



HAL
open science

Développement de nouvelles technologies de gravure : mise en évidence de la stochasticité du bombardement ionique lors de procédés plasma industriels

Odile Mourey

► **To cite this version:**

Odile Mourey. Développement de nouvelles technologies de gravure: mise en évidence de la stochasticité du bombardement ionique lors de procédés plasma industriels. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT027 . tel-02905449

HAL Id: tel-02905449

<https://theses.hal.science/tel-02905449>

Submitted on 23 Jul 2020

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 : 7 août 2006

Présentée par

Odile MOUREY

Thèse dirigée par **Olivier Joubert** et
codirigée par **Gilles Cunge**

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

Développement de nouvelles technologies de gravure : mise en évidence de la stochasticité du bombardement ionique lors de procédés plasma industriels

Thèse soutenue à huis clos, le 10 avril 2017
devant le jury composé de :

M. Ahmad Bsiesy

Professeur des Universités, Grenoble, Président du Jury

M. Stéphane Béchu

Chargé de recherche CNRS, Grenoble, Examineur

M. Christophe Cardinaud

Directeur de recherche, IMN, Nantes, Rapporteur

M. Rémi Dussart

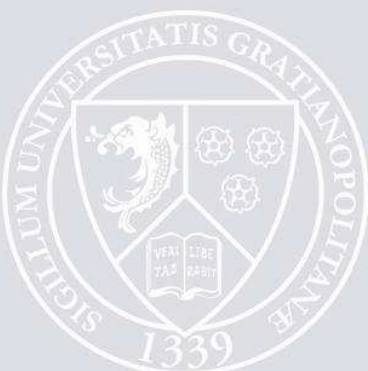
Professeur des Universités, Orléans, Rapporteur

M. Michel Pons

Ingénieur de recherche, Grenoble, Invité

M. Laurent Vallier

Directeur de recherche, Grenoble, Invité



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du Labex Minos au sein du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique situé sur le site du CEA-Leti.

Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail et en particulier Messieurs Dussart et Cardinaud pour avoir accepté de lire cette thèse en détail.

J'aimerais adresser des remerciements tout particulier à mes directeurs de thèse Olivier Joubert et Gilles Cunge qui chacun dans leurs styles bien distincts m'ont permis de mener ce travail jusqu'au bout et ont su me guider dans la bonne direction. Je tiens également à remercier Maxime Darnon qui de façon non officiel à largement contribué à l'encadrement de ma première année de thèse, merci beaucoup Maxime pour toutes les discussions qu'on a pu avoir. J'exprime toute ma gratitude à Michel Pons qui par son optimisme inébranlable m'a permis de toujours garder le cap malgré l'océan de doutes dans lequel je me plongeais régulièrement.

De manière générale, je remercie toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce travail de thèse. Je m'excuse d'avance si j'en oublie, un grand merci à vous tous : Camille Petit-Etienne et son incroyable travail pour faire de la machine de gravure une machine qui fonctionne et pour tout le reste ; Jérémie Bissierier (AMAT) sans qui je n'aurais pu finir cette thèse ! Merci d'avoir fait fonctionner ce nouveau réacteur ! Laurent Vallier, pour les multiples discussions surtout en fin de thèse ; Eddy Latu-Romain pour les multiples images TEM ; Sébastien Labau qui a toujours répondu présent pour effectuer les retraits HF ; Emilie Despiau-Pujo et Erwine Pargon pour les discussions scientifiques ou non qu'on a pu avoir ; Martin Kogelschatz (LTM), Christophe Lecouvey, Maryline Cordeau et Denis Mariolle du CEA-Leti pour leurs aides sur l'AFM. Merci également à Malou et Sylvaine pour leurs aides dans les démarches administratives.

Je remercie également tous les doctorants, posts-doc et stagiaires que j'ai pu rencontrer durant ces 3 dernières années au sein du LTM et qui chacun à leur façon ont donné une autre saveur à cette thèse. Des remerciements tout particuliers à Jérôme Dubois, Eddy, Manu, Cyril, Farah et Aurélien avec qui j'ai partagé plus ou moins longtemps le même bureau. Grâce à vous je suis presque incollable sur l'escalade sans en avoir jamais fait ;) !! Egalement un grand merci à Florentin, Vahagn, Maxime Bizouerne, Maxime Bossard, Mathieu S, Guillaume, Robert, Paulin, Romu, Philippe, Mokrane, Onintza, Emilie P, Sophie, Jérôme Durret, Antoine, Cécile, Javier (merci pour tous les copos), Nathalie, Mathilde et bien d'autres...

Pour finir je remercie ma famille et ma belle-famille pour leur soutien. Je ne peux clôturer ses remerciements sans exprimer mon immense gratitude à celui qui a subi au plus près les aléas d'une thèse, je n'aurais jamais assez de mots pour te remercier pour tout ce que tu as fait : MERCI mon chéri. Un énorme MERCI à toi, ma fille, qui m'a donné la force et la volonté de mener cette thèse à son terme même si cela n'a pas toujours été facile de tout concilier.

Table des matières

Glossaire	10
Chapitre I: Introduction générale et contexte de l'étude	12
A. Microélectronique : 70 ans de progrès	13
B. Les problématiques des procédés de gravure actuels	15
1. Les dégâts induits par les ions	16
2. Les effets de charge	17
C. Vers le développement de technologies plasmas innovantes	17
1. Les plasmas pulsés	18
2. La gravure cyclée : objectifs et principe de la technique.....	24
D. Contexte et objectifs de l'étude.....	26
Bibliographie du chapitre I	28
Chapitre II: Dispositifs expérimentaux et diagnostics.....	35
A. Les réacteurs de gravure	37
1. ICP	37
2. Le réacteur CCP- plasma délocalisé	38
B. Les diagnostics du plasma	40
1. La sonde de flux d'ions.....	40
2. L'analyseur en énergie des ions : RFA (Retarding Field Analyseur).....	43
3. La spectroscopie de masse	45
C. L'analyse de surface.....	53
1. La spectroscopie de photoélectron X	53
2. La Microscopie à Force Atomique.....	60
3. La microscopie électronique	64
3.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) ou	64
4. L'ellipsométrie.....	66
Bibliographie du chapitre II	69

Chapitre III: Gravure du silicium en plasma pulsé de chlore : formation d'une rugosité de surface	72
A. Etat de l'art de la gravure du silicium en plasma de chlore	74
1. Impact des paramètres de modulation sur le profil de gravure du silicium : formation d'une rugosité de surface	75
2. Le rapport de cycle	76
3. La fréquence de modulation	77
B. Hypothèses sur les origines de la rugosité de surface	78
1. Hypothèse 1 : le micro-masquage	78
2. Hypothèse 2 : Rugosités créées par les conditions de gravure spécifique générées par les plasmas pulsés	81
C. Proposition d'un mécanisme de gravure en plasma pulsé de chlore	92
1. Initiation de la rugosité	92
D. Conclusion	95
Bibliographie du chapitre III	97
Chapitre IV: Etude des plasmas pulsés de brome pour la gravure du silicium : validation de l'effet stochastique des ions	102
A. Etat de l'art de la gravure du silicium en plasma de brome	102
B. Rugosité de surface en plasma HBr	103
1. Influence du procédé plasma sur la rugosité de surface	103
2. Influence du rapport de cycle en plasma synchronisé pulsé	105
3. Impact de la puissance d'auto-polarisation sur la rugosité de surface	108
C. Cas des plasmas HBr/O ₂	114
D. Conclusion	115
Bibliographie du chapitre IV	117
Chapitre V: Stochasticité du bombardement ionique dans les nouvelles technologies de gravure : exemple du « simplified multi patterning »	119
A. La gravure cyclée : modification – retrait	121
1. La modification du matériau	121

2. Le retrait par voie sèche.....	123
B. Le procédé RPS	126
1. Influence de la température du porte-substrat.....	126
2. Influence de la pression et de la puissance source.....	127
3. Influence du rapport $NF_3/(NF_3+NH_3)$	128
4. Influence du temps du procédé	129
C. L'étape de modification du matériau en plasma H_2	131
1. Etat de l'art de la modification de SiN par un plasma H_2	131
2. Impact du temps de plasma H_2 sur la surface de SiN.....	133
3. Rugosité de surface induite par l'exposition à un plasma d'hydrogène	137
4. Observations TEM des espaceurs après exposition à un plasma H_2	139
D. Procédé H_2 / RPS sur espaceur nitrure : mise en évidence de la stochasticité du plasma hydrogène.....	141
1. Influence de la température du porte-substrat lors de la phase de retrait RPS sur la rugosité de surface.....	142
2. Influence du temps de plasma H_2	145
3. Mécanisme de création de la rugosité.....	150
E. Conclusion.....	155
Bibliographie du chapitre V	158
Conclusion générale et perspectives	160
Annexe 1 : Rappel de physique des plasmas	165
A. La gaine.....	166
B. Collisions inélastiques	167
C. Interaction plasma-surface	167
1. Mécanismes de réaction des neutres	167
2. Réactions entre les ions et la surface	169
3. La gravure plasma : la synergie ion/neutres.....	169
Annexe 2 : Les caractéristiques de la gravure plasma	171
A. L'anisotropie de gravure	171

B. La sélectivité	172
C. L'ARDE	172
D. Le contrôle dimensionnel.....	173
Annexe 3 : Images AFM de la surface de nitrure après exposition au plasma délocalisé seul et plasma d'hydrogène seul	174
A. Influence de la température du porte-substrat.....	174
B. Influence de la pression et de la puissance source.....	175
C. Influence du rapport des gaz réactif	175
D. Influence du temps du plasma délocalisé.....	176
E. Rugosité du sommet des espaceurs après exposition à un plasma d'hydrogène	176
Annexe 4 : Méthode de mesure de la rugosité R_{max} au sommet des espaceurs Nitrure	177

Glossaire

AFM	Atomic Force Microscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
ARDE	Aspect Ratio Dependent Etching
ATR	Attenuated Total Reflection infrared spectroscopy
BP	Bias Pulsé (plasma bias pulse)
CCP	Capacitively Coupled Plasma
CD	Critical Dimension
CVD	Chemical Vapor Deposition
CW	Continuous Wave
DPS	Decoupled Plasma Source
ER	Etch Rate
HF	Acide Fluorhydrique
ICP	Inductively Coupled Plasma
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MD	Molecular Dynamics
MERIE	Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching
MIR	Microscopie InfraRouge
MS	Mass spectrometry
RF	Radio Frequency
RFA	Retarding Field Analyser
RMS	Root Mean square
RPS	Remote Plasma Source.
Sccm	Standard Cubic Centimeters per Minute
SEM	Scanning Electron Microscopy
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SOI	Silicon on Insulator
SP	Synchronisé Pulsé (plasma synchronisé pulse)
SRIM	Stop Range Ion in Matter
TEM	Transmission Electron Microscopy
Ws	Watt source
Wb	Watt bias
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Chapitre II

Chapitre I: Introduction générale et contexte de l'étude

A. Microélectronique : 70 ans de progrès	13
B. Les problématiques des procédés de gravure actuels	15
1. Les dégâts induits par les ions	16
2. Les effets de charge	17
C. Vers le développement de technologies plasmas innovantes	17
1. Les plasmas pulsés	18
1.1. Principe	18
1.2. L'impact de la modulation de la puissance source	19
1.3. Impact de la modulation du plasma sur l'énergie des ions	21
1.4. Plasma synchronisé pulsé.....	22
1.5. Plasma ICP continu avec puissance de polarisation pulsée	23
1.6. Intérêts de l'utilisation des plasmas modulés en impulsion courtes.....	23
2. La gravure cyclée : objectifs et principe de la technique.....	24
D. Contexte et objectifs de l'étude.....	26
Bibliographie du chapitre I	28

A. Microélectronique : 70 ans de progrès

Le premier transistor a été réalisé sur un monocristal de germanium en 1948 dans les laboratoires Bell par John Bardeen, Walter Brattain et William Schrockley. Cette découverte majeure marquera le début d'une nouvelle révolution industrielle et leur vaudra le prix Nobel de Physique en 1956. A peine six années plus tard, le premier transistor en Silicium est fabriqué par Texas Instruments et en 1959 le premier circuit intégré (6 transistors connectés entre eux par dépôt de couches métalliques) est créé. Dès lors, le nombre et la complexité des transistors présents sur un circuit intégré ne cesseront de croître. Dans ce cadre, Gordon Moore, un des trois fondateurs d'Intel postula en 1965 le doublement chaque année du nombre de transistors par circuit intégré. Cette loi de Moore restera correcte durant 10 ans. En effet, en 1975 elle est reformulée et stipule que le nombre de transistors des microprocesseurs sur une puce de Silicium double tous les deux ans (cf Figure I.0.1). Depuis les années 80, cette loi n'a pas été démentie permettant ainsi de produire des machines électroniques de plus en plus puissantes et de moins en moins coûteuses.

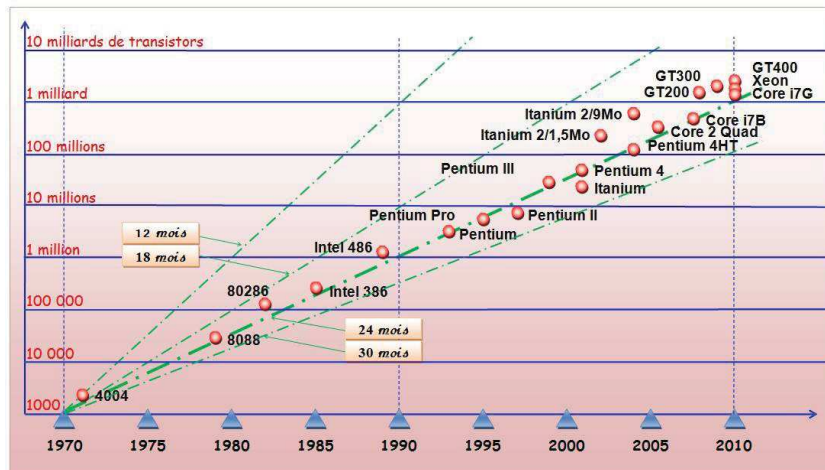


Figure I.0.1: Evolution du nombre de transistors dans les microprocesseurs de la société Intel.

Pour poursuivre cette course à la miniaturisation des transistors, les grands industriels de la microélectronique donnent chaque année les objectifs à atteindre pour les prochains nœuds technologiques qui sont consignés dans une feuille de route nommée l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Les prédictions établies en 2013 concernant les dimensions de grille des transistors pour les futures générations de circuits intégrés figurent dans le Tableau I.0.1.

Year of production	2015	2017	2019	2021	2023
Flash ½ pitch (nm)	15	13	11	9	8
DRAM ½ pitch (nm)	24	20	17	14	12
MPU printed gate length (nm)	22	18	14	11	9
MPU physical gate length (nm)	17	14	12	10	8

Tableau I.0.1: Prédiction de l'ITRS (version 2013) pour les dimensions de longueur de grille.

Pour permettre la miniaturisation des dispositifs microélectroniques, la gravure plasma et la lithographie sont des étapes technologiques élémentaires [Cardinaud2000]. Il existe deux approches possibles pour fabriquer des circuits intégrés : la voie « top-down » (voie descendante) et la voie « bottom-up » (voie ascendante). Cependant la voie descendante est l'approche la plus couramment utilisée dans l'industrie et permet de miniaturiser des objets dans une gamme de dimension de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Elle consiste à utiliser la gravure par plasma pour transférer l'image d'un masque (défini par photolithographie) dans la couche active du dispositif. Les dimensions et la densité des structures sont donc définies par le masque. La Figure I.0.2 illustre la voie « top-down » dans un cas très simple.

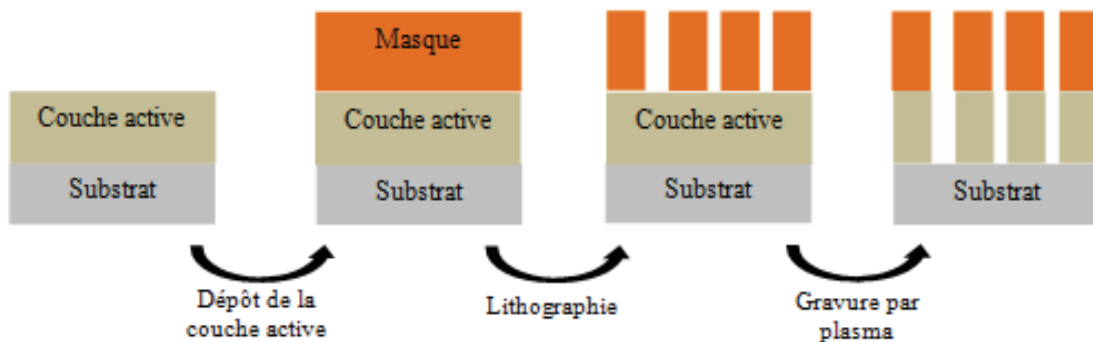


Figure I.0.2 : Vue schématique de l'approche « top-down ».

Auparavant, le transfert des motifs était réalisé par gravure humide mais son utilisation est devenue rapidement limitée. En effet, le caractère isotrope de la gravure humide ne permet pas de conserver les dimensions définies par la lithographie (voir la Figure I.0.3). La gravure par plasma s'est alors imposée puisqu'elle est à la fois anisotrope (respect de la forme et des dimensions des motifs du masque) et sélective (possibilité de graver uniquement la couche souhaitée).

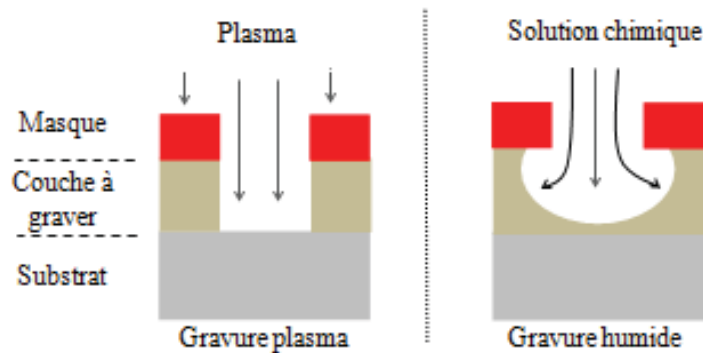


Figure I.0.3 : Vue schématique d'une gravure plasma et d'une gravure humide.

B. Les problématiques des procédés de gravure actuels

Depuis le début de l'industrialisation de la microélectronique, les équipementiers n'ont eu de cesse d'apporter des améliorations toujours plus importantes aux réacteurs plasmas afin de poursuivre la course à la miniaturisation des dispositifs et l'augmentation de la taille des substrats. Parmi les améliorations on note en particulier l'introduction des réacteurs ICP dans les années 90. Ils permettent de contrôler indépendamment le flux d'ions et l'énergie des ions et de travailler à haute densité et basse pression pour obtenir une bonne anisotropie de gravure [Liebermann2005, Tokashiki2009, Banna2012]. Par exemple, l'uniformité de gravure a été améliorée grâce à la modification de l'injection des gaz (au centre et au bord), du pompage de la chambre (désormais symétrique) et par une meilleure régulation de la température du porte-substrat.

Cependant ces progrès techniques ne permettent pas de résoudre les problèmes liés à l'interaction entre le plasma et le substrat. En effet, les plasmas ICP continus utilisés actuellement vont induire des dommages dans les matériaux et provoquer à terme une altération de la forme et des performances électriques des transistors. Les principales limitations répertoriées pour les procédés plasmas continus sont les suivantes :

- Les dégâts induits par le bombardement ionique car l'énergie des ions est strictement supérieure à 15 eV (valeur du potentiel plasma cf. Annexe 1).
- Les effets de charge présents lors de la gravure de matériaux isolant causant une distorsion des profils de gravure.
- Les problèmes d'ARDE (cf. Annexe 2).

1. Les dégâts induits par les ions

Un plasma est composé de différentes espèces dont certaines sont très énergétiques : c'est le cas des ions et des photons (cf. Annexe 1). Lors de la gravure, le bombardement du substrat par des ions ou des photons énergétiques peuvent générer des dégâts à la surface ou dans le volume du matériau gravé [Yabumoto1981, Oehrlein1984, Oehrlein1989, Fonash1990, Okigawa2003, Lee2011, Fukasawa2012]. Il existe plusieurs types de dégâts structuraux : l'amorphisation, la création de chemin de diffusion dans les couches minces, la désactivation des dopants, la rupture de liaisons, la formation de liaisons pendantes et l'oxydation [Wei1984, Donnelly1999, Vallier1999, Tuda2001, Fukasawa2011, Vitale2003]. Ces dégâts vont venir endommager le matériau gravé ou la couche sous-jacente sur plusieurs nanomètres de profondeur. En effet, des simulations de dynamique moléculaire [Barone1995] ont montré que des ions de 50 eV dans un plasma de chlore créent un endommagement de la surface de silicium sur 4,5 nm environ (création d'une couche mixte). Dans le cas où le silicium est bombardé uniquement par des ions Cl^+ accélérés par le potentiel plasma (énergie de 10 - 15 eV), on constate une modification du matériau sur plus de 10 Å (cf. Figure I.A.44) [Brichon2015].

Or les nouveaux transistors FDSOI (Fully Depleted Silicon on Insulator) contiennent une couche mince de silicium de 7 nm d'épaisseur. En utilisant un plasma ICP continu, cette couche serait donc endommagée sur au moins 20% de son épaisseur. Ce phénomène connu sous le nom de Silicon Recess est illustré Figure I.A.44.

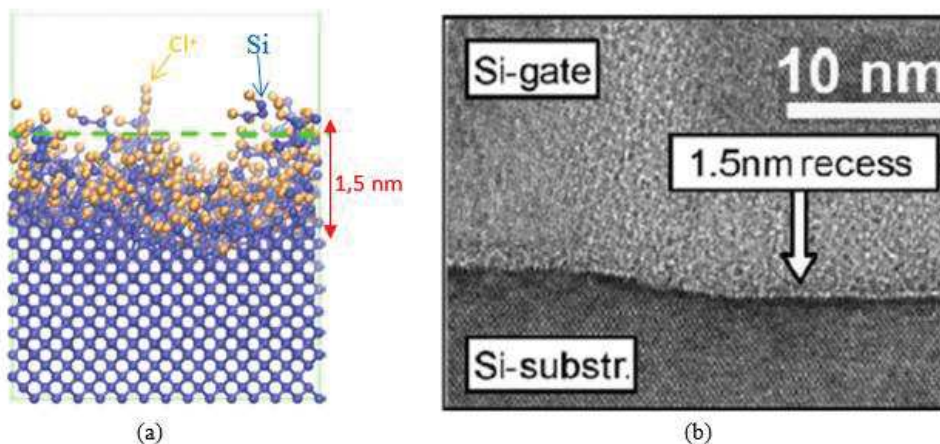


Figure I.A.4: (a) Résultat d'une simulation montrant la formation d'une couche mixte SiCl_x de 1,5 nm lors du bombardement d'ions Cl^+ de 15 eV [Brichon2014], (b) Coupe TEM illustrant le Silicon Recess après la gravure de l'oxyde de grille SiO_2 .

Chapitre II

2. Les effets de charge

Un plasma est constitué d'ions chargés positivement qui bombardent le substrat de façon perpendiculaires (anisotropes) et d'électrons qui à l'inverse ont une distribution de vitesse isotrope. Ainsi lors de la gravure de structures isolantes à fort facteur d'aspect, le fond des tranchées va se charger positivement alors que le sommet des motifs se charge négativement. Ce phénomène va engendrer une déviation de la trajectoire des ions positifs vers les flancs des motifs créant une vitesse de gravure latérale non négligeable par rapport à la vitesse de gravure verticale et donc une distorsion des profils de gravure. Il existe plusieurs types de distorsions des profils :

- Le « bowing » : large attaque des flancs des structures.
- Le « notching » : attaque latérale des flancs localisée au fond des tranchées [Hashimoto1994].
- Le « micro-trenching » : augmentation de la vitesse de gravure au fond des tranchées à proximité des flancs des motifs [Mahorowala2002].

Les effets de charges présents dans les plasmas ICP continus constituent donc un problème de taille dans le contrôle du profil des motifs.

C. Vers le développement de technologies plasmas innovantes

Les procédés plasmas ICP continus utilisés actuellement dans l'industrie présentent donc de sérieuses limitations qui ne permettront pas d'atteindre les prochains nœuds technologiques. En effet, les trois principaux problèmes énoncés ci-dessus sont liés aux propriétés intrinsèques des plasmas ICP continus puisqu'ils trouvent leurs origines dans les distributions de vitesse des radicaux, des ions et des électrons du plasma. Il apparaît donc impossible de s'affranchir de ses limitations sans rupture technologique majeure.

Dans cette optique, le LTM s'inscrit dans une politique de développement de technologies plasmas innovantes. Ce travail de thèse se focalisera donc sur deux types de technologies :

- Les plasmas modulés en impulsions courtes ou « plasmas pulsés »
- La gravure cyclée : modification – retrait chimique par voie sèche

1. Les plasmas pulsés

1.1. Principe

Moduler un plasma en impulsions courtes consiste à faire varier à haute fréquence (kHz) la puissance RF utilisée pour créer le plasma. De cette façon, le plasma est « soit allumé soit éteint ». Ce mode particulier de fonctionnement des sources à plasmas permet d'éviter d'importants changements sur les réacteurs de gravure et surtout d'accéder à deux nouveaux paramètres de contrôle du plasma : la fréquence de modulation et le rapport de cycle. Ainsi la fenêtre d'opérations des réacteurs ICP se trouve considérablement étendue. Le principe des plasmas pulsés a été particulièrement bien décrit dans la littérature [Banna2012, Economou2014].

Le rapport de cycle DC (pour *Duty Cycle*) correspond au rapport entre le temps durant lequel la puissance RF est déposée t_{ON} et la période totale de la modulation T :

$$DC = \frac{t_{ON}}{T} = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}}$$

La fréquence de modulation correspond à l'inverse de la période T (cf. Figure I.A.5).

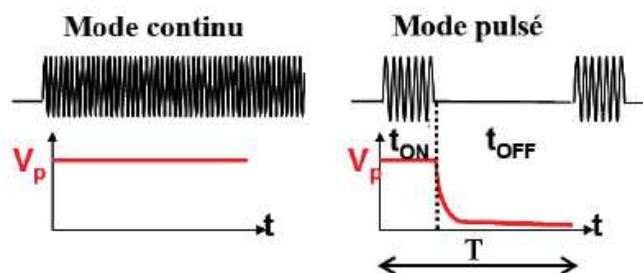


Figure I.A.5: Représentation schématique de la modulation en impulsion du plasma et de son impact sur le potentiel plasma.

Il existe plusieurs modes pour moduler un plasma en impulsions courtes (cf. Figure I.A.66) :

- Plasma pulsé synchronisé : la puissance source et la puissance d'autopolarisation (bias) sont pulsées de façon synchronisées
- Plasma bias pulsé : la puissance source est continue et seule la puissance d'autopolarisation est pulsée
- Plasma pulsé décalé (Embedded bias pulse) : la puissance source et la puissance bias sont pulsées mais avec des fréquences de modulation et/ou des rapports de cycles différents. Ce mode n'a pas été étudié durant cette thèse.

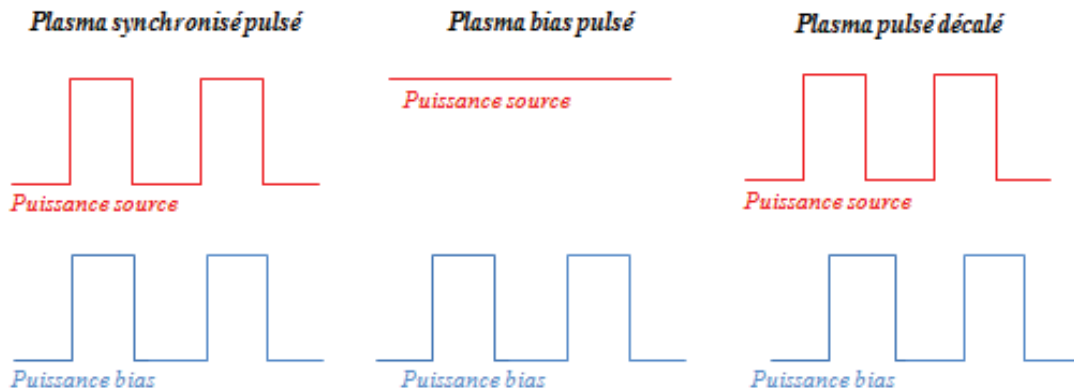


Figure I.A.6: Différents modes de modulation en impulsion du plasma

1.2. L'impact de la modulation de la puissance source

Lorsque la puissance RF source est modulée dans le temps, le plasma est donc successivement « allumé » puis « éteint » durant chaque cycle. Les grandeurs du plasma vont donc également varier en fonction de la fréquence de modulation et du rapport de cycle appliqués.

- La température électronique T_e : dès l'allumage du plasma, T_e augmente très rapidement car la puissance RF délivrée est absorbée par un très faible nombre d'électrons. T_e décroît alors exponentiellement pour atteindre la valeur de l'état stationnaire (typiquement 2,5 – 3 eV). Ce temps de décroissance est directement relié à la diminution de la densité électronique. Au début de la période OFF, la température électronique chute très rapidement car les électrons dissipent leur énergie par collision et pertes au niveau des parois (la gaine disparaît et les électrons ne sont plus confinés dans le cœur du plasma). Le temps typique de décroissance étant de **10 μ s**, T_e est quasi nulle à la fin de la post-décharge.
- Le potentiel plasma V_p : les variations du potentiel plasma dans une décharge pulsée sont très similaires à celle de la température électronique. Ainsi au début de la période ON, V_p augmente très rapidement pour ensuite diminuer jusqu'à la valeur de consigne. Dès que la puissance RF est éteinte V_p chute rapidement (<15 eV). Ainsi dans la post-décharge le substrat sera bombardé par des ions de très basse énergie.
- Les densités ionique n_i et électronique n_e : à l'initiation du plasma, les densités sont très faibles et augmentent progressivement pour atteindre l'état stationnaire. Les valeurs

obtenues sont alors comparables à celles d'un plasma continu. Cependant, dans certaines chimies de plasma (plasmas électronégatifs en particulier) **les densités à l'état stationnaire sont plus faibles** et diminuent lorsque le rapport de cycle décroît par rapport au cas continu. Le temps de montée de la densité du plasma est déterminé par l'équation différentielle suivante [Ashida1997] : $\frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dt} = v_{iz} - v_{loss}$ où v_{iz} est le taux de création et v_{loss} le taux de perte des paires électrons/ions. La solution de cette équation indique que la densité électronique croît exponentiellement avec une constante de temps de l'ordre de 50 μ s. Ainsi, l'état stationnaire ne pourra être atteint que si la période ON dépasse 20 – 40 μ s [Ashida1996].

Au début de la post-décharge, la densité du plasma diminue par diffusion ambipolaire des espèces vers les parois avec un coefficient de diffusion qui chute dans le temps (car il dépend de T_e). L'échelle de temps de la diffusion est de plusieurs dizaines de μ s [Sugai1995].

En fin de post décharge, la densité électronique est quasi nulle alors que celle des ions continue de diminuer mais sur des échelles de temps beaucoup plus longues [Brihoum2013].

Dans le cas de plasma électronégatifs, les électrons vont être perdus par attachement électronique pour former des ions négatifs. Il est alors possible d'assister à la formation d'un plasma ion-ion (plasma qui ne contient que des ions positifs et négatifs). Dans ce cas, la gaine s'effondre totalement et des ions négatifs peuvent atteindre la surface.

- La densité de radicaux : l'évolution de la densité de radicaux est propre à chaque chimie de plasma. Pour ce travail de thèse, on se consacrera à l'étude des radicaux de chlore et HBr . En utilisant des fréquences de modulations faibles (15 Hz), *Bodart et al.* [Bodart2011] ont montré que durant le temps ON la densité de Cl_2 décroît avec deux constantes de temps différentes : une rapide dans les premières millisecondes et une plus lente durant le reste de la décharge (cf figure I.10.b). La première est attribuée à la dissociation par impact électronique ($Cl_2 + e \rightarrow Cl + Cl + e$) avec une échelle de temps d'environ 1 ms (n_e et T_e varient en moins de 100 μ s). La décroissance plus longue est attribuée au temps de résidence du gaz. Au début de la post-décharge, la densité de Cl diminue exponentiellement provoquée par la recombinaison, de la perte aux niveaux des parois et de la chute de l'énergie des électrons devenant inférieure à l'énergie de dissociation de Cl_2 . Parallèlement, la concentration de chlore moléculaire dans le plasma augmente. Les plasmas HBr se comportent de la même façon que les plasmas de chlore. La seule différence semble venir de la cinétique de recombinaison aux parois (1^{er} ordre en HBr et 2nd ordre pour le chlore). Avec cette étude, les auteurs ont montré que la variation des neutres s'effectue sur des échelles de temps de plusieurs millisecondes. Ainsi, dans une

gamme de fréquence allant de quelques Hz à plusieurs kHz, la densité de radicaux peut être considérée comme constante. La fréquence de modulation a donc un impact très limité sur la chimie du plasma [Lieberman1996, Ashida1997]. La formation des radicaux est dépendante de la dissociation du plasma et donc du rapport de cycle. En effet, plus la période de décharge est longue (temps ON), plus le plasma sera dissocié. Il est important de souligner que la valeur maximale de la densité de radicaux réactifs (Cl par exemple) atteinte durant la phase ON est plus faible que celle obtenue en plasma continu. Cette valeur est d'autant plus faible que le rapport de cycle est réduit.

L'évolution des principales grandeurs d'un plasma de chlore durant un cycle est représentée sur la Figure I.A.7.

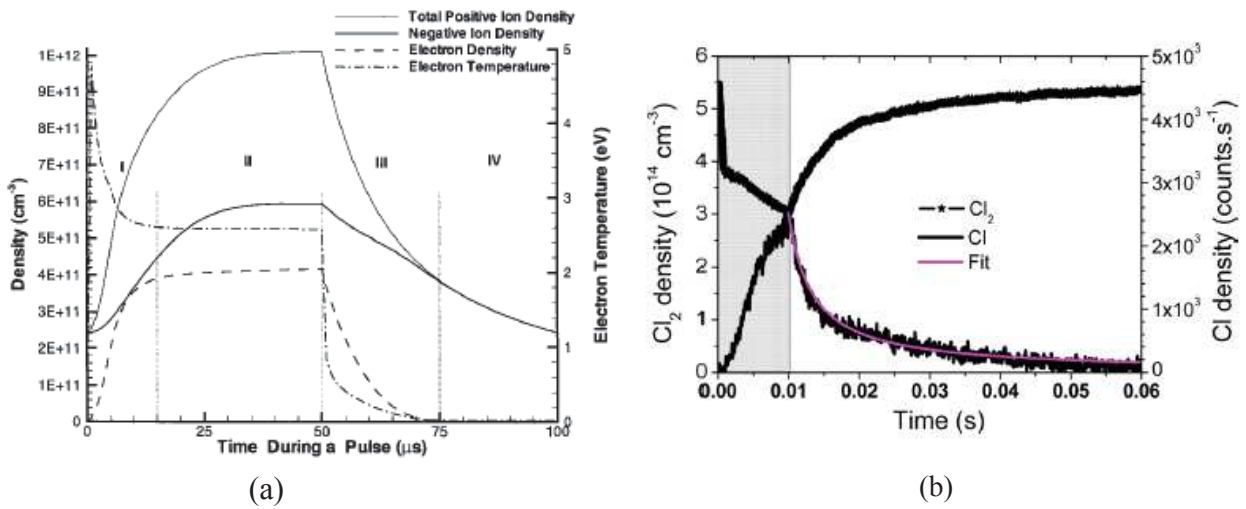


Figure I.A.7: Evolution des principales grandeurs d'un plasma de chlore : (a) température électronique et densité électronique et ionique [Midha1999] (I : début de la décharge, II : Etat stationnaire de la décharge, III : Début de la post-décharge, IV : Fin de la post-décharge) et (b) densité de neutres [Bodart2011].

1.3. Impact de la modulation du plasma sur l'énergie des ions

En l'absence de puissance de polarisation, les ions ont une énergie de 15 eV. L'application d'une puissance de polarisation (puissance bias) permet d'accélérer les ions vers le substrat et est proportionnelle au produit entre le courant d'ion total et la tension de polarisation appliquée aux ions tel que :

$$P_{bias} = I_i \cdot V_{bias} = Ae\Gamma_i \cdot V_{bias}$$

Chapitre II

où I_i est le courant ionique total collecté par le substrat de surface A , Γ_i est le flux d'ions et V_{bias} le potentiel DC qui se développe à la surface du substrat et dont dépend l'énergie des ions.

Dans le cas de plasmas électronégatifs où la source est pulsée (Cl et HBr) qui sont étudiés dans cette thèse, le flux d'ions durant les périodes ON et OFF (et donc le flux total) est sensible à la valeur du rapport de cycle [Banna2012, Brihoum2013, Brihoum2013a, Blanc2014, Economou2014]. En effet, le flux d'ions décroît fortement lorsque le rapport de cycle diminue.

On va tout d'abord distinguer deux modes de plasma pulsés: le mode synchronisé pulsé et le mode bias pulsé.

1.4. Plasma synchronisé pulsé

Ce mode de fonctionnement consiste à appliquer la même fréquence de modulation et le même rapport de cycle à la puissance RF source et à la puissance RF bias.

➤ Source pulsée sans puissance de polarisation

Le potentiel plasma V_p varie proportionnellement avec la température électronique, V_p va donc être modulé entre 15 V dans la période ON et une valeur proche de 0 V dans la période OFF. Par conséquent l'énergie des ions est également modulée. Durant la période ON, les ions vont avoir une énergie autour de 15 eV alors que durant la post-décharge les ions bombardent le substrat avec une énergie inférieure à 5 eV environ. Ainsi, plus le rapport de cycle est faible, plus la contribution des ions faiblement énergétiques (~5 eV en plasma Argon) sera importante.

➤ Le cas des plasmas synchronisés pulsés

Lorsque les deux générateurs RF (puissances sources et de polarisation) sont allumés et modulés de façon synchronisée, les ions de la période OFF ont toujours une énergie de bombardement très faible puisqu'il n'y a pas de puissance de polarisation. La principale différence est présente durant la période de décharge (temps ON). En effet, dans le cas de gaz électronégatifs le flux d'ions décroît avec le rapport de cycle. Ainsi pour satisfaire l'équation $P_{bias} = I \cdot V_{bias}$, l'énergie des ions doit augmenter pour une puissance de polarisation fixe lorsque le rapport de cycle diminue. Par exemple, pour un plasma HBr continu, l'énergie des ions est de 80 eV pour une puissance de polarisation de 50 Wb. Lorsqu'on utilise un plasma synchronisé pulsé HBr avec la même puissance de polarisation et un rapport de cycle de 25%, l'énergie des ions du temps ON est alors de 220 eV soit presque 3 fois plus élevée que dans le cas CW [Brihoum2013a].

Cependant cette forte augmentation de l'énergie des ions durant le temps ON est compensée par la diminution très importante du flux d'ions. Ainsi l'énergie moyenne des ions qui bombardent le substrat est plus faible dans le cas d'un plasma synchronisé pulsé que dans le cas d'un plasma continu.

Chapitre II

Il est important de noter que cette forte augmentation de l'énergie des ions durant le temps ON en plasma synchronisé pulsé ne se produit que pour des gaz électronégatifs [Brihoum2013].

1.5. Plasma ICP continu avec puissance de polarisation pulsée

Comme nous l'avons décrit précédemment, il est possible de pulser uniquement la puissance de polarisation en laissant la puissance source allumée en continue. Le gaz étant ionisé de façon continue, le flux d'ions est alors identique au cas continu pour tous les rapports de cycle [Brihoum2013a]. L'énergie des ions va donc simplement être modulée entre 15 eV durant le temps OFF et la valeur obtenue en plasma continu durant le temps ON. Par exemple, l'énergie des ions du temps ON dans un plasma de chlore avec une puissance de polarisation de 60 Wb est de 200 eV dans le cas continu et 210 eV lorsque la puissance de polarisation est pulsée.

Ce mode de fonctionnement permet donc d'obtenir des conditions de gravure telles que le flux d'ions soit élevé mais avec une énergie des ions modulée dans le temps.

1.6. Intérêts de l'utilisation des plasmas modulés en impulsion courtes

L'étude des plasmas pulsés a débuté dans les années 1990 dans le but de réduire les problèmes de distorsions de profil liés aux effets de charges. Les différents travaux entrepris ont permis de mettre en évidence un certain nombre d'effets lors de l'utilisation des plasmas pulsés. On cite principalement :

- La réduction de la température électronique T_e et de la densité électronique n_e moyenne [Samukawa1994, Samukawa1994a, Samukawa1994b, Yokozawa1996].
- La réduction des effets de charge dans les tranchées grâce à la présence d'ions faiblement énergétiques dont la trajectoire est facilement modifiable permettant de neutraliser les charges accumulées sur le masque et au fond des tranchées sans induire de gravure latérale [Ahn1996, Yokozawa1996, Samukawa1996, Tokashiki2009].
- Un contrôle de l'énergie des ions et la réduction de l'énergie moyenne des ions [Samukawa1994, Samukawa1996]
- Diminution des rayonnements UV et VUV émis par le plasma [Okigawa2003, Okigawa2004].

Longtemps considérés comme des objets d'étude, les plasmas modulés en impulsion courtes sont maintenant considérés intéressants au niveau industriel pour pallier les limites des plasmas ICP continus. Ces recherches ont montré une amélioration de la sélectivité de gravure vis-à-vis des masques [Haass2012], une minimisation des dégâts induits par la gravure dans les couches ultraminces [Bodart2012] et une réduction de l'oxydation du silicium à travers une couche ultramince de SiO₂ [Petit-Etienne2012].

Les plasmas pulsés semblent donc être prometteurs pour résoudre les nombreux défis qu'impose la course à la miniaturisation. Cependant leur interaction avec la surface est complexe et reste mal comprise.

2. La gravure cyclée : objectifs et principe de la technique

La nouvelle technologie de gravure cyclée développée par la société *Applied Materials* et étudiée au cours de cette thèse consiste à venir modifier le matériau de la couche d'espaceur par un plasma court d'hydrogène ou d'hélium [Posseme2016] puis à retirer ce matériau modifié avec un plasma délocalisé (gravure par les neutres uniquement) de façon plus ou moins sélective par rapport au matériau non modifié. Les deux étapes seront détaillées dans le chapitre V. C'est dans le contexte du « simplified multi-patterning » que cette technique sera étudiée ici. Dans un premier temps, il est donc nécessaire de rappeler le principe du multiple patterning.

Le multiple patterning est une méthode permettant la fabrication des circuits intégrés avec des dimensions très agressives. Cette méthode a été développée afin de s'affranchir des limites imposées par la photolithographie 193 nm alors que la lithographie de nouvelle génération telle que la lithographie extrême UV, l'approche auto-alignée par copolymère à bloc, la nano-impression ou encore la lithographie multifaisceaux électroniques se font encore attendre comme technologie exploitables en production [Yamato2014, Oyama2014]. Cette technique est particulièrement nécessaire pour les nœuds technologiques 10 nm et en deçà. Elle combine des étapes de lithographie conventionnelle, de dépôt et de gravure par plasma. Le double patterning est d'ores et déjà utilisé dans l'industrie microélectronique pour la fabrication des mémoires et des dispositifs logiques. Le multi patterning peut être réalisé par 2 approches possibles:

- LELE : Litho-Etch-Litho-Etch qui consiste à répéter des séquences d'au moins deux étapes de lithographie et gravure de motifs indépendants sur la même couche de matériau (le nombre de séquences dépend des dimensions recherchées). A chaque lithographie, un dépôt de résine et un masque différents sont nécessaires. Cependant cette approche ne permet pas d'atteindre la densité de motifs indispensable pour les nouveaux nœuds technologiques.
- Espaceur auto-aligné (« Self-Aligned Spacer » en anglais) : l'espaceur est une couche de matériau déposé sur le pourtour d'un motif déjà présent (initialement permet de protéger la grille de l'implantation de dopant dans le substrat). La couche déposée est ensuite gravée afin de laisser uniquement le matériau sur les flancs verticaux. Le motif initial est retiré laissant ainsi les deux espaceurs pour chaque ligne et doublant la densité des lignes. Ces nouveaux motifs sont alors transférés dans la couche sous-jacente et à leur tour sont

recouverts d'une couche formant de nouveaux espaceurs. Ces étapes sont donc répétées autant de fois que l'implique la résolution recherchée. Cette approche schématisée sur la Figure I.A.8 est la plus utilisée en particulier pour la réalisation des transistors FinFETS. Une limitation de cette méthode est la succession des nombreuses étapes. En effet, il est nécessaire de réaliser parfaitement et de façon très reproductible chaque étape de gravure et/ou dépôt dans les différentes couches pour assurer un excellent contrôle dimensionnel. Le coût de cette méthode est alors relativement élevé en particulier au niveau de l'optimisation des procédés gravures.

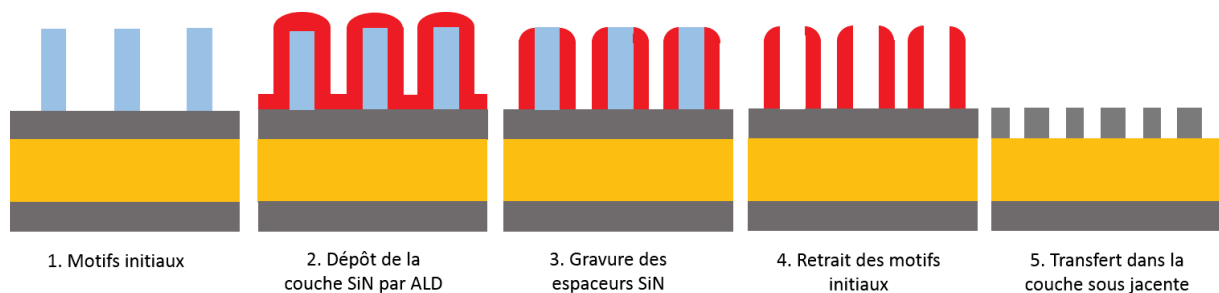


Figure I.A.8: Schéma illustrant la technique du double patterning par l'approche Espaceur auto-aligné.

Une nouvelle approche permettant de diminuer l'empilement initial de matériaux et donc le nombre d'étapes a été développée. Cette approche représentée sur la Figure I.A.9 consiste à graver l'espaceur de manière à obtenir une forme carrée au sommet des espaceurs. Ainsi il est possible d'effectuer à nouveau un dépôt d'espaceur (une fois le motif de base retiré) d'un matériau différent sans avoir à transférer les motifs dans la couche sous-jacente. L'ancien espaceur devenant le motif de base (appelé aussi mandrel). Cette étape peut être répétée pour atteindre les dimensions visées. On parle alors de « simplified multi-patterning ». Cependant, les procédés de gravure traditionnellement utilisés pour la gravure des espaceurs (chimie fluorocarbonée en plasma ICP) conservent au sommet des espaceurs la forme arrondie du dépôt voir tende à amplifier cette pente.

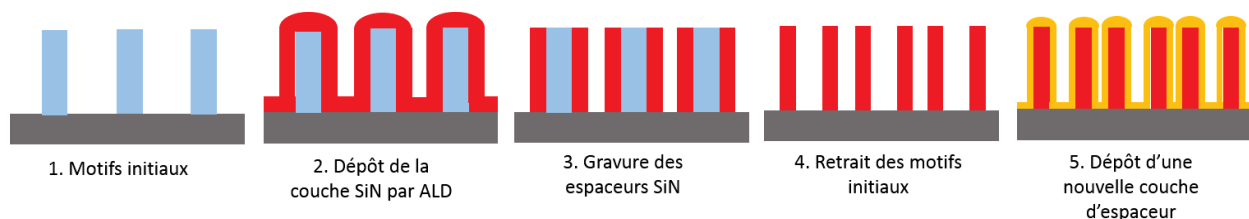


Figure I.A.9: Schéma illustrant la technique du « simplified multi-patterning »

Chapitre II

La succession d'étapes de modification très localisée du matériau par plasma d'hydrogène et de gravure chimique sèche (plasma délocalisé) permet d'obtenir une gravure plus rapide sur le sommet des motifs qu'au niveau des « épaulés » des espaceurs. Cette différence de vitesse de gravure permet ainsi d'aplanir le sommet des espaceurs et d'obtenir une forme finale carrée. La technique de gravure est décrite plus précisément au chapitre V.

D. Contexte et objectifs de l'étude

La miniaturisation des dispositifs microélectroniques pousse les industriels à développer de manière constante de nouveaux procédés plus performants afin d'assurer un contrôle de la gravure au nanomètre près. En effet, les procédés actuels montrent de fortes limitations, en particulier au niveau des dégâts induits par le bombardement ionique dans les couches sous-jacentes. Les nouvelles technologies plasmas doivent donc fortement contrôler l'interaction entre les ions et la surface via la diminution de l'énergie et/ou du nombre d'ions. Parmi ces nouveaux procédés de gravure évalués actuellement, les plasmas modulés en impulsion courte et la gravure cyclée (modification du matériau puis retrait chimique par voie sèche) font l'objet d'études poussées au sein d'Applied Materials.

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier et de comprendre l'influence de la diminution du nombre d'ions impactant la surface sur les mécanismes de gravure en jeu dans les plasmas pulsés et la technologie de gravure cyclée. Pour cela, nous avons tout d'abord caractérisé la surface et le plasma via différentes méthodes d'analyses présentées dans le chapitre II.

De nombreux paramètres plasma doivent être considérés lors de l'interaction entre le plasma et le silicium et les mécanismes sont d'autant plus difficiles à identifier que la chimie du plasma est complexe (mélange de plusieurs gaz). Dans les chapitres III et IV, des analyses paramétriques de l'état de la surface du silicium et des propriétés de plasma permettent de mettre en évidence et de confirmer la présence d'un effet stochastique des ions dans des plasmas modulés en impulsions courtes de chlore et d'HBr. A partir de ces résultats, nous allons proposer un mécanisme de gravure spécifique aux plasmas pulsés.

Le chapitre V est consacré à l'étude du procédé cyclée pour la gravure des espaceurs nitrure pour des applications du type « simplified multi-patterning » et en particulier à l'impact de la faible dose d'ions dans le plasma CCP d'hydrogène utilisé pour modifier le matériau. Pour cela, nous allons dans un premier temps étudier séparément les deux étapes du procédé afin de caractériser la surface et de mieux comprendre les mécanismes de gravure. Ensuite, nous allons analyser l'influence de 2 paramètres clés qui sont la température du porte-substrat et la durée du plasma H₂ sur la rugosité et la forme des sommets des espaceurs nitrure. Enfin, les résultats expérimentaux obtenus couplés à des simulations de dynamique moléculaire permettront de mettre en évidence la stochasticité du bombardement ionique et de présenter un mécanisme de gravure expliquant la présence de rugosité. Les travaux de cette étude ont été effectués au LTM en collaboration avec Applied Materials.

Chapitre II

Bibliographie du chapitre I

- [Ahn1996] T. H. Ahn, K. Nakamura, H. Sugai, "Negative ion measurements and etching in a pulsed-power inductively coupled plasma in chlorine", *Plasma Sources Sci. Technol.* **5** 139 (1996).
- [Ashida1997] S. Ashida and M. A. Lieberman, « Spatially averaged (global) model of time modulated high density chlorine plasmas », *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 854 (1997).
- [Ashida1996] S. Ashida, C. Lee, M. A. Lieberman, « Negative ion measurements and etching in a pulsed-power inductively coupled plasma in chlorine », *Plasma Sources Sci. Technol.* **5** 139 (1996).
- [Banna2012] S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Pargon, and O. Joubert, "Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes", *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 040801 (2012).
- [Banna2012] S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Pargon, O. Joubert, "Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes", *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 040801 (2012).
- [Barone1995] M. E. Barone and D. B. Graves, "Molecular-dynamics simulations of direct reactive ion etching of silicon by fluorine and chlorine", *J. Appl. Phys* **78**, 6604 (1995).
- [Bell1996] F. H. Bell, O. Joubert, L. Vallier, "Polysilicon gate etching in high density plasmas. II. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of silicon trenches etched using a chlorine-based chemistry", *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1796 (1996).
- [Blanc2014] R. Blanc, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si_3N_4 pour les technologies », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2014).
- [Bodart2011] P. Bodart, M. Brihoum, G. Cunge, O. Joubert, N. Sadeghi, « Analysis of pulsed high-density HBr and Cl_2 plasmas: Impact of the pulsing parameters on the radical densities », *J. Appl. Phys* **110**, 113302 (2011).
- [Bodart2012] P. Bodart, "Etude et développement de procédés de gravure de couches ultra minces à base de plasmas pulsés", Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble (2012).
- [Brichon2014] P. Brichon, E. Despiau-Pujo, and O. Joubert, "MD simulations of low energy Cl_x^+ ions interaction with ultrathin silicon layers for advanced etch processes", *J. Vac. Sci. Technol. A* **32**, 021301 (2014).

Chapitre II

[Brihoum2013] M. Brihoum, G. Cunge, M. Darnon, D. Gahan, O. Joubert, N. St. J. Braithwaite, "Ion flux and ion distribution function measurements in synchronously pulsed inductively couple plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A* **31**, 020604 (2013).

[Brihoum2013a] M. Brihoum, « Miniaturisation des grilles de transistors: Etude de l'intérêt des plasmas pulsés », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2013).

[Cardinaud2000] C. Cardinaux, M. C. Peignon, P. Y. Tessier, « Plasma etching : principes, mechanisms, application to micro- and nano-technologies », *Appl. Surf. Sci.* **164**, 72 (2000).

[Coburn1979] J. W. Coburn, H. F. Winters, "Ion and electron assisted gas-surface chemistry- An important effect in plasma etching." *J. Appl. Phys.* **50**, 5 (1979).

[Cunge2010] G. Cunge, D. Vempaire, R. Ramos, M. Touzeau, O. Joubert, P. Bodart, and N. Sadeghi, "Radical surface interactions in industrial silicon plasma etch reactors", *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 034017 (2010).

[Despiau-Pujo2014] E. Despiau-Pujo, M. Brihoum, P. Bodart, M. Darnon and G. Cunge, "Pulsed Cl₂/Ar inductively coupled plasma processing: 0D model versus experiments", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 455201 (2014).

[Doering2007] R. Doering and Y. Nishi "Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology", 2nd ed. CRC Press, Cleveland, OH, (2007).

[Donnelly1999] V. M. Donnelly, F. P. Klemens, T. W. Sorsch, G. L. Timp, and F. H. Bau-mann, "Oxidation of Si beneath thin SiO₂ layers during exposure to HBr/O₂ plasmas, investigated by vacuum transfer X-ray Photoelectron Spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1260 (1999).

[Economou2014] D. J. Economou, "Pulsed plasma etching for semiconductor manufacturing", *J. Phys. D: Appl. Phys* **47**, 303001 (2014).

[Fang1996] S. Fand, C. Chiang, d. Fraser, B. Lee, P. Keswick, M. Chang, K. Fung, "The role of polymer deposited in differential dielectric etch." *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 3 (1996).

[Fonash1990]: S. J. Fonash, "An overview of dry etching damage and contamination effects", *Journal of The Electrochemical Society* **137** (1990).

[Fukasawa2011] M. Fukasawa, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, M. Minami, F. Uesawa, and T. Tatsumi, "Structural and electrical characterization of HBr/O₂ plasma damage to Si substrate", *J. Vac. Sci. Technol. A* **29**, 041301 (2011).

Chapitre II

[Fukasawa2012]: M. Fukasawa, Y. Miyawaki, Y. Kondo, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, H. Matsugai, T. Honda, M. Minami, F. Uesawa, M. Hori and T. Tatsumi, "Vacuum ultraviolet and ultraviolet radiation- Induced Effect of hydrogenated silicon nitride etching: surface reaction enhancement and damage generation", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 026201 (2012).

[Gottscho1992] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, and D. J. Vitkavage, "Microscopic uniformity in plasma etching", *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 2133 (1992).

[Hashimoto1994] K. Hashimoto, "Charge Damage Caused by Electron Shading Effect", *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994).

[Haass2012] M. Haass, "Pulsed plasmas for etch applications", Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble (2012).

[Joubert1994] 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. A* **12**, 3 (1994).

[Kota1998] G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, "The recombination of chlorine atoms at surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 270 (1998).

[Labelle2004] C. B. Labelle, V. M. Donnelly, G. R. Bogart, R. L. Opila and A. Kornblit. « Investigation of fluorocarbon plasma deposition from C_4F_8 for use as passivation during deep silicon etching ». *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 6 (2004).

[Lee2011]: J. Lee and D. B. Graves, "The effect of VUV radiation from Ar/O₂ plasmas on low-k SIOCH films", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 325203 (2011).

[Lieberman1994] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing" Wiley, New York, (1994).

[Lieberman2005] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing –second edition" Wiley, New York, (2005).

