions tirées précédemment.

#### *2.2.3. Conclusion*

Les chimies  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  et  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$  que nous avons étudiées sont complexes, de même que le système de plasma que nous étudions. Cependant, les phénomènes physicochimiques qui prennent place dans le plasma CCP ne se traduisent pas par une variété abondante d'espèces dans la partie downstream du réacteur qui est séparé du plasma par une showerhead dans les trous de laquelle de nombreuses espèces doivent se recombinaison. A l'entrée du réacteur

downstream (région sondée), les seules nouvelles (i.e. autre que les gaz parents) espèces que nous avons pu détecter sont H et F pour les atomes ainsi que HF. Il s'agit d'une information importante car H et F gravent SiN et SiO<sub>2</sub> alors que HF grave faiblement SiO<sub>2</sub> mais peut mener à la formation de sels sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Par ailleurs, dans le mélange NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He, nous avons observé qu'une réaction chimique détruisait HF et NH<sub>3</sub>. Nous avons attribué cette réaction à HF+NH<sub>3</sub> → NH<sub>4</sub>F et ainsi pu estimer la densité de NH<sub>4</sub>F dans le plasma. Cette espèce étant le précurseur responsable de la formation des sels en surface et donc de la gravure de SiO<sub>2</sub>, il s'agit d'une information importante, même si les densités rapportées doivent être considérées avec prudence.

Nous n'avons malheureusement pas pu directement corréler ces résultats avec l'analyse surfacique de la formation des sels pour plusieurs raisons. Tout d'abord, dans le réacteur Frontier la procédure de dechuck associée au pompage se traduit par une sublimation des sels formés : il est quasiment impossible d'analyser ces sels instables par XPS. Par ailleurs le procédé de gravure sélectif SiO<sub>2</sub>/SiN en chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> est encore en cours d'étude au LTM à l'heure actuelle, en s'appuyant sur l'ellipsométrie in-situ pour mesurer l'épaisseur des sels en fonction des conditions plasma. Ces études s'effectuent dans le cadre d'une autre thèse et les données expérimentales que nous avons obtenues ici seront très utiles à l'interprétation de leurs résultats et à la compréhension globale du mécanisme de gravure. En effet, le développement de l'ellipsométrie pour mesurer les sels est un travail à part entière et cette technique n'était pas encore disponible au moment de nos mesures spectroscopiques.

Notons enfin que nous avons effectué de nombreuses expériences pour essayer de détecter des produits de gravure du substrat. Nous n'avons eu aucun succès que la gravure soit directe (par F dans un mélange NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> pauvre en H<sub>2</sub>) ou via la formation de sels. Que ce soit par absorption VUV ou OES dans le petit plasma DC, nous n'avons jamais détecté de traces de SiF<sub>x</sub>, ni SiH<sub>x</sub> ni SiOF<sub>x</sub> pas plus que de OH ni d'autres produits volatils pouvant résulter de la gravure de SiN ou SiO<sub>2</sub>. Cela est majoritairement dû au fait que nous sondons le plasma downstream dans sa partie supérieure qui est la plus éloignée du substrat. Les produits de gravure de ce dernier, pour être détectés (plutôt que pompés hors du réacteur) doivent se déplacer par diffusion jusqu'à la zone analysée. Mais à des pressions de 1 Torr ou plus la diffusion est lente, générant un fort gradient de densité dans le réacteur qui fait que nous ne détectons plus rien à 20 cm au-dessus du substrat. En outre, il y a des phénomènes de convection dans le réacteur

qui poussent le gaz du haut du réacteur vers la pompe. En dépit de nombreux essais, nous n'avons donc pas pu analyser directement les produits de gravure, ce qui est clairement un frein à la compréhension de ce système complexe. Des études par spectrométrie de masse en bas du réacteur devraient dans le futur permettre d'apporter une solution à ce problème.

En revanche, l'absorption s'est révélée intéressante comme système de détection de fin d'attaque (de même que le petit plasma dc) en l'utilisant comme technique de suivi en temps réel d'une espèce donnée.

### 2.3. Mesure résolues en temps des densités de $\text{NF}_3$ et HF

Grâce à la caméra CCD et au programme que nous avons développé, nous pouvons suivre en temps réel avec une résolution de 0.1 s les variations de la densité des espèces détectées pendant un procédé. En effet, l'absorption est largement assez forte pour être mesurée en moins de 100 ms et il est donc relativement simple de faire l'acquisition et de traiter en temps réel les données pour suivre l'évolution temporelle de la densité des espèces avec 10 points par seconde. Le background peut être mesuré avant l'expérience (il est stable) et le spectre de la lampe est mesuré avant que les gaz réactifs ne soient injectés dans le réacteur. Ensuite les spectres sont mesurés toutes les 0.1s et déconvolués en temps réel.

Cela peut fournir des informations supplémentaires sur les mécanismes de perte et de production des radicaux, mais cela peut aussi offrir la possibilité de disposer d'un outil de diagnostic de fin d'attaque de la gravure, qui reste un véritable challenge dans les procédés utilisant des plasmas downstream.

La figure 3-30 ci-dessous présente un suivi des espèces HF et  $\text{NF}_3$  dans un mélange  $\text{NF}_3$  100 sccm +  $\text{H}_2$  100 sccm + He 1900 sccm, pour une puissance de 350W et une pression d'environ 1 Torr (la vanne a été fixée pendant tout le procédé).

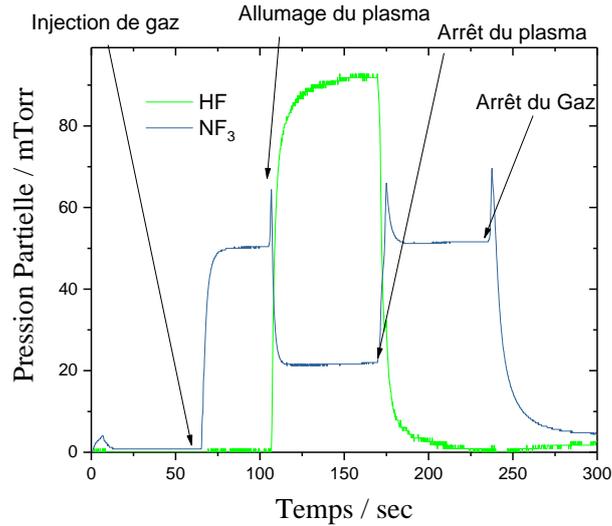
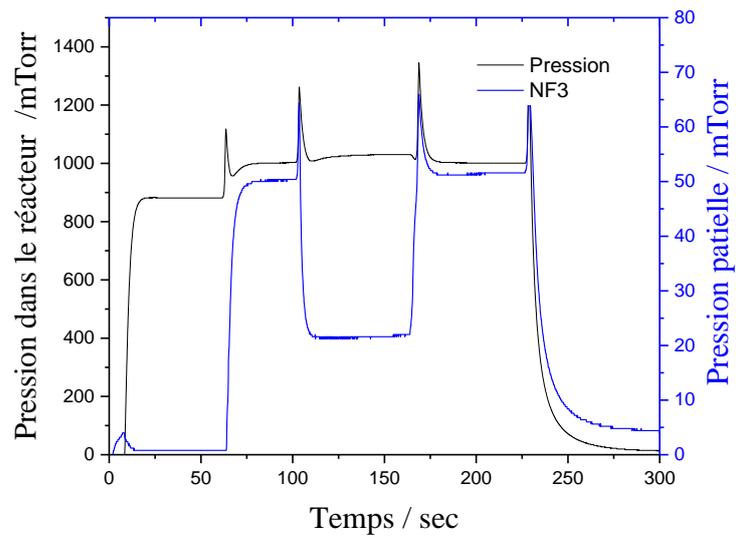


Figure 3-30: Suivit de NF<sub>3</sub> et HF dans un mélange de 100 sccm NF<sub>3</sub> + 100 sccm H<sub>2</sub> + 1900 sccm He en fonction du temps de procédé.

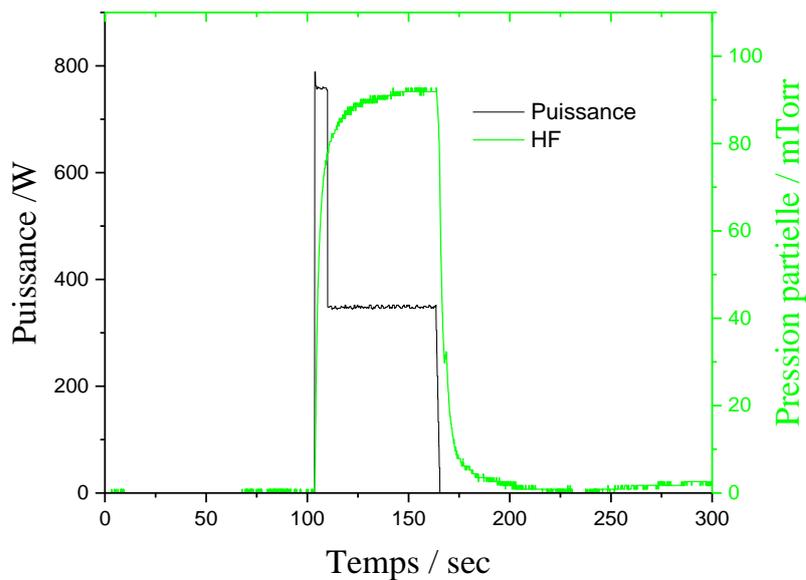
Les étapes de l'expérience sont les suivantes :

- 60 secondes d'hélium
- 40 secondes d'injection du mélange gazeux
- 60 secondes de plasma stable
- 60 secondes du mélange gazeux après l'arrêt du plasma
- Arrêt du gaz

Pour mieux comprendre l'évolution de HF et NF<sub>3</sub>, nous avons corrélé le NF<sub>3</sub> à la pression dans le réacteur et le HF à la puissance injectée au plasma (données fournies par le software du réacteur).



a)



b)

Figure 3-31 : a) Suivit de  $NF_3$  et de la pression dans le réacteur en fonction du temps et b) suivit de HF et la puissance en fonction du temps.

Le procédé commence par l'injection d'He et la pression monte. L'injection de  $NF_3/H_2$  commence à 70 s ce qui fait encore monter la pression jusqu'à sa valeur de régulation de 1 Torr. Une fois la pression stabilisée, le plasma démarre à 100 s puis reste allumé jusqu'à 170 s. Il y a un overshoot de puissance durant plusieurs secondes (due à la boîte d'accord). La RF est ensuite coupée mais pas l'injection des gaz qui n'est coupé qu'à 240 secondes. Bien entendu, lorsque le plasma est ON, nous observons une chute de la densité de  $NF_3$  qui est

dissocié et l'apparition de HF formé par réaction de F et H<sub>2</sub>. Il y a cependant plusieurs pics marqués de pression et de densité de NH<sub>3</sub> lors des transitions entre les différentes étapes. Nous allons donc zoomer sur ces moments précis.

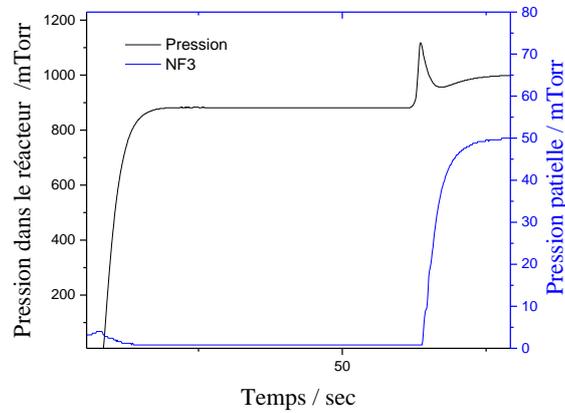


Figure 3-32 : Variation de NF<sub>3</sub> et de la pression dans le réacteur pendant l'injection de gaz en fonction du temps.

La variation de la densité de NF<sub>3</sub> pendant l'injection de gaz apporte peu d'informations, si ce n'est que le temps de résidence du gaz dans notre système est de l'ordre de 3 secondes. Lors de l'injection du gaz, on peut observer la pression partielle de NF<sub>3</sub> augmenter et se stabiliser après 10 secondes. Ce délai a été utilisé pour optimiser les procédés qui sont longs du fait des grands temps de résidences du gaz.

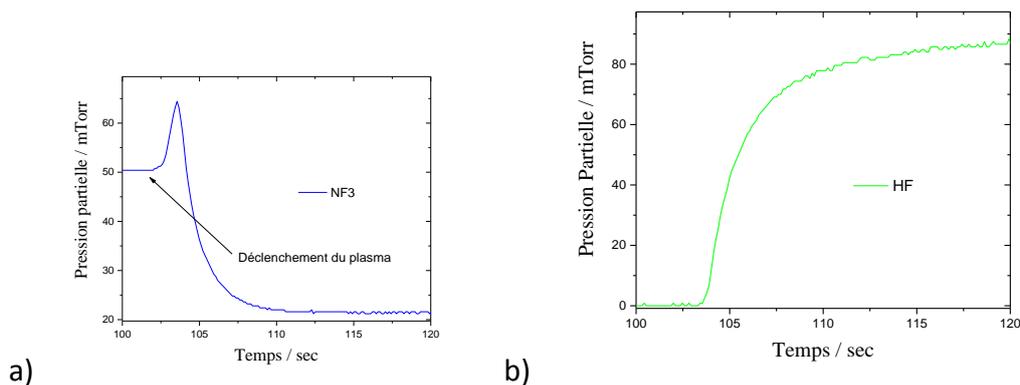


Figure 3-33 : Evolution a) du NF<sub>3</sub> et b) du HF, lors de l'allumage du plasma en fonction du temps.

En revanche, les variations des densités de NF<sub>3</sub> et HF à l'allumage du plasma sont plus intéressantes. Sur cette figure 3-33, la puissance RF dans la chambre supérieure est injectée à t=101 s, ce qui signifie que le gaz NF<sub>3</sub> commence à être dissocié par impact électronique à ce moment précis. Cependant, et curieusement, nous observons alors une hausse de la densité

de  $\text{NF}_3$  dans la chambre du bas. En fait, la dissociation de  $\text{NF}_3$  et  $\text{H}_2$  s'accompagne de l'augmentation du nombre de particules et du chauffage du gaz dans le plasma ce qui fait initialement augmenter la pression dans la région du plasma. La hausse de la température doit d'ailleurs compenser en partie la dissociation de  $\text{NF}_3$  en ce qui concerne la pression partielle de ce dernier. Le gradient de pression de part et d'autre de l'électrode showerhead pousse alors le gaz vers la chambre downstream (y compris tout le gaz qui était en transit dans les trous de l'électrode showerhead avant amorçage du plasma) ce qui provoque la hausse initiale de la densité de  $\text{NF}_3$ . Ensuite le système s'équilibre, la pression retourne à sa valeur de régulation et la densité de  $\text{NF}_3$  mesurée chute comme celle dans le plasma (ou la dissociation par impact électronique prend place) mais avec un délai de plus d'une seconde due au temps de transport entre le plasma et la chambre downstream. Notons d'ailleurs que la densité de HF ne commence à augmenter qu'à partir de 2 s après l'allumage du plasma, ce qui représente son temps de transit à travers la shower head i.e. entre sa zone de formation (le plasma) et sa zone de détection (le haut de la chambre downstream).

Les temps caractéristiques de montée de la densité de HF et de chute de la densité de  $\text{NF}_3$  sont quasiment identiques (de l'ordre de 1.2 s) ce qui suggère bien que HF est rapidement formé par la dissociation de  $\text{NF}_3$  (qui produit F qui réagit avec  $\text{H}_2$ ).

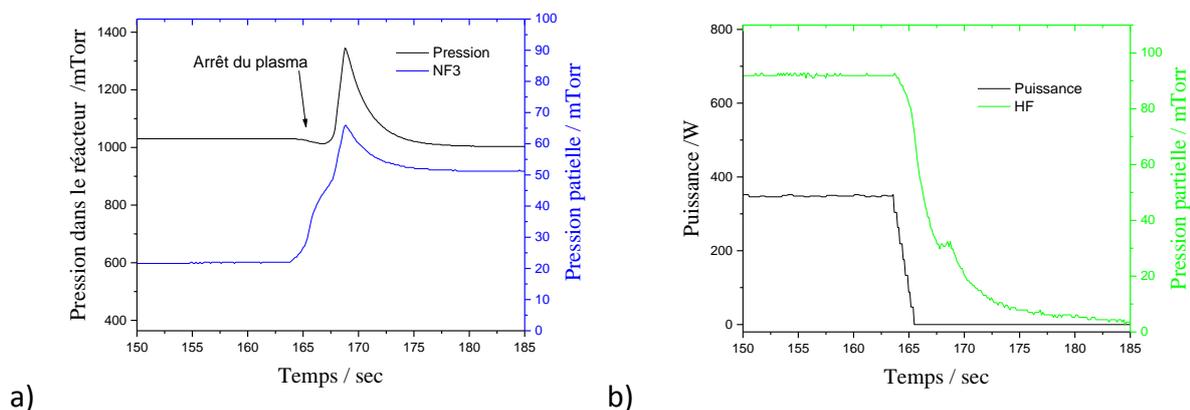


Figure 3-34 : Evolution de a) la pression totale dans le réacteur et du  $\text{NF}_3$  lors de l'arrêt du plasma, b) la puissance injectée et du HF lors de l'arrêt du plasma, en fonction du temps.

Lors de l'arrêt du plasma CCP, la pression marque une légère diminution avant d'augmenter rapidement au-dessus de 1 torr puis de redescendre. Durant cette période la densité de  $\text{NF}_3$  augmente de manière continue mais non linéaire. Cela reflète les nombreux mécanismes complexes qui prennent place à ce moment. En effet, quand la RF est éteinte dans la chambre

du haut, le gaz refroidi rapidement et les atomes/molécules se recombinent entre elles et sur les électrodes : il y a une chute de pression significative, qui est sans doute reflétée de manière très atténuée par la petite baisse de pression dans la chambre du bas, de l'autre côté de la showerhead. L'atténuation vient du fait que la chute de pression dans le réacteur du haut doit temporairement « aspirer » le gaz de la chambre du bas, générant un mouvement convectif dans cette dernière (le gaz au lieu d'aller vers la pompe remonte vers le haut du réacteur). Ce transport convectif du gaz est l'explication la plus plausible de la forte hausse de la pression observée (alors que la pression dans la chambre du haut doit chuter assez fortement après l'extinction du plasma). Les variations de la densité de  $\text{NF}_3$  sont donc complexes à ce moment car liées à la fois à la production de  $\text{NF}_3$  dans la chambre du haut (recombinaisons, injection de gaz) mais aussi au mouvement du gaz dans le réacteur.

Notons enfin que de la même manière, lorsque l'injection de  $\text{NF}_3$  est coupée dans la chambre du haut ( $t = 240$  s Fig.3.31) nous observons initialement une hausse de la pression et de la densité de  $\text{NF}_3$  dans la chambre du bas, sans doute car la dépression initiale causée par l'arrêt de l'injection aspire le  $\text{NF}_3$  du bas vers le haut du réacteur. Bien entendu, une fois ce transitoire rapide effectué la pression et la densité de  $\text{NF}_3$  diminuent de manière exponentielle avec un temps de résidence de 3 s environ.

### **Détection de fin d'attaque**

Enfin, pour illustrer la possibilité d'utiliser l'absorption VUV comme diagnostic de fin d'attaque, nous avons pris un cas simple : la gravure du Si avec « arrêt » sur  $\text{SiO}_2$  dans un plasma de  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  riche en F.

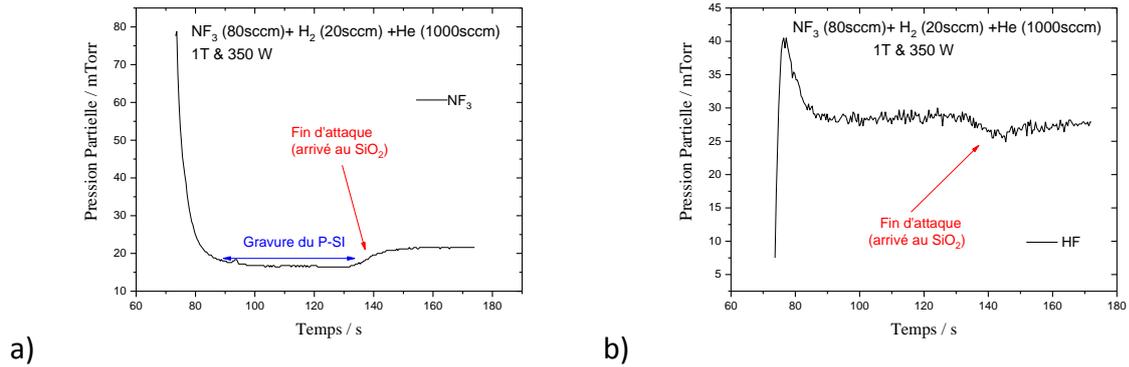


Figure 3-35 : Densités de  $NF_3$  et  $HF$  en fonction du temps du procédé.

Cet exemple illustre que les densités de  $NF_3$  et de  $HF$  sont sensibles à la fin d'attaque du substrat. Nous ne pouvons que spéculer sur la raison physique des variations de densités de  $NF_3$  et de  $HF$  à la fin d'attaque du silicium, car trop de mécanismes peuvent prendre place. Mais dans tous les cas, la hausse de la densité de F atomique ( $SiO_2$  se grave plus lentement que Si) dans le réacteur quand  $SiO_2$  est atteint se traduit par une hausse de la densité de  $NF_3$ . La chute de la densité de  $HF$  pourrait quand à elle être due à sa légère consommation (gravure lente de  $SiO_2$ ). Quoi qu'il en soit, d'un point de vue contrôle du procédé, cette mesure est un résultat encourageant qui montre que l'absorption peut être utilisée comme technique de diagnostic de fin d'attaque, même si le dispositif expérimental demeure complexe pour une application industrielle.