[Lieberman1996] M. A. Lieberman and S. Ashida, « Global models of pulse-power-modulated high-density, low-pressure discharges », *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 145 (1996).

Chapitre II

[Matsunami1984] N. Matsunami, Y. Yamamura, 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).

[Mahorowala2002] Mahorowala, "Etching of poly-silicon in inductively coupled Cl₂ and HBr discharges. III. Photoresist mask faceting, sidewall deposition, and microtrenching" *J. Vac. Sci. Technol., B* **20** (2002) 1077.

[Mauer1978] J.L. Mauer, J. S. Logan, L. B. Zielinski and G. C. Schwartz. « Mechanism of silicon etching by a CF₄ plasma ». *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 5 (1978).

[Midha1999] V. Midha, D. J. Economou, « Spatio-temporal evolution of a pulsed chlorine discharge », *Plasma Sources. Sci. Technol.* **9**, 256 (1999).

[Oehrlein1984]: G. S. Oehrlein, R. M. Tromp, Y. H. Lee and E. J. Petrillo, "Study of silicon contamination and near surface damage caused by CF₄-H₂ reactive ion etching", *Appl. Phys. Lett.* **45**, 420 (1984).

[Oehrlein1989]: G. S. Oehrlein, "Dry etching damage of silicon: A review", *Sci. Eng. B* **4** (1989).

[Okigawa2003]: M. Okigawa, Y. Ishikawa and S. Samukawa, "Plasma radiation induced surface states in metal nitride oxide silicon structure of charge coupled device image sensor and their reduction using time-modulated plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003).

[Okigawa2003] M. Okigawa, Y. Ishikawa, S. Samukawa, "Reduction of ultraviolet-radiation damage in SiO₂ using pulse-time-modulated plasma and its application to charge coupled 44 device image sensor processes", *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2448 (2003).

[Okigawa2004] M. Okigawa, Y. Ishikawa, Y. Ichihashi, S. Samukawa, "Ultraviolet-induced damage in fluorocarbon plasma and its reduction by pulse-time-modulated plasma in charge coupled device image sensor wafer processes", *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 2818 (2004).

[Oyama2014] K. Oyama, , E. Nishimura, M. Kushibiki, K. Hasebe, S. Nakajima, H. Murakami, A Hara, S. Yamauchi, S. Natori, K. Yabe, T. Yamaji, R. Nakatsuji, H. Yaegashi, "The Important Challenge to Extend Spacer DP process towards 22nm and beyond", *Proc of SPIE(2010) Proc. of SPIE Vol.* **7639**, 763907 (2010).

[Pargon2005] E. Pargon, M. Darnon, O. Joubert, T. Chevolleau, L. Vallier, L. Mollard, T. lill. « Towards a controlled patterning of 10 nm silicon gates in high density plasmas ». *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 5 (2005).

Chapitre II

[Petit-Etienne2012] C. Petit-Etienne, E. Pargon, S. David, M. Darnon, L. Vallier, O. Joubert, s. Banna, « Silicon recess minimization during gate patterning using synchronous plasma pulsing », *J. Vac. Sci. Technol. B* **30**, 040604 (2012).

[Posseme2016] Nicolas Posseme, Olivier Joubert, Laurent Vallier. Microelectronic method for etching a layer. Brevet20160035581. 4 février 2016.

[Ramos2008] Raphael Ramos “ Interactions entre les plasmas de gravure à couplage inductif et les parois du réacteur”, Laboratoire des Technologies de la Microélectronique: Université Joseph Fourier, 2008.

[Samukawa1994] S. Samukawa, K. Terada, “Pulse-time modulated electron cyclotron resonance plasma etching for highly selective, highly anisotropic, and less-charging polycrystalline silicon patterning”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 3300 (1994).

[Samukawa1994a] S. Samukawa, “Pulse-time-modulated electron cyclotron resonance plasma etching for highly selective, highly anisotropic, and notch-free polycrystalline silicon patterning”, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3398 (1994).

[Samukawa1994b] S. Samukawa, “Highly Selective and Highly Anisotropic SiO₂ Etching in Pulse-Time Modulated Electron Cyclotron Resonance Plasma”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994).

[Samukawa1996] S. Samukawa, T. Mieno 1996, “Pulse-time modulated plasma discharge for highly selective, highly anisotropic and charge-free etching”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 13 (1996).

[Shin2012] H. Shin, W. Zhu, V. M. Donnelly, D. J. Economou, “Surprising importance of photo-assisted etching of silicon in chlorine-containing plasmas” *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 021306 (2012).

[Sigmund1969] P. Sigmund. “Theory of sputtering. I. Sputtering yield of Amorphous and Polycrystalline Targets.” *Phys. Rev* **184**, 2 (1969).

[Sowa2000] M. J. Sowa, M. E. Littau, V. Pohray, J. L. Cecchi. “ Fluorocarbon polymer deposition kinetics in a low-pressure, high density, inductively coupled plasma reactor.” *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 5 (2000).

[Standaert2004] T. E. F. M. Standaert, c. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, T. J. Dalton. “Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide.” *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1 (2004).

Chapitre II

[Steinbrüchel1989] C. Streinbrüchel. "Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy." *Appl. Phys. Lett.* **55**, 19 (1989).

[Sugai1995] H. Sugai, K. Nakamura, Y. Hikosaka, M. Nakamura, "Diagnostics and control of radicals in an inductively-coupled etching reactor", *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 887 (1995).

[Tokashiki2009] 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 Frequency for Inductively Coupled Plasma for Highly Reliable Gate Etching Technology", *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 08HD01 (2009).

[Tuda2001] M. Tuda, K. Shintani, and J. Tanimura, "Study of plasma-surface interactions during overetch of polycrystalline silicon gate etching with high-density HBr/O₂ plasmas", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2535 (2001).

[Ullal2002] S. J. Ullal, A. R. Godfrey, E. Edelberg, L. Braly, V. Vahedi, and E. S. Ayadil, "Effect of chamber wall conditions on Cl and Cl₂ concentrations in an inductively coupled plasma reactor", *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 43 (2002).

[Vallier1999] L. Vallier, L. Desvoivres, M. Bonvalot, and O. Joubert, "Thin gate oxide behavior during plasma patterning of silicon gates", *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1069 (1999).

[Vitale2003] S. A. Vitale and B. A. Smith, "Reduction of silicon recess caused by plasma oxidation during high-density plasma polysilicon gate etching", *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2205 (2003).

[Winters1983] H. F. Winters, J. W. Coburn, T. J. Chuang, "Surface processes in plasma-assisted environments." *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 469 (1983).

[Winters1988] H. F. Winters. "Phenomena produced by ion bombardment in plasma-assisted etching environments". *J. Vacc. Sci. Techol. A* **6**, 1997 (1988).

[Wei1984] C. C. Wei, T.-P. Ma, "Reduction of apparent dopant concentration in the surface space charge layer of oxidized silicon by ionizing radiation", *Appl. Phys. Lett.* **45**, 900 (1984).

[Yamato2014] M. Yamato, S. Natori, Yamauchi,, A Hara, K.Oyama, H. Yaegashi "Pattern fidelity in Multiple patterning process" *Proc. of SPIE Vol.* **9052**, 90520R (2014).

[Yabumoto1981]: N. Yabumoto, M. Oshima, O. Michikami and S. Yoshii, "Surface damage on si substrates caused by reactive sputter etching", *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** 893 (1981).

Chapitre II

[Yokosawa1996] A. Yokozawa, H. Ohtake, S. Samukawa, "Simulation of a Pulse Time-Modulated Bulk Plasma in Cl₂", Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 2433 (1996).

[Zhu2014] W. Zhu, S. Sridhar, L. Liu, E. Hernandez, V. M. Donnelly, and D. J. Economou, "Photo-assisted etching of silicon in chlorine- and bromine-containing plasmas" J. Appl. Physics **115**, 203303 (2014).

Chapitre II: Dispositifs expérimentaux et diagnostics

A. Les réacteurs de gravure	37
1. ICP	37
2. Le réacteur CCP- plasma délocalisé	38
B. Les diagnostics du plasma	40
1. La sonde de flux d'ions.....	40
2. L'analyseur en énergie des ions : RFA (Retarding Field Analyseur).....	43
3. La spectroscopie de masse	45
3.1. Principe.....	46
3.2. Détection des espèces neutres	47
i. Ionisation au seuil	47
ii. Soustraction du bruit de fond.....	48
iii. Détection du signal	49
iv. Mesures en plasma pulsé	51
C. L'analyse de surface.....	53
1. La spectroscopie de photoélectron X	53
1.1. Principe de base : l'effet photoélectrique.....	53
1.2. Dispositif expérimental	57
1.3. Analyse des spectres	58
2. La Microscopie à Force Atomique.....	60
2.1. Description générale	60
2.2. Les différents modes de fonctionnement.....	62
2.3. Le dispositif expérimental	63
2.4. Les mesures de rugosités	64
3. La microscopie électronique.....	64
3.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) ou Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	64
3.2. La microscopie électronique en transmission.....	65
4. L'ellipsométrie.....	66

Chapitre II

4.1. Base de la technique	66
4.2. Ellipsométrie spectroscopique et dispositif expérimental.....	67
Bibliographie du chapitre II	69

A. Les réacteurs de gravure

Les travaux de cette thèse ont été réalisés dans deux types de réacteurs de gravure industriels différents conçus pour des substrats de 300 mm de diamètre : des réacteurs de type ICP (pour Inductively Coupled Plasma) et un réacteur prototype pouvant fonctionner soit en mode CCP (pour Capacitively Coupled Plasma) soit en mode délocalisé.

1. ICP

La première partie de cette thèse a consisté à comparer les différents modes des plasmas ICP pulsés. Deux réacteurs de gravure industriels AdvantEdge™ ICP ont donc été utilisés, tous deux commercialisés par la société *Applied Materials* (cf. Figure II.0.1) [Banna2009]. La principale différence entre ces deux réacteurs est la nature des parois. En effet, les parois de la première chambre sont en alumine alors que celles de la seconde sont en oxyde d'yttrium. Pour simplifier, nous décrivons uniquement la première chambre (parois alumine). Les parois de la chambre sont maintenues à une température de 65°C et sont nettoyées après chaque procédé plasma à l'aide d'une recette dédiée afin de maintenir leur nature constante et permettre des procédés de gravure reproductible. Le diamètre intérieur de la chambre est de 50 cm et sa hauteur de 17,2 cm. Le porte-substrat est équipé d'un système de clampage électrostatique permettant le refroidissement du substrat à une température constante de 55°C grâce à un flux d'Hélium en face arrière du substrat.

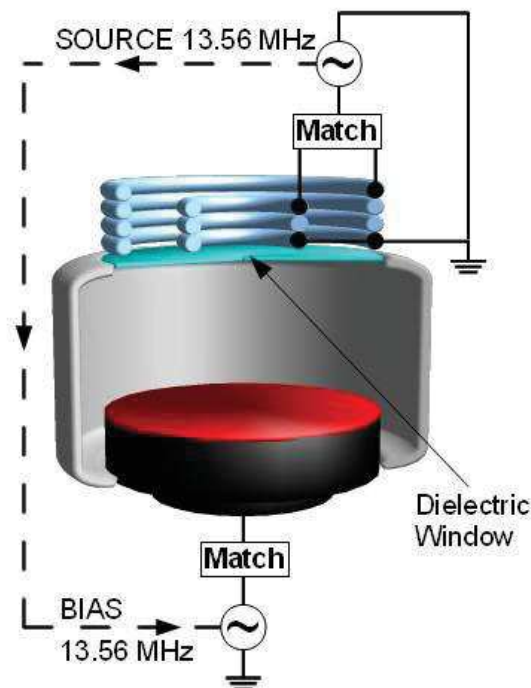


Figure II.0.1: Schéma du réacteur de gravure de type ICP.

Chapitre II

La puissance délivrée à la source ICP sur la partie supérieure de la chambre est fournie par un générateur radiofréquence (RF) fonctionnant à 13,56 MHz tout comme la puissance de polarisation fournie par un deuxième générateur au porte-substrat dans la partie inférieure. La source ICP est constituée de deux bobines concentriques où circule un courant pouvant être contrôlé indépendamment dans chacune des bobines permettant ainsi d'améliorer l'uniformité du flux d'ions au niveau du substrat. Ces bobines sont séparées du plasma par une fenêtre diélectrique composée d'alumine frittée. Lorsque le courant RF circule dans les bobines, celles-ci se comportent comme le circuit primaire d'un transformateur. Les variations du courant vont induire un champ magnétique oscillant qui engendre à son tour un champ électrique azimutal dans le plasma. Les électrons en suivant ce champ électrique RF vont à leur tour générer un courant RF au sein du plasma correspondant au circuit secondaire d'un transformateur.

En ce qui concerne la puissance d'auto-polarisation ou puissance « bias », elle est transmise directement au substrat à travers la capacité de blocage qui est à l'origine de la tension d'auto-polarisation (cf. chapitre I). La puissance source permet le contrôle des densités du plasma (flux d'ions et flux de neutres) et la puissance bias permet de modifier l'énergie des ions de façon découplée par rapport à la puissance source.

Afin de contourner les limitations imposées par les plasmas continus (cf. paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), les deux générateurs ont été équipés du système PulsyncTM pour permettre de moduler le plasma en impulsions. Il existe trois manières différentes de pulser les puissances sources et bias : indépendamment l'une de l'autre, totalement synchronisées (même fréquence et même rapport de cycle) ou synchronisées avec un délai (fréquence et/ou rapport de cycle différents). Les domaines accessibles sont compris entre 500 Hz et 20 kHz pour la fréquence de modulation et 10 % à 90 % pour le rapport de cycle.

Le réacteur a également été modifié pour accueillir des diagnostics du plasma et des surfaces gravées. Pour cela, de nombreux ports optiques ont été ajoutés sur le réacteur. Il s'agit de trous cylindriques de 10 cm de longueur et de 1 cm de diamètre et équipés de hublot de MgF₂. Ces ports possèdent donc un fort rapport d'aspect qui permet d'éviter la formation d'un dépôt sur les hublots qui changerait leur transmission optique et aurait une influence sur les résultats de spectroscopie optique. Enfin, pour permettre une analyse quasi in-situ de la composition chimique de la surface du substrat 300mm, le réacteur est connecté à un analyseur XPS via une plateforme de transfert sous-vide réalisée par la société Alliance Concept.

2. Le réacteur CCP- plasma délocalisé

Le deuxième réacteur utilisé au sein du LTM est un prototype constitué de deux sources à couplage capacitif utilisées indépendamment l'une de l'autre. Il peut fonctionner selon deux modes suivant la source utilisée. La première source commercialisée sous le nom FrontierTM par Applied Materials, est située en haut du réacteur et permet de créer un plasma délocalisé. Dans la suite du manuscrit, lorsque cette source sera utilisée, nous emploierons le terme de réacteur

Chapitre II

Frontier™. Un schéma de principe de ce réacteur est présenté sur la Figure II.0.2. La deuxième source est située en bas du réacteur, le porte substrat étant couplé de manière capacitive à un générateur radiofréquence à 13,56 MHz. Avant de décrire plus en détail le réacteur Frontier™, il est nécessaire d'effectuer une brève description d'un réacteur à couplage capacitif classique (comme utilisé en gravure de type RIE pour Reactive Ion etching).

Un réacteur à couplage capacitif (CCP) est constitué de deux électrodes planes, le substrat est placé sur l'électrode inférieure (cathode) sur laquelle une tension radiofréquence (RF) est appliquée afin de produire le plasma. Le champ alternatif permet alors aux électrons d'être suffisamment accélérés pour ioniser les atomes du gaz augmentant ainsi la densité électronique par avalanche de collisions. Les ions qui vont être formés à proximité de la cathode sont accélérés vers celles-ci via la formation d'une gaine (cf. chapitre I). Ainsi, plus le champ électrique RF appliqué au porte-substrat est important plus il y aura des électrons dans le plasma et plus les ions seront accélérés. De cette manière, le flux et l'énergie des ions sont couplés. Dans ce type de réacteur, l'énergie des ions peut atteindre plusieurs centaines d'électronvolts pour des pressions comprises entre 30 et 300 mTorr alors que la densité du plasma est très faible ($10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$).

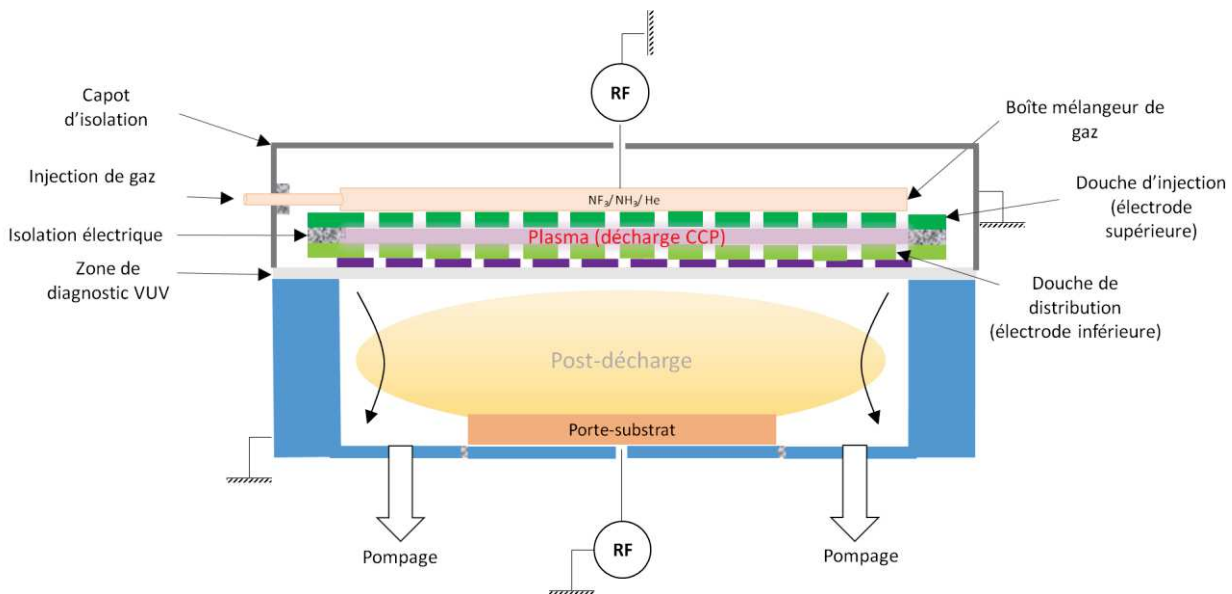


Figure II.0.2: Schéma de fonctionnement de la chambre Frontier™.

Le réacteur Frontier™ est caractérisé par la présence d'une source de plasma CCP délocalisé : cela signifie que le plasma n'est pas en contact direct avec le substrat. En effet, le plasma est généré en haut du réacteur dans un volume très réduit (quelques millimètres de hauteur uniquement) et est séparé du reste du réacteur par une douche de distribution chauffée à 130°C. Cette douche va permettre de stopper les ions du plasma tout en laissant diffuser de manière homogène les radicaux vers le bas du réacteur et donc le substrat ce qui va engendrer une gravure uniquement chimique par voie sèche. Une seconde source de plasma

Chapitre II

CCP classique est située au niveau du porte-substrat dont la température est contrôlée à l'aide d'un flux d'hélium face arrière et peut varier de 70 °C à 250 °C. Il est important de préciser que les deux sources ne sont jamais allumées en même temps car il s'agit de deux types de gravure différents. Les parois du réacteur sont constituées d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et sont maintenues à une température constante de 80°C. Ce réacteur possède la capacité d'évoluer dans deux régimes de pressions bien distincts grâce à la présence de deux vannes de régulation : une vanne papillon située à l'entrée du système de pompage primaire et permettant la régulation de la pression sur une gamme allant de 1 Torr à 10 Torr, pression de travail de la source FrontierTM et une vanne TGV (pour Throttle Gate Valve) qui contrôle la pression dans la gamme de quelques 100 mTorr ou moins. Elle est utilisée lorsque la chambre est pompée via une pompe turbomoléculaire lors du fonctionnement de la source CCP au niveau du porte-substrat.

Les différents gaz de gravures (NF_3 , NH_3 , He et H_2 dans notre cas) peuvent être introduits soit par le haut du réacteur soit par le bas du réacteur ou les deux selon le mode choisi. Ainsi dans la phase de plasma délocalisé ou RPS (pour Remote Plasma Source) l'injection des gaz s'effectue uniquement par le haut et la pression est toujours supérieure ou égale à 1 Torr (jusqu'à 10 Torr) dans ce mode de fonctionnement. Le plasma délocalisé est alors généré par une décharge capacitive à l'aide d'un générateur RF (13,56 MHz) et délivre une puissance pouvant atteindre au maximum 300 W. Dans la phase de basse pression CCP, les gaz sont injectés par le bas du réacteur et la pression de travail est comprise entre 10 mTorr et 300 mTorr. Une décharge capacitive crée le plasma au niveau du substrat via un générateur haute fréquence (13,56 MHz) permettant de délivrer une puissance maximale de 300 W.

Le réacteur a été partiellement modifié afin d'accueillir des outils de caractérisation de la phase gazeuse tel qu'un spectromètre VUV (pour Vacuum Ultra-Violet) ou une sonde de flux d'ions.

B. Les diagnostics du plasma

1. La sonde de flux d'ions

Cette technique de caractérisation du plasma a été introduite en 1996 par *Braithwaite et al.* [Braithwaite1996] pour pallier les limitations des sondes de Langmuir. Parmi les problèmes majeurs de ces sondes plongées au cœur du plasma, on observe la formation d'un dépôt isolant sur la surface active de la sonde de Langmuir.

La sonde de flux d'ions utilisée dans le cadre de cette thèse consiste en un disque plan de 1cm^2 autour duquel est placé un anneau de garde (guard ring) de même surface. Ce dernier est maintenu au même potentiel que la sonde afin de diminuer les effets de bords et de distorsions de la gaine sur la sonde centrale. Ainsi, la saturation du courant ionique est assurée pour toutes les conditions plasma. La sonde est placée sur la paroi du réacteur et à hauteur du porte substrat. Une vue schématique du dispositif est présentée en Figure II.0.3.

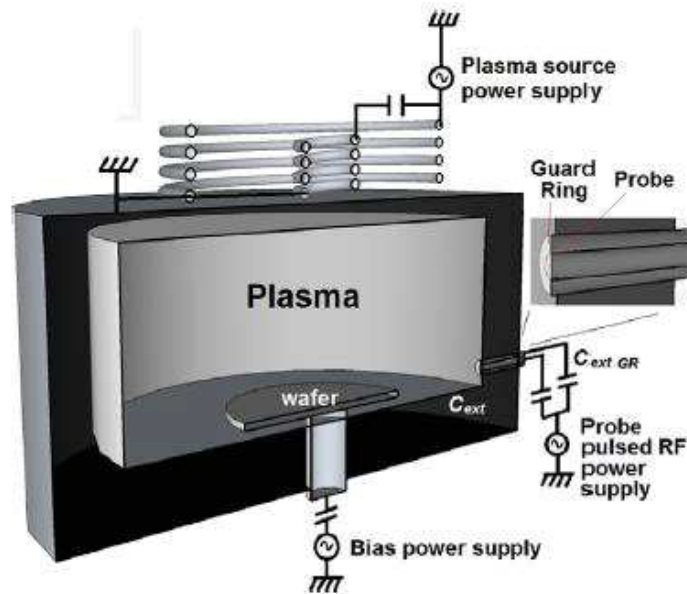


Figure II.0.3: Vue schématique du réacteur et de la sonde de flux d'ions pour un plasma CW [Darnon2014].

La polarisation de la sonde : la sonde est polarisée négativement par un générateur RF à travers un condensateur. En exploitant les propriétés de la gaine (équilibre des flux d'ions et d'électrons perdus à la surface), le condensateur va pouvoir être chargé par le plasma même lorsque la surface de la sonde est isolante. Le phénomène de charge est équivalent à la polarisation d'un substrat par un générateur RF dans les plasmas à couplage capacitif. Le générateur RF de la sonde fonctionne à une fréquence de l'ordre de 10 MHz afin d'éviter les phénomènes de couplages indésirables avec le générateur RF du plasma qui délivre une fréquence de 13,56 MHz.

La puissance RF de la sonde est coupée périodiquement entraînant la décharge du condensateur. Durant le temps ON des impulsions RF, le condensateur va se charger négativement atteignant un potentiel assez élevé (potentiel d'auto-polarisation) pour repousser les électrons du plasma (typiquement -60 V). Si la durée d'une impulsion est assez longue, un état stationnaire est atteint lorsque le flux d'électrons moyen (moyenne temporelle) compense exactement le flux d'ions. Immédiatement après la fin d'une impulsion RF, le potentiel négatif va bloquer les électrons tandis que les ions continuent d'impacter la surface de la sonde. Tout au long de la période OFF, le condensateur va donc se décharger de façon progressive et linéaire ($\frac{dV}{dt} = \frac{I}{C}$) en collectant le flux de Bohm d'ions positifs, la différence de potentiel aux bornes du condensateur diminuant en valeur absolue. Lorsque le potentiel de la sonde se rapproche du potentiel flottant, les électrons les plus énergétiques du plasma vont commencer à être collecté par la sonde, ce qui aura pour effet de réduire rapidement le courant moyen de décharge du condensateur. Une fois le potentiel flottant atteint, les courants d'électrons et d'ions positifs seront égaux rendant ainsi le courant de décharge nul.

Avec cette méthode, la valeur du flux d'ions est donc directement accessible à condition de connaître précisément la valeur de la capacité de blocage. Cependant, celle-ci peut être

modifiée par la présence d'un dépôt isolant à la surface de la sonde généré par le plasma durant la mesure ajoutant ainsi une capacité supplémentaire. Les plasmas étudiés au cours de cette thèse engendrent la formation de dépôt sur les surfaces en particulier pour des temps d'exposition longs : ce qui est le cas lors des mesures de flux d'ions.

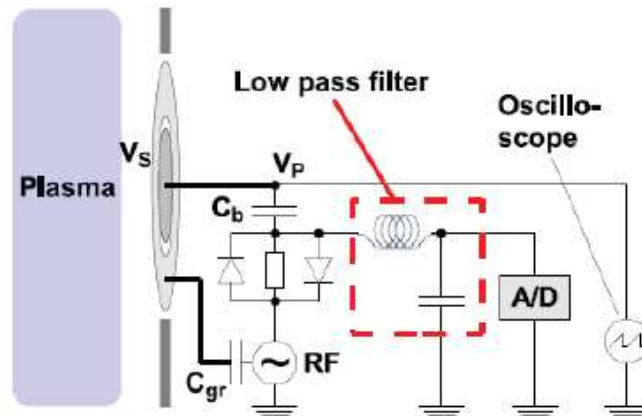


Figure II.0.4: Schéma du dispositif expérimental de mesure de flux d'ions avec une résistance.

Pour pallier ce problème, il existe une seconde méthode de mesure du flux d'ions (cf. Figure II.0.4) que nous avons utilisé pour ce travail. Elle consiste à faire passer le courant à travers une résistance de 100Ω placée en série avec la capacité de blocage [Booth2000]. En parallèle à cette résistance, deux diodes « tête- bêche » ont été placées. Elles ont pour rôle de laisser passer le courant RF durant la période ON du générateur RF pour permettre de charger la capacité de blocage. A l'inverse, lors de la période OFF, la valeur de la résistance est choisie de telle sorte que la tension aux bornes des diodes devienne inférieure à leur tension de seuil, la totalité du courant passe alors dans la résistance. La valeur du courant est ainsi donnée par la tension aux bornes de la résistance qui est mesurée (via un filtre-bas permettant d'éliminer les signaux RF) à l'aide d'un convertisseur analogique/digital (A/D) 16 bits de National Instruments NI USB 6211 (ayant une vitesse d'échantillonnage de $1,25 \text{ MS/s}$). L'acquisition du signal de courant par le convertisseur est synchronisée avec les périodes OFF des pulses du générateur RF. Enfin un programme LAbVIEW permet d'accumuler et de moyennner le signal sur un nombre de pulses important (typiquement $500 \sim 1000$).

Dans le cas des plasmas pulsés, le flux d'ions peut également être mesuré grâce à cette méthode en apportant quelques adaptations. En effet, nous avons vu dans le chapitre I que le flux d'ions était considérablement réduit dans le cas des plasmas en mode synchronisé pulsé. Or, le condensateur doit être suffisamment chargé pour repousser efficacement les électrons du plasma, quelques impulsions plasma sont donc nécessaires. De la même façon, la décharge du condensateur durant la période OFF de la polarisation de la sonde va nécessiter plusieurs impulsions plasma. Pour remplir ces conditions, la fréquence des impulsions de polarisation de la sonde doit être nettement plus faible que la fréquence de modulation du plasma. Un diviseur de fréquence synchronisé est donc installé sur le générateur source pulsé du plasma. Celui-ci

Chapitre II

pilote ainsi le déclenchement des impulsions du générateur de polarisation de la sonde de courant. De manière générale, pour analyser un plasma pulsé à 1 kHz, la sonde doit être polarisée par un signal RF modulé à une fréquence de l'ordre de 50 Hz. Le fonctionnement du convertisseur A/D est également synchronisé à l'aide du diviseur de fréquence. Les variations temporelles du flux d'ions sont donc mesurées pendant plusieurs impulsions plasma.

2. L'analyseur en énergie des ions : RFA (Retarding Field Analyseur)

Pour mieux comprendre les mécanismes d'interactions plasma-surface mis en jeu lors de la gravure d'un substrat, il est nécessaire de connaître l'énergie des ions bombardant ce dernier ainsi que leur distribution en énergie. Pour cela, nous avons utilisé un analyseur électrostatique multi-grilles « SEMION » développé et commercialisé par la société Impedans Ltd [Gahan2008, Gahan2009, Gahan2012].

Le capteur est fixé au centre d'un substrat 300 mm et déposé sur le porte substrat du réacteur. Les câbles RF pilotant le capteur sont protégés dans une gaine flexible en céramique et reliés au système électronique par un passage étanche au vide. Ce capteur RFA est constitué d'un empilement de 3 grilles et d'un collecteur protégés du plasma par un cache en aluminium anodisé percé de trous de 800 μm de diamètre laissant entrer les ions du plasma dans l'analyseur. Les grilles sont constituées de Nickel et présentent des trous de 18 μm de diamètre permettant une transmission totale de 50% des ions du plasma (en théorie). Le schéma électrique pour un orifice du système est présenté en Figure II.0.5.

La première grille G1 couvre l'orifice de 800 μm et possède des ouvertures de 25 μm (inférieur à la longueur de Debye) empêchant le plasma de pénétrer dans l'analyseur. Elle permet de suivre le potentiel présent au niveau du substrat puisqu'elle est connectée directement au cache. Elle fournit également une référence de potentiel et empêche le champ électrique présent dans l'analyseur de pénétrer dans la gaine formée entre le plasma et le capteur.

La grille G2 appelée grille différentielle est polarisée négativement avec une rampe de potentiel pour discriminer les ions en fonction de leur énergie.

La grille G3 est polarisée avec un potentiel négatif fixe afin de repousser les espèces chargées non désirées du détecteur. Elle confine également les électrons produits par l'émission secondaire due au bombardement ionique sur le collecteur qui, en l'absence de cette grille, s'échapperaient et causeraient une distorsion du courant mesuré.

Le collecteur C est également polarisé négativement afin d'attirer les ions qui passent la barrière de potentiel imposée par G3.

L'analyseur est toujours maintenu au potentiel du porte-substrat grâce à des filtres passe-bande à haute impédance placés entre chacune des grilles et l'électronique du capteur.

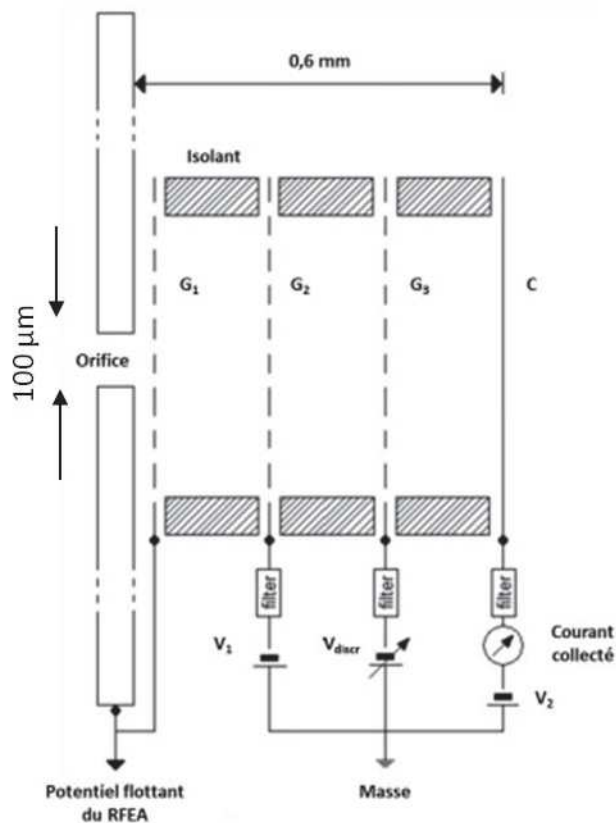


Figure II.0.5: Vue schématique de la structure d'un orifice de l'analyseur multi-grilles.

Dans le cas des plasmas pulsés où le potentiel de polarisation subit des variations en fonction de la modulation de la puissance bias, des filtres passe-bande (1 kHz - 100 MHz) ont été utilisés. Toutes les grilles et le collecteur flottent donc au potentiel RF permettant une mesure plus précise de la distribution en énergie des ions. Cependant, la grille G_1 qui est en contact avec le plasma se trouve au potentiel de polarisation de ce dernier. Il faut donc mesurer la valeur de ce potentiel avant chaque mesure, puis soustraire cette valeur à la tension de discrimination pour obtenir les valeurs en énergie correctes.

A partir du courant mesuré au niveau du collecteur, on obtient une courbe caractéristique courant-tension (cf. Figure II.0.6.a) puis par dérivation de cette courbe, la distribution en vitesse des ions (Figure II.0.6.b). Les variations brutales observées sur les courbes s'expliquent par la présence des ions de la période ON et OFF. Les ions de faible énergie étant présents uniquement pendant la période OFF et ceux de fortes énergies dans la période ON.

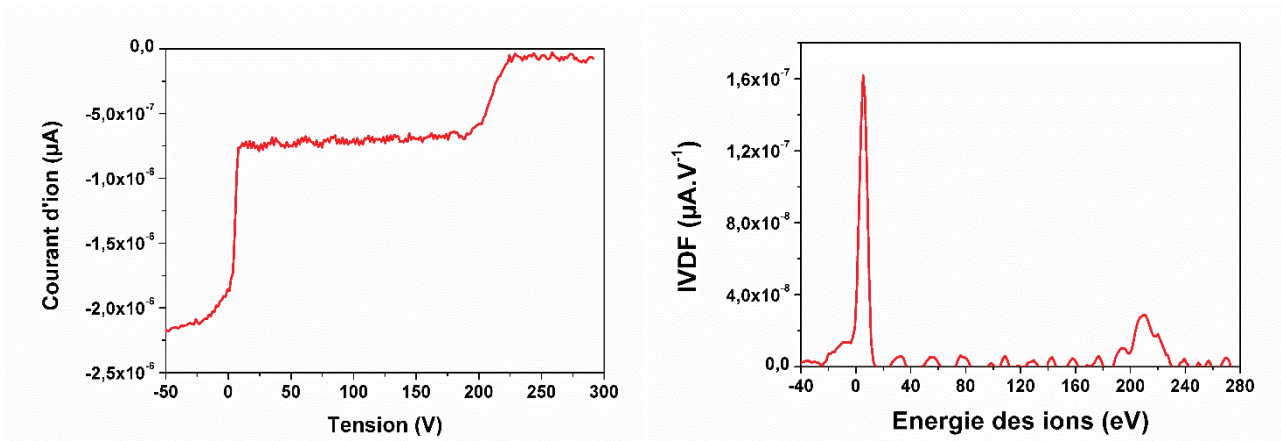


Figure II.0.6: (a) Courbe caractéristique mesurée au niveau du collecteur et (b) IVDF ; pour un plasma en mode bias pulsé.

3. La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur rapport masse/charge (m/e) par l'intermédiaire d'un champ électrique oscillant agissant sur une particule chargée. Il est donc nécessaire d'ioniser les espèces neutres pour les étudier. Ainsi, toutes les espèces peuvent être sondées : les atomes, les molécules, les radicaux mais également les ions [Perrin1997, Bouchoux2005].

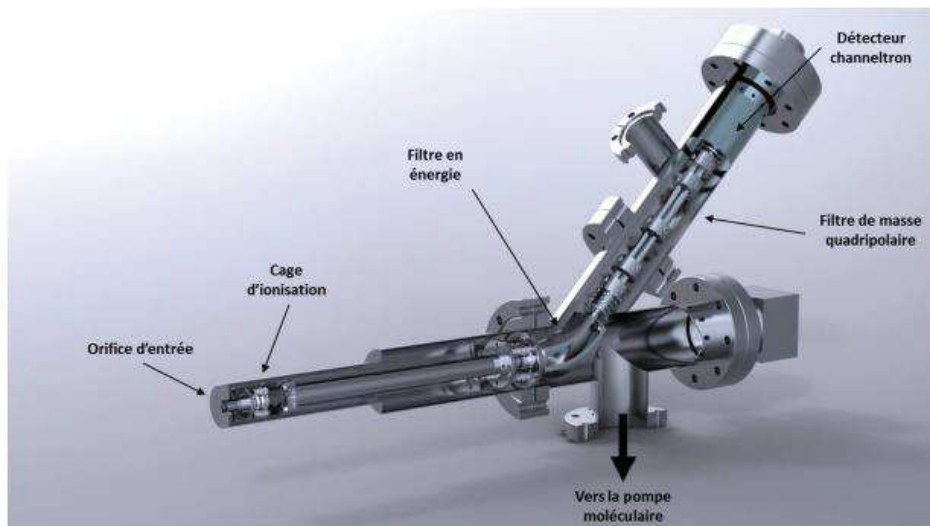


Figure II.0.7: Représentation schématique du spectromètre de masse EPQ 500.

3.1. Principe

Le spectromètre de masse utilisé au cours de cette thèse est un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire correspondant au modèle EQP 500 commercialisé par la société Hiden-Analytical. Il existe plusieurs modes de fonctionnement du spectromètre de masse et seul le mode RGA (Residual Gaz Analysis) a été utilisé pour la détection des particules neutres. Avant la détection du signal, les particules neutres d'intérêts doivent franchir les différents éléments du spectromètre (Figure II.0.7) :

- Un orifice de collection des espèces : de 700 μm de diamètre situé au niveau de la paroi du réacteur et à 5 cm au-dessus du substrat (seule la partie basse du réacteur est sondée, loin de la région dense du plasma). Il est polarisé positivement pour repousser les ions du plasma.
- Une cage d'ionisation : Les particules neutres sont ionisées par impact électronique. Les électrons issus d'un filament de tungstène chauffé à plus de 1000°C permettent d'ioniser les particules neutres
- Un filtre en énergie : secteur électrostatique à 45° qui permet de disperser le faisceau d'ions en fonction de leur énergie indépendamment de leur masse. Les ions ayant une énergie différente de $q \cdot V$ sont dispersés et ne passent pas la fente de sortie.
- Un filtre de masse quadripolaire : représenté sur la Figure II.0.8, il est constitué de quatre barreaux métalliques parallèles, de forme idéalement hyperbolique entre lesquels est appliqué un potentiel continu V_{DC} et un potentiel alternatif radiofréquence $V_{RF} = V \cos(\omega t)$. Ces deux potentiels vont définir un potentiel électrique résultant qui permet de décrire le mouvement d'un ion de masse m et de charge q . Selon les valeurs de V_{DC} , V_{RF} et du rapport m/q , certains ions vont avoir une trajectoire oscillante leur permettant de passer le filtre.
- Un détecteur de type « channeltron » : chaque ion arrivant sur le détecteur déclenche une cascade d'électrons qui arrivent sur l'anode produisant un signal (amplifier jusqu'à 10^8).

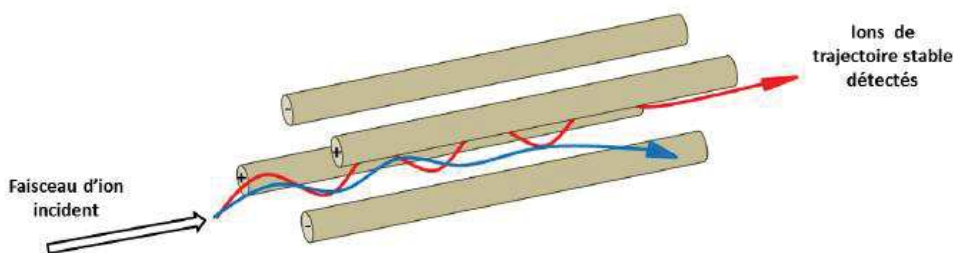


Figure II.0.8: Schéma du filtre de masse quadripolaire.

Pour détecter un nombre suffisant d'ions sur le channeltron, le libre parcours moyen des ions doit être assez grand pour éviter tout choc entre deux particules et ainsi maximiser la durée de vie d'un ion. Pour cela, le vide au sein du spectromètre de masse doit être de l'ordre de 10^{-7} Torr durant l'analyse et 10^{-9} Torr en l'absence de gaz.

Chapitre II

3.2. Détection des espèces neutres

i. Ionisation au seuil

La spectrométrie de masse est basée sur l'hypothèse qu'à proximité de l'orifice d'échantillonnage du spectromètre, le signal mesuré pour une masse donnée (ici l'ion Cl^+ à la masse 35 a.m.u) est proportionnel à la densité dans le réacteur du radical correspondant (les atomes de chlore). Cependant les ions Cl^+ détectés peuvent provenir de deux sources différentes.

- Les ions Cl^+ produits par impact électronique dans la cage d'ionisation provenant directement des atomes de Cl du plasma : c'est le signal qui nous intéresse.
- Les ions Cl^+ issus de l'ionisation dissociative des molécules de Cl_2 qui pénètrent dans le spectromètre de masse. Ce signal va venir fausser la mesure.

Afin de s'affranchir du signal des ions Cl^+ issus de l'ionisation dissociative, il est nécessaire d'utiliser la technique dite de l'ionisation au seuil. Cette technique consiste à ajuster l'énergie des électrons dans la cage d'ionisation de manière à créer uniquement des ions Cl^+ à partir des atomes de chlore.

La Figure II.0.9 permet d'illustrer cette technique. En analysant selon deux conditions de plasma différentes (allumé puis éteint), les variations du signal de la masse $m/e=35$ (chlore atomique) en fonction de l'énergie des électrons dans la cage d'ionisation, il est possible de minimiser la part d'ions Cl^+ issus de l'ionisation dissociative dans le signal détecté. En effet, lorsque le plasma est éteint (présence de Cl_2 seulement), les ions Cl^+ détectés par le spectromètre de masse proviennent tous de l'ionisation dissociative des molécules de Cl_2 . Quand le plasma est allumé, les ions Cl^+ peuvent provenir de façon directe de l'ionisation des atomes de chlore du plasma (les espèces d'intérêt) mais également des molécules de Cl_2 (dissociées puis ionisées dans la cage d'ionisation). L'énergie seuil pour l'ionisation dissociative d'une molécule de Cl_2 est de l'ordre de 16,5 eV alors que l'énergie nécessaire pour ioniser un atome de chlore est de 13 eV.

Cette différence donne donc accès à une fenêtre en termes d'énergie des électrons dans laquelle le signal détecté à la masse 35 a.m.u provient seulement de l'ionisation directe des atomes de chlore. Cependant, la figure II.B.9 montre que le spectromètre de masse ne détecte aucun signal à 13 eV nous contraignant à travailler à un seuil d'énergie d'ionisation plus élevé. De plus, il existe un bruit de fond parasite lié à des réactions à faible probabilité de type $\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}^- + e^-$ qui viennent encore fausser la valeur du seuil d'ionisation. Afin de maximiser la proportion du signal provenant de l'ionisation directe dans nos expériences et de minimiser l'impact de l'ionisation dissociative du Cl_2 , nous nous sommes placés à 17 eV. L'intensité du signal, quant à elle, est faible à proximité du seuil. Par conséquent, il est nécessaire d'accumuler sur de longues durées pour avoir un bon rapport signal sur bruit en particulier dans un plasma pulsé.

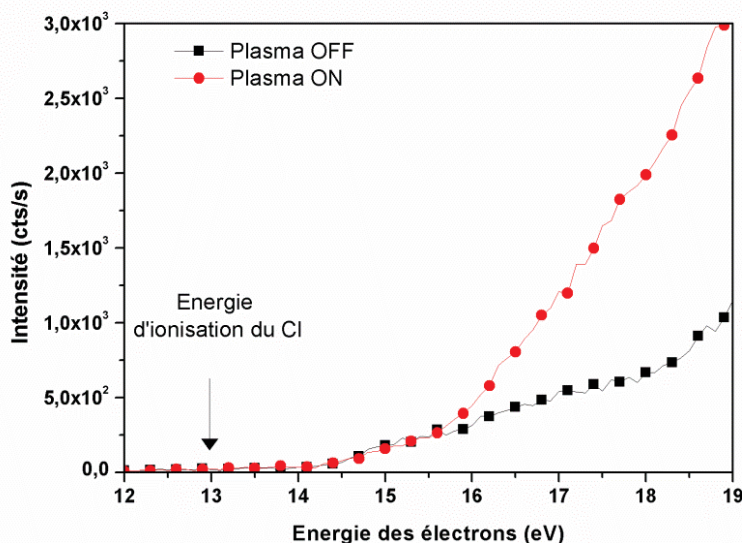


Figure II.0.9: Signal du spectromètre de masse à $m/e=35$ a.m.u en fonction de l'énergie des électrons avec le plasma allumé (en rouge) et éteint (noir). Paramètres expérimentaux : Cl_2 pur à 10mTorr, une puissance RF source de 800 Ws.

ii. Soustraction du bruit de fond

Outre la présence d'un bruit de fond issu de réactions relativement isolées (comme discuté précédemment), il existe un autre signal parasite dans la tête du spectromètre de masse. Celui-ci, est causé par la pression partielle résiduelle des radicaux. En effet, ces radicaux ont effectué des collisions avec les parois du spectromètre avant d'être ionisés. Ce signal peut être important et doit être soustrait. Pour réduire la contribution de ce bruit de fond, nous avons utilisé la technique du faisceau modulé. Cette méthode consiste à utiliser un hacheur mécanique pour moduler uniquement la composante du faisceau à l'entrée de la chambre d'ionisation couplé à un système de pompage différentiel (Figure II.0.10) [Singh2000].

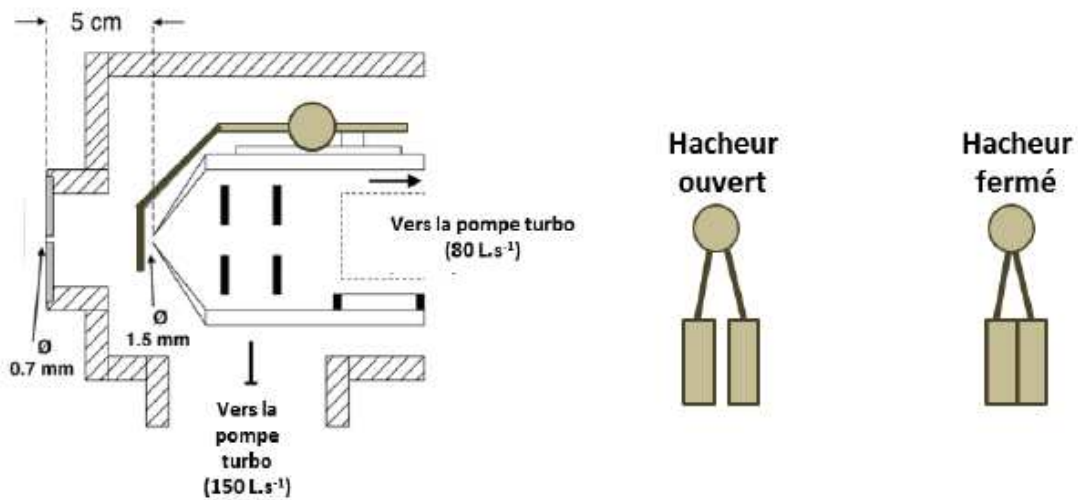


Figure II.0.10: Schéma du système de pompage différentiel et du hacheur mécanique à l'entrée du spectromètre de masse.

Ainsi, la tête du spectromètre de masse est constituée de deux ouvertures de 0,7 mm de diamètre pour la première et de 1,5 mm de diamètre pour la seconde, distantes de 5 cm et entre lesquelles est placé le hacheur mécanique modulé à 10 Hz. Le pompage différentiel est assuré par deux pompes turbo moléculaires différentes : le premier volume est pompé à une vitesse de 150 L.s^{-1} alors que la tête du spectromètre est pompée à 80 L.s^{-1} . De cette façon, les niveaux de vide sont respectivement de 10^{-6} Torr et 10^{-7} Torr lorsque la pression dans le réacteur est de 10 mTorr.

Les radicaux du plasma vont alors traverser la première ouverture avec une distribution de vitesse isotrope, mais seuls les radicaux se propageant en ligne droite entre les deux ouvertures vont pouvoir atteindre la cage d'ionisation. Grâce au hacheur, il est donc possible de moduler la totalité de ce faisceau tout en détectant le bruit de fond de façon continue. En effectuant des mesures avec le hacheur ouvert (détection du faisceau + bruit de fond) et le hacheur fermé (bruit de fond uniquement) il est donc possible d'isoler le signal du faisceau seul.

La validité de ce protocole se base sur l'hypothèse que l'intensité du bruit de fond est indépendante de la position de l'oscillateur (hacheur ouvert ou fermé) [Singh1999, Argawal2004]. Cependant, une partie du bruit de fond peut provenir du faisceau lui-même provoquant une légère surpression dans la tête du spectromètre de masse lorsque le hacheur est ouvert [Cunge2012]. Les espèces neutres non ionisées vont résider dans la tête du spectromètre avant d'être pompées. Afin de discriminer les contributions du faisceau et du bruit de fond dans le signal mesuré, il faut être capable de mesurer les variations temporelles du signal de sortie sur une durée complète d'une impulsion du hacheur soit 100 ms.

iii. Détection du signal

La modulation du faisceau à une fréquence de 10 Hz dans notre système implique d'avoir une bonne résolution temporelle. Initialement, l'acquisition du signal est réalisée en utilisant un BOXCAR qui permet d'intégrer le signal sur une fenêtre de temps Δt autour d'un temps t bien

défini. Le signal est alors moyenné sur un point jusqu'à atteindre un signal sur bruit satisfaisant puis la fenêtre se déplace vers un autre point temporel pour finalement couvrir les 100 ms de la période de pulse du hacheur. Cette procédure n'est pas du tout adaptée pour nos mesures car pour chaque période d'oscillation du hacheur, seule une faible partie du signal est utilisée ne permettant pas une bonne résolution du signal.

Afin d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit, nous avons remplacé le BOXCAR par un système compteur de photon multi canaux MCS-pcide ORTEC [Pelissier1996]. Ce système est synchronisé avec le hacheur et sépare la période d'oscillation de celui-ci en 1000 canaux temporels de largeur 100 μ s et les impulsions d'arrivée délivrées par le channeltron sont alors accumulées dans chacun des canaux. Ce système fonctionne donc comme de multiples BOXCAR en parallèle permettant de capturer l'intégralité du signal sur chaque période du hacheur. La Figure II.0.11 montre une comparaison de ces deux techniques avec lesquelles une variation temporelle du signal de l'Argon ($m/e=40$ a.m.u) dans un gaz d'Argon à 5 mTorr a été enregistrée. La Figure II.0.11 met en évidence que pour une même durée d'acquisition, le rapport signal/bruit est fortement amélioré (d'un facteur 20) en utilisant le système de comptage de photon. Nous observons également que le bruit de fond varie en fonction de la position du hacheur. En effet, lorsque le hacheur est en position fermée, le signal décroît lentement. A l'ouverture du hacheur, le signal augmente brutalement, puis de façon plus lente. Il apparait donc indispensable de mesurer la contribution du bruit de fond juste après la fermeture du hacheur pour ne pas la sous-estimer.

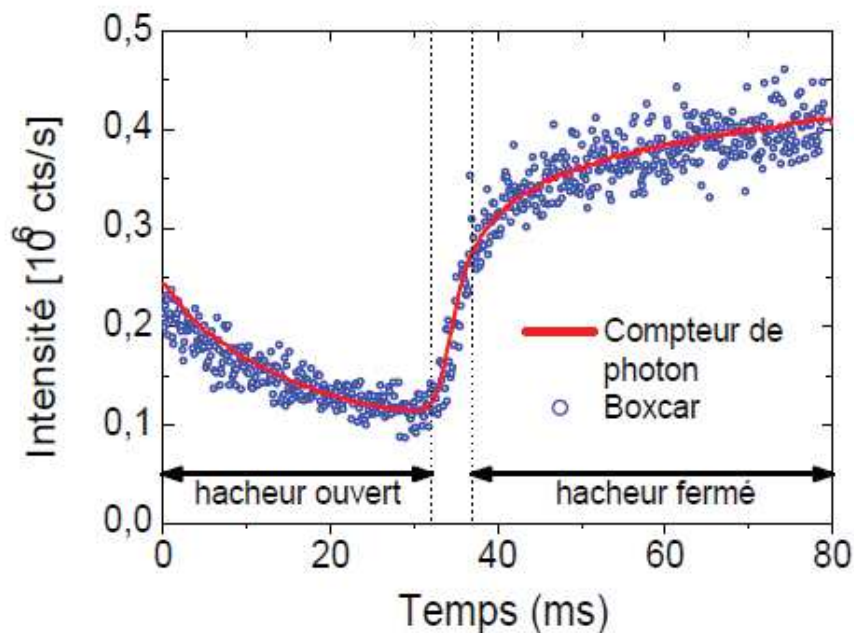


Figure II.0.11: Signal du spectromètre de masse mesuré pour la masse $m/e=40$ en fonction du temps pour une période d'oscillation du hacheur avec les deux systèmes de détection : le BOXCAR (rond bleu) et le compteur de photon (ligne rouge), gaz d'Argon à 5 mTorr.

Chapitre II

iv. Mesures en plasma pulsé

Le dispositif expérimental ainsi que le protocole de mesure (travail au seuil d'ionisation) que nous utilisons ne permet d'obtenir que des signaux faibles (même pour des plasmas continus) et pour lesquels le bruit de fond doit être soustrait. Dans le cas des plasmas pulsés où la densité de radicaux diminue fortement par rapport au cas des plasmas continus, il est primordial que le hacheur, les impulsions du plasma et l'acquisition du signal du compteur de photon soient synchronisés afin d'obtenir l'intensité de signal la plus importante. Des mesures résolues en temps par spectrométrie de masse ont déjà été publiées, mais restent très complexes [Tserepi1997, Perrin1998].

Dans le cadre des expériences menées durant cette thèse, la synchronisation est réalisée en utilisant le signal TTL de la modulation à 10 Hz du hacheur pour déclencher les impulsions plasma et le système d'acquisition. Un générateur de fonction produit des rafales d'impulsions à une fréquence multiple de la fréquence d'oscillation du hacheur pour pulser la source RF du plasma de façon synchronisée au hacheur. Pour effectuer ce type de mesure, il est nécessaire d'ajuster la fréquence des impulsions du plasma et le délai entre l'ouverture du hacheur et les impulsions plasma afin de disposer d'une période entière du plasma quand le hacheur est ouvert. La Figure II.0.12 illustre le résultat d'une mesure résolue en temps pour le signal de la masse $m/e=35a.m.u.$

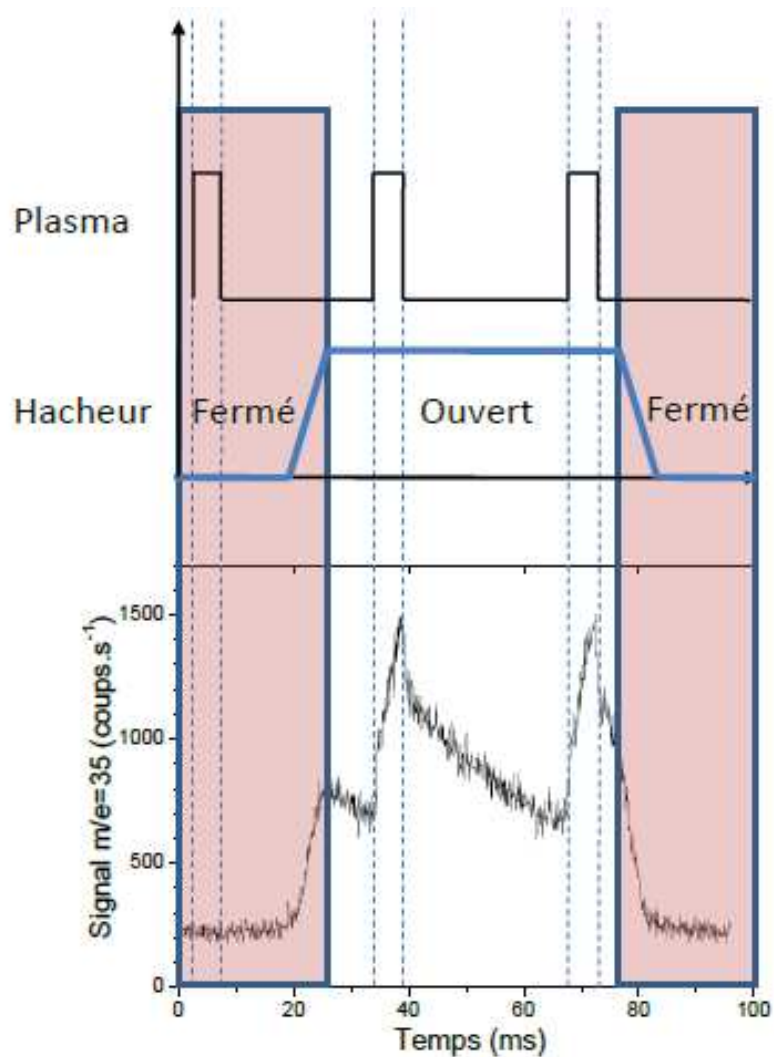


Figure II.0.12: Représentation de la synchronisation des différentes composantes pour les mesures de spectrométrie de masse.

Partie supérieure : périodes du hacheur et du plasma pour les mesures résolues en temps.

Partie inférieure : Signal provenant du compteur de photon à $m/e=35$ a.m.u (atomes de chlore). Paramètres expérimentaux : Ar (100 sccm)/ Cl₂ (50 sccm)/ SiCl₄ (60 sccm) à 10 mTorr avec une puissance RF source de 800 Ws pulsé à 30Hz avec un rapport cycle de 15%.

Une fois le signal obtenu, celui-ci est traité avec le protocole suivant :

- Soustraction du bruit de fond mesuré (hacheur fermé)
- Mesure du signal correspondant à une période plasma
- Conversion du signal : coups.s⁻¹ → densité absolue

La conversion du signal est permise via une calibration du spectromètre de masse avec le signal $m/e=40$ a.m.u de l'argon (10 mTorr d'Argon et puissance source de 800 W) et des électrons ayant une énergie de 25 eV. Ensuite, lors de la mesure de la densité de radicaux du

Chapitre II

plasma d'intérêt, dans notre cas le chlore, une faible quantité d'Argon est ajoutée au chlore typiquement 1/10. Ainsi, on mesure de façon systématique le signal de la masse $m/e=40$ a.m.u et celui de la masse $m/e=35$ a.m.u. La relation entre coups. s^{-1} et densité (cm^{-3}) étant connue pour l'argon à une pression donnée, il est possible de remonter à la densité absolue d'atomes de chlore dans le plasma en prenant en compte la différence des sections efficaces d'ionisations des deux espèces aux énergies électroniques utilisées avec l'équation suivante [Singh2000] :

$$\frac{Cl (cm^{-3})}{Cl (c. s^{-1})} = \frac{Ar (cm^{-3})}{Ar (c. s^{-1})} \cdot \frac{\sigma_{Ar}}{\sigma_{Cl}}$$

Cette conversion est possible car l'argon et le chlore atomique ont des masses comparables ainsi nous avons pu considérer que l'efficacité de transmission dans le spectromètre de masse des ions Ar^+ et Cl^+ était identique, de même que le rendement d'émission secondaire du channeltron pour ces deux ions. Il est important de noter que l'incertitude sur la densité absolue mesurée est estimée inférieure à 50%, les valeurs numériques indiquées dans ce rapport permettent uniquement de montrer le comportement qualitatif de la densité de chlore en fonction des paramètres plasma.

C. L'analyse de surface

1. La spectroscopie de photoélectron X

L'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) également nommée XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface applicable à tous les solides [Briggs1983, Hollinger1990, Moulder1992, Duc1998a, Duc1998b]. Cette méthode est basée sur l'effet photoélectrique (mise en évidence par Hertz en 1887) et permet la détection de tous les éléments, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium (ces deux atomes ne disposent pas de niveaux de cœur spécifiques), sans occasionner de dégradations importantes des échantillons analysés. Elle consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X.

1.1. Principe de base : l'effet photoélectrique

Lorsque les électrons de cœur des atomes du matériau sont soumis à un rayonnement X, ils absorbent l'énergie $h\nu$ des photons et sont ensuite éjectés de l'orbitale atomique sous forme de photoélectron ou d'électrons secondaires. Par conservation de l'énergie, on peut donc écrire :

$$h\nu = E_c + E_{liaison}$$

Chapitre II

Avec E_c l'énergie cinétique des photoélectrons et $E_{liaison}$ l'énergie de liaison du niveau atomique dont provient l'électron. Dans le cas des solides, toutes les énergies sont référencées par rapport au niveau de *Fermi* (niveau d'énergie du plus haut niveau occupé par les électrons du système à une température de 0 K) du matériau. Les photoélectrons qui atteignent la surface sans perte d'énergie sont émis dans le vide avec une énergie cinétique $E_{cin} = E_c + \phi_{éch}$ où $\phi_{éch}$ est le travail de sortie de l'échantillon, défini comme la différence entre le niveau de *Fermi* du matériau et le niveau du vide. En effet, l'origine de l'énergie de liaison théorique $E_{liaison}$ définie dans la relation précédente est localisée au niveau du vide. Cependant, il n'est pas possible d'étalonner directement le spectromètre par rapport à ce niveau. Dans le cas d'un échantillon conducteur, il s'établit un équilibre thermodynamique entre l'échantillon et le spectromètre et leurs niveaux de *Fermi* s'égalisent. Le niveau du vide du spectromètre est séparé du niveau de *Fermi* par une énergie ϕ_{spec} qui correspond à la fonction d'extraction du spectromètre. Ce niveau coïncide alors avec le zéro de l'échelle des énergies cinétiques E'_{cin} dans le spectromètre. On peut donc écrire l'équation de conservation de l'énergie suivante :

$$h\nu = E'_{cin} + \phi_{spec} + E_{liaison} = E_{cin} + \phi_{éch} + E_{liaison}$$

A partir de l'énergie cinétique E'_{cin} mesurée au détecteur on peut donc remonter à l'énergie de liaison des électrons par l'intermédiaire de la fonction d'extraction du spectromètre.

$$E_{liaison} = h\nu - E'_{cin} - \phi_{spec}$$

Le diagramme en énergie obtenu est représenté sur la Figure II.0.13.

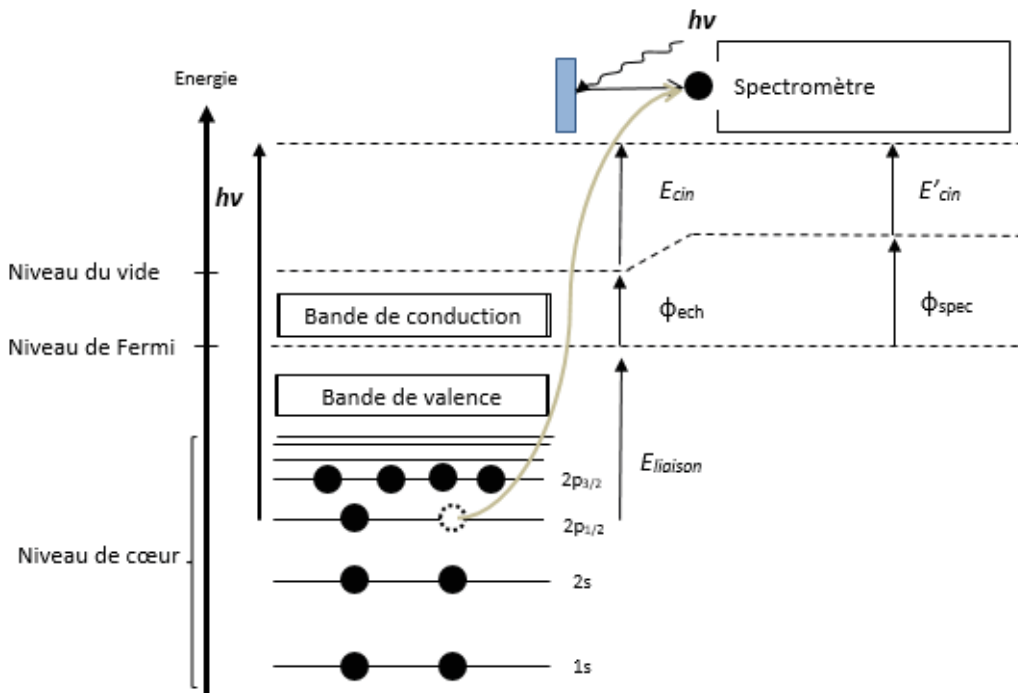


Figure II.0.13: Diagramme énergétique d'un échantillon en équilibre thermodynamique avec le spectromètre lors d'une analyse XPS.

Le spectre XPS

Le spectre en énergie va être la résultante du signal de trois types d'électrons :

- **Les photoélectrons** : ils ont atteint la surface sans perte d'énergie créant ainsi des pics à des énergies connues. La position de ces pics est directement liée à l'élément père de l'électron et à l'environnement chimique de l'élément dans le matériau. Grâce à ce type d'électrons, il est possible de remonter à la constitution atomique de l'échantillon et de connaître les différentes liaisons chimiques mises en jeu avec l'atome père. Cette détermination est permise grâce au processus de déplacement en énergie des niveaux de cœur.
- **Les électrons Auger** : ils ont également atteint la surface de l'échantillon sans subir de collisions. Leur processus de création est lié à la lacune créée par le photoélectron lorsqu'il est extrait du nuage électronique. Afin de retrouver un état stable, la lacune va être comblée par un électron des couches supérieures. L'énergie libérée est directement transférer pour éjecter un électron périphérique. C'est la désexcitation par électron Auger. Les électrons Auger seront détectés à des énergies de liaisons différentes que les photoélectrons.
- **Les électrons inélastiques** : ils ont subi une ou plusieurs collisions perdant une partie de leur énergie cinétique. La détection de ces électrons est responsable de la présence d'un fond continu sur le spectre car ils n'ont pas d'énergies fixes.

Chapitre II

L'intensité des pics détectés va donc être reliée au nombre d'électrons d'énergie de liaison $E_{liaison}$ impactant l'analyseur du spectromètre. La position du pic en énergie permettra ensuite de remonter à la nature de l'atome d'où est issu le photoélectron. Ceci n'est valable que dans les cas des matériaux conducteurs. En effet, pour des matériaux isolants, l'émission des photoélectrons provoque un effet de charge : des charges positives résiduelles sur l'échantillon ne s'écoulent pas et la surface se charge alors positivement. Ce phénomène provoque un décalage vers les plus hautes énergies des pics puisque ces charges ralentissent les photoélectrons. Il n'est pas rare d'observer un dédoublement de certains pics simples et ainsi induire des erreurs lors de l'analyse des spectres. Cependant, ces erreurs peuvent être évitées grâce à l'utilisation d'un canon à électron (flood gun) qui permet de neutraliser la surface.

Connaître l'environnement chimique d'un atome

Les photoélectrons détectés permettent donc de remonter à la nature de l'atome dont ils sont issus. Dans l'échantillon, un atome A est lié soit à un atome A identique soit à un atome B différent. Dans le premier cas, la détection du pic relatif à l'atome A s'effectue à une énergie connue et stable (par exemple la liaison C-C : 285 eV). Le second cas provoque, quant à lui, un déplacement du pic en énergie. Ce déplacement est lié à l'électronégativité des atomes. Ainsi lorsque deux atomes différents A et B sont liés, l'atome qui est le plus électronégatif (A par exemple) va attirer à lui le nuage électronique de l'atome B devenant légèrement positif. Ce phénomène va venir augmenter l'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome B. Cette augmentation porte le nom de déplacement chimique. L'ordre de grandeur de ce déplacement est de quelques eV. Cette constatation faite il est donc possible de déterminer l'environnement chimique de l'atome A. Il est à noter que le déplacement chimique est identique pour tous les niveaux électroniques d'un atome. L'un des exemples le plus représentatif est celui du carbone lié à un ou plusieurs atomes de fluor (atome le plus électronégatif) dans une couche fluorocarbonée : C-F₃/292,9 eV, C-F₂/290,7 eV, C-F/288,5 eV.

Quantifications des spectres XPS

L'intensité du courant de photoélectrons, pour un élément et un niveau électronique, dépend majoritairement de la section efficace de photo-ionisation et s'exprime par la formule suivante [Briggs1983] [Seah1984] [Hollinger1986] :

$$dI = F\Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} n(z) T \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos(\theta)}\right) \frac{dz}{\cos(\theta)}$$

Où

F : flux de photons incidents responsable de l'émission

Ω_0 : l'angle solide d'acceptance de l'analyseur

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

$n(z)$: la distribution en profondeur de la concentration atomique de l'élément considéré

T : le facteur de transmission du spectromètre

λ : le libre parcours moyen de collision inélastique

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

Chapitre II

Expérimentalement, il n'est pas possible d'utiliser la relation ci-dessus car de nombreux paramètres sont inconnus (le flux de photons incidents par exemple) empêchant la détermination de la concentration absolue des éléments chimiques dans l'échantillon considéré. Cependant, l'intensité du pic photoélectrique I_A d'un élément A est proportionnelle à sa concentration n_A multiplié par son coefficient de Scofield S_A . Le facteur de Scofield, généralement assimilé à une section efficace de photoémission, est propre à chaque élément et à chaque niveau électronique. Le facteur de référence est égal à 1 et correspond au coefficient de niveau 1s du carbone. Ce coefficient est en réalité le rapport de paramètres instrumentaux et physiques [Scofield76].

$$I_A = n_A S_A$$

Cette expression va alors permettre d'obtenir une analyse relative en ramenant la stœchiométrie C_A d'un élément A par rapport à la somme de tous les éléments détectés.

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum(I_K/S_K)}$$

La somme des concentrations de tous les éléments est donc égale à 100%. La précision des mesures est de $\pm 20\%$ sans étalonnage, mais peut atteindre $\pm 5\%$ en tabulant les facteurs de Scofield après analyse d'un échantillon témoin épais.

De plus, à partir de la formule de l'intensité du courant de photoélectrons ci-dessus, il a été déterminé que 95 % du signal est collecté sur une profondeur $d = 3\lambda \cos\theta$ [Duc1998b]. On peut donc connaître la constitution atomique relative de l'échantillon sur 10 nm ($\lambda \approx 30 \text{ \AA}$) de profondeur en faisant varier l'angle θ de collection des photoélectrons.

1.2. Dispositif expérimental

Le dispositif que nous utilisons est relié au bâti de gravure grâce à une chambre de transfert sous vide ($\sim 10^{-7}$ mbar), ce qui permet donc les analyses quasi in-situ des substrats 300 mm que nous traitons et d'éviter leur pollution par l'oxygène par exemple.

Ce spectromètre représenté sur la Figure II.0.14 est un modèle Theta 300 modifié commercialisé par la société Thermo-Fisher [Pelissier2008]. Le système est équipé d'un canon à électrons (FEG02), d'une source monochromatique haute résolution $K\alpha$ d'aluminium à 1,486 keV et d'un analyseur de photoélectrons. L'émission des rayons X est rendue possible grâce au bombardement de l'anode en Aluminium par des électrons qui sont suffisamment énergétiques pour arracher des électrons des couches profondes du métal Al. L'atome émet ensuite un photon X lorsqu'un électron des couches externes vient combler la lacune formée sur les niveaux de cœur. Le faisceau X émis est rendu monochromatique grâce à un monochromateur à sphère de Rowland. La taille de ce faisceau est de 400 μm et détermine la zone de la surface qui est analysée. Après interaction avec la matière, des photoélectrons seront émis selon le processus décrit ci-dessus puis détectés. Le détecteur utilisé possède deux dimensions x et y qui permet de discriminer les photoélectrons selon leur énergie en x (128 canaux) et leur angle de

Chapitre II

collection en γ (96 canaux) et donc d'acquérir simultanément des électrons suivant plusieurs angles d'analyse. Dans les travaux de cette thèse, tous les spectres ont été enregistrés avec une énergie de passage des photoélectrons dans l'analyseur de 60 eV et un pas de 0,05 eV pour obtenir la meilleure résolution possible.

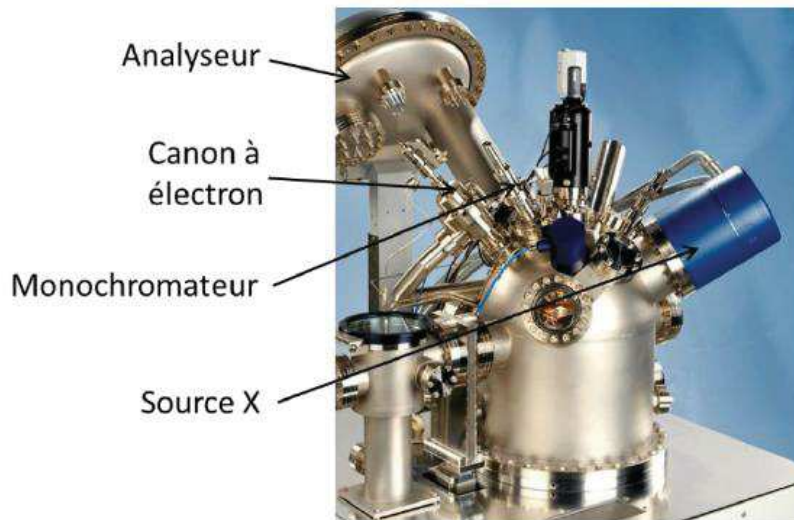


Figure II.0.14: Photographie du dispositif expérimental (Thermo-Fisher).

1.3. Analyse des spectres

Les spectres XPS obtenus dont un exemple est représenté sur la Figure II.0.15, montre la présence d'un fond continu lié aux électrons secondaires qui ont subi un ou plusieurs chocs inélastiques avec les atomes du matériau avant d'atteindre la surface. Ils sortent donc de l'échantillon avec une énergie cinétique plus faible que leur énergie initiale. Il est également possible d'observer des pics liés aux électrons Auger et aux bandes de valence. Chaque pic propre à un élément donné est ensuite analysé plus précisément.

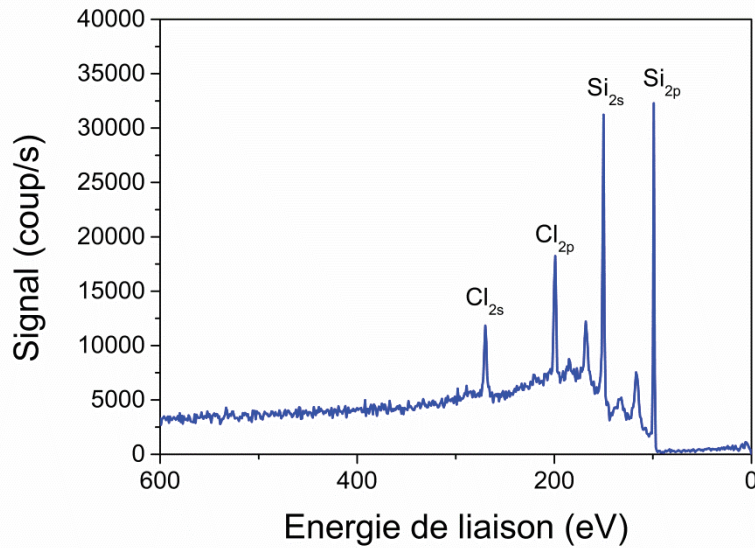


Figure II.0.15: Spectre XPS d'un substrat de Silicium gravé en plasma continu de chlore (100 sccm Cl₂, 20 mTorr, 600 Ws, 100 Wb).

Pour obtenir la quantification chimique d'un élément, le traitement des spectres nécessite trois étapes successives :

- **Détermination de la ligne de base** pour s'affranchir du fond continu. Dans nos travaux, le retrait du fond spectral a été effectué en utilisant la méthode de Shirley [Shirley1972]. La fonction de Shirley suppose un fond inélastique sous le pic dont l'intensité à une énergie donnée est proportionnelle à celle des photoélectrons émis aux énergies cinétiques immédiatement supérieures. Prise entre les deux extrémités du pic XPS considéré, elle a une forme de S caractéristique.
- **Décomposition spectrale** : il s'agit de simuler avec des pics élémentaires la forme de l'enveloppe du spectre expérimental. Chaque pic élémentaire est défini par des caractéristiques propres à l'élément et à son environnement (position en énergie, largeur à mi-hauteur,...). Ainsi, en ajustant les paramètres des pics compte tenu des restrictions données dans la littérature, il est possible de déterminer à quelles fonctions chimiques correspondent les pics. La Figure II.0.16 présente un exemple de déconvolution du pic de silicium Si_{2p} après exposition à un plasma continu de chlore (100 Cl₂, 20 mTorr, 600 Ws, 100 Wb). Il apparaît clairement que le pic est constitué de 5 contributions correspondant à des photoélectrons émis pas des atomes de silicium plus ou moins liés à des atomes de chlore, ce qui se traduit par des déplacements chimiques marqués et bien identifiables.
- Quantification.

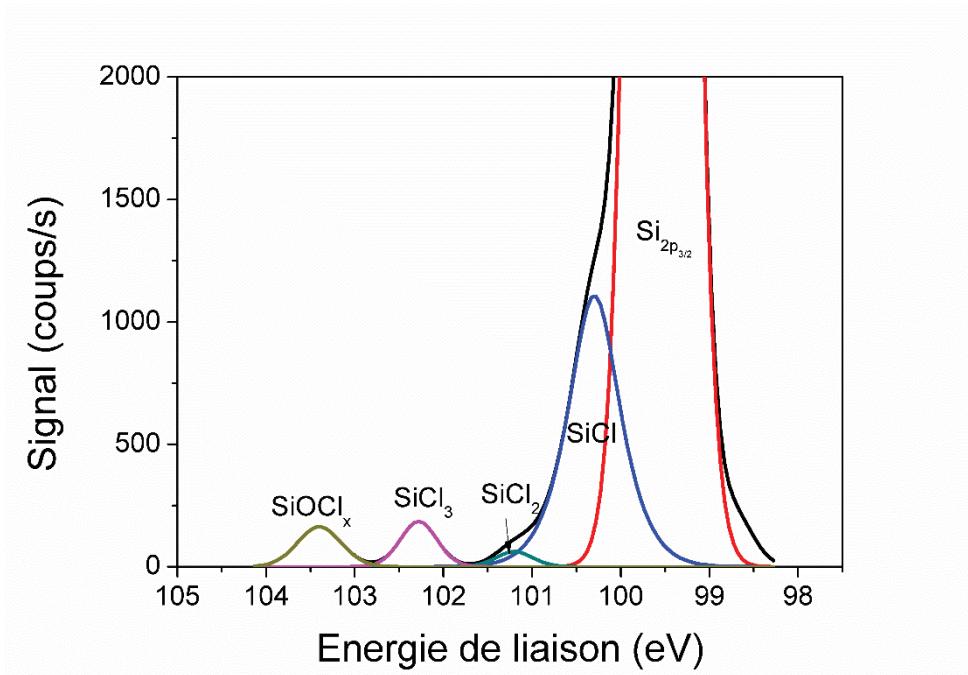


Figure II.0.16: Spectre Si_{2p} d'un substrat de Silicium exposé à un plasma CW de chlore (100 Cl_2 , 20 mTorr, 600 Ws, 100 Wb).

2. La Microscopie à Force Atomique

2.1. Description générale

La microscopie à force atomique développée (AFM pour Atomic Force Microscopy) par *Binnig, Quate et Gerber* en 1986, consiste à mesurer les différentes forces d'interactions entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un levier et les atomes de la surface d'un matériau. Les interactions entre une pointe et une surface donnent lieu, selon les distances pointe-surface, à des forces répulsives ou attractives agissant sur la pointe. Ces forces d'interaction provoquent une déflexion verticale du levier qui supporte la pointe dont la mesure par détection optique, couplée à un balayage de la zone, permet d'obtenir des images de la surface analysée.

Cette technique d'analyse de surface permet de sonder des zones allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de microns et de mesurer des forces de l'ordre du nano-newton afin d'établir une cartographie locale de la surface. Ce mode d'observation autorise également à travailler dans des environnements particuliers (outre l'air ambiant) tels que les milieux sous vide et les liquides.

Un microscope à force atomique, dont le principe général de fonctionnement est schématisé sur la Figure II.0.17, est constitué :

Chapitre II

- D'une pointe : de forme généralement pyramidale, elle est supportée par un levier ou cantilever et se déplace sur l'échantillon selon les 3 dimensions de l'espace par l'intermédiaire d'un système piézoélectrique. Elle est constituée de silicium ou de Si_3N_4 .
- D'un système de détection : Un faisceau laser est réfléchi sur l'extrémité supérieure du levier vers une photodiode grâce à un miroir. La photodiode est divisée en 4 quadrants permettant de définir précisément la position et l'intensité du spot lumineux et de convertir les données en valeur d'intensité électrique. En absence de déflexion du levier, la position et l'intensité du laser sur la photodiode définissent la valeur de consigne appelée point de fonctionnement. Ainsi, plus la déflexion du levier sera importante et plus le faisceau laser s'éloignera du point de fonctionnement et plus la correction du système sera importante pour revenir à la valeur de consigne.
- D'une boucle d'asservissement : contrôleur technique qui compare le signal envoyé par la photodiode au point de fonctionnement défini par l'utilisateur. Ce signal est transmis à un contrôleur PID (Proportionnel, Intégral, Différentiel) avant d'être renvoyé au système piézoélectrique pour réajuster si besoin verticalement la position de la pointe et ramener le signal de la photodiode à la valeur de la consigne. La précision et la vitesse de réponse du système d'asservissement doivent être ajustées par l'expérimentateur. Cette boucle permet de maintenir une force constante entre la pointe et la surface. Ainsi, l'AFM mesure toujours la force d'interaction pointe-surface et non directement la topographie.

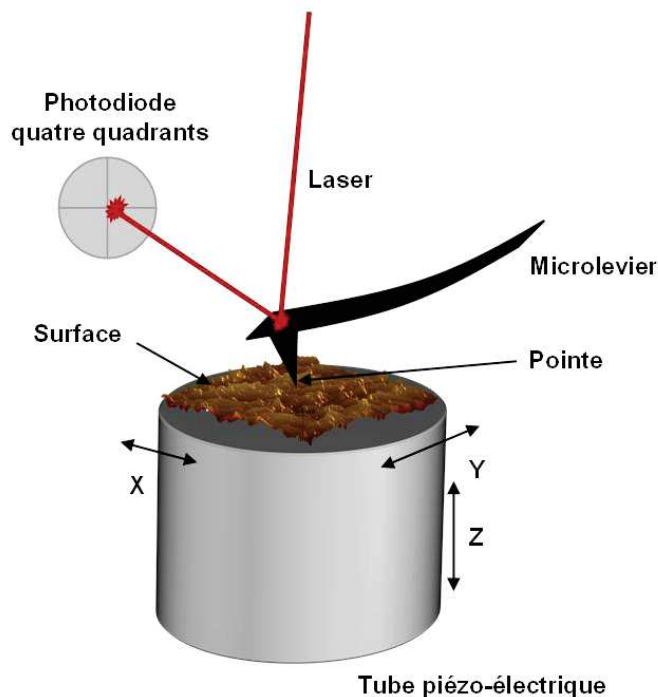


Figure II.0.17: Schéma de principe d'un microscope à force atomique standard.

Chapitre II

2.2. Les différents modes de fonctionnement

Un microscope à force atomique dispose de trois modes d'utilisation qui ne mettent pas en jeu les mêmes interactions. Il existe le mode contact où entrent en jeu les forces répulsives, le mode non-contact où à l'inverse ce sont les forces attractives qui interviennent et enfin le mode contact intermittent qui correspond à un régime transitoire entre attraction et répulsion.

- Le mode contact

Dans ce mode, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courtes portées (quelques nanomètres au maximum). Ce mode peut fonctionner selon deux modes d'imagerie possibles : le mode à force constante et le mode à hauteur constante. Pour le mode à force constante, la déflexion du levier est maintenue constante par la boucle d'asservissement. Le contraste de l'image est permis grâce au déplacement en z de l'échantillon. Dans le mode à hauteur constante, comme son nom l'indique la hauteur de l'échantillon est fixe et le détecteur enregistre les variations de la déflexion du levier. Ce mode de fonctionnement est limité à des échantillons très peu rugueux afin d'éviter d'endommager la pointe de façon excessive.

Etant complètement en contact avec la surface, le balayage de la pointe fait intervenir des forces de friction, et d'adhésion qui peuvent être mesurées. Pour des raisons de clarté, nous ne détaillerons pas ces techniques de mesures car elles n'ont pas été utilisées.

- Le mode non contact

Lorsque l'AFM est utilisé dans ce mode de fonctionnement, la pointe ne touche pas la surface, celle-ci est sondée au travers des forces attractives qui s'établissent entre les atomes de la surface et ceux de la pointe. Le cantilever est excité à une fréquence proche de sa fréquence de résonance ainsi à proximité de la surface, les propriétés de l'oscillateur vont être modifiées par le gradient de force d'interaction pointe-surface. En pratique, ce mode de fonctionnement est très peu utilisé car les forces sont faibles et on doit se limiter à l'étude de surfaces inertes.

- Le mode « tapping »

Ce mode développé par la société Digital Instruments, est le plus fréquemment utilisé. Il ressemble au mode non contact mais l'amplitude de vibration du cantilever est beaucoup plus importante. De cette façon, la pointe entre en contact avec la surface par intermittence permettant d'éviter les forces de frictions présentes avec le mode contact. Lorsque la pointe est en contact avec la surface, l'amplitude de vibration décroît lié à la perte d'énergie lors de l'impact. L'écart en amplitude par rapport à la valeur de consigne est alors corrigé par la boucle d'asservissement qui déplace verticalement le cantilever. Ce mode permet ainsi d'imager la topographie de la surface. Toutes les mesures effectuées durant cette thèse ont été réalisées avec ce mode.

2.3. Le dispositif expérimental

Le microscope à force atomique utilisé dans le cadre de cette thèse est un microscope de modèle Dimension FastScan conçu par la société Bruker® et représenté sur la Figure II. 0.18. La particularité de ce microscope est qu'il dispose de deux têtes différentes :

- La tête FastScan, utilisée pour nos mesures, elle combine une haute résolution d'image et une vitesse de scan rapide. La résolution verticale est de l'ordre de 40 pm en mode tapping. Les réglages de la pointe sont facilités par le logiciel.
- La tête Icon, moins facile d'utilisation, elle permet de diminuer le bruit de la mesure et d'atteindre une résolution verticale de 30 pm. Son emploi est requis lorsque la rugosité de surface devient très faible (inférieure à 0,2 nm RMS (cf paragraphe suivant)).

Ce microscope est équipé d'une platine de 210 mm de diamètre pouvant accueillir des échantillons de tailles très variés et ayant une épaisseur maximale de 15 mm. Un système de clampage par le vide des échantillons permet d'éviter tout mouvement durant la réalisation de l'image. Il est également possible de déplacer la platine selon 2 dimensions : 150 mm en X et 180 mm en Y afin de scanner la zone souhaitée de l'échantillon. Les déplacements du cantilever dans les 3 dimensions de l'espace sont permis par un système piezoélectrique ayant une amplitude de mouvement typiquement de 35*35 µm en X et en Y et inférieure ou égale à 3 µm en Z pour la tête FastScan.

Pour s'affranchir des vibrations mécaniques de la salle blanche, le microscope repose sur un socle anti-vibration. Il est également placé à l'intérieur d'une boîte recouverte d'un feutre isolant et d'aluminium pour protéger le système des ondes acoustiques et électromagnétiques.

La visualisation de l'échantillon et de la pointe est permise par une caméra digitale de 5 Mégapixel fournissant trois grossissements différents et une mise au point motorisée. Le champ de vision disponible varie de 130 µm² à 1040 µm² selon le grossissement utilisé.



Figure II. 0.18: Photographie du microscope à Force Atomique Dimension FastScan de la société Bruker®.

Les pointes utilisées sont fabriquées en nitrure de silicium par combinaison de gravure sèche et humide et sont fournies par la société Bruker®. De forme triangulaire, elles possèdent

Chapitre II

un rayon de courbure de 5 nm. Le cantilever oscille à une fréquence de résonance comprise en 800 et 2000 kHz et la constante de raideur du levier varie de 10 à 25 N/m selon les pointes.

2.4. Les mesures de rugosités

Les images AFM obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Nanoscope Analysis version 1.5 de la société Bruker. Il permet de représenter la topographie de la surface de l'échantillon soit en 2 dimensions (section) soit en 3 dimensions. Grâce au logiciel, nous disposons également de filtres (hautes et basses fréquences) permettant de déconvoluer le bruit issu de la pointe mais ceux-ci sont peu appliqués pour éviter de fausser les résultats.

Le logiciel permet donc d'avoir accès à toutes les informations de rugosité de la surface analysée et ce pour chaque ligne de mesure. Les mesures de rugosités, correspondent à des valeurs statistiques calculées par rapport à la hauteur relative de chaque pixel de l'image. Il existe un grand nombre de paramètres pour définir la rugosité de surface. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé les deux paramètres suivants : la rugosité R_{max} et la rugosité RMS.

- La rugosité R_{max} correspond à la distance verticale maximale entre le plus haut et le plus bas point de l'image. Ce paramètre a été utilisé afin de comparer la valeur de la rugosité constatée sur des images SEM (Scanning Electron Microscopy).
- La rugosité RMS, pour Root Mean Square, correspond à la moyenne quadratique des déviations de la hauteur des points par rapport au plan moyen de l'image.

3. La microscopie électronique

3.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) ou Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Basée sur le principe d'interactions entre les électrons et la matière, cette technique de microscopie permet de mettre en évidence la morphologie de la surface. Elle repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons fin et puissant qui balaye la surface de l'échantillon à analyser. Les électrons énergétiques vont alors subir des collisions élastiques et inélastiques entraînant l'émission d'électrons secondaires de quelques eV provenant des couches superficielles de la surface (inférieure à 10 nm de profondeur). Ce sont ces électrons secondaires très sensibles aux variations de la surface qui une fois détectés vont permettre d'obtenir une image de la surface avec un bon rapport signal/bruit.

Le microscope utilisé au cours de cette thèse est un modèle HITACHI S5000 dont la résolution annoncée par le fabricant est de 0,6 nm pour une tension d'accélération de 30 kV. Cependant, dans les conditions expérimentales d'utilisation, cette résolution n'est pas possible (bruit en salle blanche, vibrations, ...). La taille des échantillons observés est de 12*3 mm. Pour obtenir un meilleur contraste ou dans le cas de matériaux isolants, une métallisation est effectuée pour évacuer les charges négatives qui s'accumulent à la surface lors de l'observation.

Chapitre II

La métallisation consiste à déposer par PVD (Physical Vapor Deposition) une couche plus ou moins fine d'un alliage Or/Platine à la surface de l'échantillon.

3.2. La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission permet une analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique. Le principe est le suivant : les électrons émis par chauffage d'un filament de tungstène (ou cristal d'hexaborure de lanthane) sont ensuite accélérés par une tension comprise entre 200 et 1000 kV puis passent au travers d'un échantillon d'épaisseur inférieure à 20 nm. Après interaction avec la matière, ce faisceau est focalisé à l'aide de lentilles magnétiques vers l'écran ou la plaque photographique. Selon la position de l'écran, plusieurs modes d'utilisation du microscope existent et sont schématisés sur la Figure II.0.19.

- Le mode image en champ clair : l'écran est placé dans le plan image et un diaphragme placé dans le plan focal permet de sélectionner uniquement les électrons qui n'ont pas été diffractés et apparaissent clair sur l'image. En absence de diaphragme, tous les faisceaux transmis et diffractés sont utilisés pour former l'image. Le contraste dépend alors du numéro atomique des constituants de l'échantillon. La probabilité pour un électron d'être dévié augmente avec le numéro atomique de l'atome impacté dans l'échantillon.
- Le mode image en champ sombre : de la même façon qu'en mode champ clair, un diaphragme est placé dans le plan focal et sélectionne cette fois-ci uniquement les électrons qui ont subi une diffraction avec un angle particulier. Les zones de l'image diffractant à des angles différents apparaissent alors sombres. Ce mode permet d'observer les défauts cristallins puisqu'une modification de la maille du cristal change l'angle de diffraction de celui-ci.
- Le mode diffraction : l'écran est placé dans le plan focal du faisceau d'électrons également appelé plan de Fourier. On observe ainsi directement la figure de diffraction. Ce mode permet donc de visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et de caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation...).
- Le mode haute résolution (HRTEM) : on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté ce qui permet d'obtenir une figure d'interférence où apparaissent des colonnes atomiques. Les contrastes obtenus sur l'image sont donc directement corrélés au potentiel projeté de l'échantillon. Les images obtenues après traitements permettent de tirer des informations sur l'organisation cristalline et les défauts qui s'y trouvent ainsi que sur l'épaisseur des couches ultraminces.

Durant cette thèse, les images TEM ont été réalisées en mode haute résolution avec le microscope Tecnai OsirisTM du fabricant FEI.

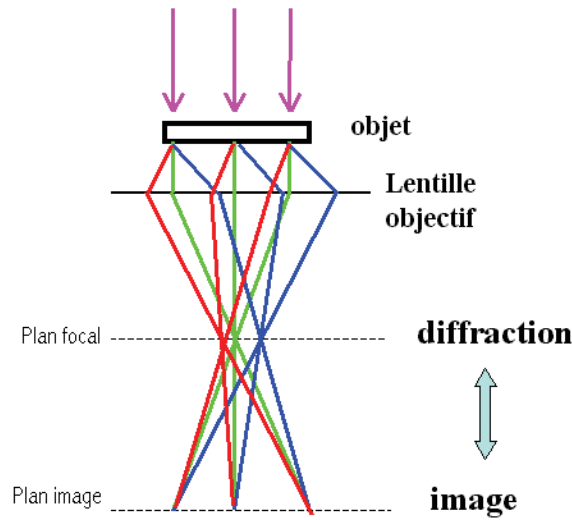


Figure II.0.19: Principe de l'imagerie TEM.

4. L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une onde électromagnétique lors de sa réflexion sur la surface d'un matériau. Le nom ellipsométrie vient du fait que l'onde incidente initialement rectiligne devient elliptique après la réflexion [Azzam77, Fujiwara03]. Cette technique est généralement utilisée dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, mais certaines mesures peuvent être réalisées dans l'infrarouge. Ce diagnostic optique permet en particulier l'étude des couches minces.

4.1. Base de la technique

Le champ électrique incident possède deux composantes, l'une parallèle au plan d'incidence \vec{E}_{pi} et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence \vec{E}_{sl} . Avant l'interaction avec la surface de l'échantillon analysé, les composantes du champ incident sont en phase et polarisées rectilignement. Après la réflexion, les composantes parallèle et perpendiculaire du champ réfléchi respectivement \vec{E}_{pr} et \vec{E}_{sr} n'ont plus la même amplitude ni la même phase et la polarisation devient elliptique. Le processus est schématisé sur la Figure II.0.20. Les caractéristiques de l'onde réfléchie dépendent des composantes de l'onde incidente et des coefficients de réflexion parallèle \vec{r}_p et perpendiculaire \vec{r}_s à la surface du matériau *via* les relations de Fresnel suivantes :

$$\vec{r}_p = \frac{\vec{E}_{pr}}{\vec{E}_{pi}} = |\vec{r}_p| \exp(i\delta_p) \quad \text{et} \quad \vec{r}_s = \frac{\vec{E}_{sr}}{\vec{E}_{sl}} = |\vec{r}_s| \exp(i\delta_s)$$

Chapitre II

Le coefficient δ indique le changement absolu de phase introduit par la réflexion et le module $|\vec{r}|$ correspond à l'atténuation de l'amplitude. Expérimentalement, on mesure le changement de polarisation ρ en effectuant le rapport des deux coefficients :

$$\rho = \frac{\vec{r}_p}{\vec{r}_s} = \frac{|\vec{r}_p|}{|\vec{r}_s|} \exp[i(\delta_p - \delta_s)] = \tan\psi \cdot \exp(i\Delta)$$

Où ψ est le rapport d'amplitude et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ est la différence relative de phase entre deux composantes [Fujiwara03]. On les nomme aussi « les angles ellipsométriques ». La mesure des modifications relatives des champs électromagnétiques et non des valeurs absolues rend la mesure indépendante des fluctuations de la source. En mesurant ces angles et en connaissant l'indice de réfraction du matériau, il est alors possible de déterminer l'épaisseur d'une couche allant de quelques angströms à plusieurs microns. Inversement, en connaissant l'épaisseur d'un matériau il est possible de déterminer son indice optique.

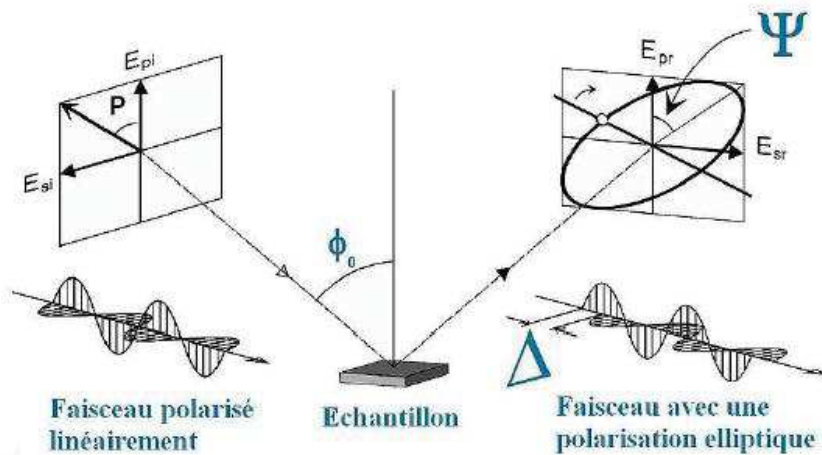


Figure II.0.20: Schéma de principe de l'ellipsométrie.

4.2. Ellipsométrie spectroscopique et dispositif expérimental

Les substrats utilisés aujourd'hui en microélectronique ne sont plus des substrats constitués d'une seule couche d'un matériau donné mais sont désormais formés d'un empilement de couches minces voire ultra minces de différents matériaux. Or, l'ellipsométrie à une seule longueur d'onde ne permet la mesure de l'épaisseur (ou d'un indice optique) d'une monocouche uniquement. C'est dans ce contexte que s'est développée l'ellipsométrie spectroscopique qui effectue des mesures sur tout un spectre de longueurs d'onde permettant ainsi l'étude de structures complexes. Pour cela, il suffit d'ajouter un monochromateur au détecteur. Les spectres obtenus seront ensuite modélisés par un empilement dont les matériaux présentent des fonctions de dispersions connues (n et k en fonction de λ).

Chapitre II

Pour effectuer des mesures en ellipsométrie spectroscopique, il existe une autre technique plus sophistiquée. Elle consiste en l'introduction d'une différence de phase sinusoïdale entre les composantes parallèle et perpendiculaire de l'onde électromagnétique par la mise en place d'un modulateur biréfringent à la place du compensateur. Le modulateur est composé d'un matériau qui devient biréfringent lorsqu'il est soumis à un stress mécanique et d'un transducteur piézoélectrique avec une fréquence de résonance de 50 kHz appliquant le stress. Le courant collecté par le photomultiplicateur peut être analysé *via* un amplificateur qui extrait le signal modulé donnant les informations des paramètres ellipsométriques.

Le spectromètre que nous avons utilisé est un ellipsomètre UVISEL à modulation de phase commercialisé par la société HORIBA et qui est monté directement sur le bâti de gravure permettant des mesures in-situ. La source lumineuse est une lampe Xénon d'une puissance de 75 W. Le polariseur et l'analyseur ont un coefficient d'extinction de 10^{-5} et une précision angulaire de $0,01^\circ$ à angle fixe. Le système de détection consiste en 32 photomultiplicateurs permettant une acquisition simultanée des données pour toutes les longueurs d'ondes et avec une mesure résolue dans le temps à une fréquence de 2 Hz en mode cinétique. Dans le cas d'une acquisition en mode spectroscopique, la mesure est résolue en énergie par pas de 0,05 eV. La résolution spectrale de l'ellipsomètre est comprise entre 190 et 880 nm. Le schéma du dispositif est représenté sur la Figure II.0.21.

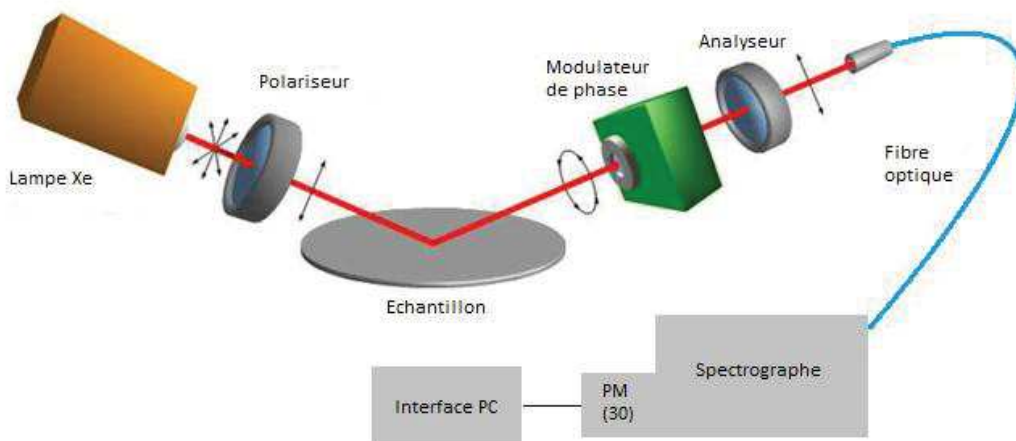


Figure II.0.21: Schéma de fonctionnement de l'ellipsomètre à modulation de phase UVISEL.

Bibliographie du chapitre II

- [Agarwal2012] S. Agarwal, G. W. W. Quax, M. C. M. van de Sanden, D. Maroudas and E. S. Aydil, "Measurement of absolute radical densities in a plasma using modulated-beam line-of-sight threshold ionization mass spectrometry", *J. Vac. Sci. Technol., A* **22** (2004) 71.
- [Azzam77] Azzam. R.M, Bashara. N.M, "Ellipsometry and polarized light", Ed. North-Holland. (1977).
- [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).
- [Bouchoux2005] G. Bouchoux, M. Sablier, "Spectrométrie de masse - Principe et appareillage, Techniques de l'ingénieur", p2645, 2005.
- [Braithwaite1996] 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).
- [Briggs1983] D. Briggs, M. P. Seah, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley and Sons Ltd, Chichester, (1983).
- [Cunge2012] G. Cunge, P. Bodart, M. Brihoum, F. Boulard, T. Chevolleau and N. Sadeghi, "Measurement of free radical kinetics in pulsed plasmas by UV and VUV absorption spectroscopy and by modulated beam mass spectrometry". *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** (2012) 024006.
- [Darnon2014] 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.
- [Duc1998b] T. M. Duc, «Analyse de surface par ESCA, Analyse élémentaire et applications », *Techniques de l'ingénieur*, (1998).
- [Gahan2008] D. Gahan, B. Dolinaj, M. B. Hopkins, "Retarding field analyzer for ion energy distribution measurements at a radio-frequency biased electrode", *Rev. Sci. Instrum.* 79, 033502 (2008).

Chapitre II

[Gahan2009] D. Gahan, B. Dolinaj, C. Hayden, M. B. Hopkins, "Retarding Field Analyzer for Ion Energy Distribution Measurement Through a Radio-Frequency or Pulsed Biased Sheath, Plasma Process. Polym. 6, S643 (2009).

[Gahan2012] D. Gahan, S. Daniels, C. Hayden, P. Scullin, D.O'Sullivan, Y.T. Pei, M.B. Hopkins, "Ion energy distribution measurements in rf and pulsed dc plasma discharges", Plasma Sources Sci. Technol. 21, 024004 (2012).

[Hollinger1990] G. Hollinger, P. Pertosa. "Spectroscopie d'électrons." Surfaces, interfaces et films minces (1990).

[Hollinger1986] G. Hollinger, « Analyse chimique et caractérisation », Technique de l'ingénieur, Ed. E. Roth, C. Genty(1986).

[Fujiwara03] Fujiwara.H, "Spectroscopic ellipsometry principles and applications ", Ed. Wiley. (2003).

[Moulder1992] J. F. Moulder, W. F. Strickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. "Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy", Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, (1992).

[Duc1998a] T. M. Duc. « Analyse de surface par ESCA, Principe et Instrumentation », Techniques de l'ingénieur, (1998).

[Pelissier1996] B. Pelissier, N. Sadeghi, "Time-resolved pulse-counting lock-in detection of laser induced fluorescence in the presence of a strong background emission", Rev. Sci. Instrum. **67**, 3405 (1996).

[Pelissier2008] 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).

[Perrin1997] J. Perrin, Plasma processing of semiconductors, Applied Sciences **336** 339 (1997).

[Perrin1998] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly and J.Guillon, "Surface reaction probabilities and kinetics of H, SiH₃, Si₂H₅, CH₃, and C₂H₅ during deposition of a-Si: H and a-C:H from H-2, SiH₄, and CH₂ discharges", J. Vac. Sci. Technol. A **16** 278 (1998).

[Scofield76] J.H. Scofield "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV", J. Electron Spectrosc., 8, 13, (1976).

[Seah1984]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).

Chapitre II

[Singh2000] H.Singh, J-W.Coburn and D-B.Graves, "Appearance potential mass spectrometry: Discrimination of dissociative ionization products" J. Vac. Sci.Technol. A **17** 2447 (2000).

[Singh1999] H. Singh, J. W. Coburn and D. B. Graves, Mass spectrometric detection of reactive neutral species: Beam-to-background ratio. J. Vac. Sci. Technol., A **17** (1999) 2447.

[Shirley1972] D. A. Shirley. "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold", Phys. Rev. B **5** (1972).

[Tserepi1997] A.Tserepi, W.Schwarzenbach, J.Derouard and N. Sadeghi, "Kinetics of F atoms and fluorocarbon radicals studied by threshold ionization mass spectrometry in a microwave CF₄ plasma", J. Vac. Sci. Technol. A **15** 3120 (1997).

Chapitre III: Gravure du silicium en plasma pulsé de chlore : formation d'une rugosité de surface

A. Etat de l'art de la gravure du silicium en plasma de chlore	74
1. Impact des paramètres de modulation sur le profil de gravure du silicium : formation d'une rugosité de surface	75
2. Le rapport de cycle.....	76
3. La fréquence de modulation.....	77
B. Hypothèses sur les origines de la rugosité de surface	78
1. Hypothèse 1 : le micro-masquage	78
1.1. Micro-masquage lié à la couche d'oxyde natif	79
1.2. Micro-masquage liée à la pulvérisation des parois du réacteur Al ₂ O ₃ fluorée.....	80
2. Hypothèse 2 : Rugosités créées par les conditions de gravure spécifique générées par les plasmas pulsés	81
2.1. Impact des plasmas pulsés sur le rapport entre flux de neutres et flux d'ions	81
i. Le flux de neutres	81
ii. Le flux et l'énergie des ions	83
iii. Le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ et la rugosité de surface.....	85
2.2. Impact des plasmas pulsés sur le taux de gravure.....	87
i. Lien entre le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ et le taux de gravure.....	87
ii. Corrélation entre le taux de gravure et la rugosité de surface en plasma pulsé	89
2.3. Conditions plasma générant la rugosité de surface.....	90
C. Proposition d'un mécanisme de gravure en plasma pulsé de chlore	92
1. Initiation de la rugosité	92
1.1. Le cas du plasma continu	92
1.2. Initiation de la rugosité en plasma pulsée de chlore	93
1.3. La propagation de la rugosité.....	94
D. Conclusion	95

Chapitre III

Bibliographie du chapitre III97

Chapitre III

L'utilisation des plasmas modulés en impulsions courtes permet d'avoir accès à deux paramètres plasma supplémentaires élargissant ainsi la fenêtre des procédés plasmas : le rapport de cycle et la fréquence de modulation (définis dans le paragraphe I.7.1). En effet, de nombreuses études ont montré que les propriétés telles que la densité ion/électron, la température électronique, le rapport entre le flux d'ions et le flux de neutres, le degré de dissociation du plasma ainsi que le potentiel plasma peuvent être contrôlés facilement en modulant la puissance RF ICP [Banna2012, Bodart2011, Ashida1997, Haass2012, Midha1999, Economou2014, Brihoum2013]. Cependant, l'influence de ces deux paramètres plasma sur les mécanismes de gravure est encore largement inconnue.

Le chapitre III est consacré à l'étude fondamentale des mécanismes de gravure du silicium avec des plasmas pulsés de chlore et de brome. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la caractérisation de l'état de surface du silicium après gravure en plasma pulsés de chlore et de brome puis à la mesure des caractéristiques du plasma (énergie des ions et rapport entre flux de neutres et flux d'ions) pour comprendre leur impact sur l'état de la surface. Enfin, nous proposerons un mécanisme de gravure spécifique aux plasmas modulés en impulsions courtes.

A. Etat de l'art de la gravure du silicium en plasma de chlore

Les plasmas de gravure de chlore et plus largement les plasmas à base d'halogènes sont largement utilisés dans l'industrie de la microélectronique depuis plusieurs années. Ils permettent notamment de graver rapidement le silicium et de façon sélective par rapport au SiO_2 . Les mécanismes de gravure du silicium en plasma continu (CW) de chlore pur ont donc été largement étudiés et différentes publications mettent en évidence la génération d'une rugosité de surface dans certaines conditions plasma. Les rugosités générées dans la couche de silicium lors de la gravure de motif peuvent être transférées dans les couches sous-jacentes dégradant ainsi les propriétés électriques des dispositifs [Martin2008].

Ainsi, *Hwang et al.* [Hwang2008] ont observé une augmentation de la rugosité RMS de surface avec la pression liée au re-dépôt de produits de gravure non volatiles. Ils montrent également que l'augmentation de la tension de polarisation permet une légère diminution de la rugosité de surface. Plus récemment, *Nakazaki et al.* [Nakazaki2014, Nakazaki2015] ont montré que pour des profondeurs gravées de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns, la rugosité de surface augmente avec le temps de plasma et lorsque l'énergie des ions est inférieur à 300 eV. Cependant, pour des énergies ioniques comprises entre 300 et 500 eV, la rugosité de surface diminue. Ils ont également établi que le développement des rugosités était lié à un phénomène de redépôt des produits de gravure de type SiCl_x^+ . En particulier, les auteurs montrent que lorsque l'énergie des ions augmente, la nature des ions prédominants du plasma est modifiée passant des ions de type Cl_x^+ à des ions SiCl_x^+ . Ces derniers permettraient de protéger la surface et ainsi d'éviter la formation de rugosité en accord avec les simulations numériques qu'ils ont réalisées.

Durant la gravure du silicium par des ions réactifs de chlore, *Thomas et al.* [Thomas1990] ont également constaté la génération d'une forte rugosité de surface pour de grandes

profondeurs gravées allant jusqu'à la formation de « black silicon » (la rugosité est si importante qu'elle provoque une absorption de la lumière). Les auteurs ont constaté que l'ajout de 10% de CCl_4 dans le plasma de chlore permet de diminuer fortement la rugosité de surface pour des temps de gravure longs. Ils expliquent cette diminution par la présence d'un certain seuil de radicaux CCl_2 et CCl_3 qui diminuerait le phénomène micro-masquage à l'origine de la rugosité.

De la même façon, plusieurs études [Martin2008, Zhu2014, Gogolides2004, Bailly2010, Wang2011] émettent l'hypothèse que la rugosité de surface serait liée à la présence d'espèces non volatiles dans le plasma comme l'oxygène ou l'aluminium. Ces espèces, en se redéposant sur le substrat conduirait à la formation d'un micro-masque de type SiO_x ou AlF_x . Cependant, Martin et al. [Martin2008] ont également montré que la gravure de nanopilliers de silicium en plasma ICP CW de chlore ne générerait aucune autre rugosité de surface (hormis celle initialement présente). Au contraire, l'augmentation du temps de gravure permettait de diminuer la rugosité initiale de la surface. En effet, pour des structures avec un fort facteur d'aspect telle que les rugosités, le flux de radicaux de chlore est plus faible au fond des structures qu'au sommet. De cette façon, le sommet serait gravé plus rapidement que le fond empêchant ainsi le développement de la rugosité initiale.

Lors de la gravure du silicium en plasma CW de chlore, une rugosité de surface peut donc se développer ou non en fonction des conditions plasmas et/ ou de la présence d'impuretés au sein du plasma.