Ce type d'étude se poursuit aujourd'hui au LTM.

### 3. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons exploité les diagnostics du plasma pour explorer les chimies complexes qui seront utilisées dans le paragraphe suivant pour graver  $\text{SiO}_2$  sélectivement au  $\text{SiN}$ . Nous avons apporté de nouvelles informations sur ces plasmas déportés mal connus (car peu étudiés), et identifié les réactions chimiques essentielles qui mènent à la formation des espèces  $\text{F}$ ,  $\text{HF}$  et  $\text{NH}_4\text{F}$  responsables de la gravure sélective de  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  (avec ou sans formation de sels). Ces chimies produisent d'importantes quantités de  $\text{HF}$  gazeux, mais lorsque les flux de  $\text{NH}_3$  sont importants,  $\text{HF}$  réagit avec  $\text{NH}_3$  pour former  $\text{NH}_4\text{F}$ . De fait, les procédés ultra-sélectifs développés au LTM utilisent une très forte dilution de  $\text{NH}_3$ , menant ainsi à la production d'importantes quantités de  $\text{NH}_4\text{F}$  qui va former des sels avec le substrat. Il sera très intéressant dans le futur de corrélérer les densités de  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  avec l'épaisseur de sels formés, ainsi qu'avec le temps d'incubation nécessaire à la formation des sels (et qui peut durer plusieurs dizaines de secondes). Le petit plasma DC pulsé permet une estimation des variations de la densité de  $\text{F}$ , ce qui est important pour les régimes de gravure sans sels, dans lesquels  $\text{F}$  est responsable de la gravure. Cela est intéressant pour les procédés ALE de  $\text{SiO}_2$ [ChenLi2016].

Nous n'avons jamais détecté aucun produit de gravure à base de  $\text{Si}$  pendant ces expériences, même dans des plasmas de  $\text{NF}_3$  purs qui gravent  $\text{Si}$  à grande vitesse. Cela a été attribué au fait que nous sondons la partie haute du réacteur à plus de 20 cm du substrat et que les produits de gravure n'atteignent sans doute pas cette région du fait de la diffusion très lente à haute pression. Des études par spectrométrie de masse en bas du réacteur devraient dans le futur permettre d'apporter une solution à ce problème.

Nous avons enfin validé le potentiel des diagnostics d'absorption VUV et d'émission résolus en temps pour optimiser les temps des différentes étapes des procédés, et comme technique de diagnostic de fin d'attaque de la gravure.

#### 4. Bibliographie du chapitre 3

##### **[Agostino81]**

R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. DeBenetictis, and G. Ferraro, *J. Appl. Phys.* 52, 1259 (1981)

##### **[ChenLi2016]**

Chen Li et al, "Fluorocarbon based atomic Layer Etching of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Etching Selectivity of SiO<sub>2</sub> over Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> " 2016.

##### **[Clyne73]**

Clyne, M. A. A., D. J. McKenney and R. F. Walker, 1973, *Can. J. Chem.*, 51, 3596.

##### **[Dubreuil78]**

B. Dubreuil, A. Catherinot. Etude d'une décharge luminescente d'hydrogène par perturbation laser : relaxations atomique et moléculaire, équilibre de dissociation. *Journal de Physique*, 1978, 39 (10), pp.1071-1084.

##### **[Dodonov71]**

Dodonov, A. F., G. K. Lavrovskaya, I. I. Morozov and V. L. Tal'rose, 1971, *Dokl. Adak. Nauk USSR*, 1971, Vol. 198, 622: *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Trans.)*, 198, 440-442.

##### **[Fridman]**

Alexander Fridman « Plasma Chemistry » Cambridge university 2008 ISBN-13 978-0-511-39857-5.

##### **[Greenberg85]**

Greenberg, K.E., & Verdeyen, J.T. (1985) Kinetic processes of NF<sub>3</sub> etchant gas discharges. *Journal of Applied Physics*, 57(5), 1596-1601.

##### **[Haass2006]**

Moritz Haass, thèse "Développement de procédés de gravure à base de plasmas réactifs pulses". 2006

##### **[Hayashi2011]**

Toshio Hayashi, enji Ishikawa, Makoto Sekine, Masaru H Ori, Akihiro Kono, and Koukou Suu. Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 016201.

**[Heidner79]**

Heidner, R. F., J. F. Bott, C. E. Gardner and J. E. Melzer, 1979, J. Chem. Phys., 70, 4509.

**[HoonJungOh2104]**

Hoon Jung Oh, Joo Hee Lee, Min Seon Lee, Woo Gon Shin, Sung Yong Kang, Gyu Dong Kim, and Dae Hong Ko (2014).  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  Dry Cleaning Mechanism Inspired by Chemical and Physical surface Modification of Si,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The electrochemical Society.

**[Homann70]**

Homann, K. H., W. C. Solomon, J. Warnatz, H. Gg. Wagner, and C. Zetzsch, Ber. Bunsenges. physik. Chem 74. 585 (1970).

**[Jen-Shih Chang2000]**

Jen-Shih Chang, Konstantin G. Kostov, Kuniko Urashima, Toshiaki Yamamoto, Yasuji Okayasu, Tadao Kato, Takashi Iwaizumi, and Kazunari Yoshimura. IEEE Transactions on industry application, vol.36, No.5, september/october 2000.

**[Li-Hong 2014]**

Li-Hong Liu et al, Applied Physics Letters 105, 261603 (2014).

**[Mi-Young Song2017]**

Mi-Young Song, Jung-Sik Yoon, Hyuck Cho, Grzegorz P. Karwasz, Viatcheslav Kokoouline, Yoshiharu Nakamura, James R. Hamilton, and Jonathan Tennyson. Cross section for electron collisions with  $\text{NF}_3$ . Journal of Physical and Chemical Reference Data 46, 043104 (2017).

**[Mogab78]**

C.J.Mogab, A.C.Adams, and D.L.Flamm, J.Appl.Phys.4,3796 (1978)

**[Nishino93]**

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

**[Ogawa2002]**

Hiroki Ogawa et al 2002 *Jpn. J.Appl.Phy.*41 5349

**[Posseme2016]**

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

**[Rabideau73]**

S.W. Rabideau. « A kinetic Study of the Reaction between Nitrogen Trifluoride and Hydrogen Atoms ». *Journal of magnetic resonance* 11, 163-171 (1973).

**[V.Renaud]**

Thèse en cours dans le LTM.

**[Wurzberg80]**

Wurzberg, E. and P. L. Houston, 1980, *J. Chem. Phys.*, 72, 4811.

**[Zhitneva78]**

Zhitneva, G. P. and S. Y. Pshezhetskii, 1978, *Kinetika i Kataliz*, 19, 296.

## 4. Chapitre 4 : Etude de la modification du SiN en plasma d'oxygène

1	Caractérisation des plasmas d'oxygène utilisés pour la modification du SiN .....	151
1.1	Nature des ions .....	152
1.2	Mesures du flux d'ions .....	152
2	Analyse morphologique du SiN implanté par TEM et STEM .....	155
3	Mesure de la nature chimique de la couche modifiée .....	159
4	Cinétique de croissance/ pulvérisation de la couche SiON : mesures ellipsométriques.....	164
5	Impact des paramètres plasma sur la profondeur de SiN oxydé .....	172
6	Comparaisons des résultats en épaisseur de pARXPS, Ellipsomètre et STEM .....	180
7	Gravure de la couche modifiée dans du HF liquide .....	181
8	Gravure de la couche implantée dans les plasmas downstream .....	184
9	Gravure implantation ICP/ retrait downstream .....	190
10	Conclusion .....	192
11	Bibliographie du chapitre.....	193

Au LTM, l'étude de la modification du SiN par implantation d'ion He<sup>+</sup> et H<sub>x</sub><sup>+</sup> dans des plasmas CCP et ICP d'He et de H<sub>2</sub> a été effectué dans le cadre de plusieurs thèses [J.Dubois, F. Chambettaz, V. Martirosyan]. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude de la modification du SiN par des plasmas d'O<sub>2</sub> en fonction des paramètres opératoires du plasma. Nous avons pour cela utilisé un plasma downstream (à haute pression, sans ion), un plasma ICP et un plasma CCP afin d'explorer une vaste gamme d'énergie de bombardement ionique.

Pour faire cette étude nous avons utilisé différentes techniques de mesure et de caractérisation : sonde de flux ionique pour caractériser le plasma, éllipsométrie, pARXPS, TEM et FIB&STEM pour analyser son impact sur le SiN. Plus précisément, le FIB&STEM et le TEM ont été utilisés pour observer la profondeur de SiN modifiée par l'implantation et mesurer d'éventuels gonflement ou gravure du SiN. L'accès au TEM étant limité (et long), nous avons en parallèle développé un modèle éllipsométrique grâce auquel nous avons pu mesurer facilement l'épaisseur de SiN modifiée par les implants O<sub>2</sub>. Puis nous avons utilisé le pARXPS pour faire une étude plus précise des modifications chimiques subies par le SiN en analysant les liaisons chimiques du matériau modifié en fonction de la profondeur.

## 1. Caractérisation des plasmas d'oxygène utilisés pour la modification du SiN

Les plasmas d'oxygène sont utilisés entre autres applications comme plasmas de nettoyage pour des contaminants organiques ou plus généralement pour graver des matériaux organiques riches en carbone. Ils ont été utilisés pour le décapage de résines photosensibles, ce qui a été une des premières applications de gravure plasma pour la fabrication de composants pour la microélectronique. [Irvin 68] [Bersin 70]

Le plasma d'oxygène créé dans un réacteur ICP est contrôlé principalement par les paramètres suivants :

- Débit de gaz entrant
- Pression de travail
- Puissance source
- Puissance bias (de polarisation)

Le dioxygène est un gaz qui forme facilement des oxydes à la surface d'autres matériaux grâce à des énergies de formation élevées. Dans un plasma cette oxydation est plus rapide et plus profonde du fait de la présence d'atomes d'oxygène. Cependant, dans notre cas, ce sont les ions  $O^+/O_2^+$  qui vont jouer le rôle principal car eux seuls ont assez d'énergie pour oxyder le matériau en profondeur. Le diagnostic réalisé dans cette partie consiste à mesurer le flux ionique au niveau des parois radiales du réacteur en fonction des conditions opératoires du plasma. Notons qu'une fois que le flux d'ion est connu, il est possible d'estimer assez précisément la tension d'autopolarisation du porte substrat (par la relation  $P_{bias}=V_{bias} \times I_{ion}$ ) et que des travaux antérieurs au LTM ont montré que cela permettait d'estimer correctement l'énergie des ions.

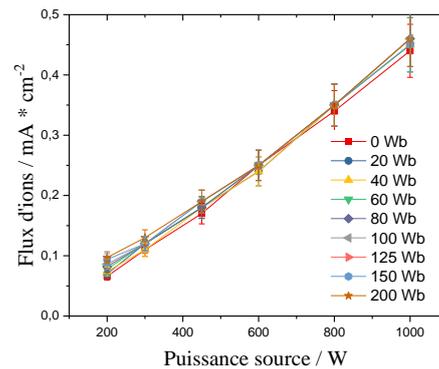
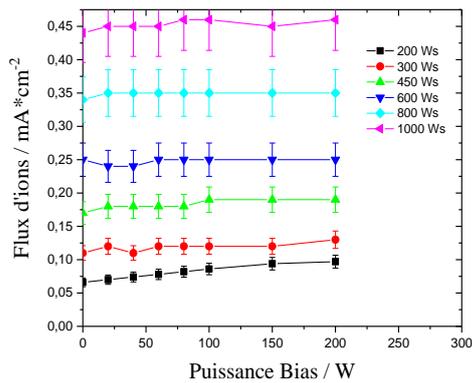
Toutes les mesures ont été effectuées en pleine plaque (substrat de SiN) et avec des parois de réacteur propres. (Mise à part la contamination du fluor des parois du réacteur)

### 1.1. Nature des ions

Nous n'avons pas pu effectuer de spectrométrie de masse dans notre réacteur pour analyser la nature chimique des ions. Cependant, la modélisation (modèle global zéro dimension) [Lieberman94] indique que le plasma d'oxygène est électropositif dans notre gamme de pressions de travail (5 et 20 mTorr) et de puissance ICP. De plus, les ions prédominants sont  $O^+$  formés efficacement par ionisation dissociative des molécules  $O_2$ .

### 1.2. Mesures du flux d'ions

La figure ci-dessous présente le flux d'ions mesuré (à l'aide du système de sonde capacitive décrit au chapitre 2) au niveau des parois du réacteur en plasma d'oxygène en fonction de la puissance bias pour différentes puissances sources à 10 mTorr.



a)

b)

Figure 4-1:a) flux d'ions mesuré au niveau des parois du réacteur en plasma d'oxygène en fonction de la puissance bias pour différentes puissances sources à une pression de 10mTorr. b) Flux d'ions en fonction de la puissance source pour différentes puissances bias.

Sur la figure 4-1 a), on observe que le flux d'ions ne dépend que de la puissance source : il varie très peu lorsque la puissance bias passe de 0 W à 200 W. Cela indique clairement que la puissance injectée dans le chuck ne sert pas à ioniser le plasma mais uniquement à accélérer les ions vers le substrat. Sur la figure b), on observe que le flux d'ions augmente linéairement avec la puissance source indépendamment du bias, comme c'est le cas dans les sources à plasma haute densité où la plupart de la puissance injectée est absorbée par les électrons.

Par ailleurs, il faut utiliser un facteur correctif pour obtenir le flux d'ions au niveau du substrat car notre sonde est positionnée au niveau de la paroi et il y a en réalité un gradient de densité électronique dans le réacteur. Comme nous cherchons à connaître le flux d'ions sur le substrat il faut prendre en compte les profils spatiaux des densités électroniques dans le réacteur. Dans la gamme de pressions où nous travaillons, le plasma d'oxygène est électropositif [Lieberman94] et les rapports  $h_R$  et  $h_L$  entre les densités électroniques au centre du plasma et celles aux parois (radiales et axiales, respectivement) sont [Lieberman96]:

$$h_L \approx 0.86 \left( 3 + \frac{L}{2\lambda_i} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$h_R \approx 0.80 \left( 4 + \frac{R}{\lambda_i} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Avec R le rayon du réacteur (R=27cm), L sa hauteur (L=17 cm) et  $\lambda_i$  le libre parcours moyen des ions. Le libre parcours moyen est défini par :

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

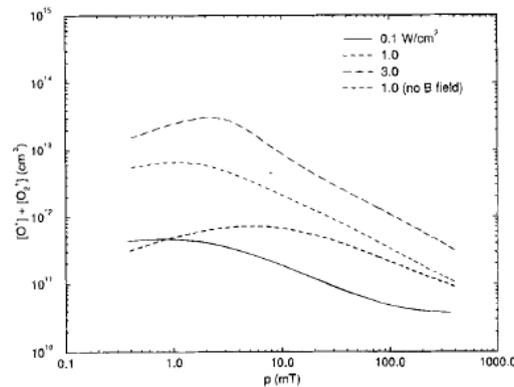
Avec  $\sigma$  la section efficace de collision entre un ion et O/O<sub>2</sub> (élastique, échange de charge) et  $n_g$  la densité de gaz.

Afin d'estimer  $\lambda_i$  nous avons pris comme section efficace pour une collision entre un ion et un atome d'oxygène  $\sigma = 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  [D.L.Book NRL memorandum ] et pour la densité du gaz à 300K et 20 mTorr nous avons une densité de gaz de  $6,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Ce qui fait  $\lambda_i = 0,31 \text{ cm}$ .

Donc  $\frac{h_L}{h_R} \approx 1.8$ .

*Cela veut dire que le flux ionique au niveau du substrat est environ deux fois supérieur à celui mesuré par la sonde au niveau des parois radiales.*

Notons enfin que l'évolution de la densité totale d'ions positifs (somme de O<sup>+</sup> et O<sub>2</sub><sup>+</sup>) en fonction de la pression a été modélisée [Lieberman94]. La figure ci-dessous présente les résultats, qui sont en bon accord qualitatifs avec nos mesures de sonde de flux ionique (qui indiquent que le flux d'ion est multiplié par 4 quand la pression est abaissée de 20 mTorr à 5 mTorr, comme nous le verrons ultérieurement).



**Fig. 2. Total positive ion density vs. input power and pressure; ions are assumed to be perfectly confined radially.**

Figure 4-2 : Evolution des ions positifs en fonction de la puissance et de la pression [Lieberman94]

## 2. Analyse morphologique du SiN implanté par TEM et STEM

Avec les énergies ioniques que nous utilisons (20 à 400 eV) nous nous attendons à modifier environ de 1 à 10 nm de SiN par implantation. Le TEM, de par sa très forte résolution spatiale est alors la technique de prédilection pour observer ces couches et mesurer leurs épaisseurs en fonction des conditions opératoires du plasma. Cependant, l'irradiation de la couche implantée par le faisceau d'électrons à 200 keV du TEM se traduit par une modification rapide de la couche pendant son observation (gonflement, distorsion). Il demeure possible de faire des images rapides mais la résolution est alors moins bonne. En revanche, le STEM qui utilise des électrons de plus faible énergie (30 keV) permet l'observation de ces couches sans endommager l'échantillon. La résolution est moins bonne que celle du TEM mais reste de l'ordre de 1 nm, ce qui est suffisant pour observer des couches de plusieurs nanomètres d'épaisseur. Le STEM a donc été choisi comme technique de mesure privilégiée.

L'image STEM du matériau de référence et du matériau implanté par des ions de 400 eV (plasma ICP de O<sub>2</sub> avec 450 W<sub>source</sub>, 60 W<sub>bias</sub> à une pression de 20 mTorr) est montrée ci-dessous. Une couche de platine a été introduite pendant l'usinage au FIB de l'échantillon pour permettre l'évacuation des charges et la couche de carbone pour créer un contraste et mieux voir les couches étudiées.

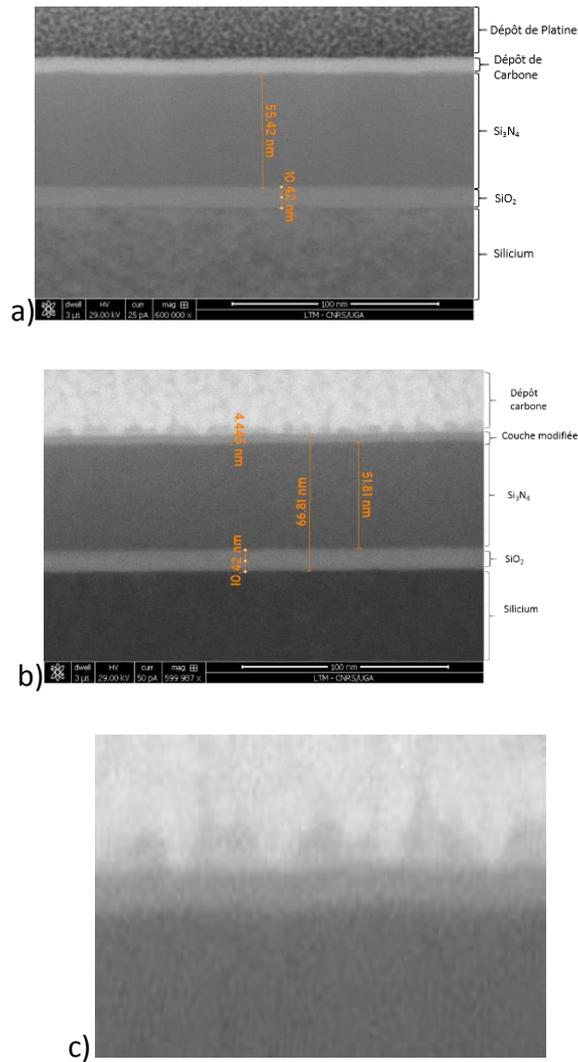


Figure 4-3: Image STEM a) du matériau SiN de référence b) du matériau SiN qui a subi un implant d'O<sub>2</sub> à 450W source 60W bias 20mTorr pendant 60secondes c) zoom de la couche implantée

La première observation est que la couche de SiN modifiée par l'implantation est nettement visible sur la Fig.4-3 b) (attention à ne pas la confondre avec la fine couche de carbone amorphe visible sur la référence Fig.4-3 a). Son épaisseur est de  $4.4 \pm 0.5$  nm. Par ailleurs, la couche de SiN initiale avait une épaisseur de 55.4 nm, alors qu'après implantation son épaisseur totale est de 56.4 nm. La formation de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> par implantation d'ions O<sup>+</sup> et/ou O<sub>2</sub><sup>+</sup> pendant 60 s se traduit donc par un léger gonflement du matériau. Ce gonflement, déjà observé après des implantations H et He a été attribué à la formation de défauts (sous forme de bulles) dans le matériau. Dans le cas présent il est aussi possible que la formation de nouvelles liaisons chimiques Si-O et N-O dans le matériau participe à ce gonflement de la surface. En effet, il est difficile de faire désorber des atomes d'azote situés à quelques nanomètres de profondeur alors que le flux de O<sup>+</sup> qui s'implante profondément est

important : initialement, la couche doit aussi gonfler à cause de l'accumulation de O qui ne compense pas la désorption de N. Dans ce cas, il semble donc qu'en dépit de l'énergie utilisée pour l'implantation (  $\sim 400$  eV) la pulvérisation physique du SiN par les ions  $O^+$  soit négligeable. Notons que non seulement  $O^+$  est attendu comme étant l'ion prédominant mais aussi qu'il joue le rôle le plus important : il a été montré que dans les plasmas de gaz diatomique[Davydova2017], les ions (ici  $O_2^+$ ) se fragmentent à l'impact et que l'énergie se répartie entre les fragments. Par conséquent lors de la co-implantation de  $O^+$  et  $O_2^+$ , ce sont les ions  $O^+$  qui iront oxyder le matériau en profondeur et qui risqueront le plus de pulvériser la surface.