B. Impact des paramètres de modulation sur le profil de gravure du silicium : formation d'une rugosité de surface

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser aux mécanismes de gravure du silicium en plasma pulsé de chlore pur. Deux modes de plasmas pulsés ont été étudiés : le mode synchronisé pulsé et le mode bias pulsé. Les premiers résultats montrent la génération d'une très grande rugosité de surface lors de la gravure du silicium en plasma pulsé de chlore comme le montre la Figure III.0.1.

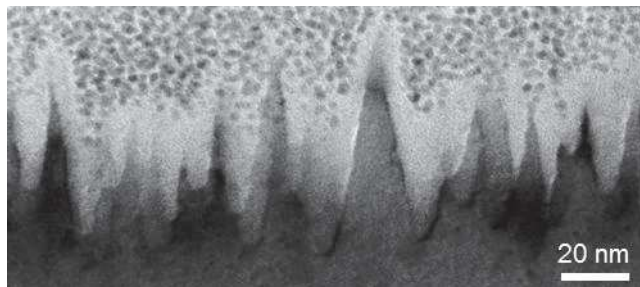


Figure III.0.1 : Image TEM de la surface de silicium après la gravure d'une épaisseur de 150 nm par un plasma bias pulsé de chlore avec un rapport de cycle de 20% et une fréquence de

modulation de 1kHz. Les conditions expérimentales sont : 100 sccm Cl₂, 20 mTorr, 600 Ws, 100 Wb, conditionnement des parois de type SiO₂.

Au vu de ce surprenant résultat, nous allons discuter de l'influence du rapport de cycle et de la fréquence de modulation sur l'évolution de la rugosité de surface. Pour cela, la rugosité de la surface a été évaluée par AFM dans le cas où la rugosité maximale était inférieure à 10 nm et par SEM pour les valeurs de R_{max} supérieure à 10 nm. Ce changement de dispositif de mesures est lié au rayon de courbure de la pointe AFM utilisée (cf. chapitre II) qui ne permet pas de sonder le fond des structures formées.

1. Le rapport de cycle

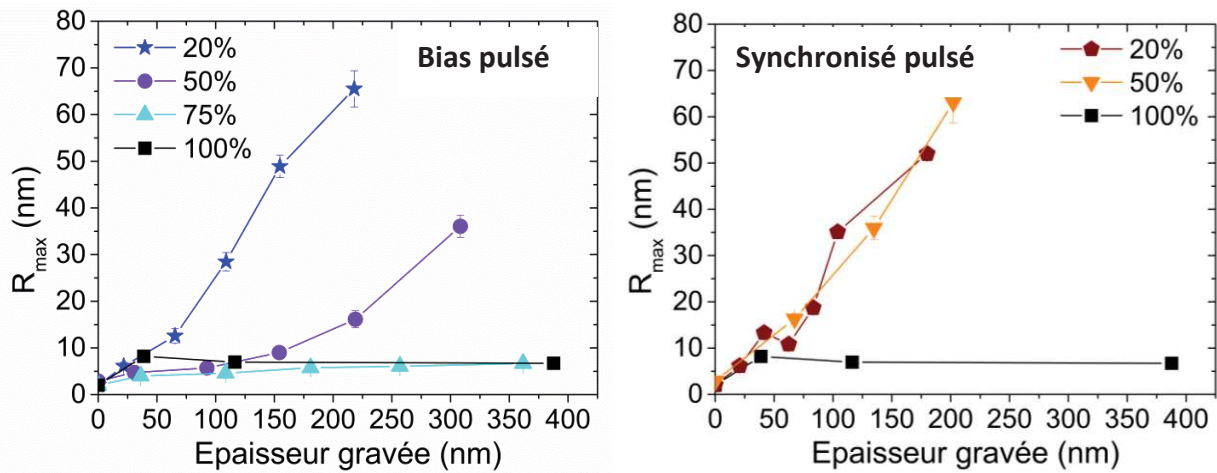


Figure III.0.2 : Evolution de la rugosité R_{max} en fonction de la profondeur gravée pour différents rapports de cycle dans le cas d'un plasma bias pulsé à gauche et synchronisé pulsé à droite. Les conditions expérimentales sont : 100 sccm Cl₂, 20mT, 600 Ws, 100 Wb, 1kHz, paroi avec conditionnement de type SiO₂.

La Figure III.0.2 montre l'évolution de la rugosité R_{max} en fonction de l'épaisseur gravée pour différents rapports de cycle et dans les deux modes de plasmas pulsés utilisés (bias pulsé à gauche et synchronisé pulsé à droite). On peut constater que pour le cas CW, la rugosité R_{max} passe de 2,5 nm à 8 nm durant la gravure des 50 premiers nanomètres puis décroît légèrement pour se stabiliser à une valeur de 6 nm. Un comportement similaire de la rugosité de surface est observé pour les plasmas pulsés avec un rapport de cycle de 75% pour les deux modes étudiés. Lorsque le rapport de cycle diminue à 50%, la rugosité de surface augmente rapidement et de façon continue avec l'épaisseur gravée. Cependant, cette augmentation est beaucoup plus rapide dans le cas synchronisé pulsé que dans le cas bias pulsé. En effet, pour 100 nm gravé la rugosité R_{max} en synchronisé pulsé est déjà de 25 nm alors qu'en bias pulsé la valeur de R_{max} est de seulement 6 nm. Enfin, pour un rapport de cycle de 20% la rugosité de surface augmente

considérablement avec l'épaisseur gravée et de façon similaire pour les deux modes de plasmas pulsés. Ainsi, la Figure III.0.2 montre clairement que la rugosité R_{\max} augmente et devient très élevée (au point de former du « black silicon », la rugosité de surface devient si importante que la lumière est absorbée) lorsque le rapport de cycle diminue.

Ces résultats suggèrent qu'il existe un phénomène commun aux trois modes de plasmas utilisés ici (CW, bias pulsé et synchronisé pulsé) responsable de l'initiation de la rugosité de surface. Le développement de cette rugosité de surface semble quant à elle dépendre de conditions plasmas spécifiques. Ainsi, la Figure III.0.2 met en évidence le rôle clé du rapport de cycle dans la formation et la propagation de la rugosité de surface.

2. La fréquence de modulation

Pour étudier l'impact de ce paramètre sur la rugosité de surface, la même profondeur de silicium a été gravée ($180 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$) avec un plasma synchronisé pulsé dont le rapport de cycle a été fixé à 20% (rapport de cycle pour lequel la rugosité de surface est la plus importante). Les conditions expérimentales sont identiques à celles mentionnées dans le paragraphe précédent.

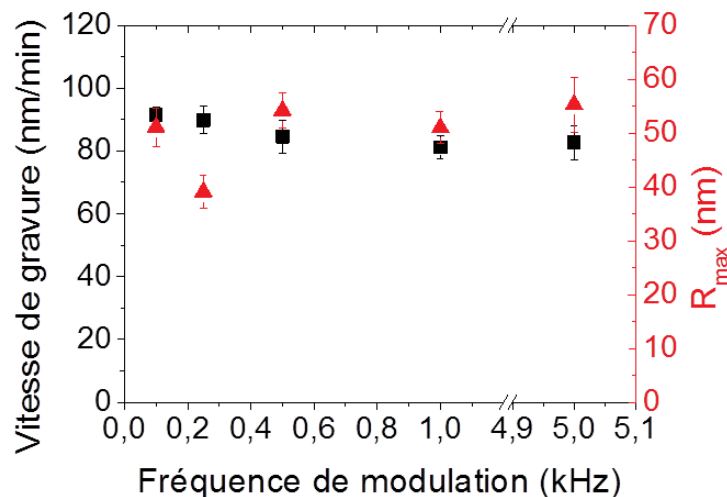


Figure III.0.3 : Evolution de la rugosité de surface (rouge) et de la vitesse de gravure (noir) en fonction de la fréquence de modulation dans un plasma synchronisé pulsé avec un rapport de cycle de 20%. Conditions de gravure : 100 sccm Cl_2 , 20mT, 600 Ws, 100 Wb, 20%, conditionnement des parois type SiO_2 .

La Figure III.0.3 montre que la rugosité R_{\max} est indépendante de la fréquence de modulation. Dans la gamme de fréquence allant de 100 Hz à 5 kHz, la rugosité moyenne mesurée est de $50 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$ pour 180 nm gravé. Cette diminution de la rugosité R_{\max} constatée pour la fréquence de 250 Hz est probablement liée à un artefact dans la mesure de la rugosité. En effet celle-ci est réalisée via un microscope électronique à balayage et non via un microscope à force atomique où le rayon de courbure de la pointe empêche de sonder le fond des rugosités. Lors de la mesure SEM, il est possible que le manque de contraste présent même

avec une métallisation de la surface empêche l'acquisition d'une bonne image et donc une mesure correcte de la rugosité. On note également que la vitesse de gravure est identique pour toutes les valeurs de fréquences étudiées.

Ce résultat renforce le rôle clé du rapport de cycle dans le développement de la rugosité de surface et met en évidence l'impact de la chimie du plasma sur la morphologie de la surface après gravure. En effet, *Bodart et al.* [Bodart2011] ont montré que dans le cas de plasma ICP pulsé, le degré de fragmentation des molécules de gaz du plasma était indépendant de la fréquence de modulation dans la gamme 500 Hz- 10 kHz alors que le rapport de cycle contrôle fortement l'évolution de la densité des espèces réactives du plasma. Pour observer une variation des densités de radicaux et donc de la chimie du plasma, la fréquence de modulation doit être de l'ordre de quelques dizaines de hertz seulement (durée d'une période de quelques dizaines de millisecondes).

Il faut également préciser que dans le cas d'un procédé bias pulsé à 20% de rapport de cycle, la rugosité de surface est également indépendante de la fréquence de modulation utilisée. Or dans ce mode de plasma pulsé, la puissance source RF qui contrôle la densité de radicaux est allumée en continue et seule l'énergie des ions varie entre la période ON et OFF. Ce résultat semble donc indiquer l'impact d'un second paramètre en plus de la chimie du plasma dans la création d'une rugosité de surface.

C. Hypothèses sur les origines de la rugosité de surface

Comme nous l'avons mentionné dans la première partie de ce chapitre, les différentes études effectuées sur la rugosité de surface après gravure dans un plasma de chlore CW attribuent majoritairement cette rugosité à la présence d'espèces non-volatiles telles que l'oxygène ou l'aluminium, issues de la pulvérisation des parois du réacteur. Ces espèces formeraient alors un micro-masque sur la surface. Ce phénomène est très bien connu et assez répandu. Il est donc possible que les rugosités créées durant la gravure du silicium en plasma pulsé de chlore soient une conséquence du micro-masquage. La suite de ce paragraphe est donc consacrée à l'étude des différentes hypothèses possibles sur la génération de la rugosité de surface.

1. Hypothèse 1 : le micro-masquage

Dans le cadre de ce travail, il existe deux sources possibles de micro-masquages : la présence d'une couche d'oxyde natif à la surface du silicium présente avant la gravure (couche d'une épaisseur de 1 à 2 nm maximum) et la formation d'espèces non-volatiles de types AlF_x ou SiO_x (selon le conditionnement des parois) dans le plasma issus de la pulvérisation de l'alumine fluorée ou de la couche de SiO_2 initialement déposée sur les parois du réacteur.

1.1. Micro-masquage lié à la couche d'oxyde natif

La première source potentielle de micro-masquage est la couche d'oxyde natif qui se forme spontanément à la surface des plaques de silicium. Si durant la gravure, cette couche n'est pas retirée de façon uniforme, elle peut engendrer la formation d'un micro-masque de type SiO₂ qui lui-même génère un décalage des vitesses de gravure entre les zones. Ce phénomène provoque alors la création d'une rugosité de surface dans les premières secondes de la gravure et qui se propage durant le procédé.

Afin d'éliminer cette hypothèse, nous avons comparé la rugosité de surface à l'issue d'un même procédé de plasma pulsé pour deux substrats dont l'un a préalablement été désoxydé. La Figure III.0.4 montre le spectre XPS basse résolution de ces deux substrats. Le spectre représenté en pointillé rouge correspond au signal du substrat qui n'a pas subi de traitement pour retirer l'oxyde. Le second spectre représenté en noir correspond au substrat où la couche d'oxyde natif a été retirée. La désoxydation a été effectuée grâce à un procédé de gravure chimique sèche (plasma délocalisé) appelé Siconi® et qui a été développé par la société *Applied Materials*. Ce procédé permet un excellent retrait de la couche d'oxyde et de la pollution carbonée (aucunes contributions de ces deux atomes sur le spectre noir). Le substrat une fois désoxydé a été transféré sous vide de la chambre Siconi® vers la chambre de gravure.

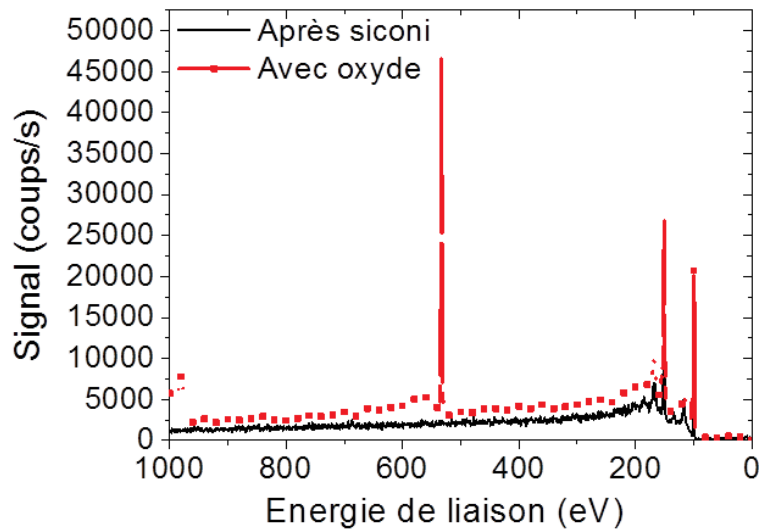


Figure III.0.4 : Spectres XPS basse résolution des plaques de silicium avec (ligne pointillée rouge) et sans (ligne noire) couche d'oxyde natif.

Les deux substrats ont ensuite été exposés à un plasma bias pulsé de chlore. Dans les conditions expérimentales standards que nous utilisons (100 sccm Cl₂, 20mT, 600Ws, 100 Wb, 1kHz, 20%, 70s, conditionnement des parois SiO₂), ce procédé génère une rugosité R_{max} d'environ 50nm. La Figure III.0.5 montre les images SEM de la surface des deux substrats de silicium. On peut observer que dans les deux cas la même rugosité de surface est présente avec une valeur identique (aux erreurs de mesure près). Ce résultat montre donc bien que la couche

d'oxyde natif présente à la surface du silicium avant la gravure a aucun impact sur la rugosité de surface observée après gravure.

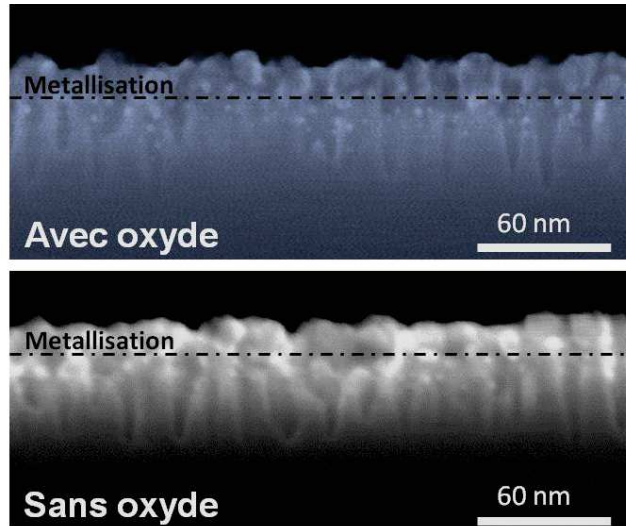


Figure III.0.5 : Images SEM de la surface de silicium après gravure en plasma bias pulsé de chlore (100sccm Cl₂, 20mT, 600Ws, 100 Wb, 1kHz, 20%, 70s, conditionnement des parois SiO₂) avec (en haut) ou sans (en bas) couche d'oxyde natif avant gravure.

Nous pouvons également déduire que la rugosité observée en plasma pulsé de chlore ne peut pas être attribuée à un micro-masquage par des espèces non volatiles de type SiO₂ issus des parois du réacteur. En effet, le procédé ne semble pas être sélectif par rapport au silicium oxydé.

1.2. Micro-masquage lié à la pulvérisation des parois du réacteur Al₂O₃ fluorée

La seconde source potentielle de micro-masquage est le re-dépôt à la surface du silicium d'espèces non volatiles issu de la pulvérisation des parois du réacteur comme des radicaux ou des ions de type AlF_x. Cependant, la formation d'un micro-masque de ce type est peu probable dans les conditions expérimentales utilisées puisque l'ensemble des expériences a été réalisé avec un conditionnement des parois SiO₂. Dans ce cas, les parois AlF_x du réacteur en alumine ne sont pas exposées au plasma. De plus, la Figure III.0.2 indique que la rugosité générée en plasma synchronisé pulsé à faible rapport de cycle est plus importante qu'en plasma continu. Or, il est désormais connu que la pulvérisation des parois du réacteur est réduite lorsque la puissance source est pulsée [Petit-Etienne2013]. On devrait donc observer un micro-masquage plus important après une exposition à un plasma CW que synchronisé pulsé ce qui n'est pas le cas.

Pour exclure totalement cette hypothèse, nous avons comparé l'impact de la nature des parois du réacteur sur la rugosité R_{max} après la gravure de 50 nm de silicium en plasma bias pulsé. Dans ce mode de plasma la source est allumée en permanence, la pulvérisation des parois est donc identique au cas d'un plasma CW. Dans un cas, le réacteur est laissé avec des

parois propres (c'est-à-dire de type AlF_3 [Ramos2007, Cunge2005, Ramos2007b]) et dans l'autre, les parois du réacteur sont conditionnées avec une couche de type SiO_2 . Nous observons que pour un rapport de cycle de 20%, la rugosité R_{max} du silicium est plus importante dans le cas où les parois sont conditionnées avec la couche SiO_2 ($10,5 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$) que pour des parois propres ($3,5 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$). *Ce résultat démontre bien que la rugosité de surface n'est pas reliée au redépôt d'espèces non volatiles de type AlF_x issu de la pulvérisation des parois.*

Nous avons donc montré que la rugosité formée lors de la gravure en plasma pulsé de chlore n'était pas causée par un phénomène de micro-masquage. Cependant, la diminution de la rugosité en plasma bias pulsé constatée lors de la modification de la nature des parois du réacteur indique une forte influence de la chimie du plasma. En effet, il est connu que la nature des parois modifie le coefficient de recombinaison des atomes de chlore [Kota1998, Ullal2002, Cunge2003, Cunge2004, Cunge2007, Cunge2007a].

Les résultats obtenus en fonction du rapport de cycle et de l'état des parois suggèrent donc que le mécanisme de formation de la rugosité est un réel effet du plasma de gravure associé à des conditions spécifiques rencontrées dans les plasmas pulsés.

2. Hypothèse 2 : Rugosités créées par les conditions de gravure spécifique générées par les plasmas pulsés

Les résultats précédents montrent que les paramètres qui contrôlent la chimie du plasma dans les procédés pulsés (i.e le rapport de cycle et la nature des parois) ont une forte influence sur l'état de la surface après gravure. Nous avons donc caractérisé le plasma en fonction des conditions expérimentales utilisées.

Dans les chimies de plasma non polymérisantes, deux quantités importantes sont à considérer lorsqu'on s'intéresse au mécanisme de gravure. Il s'agit du rapport entre flux de radicaux et flux d'ions (Γ_{cl}/Γ_+) ainsi que de l'énergie des ions.

Dans le cas des plasmas continus haute densité fonctionnant à basse pression et avec un fort flux d'ions peu énergétiques, la gravure s'opère dans un régime « limité par les neutres ». Cela signifie que la vitesse de gravure est plus sensible aux variations du flux de radicaux de chlore qu'aux variations du flux d'ions [Gottscho2010, Cunge2010]. Cependant, la variation du rapport entre le flux de neutres et le flux d'ions en plasma pulsé et donc son influence sur les mécanismes de gravure n'ont jusqu'alors pas été étudiés.

2.1. Impact des plasmas pulsés sur le rapport entre flux de neutres et flux d'ions

i. Le flux de neutres

La mesure du flux de neutres dans les plasmas continus est directe mais dans le cas des plasmas pulsés il est nécessaire de prendre en compte la valeur de la fréquence de modulation. Cependant, dans les conditions expérimentales utilisées ici, la surface est bombardée de façon continue par les radicaux de chlore puisque le flux de neutres n'est pas modulé sur l'échelle de

temps d'une milliseconde (durée d'une période plasma à une fréquence de 1kHz) [Bodart2011]. Dans le cadre de ce travail, le flux de radicaux a été mesuré par spectrométrie de masse modulée en temps.

La Figure III.0.6 représente la variation du flux de chlore atomique dans un plasma synchronisé pulsé en fonction du rapport de cycle et pour les deux conditions de paroi étudiées (parois propres Al_2O_3 fluorée et parois conditionnées SiO_2). La valeur obtenue en plasma CW ou bias pulsé est indiquée en pointillée pour les deux conditions de paroi. La Figure III.0.6 montre que le flux de chlore atomique est environ 7 fois plus important dans le cas où les parois du réacteur sont conditionnées que dans le cas où elles sont « propres » quel que soit le mode de plasma utilisé (CW, bias pulsé ou synchronisé pulsé). Cette forte variation de la densité de chlore atomique dans les conditions de parois propres est liée à la modification du coefficient de recombinaison du chlore atomique en fonction de la nature des parois du réacteur. Ce phénomène très bien connu a notamment été étudié par *Kota et al.*, *Ullal et al.* et plus récemment par *Cunge et al.* [Kota1998, Ullal2002, Cunge2003, Cunge2004, Cunge2007, Cunge2007a]. Ils ont montré que le coefficient de recombinaison des atomes de chlore en molécules de Cl_2 sur les parois du réacteur est beaucoup plus élevé dans les conditions de parois AlF_x ($\gamma_{\text{Cl}} = 0,1$) que dans le cas des parois conditionnées SiO_2 ($\gamma_{\text{Cl}} = 0,007$). Ainsi, lorsque le coefficient de recombinaison est faible, le rapport entre les densités de chlore atomique et chlore moléculaire est beaucoup plus élevé.

La Figure III.0.6 met également en évidence une forte augmentation du flux de chlore atomique avec le rapport de cycle dans les deux conditions de parois. En effet, l'augmentation de la période ON d'une pulsation plasma dans le mode synchronisé pulsé permet d'augmenter la dissociation du plasma et donc le flux de chlore atomique [Cunge2007]. Ce phénomène est simplement lié à l'augmentation de la puissance source moyenne délivré dans le temps [Cunge2012, Banna2012]. En revanche, dans les plasmas bias pulsés, la puissance source ICP fonctionne en continue. Ainsi, la densité de radicaux Cl est identique à la valeur mesurée dans les conditions d'un plasma CW et est donc indépendante du rapport de cycle.

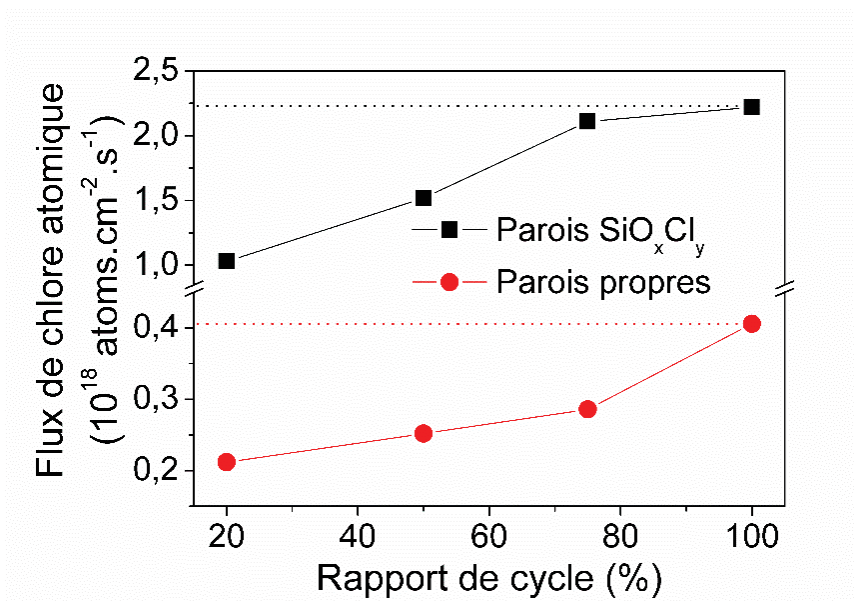


Figure III.0.6: Flux de radicaux de chlore mesurée dans un plasma synchronisé pulsé de chlore en fonction du rapport de cycle pour deux conditions de parois différentes: parois conditionnées avec une couche SiO₂ (en noir) et parois propres (en rouge). Les lignes en pointillées montrent le flux de chlore atomique dans un plasma CW et bias pulsé. Les conditions expérimentales sont: 100 sccm Cl₂, 20mT, 600Ws, 1kHz, différents rapports de cycles.

ii. Le flux et l'énergie des ions

Nous venons de voir que la densité de radicaux était fonction des conditions aux parois quel que soit le mode de plasma utilisé (CW, bias pulsé ou synchronisé pulsé) et diminue avec le rapport de cycle uniquement dans le cas synchronisé pulsé. Le flux d'ions énergétiques a quant à lui un comportement relativement différent.

Utilisation du flux d'ions énergétiques

Dans les plasmas avec une puissance de polarisation pulsée, le flux d'ions total est constant puisque la source RF est allumée en continue mais l'énergie des ions est rapidement modulé entre 330 eV (période ON) pour les conditions expérimentales utilisées et environ 15 eV (période OFF). Ainsi, le substrat est bombardé par des ions énergétiques uniquement durant la période ON permettant de négliger la vitesse de gravure du temps OFF. En effet, pour un rapport de cycle de 20%, la vitesse de gravure du silicium durant la période ON est estimée à 630 nm.min⁻¹ (vitesse de gravure en temps compensé) mais la vitesse de gravure durant la période OFF est difficile à estimer. En première approximation, elle est obtenue en mesurant la vitesse de gravure dans un plasma ICP CW sans puissance bias puisque la surface est uniquement exposée à des ions de 15 eV comme durant la période OFF du plasma bias pulsé. La valeur obtenue est alors de 5 nm.min⁻¹ ce qui est négligeable. Cependant, la réactivité de la surface est très différente entre les plasmas pulsés et CW pouvant conduire potentiellement à une vitesse de gravure plus élevée durant le temps OFF à cause des radicaux et des photons UV qui assistent la gravure [Khare2012, Zhu2014]. La valeur de la vitesse de gravure correspondant à un rapport de cycle de 0% (temps OFF uniquement) permet de donner une estimation grossière de la vitesse de gravure durant la période OFF. Dans les conditions expérimentales utilisées, on reporte une vitesse d'environ 35 nm.min⁻¹, ce qui est négligeable devant la vitesse de gravure du temps ON (630 nm.min⁻¹). Dans le cas des plasmas synchronisés pulsés, la source étant éteinte dans la période OFF, le flux d'ions est quasi-nul et les photons UV absents permettant d'avoir une vitesse de gravure proche de zéro. De plus, comme nous l'avons décrit dans l'introduction, l'énergie ionique dans les plasmas synchronisés pulsés est beaucoup plus importante dans la période ON (~1 keV) que dans la période OFF (~1 eV) à cause du refroidissement rapide des électrons au début de la période OFF (cf. chapitre I).

Ainsi, pour comprendre l'impact du rapport entre le flux de neutres et le flux d'ions au sein des plasmas pulsés, nous considérons uniquement le flux d'ions énergétiques Γ_+ qui correspond à la valeur de la moyenne temporelle sur un cycle du flux d'ions énergétiques issus de la période ON. Il est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\Gamma_+ = \frac{1}{T} \int_0^{T_{on}} \Gamma_i(t) dt$$

Avec T la durée d'une pulsation plasma, T_{on} la durée de la période ON et $\Gamma_i(t)$ la moyenne temporelle du flux d'ions total.

Evolution du flux d'ions avec le rapport de cycle

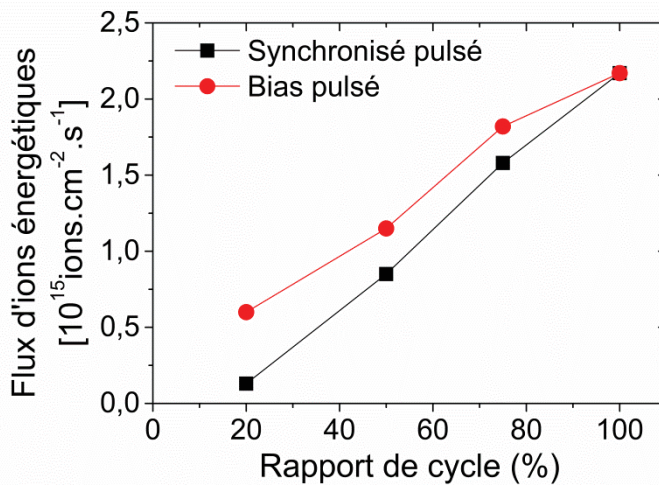


Figure III.0.7 : Mesure du flux d'ions énergétiques en fonction du rapport de cycle pour des plasmas synchronisé pulsé (en noir) et bias pulsé (en rouge) dans les conditions de parois SiO₂. Les conditions expérimentales sont : 100 Cl₂, 20 mTorr, 600 Ws, 100 Wb et une fréquence de modulation de 1 kHz.

La Figure III.0.7 montre la variation du flux d'ions énergétique Γ_+ en fonction du rapport de cycle pour les deux modes de plasmas pulsés étudiés et dans les conditions de parois SiO₂. Il est important de noter que le flux d'ions est indépendant des conditions aux parois. En effet, la densité électronique qui permet l'ionisation dépend uniquement de la puissance RF source. Une augmentation quasi linéaire du flux d'ions énergétique avec le rapport de cycle est observée dans le cas d'un plasma bias pulsé. Ce résultat est attendu puisque dans ce type de plasma pulsé, le flux d'ions total est indépendant du temps ainsi d'après l'équation ci-dessus, le flux d'ions énergétique est simplement le produit entre le flux d'ions mesuré en CW et le rapport de cycle.

La situation est différente dans les plasmas synchronisés pulsés. En effet, le flux d'ions énergétiques décroît rapidement lorsque le rapport de cycle diminue. Pour un rapport de cycle de 20% le flux d'ions énergétiques en synchronisé pulsé est 5 fois plus faible qu'en plasma bias pulsé alors qu'à 75% le flux est quasi identique pour les deux modes. Cette chute du flux d'ions énergétique en plasma synchronisé pulsé est liée à la diminution de la densité électronique dans le plasma lorsque le rapport de cycle diminue [Despiau-Pujo2014].

iii. Le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ et la rugosité de surface

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les mécanismes de gravure au sein des plasmas CW (avec des chimies non-polymérisantes) sont principalement pilotés par le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ . Les valeurs de ce rapport dans le mode CW sont typiquement inférieures à 1000 et pour lesquelles aucune rugosité de surface n'est développée.

Les Figure III.0.8.a et b montrent les variations du rapport Γ_{Cl}/Γ_+ et de la rugosité R_{max} du silicium en fonction du rapport de cycle respectivement dans des plasmas bias pulsés et synchronisés pulsés et cela pour les deux conditions de parois étudiées ici. Une très forte corrélation entre la rugosité R_{max} générée à la surface du silicium et l'évolution du rapport Γ_{Cl}/Γ_+ est observée telle que : la rugosité augmente quand le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ augmente fortement. Cette corrélation est présente quel que soit le rapport de cycle et pour les deux types de conditions aux parois (parois propres ou parois conditionnées SiO_2).

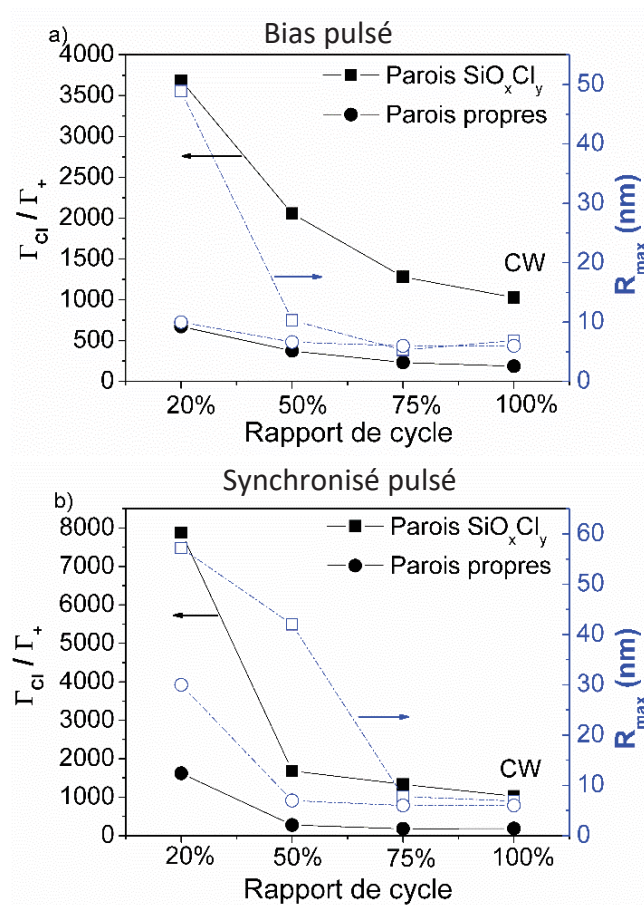


Figure III.0.8: Evolution du Rapport Γ_{Cl}/Γ_+ (axe de gauche) et de la rugosité de surface R_{max} (axe de droite) en fonction du rapport de cycle dans le mode bias pulsé (a) et synchronisé pulsé (b) pour les deux conditions de parois : parois SiO_2 (marqueurs carrés) et parois propres (marqueurs ronds). Les valeurs de rugosité R_{max} correspondent à la rugosité obtenue après la gravure d'une profondeur d'environ 150 nm de silicium (pour des raisons de clarté, les valeurs de rugosités sont indiquées sans barres d'erreurs).

Les Figure III.0.8 a et b indiquent des valeurs très élevées pour le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ . La valeur maximale obtenue est de 8000 pour un plasma synchronisé pulsé avec un rapport de cycle de 20% ce qui est 8 fois supérieur à la valeur mesurée en plasma CW. Ces résultats suggèrent que la présence d'une forte rugosité de surface est associée à une valeur du rapport Γ_{Cl}/Γ_+ supérieure à 1500. Cette condition se retrouve systématiquement dans les plasmas pulsés à faible rapport de cycle étudiés ici.

L'obtention de telles valeurs pour le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ est permise par une combinaison de plusieurs facteurs. Tout d'abord, l'utilisation du flux d'ions énergétiques (flux des ions du temps ON), comme nous l'avons expliqué précédemment, est primordiale pour la compréhension du mécanisme de gravure. En effet, le flux d'ions énergétiques est modulé durant une pulsation plasma alors que le flux de chlore atomique ne l'est pas. Ceci provoque alors durant le temps OFF (pas d'ions énergétiques) une augmentation de la couverture en radicaux sur la surface de silicium qui ne peut se produire dans le mode CW (les ions énergétiques sont présents 100% du temps). L'absence d'ions de forte énergie permet aux radicaux réactifs de s'accumuler sur la surface rendant celle-ci bien plus réactive à la prochaine vague d'ions énergétiques.

D'après les valeurs rapportées sur les Figure III.0.8, l'augmentation de la chlorination de la surface tend à être plus importante dans le cas des plasmas synchronisés pulsés que dans le cas des plasmas bias pulsés. Ceci est lié à un flux et une énergie des ions très faibles dans le temps OFF. Pour le mode bias pulsé, le flux d'ions dans la post-décharge est important (4 fois supérieur au flux d'ions énergétiques pour un rapport de cycle de 20%) et les ions possèdent une énergie de 15 eV ce qui permettrait de réduire la couverture en radicaux de chlore en générant une faible vitesse de gravure.

Cette augmentation de la couverture en radicaux réactif dans la période OFF des plasmas pulsés semble jouer un rôle clé. Ce phénomène permettrait d'éviter une « gravure limité par les neutres » comme c'est le cas dans les plasmas continus hautes densités [Cunge2010]. En termes de propriétés de gravure, la conséquence d'une forte couverture de la surface en radicaux halogénés est l'augmentation du taux de gravure : chaque impact ionique va retirer un nombre plus important d'atomes de silicium du substrat. Ainsi, un rapport Γ_{Cl}/Γ_+ très élevé va induire un fort taux de gravure.

2.2. Impact des plasmas pulsés sur le taux de gravure

Avant de s'intéresser à l'évolution du taux de gravure dans les plasmas pulsés, il est nécessaire de comprendre l'influence entre le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ et le taux de gravure dans les plasmas continus. Ce lien est très bien décrit dans la littérature.

i. Lien entre le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ et le taux de gravure

Dans les plasmas CW de chlore, la gravure du silicium est permise par la formation à la surface d'une couche mixte réactive de type $SiCl_x$. En effet, c'est dans cette couche que se forment les produits de gravure volatiles. Elle est formée par l'action conjointe des radicaux de chlore et du fort bombardement d'ions énergétiques de la façon suivante : chaque impact ionique de forte énergie permet de pulvériser les produits de gravure et de rompre dans le même temps les liaisons Si-Si et Si-Cl durant la cascade de collisions. La rupture de ces liaisons permet la création de liaisons pendantes qui sont attaquées par les atomes de chlore. L'épaisseur de cette couche réactive (quelques nanomètres) dépend conjointement de l'énergie des ions et du rapport entre le flux de neutre et le flux d'ions [Brichon2015, Brichon2015a].

Une étude se basant sur un modèle cinétique a montré que les ions énergétiques créent plus de liaisons pendantes et/ou un plus grand nombre de sites d'adsorption que les ions de faibles énergies [Chang1998]. De plus des résultats expérimentaux, en accord avec leurs simulations ont montré que l'augmentation de l'énergie des ions engendrait une augmentation de l'épaisseur de la couche réactive $SiCl_x$ ainsi qu'un accroissement de la quantité de chlore contenue dans cette couche conduisant à un taux de gravure plus important.

De la même façon, des simulations de dynamiques moléculaires réalisées au laboratoire [Brichon2015, Brichon2015a] ont observé que pour une augmentation du rapport Γ_{Cl}/Γ_+ de 0 à 1000 à énergie constante, le taux de gravure augmentait d'un ordre de grandeur. Levinson *et al.* [Levinson2000] ont également observé une corrélation entre une forte augmentation du taux de gravure et la proportion de chlore atomique dans le plasma. Le comportement du taux de gravure en fonction du rapport Γ_{Cl}/Γ_+ est expliqué par la capacité des atomes de chlore à s'intégrer à la couche mixte et ainsi créer des liaisons sur une surface endommagée par le bombardement ionique.

Les variations du taux de gravure en fonction du rapport Γ_{Cl}/Γ_+ sont bien connues dans les plasmas continus. La Figure III.0.9 montre que le taux de gravure commence par augmenter linéairement avec le rapport des flux puis un début de saturation apparaît pour atteindre dans certains cas une valeur constante [Chang1998, Levinson2000, Tachi1996]. Lorsque le taux de gravure devient indépendant du rapport Γ_{Cl}/Γ_+ cela signifie que le flux de chlore atomique est suffisamment important pour saturer tous les sites d'adsorption de la surface de silicium entre chaque impact ionique [Kota1998, Chang1998, Levinson2000, Tachi1996]. Il est important de noter que la saturation du taux de gravure dépend de l'énergie des ions. En effet, le flux de chlore atomique doit être beaucoup plus important lorsqu'il y a plus de défauts créés par des ions énergétiques.

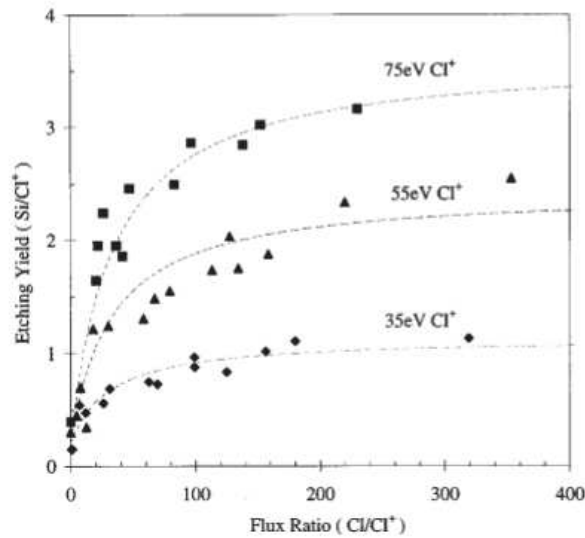


Figure III.0.9 : Evolution du taux de gravure du silicium en fonction du rapport Cl/Cl⁺ à trois énergies ioniques différentes. Les lignes en pointillés correspondent aux valeurs obtenues par le modèle cinétique. L'expérience a été réalisée avec une source d'ions Cl⁺ et une source d'atomes de chlore [Chang1998].

ii. Corrélation entre le taux de gravure et la rugosité de surface en plasma pulsé

Pour mieux comprendre le lien entre le développement de la rugosité de gravure et le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ dans les plasmas pulsés, il est primordiale de calculer le taux de gravure Y via l'équation ci-dessous. Il est défini comme le nombre d'atomes de silicium retiré de la surface par ion de chlore incident :

$$Y_{ON} = \frac{\rho_{Si} N_a e ER}{M_{Si} J_+}$$

Où ρ_{Si} et M_{Si} sont respectivement la densité et la masse molaire du silicium. ER est la vitesse de gravure mesurée (ER pour Etch Rate), N_a est le nombre d'Avogadro et e , la charge élémentaire. La densité de courant ionique utilisée pour le calcul correspond à la densité de courant d'ions énergétiques (ions du temps ON) puisque nous avons vu que la vitesse de gravure dans le temps OFF était négligeable. De cette façon, le taux de gravure présenté dans la Figure III.0.10 est considéré comme étant une limite basse du taux de gravure dans le temps ON.

La Figure III.0.10 présente l'évolution du taux de gravure du silicium en fonction du rapport Γ_{Cl}/Γ_+ dans le mode bias pulsé et synchronisé pulsé et dans le cas où les parois du réacteur sont conditionnées avec une couche SiO₂.

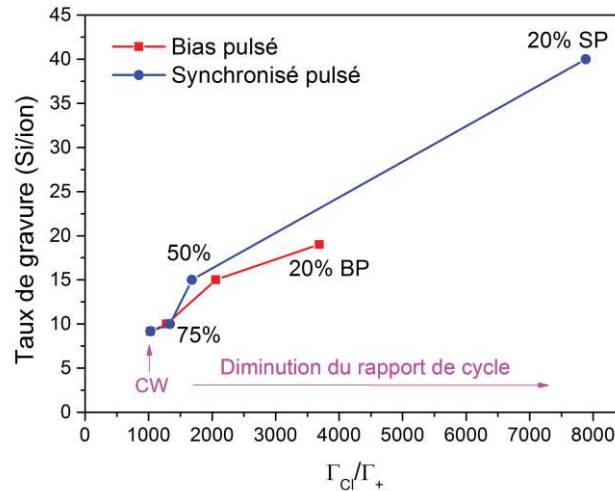


Figure III.0.10 : Taux de gravure du silicium en fonction du rapport Γ_{Cl}/Γ_{+} dans les modes de plasmas biais pulsé et synchronisé pulsé et pour des parois conditionnées avec une couche SiO_2 .

La Figure III.0.10 montre une augmentation du taux de gravure avec le rapport Γ_{Cl}/Γ_{+} pour les deux modes de plasmas pulsés étudiés. On observe également que, pour un faible rapport de cycle (20%) en plasma synchronisé pulsé le taux de gravure est de 40 ; ce qui n'a jamais été observé dans la littérature dans une chimie chlorée.

Nous avons vu précédemment que pour une énergie ionique constante, le taux de gravure augmente linéairement avec le rapport des flux puis sature ensuite lorsque la gravure devient limitée par la disponibilité des atomes de chlore. Ainsi, dans ce régime de gravure limité par les neutres, le taux de gravure devrait commencer à saturer pour les fortes valeurs de Γ_{Cl}/Γ_{+} mesurées dans cette étude. D'après *Levinson et al.* [Levinson2000], pour une énergie ionique de 300 eV (330 eV dans notre expérience en plasma CW), le taux de gravure sature lorsque le rapport Γ_{Cl}/Γ_{+} est supérieur à 1000. Or, aucune saturation n'est observée sur la Figure III.0.10 au contraire le taux de gravure continue d'augmenter rapidement même pour des valeurs de Γ_{Cl}/Γ_{+} très élevées en particulier dans les plasmas synchronisés pulsés de chlore. On peut cependant noter que pour un rapport Γ_{Cl}/Γ_{+} supérieur à 2000, le taux de gravure augmente seulement de 20% en plasma biais pulsé alors que le rapport des flux est multiplié par deux.

L'absence de saturation du taux de gravure à fort Γ_{Cl}/Γ_{+} dans les plasmas pulsés s'explique par la variation de l'énergie des ions durant une pulsation plasma. Dans le cas des plasmas biais pulsés, le régime de saturation semble cependant beaucoup plus lent à s'installer que dans les plasmas CW (dans nos conditions expérimentales). Concernant les plasmas synchronisés pulsés, il semblerait que la saturation ne soit jamais atteinte. En effet, dans ce mode de plasma, l'énergie et le flux d'ions dépendent fortement du rapport de cycle. Par exemple, pour un rapport de cycle de 20% l'énergie des ions peut atteindre 1 keV, alors que le flux d'ions est 20 fois plus faible qu'en plasma CW dans les conditions expérimentales utilisées. Il apparaît donc évident que le taux de gravure ne sature jamais puisque le rapport Γ_{Cl}/Γ_{+} et l'énergie des ions augmentent simultanément lorsque le rapport de cycle diminue.

Chapitre III

Le taux de gravure moyenné sur chaque cycle de l'ordre de 40 mesuré en plasma synchronisé pulsé est très éloigné des valeurs attendues. Cependant, ces valeurs sont la conséquence du couplage entre une vitesse de gravure relativement élevée pour ces conditions de plasma (50 nm/min sur toute la durée du plasma pour un rapport de cycle de 20%) et un **flux d'ions énergétiques très faible**. Cela indique donc que les conditions de gravure dans les plasmas synchronisés à faible rapport de cycle ne correspondent pas aux conditions habituellement rencontrées dans un réacteur ICP mais plus à celles obtenues dans un réacteur capacitif opérant à haute pression.

La Figure III.0.10 présente également le taux de gravure obtenu dans le plasma CW. Dans ce mode, 9 atomes de silicium sont retirés de la surface pour chaque ion incident. Cette valeur est élevée mais en accord avec les données de la littérature. *Levinson et al.* [Levinson2000], en utilisant un canon à ion moléculaire mesure un taux de gravure de 6 pour un rapport des flux neutres/ions d'environ 400, une énergie ionique de 300eV et une fraction de chlore atomique de 0,5 (cette valeur permet de décrire la composition du flux de neutres). De leur côté, *Kota et al.* estiment que 8 atomes de silicium sont retirés de la surface par ion argon incident lorsque le rapport Cl/Ar⁺ est de 500 et l'énergie des ions de 500 eV [Kota1998].

2.3. Conditions plasma générant la rugosité de surface

Nous venons de voir que dans les plasmas pulsés de chlore (pour nos conditions expérimentales) et en particulier en mode synchronisé pulsé, que le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ était très élevé ayant pour conséquence une très forte rugosité de surface et un taux de gravure très important. Il existe une solide corrélation entre le fort taux de gravure et la rugosité R_{max} de surface. La Figure III.0.11 résume la variation du taux de gravure et de la rugosité de gravure en fonction du rapport de cycle en plasma pulsé et pour les deux conditions de parois. Pour les deux modes de plasmas pulsés étudiés, on observe que pour un taux de gravure inférieur ou égal à 10, la rugosité de surface ne se développe pas et reste similaire à celle mesurée en plasma CW tandis que si le taux de gravure est supérieur à 10, la rugosité augmente très rapidement. Ce phénomène est particulièrement visible pour le mode plasma synchronisé pulsé pour un rapport de cycle à 50%. En effet, le taux de gravure passe de 9 à 15 lorsque les conditions aux parois changent (parois propres à parois SiO₂) et la rugosité R_{max} augmente drastiquement passant de 8 nm à 40 nm respectivement après environ 150 nm gravé. Il est important de rappeler que la modification des conditions aux parois du réacteur engendre uniquement une variation du flux de chlore atomique. Il est important de noter que l'incertitude sur les valeurs de rugosités R_{max} est de l'ordre de quelques nanomètres (mesures SEM ou AFM) alors que dans le cas du taux de gravure les valeurs indiquées sont des ordres de grandeurs. Ce manque de précision sur les valeurs du taux de gravure est lié à la difficulté de mesurer la vitesse de gravure et le flux d'ions du temps ON de façon très précise.

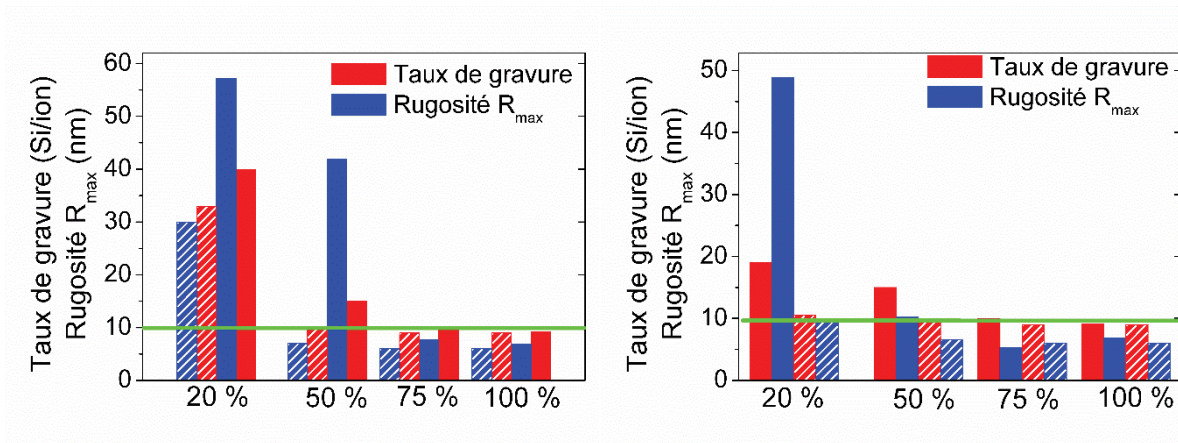


Figure III.0.11: Taux de gravure et rugosité R_{max} en fonction du rapport de cycle en plasma synchronisé pulsé (a) et bias pulsé (b) pour les deux conditions de parois étudiées: parois SiO_2 (colonnes pleines) et parois propres (colonnes hachées). Les valeurs de rugosité correspondent à la rugosité de surface mesurée après ~ 150 nm de gravure, pour des raisons de clarté les barres d'erreurs ne sont pas indiquées.

Les résultats précédents nous permettent donc de mettre en évidence les conditions de gravure en plasma pulsé qui conduisent à une rugosité de surface importante. La rugosité se développe si ces conditions sont présentes simultanément:

- Le taux de gravure est supérieur à 10 ce qui correspond à un rapport Γ_{Cl}/Γ_+ très supérieur à 1000
- Le flux d'ions énergétique est très faible

A partir de ces considérations, nous pouvons proposer un mécanisme de gravure qui explique la formation d'une rugosité à la surface du silicium lors de la gravure en plasma pulsé de chlore. Nous distinguons deux phases différentes dans la formation des rugosités : l'initiation de la rugosité et la propagation.

D. Proposition d'un mécanisme de gravure en plasma pulsé de chlore

1. Initiation de la rugosité

Afin de comprendre le mécanisme de formation de rugosité en plasma pulsé, il faut au préalable étudier le fonctionnement de la gravure en plasma ICP continu.

1.1. Le cas du plasma continu

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la gravure dans les procédés standards de plasma continu ICP s'effectue dans un régime limité par la disponibilité des neutres sur la surface (à énergie ionique constante) puisque le flux d'ions énergétiques est important. Typiquement, les valeurs de flux d'ions sont comprises entre 6×10^{15} et $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (1-10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Ainsi, en considérant les phénomènes d'impacts ioniques à la surface avec une échelle microscopique on peut déterminer que chaque site atomique de la surface de silicium cristallin va subir 10 impacts ioniques par seconde (densité atomique du Si(100) de $6,78 \times 10^{14} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-2}$). Dans le même temps, nous avons mesuré que le rapport $\Gamma_{\text{Cl}}/\Gamma_{+}$ était inférieur ou de l'ordre de 1000 (selon les conditions aux parois) et que le taux de gravure était d'environ 9. En conséquence, chaque impact ionique va générer un trou de 4 Å de profondeur et de diamètre dans le silicium, ce qui ne représente qu'une faible rugosité. En effet, la profondeur de l'impact est plus faible que l'épaisseur de la couche réactive SiCl_x qui se forme à la surface durant la gravure. Même si l'épaisseur de la couche SiCl_x dépend des conditions de gravure [Brichon2015, Brichon2015a], elle est toujours supérieure à 8 Å pour des ions de 15 eV (énergie minimale des ions en plasma CW). De plus, même si les impacts ioniques sont des phénomènes locaux, le nombre d'ions est tellement important que l'impact ionique suivant va venir systématiquement lisser la rugosité générée par l'impact ionique précédent (l'échelle de temps entre deux impacts sur le même site étant de 100 ms ce qui est négligeable par rapport au temps de plasma).

Dans les plasmas CW avec une forte vitesse de gravure. La rugosité est donc lissée en même temps qu'elle est créée. Le mécanisme de gravure a atteint son état stationnaire et la rugosité ne peut pas se propager. Cette conclusion est en accord avec les mesures reportées sur la Figure III.0.2. qui montrent que la rugosité reste constante voire diminue avec le temps de plasma tel que l'avait déjà observé Martin et al. [Martin2008].

1.2. Initiation de la rugosité en plasma pulsée de chlore

Le flux d'ions énergétiques dans les plasmas pulsés à faible rapport de cycle est très faible et c'est particulièrement le cas en mode synchronisé pulsé où le flux d'ions énergétiques est 20 fois plus faible qu'en plasma CW. La valeur est de l'ordre de $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, à l'échelle microscopique, chaque site atomique de la surface subira **un impact d'ions énergétiques toutes les 3 secondes** soit un impact toute les 3000 périodes ON (densité de sites atomiques à la surface du silicium de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Entre deux impacts ioniques, les atomes de chlore vont réagir sur les sites d'adsorption à la surface de silicium et saturer les liaisons pendantes sans être éliminés par un ou plusieurs ions. Comme nous l'avons mentionné précédemment, une forte chlorination de la surface entraîne une forte augmentation du taux de gravure. Ainsi, plus le temps de gravure est long, plus la chlorination de la surface est importante et plus le taux de gravure augmente : chaque ion pulvérisera donc de plus en plus d'atomes de silicium générant une rugosité toujours plus grande. Par exemple, pour un taux de gravure de 40, l'impact ionique va créer un trou d'une profondeur d'environ 2 nm et d'un nanomètre de diamètre (on suppose ici que la forme des trous est cylindrique) dans la couche

Chapitre III

réactive et le substrat ce qui est considérable à l'échelle microscopique. De plus, puisque le flux d'ions énergétiques est très faible, chaque « trou » formé localement ne pourra être lissé par l'impact ionique suivant. En effet, la probabilité que l'impact d'ion énergétique suivant se produise à proximité du précédent est très faible.

Ainsi l'initiation de la rugosité est un phénomène stochastique causé par la création de trous de manière très locale et aléatoire issus des impacts d'ions très énergétiques sur une surface très réactive (la couche SiCl_x est très riche en chlore atomique). Il est important de noter que la chimie du plasma est fonction du rapport de cycle mais également des conditions aux parois comme nous avons pu le voir précédemment. La Figure III.0.12.a. qui montre la rugosité observée par microscopie électronique en transmission (TEM) après un temps plasma très court (10s) illustre particulièrement bien ce mécanisme. Les conséquences d'un bombardement stochastique des ions dans les procédés industriels seront discutées au chapitre V.