Nous verrons ultérieurement qu'en pratique, la pulvérisation physique est significative, mais après un temps d'incubation : passé un certain temps d'implantation la couche atteint une composition chimique stationnaire proche de  $SiO_2$  (autrement dit, la plupart des atomes d'azote ont été éliminés et la pulvérisation devient alors significative). Notons d'ailleurs que sur les images ci-dessus, la couche modifiée à une « couleur » très voisine de la couche enterrée de  $SiO_2$  (sous le SiN), ce qui suggère que sa composition chimique est proche de celle de l'oxyde de silicium. La Fig. 4-3c montre un zoom de l'image STEM. On y distingue aussi une fine couche surfacique (plus sombre à la surface de la couche modifiée).

Pour observer cette couche plus précisément, nous avons fait une image TEM de la couche modifiée, que l'on peut observer ci-dessous sur la figure 4-4. En effet, même si la couche se déforme sensiblement sous le faisceau du TEM et qu'il est nécessaire d'effectuer une mesure très rapide, l'image obtenue reflète des phénomènes intéressants non visibles au STEM.

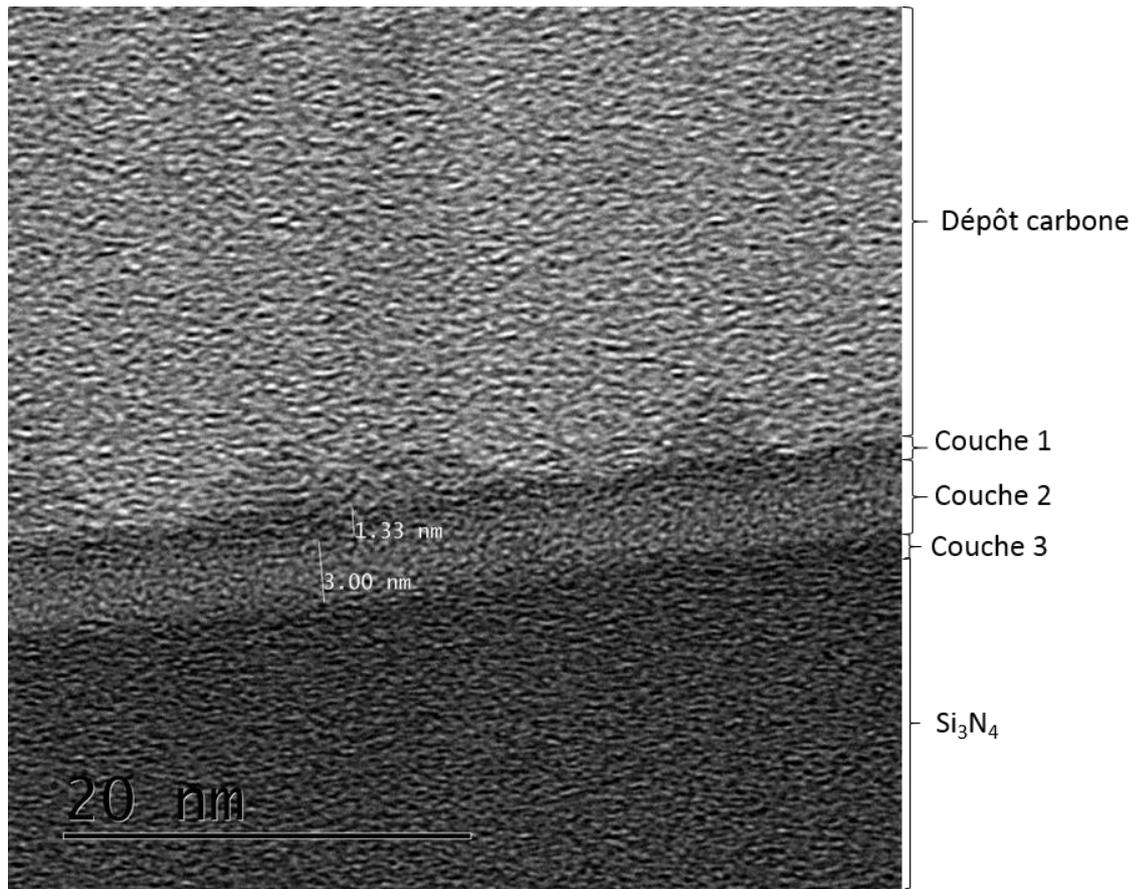


Figure 4-4: Image TEM d'un implant 450W sources 60W bias 20mTorr et 60 secondes

Tout d'abord, nous pouvons distinguer clairement que la couche implantée est en fait constituée d'un empilement de 2 couches distinctes (numéroté 1 et 2 sur la figure 4-4 ci-dessus). Il y a donc à la surface du substrat implanté une première couche de 1,3 nm d'épaisseur (qui apparaît de couleur sombre) au-dessus d'une seconde couche de 3 nm d'épaisseur de couleur claire (proche de SiO<sub>2</sub>). L'interface entre ces couches n'est pas nette mais se fait sur un gradient de 0.5 nm. Cette différence de couleur sur l'image TEM indique soit une composition chimique différente soit une densité ou un degré d'amorphisation différent. En revanche, l'interface entre la couche 2 et le substrat sous-jacent est plus marquée. Une observation minutieuse montre qu'il y a en fait une troisième couche sous la couche 2. Cette dernière apparaît légèrement plus sombre que le vrai Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> non modifié et mesure moins de 1 nm d'épaisseur. L'épaisseur totale de la couche modifiée par ce plasma d'O<sub>2</sub> (avec une énergie ionique de 400 eV environ) est donc d'environ 5 nm.

La couche modifiée qu'il faudra graver sélectivement dans la seconde étape du procédé Smart Etch est donc constituée d'un empilement de couches ultraminces. Grâce à ces images nous

pouvons penser que la couche modifiée est un oxyde semblable au  $\text{SiO}_2$  pris en sandwich entre deux couches très minces de nature inconnue. Pour en savoir plus, nous utiliserons l'XPS angulaire. Par ailleurs, cette information est importante à prendre en compte pour développer le modèle ellipsométrique qui va nous permettre de mesurer l'épaisseur des couches modifiées en fonction des paramètres opératoires du plasma.

### 3. Mesure de la nature chimique de la couche modifiée : pARXPS

Les mesures pARXPS ont été utilisées pour caractériser chimiquement le matériau implanté dans différentes conditions d'énergie de bombardement et de rapport flux de radicaux sur flux ionique (effet de la pression). Elles permettent aussi de comparer l'épaisseur de la couche modifiée par rapport à celle obtenue avec les mesures TEM, STEM et ellipsométriques, comme nous le ferons à la fin de ce paragraphe.

Les matériaux Si,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ont des spectres XPS bien connus, en particulier pour le pic Si2p. Cependant, dans notre cas les deux sources à plasma utilisées pour modifier le SiN en plasma de  $\text{O}_2$  sont contaminées par du fluor (issu des nettoyages du réacteur en plasma  $\text{SF}_6$  dans l'ICP, et des plasmas de  $\text{NF}_3$  utilisés pour la gravure dans le réacteur Frontier). Il y a donc souvent une contamination par F du SiN oxydé qu'il faudra prendre en compte. Notons que notre objectif étant d'utiliser le même réacteur pour l'implantation d'oxygène et l'élimination de la couche oxydée par le plasma déporté de  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ , cette contamination fluorée existera toujours.

Dans nos expériences nous nous sommes focalisés surtout sur la déconvolution du pic Si2p. Les pics N1s, O1s et F1s ont été ajustés avec une seule composante car les déplacements chimiques liés à l'environnement de ces éléments sont faibles. En revanche, le pic Si2p a été ajusté avec 4 composantes dont il a fallu accorder la position centrale et la largeur à mi-hauteur pour parvenir à ajuster le pic mesuré dans toutes les conditions expérimentales. En effet, si les positions des pics Si2p qui correspondent aux environnements chimiques de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiO}_2$  sont bien connus, la position du pic correspondant à  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  dépend des valeurs de x et y, et la présence de fluor sous forme SiOF peut aussi compliquer la situation. Pour effectuer l'ajustement du pic Si2p, nous avons procédé de la manière suivante : tout d'abord, la référence absolue en énergie du spectre XPS a été choisie comme celle du pic N1s

correspondant à la liaison  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et qui se trouve à  $397.50 \pm 0.03$  eV d'après le [handbookXPS]. Une fois ce pic fixé, nous vérifions que la position des pics O1s et F1s se trouve bien à leur position attendue (532,5 eV et 687 eV, respectivement) ce qui a toujours été le cas à  $\pm 0.5$  eV près. Puis nous avons analysé la meilleure déconvolution possible du pic Si2p que nous avons systématiquement utilisée ensuite. Pour bien analyser le pic Si2p, nous sommes partis d'un échantillon de référence de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , comme illustré sur la figure 4-5 ci-dessous.

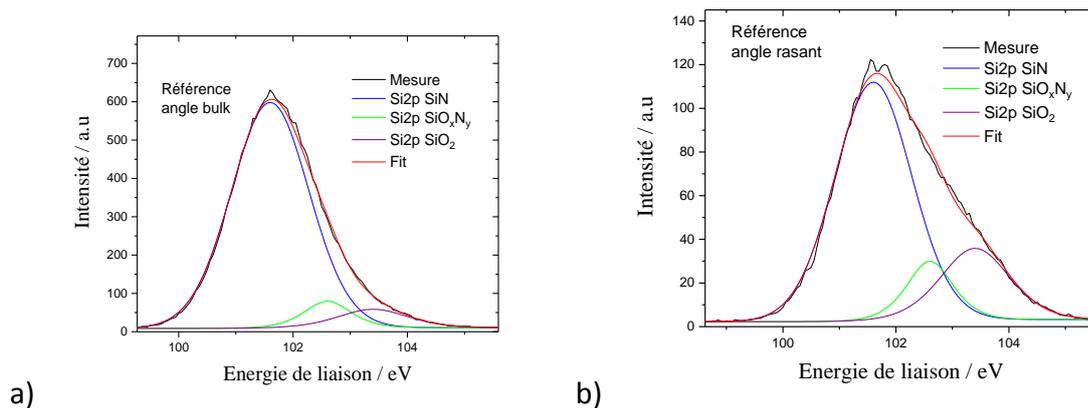


Figure 4-5 : Résultats des mesures XPS d'une plaque témoin SiN à deux angles différents a) Angle en profondeur (23,75°) b) angle en surface (75,25°)

Ce dernier ayant vu l'air ambiant, il y a un oxyde natif très mince à sa surface. En revanche il est totalement dépourvu de F. Pour bien ajuster le pic Si2p mesuré à différents angles (Fig. 4.5), nous avons alors besoin de trois contributions. La première se trouve à 101.6 eV et correspond bien au  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Elle est appelée Si2p SiN. Cette contribution prédomine logiquement avec l'angle 23.75° qui sonde le matériau en profondeur. La seconde contribution, bien connue également, à 103.6 eV correspond au Si dans  $\text{SiO}_2$  et provient de l'oxyde natif ultramince : elle est donc nettement plus forte en angle rasant (76.25°). Enfin, la troisième contribution à 102.6 eV correspond à un état d'oxydation inférieur à celui de  $\text{SiO}_2$  que nous avons attribuée à SiON (la transition entre l'oxyde natif et le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bulk se fait progressivement, comme c'est le cas lors de l'oxydation thermique du nitrure [Raider76]). Ces résultats sont bien confirmés par les profils de concentration pARXPS montrés sur la fig. 4-6. Ils suggèrent que l'oxyde natif a une épaisseur de 0,7 à 1 nm.

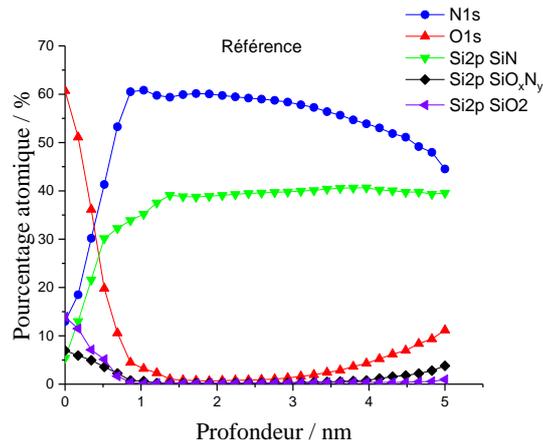


Figure 4-6 : Reconstruction des profils chimiques obtenue par pARXPS de l'échantillon de SiN témoin

La fig. 4-7 a) montre le même résultat après une implantation dans le plasma ICP de O<sub>2</sub> (qui correspond à l'image TEM de la Fig.4-7b)).

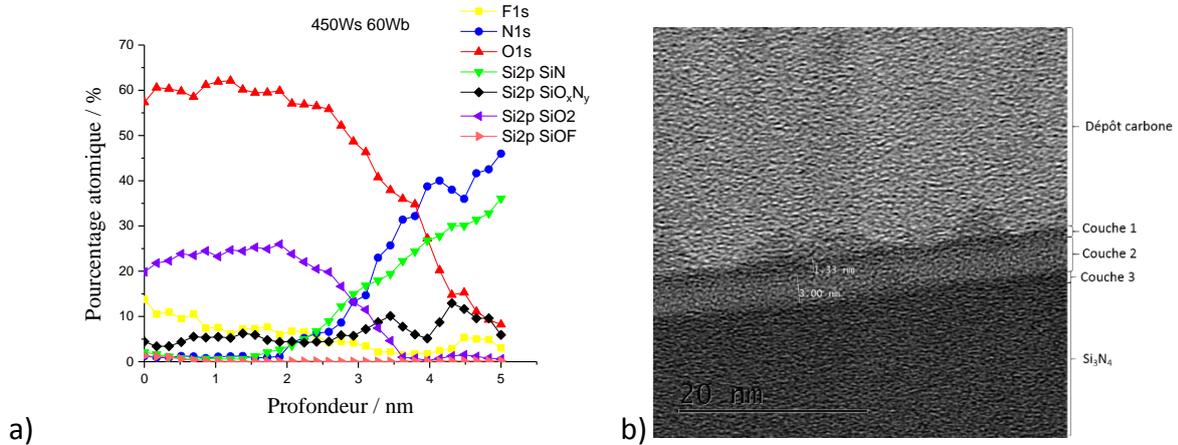


Figure 4-7 : a) Reconstruction de profil chimique obtenue par pARXPS de l'échantillon de SiN après une implantation de 450Ws et 60Wb b) image TEM du même implant dans le plasma ICP de O<sub>2</sub>

Pour ajuster le spectre Si2p mesuré après plasma, il a été nécessaire d'ajouter une quatrième contribution à 104.8 eV, et qui est donc encore plus décalée en énergie que le SiO<sub>2</sub>, comme on peut le voir sur la Fig. 4-8.

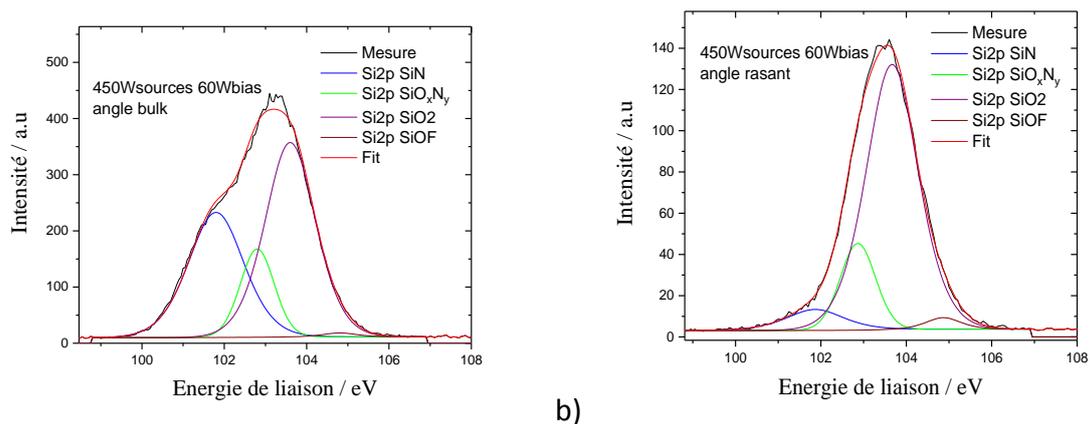


Figure 4-8 : Résultats des mesures XPS d'une plaque SiN lors d'un plasma ICP a) angle en profondeur et b) angle en surface

Cette contribution est attribuée à la présence de fluor (fortement électronégatif) parasite dans le réacteur ICP : ce F désorbe des parois du réacteur puis revient sur le substrat sous forme de radicaux F ou d'ions F<sup>+</sup>. Cela se traduit par la présence de liaison SiOF à proximité de la surface. Cette contribution Si2p-SiOF à 104.8 eV demeure faible mais elle est indispensable pour ajuster correctement les spectres Si2p mesurés après traitement plasma. L'hypothèse que cette nouvelle contribution au pic Si2p est liée à SiOF est étayée par l'observation d'un pic de F, qui se trouve décalé à 687.2eV [Hannamoto98]. Cependant, la quantification des données indique que le pourcentage de F dans la couche est de 14 % alors que celui de SiOF n'est que de 2% en mesure à angle rasant (voir tableau ci-dessous).

	F (%)	SiOF (%)
Angle rasant	14%	2%

Tableau 4-1 : Quantification des pourcentages atomique de F et de Si2P SiOF

De plus, nous trouvons du fluor F en profondeur sur le profil spatial de densité (Tabl. 4-1)) alors que la contribution SiOF a chuté à zéro. Cela suggère qu'une partie non négligeable du fluor F n'est pas lié au Si, mais probablement piégé en profondeur dans le matériau comme cela a été observé lors d'implantation H<sub>2</sub> et He dans la thèse de J.Dubois.

Notons également que nous trouvons aussi du F à plusieurs nanomètres de profondeur (Fig.4-7a, rappelée en 4-9 b ci-dessous) dans le plasma ICP avec un bombardement ionique énergétique. F étant connu pour diffuser profondément dans le c-Si, il serait possible de penser que la contamination en F en profondeur est due aux radicaux. Mais cela n'est pas le cas. En effet, lorsque le SiN est fluoré dans un plasma downstream de NF<sub>3</sub> (voir Fig.4-9a ci-

dessous) c'est-à-dire sans bombardement ionique, le fluor F se trouve essentiellement en surface et ne diffuse pas à plus de 0.5 nm de profondeur.

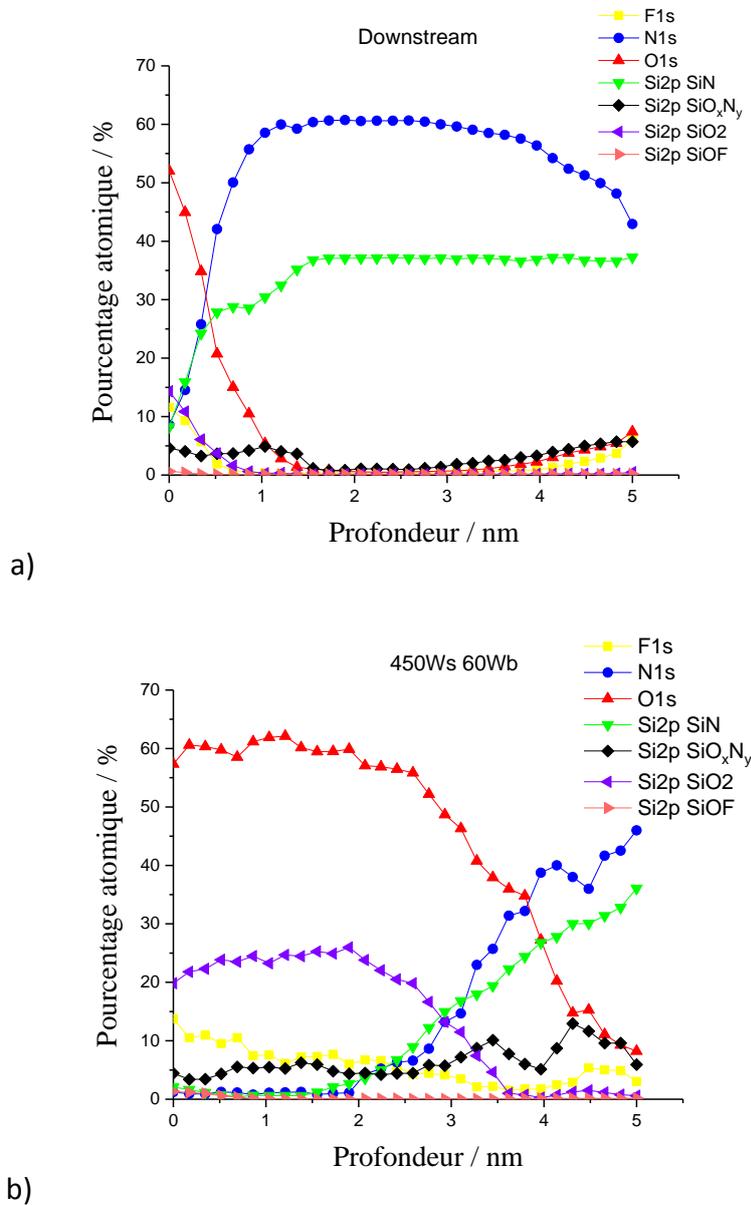


Figure 4-9 : Reconstruction de profil chimique obtenue par pARXPS de l'échantillon de SiN après a) un plasma downstream b) une implantation de 450Wsources et 60Wbias

Cela montre que le F atomique réagit avec le SiN (ou SiON) en surface, mais aussi qu'une partie du fluor relâché par les parois de l'ICP est ionisé et que ces ions  $F^+$  s'implantent plus profondément dans le SiN. Le F en profondeur n'étant pas lié à Si, il se trouve soit physisorbé dans des défauts du matériau implanté (peut être sous forme de HF), soit lié de manière covalente à O ou N. Quoi qu'il en soit, les densités de F restent faibles et le point important mis en avant sur les profils de densité de la Fig. 4-9 est que le traitement du SiN en plasma ICP

de O<sub>2</sub> mène à la formation d'une couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>N<sub>z</sub> d'environ 5 nm d'épaisseur totale (basé sur la densité de O), en bon accord avec les données TEM (4.4 nm) et ellipsométriques (4 nm), comme résumé dans le tableau 4-2 ci-dessous.

Epaisseur (nm)	pARXPS	Modèle J.Y	TEM	STEM
SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	4.6	4.7	4.3	4.4

Tableau 4-2 : Tableau des épaisseurs trouvées de SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>N<sub>z</sub> pour les différentes méthodes

Cette couche a donc une stœchiométrie proche de SiO<sub>2</sub> sur 3.5 nm de profondeur (à l'exception du fluor surfacique) puis devient SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> avec un rapport de densité x/y qui chute à zéro à 5 nm de profondeur quand la couche SiN non modifiée est atteinte. Notons enfin que la présence d'une très fine couche de 0,5 à 0,8 nm de SiOF contenant 20% de F pourrait correspondre à la couche surfacique « sombre » de 1 nm dans la « stratification » observée sur l'image TEM (Fig. 4.4). La sous couche claire de 3 nm du TEM correspond clairement au SiO<sub>2</sub>/SiON. Notons que, comme discuté ultérieurement, la fine couche SiOF semble présenter une résistance à la gravure au HF liquide si ce dernier est trop dilué (0.1%, Fig. 4-23b) mais qu'elle ne pose pas de problème pour se graver dans les plasmas downstream NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> qui produisent eux même de grandes quantités de F et HF. Il s'agit d'une chance car nous avons essayé de minimiser la contamination par F en utilisant des plasmas de conditionnement H<sub>2</sub> dans le réacteur ICP, mais sans réel succès, comme nous pouvons le voir dans le tableau 1.3 qui montre les quantifications XPS du F et du SiOF lorsque le même plasma de O<sub>2</sub> est effectué dans un réacteur propre (i.e. fluoré) ou dans un réacteur ayant été conditionné par un plasma de H<sub>2</sub> d'10 minutes (dans l'espoir d'éliminer le F des parois en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en formant HF). Il apparaît que le traitement H<sub>2</sub> du réacteur a fait légèrement chuter la densité de F, mais que par contre, il y a un peu plus de liaison SiOF. Ces variations sont faibles, et ce résultat indique surtout que dans tous les cas il n'est pas possible de se débarrasser du F dans notre chambre ICP.

	F (%)	SiOF (%)
sans conditionnement H <sub>2</sub>	14,2	1,95
avec conditionnement H <sub>2</sub>	8,86	3,63

Tableau 4-3 : Pourcentage atomique de Fluor SiOF pour les différents conditionnements du réacteur

#### 4. Cinétique de croissance/pulvérisation de la couche SiON : mesures ellipsométriques

Pour étudier la cinétique de formation de la couche SiO<sub>2</sub> nous avons utilisé l'ellipsométrie comme décrit dans le chapitre expérimental. Cela nous donne accès d'une part à l'épaisseur totale de SiN après plasma (i.e. modifié+non-modifié), appelée  $\lambda_{tot}$ . Avant le traitement plasma, cette épaisseur est celle du SiN de référence (déposé en couche mince d'environ 55 nm sur du SiO<sub>2</sub>) appelée  $\lambda_{ref}$ . D'autre part, après traitement plasma cela nous donne aussi accès à l'épaisseur de la couche SiO<sub>x</sub> formée en surface, appelée  $\lambda_{oxyde}$ . Pendant l'implantation, la couche de SiN peut se graver par pulvérisation physique, et/ou gonfler sous l'effet de l'implantation. Il est donc nécessaire d'utiliser l'ellipsométrie pour obtenir des informations en temps réel sur l'épaisseur du matériau pendant l'implantation.

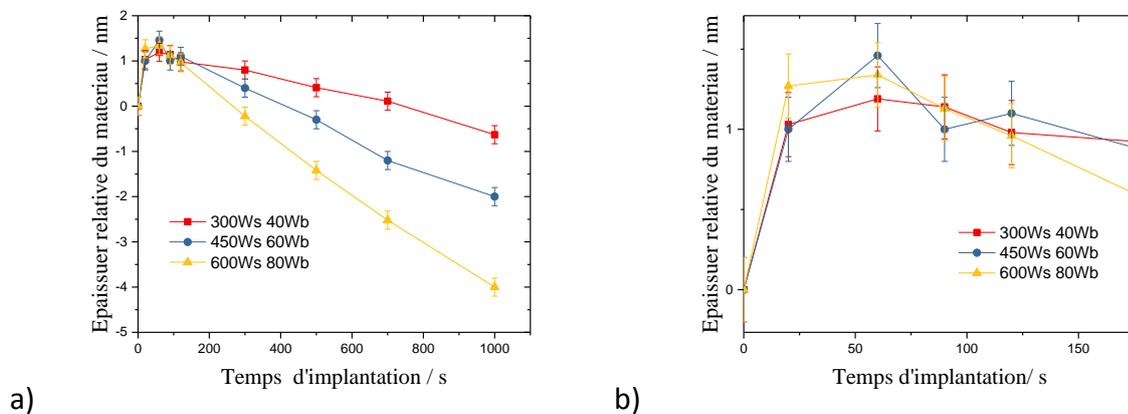


Figure 4-10 : Mesure ellipsométrique de l'épaisseur relative du SiN en fonction du temps d'implantation avec différentes conditions plasma à énergie d'implantation constante

Par exemple, la Fig. 4-10 montre l'épaisseur relative de SiN consommée ( $\lambda_{rel} = \lambda_{tot} - \lambda_{ref}$ ) pour trois implantations en plasma ICP de O<sub>2</sub> pur utilisant différents flux ioniques. Pour que les résultats soient comparables, les puissances source ICP et bias ont été augmentées en proportion *pour travailler à énergie d'implantation constante*. En effet la puissance bias  $P_{bias}$  est reliée au courant ionique sur le substrat  $I_{ion}$  et à la tension DC d'autopolarisation  $V_{bias}$  par la relation :  $\frac{P_{bias}}{I_{ions}} = V_{bias}$ . Puisque  $I_{ion}$  est directement proportionnel à la puissance ICP  $P_{source}$  (Fig. 4-11), il s'ensuit que si le rapport  $P_{source}/P_{bias}$  est constant alors l'énergie des ions (déterminée par  $V_{bias}$ ) reste aussi constante. La Fig. 4-10 montre donc l'évolution de  $\lambda_{rel}$  pour différents flux ioniques mais à énergie de bombardement (donc profondeur implantée) constante.

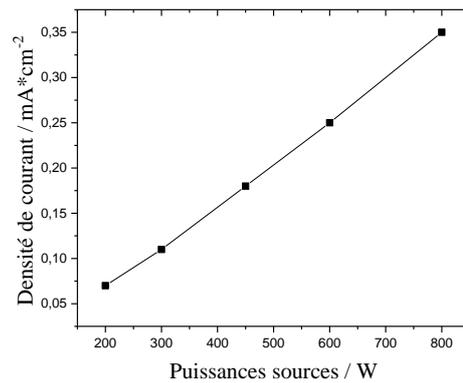


Figure 4-11 : Densité de courant en fonction de la puissance sources ICP

Il apparait sur la Fig. 4-10 a) et b) que dans tous les cas  $\lambda_{rel}$  commence par être positif et augmenter avant de diminuer linéairement en devenant négatif. Cela signifie que le plasma de  $O_2$  a pour effet initial de faire gonfler le matériaux  $Si_3N_4$  d'environ 1 nm. Ce gonflement est plus rapide à fort flux ionique et atteint son maximum au bout de 30 à 60 s environ. Pour des temps supérieurs, l'épaisseur de SiN diminue linéairement avec le temps (une valeur négative indiquant une épaisseur inférieure à l'épaisseur de SiN initiale). Cette consommation du matériau est attribuée sans ambiguïté à sa gravure par pulvérisation physique, qui procède à un taux de quelques nanomètres par minute. A énergie de bombardement ionique constante, la vitesse de pulvérisation étant proportionnelle au flux ionique, elle augmente proportionnellement avec la puissance ICP (Fig.4-11).

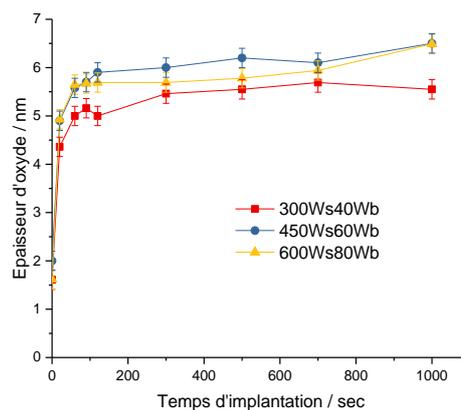


Figure 4-12 : a) Variation de l'épaisseur de la couche de  $SiO_x$  en fonction du temps d'implantation

La Fig. 4-12 qui montre la variation dans le temps de l'épaisseur de la couche de  $SiO_x$  à la surface du nitrure indique que le gonflement initial est dû à la croissance progressive de la

couche d'oxyde. Une fois que cette dernière a atteint une épaisseur stationnaire (environ 5.5 nm incluant les 1 nm d'oxyde natif) le matériau cesse de gonfler puis la couche de  $\text{SiO}_x$  se propage (son épaisseur demeure constante) tout en étant pulvérisée par le bombardement ionique énergétique. A l'état stable sa vitesse de formation est donc égale à sa vitesse de pulvérisation, consommant ainsi le nitrure. Cette pulvérisation est indésirable pour le contrôle du procédé et il est donc souhaitable d'arrêter l'implantation lorsque la couche  $\text{SiO}_x$  a atteint son état stationnaire. Initialement, le gonflement de la couche l'emporte sur la pulvérisation, probablement car pour former cette couche il faut d'abord éliminer les atomes de N qui doivent être substitués par O. Il est difficile d'analyser le mécanisme de formation de la couche  $\text{SiO}_2/\text{SiON}$ . En pratique l'impact d'un ion  $\text{O}^+$  énergétique crée une cascade collisionnelle sur quelques nanomètres de profondeur dans le matériau (voir Fig. 4-13). L'ion transmet son impulsion aux différents atomes avec lesquels il fait une collision, et à leur tour ces atomes vont transmettre de l'impulsion à leurs voisins. D'où la cascade collisionnelle. Dans cette cascade, de proche en proche, l'impulsion initiale peut changer de direction et finir par éjecter un atome qui se trouve à la surface : c'est la pulvérisation.

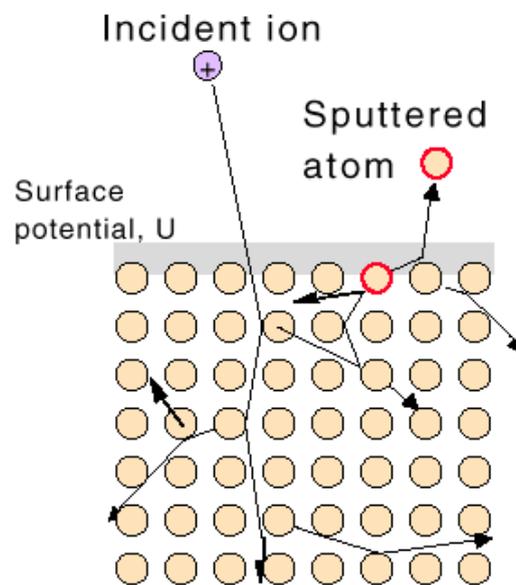


Figure 4-13 : Schématisation de la pulvérisation par cascade collisionnelle.

Donc, à proprement parler, ça n'est pas la pulvérisation physique qui est responsable de l'élimination presque totale de N sur plusieurs nanomètres de profondeur. En revanche, dans la poire de la cascade collisionnelle, de nombreuses liaisons Si-Si, Si-O et Si-N sont cassées et

se reforment, et l'ion  $O^+$  initial (neutralisé par effet Auger avant l'impact) finit sa course dans le SiN. Cet atome O peut alors former une liaison covalente en se substituant à N, ou si une liaison pendante se trouve à proximité. Il peut aussi diffuser dans le matériau pour trouver un site de chimisorption. Il en va de même pour les atomes libérés (i.e. non liés) formés dans la cascade. Ces atomes réactifs (O et N) vont soit se recombiner entre eux pour former une molécule stable comme  $N_2$ , NO ou  $O_2$ , soit directement reformer une liaison avec le Si : c'est ainsi que O se substitue à N sur une liaison pendante du Si pour éventuellement former  $SiO_2$ . Ce qui demeure spéculatif dans ce mécanisme est la manière dont N désorbe du solide : soit les atomes de N libérés diffusent progressivement vers la surface au fur et à mesure des impacts puis désorbent, soit ce sont des molécules NO ou  $N_2$  qui se forment en profondeur et diffusent vers la surface. Dans tous les cas on comprend qu'il faille de nombreux impacts pour éliminer tout le N et le substituer par O sur plusieurs nanomètres de profondeur. De plus la fonction de distribution en énergie des ions n'est pas monoénergétique mais présente une forme typique de « selle de cheval » comme illustré sur la Fig. 4-14 (IVDF mesurée dans notre réacteur avec des conditions opératoires proches des nôtres mais dans un plasma de  $N_2$  dont la masse est similaire à  $O_2$ ).

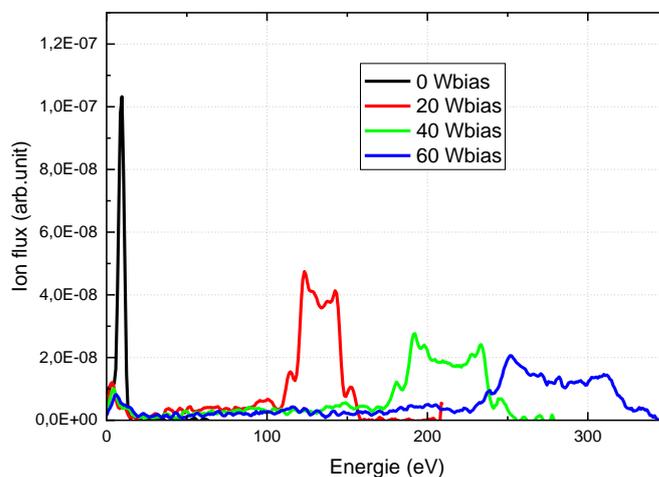
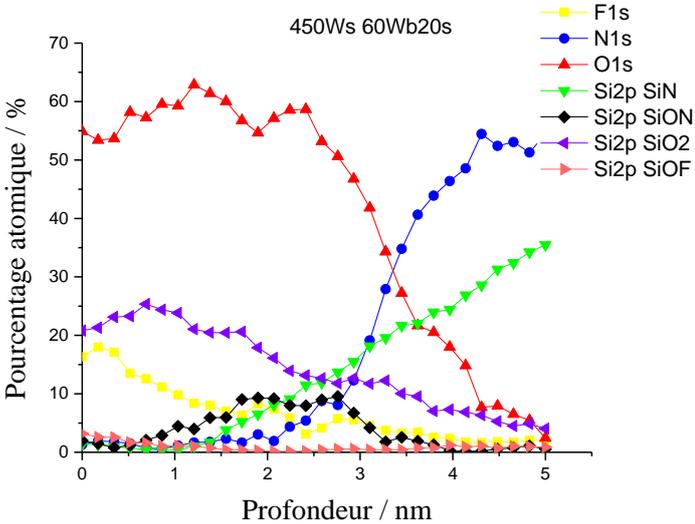


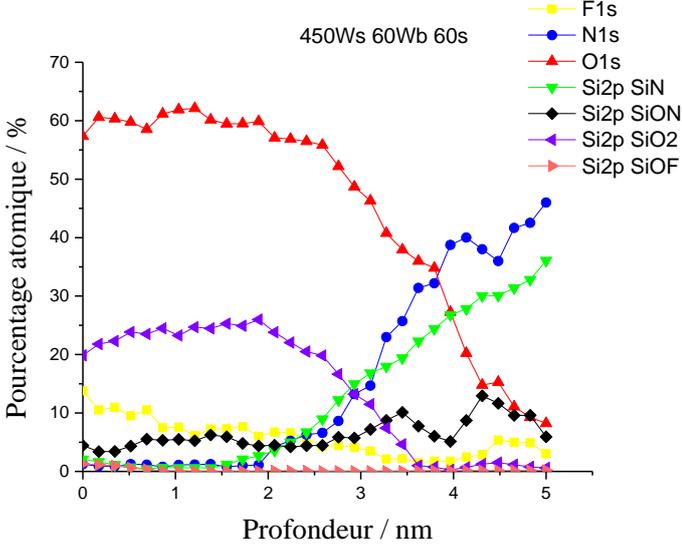
Figure 4-14 : IVDF mesurée dans un plasma de  $N_2$  à une pression de 20 mTorr et 500 W ICP pour différentes puissances bias.

A 60  $W_{bias}$ , la fonction de distribution en énergie centrée à 280 eV a une largeur totale de 100 eV et les ions correspondants vont s'implanter à différentes profondeurs. Les ions les plus énergétiques étant aussi les moins nombreux, il est normal qu'il faille une importante dose d'ions pour que la profondeur stationnaire soit atteinte [J. Dubois]. C'est pour cela que nous

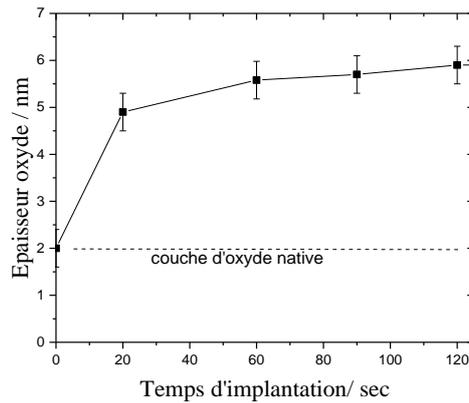
avons effectué une mesure de l'impact de la dose d'ions (mesure effectuées à 20 s puis à 60 s) sur la surface dans un plasma de 450W avec 60Wbias, donc avec une énergie de bombardement 400 eV.



a)



b)

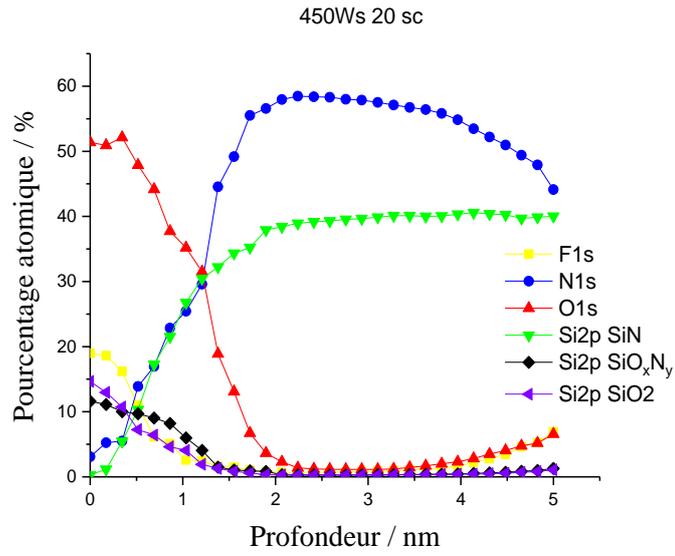


c)

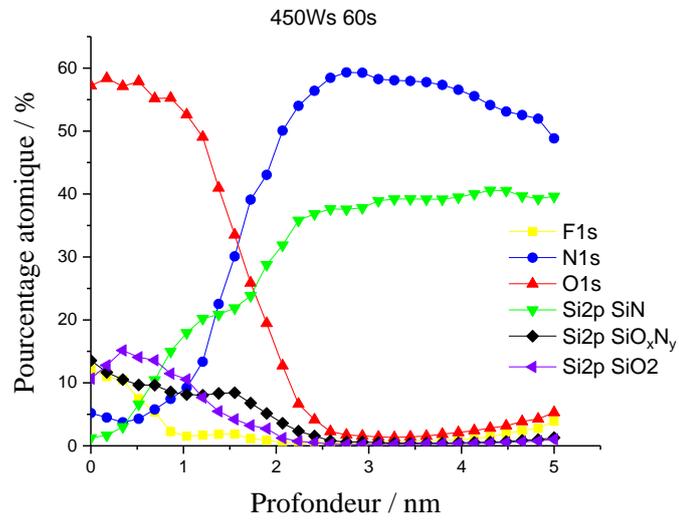
Figure 4-15 : Reconstruction des profils chimiques obtenue par pARXPS avec un plasma 450W sources 60W bias à a) 20 sec et b) 60sec. c) Mesure ellipsométrique de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'implantation pour un plasma de 450W sources 60W bias.

Les figures ci-dessus montrent comment la couche d'oxyde augmente avec le temps d'implantation. A proximité de la surface (< 0.5 nm), il y a peu d'évolution car cette dernière est surtout modifiée par les radicaux O et F dont les flux sont très importants. Cependant, entre 1 et 5 nm de profondeur il y a plusieurs différences dans les profils de densité mesurés à 20s et 60 s. L'azote (et surtout Si-N) commence à apparaître à 1 nm de profondeur lorsqu'il y a eu 20 secondes d'implant (en même temps que le SiO<sub>2</sub> diminue), alors qu'il apparaît seulement à 2 nm de profondeur lorsqu'il y a eu 60 secondes d'implant (aussi en même temps que SiO<sub>2</sub> diminue). Il apparaît sur ces figures que l'oxygène se substitue à l'azote progressivement et que la profondeur oxydée augmente avec la dose, en bon accord avec les mesures ellipsométriques de l'épaisseur d'oxyde correspondant (Fig. 4-15c). En effet, les densités de O et SiO<sub>2</sub> augmentent en profondeur, au détriment de celles de N, SiN et SiON. La couche est SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> avec une stœchiométrie proche de SiO<sub>2</sub> (x>>y) sur 3 nm d'épaisseur puis qui s'appauvrit ensuite. Cet appauvrissement diffère en fonction du temps d'implantation car à 20 secondes il se fait sur une épaisseur de 2 nm alors que pour 60 secondes il se fait sur 0,5 nm. A 20 secondes il n'y a pas vraiment une transition nette entre SiO<sub>2</sub>, SiON et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, alors que pour 60 secondes d'implant il y a une transition distincte entre SiO<sub>2</sub> SiON et SiN.