1.3. La propagation de la rugosité

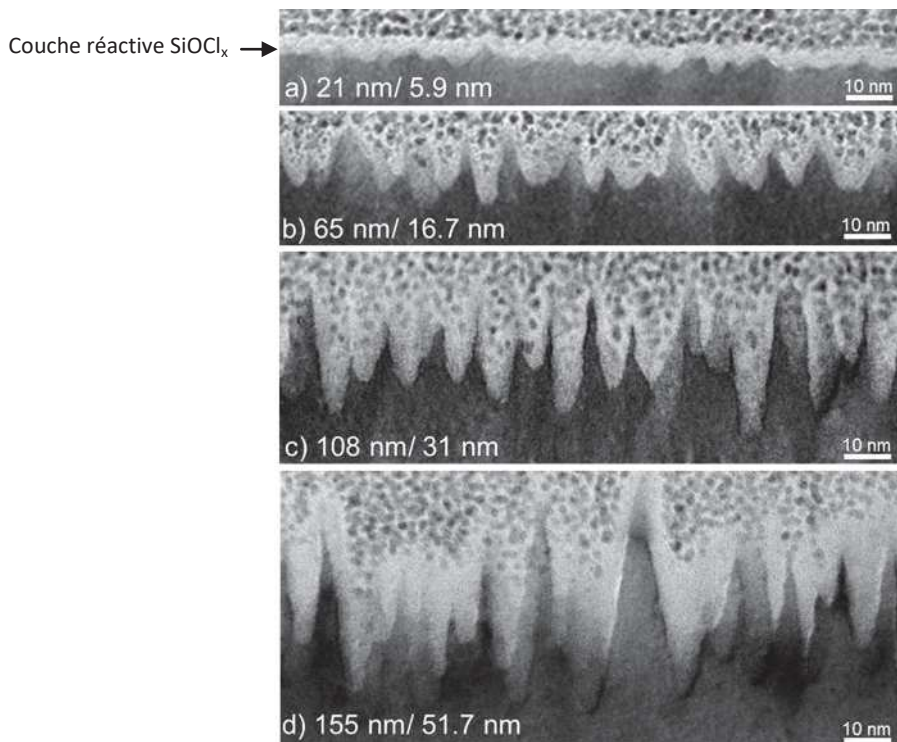


Figure III.0.12 : Images de microscopie électronique en transmission pour différentes épaisseurs de silicium gravées dans un plasma bias-pulsé de chlore avec un rapport de cycle de 20% et des parois conditionnées avec une couche SiO_2 . La couche réactive SiOCl_x est obtenue après gravure dans un plasma de chlore puis oxydation. Celle-ci est observable uniquement sur l'image (a). La première valeur indiquée correspond à l'épaisseur gravée et la seconde à la rugosité R_{max} mesurée.

La Figure III.0.12. montre l'évolution de l'état de la rugosité de surface pour différentes épaisseurs gravées dans un plasma bias pulsé de chlore avec un rapport de cycle de 20%. On observe que lorsque la rugosité est initiée après seulement quelques secondes de plasma elle se propage rapidement en générant des structures en forme d'aiguilles avec des flancs très abruptes.

En raison de la complexité du mécanisme de formation de la couche réactive SiCl_x sur une surface aussi rugueuse, nous pouvons seulement émettre des hypothèses sur la raison pour laquelle la rugosité augmente avec le temps. Néanmoins, les simulations SRIM (Stop Range on Ion Matter) montrent que la profondeur de pénétration dans le silicium des ions de chlore Cl^+ à 300 eV est supérieure à 2 nm. Ainsi, les impacts ioniques ne forment pas seulement des trous localement mais créent également d'importants dommages dans le volume du substrat. Les radicaux réactifs peuvent alors plus facilement réagir avec le silicium au fond des trous grâce à ces défauts créant une couche réactive plus épaisse et favorisant la gravure à cet endroit. La vitesse de gravure sera donc plus importante au fond qu'au sommet des structures. De plus, la probabilité qu'un ion impacte le sommet des aiguilles est très faible puisque la surface

Chapitre III

correspondant au sommet des aiguilles est négligeable par rapport à celle correspondant aux flancs ou au fond des structures. La propagation de la rugosité peut donc en partie être attribuée à une différence de vitesse de gravure entre le fond et le sommet des structures.

Un second phénomène peut venir accentuer cette différence de vitesse de gravure, c'est la déviation des ions par les flancs (« ion channeling » en anglais) des structures. Ce phénomène est à l'origine de la formation du « microtrenching » [Dalton1993, Hoekstra1998, Mahorowala2002]. Les ions qui arrivent sur les flancs vont avoir un angle rasant par rapport à la surface et seront probablement réfléchis par les flancs en direction du fond de la structure. La réflexion des ions est permise par une diminution rapide du taux de gravure lorsque l'angle d'incidence des ions Cl^+ augmente pour tendre vers 0 à 90° d'incidence [Chang1997, Chang1997a Vitale2001, Guo2009].

Pour résumer, lorsque la rugosité est initiée par les **impacts ioniques énergétiques très locaux** qui créent des cratères à la surface du silicium comme on peut le voir sur la Figure III.0.12.a, la rugosité se propage car la probabilité qu'un ion impacte le sommet d'une structure est très faible. De plus, les ions bombardant les flancs avec un angle rasant ont un taux de gravure qui est considérablement réduit et ne permettent donc pas de lisser les rugosités. Au contraire, ces ions sont réfléchis vers le fond des structures et augmentent ainsi la vitesse de gravure dans cette zone en particulier si une couche réactive plus épaisse s'y est formée.

E. Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'étude du mécanisme de formation de la rugosité de surface du silicium après gravure en plasma pulsé de chlore. Deux modes de plasmas pulsés ont été étudiés : le bias-pulsé et le synchronisé pulsé.

Tout d'abord, nous avons montré une forte augmentation de la rugosité R_{max} de surface en fonction de la profondeur gravée lorsque le rapport de cycle est inférieur à 75% pour les deux modes de plasmas pulsés étudiés. Ce phénomène est particulièrement visible lorsque les parois du réacteur sont conditionnées avec une couche de type SiO_2 . Cette étude a mis en évidence le rôle clé du rapport de cycle et donc de la chimie du plasma dans la génération de la rugosité de surface. Nous avons également observé que la fréquence de modulation n'avait aucun impact sur la rugosité de surface et la vitesse de gravure. Ce résultat était attendu puisqu'il a déjà été démontré que dans la gamme de fréquence utilisée dans les procédés, la chimie du plasma n'était pas modifiée.

Nous avons également montré que la rugosité de surface n'était pas causée par un phénomène de micro-masquage lié à la couche d'oxyde natif ou à des espèces non-volatiles issues des parois du réacteur. En revanche, la modification des conditions aux parois imposées par cette partie de l'étude a permis de remarquer la diminution de la rugosité en plasma bias pulsé à faible rapport de cycle pour conditions de parois propres (AlF_x) mettant en évidence l'importance de la densité de chlore atomique dans le mécanisme de formation des rugosités.

A partir de ces considérations, nous avons entrepris l'étude des paramètres intrinsèques du plasma que sont le rapport entre les flux de radicaux et d'ions et le taux de gravure. Une très forte corrélation a été mise en évidence entre la présence de rugosités et les fortes valeurs du

Chapitre III

rapport Γ_{Cl}/Γ_+ et du taux de gravure mesurés en plasmas pulsés à faible rapport de cycle. Les conditions menant à une forte rugosité de gravure ont donc été déterminées : le taux de gravure doit être supérieur à 10, **le flux d'ions énergétiques très faible** et le rapport Γ_{Cl}/Γ_+ supérieur à 1000.

Enfin, nous avons proposé un mécanisme de formation des rugosités en plasmas pulsés de chlore à faible rapport de cycle. Nous faisons l'hypothèse que la rugosité est initiée par le bombardement d'une surface saturée en radicaux par très peu d'ions énergétiques créant ainsi très localement des « cratères ». La saturation de la surface par les atomes de chlore est permise par l'absence ou le faible bombardement ionique durant la période OFF. Le flux d'ions énergétiques étant 20 fois inférieure (en plasma synchronisé pulsé à 20% de rapport de cycle) au flux en mode continu, les cratères créés ne peuvent être lissés par les impacts ioniques suivants comme c'est le cas dans un plasma CW. Une fois que la rugosité est initiée, nous supposons qu'elle se propage par un phénomène de déviation des ions par les flancs vers le fond des structures ce qui engendre une grande différence de vitesse de gravure entre le fond et le sommet.

Ces résultats particulièrement inattendus permettent de mettre évidence un des problèmes que pose ces nouvelles technologies plasmas, en l'occurrence **l'effet stochastique des ions**. En effet, la volonté de plus en plus importante de diminuer les dégâts induits par les ions du plasma poussent à mettre au point des procédés dans lesquels l'énergie de ces ions est réduite et/ou peu d'ions arrivant sur la surface comme c'est le cas dans les plasmas pulsés. Le problème survient lorsque le nombre d'ions bombardant la surface par seconde est beaucoup plus faible que la densité atomique de la surface. Dans ce cas, tous les atomes de la surface ne reçoivent pas la même dose d'ions en particulier lorsque les temps de plasmas sont courts générant à terme une rugosité de gravure plus ou moins importante en fonction des conditions plasmas.

Il est évident que les procédés industriels utilisés en microélectronique n'utilisent pas un plasma de chlore pur ; ce gaz est toujours présent dans un mélange. Le plus connu est le mélange $HBr/Cl_2/O_2$. Le brome et l'oxygène ont la particularité d'avoir une affinité avec le silicium beaucoup plus faible que le chlore. De plus l' HBr est un gaz très peu dissocié permettant ainsi d'avoir un rapport des flux Γ_{Cl}/Γ_+ faible et donc un taux de gravure moins important.

Nous verrons dans la chapitre V que l'effet stochastique des ions a beaucoup de conséquences dans la course à la miniaturisation des dispositifs.

Bibliographie du chapitre III

Chapitre III

[Ashida1997] S. Ashida, M.A. Lieberman, "Spatially Averaged (Global) Model of time modulated high density chlorine plasmas", Jpn. J. Appl. Phy. Vol. **36** (1997) pp. 854-861.

[Bailly2010] F. Bailly, T. David, T. Chevolleau, M. Darnon, N. Posseme, R. Bouyssou, J. Ducote, O. Joubert, and C. Cardinaud, "Roughening of porous SiOCH materials in fluorocarbon plasmas", J. Appl. Phys **108**, 014906 (2010).

[Banna2012] S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Paron, O. Joubert, "Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes", J. Vac. Sci. Technol. A **30**, 040801 (2012).

[Bodart2011] P. Bodart, M. Brihoum, G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi, "Analysis of pulsed high-density HBr and Cl₂ plasmas: impact of the pulsing parameters on the radical densities", J. Appl. Phys **110**, 113302 (2011).

[Brichon2015] P. Brichon, E. Despiau-Pujo, O. Mourey, and O. Joubert, "Key plasma parameters for nanometric precision etching of Si films in chlorine discharges", J. Appl. Phys **118**(5), 053303 (2015).

[Brichon2015a] P. Brichon, E. Despiau-Pujo, and O. Joubert, "MD simulations of low energy Cl_x⁺ ions interaction with ultrathin silicon layers for advanced etch processes", J. Vac. Sci. Technol. A **32**, 021301 (2015).

[Brihoum2013] M. Brihoum, G. Cunge, M. Darnon D. Gahan, O. Joubert and N. St. J. Braithwaite, "Ion flux and ion distribution function measurements in synchronously pulsed inductively coupled plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A **31**, 020604 (2013).

[Chang1997] J. P. Chang and H. H. Sawin, "Kinetic study of low energy ion-enhanced polysilicon etching using Cl, Cl₂, and Cl⁺ beam scattering", J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 610 (1997).

[Chang1997a] J. P. Chang, J. C. Arnold, G. C. H. Zau, H.-S. Shin, and H. H. Sawin, "Kinetic study of low energy argon ion-enhanced plasma etching of polysilicon with atomic/molecular chlorine", J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1853 (1997).

[Chang1998] J. P. Chang, A. P. Mahorowala, and H. H. Sawin, "Plasma-surface kinetics and feature profile evolution in chlorine etching of polysilicon", J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 217 (1998).

Chapitre III

[Cunge2005] G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert, R. Ramos, C. Maurice, "New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes", *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 599(2005).

[Cunge2010] G. Cunge, D. Vempaire, R. Ramos, M. Touzeau, O. Joubert, P. Bodart, and N. Sadeghi, "Radical surface interactions in industrial silicon plasma etch reactors", *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 034017 (2010).

[Cunge2007] G. Cunge, N. Sadeghi, and R. Ramos, "Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl_2 inductively coupled plasmas: II. During silicon etching", *J. Appl. Phys.* **102**, 093305 (2007).

[Cunge2012] G. Cunge, P. Bodart, M. Brihoum, F. Boulard, T. Chevolleau, N. Sadeghi, "Measurement of free radical kinetics in pulsed plasmas by UV and VUV absorption spectroscopy and by modulated beam mass spectrometry", *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 024006 (2012).

[Cunge2003] G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi, "Enhancement of the recombination rate of Br atoms by CF_4 addition and resist etching in $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ plasmas", *J. Appl. Phys.* **94**, 6285 (2003).

[Cunge2004] G. Cunge, M. Kogelschatz, and N. Sadeghi, "Influence of reactor walls on plasma chemistry and on silicon etch product densities during silicon etching processes in halogen based plasmas", *Plasma Sources Sci. Technol.* **13**, 522 (2004).

[Cunge2007a] G. Cunge, N. Sadeghi, and R. Ramos, "Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl_2 inductively coupled plasmas: I. Without silicon etching", *J. Appl. Phys.* **102**, 093304 (2007).

[Dalton1993] T. J. Dalton, J. C. Arnold, H. H. Sawin, S. Swan, and D. Corliss, "Microtrench formation in polysilicon plasma etching over thin gate oxide", *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2395 (1993).

[Depsiau-Pujo2014] E. Despiau-Pujo, M. Brihoum, P. Bodart, M. Darnon and G. Cunge, "Pulsed Cl_2/Ar inductively coupled plasma processing: 0D model versus experiments", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 455201 (2014).

[Economou2014] D. J. Economou, « Pulsed plasma etching for semiconductor manufacturing », *J. Phys. D : Appl. Phys.* **47**, 303001, 2014.

Chapitre III

[Gogolides2004] E. Gogolides, C. Boukouras, G. Kokkoris, O. Brani, A. Tserepi, and V. Constantudis, "Si etching in high-density SF₆ plasmas for microfabrication: surface roughness formation", *Microelectron. Eng* **73**, 312 (2004).

[Gottscho1992] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, D. J. Vitkavage, "Microscopic uniformity in plasma etching", *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 2133 (1992).

[Guo2009] W. Guo and H. H. Sawin, "Modeling of the angular dependence of plasma etching", *J. Vac. Sci. Technol. A* **27**, 1326 (2009).

[Haass2012] M. Haass, « Pulsed plasmas for etch applications », Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble 2012.

[Hoekstra1998] R. J. Hoekstra, M. J. Kushner, V. Sukharev, and P. Shoenborn, "Microtrenching resulting from specular reflection during chlorine etching of silicon", *J. Vac. Sci. Technol.*, B **16**, 2102 (1998).

[Khare2012] R. Khare, A. Srivastava and V. M. Donnelly, "Interactions of chlorine plasmas with silicon chloride-coated reactor walls during and after silicon etching", *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 051306 (2012).

[Kota1998] G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, "The recombination of chlorine atoms at surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 270 (1998).

[Levinson2000] J. A. Levinson, E. S. G. Shaqfeh, M. Balooch and A. V. Hamza, "Ion-assisted etching and profile development of silicon in molecular and atomic chlorine", *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**(1), 172 (2000).

[Mahorowala2002] A. P. Mahorowala and H. H. Sawin, "Etching of polysilicon in inductively coupled Cl₂ and HBr discharges. III. Photoresist mask faceting, sidewall deposition, and microtrenching", *J. Vac. Sci. Technol.*, B **20**, 1077 (2002).

[Martin2008] M. Martin and G. Cunge, "Surface roughness generated by plasma etching processes of silicon", *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** (4), 1281 (2008).

[Midha1999] V. Midha and D. J. Economou, « Spatio-temporal evolution of a pulsed chlorine discharge », *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** (2000) 256-269.

Chapitre III

[Nakazaki2014] N. Nakazaki, H. Tsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono, "Two modes of surface roughening during plasma etching of silicon: Role of ionized etch products", *J. Appl. Phys.* **116**, 223302 (2014).

[Nakazaki2015] N. Nakazaki, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono, "Molecular dynamics simulations of Si etching in Cl- and Br- based plasmas: Cl+ and Br+ ion incidence in the presence of Cl and Br neutrals", *J. Appl. Phys.* **118**, 233304 (2015).

[Petit-Etienne2013] C. Petit-Etienne, M. Darnon, P. Bodart, M. Fouchier, G. Cunge, E. Pargon, L. Vallier, O. Joubert, and S. Banna, "Atomic-scale silicon etching control using pulsed Cl₂ plasma", *J. Vac. Sci. Technol. B* **31**, 011201 (2013).

[Ramos2007] R. Ramos, G. Cunge, B. Pelissier and O. Joubert, "Cleaning aluminium fluoride coatings from plasma reactor walls in SiCl₄/Cl₂ plasmas", *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 711 (2007).

[Ramos2007b] R. Ramos, G. Cunge, O. Joubert, "On the interest of carbon-coated plasma reactor for advanced gate stack etching processes", *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 290 (2007).

[Tachi1996] S. Tachi, and S. Okudaira, "Chemical sputtering of silicon by F⁺, Cl⁺, and Br⁺ ions: Reactive spot model for reactive ion etching", *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**, 459 (1996).

[Thomas1990] D. J. Thomas, P. Southwoth, M. C. Flowers, and R. Greef, "An investigation of the roughening of silicon (100) surfaces in Cl₂/CCl₄ reactive ion etching plasmas by insitu ellipsometry and quadrupole mass spectrometry: the role of CCl₄", *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 516 (1990).

[Ullal2002] S. J. Ullal, A. R. Godfrey, E. Edelberg, L. Braly, V. Vahedi, and E. S. Ayadil, "Effect of chamber wall conditions on Cl and Cl₂ concentrations in an inductively coupled plasma reactor", *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 43 (2002).

[Vitale2001] S. A. Vitale, H. Chae, and H. H. Sawin, "Silicon etching yields in F₂, Cl₂, Br₂, and HBr high density plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2197-2206 (2001).

[Wang2011] M. Wang and M. J. Kushner, "Modeling of implantation and mixing damage during etching of SiO₂ over Si in fluorocarbon plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A* **29**(5), 051306 (2011).

Chapitre III

[Zhu2014] W. Zhu, S. Sridhar, L. Liu, E. Hernandez, V. M. Donnelly, and D. J. Economou, “ Photo-assisted etching of silicon in chlorine and bromine containing plasma”, J. Appl. Phys **115**, 203303 (2014).

Chapitre IV: Etude des plasmas pulsés de brome pour la gravure du silicium : validation de l'effet stochastique des ions

A. Etat de l'art de la gravure du silicium en plasma de brome	102
B. Rugosité de surface en plasma HBr	103
1. Influence du procédé plasma sur la rugosité de surface.....	103
2. Influence du rapport de cycle en plasma synchronisé pulsé	105
3. Impact de la puissance d'auto-polarisation sur la rugosité de surface.....	108
3.1. Le plasma synchronisé pulsé.....	108
3.2. Le cas bias pulsé	112
C. Cas des plasmas HBr/O ₂	114
D. Conclusion.....	115
Bibliographie du chapitre IV	117

Dans le chapitre III, nous avons mis en évidence l'impact sur la surface du très faible flux ionique présent dans les plasmas de chlore modulés en impulsions courtes et proposé un mécanisme de gravure dans le cas d'un plasma pulsé de chlore. Afin de valider la présence d'un effet stochastique du bombardement ionique responsable de la rugosité de surface, il est nécessaire d'étudier la gravure du silicium dans une autre chimie de plasma. Les mécanismes de gravure en plasma continu d'HBr et HBr/O₂ sont relativement bien compris, cette chimie de plasma est donc idéale pour effectuer notre étude.

Le chapitre IV est donc consacré à la compréhension des mécanismes de gravure du silicium en plasma pulsé d'HBr et HBr/O₂. Nous nous intéresserons particulièrement à la caractérisation de l'état de surface après gravure en fonction du rapport de cycle en plasma bias pulsé et synchronisé pulsé. Nous étudierons également l'influence de l'énergie des ions.

A. Etat de l'art de la gravure du silicium en plasma de brome

Les plasmas de brome ont été introduits dans l'industrie microélectronique afin de pallier le manque de sélectivité entre le silicium et le masque (SiO₂ ou résine photosensible) et

Chapitre IV

également vis-à-vis du diélectrique de grille (couche d'arrêt de quelques nanomètres d'épaisseur). Ils permettent aussi d'éviter la présence de gravure latérale sous le masque (« undercutting ») constaté lors de la gravure en plasma de chlore [Vyvoda1998, Hartman1984].

Dans le cas d'un plasma ICP de brome continu, tout comme en plasma de chlore, la gravure s'établit à travers une couche mixte réactive de type SiBr_x qui se crée dans les premières secondes du plasma à la surface du silicium. La formation de cette couche réactive a été décrite au préalable dans le chapitre III. L'adsorption des atomes de brome comme celle des atomes de chlore est de nature monocouche. En effet, les atomes de chlore et de brome ont des dimensions beaucoup plus importantes que l'atome de fluor. En conséquence, la barrière d'énergie à franchir pour pénétrer le réseau cristallin du Si est élevée [Seel1983]. Pour permettre la formation de la couche réactive, les ions doivent donc posséder une énergie minimale d'environ 10 eV [Vitale2001]. Tout comme dans les plasmas de chlore, la gravure du silicium en plasma de brome dépend alors uniquement du flux et de l'énergie des ions.

Les mécanismes de gravure du silicium dans des plasmas ICP continu HBr et HBr/O₂ ont été particulièrement étudiés dans la littérature [Vitale2001, Fukasawa2011, Miwa2002, Bestwick1990, Ito2010, Jin2002, Lino2013, Martin2008, Zhu2014] mais la rugosité de surface après gravure a très peu été analysée. *Martin et Cunge* [Martin2008] ont observé que la rugosité de surface n'était pas modifiée significativement (variation de la rugosité RMS de l'ordre de 0,1 nm seulement) lorsque la puissance source augmente (les autres paramètres plasmas étant fixés). En étudiant le phénomène de gravure assistée par les photons dans un mélange HBr/Ar (50%/50%), *Zhu et al.* ont remarqué la présence d'une rugosité importante à la surface du silicium en absence de puissance d'auto-polarisation. Ils attribuent cette rugosité à un mécanisme de micro-masquage. Selon eux, les ions faiblement énergétiques ne permettent pas de retirer de la surface les espèces non-volatiles issues des parois. Les auteurs notent également la présence d'une forte gravure latérale sous le masque. Cette diminution de l'anisotropie de gravure sans puissance d'auto-polarisation serait liée à une gravure chimique des atomes d'hydrogène couplé à l'effet des photons [Zhu2014].

Selon ces auteurs, il semblerait donc que la gravure du silicium en plasma HBr ou HBr/O₂ continu ne génère pas de rugosité de surface sauf en présence de micro-masquage. Il est important de noter qu'aucune donnée concernant la rugosité de surface après gravure en plasma pulsé d'HBr n'a été rapportée jusqu'à aujourd'hui.

B. Rugosité de surface en plasma HBr

1. Influence du procédé plasma sur la rugosité de surface

Nous avons vu dans le chapitre III que les plasmas pulsés de chlore à faible rapport de cycle génèrent une forte rugosité de surface dans les 2 modes de plasmas pulsés utilisés. Afin de vérifier que le mécanisme de gravure en plasma pulsé de chlore proposé est transposable à la gravure du silicium en plasma de brome, nous nous sommes placés dans les mêmes conditions expérimentales et avons choisi de fixer le rapport de cycle à 20% et la fréquence de

modulation à 1kHz (puisque nous avons constaté que celle-ci n'avait pas d'influence sur la rugosité de surface en plasma pulsé de chlore). Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes : 100 sccm HBr, 20 mTorr, 600 Ws, 100 Wb, les parois sont conditionnées avec une couche SiO₂.

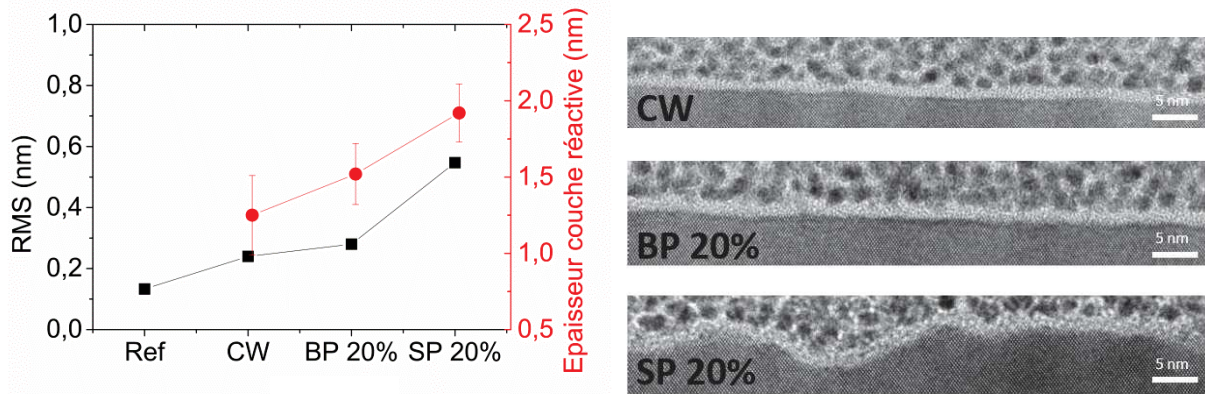


Figure IV.0.1: Rugosité RMS de la surface de silicium et épaisseur de la couche mixte formée en fonction du mode de plasma (a) et images TEM de la surface (b) après gravure de 52 nm de silicium en plasma HBr CW, bias pulsé et synchronisé pulsé avec un rapport de cycle de 20% et une fréquence de modulation de 1kHz. Les conditions de gravure sont 100sccm HBr, 20 mTorr, 600 Ws, 100 Wb, les parois sont conditionnées avec une couche SiO₂.

La Figure IV.0.1. (a) montre l'évolution de la rugosité RMS et de l'épaisseur de la couche réactive SiBr_x après gravure de 52 nm de silicium dans les trois procédés plasmas étudiés dans ce travail. On observe une légère augmentation de la rugosité en plasma CW et bias pulsé par rapport à la rugosité initiale de silicium. Dans le cas synchronisé pulsé, la rugosité RMS augmente fortement passant de 0,113 nm ($R_{max}=1,13$ nm) avant gravure à 0,704 nm ($R_{max}=6,57$ nm) après gravure. Cette différence importante de l'état de surface après gravure entre plasma CW/ bias pulsé et synchronisé pulsé est particulièrement bien visible sur la Figure IV.0.1.b. Il est indispensable de noter que l'aspect de la rugosité en plasma synchronisé pulsé d'HBr est très différent de celui de la rugosité observée en plasma pulsé de chlore dans les mêmes conditions expérimentales. Dans le cas HBr, les rugosités sont de type basse fréquence alors que dans le cas du plasma de chlore, elles sont de types hautes fréquences. Afin de représenter au mieux la rugosité de la surface, nous avons donc dû changer de paramètre pour quantifier la rugosité. En effet, la rugosité obtenue en plasma pulsé de chlore ne permettait pas d'obtenir des valeurs correctes de RMS et/ou R_{max} par AFM lié au rayon de courbure de la pointe qui était trop important pour sonder le fond des structures. Dans le cas des plasmas pulsés HBr, l'aspect de la rugosité étant totalement différent (basse fréquence de rugosités), le paramètre RMS semble être le plus approprié pour quantifier la rugosité de surface puisque ce paramètre tient compte de la longueur de base de la rugosité (cf. chapitre II).

La Figure IV.0.1(a) montre également une augmentation non négligeable de l'épaisseur de la couche réactive (mesurée après remise à l'air) entre les plasmas CW et synchronisé pulsé. Il est désormais connu que l'épaisseur de la couche réactive varie avec l'énergie des ions du

Chapitre IV

plasma [Brichon2015, Brichon2015a]. Toutefois, pour un rapport de cycle de 20%, une grande partie des ions (80%) dans les plasmas synchronisé ont une énergie ionique inférieure à 5 eV et donc beaucoup plus faible que celle mesurée en plasma continu (cf. chapitre I). L'épaisseur de la couche réactive devrait donc être plus faible dans le cas synchronisé pulsé, ce qui n'est pas le cas ici. La présence d'une couche réactive plus épaisse semble révéler l'importance des ions du temps ON dans le mécanisme de gravure en plasma synchronisé pulsé. En effet, ces ions ont la particularité de bombarder la surface avec une énergie très élevée (~2 keV à 100 Wb).

Comparaison avec les résultats en plasma pulsé de chlore

Ces premiers résultats sur l'évolution de la rugosité de surface du silicium en fonction des procédés plasmas utilisés avec une chimie HBr montre une tendance très différente de celle rencontrée en chimie chlorée. Le Tableau IV.0.1 permet de comparer les résultats obtenus avec les deux chimies. Pour rappel, les conditions de gravure sont identiques dans les deux études (100 sccm HBr ou Cl₂, 20 mTorr, 600 Ws, 100 Wb, 1kHz, rapport de cycle de 20%).

	HBr	Cl ₂
Bias pulsé	RMS : 0,28 nm R _{max} : 2,63 nm Absence de rugosités	RMS : 1,08 nm R _{max} : 12,56 nm Rugosités haute fréquence
Synchronisé pulsé	RMS : 0,547 nm R _{max} : 5,19 nm Rugosités de basse fréquence	RMS : 1,04 nm R _{max} : 11, 16 nm Rugosités haute fréquence

Tableau IV.0.1 : Comparaison des valeurs de rugosités du silicium obtenues après gravure en plasma HBr et Cl₂ pour les procédés bias pulsé et synchronisé pulsé. En chimie HBr, les valeurs sont données pour une gravure de 52 nm de silicium et en chimie chlorée pour 60 nm gravé.

En plasma synchronisé pulsé HBr, la rugosité de surface après gravure même à très faible rapport de cycle est plus faible que dans le cas du chlore. Cela semble indiquer que pour cette chimie de plasma, le rapport de cycle ait une influence beaucoup plus modérée sur la rugosité de surface. Dans le cas du procédé bias pulsé, l'absence de rugosité même à faible rapport de cycle pourrait souligner la présence d'un mécanisme de gravure différent de celui proposé précédemment dans le chapitre III.

2. Influence du rapport de cycle en plasma synchronisé pulsé

Nous venons de voir que la rugosité du silicium générée dans un plasma synchronisé pulsé d'HBr à faible rapport de cycle (20%) est fortement réduite et présente un aspect différent (rugosités de basses fréquences) par rapport à la rugosité générée en plasma pulsé de chlore dans les mêmes conditions expérimentales. Or nous avons observé dans le chapitre précédent le rôle clé du rapport de cycle dans le développement de la rugosité de surface en plasma de chlore. Il est donc nécessaire de comprendre l'impact du rapport de cycle sur l'état de la surface de silicium après gravure en plasma synchronisé pulsé d'HBr.

Chapitre IV

Pour réaliser cette étude, nous nous sommes placés à une puissance d'auto-polarisation de 70 W afin d'avoir une énergie ionique en plasma CW HBr similaire (~ 330 eV) à celle utilisée en plasma continu de chlore (l'énergie d'auto-polarisation était alors de 100 W). Nous avons utilisé la mesure de l'énergie des ions en plasma CW car l'énergie réelle des ions du temps ON en plasma synchronisé pulsé est très difficile à mesurer.

La Figure IV.0.2 représente l'évolution de la rugosité RMS du silicium et de la vitesse de gravure en fonction du rapport de cycle en plasma synchronisé pulsé d'HBr. Les valeurs de rugosité sont données pour 50 nm de silicium gravé avec le procédé pulsé uniquement. Afin de s'affranchir de la différence très importante de vitesse de gravure entre la couche d'oxyde natif et le silicium en plasma pulsé, un plasma HBr continu de 6 secondes est utilisé pour graver la couche d'oxyde natif. La Figure IV.0.2 montre que la vitesse gravure augmente linéairement avec le rapport de cycle jusqu'à 75% puis sature à environ $107 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette saturation semble indiquer un changement du régime de gravure passant d'une gravure limitée par les ions à une gravure limitée par les neutres. En effet, lorsque le rapport de cycle diminue, la quantité d'ions énergétiques qui bombardent la surface diminue également limitant ainsi la gravure. Pour un rapport de cycle supérieur à 75 %, le flux d'ions énergétiques devient suffisant pour assurer une pulvérisation efficace des produits de gravure formés, c'est alors la quantité de radicaux à la surface qui est le facteur limitant. Il est important de noter que ce changement de régime n'a pas été observé en plasma de chlore pour les conditions expérimentales utilisées.

On observe également sur la Figure IV.0.2 que pour un rapport de cycle compris entre 40 % et 100 % la rugosité RMS est relativement constante (variation de l'ordre de la dizaine de picomètre qui correspond à l'incertitude des mesures AFM) puis augmente rapidement à faible rapport de cycle pour atteindre une valeur de 1 nm à 10% ($R_{\text{max}} = 8,79 \text{ nm}$). Ce résultat montre donc que la génération de rugosité en plasma synchronisé pulsé d'HBr est également fortement contrôlée par le rapport de cycle et par conséquent par la physico-chimie du plasma. La valeur seuil du rapport de cycle d'apparition des rugosités est cependant plus basse que pour les plasmas pulsés de chlore dans lesquels une très forte rugosité de surface est déjà visible pour un rapport de cycle de 50%.

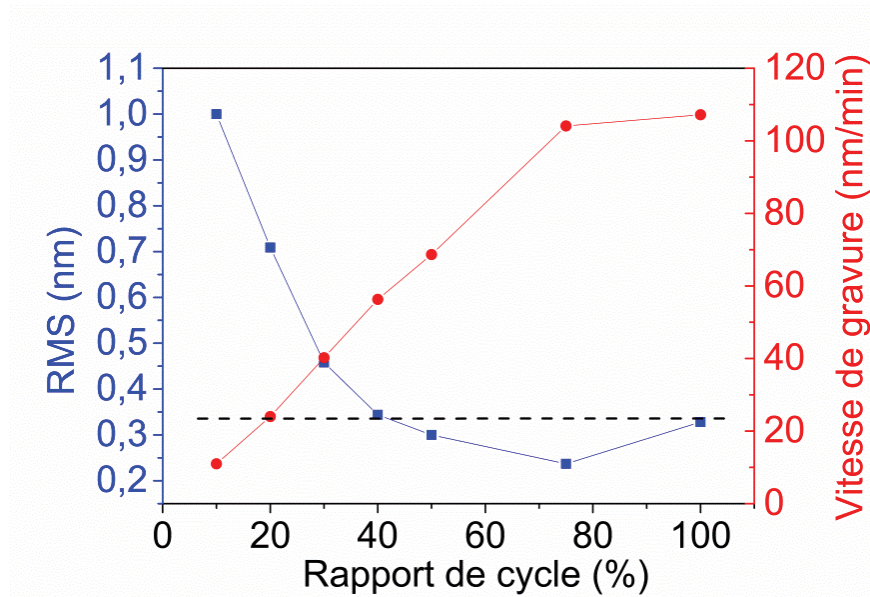


Figure IV.0.2 : Evolution de la rugosité RMS de surface et de la vitesse de gravure du silicium en fonction du rapport de cycle en plasma synchronisé pulsé d'HBr avec une puissance d'auto-polarisation de 70 W. Les valeurs de rugosité sont indiquées pour 50 nm de silicium gravé.

Cette valeur seuil du rapport de cycle correspond alors à la durée minimale du temps OFF (0,6 ms) nécessaire pour saturer complètement la surface en brome atomique et ainsi favoriser l'augmentation du rapport Γ_{Br}/Γ_+ et du taux de gravure (nombre d'atomes de silicium retiré par ion énergétique impactant la surface). Cependant, le brome possède un encombrement stérique plus important que le chlore, les atomes de brome devraient alors saturer la surface plus rapidement que les atomes de chlore pour un même flux de radicaux réactifs. Cette augmentation du temps de saturation indique donc que la densité de neutres est beaucoup plus faible dans les plasmas pulsés de brome pour des conditions expérimentales identiques. Nous ne sommes pas parvenus à mesurer la densité de brome dans le plasma dans nos conditions de gravure par spectrométrie de masse pour des raisons techniques (les réactions entre l'hydrogène et des atomes de chlore ou d'oxygène polluaient la tête du spectromètre de masse). Néanmoins, des mesures antérieures réalisées par Moritz Haass [Haass2012] dans le même réacteur indiquent une densité de radicaux de l'ordre de $3 \cdot 10^{12}$ atomes. cm^{-3} à une pression de 10 mTorr, un débit de 200 sccm HBr, une puissance source de 800 W et une fréquence de modulation de 1 kHz. La densité de radicaux réactif est donc divisée par 100 en plasma d'HBr par rapport au plasma de chlore (densité mesurée de l'ordre de 10^{14} cm^{-3}). L'auteur montre également que la densité de brome atomique reste relativement constante pour un rapport de cycle compris entre 20% et 100% puis chute lorsque le rapport de cycle est inférieur à 20%. Pour comparaison, nous avons observé dans le cas du chlore une augmentation linéaire de la densité de chlore atomique avec l'augmentation du rapport de cycle.

Il est important de noter que la présence d'hydrogène dans le plasma doit être prise en compte bien qu'il soit très compliqué d'évaluer son impact sur la saturation de la surface.

Chapitre IV

Pour résumer, l'augmentation de la rugosité RMS de surface pour des valeurs de rapport de cycle inférieures à 40 % indique que le temps nécessaire pour saturer complètement la surface pendant la période OFF est plus important qu'en plasma de chlore (rugosité visible pour un rapport de cycle de 50 %). Notre hypothèse est que ce phénomène est lié à une très faible densité de brome atomique dans la phase plasma en comparaison avec la densité de chlore mesurée dans les plasmas de chlore qui est cependant partiellement compensée par un encombrement stérique du brome plus important. Le rapport de cycle a donc un rôle clé dans le phénomène de génération de la rugosité de surface.

3. Impact de la puissance d'auto-polarisation sur la rugosité de surface

La gravure du silicium en plasma d'HBr est quasi exclusivement pilotée par les ions [Flamm1981]. En effet, en l'absence de bombardement ionique la vitesse de gravure est nulle puisque la réactivité chimique du brome avec le silicium est trop faible pour générer une gravure spontanée. Il est donc nécessaire de s'intéresser à l'évolution de la rugosité de surface en fonction de l'énergie des ions. Pour étudier l'impact de la puissance d'auto-polarisation sur la rugosité de surface du silicium, le rapport de cycle a été fixé à 20% et les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées dans toute l'étude (100 sccm HBr, 10mTorr, 600 Ws, 1kHz, conditionnement des parois SiO₂). Afin de s'affranchir de la couche d'oxyde natif qui modifierait la vitesse de gravure et risquerait de créer un micro-masque, un plasma CW d'HBr (100 sccm HBr, 20mTorr, 600 Ws, 100 Wb, 6s) est appliqué avant chaque plasma synchronisé pulsé.

3.1. Le plasma synchronisé pulsé

La Figure IV.0.3 montre l'évolution de la rugosité RMS et de la vitesse de gravure mesurée en fonction de la puissance d'auto-polarisation appliquée au substrat durant le temps ON du plasma synchronisé pulsé pour une épaisseur gravée d'environ 50 nm. On observe une augmentation quasi-linéaire de la vitesse de gravure mesurée avec la puissance d'auto-polarisation jusqu'à 200 Wb puis un début de saturation de la vitesse de gravure à très forte énergie ionique. Ce phénomène de saturation traduit un mécanisme de gravure limité par le flux de radicaux réactif : il n'y a plus assez de brome atomique dans la phase gazeuse du plasma pour permettre d'augmenter la synergie ions/neutre [Coburn1979].

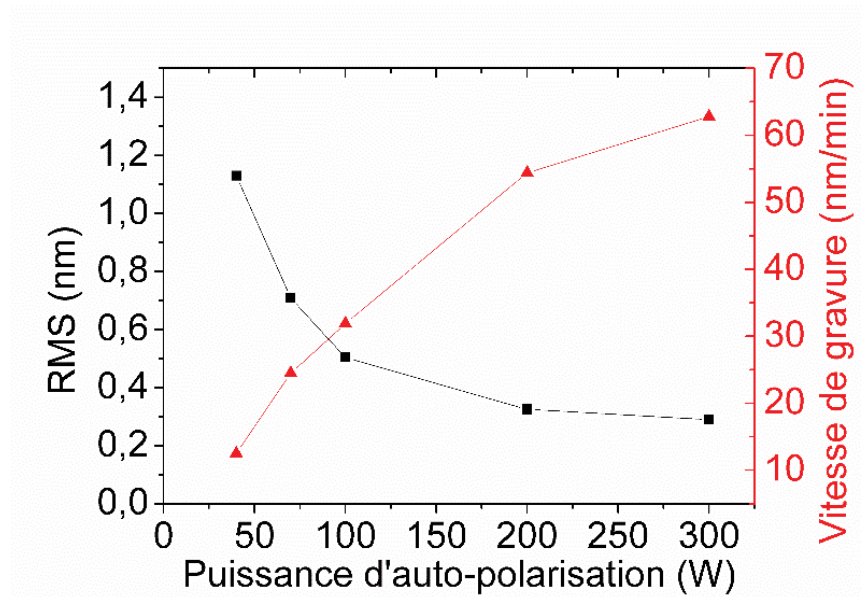


Figure IV.0.3: Evolution de la rugosité RMS et de la vitesse de gravure en fonction de la puissance d'auto-polarisation appliquée dans un plasma synchronisé pulsé d'HBr avec un rapport de cycle de 20% et une fréquence de modulation de 1 kHz (100 sccm HBr, 20mTorr, 600 Ws). Les valeurs de rugosité correspondent à l'état de la surface pour environ 50 nm de silicium gravé.

On remarque également sur la Figure IV.0.3 une décroissance rapide de la rugosité RMS de surface entre 40 Wb et 100 Wb puis un ralentissement très marqué entre 100 Wb et 200 Wb pour atteindre une saturation de la rugosité RMS à 0,3 nm (valeur obtenue après gravure du silicium avec un plasma continu d'HBr). Pour référence, la rugosité RMS des échantillons de SOI (Silicon on Insulator) est de 0,1 nm.

Cette diminution de la rugosité de surface lorsque la puissance d'auto-polarisation augmente est un résultat inattendu. En effet, nous avons montré dans le chapitre III une très forte corrélation entre un taux de gravure élevé (>10) et une rugosité importante de la surface de silicium. De plus, le taux de gravure est proportionnel à la vitesse gravure pour un flux d'ions énergétique constant (on suppose ici que le flux d'ions est indépendant de la puissance de polarisation). Or dans le cas d'un plasma synchronisé pulsé d'HBr où le flux d'ions énergétique est de l'ordre de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et est indépendant de la puissance de polarisation, **la rugosité de surface est plus élevée à faible taux de gravure** (13 atomes de silicium éjectés de la surface par ion incident à 40 W contre 65 atomes à 300 W). Il est important de préciser que le taux de gravure du temps ON calculé est fortement sous-estimé puisque l'énergie des ions augmente considérablement durant le temps ON (nous l'estimons à environ 1 keV pour une puissance de polarisation de 100 Wb) et qu'il est impossible de mesurer la vitesse de gravure réelle du temps ON.

Ce résultat surprenant peut cependant être expliqué par l'augmentation de la consommation des atomes de brome durant le temps ON du plasma lorsque la puissance de

polarisation augmente. Nous précisons que la surface n'est pas gravée durant le temps OFF d'un plasma synchronisé pulsé. *Lino et al.* [Lino2013] ont observé une diminution de la quantité de brome atomique dans un plasma CW d'HBr et Argon lorsque la tension de polarisation augmente. En effet, si la production de radicaux réactif dans la phase plasma est maintenue constante par les réactions de dissociation mais que la consommation des radicaux réactifs par le substrat augmente (augmentation de la vitesse de gravure), la densité de radicaux réactif disponible va donc diminuer.

Cette baisse de la densité de radicaux réactifs engendre alors une chute du rapport entre le flux de brome atomique et le flux d'ions énergétiques Γ_{Br}/Γ_+ . Or, nous avons observé dans le chapitre précédent que la rugosité de surface diminue lorsque le rapport des flux décroît.

Pour résumer, la réduction de la rugosité de surface avec l'augmentation de la puissance de polarisation est liée à la diminution du rapport Γ_{Br}/Γ_+ .

Il est cependant important de noter que le rapport Γ_n/Γ_+ est beaucoup plus faible en plasma synchronisé pulsé d'HBr (~350 pour un rapport de cycle de 20% à 100 Wb) que de chlore (~8000 pour un rapport de cycle de 20% à 100 W) puisque le flux de radicaux est beaucoup plus faible en plasma de brome alors que la valeur du flux d'ions est similaire. La densité de radicaux réactifs dans le plasma de brome n'ayant pas pu être mesurée, nous avons estimé le rapport Γ_{Br}/Γ_+ à partir des données de la thèse de *Moritz Haass* [Haass2012]. La densité de brome atomique a été mesurée dans des conditions expérimentales proches (200 sccm HBr, 10 mTorr, 750 Ws, fréquence de modulation de 1 kHz et rapport de cycle de 20%) de celles utilisées dans le cadre de ce travail. La forte diminution du rapport des flux entre les plasmas pulsés d'HBr et de chlore pourrait être un élément d'explication de la réduction de la rugosité de surface observée en plasma de brome par rapport à la rugosité obtenue après gravure en plasma pulsé de chlore pour les mêmes conditions expérimentales. En effet, pour un même flux d'ions énergétiques si la surface est beaucoup moins réactive, le nombre d'atomes de silicium pulvérisé par chaque impact ionique sera réduit diminuant ainsi la formation de la rugosité de surface, conformément aux mécanismes discutés lors du chapitre précédent.

Un second élément permet également d'expliquer la diminution de la rugosité de surface à forte énergie ionique alors que le flux d'ions reste très faible (environ un impact ionique toutes les 3 secondes par site atomique): c'est le changement de la nature des ions impactant la surface. En effet, *Nakazaki et al.* [Nakazaki2014] ont observé en plasma de chlore une diminution de la rugosité RMS pour une énergie ionique supérieure à 300 eV. Les auteurs expliquent cette diminution par une modification de la nature des ions passant d'un type réactif (Cl_2^+) pour une énergie ionique inférieure à 300 eV à un type polymérisant ($SiCl_3^+$) au-delà de 300 eV qui permettrait de protéger la surface.

La Figure IV.0.4 qui représente la composition relative du flux d'ions dans un plasma HBr/O₂ pour différents rapport de cycle [Haass2012] montre que cette hypothèse est parfaitement valide pour nos conditions expérimentales. Pour un rapport de cycle de 20%, on observe que près de la moitié des ions du plasma seraient des ions de type réactif (Br₂, BrH₂, BrH, Br) alors qu'ils ne représentent que 20% du flux d'ions total dans le cas continu. On peut supposer que dans un plasma HBr pur, la composition relative du flux d'ions soit similaire. La forte diminution des ions de type SiBr_x est reliée à la faible vitesse de gravure mesurée pour un rapport de cycle de 20% car dans ses conditions peu de produits de gravure se retrouvent dans la phase plasma.

Ainsi, l'augmentation de l'énergie des ions et de la vitesse de gravure permettrait de réduire simultanément la proportion d'ions réactifs et la densité de brome atomique dans le plasma. Par conséquent le rapport Γ_{Br}/Γ_+ et donc la réactivité de la surface sont réduits. **La capacité des ions énergétiques à pulvériser les atomes de la surface et à créer de la rugosité est alors fortement limitée.**

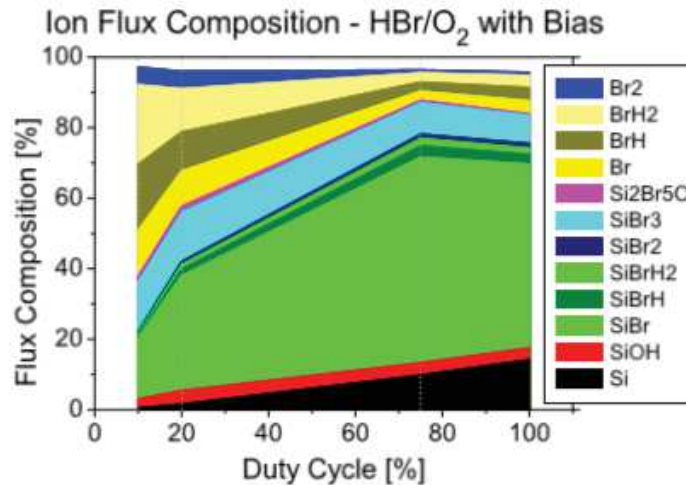


Figure IV.0.4: Composition relative du flux d'ions dans un plasma HBr/O₂ (200 sccm/ 5 sccm, 20 mTorr, 750 Ws, 200 Wb) [Haass2012].

Propagation de la rugosité

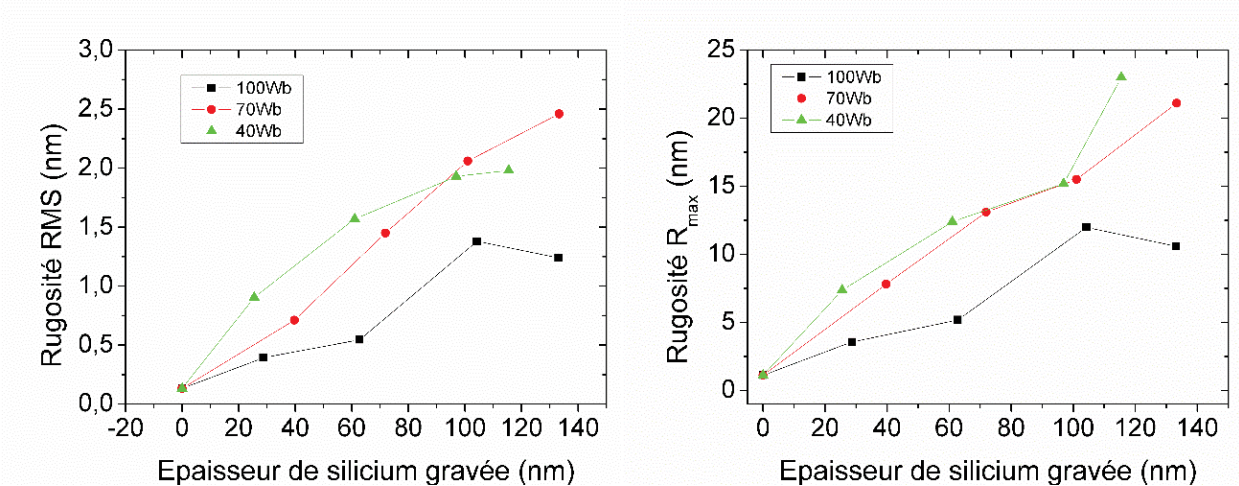


Figure IV.0.5 : Evolution de la rugosité RMS (à gauche) et R_{max} (à droite) de la surface de silicium en fonction de l'épaisseur gravée et pour trois puissances de polarisation différentes dans un plasma synchronisé pulsé d'HBr. Les conditions expérimentales sont : 100 sccm HBr, 20 mTorr, 600 Ws, X Wb, fréquence de modulation de 1 kHz, 20% de rapport de cycle, conditionnement des parois avec une couche SiO₂.

Chapitre IV

La Figure IV.0.5 montre l'évolution de la rugosité RMS et R_{\max} de la surface de silicium en fonction de l'épaisseur gravée et pour différentes puissances de polarisation dans un plasma synchronisé pulsé d'HBr pour un rapport de cycle de 20%. On observe une augmentation quasi linéaire des rugosités R_{\max} et RMS de surface pour les trois puissances de polarisation étudiées. Il est important de noter que pour des puissances de polarisation plus importantes (>100 W), la surface reste lisse quelle que soit la profondeur gravée puisqu'aucune rugosité est initiée dans les premières secondes de plasma (cf. Figure IV.0.3).

On peut également remarquer que la propagation de la rugosité R_{\max} est plus lente dans les plasmas synchronisés pulsés d'HBr que dans les plasmas pulsés de chlore pour les mêmes conditions de gravure. En effet, le coefficient directeur de la droite pour une puissance de polarisation de 100 W est de 0,1 dans un plasma HBr et de 0,5 dans un plasma de chlore (cf chapitre III). La propagation plus lente de la rugosité de surface observée en plasma synchronisé pulsé de brome peut s'expliquer par la dépendance du taux de gravure avec l'angle d'incidence des ions. En effet, *Vitale et al.* [Vitale2001] ont montré que le taux de gravure diminue linéairement avec l'augmentation de l'angle d'incidence des ions sans atteindre une valeur nulle à 80° contrairement au cas du chlore. Ainsi, les ions qui impactent la surface avec un angle d'incidence important conservent un taux de gravure non négligeable permettant de lisser les rugosités. De plus, dans le cas d'une rugosité basse fréquence et de faible amplitude, la probabilité que les ions impactent le sommet et les flancs des rugosités est importante alors que la déviation des ions par les flancs (« ion channeling » en anglais) vers le fond des structures est peu probable. L'ensemble de ces phénomènes permet de ralentir considérablement la propagation de la rugosité de la surface.

Pour conclure, le mécanisme donnant lieu à la création de la rugosité est similaire à celui rencontré en plasma pulsé de chlore (cf chapitre III) : **la génération de rugosité est liée à la présence d'un très faible flux d'ions énergétique et stochastique qui impactent une surface saturée en radicaux réactifs**. La propagation de la rugosité n'est alors possible que lorsque celle-ci est initiée mais elle est ralentie par une pulvérisation non négligeable des flancs des structures (taux de gravure non nul même à un angle d'incidence de 80°).

3.2. Le cas bias pulsé

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre qu'un plasma bias pulsé d'HBr génère une légère rugosité de surface (identique à celle obtenue en plasma continu) même à faible rapport de cycle. Cependant, ce résultat a été obtenu pour une puissance de polarisation de 100 Wb et nous venons de voir dans le paragraphe précédent que la puissance de polarisation a un impact sur la rugosité de surface en particulier à faible puissance. La Figure IV.0.6 présente l'évolution de la rugosité RMS de surface et de la vitesse de gravure en fonction de la puissance de polarisation du substrat dans un plasma d'HBr dont l'énergie des ions est modulée avec un rapport de cycle de 20%. Les valeurs de rugosité sont données pour une profondeur gravée d'environ 65 nm (± 3 nm).

La Figure IV.0.6 montre une forte augmentation de la vitesse de gravure en fonction de la puissance de polarisation jusqu'à 100 Wb puis un ralentissement entre 100 et 200 Wb et enfin une stagnation de la vitesse de gravure à forte puissance de polarisation. Tout comme dans le cas synchronisé pulsé, le ralentissement puis la stagnation de la vitesse de gravure à

forte énergie ionique est lié à la quantité de radicaux disponibles pour la gravure. Plus la vitesse de gravure est importante plus le besoin en radicaux réactifs sur la surface est important. Cependant, la densité de radicaux est constante dans le plasma et lorsque leur consommation par la gravure devient plus rapide que leur production par dissociation la gravure devient limitée par les neutres.

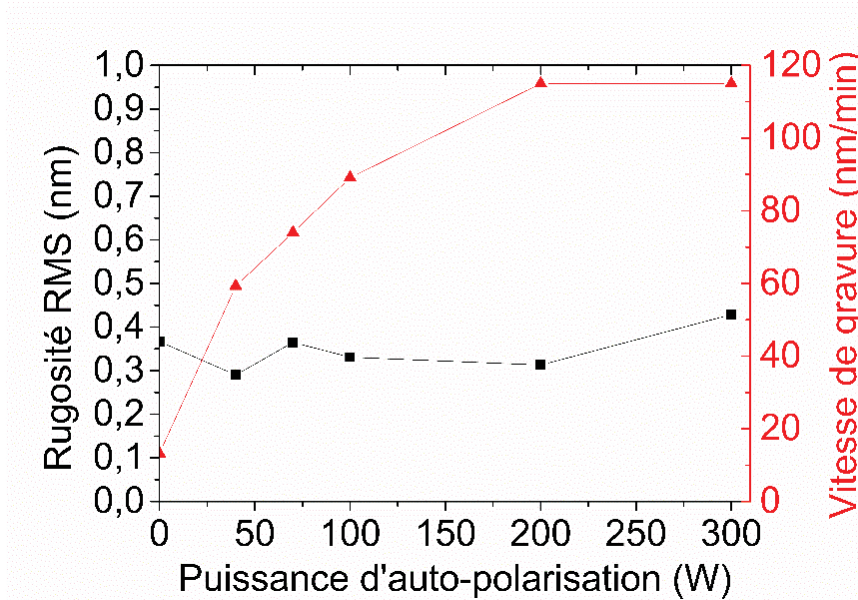


Figure IV.0.6 : Evolution de la vitesse de gravure et de la rugosité RMS en fonction de la puissance de polarisation dans un plasma bias pulsé d'HBr avec un rapport de cycle de 20%. Les valeurs de RMS sont données pour environ 65 nm de silicium gravé.