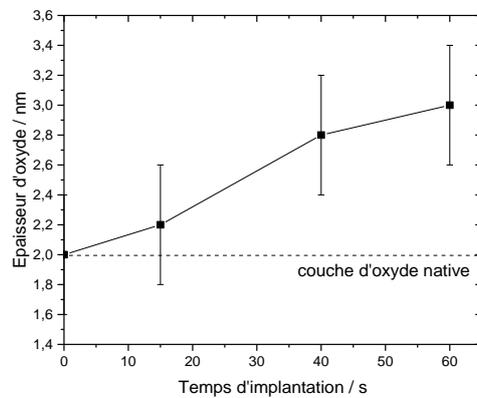
Nous avons aussi effectué une mesure de l'impact de la dose d'ions (mesure effectuées à 15 s puis à 60 s ) sur la surface dans un plasma de 450W sans bias, donc avec une énergie de bombardement 20 eV. Cette énergie est faible, mais par contre la IVDF est très monoénergétique en l'absence de bias.



a)



b)



c)

Figure 4-16 : Reconstruction des profils chimiques obtenue par pARXPS avec un plasma 450W sources 0W bias à a) 20 sec et b) 60sec. C) Mesure ellipsométrique de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'implantation pour un plasma de 450W sources 0W bias

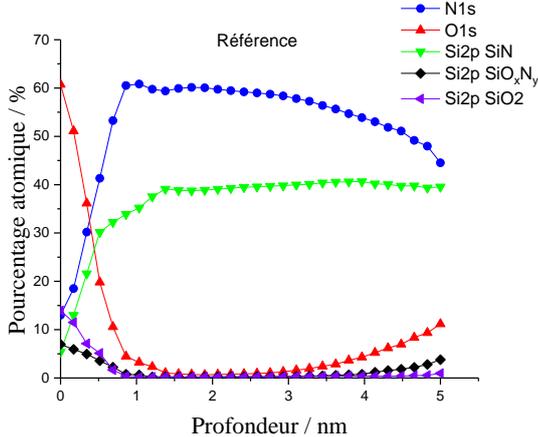
Cette figure montre elle aussi que la profondeur oxydée augmente avec le temps d'implantation. A proximité de la surface (< 0.5 nm), il y a peu d'évolution car cette dernière est surtout modifiée par les radicaux O et F dont les flux sont très importants. Mais par contre, il y a de très fortes variations de concentrations des éléments entre 1 et 2 nm de profondeur, avec un maximum de variation vers 1,3 nm c'est-à-dire la profondeur d'implantation. Il apparaît bien sur cette figure que l'oxygène se substitue à l'azote progressivement et que la profondeur oxydée augmente avec la dose, en bon accord avec les mesures ellipsométriques de l'épaisseur d'oxyde correspondant (Fig. 4-16c). En effet, les densités de O et SiO<sub>2</sub> augmentent fortement dans cette région, au détriment de celles de N, SiN et SiON. A l'état stable la couche est SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> avec une stœchiométrie proche de SiO<sub>2</sub> (x>>y) sur 1.2 nm d'épaisseur puis elle s'appauvrit ensuite rapidement en O (x devient inférieur à y à 2 nm de profondeur) avant de devenir Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 2.5 nm de profondeur : l'interface SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est donc relativement abrupte.

Pour un bon contrôle du procédé, et pour obtenir la meilleure sélectivité possible entre le SiN\* modifié et le SiN il est important que la couche modifiée soit la plus oxydée possible, c'est à dire qu'elle ait atteint son état stationnaire en épaisseur et en composition chimique. Typiquement, l'ellipsométrie indique que cela nécessite d'utiliser un temps d'implantation de 60 à 80 s dans la plupart des conditions en plasma ICP. Non seulement cela permet de s'assurer que la couche modifiée soit bien oxydée mais aussi d'éviter la pulvérisation du matériau (idéalement, nous ne souhaitons pas graver le substrat dans cette étape mais juste le modifier). Le procédé est alors reproductible et bien contrôlé car l'épaisseur que nous graverons dans l'étape suivante est bien déterminée (sélectivité élevée).

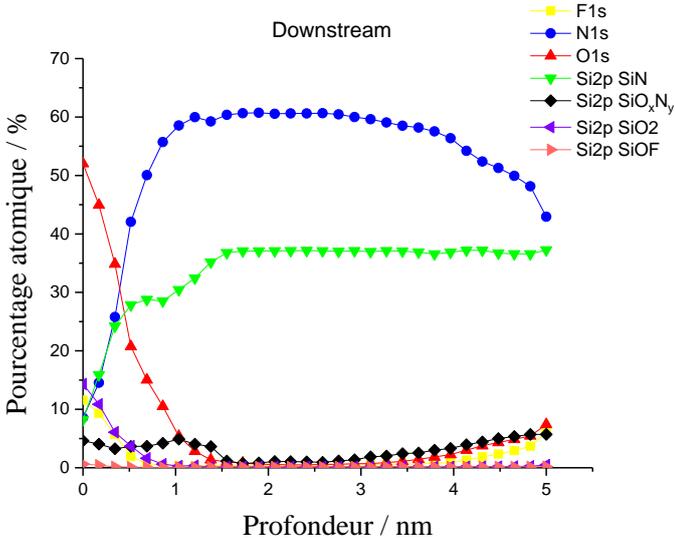
## 5. Impact des paramètres plasma sur la profondeur de SiN oxydé

Notre procédé a l'avantage de disposer de peu de paramètres de contrôle. En effet, tout semble être déterminé par l'énergie des ions et leur dose et ces paramètres sont facilement contrôlables comme nous l'avons vu précédemment.

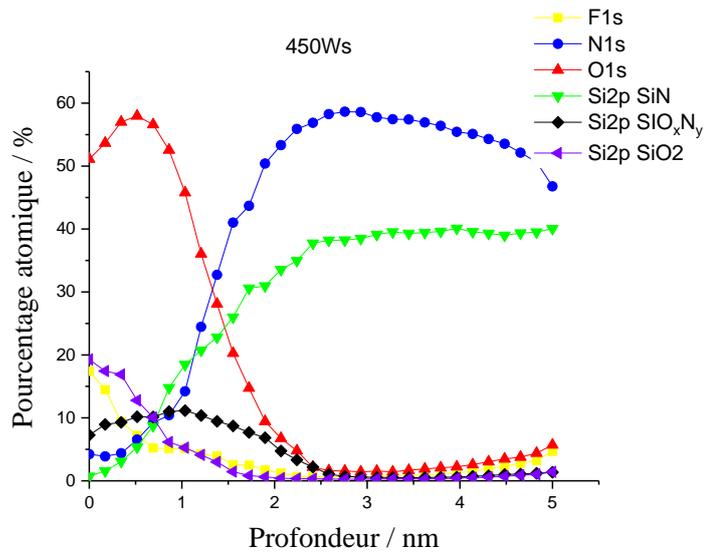
Cela est bien illustré sur la série de Figures ci-dessous qui montre comment varient les profils pARXPS d'implantation en fonction de l'énergie des ions, lorsque celle-ci varie de 0 eV à 420 eV. Le cas à 0 eV correspond au plasma Downstream (NF<sub>3</sub>) déjà montré et les autres à l'ICP avec une puissance bias variant de 0 à 60 Wb à puissance source fixe (450Ws) à la même pression (20mTorr) et avec le même temps de procédé (60s).



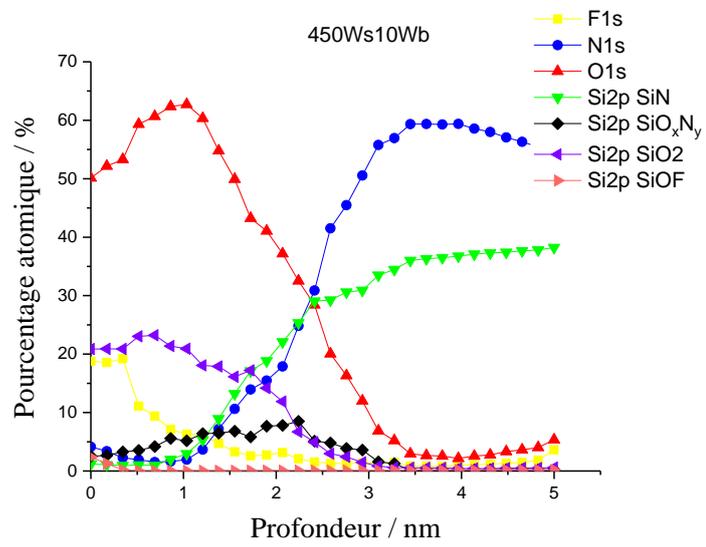
a)



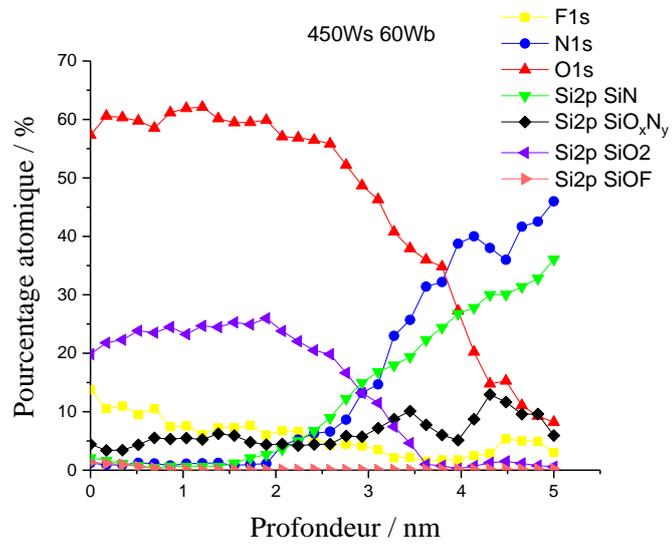
b)



c)



d)



e)

Figure 4-17 : Reconstruction des profils chimiques obtenue par pARXPS du a) SiN témoin b) plasma downstream c) plasma 450Ws d) plasma 450Ws 10Wb e) plasma 450Ws 60Wb

Cette figure illustre bien qu'il est facile de contrôler l'épaisseur de la couche modifiée en jouant avec l'énergie des ions. Sans ion, donc à énergie zéro dans le plasma downstream, la modification de surface est très faible par rapport à la référence. Une observation minutieuse indique que les atomes de O produits dans le downstream oxydent la surface un peu plus profondément que l'oxyde natif initial (l'épaisseur de SiN oxydée passe de 1 nm à 1.5 nm). Cela est proche de l'incertitude de mesure, mais étayé par la détection de SiON jusqu'à 1.5 nm de profondeur après le plasma downstream (contre 0.7 nm pour l'oxyde natif). Le fait que le plasma downstream n'oxyde presque pas plus le SiN que l'air ambiant est important. En effet, cela signifie d'abord que les atomes de O seuls n'ont pas la capacité de pénétrer dans le SiN profondément et donc que ce sont bien les ions qui sont responsables de l'oxydation : cette conclusion indique que la pression de travail pendant l'implantation est un paramètre peu important (mis à part les variations qu'elle engendre dans le flux et donc dans l'énergie des ions). Mais surtout, ce résultat indique que pendant l'implantation, les flancs (verticaux) de la structure à graver (qui ne sont pas bombardés par les ions) ne seront modifiés que sur quelques Å, ce qui est indispensable pour maintenir l'anisotropie et donc le contrôle dimensionnel dans un procédé SMART Etch.

La comparaison entre le procédé downstream et un ICP sans bias (Fig. 4-17c), donc avec un bombardement ionique d'environ 15-20 eV, est intéressante. En effet, même à basse énergie les ions  $O^+$  vont s'implanter dans le SiN et il a un maximum marqué dans la densité de O à 0,9 nm de la surface alors qu'en downstream le maximum était en surface. Nous détectons aussi maintenant de l'O jusqu'à 2.5 nm de profondeur contre 1.5 nm en downstream, ce qui est confirmé par les variations de concentration de SiON et  $SiO_2$  qui sont aussi trouvés nettement plus profondément et en plus fortes concentrations. Enfin, notons la forme particulière du profil de F : il chute très vite à partir de la surface (comme après le downstream) mais au lieu de tomber à zéro il marque ensuite un plateau sur 1 nm avant de décroître lentement. Cela indique clairement que la forte densité surfacique de F est produite par le F atomique issu des plasmas, mais que des ions  $F^+$  (ou contenant du F) sont aussi produits, accélérés et vont s'implanter plus en profondeur dans le matériau, comme le fait l'oxygène.

L'ajout de 10 W de puissance bias se traduit par une accélération des ions jusqu'à 70 eV. Le maximum dans la densité de O se trouve cette fois à plus de 1 nm sous la surface, et l'épaisseur totale de la couche modifiée est de 3.5 nm. Il y a maintenant une couche d'oxyde SiOF exempt de N de plus d'un nanomètre de profondeur et la contribution SiO<sub>2</sub> est relativement constante sur 2 nm de profondeur avant de chuter dans la couche de transition SiON.

Enfin, à 60W de puissance bias soit une énergie de 420 eV, la contribution SiO<sub>2</sub> s'étend sur 3 nm alors que l'épaisseur totale modifiée va jusqu'à 5.5 nm, comme nous l'avons vu précédemment.

Un point important à souligner sur la Fig. 4-17 est que non seulement nous pouvons facilement contrôler la profondeur modifiée avec la puissance bias, mais aussi que la modification du matériau est la même quelle que soit l'énergie des ions : la couche modifiée est constituée d'une fine couche de SiOF, puis d'une couche d'épaisseur variable de SiO<sub>2</sub> et enfin une mince couche de SiON d'environ 1.5 nm de profondeur dans laquelle la densité de O chute rapidement pour finir sur le S<sub>3</sub>N<sub>4</sub> non modifié. Cela se voit bien sur la figure 4-18 ci-dessous qui résume la répartition des éléments dans la couche modifiée pour 10Wb et 60Wb.

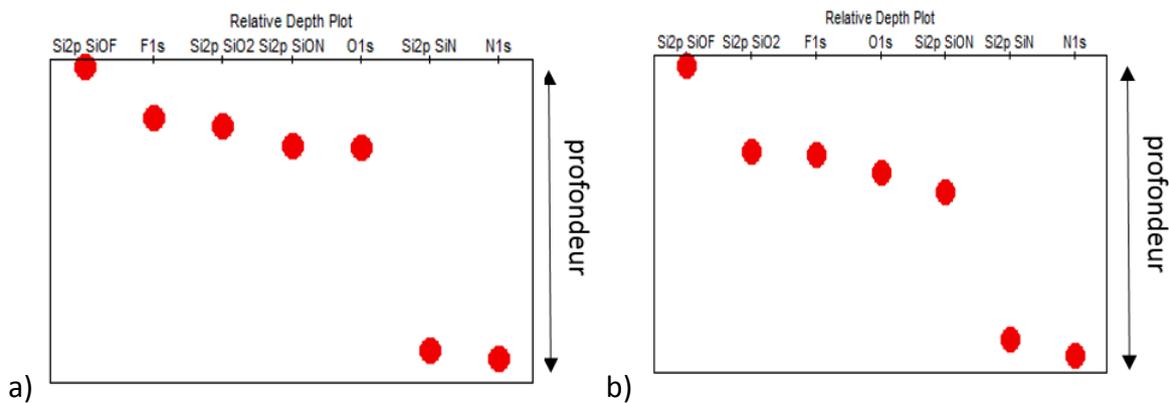
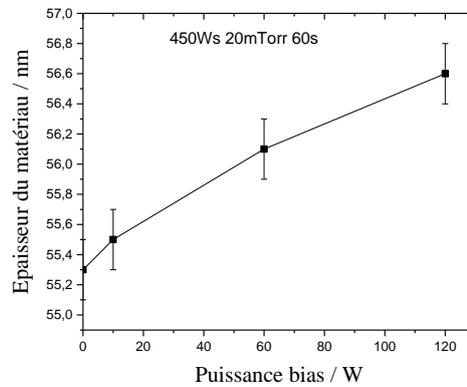


Figure 4-18 : Relative depth plot pour a) un plasma 450Wsources 10Wbias et b) 450Wsources 60Wbias

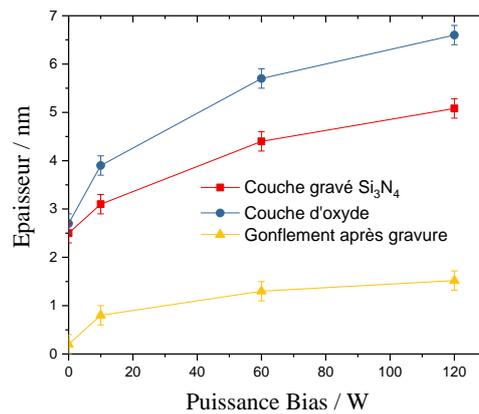
On peut observer que dans les deux conditions, les liaisons SiOF sont en surface et le Fluor, l'oxygène, les liaisons SiO<sub>2</sub> et SiON sont toutes dans une même couche. Et qu'en dessous de cette couche modifiée, il y a bien les liaisons SiN du substrat non modifié.

Enfin, la figure ci-dessous montre les variations de  $\lambda_{rel}$ ,  $\lambda_{tot}$  et  $\lambda_{oxy}$  en fonction de la puissance bias. Il est intéressant de tracer ces courbes car du fait du gonflement du matériau, l'épaisseur de SiN réellement consommée lors de la seconde étape du procédé Smart Etch sera inférieure

à l'épaisseur modifiée. Le fait de mesurer précisément les épaisseurs oxydées et totale par ellipsométrie nous permet donc de savoir précisément quelle épaisseur de SiN sera réellement consommée lorsque la couche SiO<sub>x</sub> sera gravée.



a)



b)

Figure 4-19 : a) L'épaisseur du matériau après 60 seconde de plasma en fonction de la puissance bias b) L'épaisseur de la couche d'oxyde, de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (une fois la couche SiO<sub>x</sub> gravée) et du gonflement après implantation en fonction de la puissance bias à puissance source constante.

On peut observer dans la figure 4-19 a) que l'épaisseur du matériau augmente non linéairement en fonction de la puissance bias. Par rapport au matériau de référence, qui a une épaisseur de 55 nm, l'épaisseur du matériau a augmenté de 0,8 nm pour 10 Wb, 1.3 nm pour 60 Wb et 1.5 nm pour 120 Wb. Par conséquent, même si l'épaisseur de la couche modifiée par l'implantation augmente de manière très significative avec l'énergie des ions, la quantité de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qui sera gravé est plus faible que l'épaisseur modifiée.

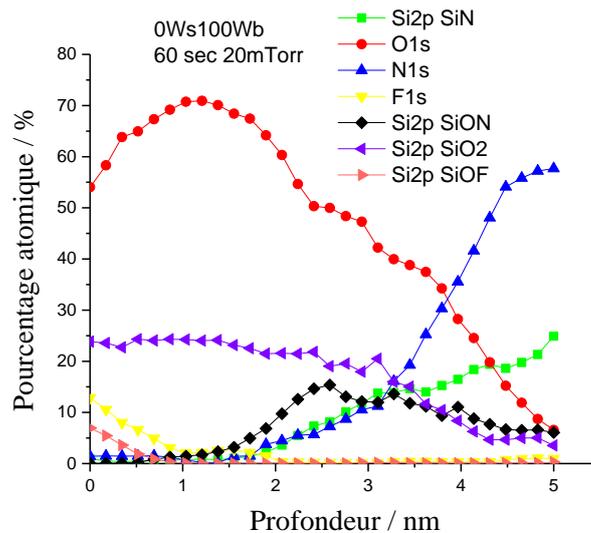
	Epaisseur totale avant gravure	Oxyde natif	SiN avant gravure (SiN <sub>avant</sub> )	Epaisseur total après gravure	Couche d'oxyde SiO <sub>x</sub>	SiN après gravure (SiN <sub>après</sub> )	SiN gravé (SiN <sub>avant</sub> -SiN <sub>après</sub> )

Epaisseur (nm)	54,8	2	52,8	56,1	5,7	50,4	2,4
----------------	------	---	------	------	-----	------	-----

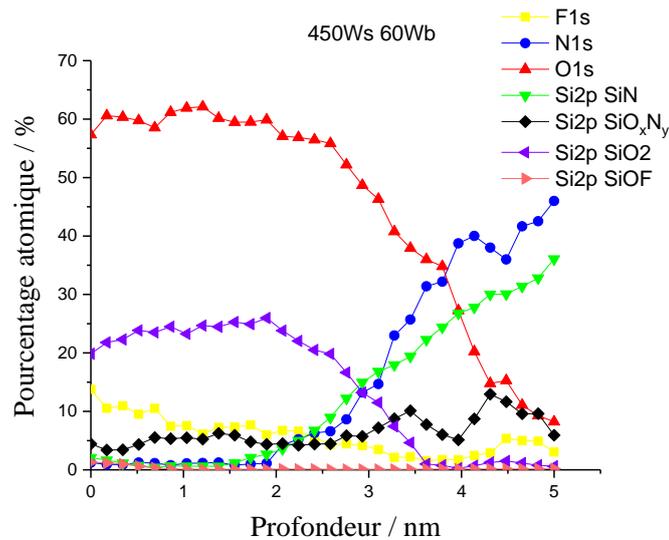
Tableau 4-4 : Epaisseur déduites des mesures d'ellipsométrie lors d'une implantation de 450W<sub>sources</sub> et 60W<sub>bias</sub>. Notons que l'oxyde natif doit être soustrait pour connaître la vraie épaisseur de SiN initiale (SiN<sub>avant</sub>)

Le tableau ci-dessus montre ainsi qu'avec 60 W de puissance bias, seulement 2.4 nm de SiN seront gravés lors de l'élimination de la couche SiO<sub>x</sub> alors que l'épaisseur de la couche modifiée est proche de 5 nm.

Enfin, la Fig. 4-20 ci-dessous compare une implantation en mode CCP avec notre référence ICP. Elle montre qu'il y a relativement peu de différence dans la couche implantée lorsque l'implantation se fait en mode CCP (c'est-à-dire dans le réacteur ICP mais avec 0 W de puissance ICP et uniquement la puissance bias pour créer un plasma capacitif) mis à part que l'énergie ionique supérieure mène à une couche plus épaisse.



a)



b)

Figure 4-20 : Reconstruction des profils chimiques obtenue par pARXPS a) pour le mode CCP 100W<sub>b</sub> et b) pour le mode ICP 450W<sub>s</sub>,60W<sub>b</sub>

Le rapport flux ionique divisé par le flux de radicaux change considérablement entre un plasma ICP et CCP. Cependant, la Fig.4-20 a) montre que l'implantation en mode CCP produit également une couche SiO<sub>2</sub> d'environ 3 nm de profondeur avec une épaisseur totale modifiée > 5 nm. Le F se trouve uniquement en surface, ce qui signifie qu'il y a peu d'ions fluorés dans ces conditions. La différence principale dans les profils pARXPS est qu'en mode CCP la contribution SiO<sub>2</sub> forme bien un plateau mais pas celle de O qui montre un pic marqué à 1.2 nm de profondeur. Cela est dû à la formation d'une couche interfaciale SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> assez abrupte entre 2 et 2.5 nm de profondeur et qui s'étend jusqu'à plus de 5 nm de profondeur. Cette différence pourrait être due à la forme en selle de cheval très large de la IVDF en mode CCP, ainsi qu'à la présence possible d'ions O<sub>2</sub><sup>+</sup> en quantité significative dans ce plasma basse densité. Il est également possible que cette légère différence soit due à un temps d'implantation un peu trop court pour atteindre l'oxydation maximale de la couche dans ces conditions CCP à faible flux ionique. Dans tous les cas, les couches modifiées restent très similaires en mode CCP et ICP.

Enfin, la Fig. 4-21 montre l'impact de la pression de travail sur les variations temporelles de l'épaisseur du matériau à 5mTorr et 20 mTorr de pression et pour une énergie ionique identique.

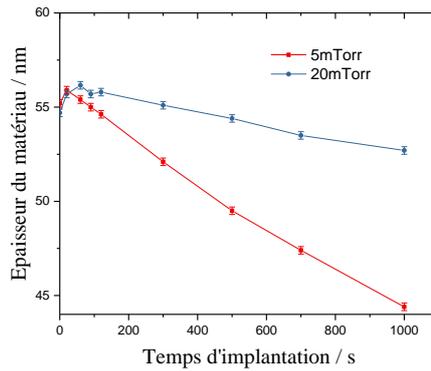


Figure 4-21 : Mesures ellipsométriques de l'épaisseur du matériau en fonction du temps d'implantation pour deux pressions différentes

Comme vu précédemment à la pression de 20 mTorr, l'implantation à 5 mTorr se traduit aussi par un gonflement initial du SiN suivi de sa pulvérisation. Mais l'état stationnaire est atteint plus rapidement et la pulvérisation est nettement plus rapide à basse pression. Cela est dû à un flux ionique plus important à basse pression et il n'est donc pas intéressant de travailler dans ce régime où les risques de pulvérisation sont accrus.

Notons enfin que limiter la pulvérisation du matériau est un point clé lors de la gravure de nanostructures. En effet, dans le cas d'une gravure de type espaceur en nitrure il faut graver l'espaceur dont la forme n'est pas rectangulaire mais arrondie (Fig. 1-6 dans l'introduction). Cela risque de poser un problème car le rendement de pulvérisation des matériaux dépend de l'angle d'incidence des ions et est nettement plus élevé aux alentours de 60°. La pulvérisation sera donc plus importante sur les « arrondis » qu'elle va facetter : cela est fortement indésirable d'où l'intérêt de rechercher des conditions d'implantation optimale c'est-à-dire aussi un temps d'implantation bien ajusté.

## 6. Comparaisons des résultats en épaisseur de pARXPS, Ellipsomètre et STEM

Les analyses pARXPS nous donnent aussi l'épaisseur des différents pics et des différents composants de chaque pic. Cette technique a été développée dans le laboratoire et a fait l'objet d'une thèse [L.Fauquier] selon laquelle, pour retrouver l'épaisseur des couches il faut limiter les angles utilisés. Dans notre cas, l'angle limite a été 53.75°.

Nous avons aussi utilisé les mêmes paramètres du programme Advantage pour retrouver les épaisseurs de Si2p SiO<sub>2</sub> et Si2p SiO<sub>1</sub>. Ces valeurs ont été comparées avec celles des différents modèles d'ellipsomètres et les images TEM pour le même implant de 450Ws / 60Wb 20mTorr. Le tableau ci-dessous récapitule tous les résultats.

Epaisseur (nm)	pARXPS	Modèle Woollam	TEM	STEM
SiO <sub>2</sub>	3.1	3.3	3	3.4

Tableau 4-5 : Récapitulatif des résultats des différentes techniques pour le même implant.

Ainsi, on peut voir que les résultats des différentes techniques pour mesurer l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> concordent très bien.

## 7. Gravure de la couche modifiée dans du HF liquide

Les procédés Smart Etch utilisent souvent du HF liquide pour éliminer sélectivement la couche modifiée (en gravure SiN). Dans notre cas, nous avons observé que le caractère non homogène de la couche modifiée impose des conditions de gravure assez agressives pour éliminer cette dernière, comme évoqué précédemment. Par exemple la Fig. 4-22 montre les images STEM de deux échantillons de SiN implantés puis trempés soit 100 s dans du HF dilué à 0.1 % soit 10 secondes dans du HF dilué à 1%. Il apparaît que le bain à 1% a totalement éliminé la couche modifiée en quelques secondes alors que celui à 0.1 % n'a réussi à graver cette couche que de manière partielle et non homogène : sur la Fig. 4-22b il apparaît que la couche modifiée est gravée sur la partie gauche de l'échantillon mais pas à droite où la gravure HF est restée bloquée, apparemment sur la très mince couche surfacique SiOF. Lorsqu'il a été nécessaire de graver la couche modifiée (par exemple pour mesurer l'épaisseur de SiN consommée par l'implantation /retrait) nous avons donc utilisé du HF dilué à 1% pour nous assurer de la totale élimination de la couche.

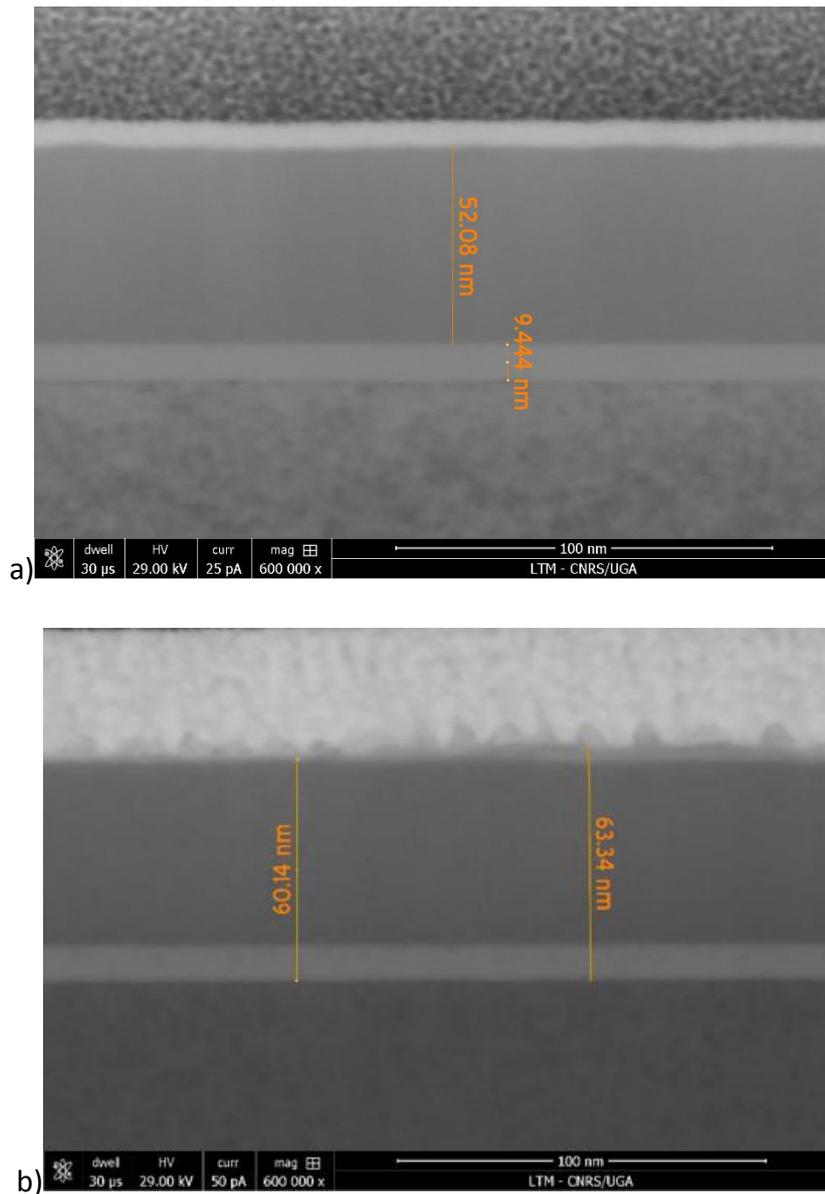


Figure 4-22 : Image STEM d'un traitement de HF à a) 1% pendant 10 sec et b) 0,1% pendant 100 sec, de deux échantillons modifiés avec un plasma de 450Wsources60Wbias à 20mTorr

Il est intéressant de noter que nous avons utilisé du HF car d'après l'XPS nous avons transformé le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en  $\text{SiON}$  ou  $\text{SiO}_2$ . De plus, le HF 1% a été utilisé avec succès dans les procédés Smart Etch classiques (implantations d'Hydrogène ou d'Helium) et représente un point de référence. Par conséquent, le fait de pouvoir éliminer proprement la couche en HF est une validation du procédé, même si notre objectif est de l'éliminer in situ dans le plasma downstream.

Selon la bibliographie, l'oxyde thermique doit se graver à 2,3 nm/min en utilisant du HF dilué à 1% [Williams2003]. Dans notre cas, il faudrait donc en théorie environ 120 secondes pour

éliminer la couche de 4.4 nm. Cependant, la Fig. 4-23 montre comment varie l'épaisseur de l'ensemble  $\text{SiO}_x/\text{Si}_3\text{N}_4$  en fonction du temps de gravure dans le HF liquide à 1%. Pour faire cette expérience nous avons clivé en 10 échantillons la plaque de 300 mm de diamètre qui a été implantée à 450Ws/60Wb et 20mTorr. Chaque échantillon a été gravé au HF 1% à des temps différents et a été mesuré à l'ellipsomètre Woollam juste après. Nous avons procédé de la même manière pour faire la gravure humide d'une plaque de SiN non gravée (référence). Les graphiques ci-dessous montrent les résultats donnés par le modèle bicouche pour la plaque implantée (figure 4.23a) et pour la plaque de référence (figure 4.23b).

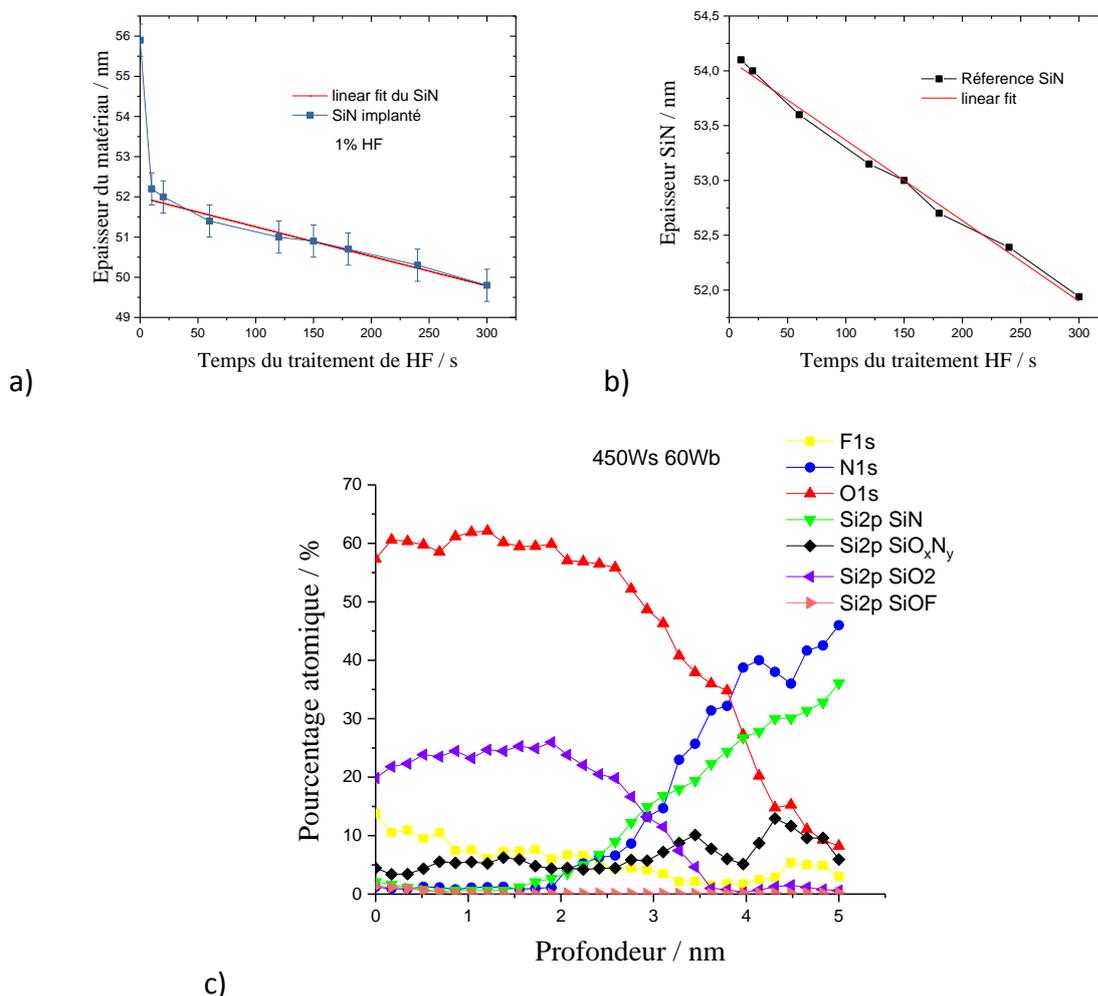


Figure 4-23: Epaisseur de SiN et  $\text{SiO}_2$  du matériau modifié (figure a) et pour le matériau de référence (figure b) en fonction du temps de traitement HF 1%. La figure c représente la reconstruction des profils chimiques obtenue par pARXPS du plasma 450Wsources60Wbias.

La figure. 4.23a) montre que la vitesse de gravure de l'échantillon implanté dans le HF est non linéaire. Seulement 10 secondes sont nécessaires pour éliminer les premiers 3.5 nanomètres soit une gravure à plus de 20 nm/min, puis la vitesse de gravure chute progressivement jusqu'à

60 s ou elle atteint une valeur constante (diminution linéaire de l'épaisseur) de 0.4 nm/min. Comme illustré sur la Fig. 4-23b) cette valeur correspond exactement à celle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de référence. Nous pouvons en conclure que la couche de  $\text{SiOF/SiO}_2$  observée en XPS est un oxyde de très mauvaise qualité, probablement poreux (ce qui expliquerait aussi le gonflement de la surface), qui se grave très vite au HF 1%. Il s'agit d'un avantage car nous avons une très forte sélectivité  $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{Si}_3\text{N}_4$ , supérieure à 50 ! En revanche, l'élimination de la couche interfaciale  $\text{SiON}$  est plus lente, et il apparaît clairement sur la Fig. 4-23 c) que la vitesse de gravure diminue quand la densité de O dans la couche  $\text{SiON}$  chute. Il faut ainsi 60 s pour finir entièrement la gravure de la couche de 4.5 nm alors que 10 s avaient suffi à éliminer les premier 3.5 nm fortement oxydés.

D'un point de vue procédé, cela suggère deux stratégies possibles : graver uniquement le  $\text{SiO}_2$  à chaque cycle implantation/ gravure ou graver toute la couche modifiée à chaque fois. Il est probable que la meilleure approche dépende de l'application. Si la couche de  $\text{SiN}$  à graver est très mince et qu'une seule implantation suffit à l'éliminer alors il faudra graver longtemps au HF. Mais si plusieurs cycles implantation/gravure sont nécessaires, un bain de HF court suffira car de toute manière le substrat sera remis à l'air après le HF (avant la seconde implantation) et donc oxydé sur 0.8 nm : dans ce cas il est inutile d'éliminer les dernier 0.5 nm de la couche modifiée.

Du point de vue du procédé Smart Etch utilisant des plasmas de  $\text{O}_2$ , il est donc très intéressant d'observer que l'implantation de  $\text{O}^+$  et  $\text{O}_2^+$  dans le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se traduit par la formation d'une couche modifiée stoechiométriquement très proche de  $\text{SiO}_2$  et qui se grave donc bien dans le HF. De plus, cela suggère qu'il va être relativement simple d'éliminer cette couche de manière in situ dans les plasmas downstream de  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  car nous savons que ces derniers gravent  $\text{SiO}_2$  très sélectivement /  $\text{SiN}$ . Il devrait donc être possible d'oxyder le nitrure de manière directionnelle sur 1 à 5 nm nanomètres de profondeur puis de graver sélectivement cette couche modifiée pour graver le  $\text{SiN}$  de manière anisotrope.

## 8. Gravure de la couche implantée dans les plasmas downstream «ALE»

Nous allons utiliser ici uniquement l'ellipsométrie cinétique in situ pour évaluer notre capacité à effectuer des cycles d'oxydation/retrait sélectif dans le réacteur Frontier. Pour cela, et afin

d'éviter des allers/retours entre l'ICP et le downstream, nous avons simplement effectué des oxydations en mode downstream (voir XPS Fig. 4-17 b) suivi du plasma RPS  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  standard. L'oxydation est donc très mince et il s'agit d'un procédé de type ALE.

Dans un premier temps, nous avons évalué l'impact de l'oxygène seul (sans plasma) dans le réacteur. Pour cela, 100 sccm d' $\text{O}_2$  ont été introduit pendant 40 secondes, puis l'enceinte purgée pendant 60 secondes à l'hélium puis 50 secondes de RPS ont été effectuées sur ce substrat ayant juste vu du gaz  $\text{O}_2$ .

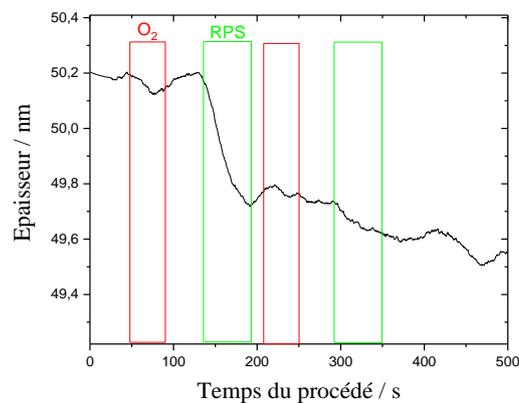


Figure 4-24 : Mesures ellipsométriques de deux cycles avec juste du gaz d'oxygène suivit d'hélium puis RPS

On peut observer que le matériau a été gravé de 0,5 nm pendant le premier plasma RPS, mais qu'il n'y a eu aucune gravure significative au second cycle gaz  $\text{O}_2$ /RPS. La gravure initiale est simplement due à l'élimination de l'oxyde natif présent à la surface de l'échantillon. Mais une fois cet oxyde éliminé, l'expérience montre que le simple gaz  $\text{O}_2$  n'est pas capable d'oxyder le nitrure qui n'est donc pas gravé dans le second plasma RPS, du moins dans l'incertitude de la mesure. Cela montre bien que le procédé utilisé est très sélectif entre  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiN}$ .

Nous pouvons maintenant nous intéresser au « vrai procédé » dans lequel nous alternons un plasma RPS de  $\text{O}_2$  (100 sccm  $\text{O}_2$  + 1000 sccm He à 1 Torr et 250W) pour oxyder la surface pendant 30 secondes, qui est suivi d'une purge de 60 secondes en hélium et enfin du plasma downstream de  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  pendant 60 secondes afin d'éliminer la couche oxydée.