On remarque également que dans le cas d'un plasma HBr, il n'est plus possible de considérer uniquement la gravure durant le temps ON car la vitesse de gravure du temps OFF n'est plus négligeable devant celle du temps ON. Afin d'estimer la vitesse de gravure dans le temps OFF, nous avons en première approximation mesuré la vitesse de gravure en plasma ICP CW sans puissance de polarisation. La valeur obtenue est alors de 13 nm.min⁻¹. Néanmoins, la réactivité de la surface est différente dans le temps OFF d'un plasma bias pulsé (cf chapitre III), la valeur de la vitesse de gravure est donc sous-estimée. La vitesse de gravure en plasma HBr sans puissance de polarisation est environ 3 fois plus importante que dans un plasma de chlore dans les mêmes conditions. Ce résultat est surprenant car la réactivité chimique du silicium avec le chlore est plus importante qu'avec le brome (vitesse de gravure plus faible pour une même énergie ionique en plasma HBr). Cependant, l'énergie d'activation (énergie qui doit être apportée au système pour que la réaction ait lieu) dans le cas de l'HBr est plus faible que dans le cas du chlore (11,6 eV contre 13 eV respectivement) et en l'absence de puissance de polarisation, les ions du plasma ont une énergie d'environ 15 eV. La synergie ions/ neutres dans un plasma d'HBr peut alors se produire plus facilement à faible énergie ionique que dans un plasma de chlore. Par ailleurs, il est probable que l'hydrogène joue un rôle et contribue à fragiliser la surface de silicium et donc à la rendre encore plus réactive par rapport au brome.

Chapitre IV

La Figure IV.0.6 montre que la rugosité RMS reste constante autour de 0,35 nm quelle que soit la puissance de polarisation du substrat pour une profondeur de gravure constante. Ce résultat indique que l'énergie des ions n'a pas d'impact sur la rugosité de surface du silicium en plasma bias pulsé. Il est possible d'expliquer l'absence de rugosité de surface en plasma bias pulsé par la présence d'une vitesse de gravure non négligeable durant la période OFF du cycle. En effet, dans le mécanisme de génération de rugosité que nous avons proposé dans le chapitre III, la saturation de la surface en radicaux réactifs durant le temps OFF est un paramètre très important puisqu'elle va permettre une augmentation du taux de gravure dans le temps ON suivant. Toutefois, cette saturation est possible uniquement si le nombre de radicaux arrivant à la surface est plus important que le nombre de radicaux consommés par la gravure. **Ainsi, la gravure durant le temps OFF empêche la saturation de la surface et de cette façon, même si le flux d'ions énergétiques est très faible durant le temps ON, le taux de gravure reste faible et ne peut conduire à la génération de rugosité.**

C. Cas des plasmas HBr/O₂

Les plasmas d'HBr pur ne sont pas ou très peu utilisés dans l'industrie microélectronique à cause de leur très faible vitesse de gravure et de la présence de défauts de gravure (bowing) [Zhu2014]. L'introduction d'un gaz polymérisant en faible quantité tel que l'oxygène permet de pallier ses problèmes. En effet, l'ajout d'oxygène permet de former sur les flancs des motifs une couche polymérisante de type SiOBr_x qui va venir protéger les flancs de la gravure latérale ; ce phénomène est particulièrement présent lorsque le plasma fonctionne en mode synchronisé pulsé à faible rapport de cycle [Haass2012]. Les plasmas synchronisés pulsés d'HBr/O₂ sont donc particulièrement utilisés dans l'étape de transfert du masque dans le silicium. Cependant, aucune étude ne fait l'état de rugosité lors de la gravure du silicium. Toutefois, la puissance de polarisation utilisé dans ce procédé est très importante (200 Wb) pour obtenir une vitesse de gravure relativement élevée et d'après les résultats en plasma HBr pur, la rugosité de surface est très faible à forte puissance de polarisation même en plasma synchronisé pulsé.

L'impact de la puissance de polarisation dans les plasmas synchronisés pulsés d'HBr/O₂ a donc également été étudié pour des conditions expérimentales proches de celles utilisées précédemment. Afin de s'affranchir de la présence de la couche d'oxyde natif et donc d'un possible phénomène de micro-masquage, un plasma continu d'HBr de 40 s est appliqué. Il est important de noter que la rugosité de la surface de silicium après cette étape est très faible (~0,3 nm de RMS). La Figure IV.0.7 présente l'évolution de la rugosité R_{max} et RMS de la surface après la gravure de 50 nm (± 3 nm) de silicium avec un plasma synchronisé pulsé d'HBr/O₂ à faible rapport de cycle (20%). La Figure IV.0.7 montre que pour une puissance de polarisation comprise entre 300 Wb et 70 Wb, la rugosité RMS/R_{max} de surface augmente linéairement lorsque la puissance de polarisation diminue passant de 0,21 nm/ 2,3 nm à 300 Wb à 0,7 nm/ 7 nm à 70 Wb. Lorsque la puissance de polarisation est inférieure à 70 Wb la rugosité de surface explose atteignant une RMS de 1,96 nm et une valeur de R_{max} de 19,4 nm pour 50 nm gravé seulement et une puissance de polarisation de 40 Wb.

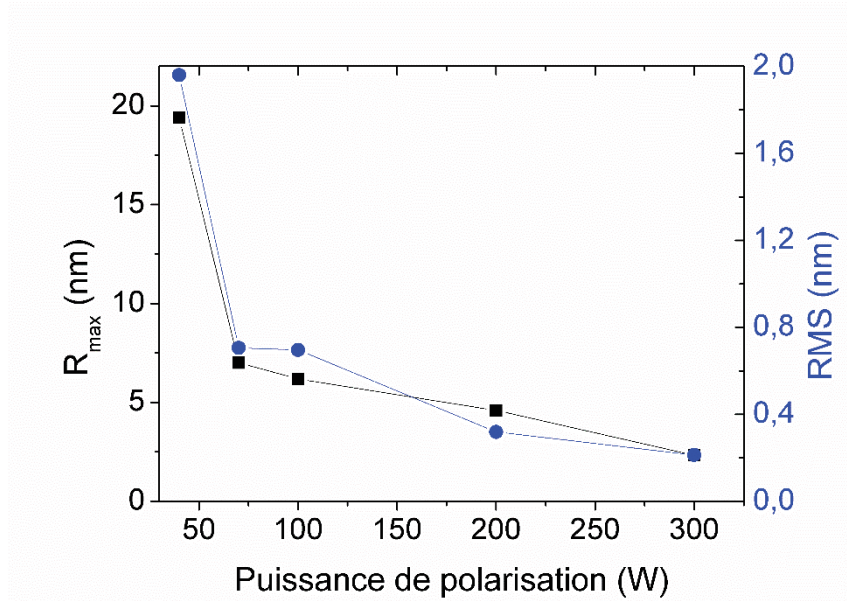


Figure IV.0.7: Evolution de la rugosité R_{\max} et RMS de la surface de silicium en fonction de la puissance de la polarisation dans un plasma synchronisé pulsé d'HBr/O₂ avec un rapport de cycle de 20%. Les conditions expérimentales sont : 200 sccm HBr, 5 sccm O₂, 20 mTorr, 600 Ws, 1 kHz de fréquence de modulation. Les valeurs de rugosité sont données pour environ 50 nm de silicium gravé.

Cette forte augmentation de la rugosité de surface à faible puissance de polarisation (< 70 Wb) est liée à la faible vitesse de gravure (de l'ordre de 16 nm.min⁻¹ à 40 Wb). En effet, tout comme dans le cas d'un plasma synchronisé pulsé d'HBr pur, la consommation des radicaux par la gravure est trop faible permettant ainsi la saturation de la surface durant le temps OFF et une augmentation du taux de gravure pour les ions énergétiques du temps ON suivant. Le flux d'ions énergétiques étant très faible en plasma HBr/O₂ synchronisé pulsé (un impact toute les 3 secondes par site atomique) et indépendant de la puissance de polarisation, la génération de la rugosité est visible uniquement lorsque la surface est saturée par les radicaux réactifs et donc lorsque les rendements de gravure sont très élevés.

Le bombardement ionique stochastique couplé à une forte réactivité chimique permet de créer des conditions de gravure rencontrées dans les plasmas pulsés. Il est donc nécessaire de bien choisir les paramètres plasmas des procédés industriels afin de ne pas générer de rugosité de surface.

D. Conclusion

Pour résumer, seules les conditions générées par les plasmas synchronisés pulsés d'HBr et HBr/O₂ à faible puissance de polarisation et faible rapport de cycle permettent d'observer une rugosité de surface significative. Tout comme en plasma pulsé de chlore, **la rugosité de surface est causée par des impacts ioniques très énergétiques** (environ 1 keV à 100 W de

puissance de polarisation) et **stochastiques** (moins d'un impact par site atomique et par seconde) sur une surface particulièrement réactive. Cependant, l'aspect des rugosités en plasma pulsé de brome est différent de celui observé en plasma pulsé de chlore lié à un encombrement stérique plus important du brome. De plus, la propagation de la rugosité (lorsque celle-ci est initiée) bien que régie par le même mécanisme qu'en plasma de chlore est fortement ralentie par la présence d'un taux de gravure non négligeable pour des angles d'incidences ioniques élevés.

A forte puissance de polarisation ($> 100 \text{ Wb}$), la rugosité de surface est fortement réduite provoquée par une plus forte consommation des radicaux réactifs par la gravure de la surface ce qui a pour conséquence d'abaisser la quantité de neutres dans le plasma. Ainsi, la saturation de la surface durant le temps OFF d'une pulsation plasma est inhibée.

Dans le mode bias pulsé, aucune rugosité de surface n'est observée en plasma d'HBr même à faible puissance de polarisation. Ceci est lié à une vitesse de gravure non négligeable durant le temps OFF qui empêche la saturation de la surface en radicaux réactifs pour le temps ON suivant. Bien que les impacts ioniques énergétiques soient également stochastiques dans ce mode de plasma, la pulvérisation physique est trop faible pour générer seule de la rugosité de surface.

Le nombre d'ions impactant la surface apparaît donc comme étant un paramètre très limitant dans les procédés de plasma pulsés dans des chimies de gravure anisotropes. Il sera primordial d'en tenir compte dans le développement des procédés de gravure en plasma pulsé en particulier lorsque le facteur de forme et la densité des motifs seront élevés (comme par exemple avec l'utilisation des copolymères). En effet, la stochasticité du bombardement ionique peut engendrer des différences de gravure non négligeables d'un motif à l'autre.

Bibliographie du chapitre IV

[Brichon2015] P. Brichon, E. Despiau-Pujo, O. Mourey, and O. Joubert, "Key plasma parameters for nanometric precision etching of Si films in chlorine discharges", *J. Appl. Phys* **118**(5), 053303 (2015).

[Brichon2015a] P. Brichon, E. Despiau-Pujo, and O. Joubert, "MD simulations of low energy Cl_x^+ ions interaction with ultrathin silicon layers for advanced etch processes", *J. Vac. Sci. Technol. A* **32**, 021301 (2015).

[Bestwick1990] T. D. Bestwick and G. S. Oehrlein, "Reactive ion etching of silicon using bromine containing plasmas", *J. Vac. Sci. Technol., A* **8**, 1696 (1990).

[Coburn1979] J. W. Coburn, H. F. Winters, "Ion and electron assisted gas-surface chemistry- An important effect in plasma etching." *J. Appl. Phys.* **50**, 5 (1979).

[Flamm1981] D. L. Flamm and V. M. Donnelly, "Anisotropic etching in chlorine-containing plasmas", *Solid. State. Technol* **24** (1981).

[Fukasawa2011] M. Fukasawa, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, M. Minami, F. Uesawa and T. Tatsumi, "Structural and electrical characterization of HBr/O₂ plasma damage to Si substrate", *J. Vac. Sci. Technol., A* **29**, 041301 (2011).

[Haass2012] Moritz Haass, "Pulsed plasmas for etch applications: Développement de procédés de gravure à base de plasmas réactifs pulsés", thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.

[Haass2015] M. Haass, M. Darnon, G. Cunge, O. Joubert and D. Gahan, "Silicon etching in a pulsed HBr/O₂ plasma. I. Ion flux and energy analysis", *J. Vac. Sci. Technol. B* **33**, 032202 (2015).

[Hartman1984] D. C. Hartmann, "Plasma etching using hydrogen bromide addition", US patent 4490209A, Texas Instrument Incorporation, 1984.

[Ito2010] T. Ito, K. Karahashi, S.-Y. Kang and S. Hamaguchi, "Si recess of Polycrystalline Silicon Gate etching: damage enhanced by ion assisted oxygen diffusion", *J. Phys. Conf. Ser.* **232**, 012021 (2010).

[Jin2002] W. Jin, S. A. Vitale and H. H. Sawin, "Plasma-surface kinetics and simulation of feature profile evolution in Cl₂ + HBr etching of polysilicon", *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 2106 (2002).

Chapitre IV

[Lino2013] D. Lino, Y. Nojiri, K. Suzuki, T. Oike, Y. Fuji, and H. Toyoda, "Influence of oxygen addition and wafer bias voltage on bromine atom surface reaction in a HBr/Ar Inductively coupled plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 11NC01.

[Martin2008] M. Martin and G. Cunge, "Surface roughness generated by plasma etching processes of silicon", *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** (4), 1281 (2008).

[Miwa2002] K. Miwa and T. Mukai, "Influences of reaction products on etch rates and linewidths in a poly-Si/oxide etching process using HBr/O₂ based inductively coupled plasma", *J. Vac. Sci. Technol., B* **20**, 2120 (2002).

[Nakazaki2014] N. Nakazaki, H. Tsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono, "Two modes of surface roughening during plasma etching of silicon: Role of ionized etch products", *J. Appl. Phys.* **116**, 223302 (2014).

[Seel1983] M. Seel, P. S. Bagus, "Ab initio cluster study of the interaction of fluorine and chlorine with the Si (111) surface", *Phys. Rev. B.* **28** (1983) pp. 2023-2038.

[Vitale2001] S. A. Vitale, H. Chae and H. H. Sawin, "Silicon etching yields in F₂, Cl₂, Br₂ and HBr high density plasmas", *J. Vac. Sci. Technol., A* **19**, 2197 (2001).

[Vyvoda1998] M.A. Vyvoda, H. Lee, M. V. Malyshev, F. P. Klemens, M. Cerullo, V. M. Donnelly, D.B. Graves, A. Kornblit and J. T. C. Lee, "Effects of plasma conditions on the shapes of features etched in Cl-2 and HBr plasmas. I. Bulk crystalline silicon etching", *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 3247 (1998).

[Zhu2014] W. Zhu, S. Sridhar, L. Liu, E. Hernandez, V. M. Donnelly, and D. J. Economou, "Photo-assisted etching of silicon in chlorine and bromine containing plasma", *J. Appl. Phys.* **115**, 203303 (2014).

Chapitre V: Stochasticité du bombardement ionique dans les nouvelles technologies de gravure : exemple du « simplified multi patterning »

A. La gravure cyclée : modification – retrait.....	121
1. La modification du matériau	121
2. Le retrait par voie sèche.....	123
2.1. Principe et mécanisme	123
2.2. Les différentes chimies possibles	125
B. Le procédé RPS	126
1. Influence de la température du porte-substrat.....	126
2. Influence de la pression et de la puissance source.....	127
3. Influence du rapport $NF_3/(NF_3+NH_3)$	128
4. Influence du temps du procédé	129
C. L'étape de modification du matériau en plasma H_2	131
1. Etat de l'art de la modification de SiN par un plasma H_2	131
2. Impact du temps de plasma H_2 sur la surface de SiN	133
2.1. Analyses XPS	133
2.2. Plasma H_2 ICP.....	133
2.3. Plasma H_2 CCP	134
3. Rugosité de surface induite par l'exposition à un plasma d'hydrogène	137
4. Observations TEM des espaceurs après exposition à un plasma H_2	139
D. Procédé H_2 / RPS sur espaceur nitrure : mise en évidence de la stochasticité du plasma hydrogène.....	141
1. Influence de la température du porte-substrat lors de la phase de retrait RPS sur la rugosité de surface.....	142
1.1. Influence de la température du porte-substrat sur le développement de la rugosité	142
1.2. Evolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur gravée à 95°C et 100°C.....	144

Chapitre V

2. Influence du temps de plasma H ₂	145
2.1. Cas des plasmas CCP	145
2.2. Cas des plasmas ICP et intermédiaires.....	148
3. Mécanisme de création de la rugosité.....	150
3.1. Simulations de dynamique moléculaire.....	150
3.2. Mécanisme de gravure du SiN modifiée en plasma délocalisé.....	154
E. Conclusion.....	155
Bibliographie du chapitre V.....	158
Conclusion générale et perspectives	160

Chapitre V

Nous avons mis en évidence dans les chapitres III et IV, un phénomène nouveau dans les procédés de gravure en plasmas pulsés : l'effet stochastique du bombardement ionique. Les conditions plasma très spécifiques des plasmas pulsés pour lesquelles un très faible flux d'ions très énergétique couplé à une réactivité chimique importante de la surface conduisent à l'apparition d'une forte rugosité de surface après quelques dizaines de nanomètres de silicium gravés seulement. Or, un faible flux ionique pouvant potentiellement induire un effet stochastique est également présent dans les procédés de gravure exploitant un réacteur à couplage capacitif (cf. chapitre II). Ce type de couplage est particulièrement utilisé pour la modification du matériau en plasma d'hydrogène ou d'hélium [Posseme2014, Dubois2016] qui constitue une des deux étapes du procédé de gravure cyclée étudié dans ce chapitre.

Ce chapitre est donc destiné à étudier l'impact de l'effet stochastique du bombardement ionique durant les étapes de modification du matériau dans le procédé de gravure cyclée développé par la société *Applied Materials*. Dans un premier temps, nous allons étudier indépendamment chacune des deux étapes et leurs effets sur la surface puis dans un second temps nous analyserons l'influence de l'effet stochastique des ions dans le procédé de gravure cyclée.

A. La gravure cyclée : modification – retrait

Afin de comprendre cette nouvelle technologie de gravure, nous allons tout d'abord présenter chacune des étapes du procédé. Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur l'étude de ce nouveau procédé pour la gravure des espaceurs en Si_3N_4 avec des motifs de base (mandrel) en poly-silicium appliqué au « simplified quadruple patterning » (cf. chapitre I).

1. La modification du matériau

Cette méthode consiste à soumettre le matériau ici le Si_3N_4 à un plasma d'hydrogène ou d'hélium afin de modifier ses propriétés physico-chimique sur une épaisseur donnée. La technique a été proposée pour la première fois par Nicolas Posseme, Olivier Joubert et Laurent Vallier [Posseme2014, Posseme2016]. Le schéma de principe de cette méthode est représenté sur la Figure V.0.1.

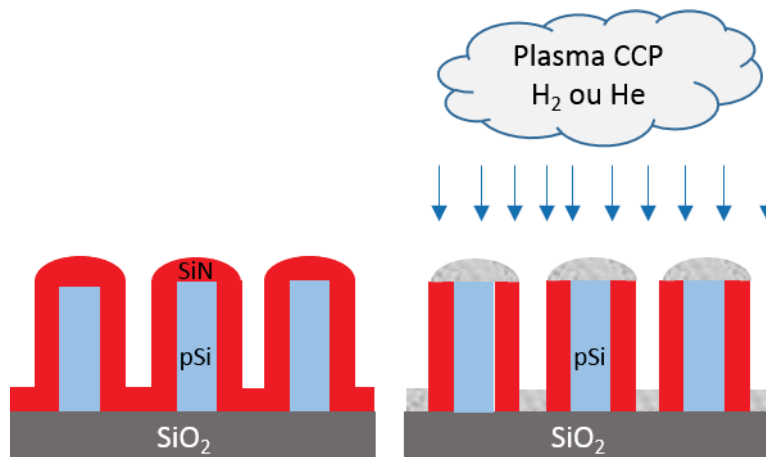


Figure V.0.1 : Schéma de principe de la modification du matériau en plasma hydrogène ou hélium.

En effet, les auteurs du brevet ont montré que le bombardement ionique auquel est soumis le matériau durant le plasma permettait d'induire des défauts dans le volume du matériau et sur une épaisseur qui dépend du flux et de l'énergie des ions des plasmas d'hydrogène et d'hélium. Ces défauts engendrent la création de liaisons pendantes et diminuent l'énergie de liaisons des atomes fragilisant le matériau et le rendant plus facile à graver. Le volume de matériau modifié va alors dépendre de la chimie utilisée et des paramètres du plasma.

Des simulations SRIM (Stop Range Ion in Matter) montrent que pour une même énergie ionique les ions hydrogène pénètrent plus loin dans le matériau que les ions hélium ou argon grâce à leur faible masse. De plus, l'hydrogène réagit également chimiquement avec le Si_3N_4 ce qui permet une modification plus importante du matériau qu'avec un bombardement ionique seul comme c'est le cas avec l'hélium. Des expériences menées au laboratoire ont mis en évidence une vitesse de gravure par voie chimique humide plus rapide lorsque le Si_3N_4 est modifié par un plasma d'hydrogène que par un plasma d'hélium [Dubois2016]. Dans le cadre de ce travail, nous avons donc étudié uniquement la modification par plasma d'hydrogène.

Les différentes études réalisées sur la modification du Si_3N_4 par plasma H_2 ou He montrent que l'épaisseur de matériau modifié augmente avec l'énergie des ions. Le volume de matériau modifié dépend également de la dose d'ions reçue et donc de la puissance source (dans le cas d'un fonctionnement en mode ICP) et de la durée de l'exposition au plasma. En fonction de ces paramètres, l'épaisseur de la couche modifiée augmente jusqu'à une valeur maximale et sature [Dubois2016, Posseme2014].

Cette technique permet donc de modifier une épaisseur donnée de matériau sélectivement par rapport au même matériau en contrôlant les paramètres plasmas tel que l'énergie des ions et la densité d'ions dans le plasma. La modification permet de réaliser la gravure de l'épaisseur modifiée de façon très précise permettant ainsi de réduire l'endommagement dans la couche sous-jacente [Pollet2016].

2. Le retrait par voie sèche

Lorsque le matériau a été modifié, il doit ensuite être retiré sélectivement par rapport à la couche sous-jacente du même matériau qui n'a pas été exposée au plasma d'hydrogène ou d'hélium. La méthode habituellement utilisée est le retrait par voie chimique humide c'est-à-dire que le matériau est plongé dans un bain d'acide fluorhydrique. Cette méthode très efficace présente cependant plusieurs inconvénients:

- Dans la course à la miniaturisation, la gravure par voie chimique a été délaissée au profit de la gravure sèche à cause de la présence d'une très forte isotropie de gravure. Bien que la vitesse de gravure du Si_3N_4 non modifié par un plasma H_2 soit faible ($1,8 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ en HF 1% [Dubois2016]), les dimensions des motifs sont tellement réduites qu'une gravure de 1 nm des flancs provoquerait une perte de contrôle dimensionnel selon les exigences de l'ITRS. Bien qu'une gravure chimique par voie sèche soit également isotrope, la sélectivité entre le matériau modifié et non modifié peut être particulièrement élevée en fonction de la température du porte-substrat (ce point est discuté plus en détail dans la suite de ce chapitre) et ainsi éviter la présence d'une gravure latérale.
- L'utilisation de l'acide fluorhydrique est particulièrement dangereuse malgré l'apparition de machines automatisées.
- Il est nécessaire de remettre à l'air systématiquement les échantillons après plasma H_2 afin de réaliser le retrait HF. Dans ce cas, la réalisation de cycles de modification-retrait est très difficile à mettre en œuvre et trop longue à réaliser d'un point de vue industriel.

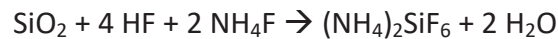
2.1. Principe et mécanisme

Une autre alternative à la gravure par voie humide est le retrait par voie sèche. Cette méthode consiste à utiliser un plasma délocalisé c'est-à-dire qui n'est pas en contact direct avec le substrat afin d'éviter le bombardement ionique et l'effet des ultraviolets (UV) du plasma. Le plasma est séparé du substrat par une « douche de distribution » qui permet d'arrêter les ions tout en laissant passer uniquement les espèces réactives (cf. chapitre II). Les neutres vont alors diffuser jusqu'au substrat en subissant un grand nombre de recombinaisons. Lorsque le substrat est maintenu à basse température ($\sim 30^\circ\text{C}$), les neutres réagissent avec la surface pour former une couche de sels. La gravure sera effective lorsque cette couche de sels sera sublimée aux delà de 100°C formant ainsi les produits de gravure volatiles.

La gravure chimique par voie sèche a été développée pour la première fois par *Horriike et Shibagaki* [Horiike1976] en utilisant un plasma CF_4/O_2 pour la gravure du silicium poly cristallin. L'objectif était d'empêcher la dégradation des propriétés électriques des circuits intégrés à cause du bombardement ionique. Depuis cette technique a été particulièrement utilisée pour graver sélectivement le SiO_2 par rapport au silicium sans endommager la surface pour des applications de dépôt par CVD (Chemical Vapor Deposition). Cette technique est également appliquée pour augmenter la sélectivité entre le SiO_2 et le Si_3N_4 avec des chimies NF_3/NH_3 et $\text{SF}_6/\text{H}_2\text{O}$ [Nishino1993, Oh2014, Ogawa2002]. La littérature fait état d'un grand nombre de chimies possible dont nous discuterons dans le paragraphe suivant. Dans le cadre de ce travail, seule la chimie NF_3/NH_3 a été utilisée.

Chapitre V

L'ensemble de la littérature disponible sur les plasmas délocalisés NF_3/NH_3 traitent uniquement des mécanismes de gravure du SiO_2 [Nishino1993, Oh2014, Ogawa2002]. Les auteurs font état de la création d'une couche de sels de type $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ lorsque le substrat est maintenu à une température inférieure à 70°C . Cette couche est ensuite sublimée par chauffage : la gravure est donc réellement effective lorsque les sels sont retirés. La réaction chimique à l'origine de la création des sels est la suivante :



Cette couche de sels se présente sous la forme d'une couche dense de cristaux très rugueuse en AFM et est volatile sous faisceaux électroniques (difficile à observer au SEM). Le signal XPS de cette couche est très caractéristique. On observe en particulier le pic d'azote N1s à 402,7 eV et le pic de Si2p à 104 eV (contre 103,3 eV pour le pic SiO_2) [Tavernier2014]. Cette couche est formée à partir d'une condensation des produits de gravure et les espèces réactives doivent donc diffuser à travers cette couche une fois que la formation de sels est initiée. Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche augmente, la gravure devient auto-limitée car les espèces ne parviennent plus à diffuser au travers de celle-ci. Lors de la sublimation de cette couche par chauffage, les produits de gravure détectés sont SiF_4 , NH_3 et HF [Oh2014].

Dans le cadre de notre étude sur le Si_3N_4 , nous avons analysé la surface du nitrure LPCVD après exposition à un plasma NF_3/NH_3 pour une température de porte-substrat fixée à 80°C . La Figure V.0.2 montre la couche de sels formée visible au SEM (à gauche) et à l'AFM (à droite). Cette couche d'environ 40 nm semble donc avoir un aspect différent de celle qui a été observée par Aurélien Tavernier [Tavernier2014] sur un substrat SiO_2 . Cependant les analyses XPS mettent en évidence un pic d'azote N1s autour de 403 eV et de silicium Si2p vers 104,5 eV, soit des valeurs proches de celles obtenues sur SiO_2 .

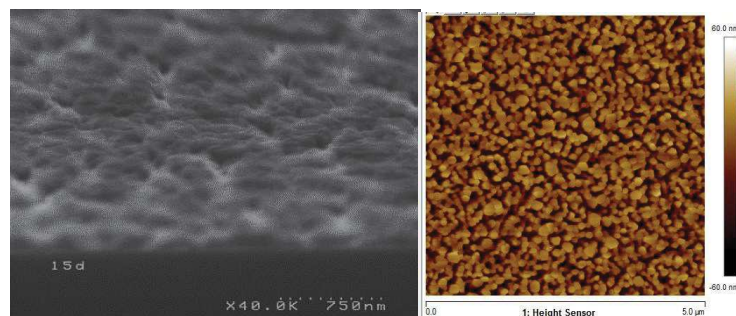


Figure V.0.2: Images SEM (à gauche) et AFM (à droite) de la couche de sels formée après exposition du Si_3N_4 LPCVD à un plasma délocalisé de NF_3/NH_3 pour une température de porte-substrat fixée à 80°C . Les conditions expérimentales sont 40 sccm NF_3 , 400 sccm NH_3 , 1400 sccm He, 2,2 Torr, 250 W, 120 s.

Ces résultats supposent la présence d'un mécanisme de gravure du Si_3N_4 en plasma délocalisé NF_3/NH_3 similaire à celui rapporté pour la gravure du SiO_2 . *Horiike et al.* suggère tout de même que les atomes d'azotes issus de la dissociation des molécules dans le plasma

réagissent avec les atomes d'azote du nitrure pour former des liaisons et ainsi permettre la gravure du silicium par le fluor atomique [Horiike1985]. Une étude beaucoup plus approfondie sera nécessaire pour identifier et caractériser les phénomènes à l'origine de la formation de la couche de sels sur substrat Si_3N_4 .

2.2. Les différentes chimies possibles

La gravure chimique par voie sèche a été particulièrement étudiée dans la littérature où un certain nombre de chimies différentes sont répertoriées. Cependant, la majorité des études ont été menées dans des réacteurs très éloignés des réacteurs industriels. Par exemple, le plasma est généré dans un tube en amont et les espèces doivent ensuite diffuser dans un second tube étroit généralement en quartz ou en téflon pour arriver dans la chambre où se trouve le substrat. En effet, les procédés de plasma délocalisés sont fortement dépendants de la géométrie de la chambre, de la nature des parois et de leur passivation ainsi que de la distance entre le substrat et la zone de décharge [Horiike1976, Cook1987]. De plus, les processus de recombinaison au niveau des parois du réacteur ainsi que la durée de vie des espèces réactives varient énormément d'une chimie à l'autre [Hancock1990].

La première chimie utilisée par *Horiike and Shibagaki* [Horiike1976] en plasma délocalisé a été le mélange CF_4/O_2 . L'espèce responsable de la gravure est alors le fluor atomique et l'ajout d'une faible proportion d'oxygène permet d'augmenter fortement la vitesse de gravure en favorisant la dissociation du CF_4 [Mogab1978]. Il a également été démontré que l'ajout de N_2 au mélange CF_4/O_2 permet d'obtenir une très bonne sélectivité entre le Si_3N_4 et le SiO_2 [Blain1996] mais les mécanismes de gravure restent mal compris. Toutefois, les gaz fluorocarbonés ne peuvent être utilisés dans les réacteurs de type industriel à cause de leur tendance à former des couches de passivation qui pourraient par exemple venir obstruer les orifices de la douche de distribution.

Aujourd'hui les procédés de plasma délocalisés utilisent majoritairement des chimies à base de NF_3 (pas de phénomène de passivation dans les orifices de la douche); la plus connue étant le mélange NF_3/NH_3 . *Kikuchi et al.* [Kikuchi1993, Kikuchi1994] ont été les premiers à développer un mélange $\text{NF}_3/\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ pour diminuer les dommages causés aux parois en quartz par le plasma. Les auteurs supposent que le mécanisme de retrait de la couche d'oxyde natif est similaire à celui observé dans le cas du mélange NF_3/NH_3 .

Les mélanges NF_3/O_2 ou $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ ont également été développés. Plusieurs auteurs [Beulens1995, Blain1996, Kastenmeier1998] ont démontré que la formation de NO dans le plasma et sa recombinaison dans la phase gazeuse permet d'augmenter considérablement la vitesse de gravure du Si_3N_4 . Néanmoins, les auteurs ne font pas état de la formation d'une couche de produits de gravure condensée à la surface.

Ces expériences ont toutes été réalisées dans des conditions de température du porte substrat inférieures à 70°C qui permettent la formation et la croissance des sels. Or, ces études correspondent à un fonctionnement très particulier de notre réacteur qui n'est pas utilisé pour l'application du « simplified quadruple patterning » puisque les gravures sont réalisées à des températures supérieures à 90°C ; ce qui provoque la sublimation instantanée des sels. Les réactions chimiques deviennent alors limitées par l'adsorption des atomes à la surface [Ogawa2002].

B. Le procédé RPS

Nous venons de voir que la température du substrat est un paramètre très important pour contrôler la présence ou non de la formation d'une couche de sels à la surface du matériau. Dans cette partie, nous allons étudier l'impact de l'ensemble des paramètres du plasma délocalisé NF_3/NH_3 sur la gravure du Si_3N_4 ALD (pour Atomic Layer Deposition) non modifié (pas d'exposition préalable au plasma H_2).

1. Influence de la température du porte-substrat

Les conditions expérimentales utilisées pour étudier l'influence de la température du substrat sont les suivantes : 1400 sccm He, 40 sccm NF_3 , 400 sccm NH_3 , 2,5 Torr, 250 W rf source. La durée du procédé a été fixée à 30 secondes afin de se rapprocher au plus près des conditions d'utilisation de ce procédé dans l'industrie. La Figure V.0.3 représente l'évolution de l'épaisseur gravée et de la rugosité RMS de la surface de nitrure ALD en fonction de la température du porte-substrat.

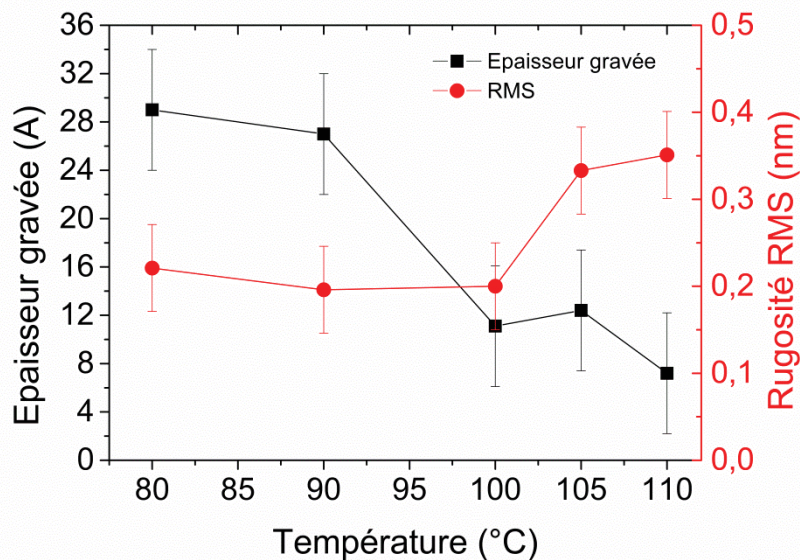


Figure V.0.3: Evolution de l'épaisseur de SiN ALD gravée et de la rugosité RMS de surface en fonction de la température du porte-substrat.

On observe une forte diminution de l'épaisseur gravée de SiN lorsque la température du porte-substrat passe de 80°C à 100°C. Pour des températures supérieures à 100°C l'épaisseur gravée diminue très légèrement et tend à saturer. Dans le même temps, la rugosité RMS de la surface reste proche de la valeur initiale (0,17 nm) et est constante entre 80 et 100°C alors qu'elle augmente au-delà de 100°C. Les images AFM illustrant ces valeurs sont présentées en

Annexe 3. Cette augmentation de la rugosité est observée pour les mêmes conditions que la saturation de l'épaisseur gravée et est reliée à la présence d'une couche d'oxyde natif à la surface du nitrure. Pour des températures supérieures à 100°C, les espèces réactives n'interagissent pas avec le nitrure à cause de la présence de la couche d'oxyde natif. En effet, dans ces conditions de température (supérieure à 100°C), l'adsorption des radicaux issus du plasma NF_3/NH_3 à la surface devient un facteur limitant en particulier pour l'oxyde [Ogawa2002] permettant une bonne sélectivité entre le SiO_2 et le Si_3N_4 . Le temps du procédé RPS étant très court, la cinétique d'adsorption des radicaux n'est pas assez rapide pour graver la totalité de la couche d'oxyde natif et cela de manière homogène provoquant une légère augmentation de la rugosité de surface.

Précédemment, nous avons observé la présence d'une couche de sels pour une température de 80°C. Or dans ce cas, aucun sel n'est détecté. Ce phénomène s'explique par la forte diminution du temps du plasma : 30 s ici contre 120 s dans le paragraphe précédent. Cela semble indiquer que la vitesse d'établissement de la couche est fonction à la fois de la température du porte-substrat mais également de la durée du procédé.

Pour résumer, lorsque la température du porte-substrat augmente pour un temps de procédé constant, la vitesse de gravure du Si_3N_4 diminue puis devient nulle bloquée par la présence de la couche d'oxyde natif et la cinétique chimique de réaction des espèces réactives.

2. Influence de la pression et de la puissance source

La Figure V.0.4 présente l'évolution de l'épaisseur de nitrure et de la rugosité RMS de surface en fonction de la pression à gauche et de la puissance source à droite. Les images AFM relatives à ces conditions figurent en Annexe 3. Les conditions expérimentales sont 1400 sccm He, 40 sccm NF_3 , 400 sccm NH_3 , 250 W rf source dans le cas de la variation de la pression et 1400 sccm He, 40 sccm NF_3 , 400 sccm NH_3 , 2,5 Torr lorsque la puissance source varie. La température du porte-substrat est fixée à 100°C et la durée du plasma à 30 s.

La Figure V.0.4 montre une augmentation de l'épaisseur de nitrure gravée en fonction de l'augmentation de la pression et de la puissance source. La présence d'une vitesse de gravure négative à basse pression est sans doute liée à un artéfact de mesure. La rugosité de surface reste relativement constante dans les deux cas. Il est important de noter que pour l'ensemble de ces données aucun signal de sels n'a été détecté par XPS et/ ou ellipsométrie. Nous pouvons également observer que dans la condition de température utilisée (100°C), la gravure du nitrure est fortement ralentie par la couche d'oxyde natif pour des faibles valeurs de pressions et de puissance source. Cependant le comportement de la vitesse de gravure en fonction de la pression et de la puissance source est similaire pour des températures de porte-substrat plus faible (résultats non montrés ici pour des raisons de clarté). En effet, ces deux paramètres contrôlent le taux de dissociation du NF_3 dans la phase plasma. Plus la pression et la puissance injectées dans le plasma sont importantes plus la concentration de fluor atomique disponible impliquée dans la formation des espèces réactives augmente.

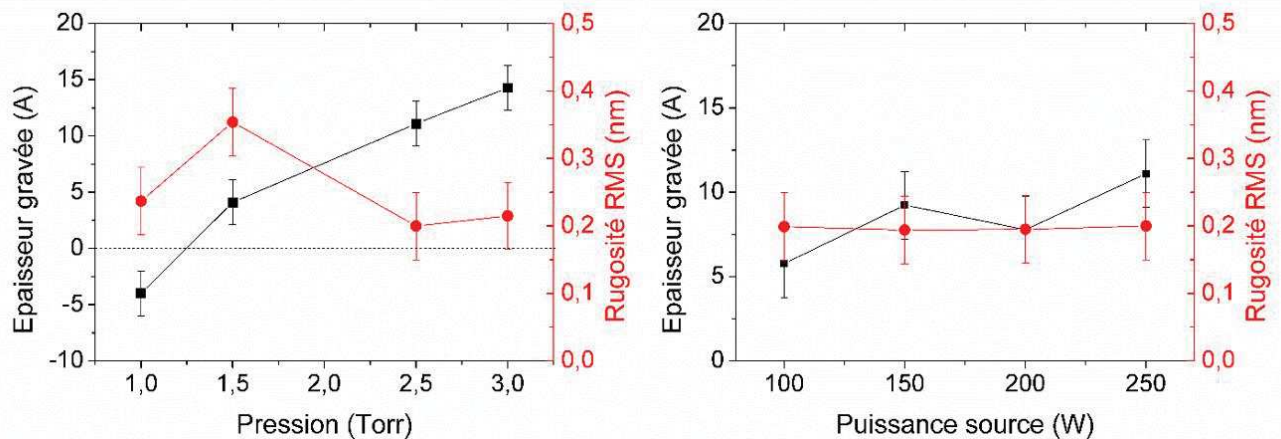


Figure V.0.4 : Evolution de l'épaisseur de SiN ALD gravée et de la rugosité RMS de surface en fonction de la pression (à gauche) et de la puissance source (à droite).

3. Influence du rapport $NF_3/(NF_3+NH_3)$

Cette étude a été réalisée en gardant un flux de gaz réactif constant ainsi que la même dilution d'hélium. Les conditions expérimentales sont 1400 sccm He, X sccm NF_3 , Y sccm NH_3 , 250 W rf source, 2,5 Torr, 100°C, 30s. La Figure V.0.5 montre les variations de l'épaisseur de SiN gravée et de la rugosité de surface en fonction du rapport des gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$. Les résultats mettent en évidence une forte augmentation de l'épaisseur gravée avec la quantité de NF_3 dans le mélange. Cependant à partir d'un rapport de 0,3 (130 sccm NF_3 / 310 sccm NH_3), une saturation de l'épaisseur gravée semble apparaître malgré l'augmentation de la quantité de fluor dans le plasma.

Cette saturation de la vitesse de gravure pour une forte concentration de NF_3 dans le mélange est vraisemblablement liée à la diminution simultanée de la concentration de NH_3 . En effet, dans la phase gazeuse nous faisons l'hypothèse que le fluor atomique issu de la dissociation de la molécule de NF_3 (en phase plasma) se recombine avec l'hydrogène issu de la dissociation du NH_3 pour former la molécule HF en partie responsable de la gravure. Toutefois, s'il n'y a plus assez d'hydrogène atomique disponible pour la recombinaison malgré l'augmentation de la concentration en fluor atomique, la vitesse de gravure doit saturer, ce qu'on observe effectivement.

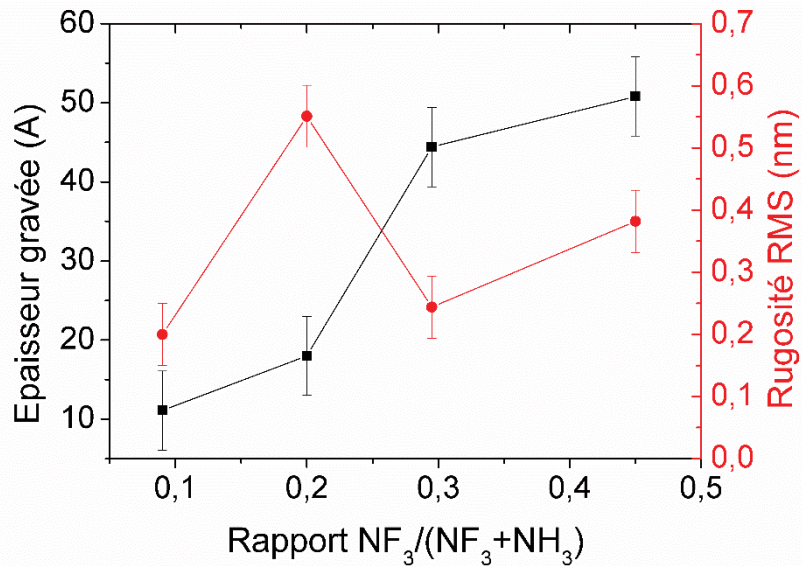


Figure V.0.5 : Evolution de l'épaisseur de SiN ALD gravée et de la rugosité RMS de surface en fonction du rapport des gaz $NF_3/(NF_3+NH_3)$.

La Figure V.0.5 montre également une variation aléatoire de la rugosité RMS de surface. D'après les images AFM disponible en Annexe 3, la rugosité formée est caractéristique d'un phénomène de micro-masquage lié à la couche d'oxyde natif. Cette rugosité est alors plus ou moins présente selon le rapport des gaz utilisé et est maximale pour un rapport de 0,2. Il est important de noter que pour le rapport de gaz utilisé dans toute cette étude (0,1), aucune rugosité de surface n'est présente. La variation aléatoire de la rugosité de surface causée par un phénomène de micro-masquage peut être liée à la forte corrélation existant entre le rapport des gaz et la puissance source utilisés. En effet, Aurélien Tavernier a observé pour la gravure de SiO_2 , la présence d'un couple optimal rapport $NF_3/(NF_3+NH_3)$ /puissance source permettant d'obtenir une gravure sans générer de rugosité après sublimation des sels [Tavernier2014]. Cela signifie que la formation des sels bien qu'ils soient sublimés de façon instantanée est différente en fonction du couple $NF_3/(NF_3+NH_3)$ / puissance source. Il est donc possible que dans nos conditions expérimentales, la gravure de la couche d'oxyde natif présente une vitesse différente en fonction du couple choisi générant ainsi une sélectivité SiO_2/SiN variable.

4. Influence du temps du procédé

Nous avons vu précédemment que pour une température de substrat donnée (80°C), la durée du procédé RPS avait un impact très important. Il apparaît donc nécessaire d'étudier l'impact du temps de plasma délocalisé dans les conditions expérimentales de la gravure des espaceurs nitrure. La température du porte-substrat a donc été fixée à 100°C, la pression à 2,5 Torr et la puissance source à 250 W. Les flux de gaz He, NF_3 et NH_3 sont respectivement de 1400 sccm, 40 sccm, et 400 sccm. La Figure V.0.6 présente l'évolution de l'épaisseur de SiN ALD

gravée et de la rugosité RMS de la surface en fonction de la durée du procédé RPS. Notons que la couche d'oxyde natif n'a pas été retirée au préalable.

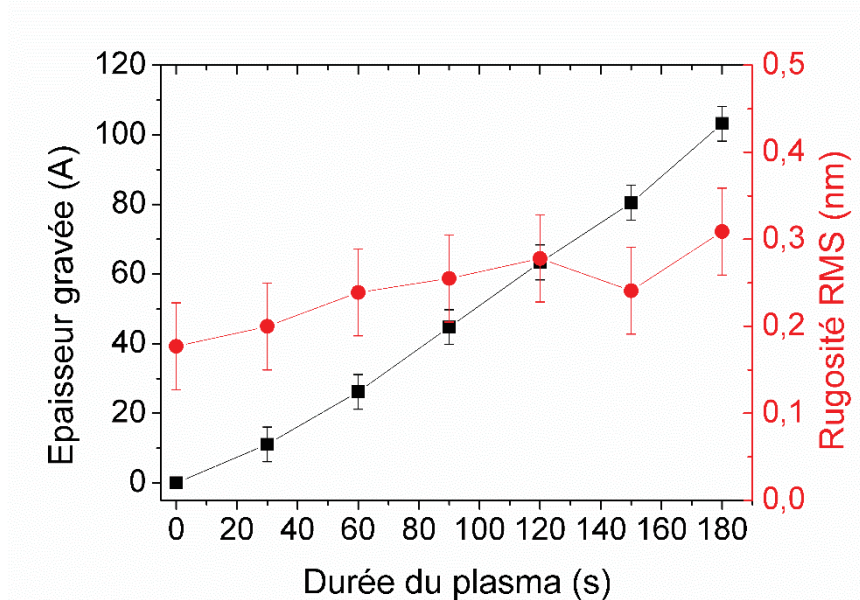


Figure V.0.6 : Evolution de l'épaisseur de SiN ALD gravée et de la rugosité RMS de surface en fonction de la durée du procédé RPS.

On observe une augmentation quasi-linéaire de l'épaisseur gravée en fonction de la durée de l'exposition au plasma délocalisé. On observe également qu'il faut plusieurs secondes pour graver la couche d'oxyde natif et commencer la gravure du nitrure d'où une vitesse de gravure légèrement plus faible jusqu'à 60 s de plasma. La vitesse de gravure du SiN non modifié dans les conditions expérimentales utilisées est de $32,3 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ sans oxyde natif.

La Figure V.0.6 montre également une augmentation de la rugosité RMS de surface en fonction de la durée du procédé. Cependant, cette augmentation est très faible : 0,1 nm en 180 s. De plus, l'observation des images AFM de la surface pour les différents temps de plasma (Annexe 3) indique que l'augmentation de la rugosité est liée à la présence de particules sur la surface du nitrure. L'origine de ses particules reste à déterminer. Cependant, deux hypothèses principales sont possibles. La première est que ces particules sont issues de l'interaction de la phase gazeuse avec les parois du réacteur, mais cette hypothèse est difficile à vérifier dans l'état actuel des choses. La seconde hypothèse admissible est que ces particules sont des cristaux de sels ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) non sublimés bien que la température du substrat soit de 100°C . Néanmoins, des analyses XPS sur une surface parsemée de particules ne mettent pas en évidence les pics XPS caractéristiques des sels mentionnés dans le paragraphe 2.1 mais cela n'exclut pas définitivement cette hypothèse.

Résumé de la partie B

Nous venons de voir que l'épaisseur de nitrure gravée dépend fortement des paramètres plasmas qui eux-mêmes pilotent la formation de radicaux réactifs et en particulier la formation de HF. L'épaisseur de nitrure gravée diminue avec l'augmentation de la température du porte-substrat et croît avec l'augmentation de tous les autres paramètres (pression, puissance source, rapport $\text{NF}_3/(\text{NF}_3+\text{NH}_3)$ et temps de procédé) lorsque la température est fixée. La rugosité RMS de la surface augmente légèrement (de 0,3 nm au maximum) avec l'augmentation de tous les paramètres et ne semble pas être liée à la présence de sels sur la surface. Cette étude du procédé RPS permet de déterminer les paramètres plasma optimaux afin d'obtenir une bonne sélectivité entre le SiN modifié par le plasma H_2 et le SiN non modifié sous-jacent (vitesse de gravure du matériau non modifié d'environ $4 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) sans créer de rugosités à la surface du matériau. Les paramètres utilisés pour la suite de ce chapitre sont rassemblés dans le Tableau V.0.1. Pour ces conditions, la rugosité RMS de surface est identique à la rugosité initiale du matériau (soit 0,2 nm).

Pression	Puissance source	NF3	NH3	He	Température Porte-substrat	Douche	Parois	Temps de plasma
mTorr	W	sccm	sccm	sccm	°C			s
2500	250	40	400	1400	100	130	80	15

Tableau V.0.1 : Paramètres plasma de l'étape de retrait RPS appliqués dans la suite de ce chapitre.

C. L'étape de modification du matériau en plasma H_2

Après avoir étudié l'influence du procédé RPS seul sur un nitrure non modifié, il est nécessaire d'observer l'impact d'un plasma d'hydrogène seul sur le Si_3N_4 .

1. Etat de l'art de la modification de SiN par un plasma H_2

Cette technique proposée pour la première fois par Nicolas Possemé, Laurent Vallier et Olivier Joubert [Posseme2014, Possemé2016] consiste à exposer la surface de nitrure de silicium à un plasma capacitif d'hydrogène à basse pression.

Les plasmas d'hydrogène ont la particularité de ne pas graver ou très peu le Si_3N_4 car les produits qui se forment ne sont pas volatiles contrairement au cas de la gravure du silicium [Posseme2014]. L'action des ions et des radicaux d'hydrogène dans le plasma génère des

Chapitre V

défauts et permettent à l'hydrogène d'établir des liaisons covalentes avec les atomes de silicium et d'azote [Dubois2016, Posseme2014].

Les plasmas d'hélium et d'argon quant à eux agissent de la même façon à la différence qu'ils ne créent pas de liaisons chimiques avec le matériau. Seuls les ions permettent de modifier le matériau en créant des défauts [Posseme2016, Dubois2016]. Bien que les mécanismes soient plus simples à expliquer dans le cas de l'hélium, ce sont les plasmas d'hydrogène qui ont été choisis pour le procédé de gravure cyclée. En effet, nous avons vu dans le paragraphe 1 de ce chapitre que l'utilisation de l'hydrogène permettait de pénétrer plus profondément dans le matériau que l'hélium ou l'argon pour une énergie ionique similaire. De plus, Jérôme Dubois a montré dans sa thèse que la sélectivité entre Si_3N_4 modifié et non modifié après retrait HF était 6 fois supérieure avec un plasma hydrogène qu'avec un plasma d'hélium pour les mêmes conditions plasmas [Dubois2016].

Pour une énergie donnée, la profondeur de pénétration des ions et donc l'épaisseur modifiée dépend de la nature chimique des ions du plasma d'hydrogène. En effet, les ions potentiellement présents dans un plasma basse pression (10 mTorr pour cette étude) sont H^+ , H_2^+ , H_3^+ et H^- . Il a été montré que dans un plasma ICP d'hydrogène pur entre 5 et 40 mTorr, le plasma est constitué à 86% d'ions H_3^+ [Sode2013]. Ainsi, un ion H_3^+ , qui a acquis une énergie cinétique de 100 eV dans la gaine, se fragmente lorsqu'il rentre en contact avec la surface de nitrure et répartit équitablement son énergie entre les fragments H (soit 33 eV par atome). La profondeur de pénétration réelle de l'hydrogène dans le matériau est donc fortement réduite. Il est très important d'en tenir compte lors du choix de la puissance d'auto-polarisation à appliquer puisque la profondeur de pénétration des ions est directement reliée à l'énergie des ions impactant la surface.

Un second paramètre influe également sur l'épaisseur de la couche modifiée. Il s'agit de la dose d'hydrogène reçue par la surface. En effet, de récentes études ont montré que la durée du plasma H_2 a une grande influence sur l'épaisseur modifiée en particulier dans les plasmas à couplage capacitif où le flux d'ions est faible. Plus la durée du plasma est longue plus l'épaisseur modifiée augmente jusqu'à atteindre une épaisseur maximale qui correspond à la profondeur maximale de pénétration des ions pour une énergie ionique donnée [Posseme2014, Dubois2016].

La surface de Si_3N_4 soumise à un plasma H_2 de 60 s a été particulièrement caractérisée. Des analyses MIR (Microscopie InfraRouge), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), ATR (Attenuated Total Reflection infrared spectroscopy) ont mis en évidence la création de liaisons Si-H et N-H dont la quantité dans le matériau augmente avec l'énergie des ions [Posseme2014, Dubois2016], ce qui indique que la très forte modification du matériau induite par le plasma H_2 est probablement liée à une synergie entre les ions et les neutres du plasma. Les radicaux d'hydrogène diffusent profondément dans le matériau, et se lient aux atomes de silicium et d'azote et saturent les liaisons pendantes générées par le bombardement ionique du plasma H_2 . Il est important de noter qu'aucune action des photons du plasma n'a été mise en évidence [Dubois2016].

2. Impact du temps de plasma H₂ sur la surface de SiN

Les durées des plasmas H₂ utilisés dans le procédé de gravure cyclée industriel sont des durées très courtes de l'ordre de 20 s contrairement aux différentes études menées jusqu'alors. Il est donc nécessaire de comprendre l'impact du temps de plasma H₂ sur une surface plane de nitrure mais également sur des espaceurs à géométrie plus complexe.

2.1. Analyses XPS

Pour connaître l'évolution de la surface en fonction de la durée de l'exposition au plasma d'hydrogène, nous avons réalisé des analyses XPS sur des échantillons de SiN ALD exposé à différents temps de plasma H₂ faiblement énergétique (puissance de polarisation de 50 Wb) et pour deux modes de plasma différents : le mode ICP et le mode CCP. L'influence du mode de plasma est importante puisque dans le cas ICP le flux d'ions Γ_i est environ 24 fois plus élevé qu'en mode CCP pour les conditions expérimentales utilisées ($\Gamma_i = 0,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ en ICP 1000 Ws contre $0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$ en CCP 50 Wb). Ainsi la dose d'hydrogène reçue par l'échantillon est très variable selon le mode plasma utilisé pour les mêmes durées d'exposition.

2.2. Plasma H₂ ICP

Cette étude a été réalisée dans le réacteur ICP décrit dans le chapitre II. Afin de garantir la reproductibilité du plasma et d'empêcher la gravure du nitrure par le fluor atomique issu des parois, un conditionnement préalable de type SiOH est effectué [Dubois2016]. Les paramètres plasma sont : 150 sccm H₂, 10 mTorr, 1000 W rf source, 50 W rf bias (énergie ionique estimée à 60 eV).