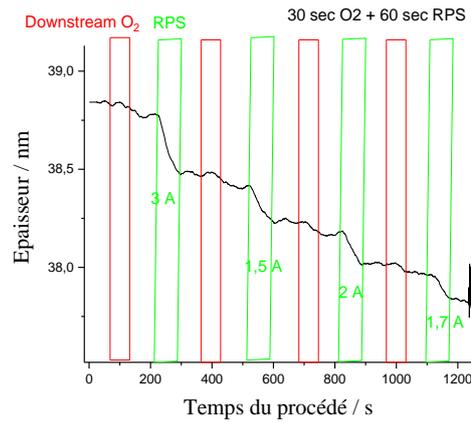


Figure 4-25 : Mesures ellipsométriques de quatres cycles avec du downstream d'oxygène(30sec) suivit d'hélium(60sec) puis RPS (60sec)

On peut observer que cette fois il y a bien gravure de la couche oxydée à chaque cycle, comme nous pouvions nous y attendre. Il y a peut-être également une très légère gravure pendant le plasma de O<sub>2</sub> (par le F parasite) mais cela reste dans l'incertitude de mesure. L'épaisseur gravée est plus importante au premier cycle à cause de l'oxyde natif. Ensuite elle se stabilise autour de 0.17 nm par cycle RPS. Les fluctuations de l'épaisseur d'un cycle à l'autre reflète sans doute l'incertitude de la mesure ellipsométrique cinétique pour ce faible variations d'épaisseur, ou de légers changements de la chimie du plasma NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> dus à une évolution des parois du réacteur. Dans tous les cas, l'épaisseur gravée à chaque cycle est faible par rapport à l'épaisseur modifiée (XPS). Nous avons donc augmenté la durée du plasma NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> d'un facteur deux.

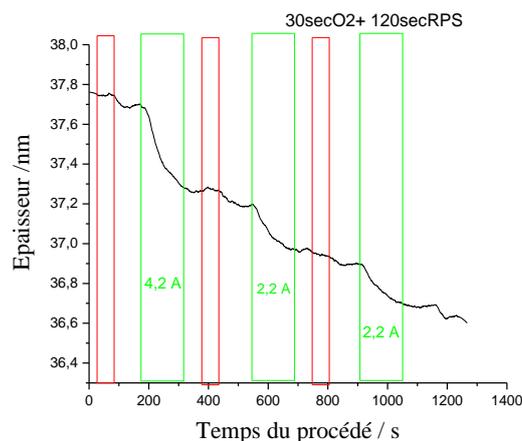


Figure 4-26 : Mesures ellipsométriques de trois cycles avec du downstream d'oxygène(30s) suivit d'hélium(60s) puis RPS (120s)

Nous pouvons observer que cette fois, la quantité gravée est plus importante que précédemment et surtout que la courbe « sature » pendant la gravure ce qui signifie que tout le matériau qui peut être gravé l'a été. La faible épaisseur gravée à chaque cycle est étonnante mais suggère que le plasma de gravure n'est pas capable de graver la couche SiON mais uniquement le SiOF/SiO<sub>2</sub>. Notons cependant qu'il y a une large incertitude sur la valeur absolue de la mesure ellipsométrique à ces échelles de variation. Pour effectuer une gravure plus profonde, nous avons alors augmenté le nombre de cycles à 5.

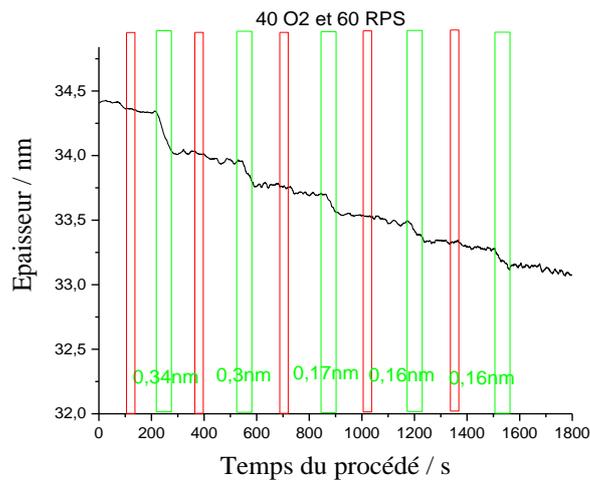


Figure 4-27 : Mesures ellipsométriques de 5 cycles avec un plasma downstream d'oxygène (40sec) suivi d'hélium (60sec) puis RPS (60sec)

On peut observer qu'au bout d'un transitoire de 2 cycles il y a une gravure régulière de l'ordre de 0.15 nm / cycle. Les fluctuations sont dans l'incertitude de la mesure, et il est probable qu'en pratique la gravure élimine plutôt 2-3 Å / cycle, ce qui correspond environ à une monocouche atomique. La figure. 4-27 montre donc qu'il est possible de contrôler le procédé de gravure quasiment à l'échelle atomique. Notons que ce procédé sans énergie de bombardement, sera bien entendu isotrope, mais des procédés ALE isotropes sont intéressants pour certaines applications.

Du point de vue de l'homogénéité de la gravure nous avons utilisé l'ellipsomètre rudolph pour effectuer des mesures à différents endroits de la plaque 300 mm et nous avons observé qu'en effet elle été bien homogène dans tout le substrat.

Enfin, nous avons observé la rugosité après l'étape d'oxydation avec l'AFM pour observer la surface ; la figure 28 a) représente l'image de référence d'une plaque SiN et la figure 4-28b)

représente l'image d'une plaque SiN après un plasma downstream de 60 sec avec 100 sccm O<sub>2</sub> + 1000 sccm He à 1Torr et 250W.

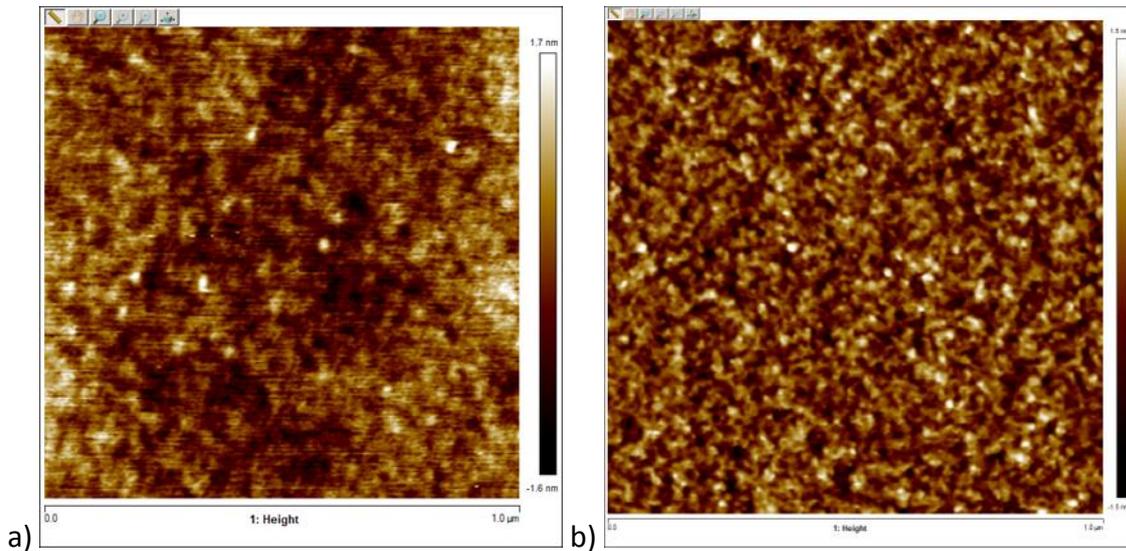


Figure 4-28 :Image AFM de SiN de référence (figure a) et après un plasma downstream d'O<sub>2</sub> (figure b)

Dans les deux cas nous avons trouvé la même rugosité de 0.4 nm. Etant donné qu'il n'y a pas d'ions la surface n'est pas endommagée.

Nous avons ensuite observé la rugosité après différentes gravures et la valeur de l'épaisseur gravée. Nous avons fait deux expériences de 30 et 80 cycles avec la recette 40 secondes avec 100 sccm d'O<sub>2</sub> + 1000 sccm d'He à 1Torr et 250W + 60 secondes avec 1000 sccm d'hélium à 1Torr + 50 secondes de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>.

Pour faire cette étude, nous avons utilisé l'AFM pour mesurer l'épaisseur gravée et la rugosité. Pour savoir l'épaisseur après gravure, nous avons introduit un patch de silicium au centre du wafer : ce dernier sert de « masque ». Après la gravure, ce masque a été enlevé et la différence entre la surface non gravée sous le masque et la surface gravée a été mesurée par AFM.

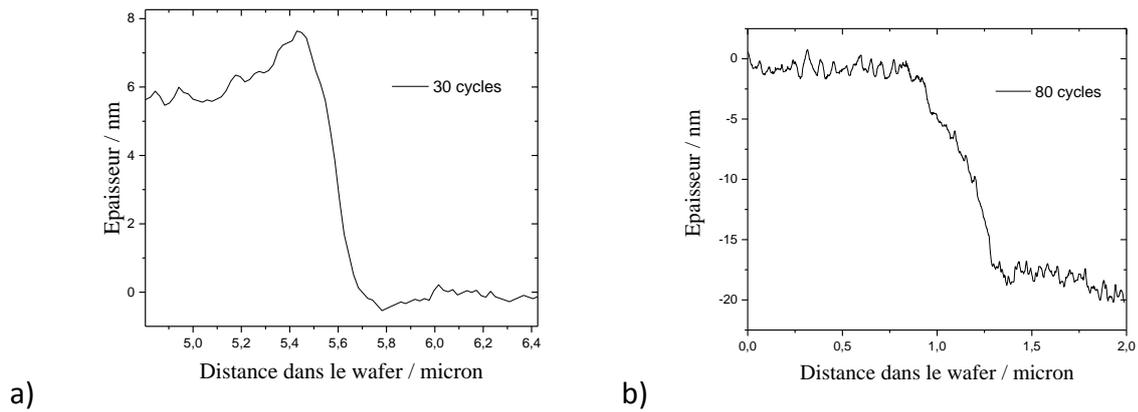


Figure 4-29 : Mesure AFM de l'épaisseur gravée pour 30 cycles (figure a) et 80 cycles (figure b)

On peut observer que le matériau a bien été gravé d'une épaisseur d'environ 6 nm pour les 30 cycles et environ 20 nm pour 80 cycles soit environ 20-25 Å / cycle. Ce qui nous confirme qu'avec cette méthode, on grave bien le SiN, et typiquement que le procédé élimine le matériau couche atomique à couche atomique, dans une gravure isotrope.

Nous avons aussi mesuré la rugosité dans les deux cas et trouvé une rugosité de la surface de 0,5 nm, ce qui est proche du nitrure de référence. Le procédé n'introduit donc pas de rugosité significative.

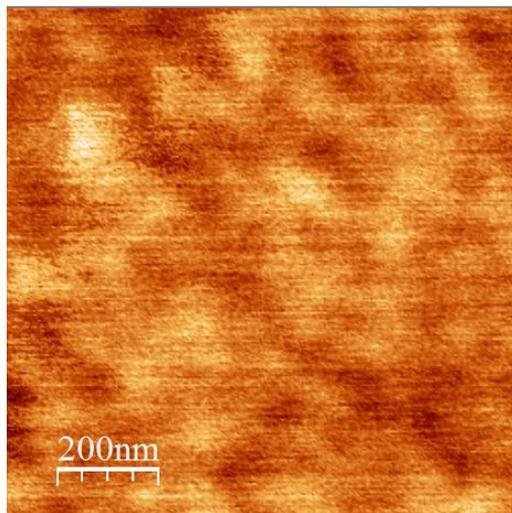


Figure 4-30 : Image AFM du SiN après les 30 cycles.

## 9. Gravure implantation ICP / retrait downstream

Nous avons aussi observé la rugosité à l'AFM après l'implantation en plasma ICP. La figure 4-31 a) représente l'image de référence d'une plaque SiN et la figure 4-31b) représente l'image d'une plaque SiN après une implantation de 60 sec d'O<sub>2</sub> à 20mTorr et 450Ws 60Wb.

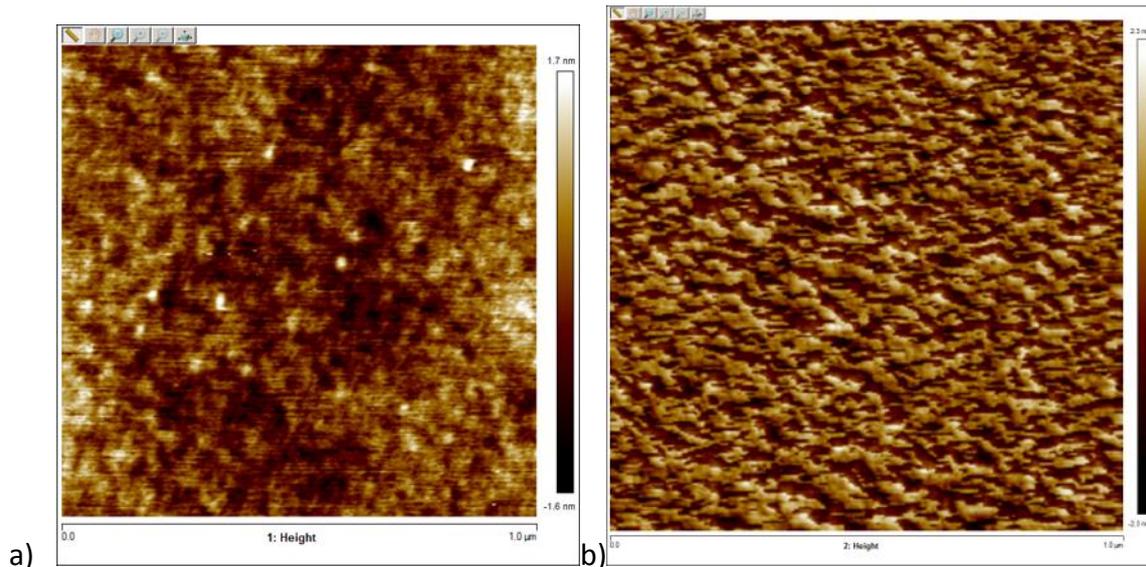


Figure 4-31 : Image AFM de SiN de référence (figure a) et après un plasma ICP 450Ws60Wb d'O<sub>2</sub> (figure b)

Nous observons que la rugosité a augmenté de 0,5 nm à 0,8 nm et surtout que la morphologie a changé après l'implantation. Cette morphologie est en forme d'ilots, elle est liée au gonflement de la couche pendant l'implantation et atteste peut-être de la formation de bulles. Notons cependant que d'après les mesures AFM, cette rugosité est transférée dans le SiN après la gravure de la couche modifiée. En effet, la Fig. 4.32 ci-dessous montre qu'après retrait de la couche par un plasma NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, la surface a une rugosité de 0.9 nm et une morphologie similaire à celle post implantation.

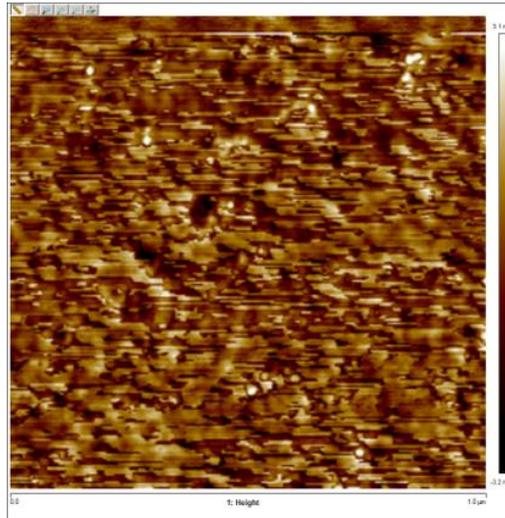


Figure 4-32 : Image AFM après trois gravure de  $NF_3/NH_3$  pour la condition d'implant 450Ws60Wb

	Référence	Plasma downstream	Elimination par $NF_3/NH_3$ de la couche modifié par le plasma downstream	Implant 450Ws60Wb	Elimination par $NF_3/NH_3$ de la couche modifié par l'implant
Rugosité (nm)	0.4	0.4	0.5	0,8	0,9

Tableau 4-6 : Rugosité après les différents procédés

Cette rugosité reste raisonnable mais elle est supérieure à ce que nous pourrions attendre compte tenu des images TEM présenté précédemment. Des études se poursuivent pour confirmer et améliorer ce résultat.

## 10. Conclusion

Nous avons commencé par caractériser les plasmas ICP d'O<sub>2</sub> en terme de flux ionique afin de pouvoir interpréter correctement les analyses de surface du SiN après implantation dans de nombreuses conditions de puissances source et bias.

L'analyse morphologique du SiN implanté par TEM et STEM nous a montré que l'implantation crée une couche modifiée assez épaisse et stratifiée. Nous avons alors mesuré la nature chimique de la couche modifiée par pARXPS en fonction des différentes conditions d'énergie de bombardement et du rapport flux de radicaux sur le flux ionique. Ces analyses chimiques nous ont permis de différencier les différentes sous couches et les identifier par du SiOF, SiO<sub>2</sub> et SiON. Nous avons aussi confirmé la présence de fluor provenant du réacteur qui avait déjà été observé dans le laboratoire précédemment. De plus ces analyses pARXPS nous ont permis aussi de mesurer l'épaisseur de la couche modifiée et de la trouver en bon accord avec celle déduite des mesures du TEM, STEM et ellipsométrie.

Les mesures ellipsométriques nous ont ensuite permis d'étudier la cinétique de croissance de SiON et d'observer la pulvérisation de la couche SiN. Cela nous a permis d'optimiser le temps du procédé, la pression, l'énergie des ions et le flux nécessaire pour former le SiON à une épaisseur de 5 nm mais sans pulvériser le SiN. Cette étude nous a donc permis de déterminer des conditions intéressantes d'implantation en vue de la gravure d'espaceur SiN avec le procédé du SMART ETCH.

La deuxième partie du procédé SMART ETCH, le retrait de la couche modifiée, a été aussi étudiée par ellipsométrie. Nous avons fait le retrait par voie humide (HF 1%) et sèche (downstream NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>). Dans les deux cas, nous avons prouvé la forte sélectivité SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et la faisabilité du procédé. Le procédé par voie sèche est bien entendu privilégié car non seulement il peut être cyclé à grande vitesse en implantant en mode CCP et en gravant en mode downstream dans le même réacteur.

Nous n'avons malheureusement pas pu tester le procédé complet sur de vraies structures pour observer les profils de gravure. En effet, le réacteur ICP a subi une panne sévère et a été arrêté plusieurs mois à la fin de ma thèse. Cependant ces études sont prometteuses et seront certainement poursuivies dans le cadre d'une autre thèse au LTM.

## 11. Bibliographie du chapitre 4

### **[Bersin70]**

R.L.Bersin, Solid State technol. 13,39 (1970)

### **[D.L.Book, NRM Memorandum]**

D.L.Book, NRL Memorandum Report No.2898

### **[F.Chambettaz]**

F.Chambettaz « Caractérisation et développement d'un procédé de gravure séquentiel contrôlé à l'échelle nanométrique » thèse, Université Grenoble Alpes , France, 2017.

### **[Davydova2017]**

A.davydova, E.Despiiau-Pujo, G.Cunge and D.B.Graves. « H<sup>+</sup> ion-induced damage and etching of multilayer graphene in H<sub>2</sub> plasmas ». Journal of Applied Physics 121, 133301 (2017).

### **[J. Dubois]**

J.Dubois « Nouvelle technologie utilisant les plasmas H<sub>2</sub> et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique » thèse, Université Grenoble Alpes , France, 2016.

### **[Engstrom91]**

J.R.Engstrom, D.J.Bonser and Thomas Engel. «The reaction of atomic oxygen with Si(100) and Si(111) » Surface Science 268 (1992) 238-264.

### **[L. Fauquier]**

L.Fauquier « Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées. » thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2017.

### **[HandbookXPS]**

John F.Strickle, Peter E.Sobol, Kenneth D.Bombon « Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy », Published by ULVA PHI, Inc. and Physical Electronics.

**[Hannamoto98]**

K.Hanamoto, H.Yoshimoto, T.Hosono, A.Hirai, Y.Kido, Y.Nakayama, R.Kaigawa. «Anomalous depth profile of implanted fluorine ions in SiO<sub>2</sub>/Si » Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 140 (1998) 124-128.

**[Herzinger98]**

Herzinger C.M., Johs B.,McGahan W.A, Woolam J.A., Paulson W. . « Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation » (1998). Faculty Publication from the department of electrical engineering. Paper 13.

**[Irving68]**

Irving S.M., in proceedings of the Kodak Photoresist Seminar(Eastman Kodak, Rochester, 1968) Vol.2, p26.

**[Lieberman94]**

C.Lee and D.B.Gaves, M.A.Lieberman, D.W.Hess « Global Model of Plasma Chemistry in a High Density Oxygen Discharge » J.Electrochem.Soc. , Vol.141, No.6, June1994.

**[Lieberman96]**

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.

**[V. Martirosyan]**

V. Martirosyan « Modification de matériaux en couches minces par plasmas H<sub>2</sub> ou He : simulations atomistiques pour procédés de gravure innovant » thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2016.

**[Palikshandbook]**

H.R.Philipp. in Handbook of optical constants of solids, edited by E.D. Palik (Academic, New York,1985) p749

**[Ogbuji95]**

Linus U.J.T.Ogbuji « The SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Interface, Part 2 : O<sub>2</sub> permeation and oxidation reaction »  
J.Am. Germa.Soc, 78[5] 1279-84 (1995)

**[Raider76]**

S.I.Raider, R.Flitsch, J.A.Aboaf, and W.A.Pliskin. «Surface Oxidation of Silicon Nitride Films »  
J.electrochem.Soc. Vol 123, No.4 1976.