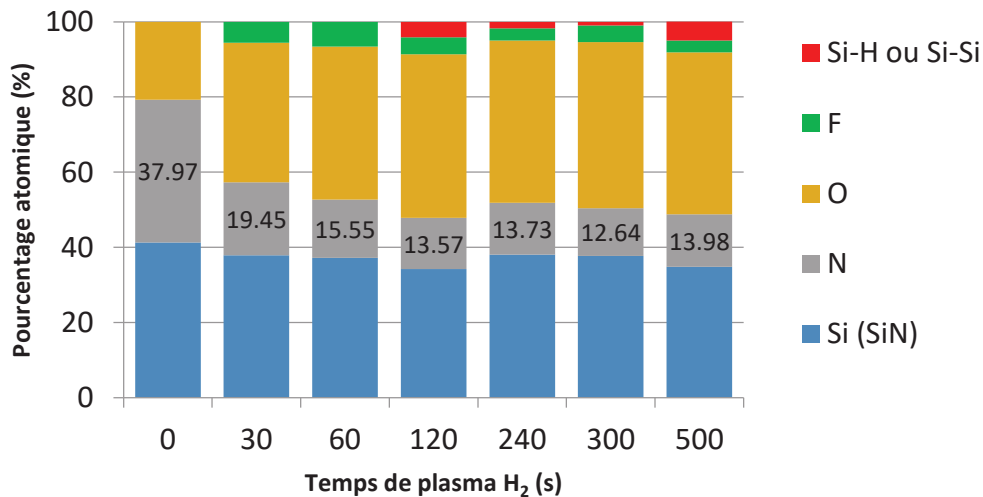


Figure V.0.7 : Composition atomique mesurée par XPS après exposition du SiN à un plasma ICP H₂ de différentes durées.

Chapitre V

La Figure V.0.7 compare la composition atomique mesurée par XPS à la surface du SiN après exposition à un plasma ICP H₂ pour des temps d'exposition croissants. L'augmentation de la proportion en oxygène et la présence d'environ 5 % de fluor sont liées à l'interaction du plasma avec les parois conditionnées avec une couche de type SiOH mais leurs proportions respectives sont indépendantes du temps de plasma H₂. La Figure V.0.7 montre que la quantité d'azote présente dans le volume du matériau analysé a été divisée par 2 en seulement 30 s de plasma ICP H₂. Pour des temps de plasma plus longs, la déplétion en azote se stabilise (6% de perdu en 90 s) et reste constante aux alentours de 14 % restant après 120 s de plasma. Il est important de noter que la composition en silicium de la surface n'évolue pas en fonction du temps d'exposition à l'hydrogène. Ce résultat semble donc indiquer que les plasmas ICP d'hydrogène modifient le matériau en entraînant une forte déplétion de la quantité d'azote même pour des temps de plasma courts (30 s). Il est également probable que la présence d'oxygène issu des parois du réacteur joue un rôle dans la déplétion en azote. Malheureusement dans les conditions qui ont été utilisées, le conditionnement des parois avec une couche de type SiOH est indispensable pour éviter leur dégradation. Sans ce conditionnement et avec des parois du réacteur ne relâchant pas d'oxygène, l'interaction entre le plasma H₂ et le nitrure serait vraisemblablement très différente.

2.3. Plasma H₂ CCP

Les plasmas H₂ en mode CCP ont été réalisés dans le même réacteur que les plasmas délocalisés NF₃/NH₃, réacteur Radion® d'*Applied Materials*. Les conditions aux parois dépendent donc fortement des paramètres et de la chimie des plasmas utilisés au préalable malgré un conditionnement du réacteur avec un plasma CCP d'hydrogène de 500 s (50 W rf bias et 10 mTorr). Les analyses XPS de la surface de nitrure après exposition à différents temps de plasma H₂ CCP n'ont pas pu être réalisées dans les mêmes conditions de parois de façon systématique. En conséquence, la composition atomique de la surface va être fortement modifiée en fonction de la quantité d'oxygène et de fluor issues des parois du réacteur.

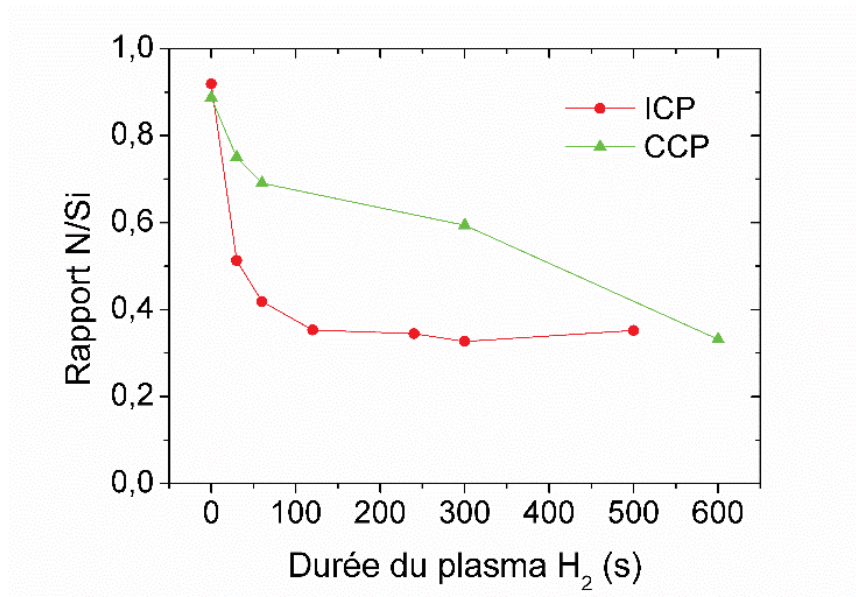


Figure V.0.8 : Evolution du rapport N/Si entre la quantité d'azote et de silicium à la surface obtenue par XPS après différents temps d'exposition à un plasma d'hydrogène en mode ICP (1000 Ws, 50 Wb, 10 mTorr) et en mode CCP (0 Ws, 50 Wb, 10 mTorr).

La Figure V.0.8 présente l'évolution du rapport entre les quantités d'azote et de silicium N/Si à la surface du nitrure en fonction du temps d'exposition au plasma H₂ et du mode de plasma utilisé (ICP ou CCP). On remarque que dans le cas d'un plasma ICP, le rapport N/Si chute très rapidement avec l'augmentation de la durée du plasma H₂ atteignant une saturation après 120 s comme observé sur la Figure V.0.7. Dans le cas du mode CCP, la Figure V.0.8 montre dans un premier temps une diminution du rapport N/Si de 20% durant les 60 premières secondes du plasma (contre 55% en ICP). Nous pouvons ensuite observer un ralentissement de la vitesse de déplétion en azote avec l'augmentation du temps d'exposition au plasma d'hydrogène. Enfin, le rapport N/Si après 10 min de plasma H₂ en mode CCP atteint la valeur de saturation obtenue dans le cas ICP.

Ce résultat permet de mettre en évidence que la déplétion en azote et donc la modification du matériau est beaucoup plus lente en mode CCP par rapport au mode ICP. Cet effet est relié à la présence d'un flux d'ions plus faible mais plus énergétique en plasma CCP qu'en plasma ICP : le matériau est modifié sur une épaisseur plus importante alors que la quantité d'hydrogène arrivant à la surface chaque seconde est fortement réduite.

Nous avons ensuite soumis les échantillons à un bain HF 0,1% de 180 s afin de déterminer l'épaisseur maximale de la couche modifiée. En effet, l'épaisseur modifiée par le plasma d'hydrogène est retirée sélectivement en HF par rapport au nitrure non modifié et la réalisation de mesure éllipsométrique avant et après bain HF permet de calculer l'épaisseur modifiée par le plasma. La Figure V.0.9 présente la variation de l'épaisseur de nitrure modifiée/retirée en fonction du temps de plasma H₂ dans le mode CCP et ICP. En plasma capacitif, nous observons deux phases différentes : dans un premier temps, une augmentation très rapide de l'épaisseur modifiée jusqu'à 200 s de plasma puis une saturation de l'épaisseur

modifiée autour de 75 Å. Les barres d'erreurs indiquées correspondent à l'épaisseur de SiN non modifiée qui peut être gravé durant un bain HF 0,1% de 180 s. Il est important de noter que pour les cas à 300 s et 600 s de plasma H₂ CCP, nous avons réalisé une étude paramétrique en fonction de la durée du retrait HF afin de déterminer précisément l'épaisseur de nitrure modifiée. La Figure V.0.9 montre que l'épaisseur modifiée maximale est atteinte après une exposition au plasma CCP H₂ comprise entre 200 s et 300 s (en tenant compte des barres d'erreurs).

En mode ICP, nous constatons également une augmentation rapide de l'épaisseur modifiée puis saturation autour de 50 Å, l'épaisseur modifiée est plus faible puisque l'énergie ionique est moins importante dans ce cas. Cependant, cette saturation apparaît autour de 120s soit beaucoup plus rapidement que dans le plasma capacitif. L'épaisseur de la couche modifiée mesurée pour des durées de plasma ICP supérieures à 120 s (points en transparence) indique une modification du matériau très importante. Nous faisons l'hypothèse que du silicium issu du conditionnement des parois est implanté dans le matériau, les valeurs d'épaisseur obtenues pour les très longues expositions au plasma ICP H₂ (supérieure à 120s) ne permettent donc pas d'observer le phénomène de saturation.

Pour expliquer la présence de ces deux échelles de temps différentes entre le plasma CCP et le plasma ICP, nous faisons l'hypothèse que la durée nécessaire pour atteindre l'épaisseur maximale modifiée peut être différente de la durée nécessaire pour modifier (rapport des quantités d'hydrogène et de silicium maximale) complètement le volume de matériau donné.

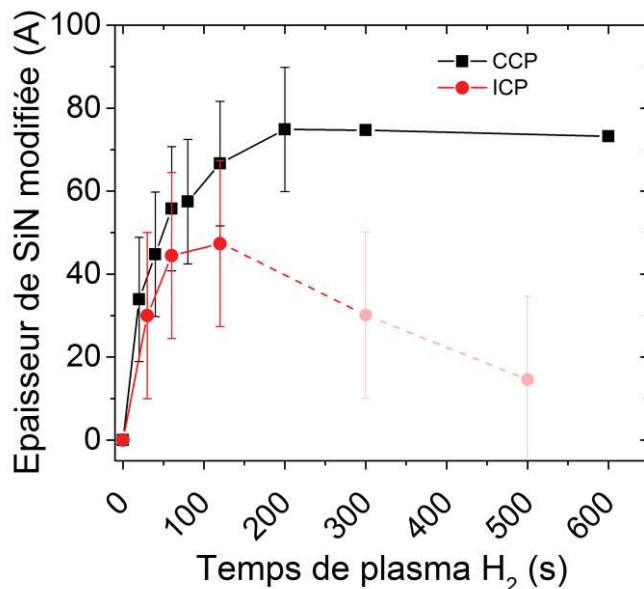


Figure V.0.9 : Épaisseur de SiN modifiée mesurée par ellipsométrie en fonction du temps de plasma H₂ en mode CCP et ICP avec une puissance de polarisation de 50 W.

Les barres d'erreurs sont reliées à l'épaisseur de SiN non modifiée gravée durant un bain HF 0,1% de 180 s.

Pour conclure, un plasma H₂ CCP avec une puissance de polarisation identique au cas ICP entraîne une modification du nitrure sur une profondeur plus importante qu'en plasma ICP (~ 7,5 nm en CCP contre ~4,5 nm en ICP), conséquence de la présence d'ions beaucoup plus énergétique en mode CCP (cf. chapitre II). Toutefois, le faible flux ionique généré par le plasma CCP engendre une modification plus lente du matériau qu'avec un plasma H₂ ICP puisqu'en 30 s l'épaisseur modifiée par un plasma H₂ CCP ne représente que 50% de l'épaisseur maximale de la couche modifiée contre 70% en ICP. De plus, la déplétion en azote et donc la modification du matériau continue d'augmenter bien que l'épaisseur maximale de pénétration des ions soit atteinte.

3. Rugosité de surface induite par l'exposition à un plasma d'hydrogène

Nous venons de voir que les plasmas H₂ ICP ou CCP engendrent une modification plus ou moins importante du nitrure sur une profondeur qui dépend de l'énergie des ions et surtout de la durée de l'exposition au plasma. Il est donc important de connaître l'état de la surface de nitrure à l'issue de l'exposition à un plasma H₂ CCP aussi bien dans des zones ouvertes que sur des espaceurs. La méthode de mesure de la rugosité sur le sommet des espaceurs et au niveau du mandrel est décrite en Annexe 4. Cette étude a été réalisée dans le réacteur Frontier dans les conditions d'un procédé cyclé. Autrement dit un plasma H₂ de la même durée que le point étudié suivi d'un plasma délocalisé de 15 s a été effectué au préalable sur un substrat test avant de réaliser le plasma H₂ du temps souhaité sur espaceurs. Les conditions utilisées pour le plasma délocalisé sont celles rapportées dans le Tableau V.0.1.

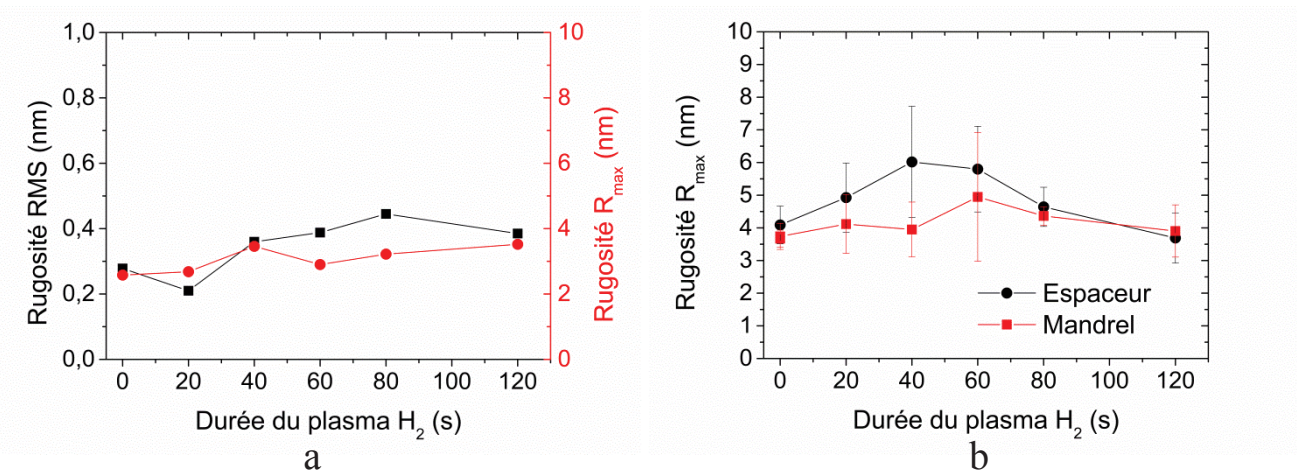


Figure V.0.10 : Evolution de la rugosité RMS et R_{max} mesurée par AFM des zones ouvertes (a) et de la rugosité R_{max} au sommet des espaceurs et du mandrel (b) en fonction de la durée du plasma H₂ CCP (0 Ws, 50 Wb).

La Figure V.0.10 montre l'évolution des valeurs de rugosités RMS et R_{max} des zones ouvertes, du sommet des espaceurs et du mandrel mesurées par AFM après exposition à un

plasma H_2 de durée variable. Nous pouvons observer sur la Figure V.0.10.a une très légère augmentation de la rugosité RMS de surface avec la durée du plasma H_2 mais qui reste dans la barre d'erreur de la résolution des images obtenues avec l'AFM (cf. chapitre II). La rugosité R_{max} est quant à elle indépendante du temps de plasma. Au niveau du sommet des espaceurs et du mandrel (Figure V.0.11), le comportement est légèrement différent.

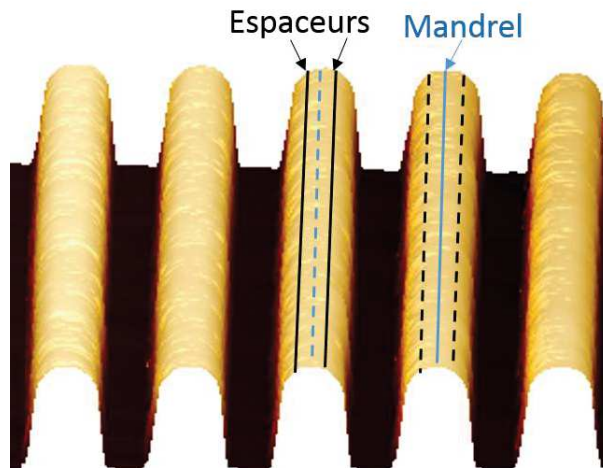


Figure V.0.11 : Image AFM en 3D des espaceurs montrant la localisation des mesures de rugosités AFM au niveau des espaceurs et du mandrel.

La Figure V.0.10.b montre que sur le sommet des motifs au niveau du mandrel (au milieu), la rugosité R_{max} est indépendante de la durée du plasma H_2 . Au sommet des espaceurs la rugosité moyenne R_{max} augmente durant les 40 premières secondes du plasma H_2 puis diminue ensuite pour revenir à une valeur moyenne légèrement plus faible que la valeur moyenne de référence. Cependant, l'erreur de mesure de la rugosité R_{max} sur le sommet des espaceurs est importante. De plus, l'observation des images AFM des espaceurs (Annexe 3) montre que l'augmentation de la rugosité mesurée est principalement liée à une texturation de la surface. Ce phénomène est invisible sur les zones ouvertes car la différence d'amplitude est trop faible et se trouve moyennée sur une image de $1 \mu m^2$. Cette texturation est causée par la présence dans le plasma H_2 d'espèces issues des parois comme le fluor, l'azote ou l'oxygène qui interagissent avec la surface de SiN.

L'absence de rugosité significative après une exposition au plasma H_2 seul est un résultat particulièrement important puisque nous avons vu dans le paragraphe V.B que le procédé RPS seul ne génère pas de rugosité. Ainsi, la formation d'une rugosité de surface lors de la réalisation du procédé de gravure cyclée sera liée à l'interaction entre le matériau modifié et le plasma délocalisé.

4. Observations TEM des espaceurs après exposition à un plasma H₂

L'objectif du procédé de gravure cyclée est d'obtenir des profils d'espaceurs carrés pour les besoins de la technologie « simplified quadrupole patterning » alors que la forme initiale des espaceurs est arrondie comme le montre la

Figure V.0.12. Pour cela, il est nécessaire de graver plus rapidement le sommet du motif que les « épaules » au fur et à mesure des cycles modification – retrait RPS. La durée du plasma H₂ ainsi que l'énergie des ions sont des paramètres clés permettant influencer l'épaisseur de matériau modifiée comme nous l'avons vu dans le paragraphe V.2 au début de ce chapitre.

La

Figure V.0.12 montre les images TEM des espaceurs nitrure étudiés avant plasma H₂ à gauche, après une exposition de 20 s au plasma hydrogène au centre et après 80 s à droite. La couche de nitrure modifiée est observable sur les images du centre et de droite grâce à un changement de contraste par rapport à la couche non modifiée.

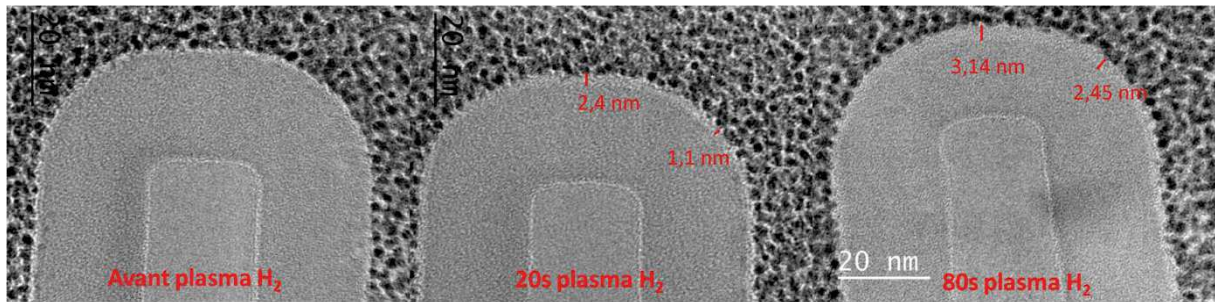


Figure V.0.12 : Images TEM des espaceurs avant plasma H₂ (à gauche), après 20s de plasma H₂ (au centre) et après 80s de plasma H₂ (à droite). Les conditions expérimentales du plasma H₂ sont : 150 sccm H₂, 10 mTorr, 50 Wb.

Tout d'abord, nous pouvons constater qu'après exposition à un plasma hydrogène de 20 s (image du centre) l'épaisseur modifiée est légèrement différente entre le sommet et les « épaules » de la couche de nitrure. La profondeur de pénétration est plus importante au niveau du sommet puisque dans cette zone les ions arrivent perpendiculairement à la surface et pénètre donc la surface avec une énergie plus grande que lorsqu'ils impactent la surface avec un angle d'incidence. La différence mesurée entre le sommet et les « épaules » est d'environ 1,3 nm dans ce cas. Après une exposition de 80 s (image de droite de la figure V.C.6), l'épaisseur de la couche modifiée est plus importante que celle obtenue après un plasma de 20 s en accord avec les résultats obtenus précédemment (paragraphe V.2). On observe également que l'épaisseur modifiée varie en fonction de la zone de l'espaceur. Toutefois, la différence entre le sommet et les « épaules » est plus faible que pour 20 s d'exposition au plasma et est de l'ordre de 0,7 nm. Notons que l'incertitude de mesures non précisée sur les images est estimée à 0,5

nm ce qui ramène la variation minimale de l'épaisseur modifiée à 0,2 nm pour un plasma de 80 s et 0,8 nm pour une exposition de 20 s.

La plus forte variation d'épaisseur modifiée observée au sommet de l'espaceur pour des temps de plasma courts (20 s) s'explique par la faible dose d'ions qui ont impacté la surface de l'espaceur. Dans ce cas, la stochasticité du bombardement ionique est renforcée par la variation de profondeur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence des ions. A contrario, pour des temps d'exposition au plasma plus importants, le nombre d'ions frappant la surface des espaceurs étant plus important, cela atténue l'impact de l'angle d'incidence. Il en résulte donc une variation d'épaisseur moindre au sommet de l'espaceur pour des temps plasma plus élevés.

Ces résultats montrent qu'il est souhaitable d'utiliser des plasmas hydrogène très courts pour que la différence d'épaisseur modifiée entre le sommet et les « épaules » des espaceurs soit la plus importante possible.

Bien que la modification du matériau avec des plasmas d'hydrogène très courts soit la plus appropriée pour obtenir au terme de la gravure cyclée des espaceurs carrés, les faibles durées de plasma et donc la faible dose d'ions reçue par la surface pose un problème : celui de l'homogénéité de la modification de la surface. En effet, la visualisation des images TEM de 6 espaceurs différents d'un même échantillon (Figure V.0.13) qui ont été soumis au même plasma d'hydrogène de 80 s (épaisseur modifiée mieux identifiable pour cette durée de plasma) montre que l'épaisseur de SiN modifiée est variable d'un espaceur à l'autre. De plus, une disparité de l'épaisseur modifiée entre le sommet et les « épaules » des espaceurs n'existe pas dans tous les cas comme on peut le voir par exemple sur les images 3 et 5 de la Figure V.0.13.

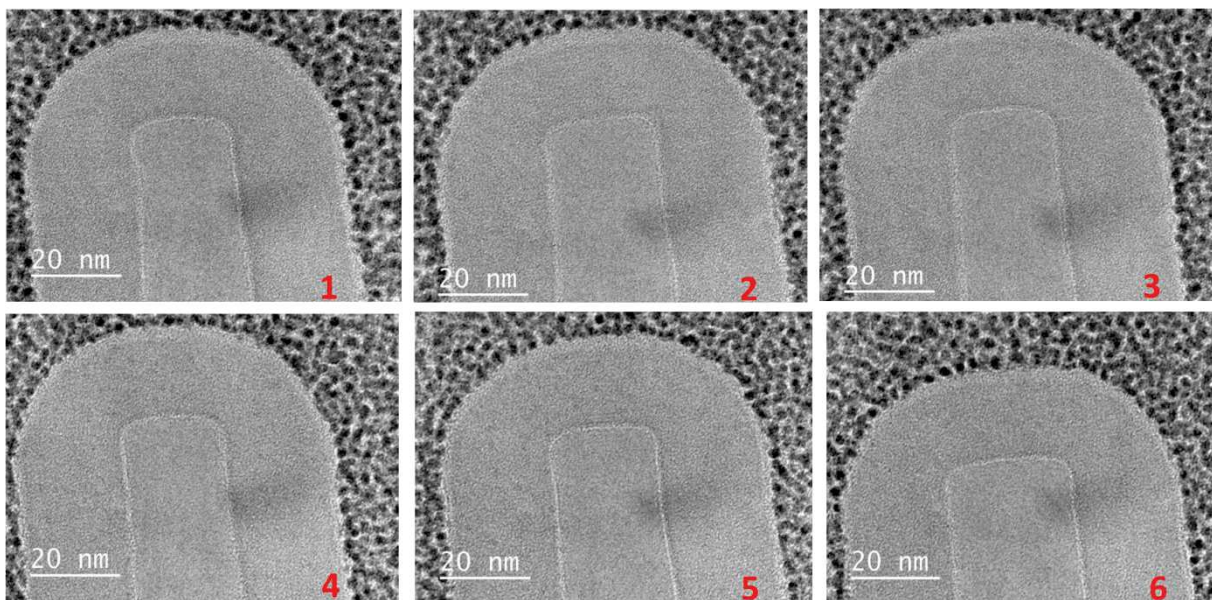


Figure V.0.13 : Images TEM de différents espaceurs ayant été soumis au même plasma CCP H₂ de 80 s. Les conditions expérimentales sont : 150 H₂, 10 mTorr, 50 W rf bias.

La Figure V.0.14 qui montre la variation de l'épaisseur modifiée mesurée sur le sommet des espaceurs (zone la plus facilement mesurable de façon reproductible) après un plasma CCP H₂ de 80 s illustre parfaitement le problème de l'inhomogénéité de la modification des espaceurs. La variation de l'épaisseur modifiée d'un espaceur à l'autre est de plus de 10 Å (hors barres d'erreurs) pour une population de 6 espaceurs de 6 lignes différentes dont l'épaisseur modifiée moyenne est de 29 Å (ligne en pointillé rouge). Il est important de noter que sur une même ligne d'espaceurs il peut exister également une forte variation de l'épaisseur modifiée. Ce phénomène observé pour un plasma H₂ de 80 s sera alors encore plus marqué pour des temps plus courts.

Durant la réalisation du procédé de gravure cyclée, la variation de l'épaisseur modifiée par le plasma d'hydrogène d'un espaceur à l'autre et au sommet d'un même espaceur va induire une différence de vitesse de gravure lors de l'étape de retrait RPS, ce qui va se traduire par l'apparition d'une rugosité de surface au sommet des espaceurs ainsi que dans les zones ouvertes et une différence de hauteur d'un espaceur à l'autre après gravure.

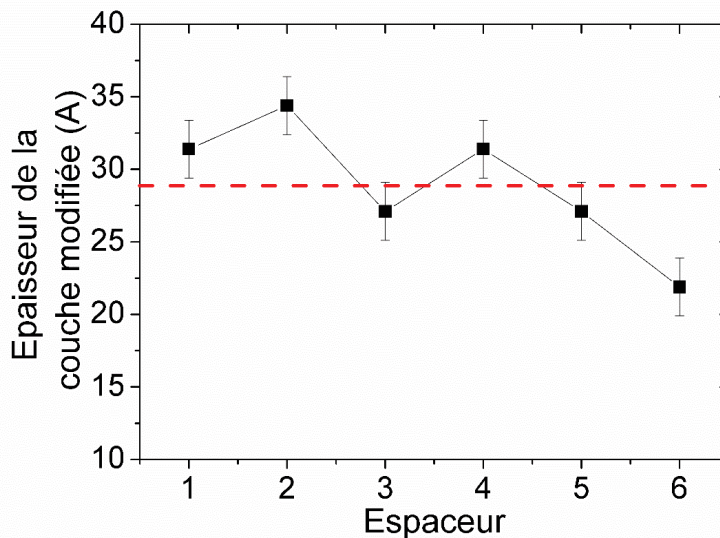


Figure V.0.14 : Evolution de l'épaisseur de la couche modifiée mesurée sur le sommet de 6 espaceurs différents issus du même échantillon après exposition à un plasma H₂ CCP de 80 s. La ligne rouge en pointillé correspond à la valeur moyenne de l'épaisseur de la couche modifiée des 6 espaceurs.

D. Procédé H₂/ RPS sur espaceur nitrure : mise en évidence de la stochasticité du plasma hydrogène

Les différents résultats présentés dans les parties précédentes ont montré que les étapes de modification et de retrait RPS réalisées de façon indépendante ne génèrent pas de rugosité

Chapitre V

de surface pour les conditions expérimentales utilisées qui sont également celles appliquées par la société *Applied Materials*. Cependant, nous venons de voir que les durées très courtes des plasmas CCP d'hydrogène posent un problème d'inhomogénéité de la modification de la surface. De plus, les plasmas délocalisés de l'étape de retrait présentent une certaine sélectivité entre le SiN modifié et le matériau non modifié en fonction des paramètres plasmas choisis.

Nous allons donc nous intéresser dans cette partie à étudier l'impact de la durée du plasma d'hydrogène lorsque celui-ci est cyclé avec une étape RPS ainsi que l'influence de la sélectivité du retrait RPS sur la formation de la rugosité au sommet des espaceurs et dans les zones ouvertes.

Les paramètres expérimentaux des deux étapes de la gravure cyclée utilisés pour cette étude sont rapportés dans le

Etape	Pression	Puissance source	Puissance bias	NF ₃	NH ₃	He	H ₂	Température			Temps de plasma
								Porte-susstrat	Douche	Parois	
	mTorr	W	W	sccm				°C			s
H ₂	10	0	50				150	95 à 105	130	80	20 à 120
RPS	2500	250	X	40	400	1400		95 à 105	130	80	15

Tableau V.0.2. La technique de mesure de la rugosité R_{max} au sommet des espaceurs est décrite en Annexe 4.

Etape	Pression	Puissance source	Puissance bias	NF ₃	NH ₃	He	H ₂	Température			Temps de plasma
								Porte-susstrat	Douche	Parois	
	mTorr	W	W	sccm				°C			s
H ₂	10	0	50				150	95 à 105	130	80	20 à 120
RPS	2500	250	X	40	400	1400		95 à 105	130	80	15

Tableau V.0.2 : Paramètres expérimentaux utilisés pour l'étude de la rugosité de surface après utilisation du procédé de gravure cyclée.

1. Influence de la température du porte-substrat lors de la phase de retrait RPS sur la rugosité de surface

1.1. Influence de la température du porte-substrat sur le développement de la rugosité

Nous avons vu dans le paragraphe V.1 que la température du porte-substrat possède une très forte influence sur la vitesse de gravure du nitrure non modifié et donc sur la sélectivité de gravure. Par exemple celle-ci augmente de 4,5 à 8,2 lorsque la température du porte-substrat passe respectivement de 95°C à 100°C (pour un plasma H₂ de 20 s). Toutefois, l'épaisseur gravée mesurée par ellipsométrie sur pleine plaque après un cycle H₂-RPS est différente de celle mesurée par images SEM sur les espaceurs. De plus, lorsque la température du porte-substrat est inférieure à 110°C, il est difficile d'évaluer l'épaisseur de SiN non modifié qui a été gravé durant les 15 s de plasma délocalisé après le retrait de la couche modifiée.

Dans le cadre de cette étude, la durée du plasma CCP H₂ est fixée à 20 s. Le Tableau V.0.3 montre les images SEM des espaceurs et AFM des zones ouvertes obtenues après plusieurs cycles H₂-RPS pour trois températures de porte-substrat différentes. La vitesse de gravure durant la phase RPS étant fortement dépendante de la température du porte-substrat, nous avons donc pas utilisé le même nombre de cycles dans les 3 cas pour obtenir une épaisseur gravée (au sommet des espaceurs) similaire d'environ 17 nm pour une valeur initiale de 24 nm. Nous pouvons tout d'abord observer dans les 3 cas, que le sommet des espaceurs s'est fortement aplani (cf.

Figure V.0.12.gauche) permettant d'obtenir une forme plus ou moins carrée avant la gravure complète de la couche d'espaceur nitrure. Ensuite nous constatons une forte augmentation de la rugosité au sommet des espaceurs mais également sur les zones ouvertes avec l'augmentation de la température du porte-substrat. Les valeurs des rugosités R_{\max} présentées sur la Figure V.0.15.b permettent de quantifier cette augmentation. Celle-ci est particulièrement marquée à 105°C puisque dans ce cas l'épaisseur gravée est légèrement plus faible malgré un nombre de cycle doublé (cf. Figure V.0.15.a). A l'inverse, pour une température de 95°C où la sélectivité entre matériau modifiée et non modifiée est faible (de l'ordre de 4), les rugosités R_{\max} au sommet des espaceurs et des zones ouvertes mesurées après 2 cycles sont identiques à la rugosité initiale.

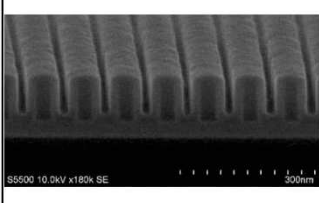
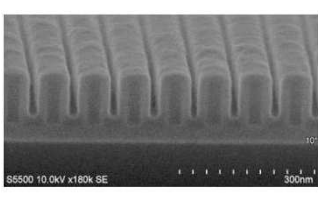
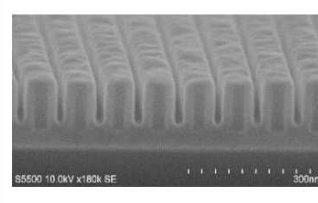
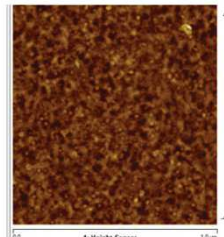
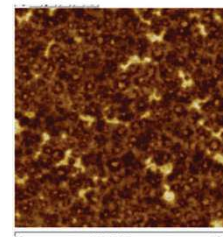
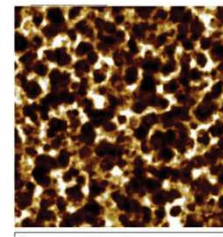
Température	95°C	100°C	105°C
MEB			
AFM zone ouverte			

Tableau V.0.3 : Images SEM des espaceurs et images AFM des zones ouvertes après plusieurs cycles H₂-RPS pour 3 températures de porte-substrat différentes. Le nombre de cycle est variable selon la température : 95°C-2 cycles ; 100°C – 2 cycles ; 105°C – 4 cycles.

Ces résultats montrent donc que l’augmentation de la température du porte-substrat et donc de la sélectivité entre matériau modifié et non modifié génèrent une forte rugosité de la surface. Ce phénomène est vraisemblablement lié au faible flux d’ions du plasma H₂ impactant la surface et tend à s’aggraver au fur et à mesure des cycles. Notons que la diminution de la pression durant la phase de retrait permet également d’augmenter la sélectivité entre SiN modifiée et non modifiée et conduit également à une augmentation de la rugosité (résultats non présentés ici pour des soucis de clarté).

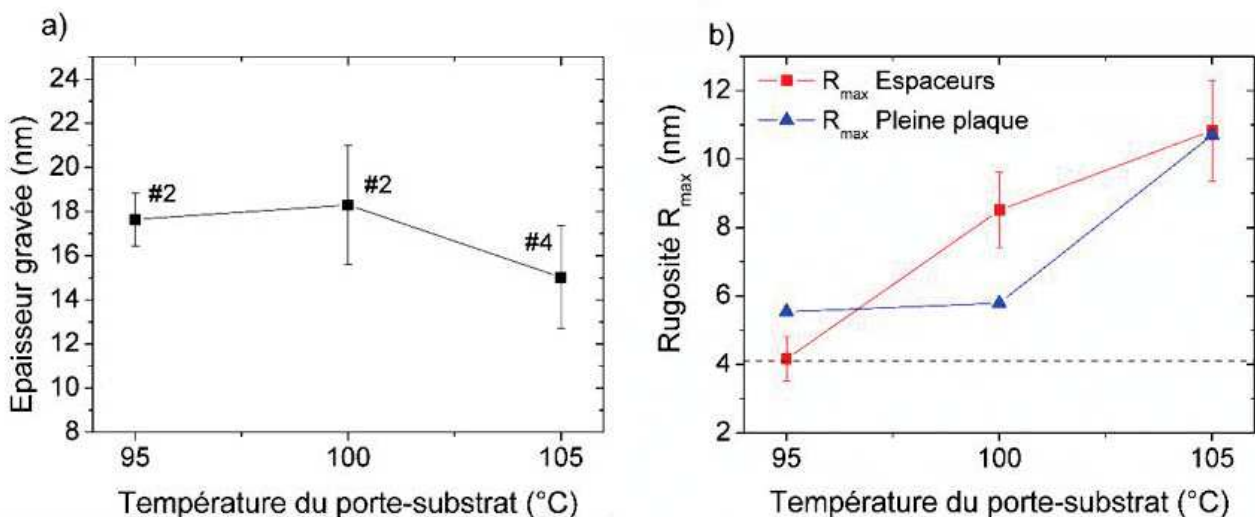


Figure V.0.15 : Épaisseur gravée au sommet des espaceurs pour un nombre de cycle donné (a) et évolution de la rugosité R_{max} du sommet des espaceurs et des zones ouvertes (b) (la

ligne en pointillé correspond à la rugosité R_{\max} initiale du sommet des espaceurs) en fonction de la température du porte-substrat.

1.2. Evolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur gravée à 95°C et 100°C

Nous venons de voir que pour une épaisseur gravée similaire la rugosité R_{\max} du sommet des espaceurs et des zones ouvertes augmente avec la température du porte-substrat. L'objectif de ce paragraphe est d'étudier le développement de la rugosité de surface au fur et à mesure des cycles de gravure pour deux températures de porte-substrat différentes et donc deux sélectivités.

La Figure V.0.16 présente l'évolution de la rugosité R_{\max} au sommet des espaceurs en fonction de l'épaisseur de nitrure gravée à 95°C et 100°C. Chaque point correspond alors à une gravure avec un nombre de cycles différent allant de 1 à 6 cycles. Notons qu'il existe également une incertitude sur les valeurs des épaisseurs gravées (mesures sur les images SEM) mais les barres d'erreurs ne sont pas représentées pour des raisons de clarté. La Figure V.0.16 montre que pour une température de 95°C, la rugosité R_{\max} augmente très peu avant que la couche de SiN au sommet du mandrel ne soit totalement retirée. Ainsi, en 3 cycles la rugosité R_{\max} au sommet des espaceurs est de seulement 5 nm, ce qui est légèrement supérieure à la rugosité initiale.

Pour le même procédé réalisé à une température de 100°C, la rugosité augmente fortement durant les trois premiers cycles puis nous observons une saturation de la rugosité jusqu'au retrait total des 24 nm de SiN. La rugosité moyenne R_{\max} est alors d'environ 9 nm soit plus du double de la rugosité initiale. La présence d'une saturation de la rugosité au sommet des espaceurs est toutefois difficile à expliquer. Il est très probable que ce phénomène soit lié à un artefact de mesure et/ou un manque de reproductibilité du réacteur.

On peut également observer qu'au-delà de 3 cycles dans le cas à 95°C et 5 cycles à 100°C, l'épaisseur gravée évolue très peu alors que la rugosité augmente fortement (avec de grandes barres d'erreur) traduisant un possible manque de reproductibilité de notre réacteur.

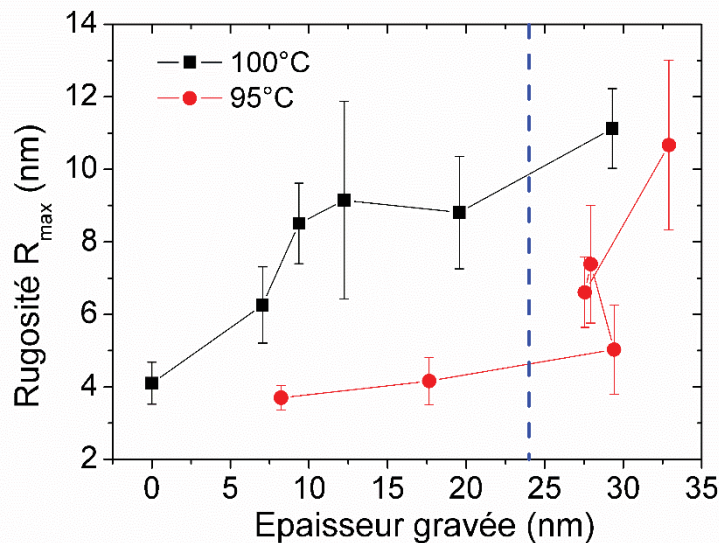


Figure V.0.16 : Evolution de la rugosité R_{max} au sommet des espaceurs en fonction de l'épaisseur gravée (au sommet des espaceurs) pour deux températures de porte-substrat. La ligne en pointillé bleu situé à 24 nm en abscisse correspond à l'épaisseur initiale de la couche de SiN.

Pour résumer, **la température du porte-substrat influe fortement sur le développement de la rugosité lorsque le nombre de cycles de gravure augmente.** En effet, lorsque la sélectivité entre SiN modifiée et non modifiée est faible comme à 95°C, la rugosité se développe très lentement puisque les radicaux gravent les zones modifiées et non modifiées avec des vitesses de gravure proches. Pour une sélectivité plus élevée (à 100°C), la rugosité augmente dès les premiers cycles révélant rapidement l'inhomogénéité de la modification du matériau.

2. Influence du temps de plasma H₂

2.1. Cas des plasmas CCP

L'accroissement de la sélectivité entre matériau modifié et non modifiée par l'intermédiaire de l'augmentation de la température du porte-substrat durant l'étape de retrait a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité de la modification de la surface durant les plasmas H₂ très courts (20 s). Il apparait donc nécessaire d'augmenter la durée du plasma d'hydrogène afin d'augmenter la dose d'ions atteignant la surface et donc de réduire la rugosité de surface. Cependant, nous avons vu précédemment que la différence d'épaisseur modifiée entre le sommet et les « épaules » des espaceurs était plus faible pour des temps de plasma supérieurs à 20 s. Or, cette différence est primordiale pour obtenir à la fin du procédé des espaceurs présentant un sommet de carré.

Afin d'étudier l'impact de la durée du plasma H₂ sur la rugosité et la forme des sommets des espaceurs, la température du porte-substrat a été fixée à 100°C. Les autres paramètres expérimentaux sont répertoriés dans le

Etape	Pression	Puissance source	Puissance bias	NF ₃	NH ₃	He	H ₂	Température			Temps de plasma
								Porte-substrat	Douche	Parois	
	mTorr	W	W	sccm			°C			s	
H ₂	10	0	50				150	95 à 105	130	80	20 à 120
RPS	2500	250	X	40	400	1400		95 à 105	130	80	15

Tableau V.0.2.

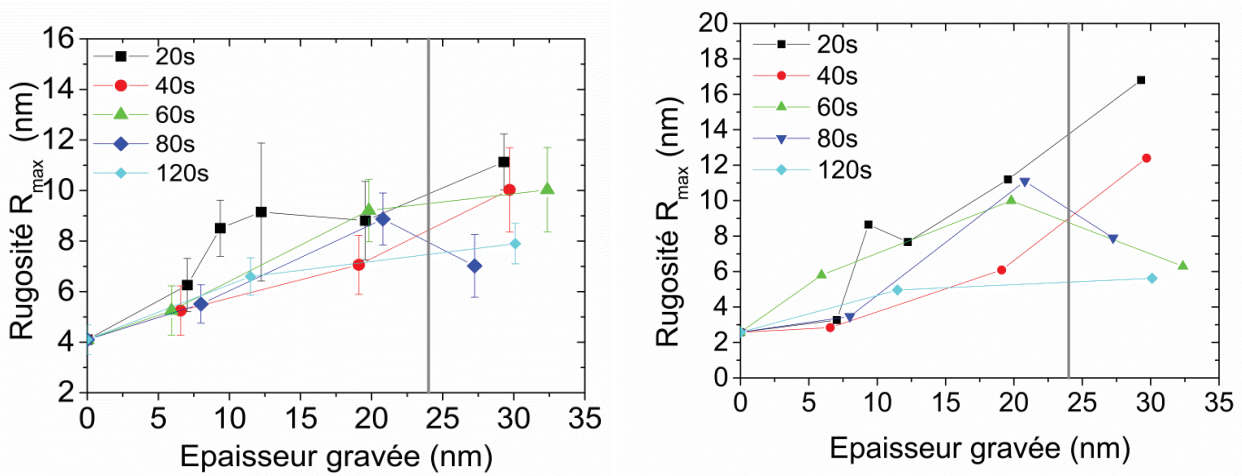


Figure V.0.17 : Evolution de la rugosité R_{\max} du SiN au sommet des espaceurs (a) et sur les zones ouvertes en fonction de l'épaisseur gravée et pour différents temps de plasma H_2 dans le procédé de gravure cyclée. La ligne grise située à 24 nm en abscisse correspond à l'épaisseur initiale de SiN : au-delà de cette limite tout le nitrure a été gravé.

La Figure V.0.17 présente l'évolution de la rugosité R_{\max} du nitrure au sommet des espaceurs et sur les zones ouvertes en fonction de l'épaisseur gravée et pour différents temps de plasma H_2 dans le procédé de gravure cyclée. Le trait placé à une épaisseur de 24 nm correspond à l'épaisseur initiale de SiN. Les valeurs de rugosités situés au-delà de cette limite correspondent donc à la rugosité de la surface lorsque les 24 nm de SiN ont été gravés. La Figure V.0.17.a montre une augmentation de la rugosité R_{\max} au sommet des espaceurs en fonction de l'épaisseur gravée et cela indépendamment de la durée du plasma H_2 . Néanmoins, il semble que la rugosité se développe plus lentement et de façon moins importante pour des temps de plasma H_2 plus longs. Cependant, il faut à nouveau souligner qu'il y a de fortes incertitudes quant à la mesure de la rugosité au sommet des espaceurs.

Un comportement similaire est observé dans les zones ouvertes (Figure V.0.17.b). En effet, lorsque la couche d'arrêt en SiO_2 est atteinte (24 nm de SiN gravé) la rugosité R_{\max} mesurée est beaucoup plus faible pour un temps de plasma H_2 de 120 s que pour une durée de 20 s. Ces résultats montrent que la transformation du nitrure en plasma H_2 est plus complète et plus homogène pour des doses d'ions importantes (temps de plasma H_2 longs). A contrario pour des temps de plasma courts, la faible dose d'ions qui bombarde le matériau est directement reliée à la forte rugosité mesurée.

La Figure V.0.18 permet de visualiser la forme des espaceurs nitrure à l'issue de la gravure partielle ou totale des 24 nm de SiN au sommet des motifs avec le procédé de gravure cyclée pour les différents temps de plasma H_2 utilisés. Nous observons que pour des durées de plasma H_2 de 20 s et 40 s, la forme du sommet des espaceurs est parfaitement carrée (problème de rugosité exclu). Cependant pour ces temps plasma courts on observe, au premier plan, des différences de hauteurs très significatives entre les différents espaceurs. De plus, pour les temps de traitement les plus courts (temps plasma de 20 s), on observe en arrière-plan et pour

tous les espaceurs des différences de hauteur gravée significative, ce qui indique que le long d'un espaceur, l'épaisseur gravée et donc transformée par le plasma d'hydrogène fluctue significativement. Ces résultats confirment la non-homogénéité de la transformation des espaceurs à une échelle très locale lorsque des temps de traitement plasma courts sont utilisés. Il est important de noter que la vitesse de gravure de la couche modifiée durant le retrait RPS augmente avec la durée du plasma H₂. En d'autres mots, plus la couche est modifiée, plus elle est gravée rapidement puisque la durée de la phase RPS est constante.

Pour les temps de plasma d'hydrogène plus longs (> 40s), la forme des espaceurs est proche de leur forme arrondie initiale, ce qui signifie que les « épaules » des espaceurs sont gravées aussi rapidement que le sommet. Par conséquent, la modification du matériau au niveau des épaules est proche de la modification au sommet des espaceurs pour les durées de plasma H₂ longues. De plus, on peut également noter la présence d'une gravure latérale des espaceurs plus importante au fond des tranchées (« notching ») lié à une sur-gravure et à la présence de la couche d'arrêt en SiO₂.

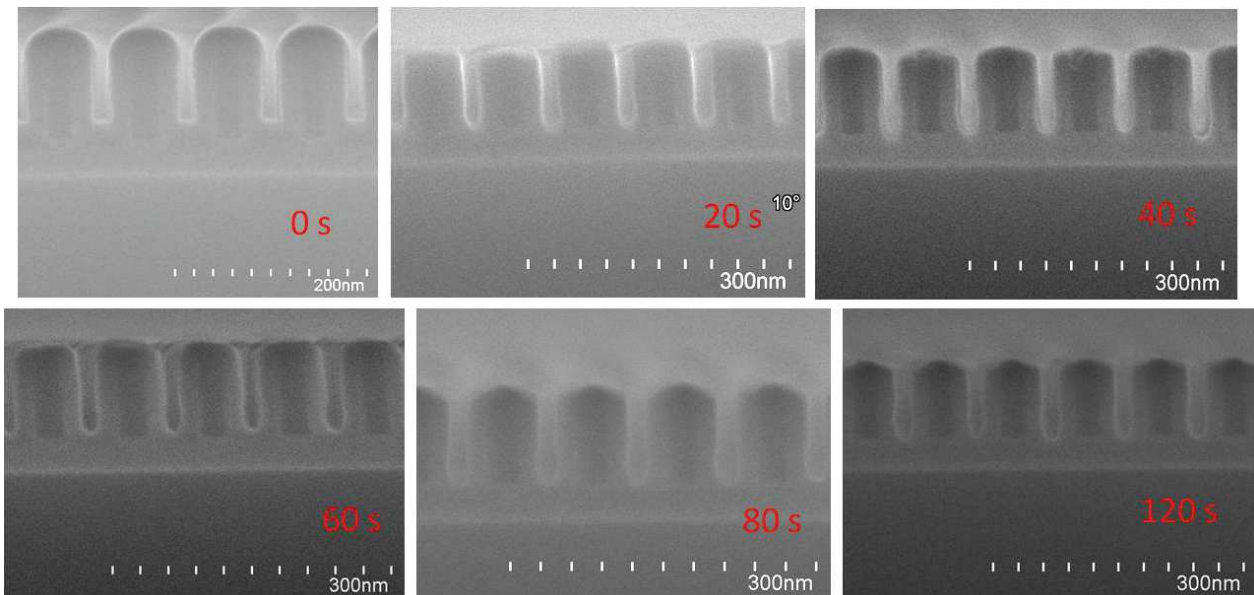


Figure V.0.18 : Images SEM des espaceurs après plusieurs cycles H₂-RPS pour différents temps de plasma H₂. Dans tous les cas, la couche de 24 nm de SiN a été partiellement ou totalement gravée au sommet des motifs.

Cette étude confirme l'impact de la durée du plasma d'hydrogène et donc de la dose d'ions reçue par la surface de l'espaceur sur l'homogénéité de la transformation et sur la rugosité observée au sommet des espaceurs. Néanmoins, dans les conditions expérimentales utilisées ici, augmenter la durée d'exposition de la surface au plasma H₂ (durant les cycles) ne permet pas d'obtenir au terme de la gravure des espaceurs avec un sommet carré, ce que l'on souhaite pour les stratégies de « simplified quadrupole patterning ».

2.2. Cas des plasmas ICP et intermédiaires

La durée d'exposition de la surface au plasma H_2 CCP et donc la dose d'ions reçue par la surface par unité de temps est un paramètre primordial afin de diminuer ou d'éviter la formation de rugosités liée à l'inhomogénéité de la modification du matériau. Dans cette section, nous allons étudier l'impact de la dose d'ions reçue par la surface par seconde sur la rugosité de surface ainsi que sur la forme du sommet des espaceurs. Pour cela, nous avons utilisé un plasma ICP (qui permet d'avoir accès à un flux d'ions Γ_i beaucoup plus élevé qu'en CCP) avec deux puissances sources très différentes : 1000 Ws/ 50 Wb (flux d'ions $\Gamma_i = 0,85 \text{ mA.cm}^{-2}$) et 200 Ws/ 100 Wb (flux d'ions $\Gamma_i = 0,15 \text{ mA.cm}^{-2}$). Dans le cas où une forte puissance source est utilisée pour le plasma ICP, des problèmes d'interactions avec les parois à forte puissance de polarisation (pulvérisation du conditionnement SiOH très élevée) ne nous ont pas permis de conserver une énergie ionique similaire au cas CCP et ICP basse puissance soit 260 eV. La durée du plasma H_2 de chaque cycle a été fixée à 20 s pour les trois modes plasma étudiés.

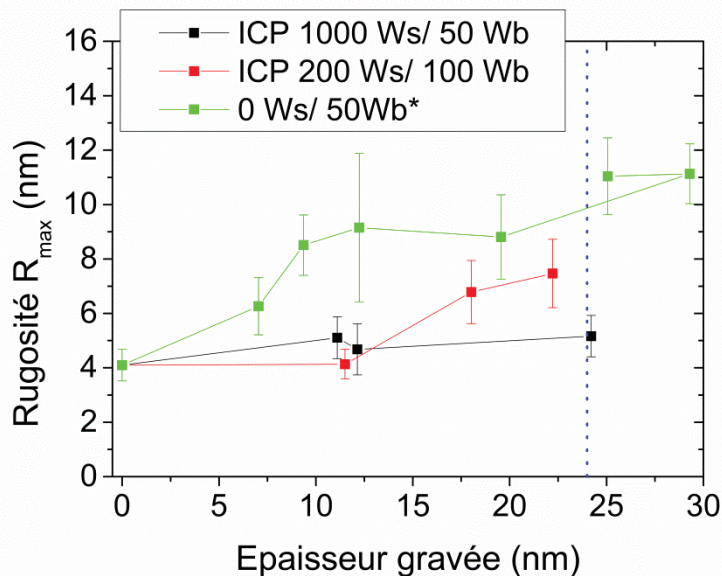


Figure V.0.19 : Evolution de la rugosité R_{\max} du sommet des espaceurs nitrure en fonction de l'épaisseur gravée et pour trois modes de fonctionnement différents : ICP 1000 Ws/ 50 Wb, ICP 200 Ws/100 Wb et CCP 0 Ws/ 50 Wb. L'astérisque signale que le plasma H_2 a été effectué dans la même chambre que les plasmas délocalisés. La ligne en pointillé bleue correspond à l'épaisseur initiale de la couche de SiN à graver.

La Figure V.0.19 présente l'évolution de la rugosité R_{\max} du sommet des espaceurs nitrure en fonction de l'épaisseur de nitrure gravée et pour trois modes de fonctionnement du plasma H_2 . Nous pouvons observer que la rugosité de surface n'augmente pas durant la gravure dans le cas ICP à 1000 Ws (ions hydrogène d'environ 50 eV) quel que soit le nombre de cycles effectués. Lorsque la puissance source diminue (200 Ws et énergie ionique E_i d'environ 260 eV), la Figure V.0.19 montre une augmentation de la rugosité seulement après une dizaine de

nanomètres gravés pour atteindre une rugosité R_{max} d'environ 7 nm à l'issue de la gravure complète de l'espaceur. Dans le cas du mode CCP (puissance source nulle et $E_i=260$ eV), la rugosité du sommet des espaceurs croît rapidement dès les premiers nanomètres gravés pour aboutir à une valeur R_{max} de 10 nm environ en fin de gravure.

Le mode de plasma H_2 utilisé doit permettre une modification homogène sur toute la surface en obtenant des espaceurs aux sommets carrés. La Figure V.0.20 montre les images SEM des espaceurs à l'issue de la gravure des 24 nm de SiN pour les trois modes plasmas étudiés. On remarque que dans le cas du mode ICP 200 Ws et 1000 Ws (images du centre et de droite), le profil des espaceurs présente une pente d'autant plus marquée que la puissance source est élevée (sommets facettés). Cela signifie que les « épaulés » des espaceurs sont gravés aussi rapidement que leur sommet, autrement dit la forme initiale de l'espaceur est maintenue. On peut également observer un phénomène de gravure latérale (« notching ») très prononcé au fond des tranchées avec une absence quasi-totale de gravure pour le mode ICP 1000 Ws qui est plus réduit dans le cas à 200 Ws.

La création d'une pente au sommet des espaceurs et d'une gravure latérale au pied des motifs sont causées par un phénomène d'effet de charge. Ainsi, les ions qui devaient initialement arriver perpendiculairement à la surface vont être déviés vers les bords et les flancs des espaceurs. La déviation des ions engendre donc une modification du matériau plus importante au niveau des « épaulés » que sur le sommet des espaceurs contrairement à ce que nous avons observé avec le mode CCP (paragraphe 4).