**[Williams2003]**

Kirt R. Williams, Kishan Gupta, Matthew Wasilik. Journal of microelectromechanical systems,  
vol12, No.6 December 2003

## 5. Conclusions et perspectives

Le procédé Smart Etch est une technologie de gravure étudiée depuis quelques années et qui fait partie des candidates comme futures technologies pour graver les matériaux de manière anisotrope avec un contrôle à l'échelle quasi-atomique. Ce procédé comporte deux étapes, qui ont évoluées au cours des trois dernières années. Dans tous les cas, le matériau (typiquement  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour former des espaceurs de grilles de transistor) est modifié par implantation d'ions légers dans une première étape. L'utilisation de He ou  $\text{H}_2$  permet de modifier plusieurs nanomètres de matériau en limitant sa pulvérisation, et la profondeur modifiée est contrôlée très précisément (par l'énergie des ions). Dans une seconde étape, le matériau modifié  $\text{SiN}^*$  est gravé sélectivement par rapport au matériau  $\text{SiN}$  non modifié. Si nécessaire, ces étapes implantation/gravure peuvent être cyclées pour graver la profondeur voulue. Initialement, le matériau modifié  $\text{SiN}^*$  était retiré par traitement par voie humide dans du HF dilué à 1%. Mais cela nécessitant une remise à l'air du substrat, il n'est pas vraiment possible d'effectuer plusieurs cycles implantation / gravure avec cette approche. Une seconde solution consiste à utiliser un plasma déporté (sans ions) pour graver sélectivement le  $\text{SiN}^*$ , avec l'avantage de pouvoir effectuer l'implantation et la gravure dans le même cluster de gravure, voir même depuis peu dans le même réacteur. En effet, la société AMAT avec qui le LTM collabore activement sur ce sujet a développé un réacteur prototype constitué de deux réacteurs CCP « empilés » i.e. séparés par une électrode de type pommeau de douche : la chambre du bas est un réacteur CCP permettant l'implantation d'ions He ou H énergétiques, alors que la chambre du haut permet de générer des radicaux réactifs dans un second plasma CCP à haute pression en chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$  : ces radicaux diffusent dans la chambre du bas par les trous de l'électrode « pommeau de douche » et vont réagir avec le  $\text{SiN}^*$ . Ce plasma déporté est appelé RPS. La réaction –selon la température- va produire des sels qui se sublimeront après le traitement plasma (pendant le pompage) menant à la gravure. Les cycles « implantation-gravure » étant effectués dans la même chambre peuvent être cyclés rapidement et le procédé contrôlé en temps réel par ellipsométrie. Au début de cette thèse, ce réacteur venait d'être installé au laboratoire et la chimie issue du plasma déporté était très mal connue, de même que les mécanismes de gravure sélective  $\text{SiN}^*/\text{SiN}$  en régime de formation de sels. En revanche, l'étape d'implantation avait été étudiée depuis plusieurs

année (dans des réacteurs ICP ou CCP) et a montré certaines limitations, en particulier liées au fait que les plasmas de  $H_2$  et He attaquent les parois des réacteurs, relâchant diverses impuretés dans le plasma (F, O ... etc) de manière non reproductible et menant à la gravure du SiN pendant l'étape d'implantation.

Dans cette thèse, nous avons étudié une nouvelle variante du Smart Etch dans le réacteur prototype « Frontier », la variante consistant à utiliser l'implantation d'ions  $O^+/O_2^+$  issus d'un plasma d' $O_2$  pour remplacer les plasmas de He ou  $H_2$ . Deux avantages potentiels étaient attendus : une meilleure reproductibilité car l'oxygène n'attaque pas les parois du réacteur et une meilleure sélectivité  $SiN^*/SiN$  car le matériau modifié est cette fois transformé chimiquement en  $SiO$ . Des analyses de surface par pARXPS, STEM et ellipsométrie ont permis de montrer que les plasmas de  $O_2$  permettent bien de modifier c'est-à-dire transformer en  $SiO_x$  de 0.2 nm à 6 nm de SiN en jouant sur l'énergie des ions. Dans tous les cas, il faut une certaine dose pour atteindre l'état stationnaire : la désorption de N qui est progressivement substitué par O prends du temps, et mène à un gonflement du matériau. Une fois l'état stationnaire atteint, la couche modifiée est du type  $SiOF/SiO_2/SiON$  et elle est donc très fortement oxydée. Si l'implantation est prolongée, cette couche va se propager par pulvérisation et le matériau sera gravé : pour éviter cela il faut donc arrêter le procédé  $O_2$  quand la couche a atteint son état stationnaire.

En parallèle, nous avons utilisé des diagnostics du plasma pour mieux comprendre la chimie générée par les plasmas déportés RPS et qui permettra de graver  $SiN^*$  dans la seconde étape du procédé Smart Etch. En particulier, moyennant des modifications hardware du monochromateur VUV du LTM pour y adapter une caméra CCD-VUV nous avons pu détecter plusieurs espèces importantes par spectroscopie d'absorption VUV. Elles incluent les molécules  $NF_3$ ,  $NH_3$  et HF présentes dans les chimies  $NF_3/H_2/He$  et  $NF_3/NH_3/He$  utilisées pour graver la couche modifiée en RPS. En parallèle, nous avons fabriqué un petit réacteur à plasma dc pulsé que nous avons greffé sur la chambre principale : il permet d'exciter les radicaux issus du plasma RPS et ainsi de détecter ces derniers par spectroscopie d'émission optique (actinométrie). Des informations sur F et H ont été obtenues de cette manière. En faisant varier les chimies de plasma RPS et en suivant l'évolution des densités de ces radicaux nous avons montré que ces plasmas pourtant complexes ne généraient pas autant d'espèces réactives que nous l'aurions pensé initialement. En effet, les radicaux atteignant la chambre

du bas sont essentiellement F, H, HF et sans doute  $\text{NH}_4\text{F}$  mis en évidence de manière indirecte (via la destruction de HF et  $\text{NH}_3$ ). Les deux premiers peuvent mener à la gravure directe du substrat, alors que HF et  $\text{NH}_4\text{F}$  jouent un rôle direct sur la formation des sels. En plus de ces informations importantes sur la chimie du plasma, les diagnostics avec résolution temporelle (0,1 s) ont aussi permis d'optimiser les temps de procédé ainsi que de servir de détection de fin d'attaque. Nous n'avons malheureusement pas pu dans le cadre de cette thèse effectuer des corrélations directes entre les sels et les flux de radicaux, notamment car le procédé de gravure sélectif  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  qui doit être utilisé n'existait pas au début de cette thèse. Néanmoins nous pouvons conclure que les conditions de ce procédé mènent à la formation d'une grande quantité de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Enfin, le procédé complet a été évalué et contrôlé en temps réel par ellipsométrie. Sur des surfaces planes, cela a montré sans ambiguïté qu'il était possible de graver le nitrure en alternant implantation en plasma de  $\text{O}_2$  et plasma RPS de  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$  et de contrôler très précisément la profondeur gravée à chaque cycle. Dans un procédé de type espaceur où il faut graver plus de 10 nm de matériel il est possible d'implanter profondément pour éliminer 5 nm/cycle, mais nous avons aussi montré clairement par ellipsométrie qu'il était possible d'effectuer de l'ALE du SiN en effectuant l'étape d'oxydation à très basse énergie ou en mode downstream (avec une gravure isotrope dans ce dernier cas).

Cette étude montre donc que le Smart Etch avec implantation  $\text{O}_2$  et retrait du SiN\* en plasma RPS est faisable et semble très prometteuse grâce à une transformation chimique du matériau qui permet aisément d'obtenir des sélectivités  $\text{SiN}^*/\text{SiN} > 40$  et grâce à la versatilité du procédé qui permet de graver de la couche atomique à plusieurs nanomètres de profondeur à chaque cycle et avec une précision remarquable. Il reste néanmoins un travail important à effectuer : caractériser finement l'anisotropie de la gravure SiN et le rôle de la profondeur gravée à chaque cycle sur cette dernière, s'assurer que sur de vrais motifs la pulvérisation plus importante des « coins » des espaceur ne mène pas à leur facettage, et comprendre les vrais mécanismes de gravure RPS via la formation de sels et le rôle de  $\text{NH}_4\text{F}$  et HF dans ce processus. Cela laisse la porte ouverte à de nouvelles études dans le cas du SiN. Par ailleurs, notons que l'oxydation des matériaux est un processus très général. En particulier, dans le cas des métaux et semiconducteurs, il y a souvent de très fortes sélectivité de gravure entre le métal pur et son oxyde (exemple :  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ;  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$  ... etc). Les perspectives de gravure sont

donc nombreuses. Cette étude laisse une porte ouverte aux procédés ALE et SMART ETCH en  $O_2$  pour graver différents types de matériaux utilisés dans la microélectronique.

## 6. Annexe

### 6.1. Calcul d'épaisseur en ellipsométrie avec des modèles associés

Pour retrouver des caractéristiques physiques telles que l'épaisseur d'une couche mince, un modèle optique est utilisé en ellipsométrie. La figure 6-1 ci-dessous schématise les caractéristiques physiques que l'on peut retrouver à partir des intensités mesurées grâce au modèle optique.

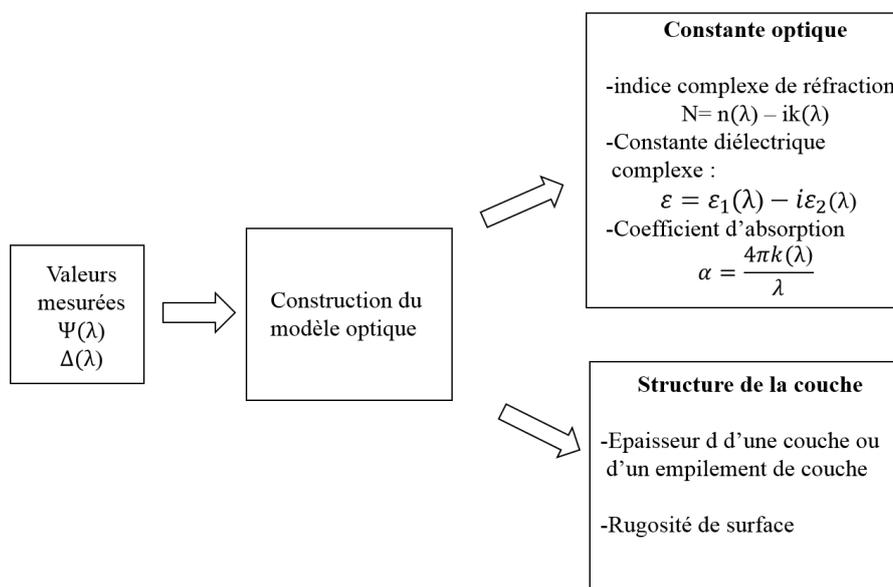


Figure 6-1 : Détermination des Caractéristiques physiques à l'aide de mesures d'ellipsométrie spectroscopique

Pour construire le modèle optique d'empilement de couches et faire le lien entre les propriétés optiques telles que l'épaisseur et les valeurs mesurées, des équations fondamentales sont utilisées. Nous allons détailler un exemple d'une couche sur un substrat (figure 6-2 a) ci-dessous) et d'un empilement à trois couches (figure 6-2 b) ci-dessous).

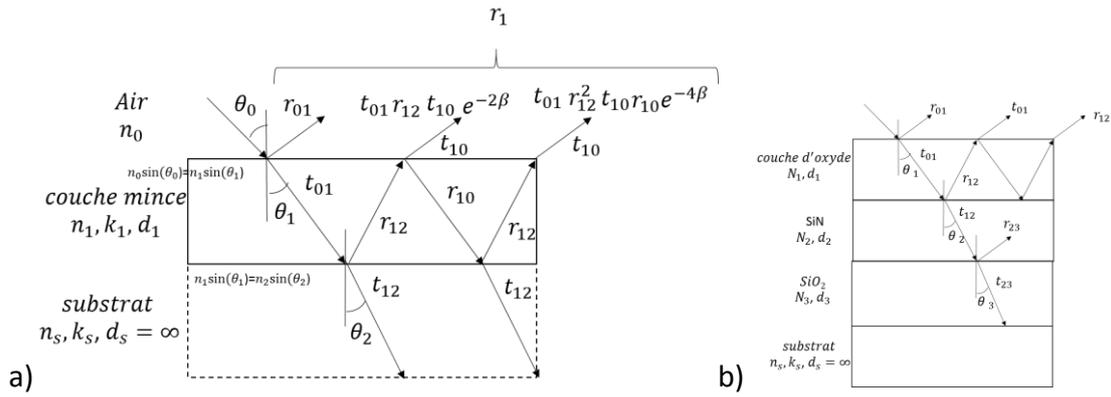


Figure 6-2 : a) modèle ellipsométrique à une couche b) modèle ellipsométrique à trois couches

D'après les lois de Snell Descartes et des équations de Fresnel, les coefficients de réflexion et de transmission, pour les polarisations p et s, à chaque interface, sont écrits sous la forme suivante :

$$r_p(i, i + 1) = \frac{n_{i+1} \cos(\theta_i) - n_i \cos(\theta_{i+1})}{n_{i+1} \cos(\theta_i) + n_i \cos(\theta_{i+1})} \quad 6-1$$

$$r_s(i, i + 1) = \frac{n_{i+1} \cos(\theta_{i+1}) - n_i \cos(\theta_i)}{n_{i+1} \cos(\theta_{i+1}) + n_i \cos(\theta_i)} \quad 6-2$$

$$t_p(i, i + 1) = \frac{2n_i \cos(\theta_i)}{n_{i+1} \cos(\theta_i) + n_i \cos(\theta_{i+1})} \quad 6-3$$

$$t_s(i, i + 1) = \frac{2n_i \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_i) + n_{i+1} \cos(\theta_{i+1})} \quad 6-4$$

Les coefficients de réflexion de l'empilement sont la somme de toutes les ondes réfléchies :

$$r_1 = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta} + \dots \quad 6-5$$

En faisant un développement limite en zéro de  $\frac{a}{(1-r)} \cong a + ar + ar^2 + \dots$ , et sachant que

$r_{10} = -r_{01}$  et  $t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2$ . On aboutit à la relation connue de  $r_1$  suivante :

$$r_1 = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}}{1-r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} = \frac{r_{01}+r_{12}e^{-i2\beta}}{1+r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad 6-6$$

Avec la différence de phase de  $\beta = \frac{2\pi d_1}{\lambda} N_1 \cos(\theta_1)$ .

On obtient l'épaisseur de la couche  $d_1$  avec :

$$d_1 = \frac{\beta\lambda}{2\pi N_1 \cos(\theta_1)} \quad 6-7$$

Dans cette thèse, nous avons aussi suivi l'épaisseur d'une deuxième couche  $d_2$ , la figure 6-2 b représente l'empilement utilisé dans le modèle. Le coefficient de réflexion  $r_2$  s'écrit:

$$r_2 = \frac{r_{12} + r_{23} \exp((-i\beta_2))}{1 + r_{12}r_{23} \exp(-i\beta_2)} \quad 6-8$$

Avec  $\beta_2 = \frac{2\pi d_2}{\lambda} N_2 \cos(\theta_2)$ .

Grâce à ces formules théoriques, le rapport  $\rho$  de l'équation 4.1 peut se calculer à partir des constantes optiques de l'empilement et des épaisseurs. En connaissant  $\rho$ , les valeurs théoriques de  $\Psi$  et  $\Delta$  peuvent être calculées théoriquement afin d'obtenir  $I_s$  et  $I_c$ .

Ces valeurs  $I_s$  et  $I_c$  théoriques peuvent être calculées pour différentes longueurs d'onde pour former un spectre qui coïncide le mieux avec les spectres de  $I_s$  et  $I_c$  expérimentaux. Cependant pour un spectre de N longueurs d'ondes, il y a 2 N paramètres qui sont mesurés pour  $I_s$  et  $I_c$ . Si aucune hypothèse n'est faite pour  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$ , et si l'épaisseur n'est pas

connue, il y a  $2N+1$  inconnues. Pour résoudre ce problème, des modèles de dispersions sont utilisés.

De forme générale, les modèles optiques utilisent la figure de Merit pour savoir la justesse du modèle. Dans notre cas la figure de Merit utilisée est la réduction  $\chi^2$  :

$$\chi^2 = \frac{1}{N - m - 1} \sum_{j=1}^N \frac{[\rho_{exp}(\lambda_j) - \rho_{calc}(\lambda_j, z)]^2}{\sigma(\lambda_j)^2} \quad 6-9$$

Avec	$N$	le nombre de points pris dans l'acquisition
	$m$	le nombre de variables inconnues
	$\rho_{exp}(\lambda_j)$	les points expérimentaux à différentes valeurs de longueurs d'onde .
	$\rho_{calc}(\lambda_j, z)$	les points calculés théoriquement à différents valeurs de longueurs d'onde et pour les différents paramètres indiqués par un vecteur $z$ .
	$\sigma(\lambda_j)^2$	L'erreur expérimentale

La justesse du modèle va dépendre de la valeur de  $\chi^2$ . Si  $\chi^2 < 1$ , le modèle s'ajuste bien aux bien valeurs. Si  $\chi^2 \gg 1$  le modèle ne s'ajuste pas bien aux valeurs.

## 7. Résumé & Abstract

Etude de la gravure du SiN contrôlée à l'échelle atomique par implantation d'O<sub>2</sub> suivi de gravure ultra-sélective SiO/SiN en plasma déporté NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>

Depuis le début de la microélectronique, l'industrie a développé sans arrêt des nouvelles technologies de gravure plasma pour diminuer la taille des dispositifs tout en réduisant le coût de fabrication et en augmentent les performances des circuits intégrés. Aujourd'hui, les transistors tel que le FDSOI 22nm ou FinFET 10 nm doivent être gravé avec une précision sub-nanométrique et sans endommager la sous-couche sur plus d'une couche atomique. Pour arriver à faire cela, de nouvelles technologie se développent, dont le Smart Etch. Cette technologie en deux étapes consiste à modifier la surface du matériau sous l'action d'un plasma, puis à retirer ce matériau modifié sélectivement par rapport au matériau non modifié. Le but de cette thèse est d'étudier la faisabilité de remplacer les plasmas de He et H<sub>2</sub> utilisés dans le Smart Etch par des plasmas d'O<sub>2</sub>. L'intérêt est l'oxydation du matériau est une réelle modification chimique, permettant l'élimination sélective de ce dernier en RPS. Par ailleurs, contrairement aux plasma de He/H<sub>2</sub>, le plasma de O<sub>2</sub> ne grave pas les parois du réacteur et rejette beaucoup moins d'impuretés dans le plasma. Dans un premier temps, nous avons étudié les mélanges gazeux NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> utilisés dans l'étape de retrait RPS. Ces études ont été fait grâce à la spectroscopie d'absorption VUV et d'émission UV. Nous avons mis en évidence la création de HF dans les deux mélanges et nous avons mis en avant de manière indirecte la création de NH<sub>4</sub>F (cette espèce jouant un rôle clé dans la formation des sels) à partir de NH<sub>3</sub> et HF. De plus nous avons observé la présence de F et H qui sont responsable de la gravure de SiO<sub>2</sub> et SiN lorsque H<sub>2</sub><NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub><NF<sub>3</sub>. Dans un second temps, nous avons étudié par XPS angulaire et ellipsométrie l'implantation des ions oxygène dans du SiN avec différent flux et énergie ionique. Cela a bien montré que le SiN initial est transformé en une couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> avec une contribution SiO<sub>2</sub> importante, sous réserve que l'état stationnaire soit atteint (il faut une dose d'ions significative pour cela). Le flux, l'énergie des ions et le temps de traitement sont donc les paramètres clés pour le contrôle de la couche modifiée. Enfin, des tests préliminaires de gravure cyclique de SiN pleine plaque en mode « ALE » (c'est dire

monocouche atomique par monocouche atomique) ainsi qu'en mode standard (retrait de quelques nanomètres / cycle) montrent que le principe de gravure est réaliste. Ce travail ouvre donc la voie au développement de ce nouveau type de procédé.

### Study of the etching of the SiN controlled at the atomic scale by implantation of O<sub>2</sub> followed by ultra-selective etching SiO / SiN in remote plasma NF<sub>3</sub> / NH<sub>3</sub>

Since the beginning of microelectronics, the industry has continuously developed new plasma etching technologies to reduce the size of devices while reducing the cost of manufacturing and increase the performance of integrated circuits. Today, transistors such as 22nm FDSOI or 10nm FinFET must be engraved with sub-nanometric precision and without damaging the underlayer no more than one atomic layer. To achieve this, new technologies are developing, including the Smart Etch. This two-step technology involves modifying the surface of the material under the action of a plasma and then removing the selectively modified material from the unmodified material. The aim of this thesis is to study the feasibility of replacing the He and H<sub>2</sub> plasmas used in the Smart Etch by O<sub>2</sub> plasmas. The interest is the oxidation of the material, that it is a real chemical modification, allowing after the selective elimination with RPS. Moreover, unlike He / H<sub>2</sub> plasma, the O<sub>2</sub> plasma does not damage the reactor walls and releases much less impurities into the plasma. Firstly, we studied the gaseous mixtures NF<sub>3</sub> / H<sub>2</sub> and NF<sub>3</sub> / NH<sub>3</sub> used in the step of RPS remove. These studies were done through VUV absorption spectroscopy and UV emission. We have demonstrated the creation of HF in both mixtures and we have indirectly highlighted the creation of NH<sub>4</sub>F (this species plays a key role in the formation of salts) from NH<sub>3</sub> and HF. In addition we observed the presence of F and H which are responsible for the etching of SiO<sub>2</sub> and SiN when H<sub>2</sub> < NF<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> < NF<sub>3</sub>. Secondly, we studied with angular XPS and ellipsometry the implanting of oxygen ions in SiN with different flux and ionic energy. This has shown that the initial SiN is transformed into a SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> layer with a significant SiO<sub>2</sub> contribution, provided that the stationary state is reached (a significant dose of ions is required for this). Flux, ion energy and processing time are therefore the key parameters for controlling the modified layer. Finally, preliminary tests of full-plate SiN cyclic etching in "ALE" mode (ie atomic monolayer by atomic

monolayer) as well as in standard mode (removing a few nanometers / cycle) show that the etching principle is realistic. This work opens the way to the development of this new type of process.