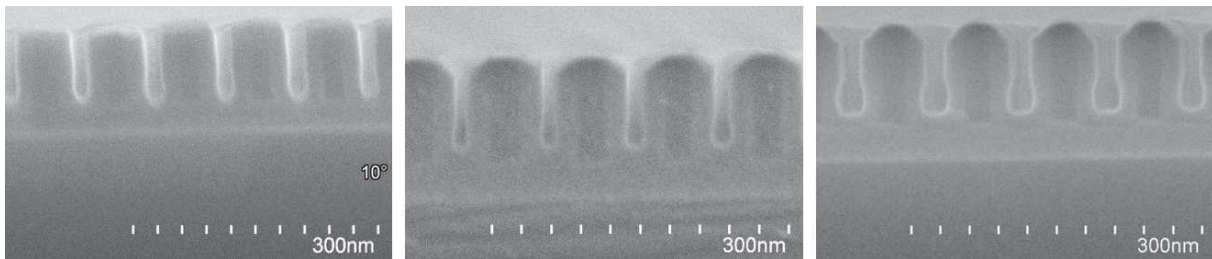


Figure V.0.20 : Images SEM des espaceurs de nitrure après gravure des 24 nm de SiN pour les trois modes de plasmas utilisés : à gauche le mode CCP (0 Ws/ 50Wb), au centre le cas ICP 200 Ws/ 100 Wb et à droite le cas ICP 1000 Ws/ 50Wb.

Pour résumer, l'augmentation de la dose d'hydrogène totale reçue (temps de plasma identique dans les trois modes) par le matériau permet d'éviter la formation de la rugosité au sommet des espaceurs nitrure mais également d'obtenir des hauteurs d'espaceurs similaire lors des cycles H_2 -retrait RPS. Il est important de noter que dans tous les cas l'épaisseur maximale modifiée n'est pas atteinte. Ce résultat confirme donc que **la valeur du flux d'ions dans les plasmas d'hydrogène est un paramètre essentiel afin d'obtenir une modification homogène et complète du nitrure**. Cependant, la Figure V.0.20 montre que la présence d'un flux d'ions seulement 3 fois (ou davantage) plus élevé qu'en CCP entraîne la création d'une pente sur le sommet des espaceurs ainsi que de la gravure latérale au fond des tranchées.

Il semble donc nécessaire de trouver un compromis entre forme des espaceurs et rugosité de surface induite lorsque le flux d'ions du plasma H_2 est trop faible comme en mode CCP.

3. Mécanisme de création de la rugosité

Nous venons de voir que la durée mais également le flux d'ions Γ_i du plasma H_2 sont des paramètres fondamentaux pour modifier le matériau de façon homogène. En d'autres termes, il est nécessaire de transformer de manière la plus homogène possible la couche de SiN pour éviter la formation d'une rugosité de surface après le retrait de cette couche modifiée en plasma délocalisé.

3.1. Simulations de dynamique moléculaire

Afin de mieux comprendre l'impact de la dose d'hydrogène reçue par le matériau SiN sur sa modification, des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées au laboratoire dans le cadre de la thèse de Vahagn Martirosyan [Martirosyan2017]. Les résultats de ces simulations sont donnés pour l'interaction entre un plasma d'hydrogène pur et une surface de silicium. Une étude sur le nitrure est également en cours mais les résultats ne sont pas disponibles au moment de la rédaction de ce chapitre de thèse.

L'exposition du substrat de silicium au plasma d'hydrogène est simulée en impactant une cellule de $3,26 \times 3,26 \times 30,4$ nm uniquement avec des ions H_3^+ (ions majoritaires des plasmas H_2 dans les conditions expérimentales utilisées [Dubois2016]) d'une énergie de 100 eV (énergie maximale possible en MD pour une durée de simulation raisonnable) avec une dose d'ions variable. La dose correspond au nombre d'ions impactant le matériau par centimètre carré (le flux d'ions multiplié par le temps de plasma). Nous n'avons pas pris en compte le rôle des radicaux H puisque dans le cas du SiN, ceux-ci ne provoquent pas une gravure du matériau. L'hypothèse est donc faite que la simulation H_3^+ /silicium donnera des résultats proches de H_3^+ /SiN. Les premiers résultats de simulation de dynamique moléculaire de l'interaction plasma H_2 /SiN (qu'on ne montrera pas ici) confirment d'ailleurs cette hypothèse. De plus, seul l'impact des ions H_3^+ est étudié ici puisqu'ils représentent plus de 90 % des ions du plasma dans les conditions expérimentales utilisées dans ce travail [Dubois2016].

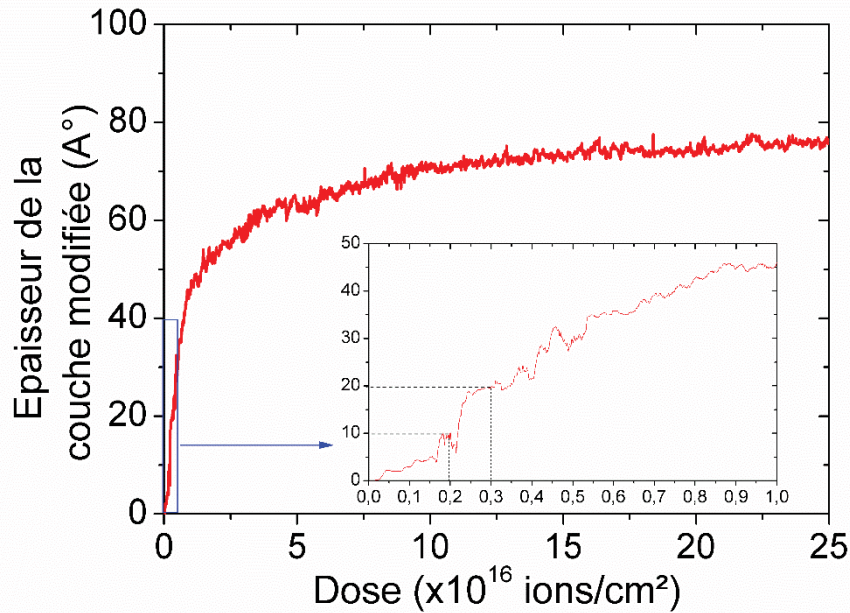


Figure V.0.21 : Simulation de dynamique moléculaire présentant l'évolution de l'épaisseur de la couche modifiée de silicium en fonction de la dose d'ions hydrogène arrivant à la surface du silicium. Les données correspondent au cas d'ions H_3^+ ayant une énergie de 100 eV.

La

Figure V.0.21 présente l'évolution de l'épaisseur de la couche modifiée en fonction de la dose d'ions impactant la surface du silicium obtenue par simulations de dynamique moléculaire. Nous pouvons constater que l'épaisseur de la couche modifiée augmente très rapidement pour des doses d'ions inférieures à 1.10^{16} ions.cm⁻² avant de saturer autour de 7 nm pour une dose supérieure à 1.10^{17} ions.cm⁻². La

Figure V.0.21 montre également que pour les doses d'ions très faibles, l'épaisseur modifiée double lorsque la dose passe de 2.10^{15} à 3.10^{15} ions.cm⁻² ce qui rapporté à nos conditions expérimentales en plasma CCP ($\Gamma_i = 4,4. 10^{14}$ ions.cm⁻².s⁻¹) correspond à des durées de plasma de 4,5 et 7 s respectivement.

Nous pouvons donc remarquer que pour des doses d'ions très faibles, la variation de l'épaisseur modifiée en fonction de la dose d'ions est brutale. De plus, un calcul approximatif indique qu'avec un flux ionique de $\Gamma_i = 4,4. 10^{14}$ ions.cm⁻².s⁻¹ et une densité de sites atomiques de la surface de SiN de $2,1.10^{15}$ atomes.cm⁻² (calculée à partir de la masse volumique du SiN de $3,1$ g.cm⁻³), chaque site de la surface subit un impact ionique toutes les 5 secondes. Par conséquent, la probabilité que chaque atome de la surface soit impacté par le même nombre d'ions durant les 20 s de plasma est très faible.

Afin d'illustrer cette probabilité, le nombre d'impacts d'ions H_3^+ par cellule de 10 nm² sur une surface totale de 400 nm² (taille raisonnable par rapport à la dimension des espaceurs et de nos images AFM) a été modélisée pour nos conditions expérimentales.

La

Chapitre V

Figure V.0.22 représente la variation du rapport H/Si (rapport qui permet de quantifier la modification du matériau) et du nombre d'impact ionique par cellule de 10 nm^2 réparties sur une surface de $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$. Nous pouvons observer que l'écart maximal du rapport H/Si entre deux cellules de la surface est de 56% sur les 5 premiers nanomètres de profondeur du matériau et pour 10 s de plasma, le rapport H/Si pouvant alors doubler passant de 0,05 à 0,1 d'une cellule à l'autre. En ce qui concerne le nombre d'impact ionique, la variation maximale est de 59 % entre deux cellules. Ainsi, en 10 s de plasma une cellule de 10 nm^2 peut être bombardée plus de 400 fois alors qu'une cellule voisine subira moins de 300 impacts. Cette différence correspond alors à une variation de plus de 1 nm de l'épaisseur de la couche modifiée entre ces deux cellules (pour une énergie ionique de 100 eV) mais également à un gradient de modification allant du simple au double. Ainsi, les zones exposées à plus d'impacts vont être « mieux » modifiées et sur une profondeur plus importante par rapport à d'autres zones voisines moins modifiées. **Ces différences de transformation à une échelle très locale permettent donc de rendre parfaitement compte des rugosités observées après la phase de retrait RPS.**

Il est important de noter que les variations du nombre d'impacts et du rapport H/Si diminuent lorsque la durée du plasma augmente ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux obtenues précédemment.

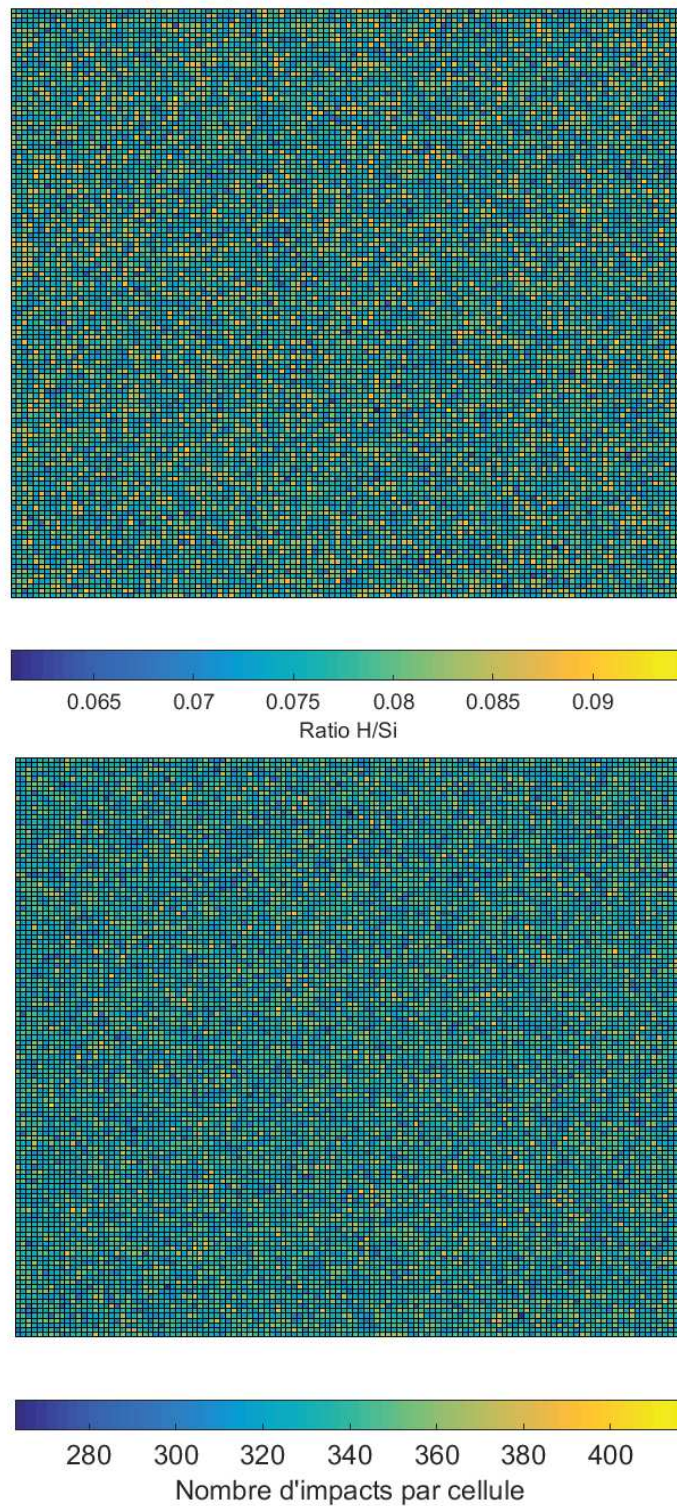


Figure V.0.22 : Illustration de la variation du rapport H/Si (en haut) et du nombre d'impacts sur chaque cellule de 10 nm² sur une surface de 400 nm² pour un plasma H₂ de 10s dans des conditions de simulations proches des conditions expérimentales : énergie des ions de 260 eV, flux d'ions de 0,05 mA/cm² ($4 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻².s⁻¹), plasma composé à 90% d'ions H₃⁺.

Ainsi, ces simulations permettent d'illustrer qu'un très faible flux d'ions impactant une surface durant un temps très court engendre un phénomène de stochasiticité du bombardement ionique et donc des différences de modification du matériau à une échelle très locale.

3.2. Mécanisme de gravure du SiN modifié en plasma délocalisé

Les différents résultats présentés au cours de ce chapitre ont permis de mettre en évidence la présence d'une rugosité de surface au sommet des espaceurs nitrure qui se développe et s'amplifie au cours des cycles.

La dose d'ions reçue par la surface dans le cas des plasmas H_2 en mode CCP est très faible et peut donc varier fortement d'un espaceur à l'autre et/ou le long d'un même espaceur. Les simulations de dynamique moléculaire illustrent l'inhomogénéité de la modification d'une zone de 10 nm^2 à l'autre que ce soit en termes d'épaisseur ou de degré de modification (rapport H/Si différent).

La formation de la rugosité au cours de 2 cycles H_2 -retrait RPS est illustrée sur la

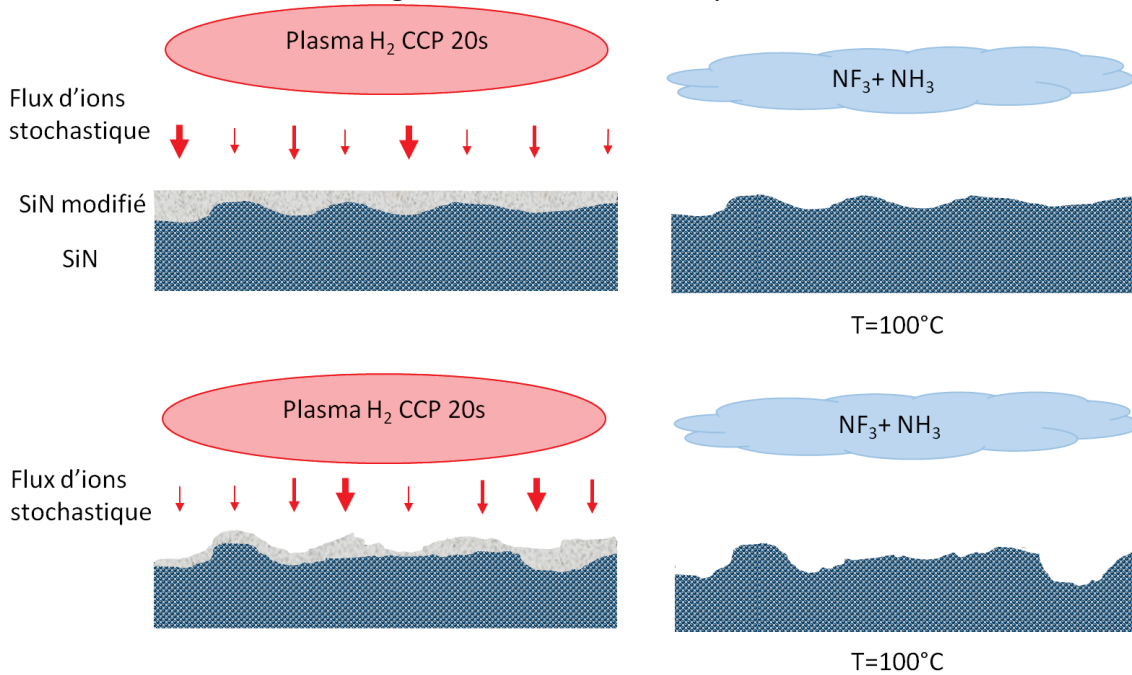


Figure V.0.23.

1

2

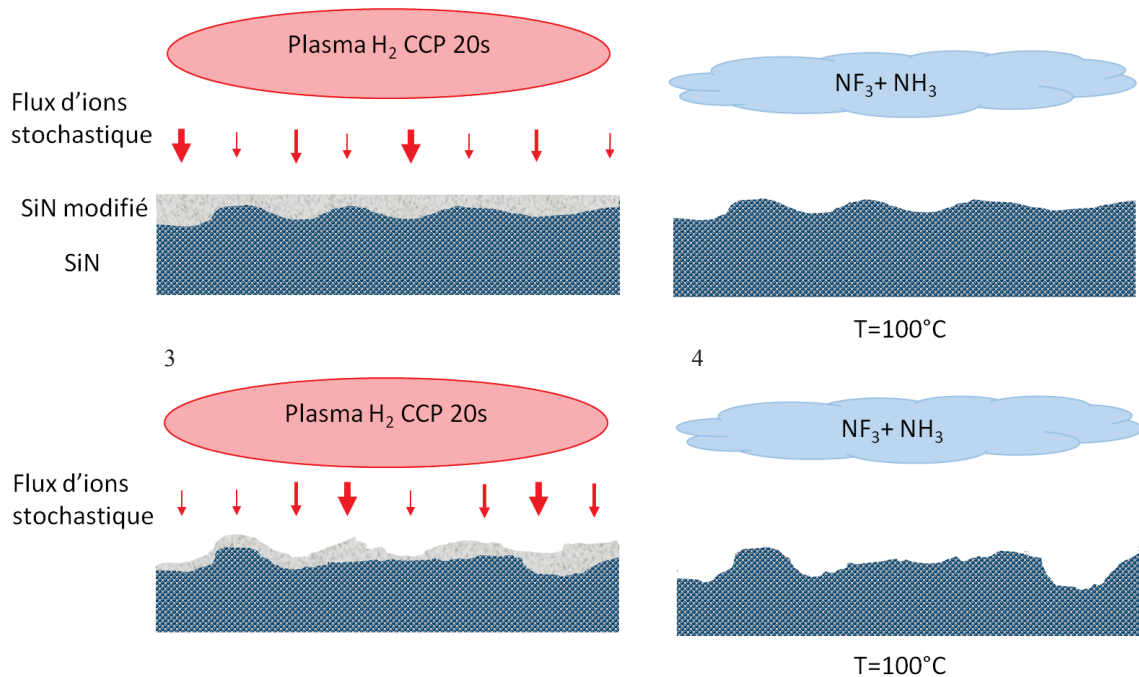


Figure V.0.23 : Schéma illustrant la formation de la rugosité au sommet des espaceurs nitrure au fur et à mesure des cycles. La dose d'ions est représentée par les flèches rouges et l'épaisseur de matériau modifié par la couche grise.

L'exposition de la surface de nitrure à un plasma très court d'hydrogène engendre la modification sur une épaisseur variable et à un degré variable qui dépend du nombre d'impacts ionique sur chaque zone. Ainsi, une zone ayant subi plus d'impacts qu'une autre sera modifiée sur une épaisseur plus importante et de manière plus complète qu'une zone exposée à moins d'impacts d'ions H_3^+ . Bien qu'en extrême surface la couche modifiée soit homogène, les variations sont plus importantes dans le volume du matériau. Ainsi, lors de la première phase de retrait RPS et pour une température du porte substrat de $100^\circ C$ et donc une sélectivité élevée entre le SiN modifié et non modifié, les espèces réactives retirent la couche modifiée sélectivement par rapport au nitrure non exposé laissant apparaître de légères rugosités.

Le plasma d'hydrogène du cycle suivant qui présente également un bombardement stochastique de la surface va de nouveau modifier le matériau sur des profondeurs variables. Cette variation sera alors de nouveau mise en évidence lors du plasma délocalisé suivant augmentant la rugosité R_{max} de la surface.

Le mécanisme de formation des rugosités étant établi nous pouvons donc déterminer les conditions qui permettent de réduire ou d'inhiber leur formation :

- Lorsque la température du porte-substrat est plus faible et la sélectivité entre matériau modifié et non modifié diminue, les espèces réactives du plasma RPS pourront alors plus facilement réagir avec le SiN non modifié et ainsi diminuer l'impact de la stochasticité du bombardement ionique au détriment de la sélectivité entre matériau modifié et non modifié. Le contrôle de la gravure au nanomètre près ne peut alors plus être assuré.

Chapitre V

- un allongement de la durée du plasma ou un changement de mode de fonctionnement (passage de CCP à ICP par exemple) engendre une augmentation de la dose d'ions permettant de minimiser la variation de l'épaisseur modifiée et le degré de modification d'une zone à l'autre à la surface du SiN. Par conséquent, la couche modifiée sera de plus en plus homogène ce qui limitera fortement la formation de rugosités. L'énergie des ions doit cependant être suffisamment élevée pour éviter les phénomènes d'effets de charges.

Il est possible qu'un dernier phénomène influe fortement sur la génération de ces rugosités : c'est la sélectivité du plasma NF_3/NH_3 vis à vis du degré de modification du matériau (valeur du rapport H/SiN). En effet, nous ne pouvons exclure l'influence de la quantité d'hydrogène dans le matériau sur la vitesse de retrait de la couche. Cependant, cette étude n'a pas été possible dans le cadre de ce travail car elle nécessite une connaissance approfondie de la chimie de la phase gazeuse ainsi que des produits de gravure ce qui fait d'ores et déjà l'objet d'une autre thèse.

E. Conclusion

Durant ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'impact de la stochasticité du bombardement ionique le plasma d'hydrogène utilisé pour modifier le matériau dans le procédé de gravure cyclée. Pour cela, notre étude s'est portée sur l'une des applications de ce procédé : la gravure des espaceurs pour le « simplified quadrupole-patterning ».

Dans un premier temps, notre travail s'est focalisé sur l'étude des deux étapes du procédé indépendamment l'une de l'autre et plus particulièrement sur la rugosité de la surface obtenue après chaque étape.

Concernant la phase de plasma délocalisé, nous avons montré que la vitesse de gravure du nitrure non modifié dans un plasma RPS NF_3/NH_3 diminue pour atteindre une valeur nulle lorsque la température du porte-substrat augmente de $80^\circ C$ à $110^\circ C$. L'augmentation des autres paramètres plasma tel que la pression, la puissance source et le rapport des gaz réactifs entraîne dans tous les cas une augmentation de la vitesse de gravure. Nous avons également observé une croissance linéaire de l'épaisseur gravée avec la durée du plasma RPS. La variation de l'ensemble des paramètres plasma a permis de mettre en évidence une absence totale de rugosités de surface durant la gravure du nitrure en plasma délocalisé NF_3/NH_3 uniquement.

Durant l'étape de modification, nous avons montré grâce à des analyses XPS que l'exposition du nitrure à un plasma d'hydrogène induit une déplétion du matériau en azote. La durée nécessaire pour atteindre une déplétion maximale en azote dépend du mode de plasma utilisé (120 s en ICP contre 600 s en CCP) et donc du flux d'ions. L'étude de l'épaisseur de nitrure modifiée via une gravure en bain HF a permis d'observer une saturation de la couche modifiée à 75 \AA à partir de 300 s de plasma H_2 . La présence de ces deux durées de plasma différentes pour caractériser la couche modifiée de nitrure est expliquée par le fait que la durée nécessaire pour atteindre la profondeur de pénétration maximale des ions est plus rapide que la durée nécessaire pour transformer complètement le volume de matériau donné.

Chapitre V

De plus, la réalisation d'images TEM sur des espaceurs nitrure exposés à un plasma d'hydrogène très court (80 s) a montré la présence d'une forte inhomogénéité de l'épaisseur modifiée d'un espaceur à l'autre pour un même échantillon. **La variation d'épaisseur modifiée pouvant atteindre plus d'1 nm.** Cependant, les plasmas d'hydrogène courts (20 s) présentent l'avantage d'engendrer une modification plus profonde au niveau du sommet que des « épaulés » d'un espaceur permettant ainsi l'obtention d'un sommet à forme carrée en fin de gravure. Des analyses AFM ont également été réalisées au sommet des espaceurs après exposition à un plasma d'hydrogène et n'ont pas révélé la présence de rugosités significatives quelle que soit la durée du plasma.

A partir de ces résultats, nous avons entrepris l'étude du procédé de gravure cyclée dans son ensemble. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'impact de la température du porte-substrat et de la durée du plasma d'hydrogène sur la rugosité et la forme du sommet des espaceurs.

Nous avons mis en évidence, une forte augmentation de la rugosité du sommet des espaceurs nitrure lorsque la température du porte-substrat passe de 95°C à 105°C qui est liée à une augmentation de la sélectivité entre matériau modifié et non modifié. Ainsi, le retrait de la couche modifiée à haute température permet de visualiser clairement l'inhomogénéité de la modification du matériau et donc la stochasticité du bombardement ionique durant le plasma d'hydrogène de 20 s. Nous avons également montré que la température du porte-substrat avait peu d'influence sur la forme du sommet des espaceurs qui sont relativement carrés en fin de gravure.

L'étude spécifique du plasma d'hydrogène a montré l'importance de la durée de l'exposition sur l'épaisseur modifiée et le taux de modification de la surface. Nous avons donc observé que l'augmentation de la durée du plasma H₂ de 20 s à 120 s permettait une diminution de la rugosité de surface mesurée à l'issue de la gravure cyclée. Ce phénomène étant particulièrement visible dans les zones ouvertes. De plus, la variation du mode plasma utilisé et donc de la dose d'ions hydrogène reçue par la surface pour une même durée de plasma met en évidence une diminution de la rugosité au sommet des espaceurs en fonction de l'augmentation de la dose d'ions. Néanmoins, le profil des espaceurs se retrouvent plus ou moins facettés lorsque le flux d'ions est plus élevé.

La réalisation de simulations de dynamique moléculaire étudiant l'interaction entre un plasma d'hydrogène et une surface de silicium a permis de mettre en évidence la forte variation de l'épaisseur modifiée pour de très faibles dose d'ions. Nous avons notamment observé que l'épaisseur de la couche modifiée double lorsque la dose d'ions passe de 2.10^{15} à 3.10^{15} ions.cm⁻². Ces simulations permettent également de mesurer clairement l'impact de la stochasticité du bombardement ionique dans nos conditions expérimentales. En effet, des écarts supérieurs à 50% entre deux zones voisines de 10 nm² à la surface du nitrure ont été observés sur le nombre d'impacts ioniques et le degré de modification du matériau (rapport H/Si).

Enfin, nous avons formulé des hypothèses permettant d'expliquer la formation de ses rugosités au sommet des espaceurs au cours du procédé de gravure cyclée. **Cette rugosité est**

reliée à une modification inhomogène de la surface causée par la stochasticité du bombardement ionique en plasma CCP d'hydrogène.

D'après ces résultats, il serait donc souhaitable de travailler avec des durées de plasma H₂ plus longues ou avec un flux d'ions plus importants. Cependant, il semblerait que l'augmentation de ces deux paramètres soit au détriment de la forme carrée souhaitée pour les espaceurs. Plusieurs alternatives sont alors possibles pour prévenir le problème de l'effet stochastique des ions. L'une d'entre elle est d'utiliser des réacteurs à couplage capacitif double fréquence permettant d'augmenter le flux d'ions tout en conservant une forte énergie ionique. Il est également envisageable d'utiliser un mélange d'hydrogène et d'hélium. Ce dernier permettant d'obtenir un flux d'ions plus important en préservant la modification chimique de la surface grâce à la présence d'hydrogène.

Bibliographie du chapitre V

[Beulens1995] J. J. Beulens, B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, and G. S. Oehrlein, Appl. Phys. Lett. 66, 2634 (1995).

[Blain1996] M. G. Blain, T.L. Meisenheimer, and J. E. Stevens, "Role of nitrogen in the downstream etching of silicon nitride", J. Vac. Sci. Technol. A 14 (4), Jul/Aug 1996.

[Cook1987] J. M. Cook, "Downstream plasma etching and stripping", Solid State Technol. **30**, 147 (1987).

[Dubois2016] Jérôme Dubois, « Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique » Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2016.

Chapitre V

[Hancock1990] G. Hancock, J. P. Sucksmith, and M. J. Toogood, "Plasma kinetic measurements using time resolved actinometry – Comparisons with laser-induced fluorescence", *J. Phys. Chem.* **94**, 3269 (1990).

[Horiike1985] Y. Horiike, in *Applications of Plasma Processes to VLSI Technology*, edited by t. Sugano (Wiley, New York, 1985), pp. 137-138.

[Horiike1976] Y. Horiike and M. Shibagaki: *Proc. 7th Conf. solid State Devices, Tokyo, 1975*, Jpn. J. Appl. Phys. **15** (1976) Suppl.15-1, p.13.

[Kastenmeier1998] B.E.E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, G.S. Oerhleim, and J. G. Langan, " Remote plasma etching of silicon nitride and silicon dioxide using NF_3/O_2 gas mixtures", *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (4), Jul/Aug 1998.

[Kikuchi1993] J. Kikuchi, S. Fujimura, M. Suzuki, and H. Yano, "Effect on H₂O on atomic-hydrogen generation in hydrogen plasma", *Jpn. J. Appl. Phys* **32** (1993) 3120.

[Kikuchi1994] J. Kikuchi, M. Iga, H. Ogawa, S. Fujimura, and H. Yano, "Native-oxide removal on Si surface by NF₃ added hydrogen plasma downstream treatment", *Jpn. J. Appl. Phys* **33** (1994) 2207.

[Kikyuama1991] H. Kikyuama, N. Miki, K. Saka, J. Takano, I. Kawanabe, M. Miyashita and T. Ohmi, "Principles of wet chemical processing in ULSI microfabrication", *Semiconductor Manufacturing, IEEE Transactions on*, 4(1), 26-35 (1991).

Conclusion

[Martirosyan2017] Vahagn Martirosyan, « Modification de matériaux en couches minces par plasmas H₂ ou He : Simulations atomistiques pour procédés de gravure innovants » thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (2017).

[Mogab1978] C. J. Mogab, A. C. Adams, and D. L. Flamm, "Plasma etching of Si and SiO₂ – The effect of oxygen additions to CF₄ plasmas", J. Appl. Phys. **49** (7), (1978).

[Nishino1993] H. Nishino, N. Hayasaka, and H. Okano, "Damage free selective etching of Si native oxides using NF₃/NH₃ and SF₆/H₂O down-flow etching", J. Appl. Phys. **74** (1993) 1345.

[Oh2014] H. J. Oh, J. H. Lee, M. S. Lee, W. G. shin, S. Y. Kang, G. D. Kim, and D. H. Ko, "NF₃/NH₃ dry cleaning mechanism inspired by chemical and physical surface modification of Si, SiO₂ and Si₃N₄", ECS Transactions, **61** (38) 1-8 (2014).

[Ogawa2002] H. Ogawa, T. Arai, M. Yanagisawa, T. Ichiki, and Y. Horiike, "Dry cleaning technology for removal of silicon native oxide employing hot NH₃/NF₃ exposure", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **41** (2002) pp. 5349-5358.

[Pollet2016] O. Pollet, N. Posseme, V. Ah-Leung and M. Garcia Barros, "Thin Layer Etching of Silicon Nitride: Comparison of downstream plasma, liquid HF and gaseous HF processes for selective removal after light ion implantation", Solid State Phenomena, 255, 1662-9779, (2016).

[Posseme2014] N. Posseme, O. Pollet, and S. Barnola, « Alternative process for thin layer etching: Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium », Appl. Phys. Lett **105**, 051605 (2014).

[Posseme2016] Nicolas Posseme, Olivier Joubert, Laurent Vallier. Microelectronic method for etching a layer. Brevet20160035581. 4 février 2016.

[Sode2013] M. Sode, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob, "Quantitative determination of mass-resolved ion densities in H₂-Ar inductively coupled radio frequency plasmas", J. Appl. Phys, **113**, 9 (2013).

[Tavernier2014] A. Tavernier, "Développement d'un procédé innovant de remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées", Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2014.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse a été de mettre en évidence la stochasticité du bombardement ionique dans les nouveaux procédés de gravure plasma et de comprendre son impact sur l'état de la surface post-gravure. En effet, la course à la miniaturisation des dispositifs a laissé apparaître les limites des procédés plasmas utilisés jusqu'alors comme le mode continu (CW). Parmi ces limitations, on compte entre autre les effets de charges, l'ARDE et les défauts induits par le bombardement ionique des couches sous-jacentes durant la gravure. C'est sur ce dernier point que nous avons focalisé notre étude. Ainsi, de nouveaux procédés de gravure plasma ont été introduits dans l'industrie microélectronique pour réduire l'impact du bombardement ionique de la surface comme les plasmas pulsés (depuis une dizaine d'année) et plus récemment la modification du matériau par plasma H_2 suivi d'un retrait de la couche modifiée (brevet déposé en 2016). Ces technologies de gravure présentent la caractéristique d'avoir un flux d'ions très faible tout en conservant une énergie ionique élevée nécessaire pour maintenir une vitesse de gravure/modification tolérable pour l'industrie. Ces faibles valeurs de flux d'ions permettent donc de réduire la densité de défauts induits par les ions mais posent également la question de l'effet stochastique des ions. En effet, si le nombre d'ions impactant la surface est trop faible durant le procédé l'homogénéité de la gravure (ou de la modification du matériau) est alors remise en cause.

Dans un premier temps, nous avons concentré notre travail sur l'étude de deux modes de plasmas pulsés : les plasmas synchronisés pulsés (source ICP et bias pulsées de façon synchronisées) et les plasmas où seule la puissance de polarisation est pulsée (source ICP continu et bias pulsé). L'objectif étant d'observer l'effet stochastique des ions, nous avons choisis d'étudier l'interaction entre le silicium et des chimies de plasma simples et bien connues telles que le plasma de chlore et le plasma d'HBr. Les résultats présentés dans les chapitre III et IV respectivement pour le chlore et l'HBr ont permis tout d'abord d'identifier puis de valider l'impact de l'effet stochastique des ions sur l'état de la surface du silicium après gravure. Pour cela, la même méthodologie a été employée. Des études paramétriques de la rugosité de surface par AFM et SEM en fonction du rapport de cycle et de la fréquence de modulation pour des paramètres de plasma constants (flux de gaz, pression, puissance source et bias) ont tout d'abord été menées. Ensuite, nous avons mesuré les caractéristiques du plasma via une sonde capacitive permettant une résolution temporelle de 10 μs pour le flux d'ions et un spectromètre de masse résolu en temps couplé à un protocole de mesure adapté (travail au seuil d'ionisation des espèces) pour la densité de neutres.

Les expériences exposées au chapitre III concernant l'interaction entre les plasmas pulsés de chlore et le silicium ont mis en évidence la présence d'une très forte rugosité de surface lorsque le rapport de cycle est inférieur à 75 %. Cette rugosité se propage au fur et à mesure de la gravure. Ce phénomène est d'autant plus important et rapide que le rapport de cycle est faible et cela indépendamment du mode de plasma pulsé utilisé (synchronisé pulsé ou bias pulsé). Nous avons également observé que le développement de cette rugosité de surface n'était pas fonction de la fréquence de modulation des pulsations plasma. Cette étude a donc permis de mettre en lumière le rôle clé du rapport de cycle dans le contrôle de l'état de la

Conclusion

surface pour les conditions expérimentales utilisées. Afin d'expliquer la présence d'une telle rugosité de surface à faible rapport de cycle, trois hypothèses ont été émises. Les deux premières concernent la possibilité que cette rugosité soit liée à un phénomène de micro-masquage par la présence d'une couche d'oxyde natif ou de particules issues de la pulvérisation des parois durant le plasma. Des analyses de la surface ayant subi le même procédé pulsé générant initialement des rugosités mais en l'absence d'une couche d'oxyde natif ou en modifiant la nature des parois du réacteur n'ont pas permis d'expliquer la présence de la rugosité de surface. Cependant, la modification de la nature des parois a permis de révéler l'importance de la chimie du plasma sur la génération de la rugosité du silicium. Les mesures de la densité de chlore atomique (flux de neutres) ainsi que du flux d'ions énergétiques (flux d'ions présent durant la période ON) et la détermination du rapport des flux Γ_{Cl}/Γ_+ ont permis de mettre en évidence une très forte corrélation entre la forte rugosité de surface et les valeurs élevées du rapport Γ_{Cl}/Γ_+ . Ces fortes valeurs de Γ_{Cl}/Γ_+ (jusqu'à 8000) jamais observées dans la littérature sont reliées à la présence d'un très faible flux d'ions énergétiques couplé à une très forte couverture de la surface en chlore atomique permise par la présence du temps OFF qui permet leur accumulation en l'absence de bombardement ionique. De plus, une augmentation du rapport Γ_{Cl}/Γ_+ engendre une forte élévation du taux de gravure (nombre d'atomes de silicium éjectés de la surface par ion incident); celui-ci atteignant une valeur de 40 dans le cas synchronisé pulsé avec un rapport de cycle de 20 %. L'ensemble des résultats obtenus permettent donc de mettre en évidence les conditions de gravure en plasma pulsé qui conduisent à une rugosité de surface très importante. Ces conditions sont : un taux de gravure supérieur à 10, **un flux d'ions énergétiques très faible** et un rapport Γ_{Cl}/Γ_+ très supérieur à 1000. Enfin, un mécanisme de formation des rugosités en plasmas pulsés de chlore a été proposé. L'initiation de la rugosité est permise par le bombardement d'une surface saturée en radicaux par une très faible quantité d'ions énergétiques ayant pour conséquence la création de « cratères » très locaux à la surface. En effet, dans les conditions expérimentales utilisées **un atome de la surface est impacté par un ion énergétique seulement toutes les 3 secondes**. Ainsi les impacts ioniques suivants ne peuvent venir lisser la rugosité créée. Une fois que la rugosité est initiée, elle se propage par un phénomène de déviation des ions par les flancs vers le fond des structures. De cette façon la vitesse de gravure au fond des rugosités est beaucoup plus élevée que la vitesse de gravure du sommet.

L'étude des plasmas pulsés de chlore a permis d'identifier l'impact de l'effet stochastique des ions sur l'état de la surface en fin de gravure. Afin de valider la présence de ce phénomène dans les plasmas pulsés, une étude des plasmas HBr a été menée. Contrairement au cas des plasmas pulsés de chlore où les rugosités sont observables pour les deux modes de plasmas pulsés (synchronisé pulsé et bias pulsé), la rugosité est dans le cas du plasma HBr visible uniquement en mode synchronisé pulsé et présente une amplitude et une fréquence beaucoup plus faible. L'absence de rugosité dans le mode bias pulsé est liée à une forte vitesse de gravure durant la période OFF de la pulsation plasma qui empêche l'accumulation de radicaux sur la surface.

L'évolution de la rugosité de surface avec le rapport de cycle est également différente puisque la rugosité reste constante entre 40 % et 100 % et augmente ensuite très rapidement lorsque le rapport de cycle est inférieur à 40 %. Cette différence est expliquée par la plus faible

Conclusion

réactivité chimique du brome ainsi qu'une densité de radicaux 100 fois plus faible qu'en plasma de chlore. Une période OFF plus longue est donc nécessaire pour saturer la surface en radicaux.

Dans le cas des plasmas synchronisés pulsés d'HBr, nous avons observé une augmentation de la rugosité de la surface lorsque l'énergie des ions diminue et donc lorsque le taux de gravure décroît. Ce résultat est alors en opposition par rapport aux conditions nécessaires pour former les rugosités qui ont été proposées en plasmas pulsés de chlore. Cependant, ce comportement peut être expliqué par une consommation plus importante des espèces réactives lorsque l'énergie des ions et la vitesse de gravure augmentent provoquant une diminution de la densité de radicaux dans le plasma et donc de la réactivité de la surface.

Ainsi, dans les plasmas pulsés d'HBr ou HBr/O₂, un **très faible flux d'ions énergétique et stochastique** couplé à une forte réactivité chimique de la surface (bien que plus faible qu'en plasma de chlore) permettent la formation d'une rugosité de surface qui dans ce cas se propage plus lentement.

Le nombre d'ions impactant la surface apparaît donc comme étant un paramètre très limitant dans les procédés de plasma pulsés.

La présence d'un faible flux d'ions énergétiques s'observe également dans les plasmas à couplage capacitif. Or, ce type de plasma est particulièrement utilisé pour la modification des matériaux en plasma d'hydrogène dans l'application de « simplified quadruple patterning ». Le matériau modifié est ensuite retiré par un plasma délocalisé NF₃/NH₃. Nous avons donc étudié l'impact de la stochasticité du bombardement ionique sur l'homogénéité de la modification du Si₃N₄ dans un procédé de gravure cyclée. Pour cela, l'état de la surface a été caractérisé après le retrait de la couche modifiée par une voie chimique sèche appelée RPS (Remote Plasma Source) et pour chaque cycle H₂-RPS.

Des études préliminaires ont été menées pour déterminer l'impact des deux étapes du procédé sur la surface de nitrure indépendamment l'une de l'autre. Concernant la phase de retrait RPS, les résultats ont montré que dans les conditions expérimentales utilisées, la vitesse de gravure du nitrure non modifié est très faible et ne génère pas de rugosité au sommet des espaceurs.

Les analyses XPS de la surface après un plasma CCP d'hydrogène ont montré que celui-ci engendre une déplétion en azote du matériau qui tend à saturer après 10 minutes d'exposition contre seulement 2 minutes dans le cas d'un plasma ICP H₂. De plus, l'étude de l'épaisseur modifiée en fonction du temps de plasma et donc de la dose d'hydrogène reçue par la surface a permis de mettre en évidence l'existence d'un état stationnaire qui est atteint seulement après 300 s de plasma CCP H₂ (pour les conditions utilisées). Cet état stationnaire également observé dans le cadre de simulations de dynamique moléculaire (Hydrogène-Silicium) indique que la valeur de l'épaisseur modifiée varie en fonction de la dose d'hydrogène reçue par la surface en dessous d'une certaine dose. Lorsque celle-ci est atteinte, l'épaisseur modifiée devient maximale. Cependant, même si l'épaisseur maximale est atteinte, la modification du matériau continue de s'opérer (augmentation du nombre de liaison Si-H et N-H). De plus, la réalisation d'images TEM sur des espaceurs nitrure a montré que pour des durées de plasma H₂ très courtes la modification du sommet des espaceurs était plus importante au centre qu'au niveau des « épaules », ce qui est une condition essentielle pour obtenir à l'issue de la gravure des

Conclusion

espaceurs ayant une forme carrée. Toutefois, nous avons remarqué une inhomogénéité significative de la modification d'un espaceur à l'autre avec des variations de plus d'un nanomètre de l'épaisseur modifiée. L'exposition du matériau à un plasma d'hydrogène seul ne génère pas de rugosité au sommet des espaceurs.

En prenant en considérations l'ensemble de ces résultats, la rugosité de la surface au sommet des espaceurs ainsi que dans les zones ouvertes a été mesurée après un ou plusieurs cycles H₂-RPS pour différentes températures de porte-substrat et pour différents temps de plasma H₂. Nous avons montré en particulier une augmentation de la rugosité lorsque la température du porte-substrat est plus élevée et donc lorsque la sélectivité entre matériau modifié et non modifié augmente. Cette rugosité croît avec le nombre de cycles. L'augmentation de la durée du plasma H₂ de 20 à 120 s (pour une température donnée) permet de réduire légèrement la rugosité au sommet des espaceurs grâce à une modification plus homogène de la surface. La diminution de la rugosité apparaît plus clairement lorsque le flux d'ions augmente (plasma H₂ en mode ICP).

La visualisation de la stochasticité du bombardement ionique dans les résultats expérimentaux est validée par les données issues de simulations de dynamique moléculaire réalisées par Vahagn MARTIROSYAN. Ces simulations ont montré que l'exposition d'une surface de silicium de 400 nm x 400 nm à un plasma d'hydrogène de 10 s dans les conditions expérimentales de faible flux d'ions entraîne une variation de plus de 50 % du nombre d'impacts ionique et donc de la modification du matériau (rapport H/Si) par cellule de 10 nm². Ainsi, ces différences de transformation à une échelle nanométrique rendent parfaitement compte des rugosités observées après la phase de retrait RPS.

Pour finir, nous avons proposé un mécanisme de gravure permettant d'expliquer la formation de rugosité à la surface du nitrure durant les cycles H₂-RPS. Le plasma H₂ CCP très court engendre une modification du matériau sur une épaisseur variable et de façon plus ou moins complète qui dépend du nombre d'impacts ionique reçu sur chaque zone. Ainsi, lors de la phase de retrait RPS, les espèces réactives retirent uniquement la couche modifiée révélant ainsi **l'inhomogénéité de la modification par le plasma H₂** et permet la formation d'une rugosité de surface. Cette rugosité est d'autant plus importante que la sélectivité entre le SiN modifié et non modifié est élevée (température du porte-substrat plus importante). Lors du cycle suivant, **le bombardement stochastique du plasma d'hydrogène** suivi du retrait RPS va amplifier la rugosité initialement créée.

Pour conclure, les nouveaux procédés de gravure étudiés dans le cadre de cette thèse présentent une limitation importante liée à la présence d'un faible flux d'ions très énergétiques : le bombardement stochastique de la surface par des ions énergétiques. Couplé à d'autres conditions comme une grande réactivité de la surface ou la présence d'une phase de retrait très sélective, l'effet stochastique des ions engendrent la création d'une rugosité de surface significative non tolérable pour les applications industrielles. Afin de limiter et/ou d'éviter l'impact de la stochasticité du bombardement ionique, les solutions diffèrent en fonction de l'application. Dans le cas des plasmas pulsés, où les ions participent directement à la gravure, la modification de la chimie de gravure avec en particulier l'ajout d'un gaz de dilution

Conclusion

tel que l'argon permettrait d'augmenter le flux d'ions et d'abaisser la réactivité de la surface. Néanmoins, il est essentiel d'étudier dans chaque cas l'influence des paramètres plasma comme le rapport de cycle afin d'obtenir les résultats désirés. Dans le cas du procédé de gravure cyclée, où les ions hydrogènes (ou hélium) permettent uniquement une transformation du matériau, la durée du plasma CCP H₂ ainsi que le flux d'ions sont les paramètres clés. En effet, l'augmentation de la durée du traitement hydrogène pour obtenir une modification homogène du nitrure semble être la solution la plus aisée à mettre en œuvre. Toutefois, il sera nécessaire de modifier les paramètres plasmas comme la pression et/ou la puissance de polarisation afin d'obtenir en fin de gravure des espaceurs avec une forme carrée. Des résultats prometteurs ont d'ores et déjà été obtenus chez *Applied Materials*. L'augmentation du flux d'ions nécessite quant à elle une évolution de la source CCP vers un CCP double fréquence ou une source MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching). L'utilisation d'une source ICP dans un réacteur de type FrontierTM n'est pas possible industriellement pour des raisons techniques. Les résultats de ce travail montrent qu'il devient primordial pour l'industrie microélectronique d'explorer de nouvelles technologies de gravure tel que les plasmas à faible température électronique ou encore l'utilisation de générateur d'impulsion au niveau des portes-substrats.

Annexe 1 : Rappel de physique des plasmas

Le plasma, appelé également le 4^{ème} état de la matière est un gaz ionisé dans lequel un champ électrique permet la création d'ions positifs (parfois négatifs), d'électrons, des espèces neutres moléculaires ou atomiques ainsi que des photons. C'est sous cette forme que se présente 99% de la matière connue de l'Univers. Il existe deux types de plasma :

- Les plasmas « chauds » qui sont à l'équilibre thermodynamique c'est-à-dire que les ions et les électrons ont une température similaire pouvant atteindre plusieurs millions de degrés Celsius. Ils ne sont donc pas utilisables en microélectronique.
- Les plasmas « froids » sont hors équilibre thermique : les ions du plasma ont une température proche de 0,1 eV alors que les électrons qui sont bien plus légers atteignent des températures de quelques eV. On considère que chaque espèce est à l'équilibre avec elle-même, ainsi on peut utiliser une distribution des vitesses Maxwellienne pour chacune.

Pour créer des plasmas « froids » en microélectronique, on introduit un gaz dans un réacteur à faible pression (entre 1 mTorr et quelques Torr) auquel on va fournir de l'énergie par l'intermédiaire d'un champ électrique. Les électrons vont alors être accélérés et transmettre leur énergie à des espèces neutres par des collisions inélastiques. Le plasma existe tant que les pertes des électrons aux parois sont compensées par l'ionisation dans le volume du plasma.

Les plasmas de gravure basse pression sont générés dans des réacteurs à couplage inductifs ICP (pour *Inductively Coupled Plasma*). Un champ électrique radiofréquence (RF) de fréquence 13,56 MHz est utilisé pour créer le plasma. Ainsi, les électrons qui ont une faible inertie vont suivre les variations du champ électrique RF contrairement aux ions puisque la différence de masse entre les électrons (m_e) et les ions positifs (M_i) est très élevée $M_i/m_e \gg 1000$). Ce phénomène s'explique par la présence d'une pulsation plasma des électrons ω_{pe} et des ions ω_{pi} :

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

Dans ce type de plasma, la densité n_e est de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} cm^{-3} . D'un point de vue macroscopique, le plasma est électriquement neutre. En d'autres termes, la densité d'espèces négatives (électrons et ions négatifs) est égale à la densité d'espèces positives telle que : $n_i = n_e + n^-$. On a donc $\omega_{pe} > 2\pi f_{RF} \gg \omega_{pi}$ permettant aux électrons de suivre les variations du champ et d'absorber la puissance injectée.

A. La gaine

Nous avons vu précédemment que le plasma doit rester électriquement neutre, or, les électrons ont une vitesse thermique ($v_{th} = \sqrt{8kT/\pi m}$) très supérieure à celle des ions du fait de leur faible masse. Cela signifie que le flux thermique des électrons ($\Gamma = nv_{th}/4$) est beaucoup plus important que celui des ions: $\Gamma_e \gg \Gamma_i$ sur toutes les surfaces exposées au plasma. Ainsi, le plasma a tendance à perdre plus d'électrons que d'ions sur les parois du réacteur. Pour contrer ce phénomène, le plasma se protège des surfaces avec lesquelles il est en contact en créant une zone de charge d'espace positive aux abords des surfaces appelée gaine. Cette zone permet de repousser les électrons au centre du plasma et accélère les ions positifs vers les surfaces en contacts. L'épaisseur de la gaine est de l'ordre de quelques longueurs de Debye $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}}$ et s'ajuste de façon à obtenir l'égalité des flux : $\Gamma_e = \Gamma_i$.

Pour permettre la formation de la gaine, les ions doivent posséder une vitesse minimale dirigée vers la lisière de la gaine appelée vitesse de Bohm $v_B = \sqrt{kT_e/M_i}$ permettant d'obtenir une densité des espèces positives supérieure à la densité électronique dans la gaine ($n_i > n_e$). L'augmentation de la vitesse des ions est rendu possible par la présence d'un faible champ électrique dans une zone en amont de la gaine appelée pré-gaine. La chute de potentiel dans la pré-gaine (c'est-à-dire la différence de potentiel entre le potentiel plasma et le potentiel à la lisière de la gaine) est égale à $k_B T_e / 2e$. Ainsi, le flux ionique qui bombarde les surfaces correspond au flux de Bohm $\Gamma_i = v_B \cdot n_{gaine}$ où n_{gaine} est la densité d'ions à la lisière de la gaine ($n_{gaine} = n \cdot e^{-1/2}$). On obtient alors l'expression de la différence de potentiel entre le potentiel plasma Φ_p et le potentiel à la surface Φ_s :

$$\Phi_p - \Phi_s = \frac{k_B T_e}{2e} \left(1 + \ln \left(\frac{M_i}{2\pi m_e} \right) \right)$$

En appliquant cette équation au cas d'un plasma d'Argon ($M_i = 40$ uma) où la température électronique est de 3 eV, la chute de potentiel dans la gaine est d'environ 15 eV. La gaine étant non collisionnelle, les ions ne perdent pas d'énergie en la traversant. Par conséquent, les ions positifs accélérés dans la gaine vont bombarder la surface avec une énergie de 15 eV et de façon perpendiculaire à la surface permettant une gravure anisotrope des motifs. Cependant pour graver un matériau, il est nécessaire d'augmenter l'énergie des ions arrivant à la surface. Pour cela, le substrat à graver est placé sur une électrode alimentée par un générateur de puissance radiofréquence (RF). Cela a pour effet d'augmenter la chute de potentiel entre le plasma et le substrat et donc l'énergie des ions. Le potentiel soumis aux variations RF est moyenné par la gaine de façon à maintenir la quasi-neutralité du plasma. Ainsi la chute de potentiel DC qui accélère les ions vers le substrat est en première approximation proportionnelle à la tension RF appliquée au substrat appelée V_{BIAS} .

B. Collisions inélastiques

En parallèle du bombardement ionique anisotrope, les plasmas « froids » ont la capacité de créer à température ambiante des espèces réactives. Ce phénomène repose sur la faculté des électrons à céder toute ou une partie de leur énergie par collisions inélastiques. Les réactions principales ayant lieu entre les électrons et les neutres dans un plasma sont les suivantes :

- L'ionisation : $e + A \rightarrow A^+ + 2e$. Cette réaction permet d'entretenir le plasma en générant en continue des nouvelles paires électron/ion pour compenser les pertes en surface. Dans le cas d'une molécule, elle peut être directe : $e + AB \rightarrow AB^+ + 2e$ ou dissociative : $e + AB \rightarrow A^+ + B + 2e$.
- L'attachement électronique : $e + AB \rightarrow A^- + B$. Cette réaction mène à la formation d'ions négatifs qui peuvent jouer un rôle important dans la physique du plasma. Dans les plasmas pulsés qui sont le sujet de cette thèse, les ions négatifs quittent le cœur du plasma et bombardent les surfaces dans la post-décharge (cf paragraphe 1 de ce chapitre) [Ashida1997].
- La dissociation : $e + AB \rightarrow A + B + e$. Permet la création des radicaux réactifs qui sont impliqués quand les mécanismes de gravure et de dépôt.
- L'excitation électronique : $e + AB \rightarrow AB^* + e$. Ce processus place les atomes ou les molécules dans un état quantique excité (énergie supérieure au niveau fondamental) et conduit souvent à une désexcitation radiative permettant l'émission d'un photon $AB^* \rightarrow AB + h\nu$. Ces photons peuvent jouer un rôle non négligeable dans certains procédés plasmas et permettent de nombreux diagnostics du plasma. On parle également de photogravure [Shin2012, Zhu2014].

Bien entendu, d'autres processus collisionnels peuvent se produire comme les collisions élastiques entre espèces de masse similaire (neutre/neutre ou ion/neutre par exemple).

C. Interaction plasma-surface

Les processus qui rentrent en jeu lors de l'interaction entre le plasma et la surface sont à la base du mécanisme de gravure plasma. Toutes les espèces présentes dans le plasma vont interagir avec les surfaces (parois du réacteur et substrat). Dans notre cas, on se focalisera sur l'interaction des ions et des neutres (radicaux réactifs) avec la surface. On distinguera également le cas des parois du réacteur et le cas du substrat à graver [Lieberman1994].

1. Mécanismes de réaction des neutres

Les espèces neutres subissent presque autant de collisions avec les parois qu'entre eux. On observe deux réactions principales des neutres avec les surfaces :

Annexe 1

- L'adsorption, qui est un phénomène par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface. Il existe deux types d'adsorption : la physisorption où l'espèce neutre est lié à la surface par des forces de Van der Waals, et la chimisorption qui correspond à la formation d'une liaison chimique de l'espèce incidente avec les atomes de la surface (après physisorption).
- La désorption est la réaction inverse de l'adsorption.

Une espèce qui est physisorbée sur la surface n'a pas besoin de subir de réaction chimique ou de se recombinaison avant de désorber. La probabilité qu'une espèce arrivant sur une surface en reparte sous la même forme (par réflexion ou après physisorption) est notée de manière générale $1 - \beta$ où β correspond au coefficient de collage (appelé ainsi par abus de langage).

Lorsque l'espèce physisorbée ne désorbe pas, celle-ci peut réagir de plusieurs façon différentes. On remarque principalement les réactions suivantes :

- Recombinaison de Langmuir-Hinshelwood : $Cl_{(paroi)} + Cl_{(paroi)} \rightarrow Cl_{2(gaz)}$,
- Recombinaison d'Eley-Rideal : $Cl_{(gaz)} + Cl_{(paroi)} \rightarrow Cl_{2(gaz)}$
- Dépôt/gravure : certains atomes du plasma réagissent avec des molécules adsorbées formant un dépôt sur les parois $O_{(gaz)} + SiCl_{(paroi)} \rightarrow SiOCl_{(solide)}$,
- Abstraction : les produits de gravure réagissent avec les atomes adsorbés pour former d'autres produits de gravure $(SiCl_{3(gaz)} + Cl_{paroi} \rightarrow SiCl_{4(gaz)})$

Il est connu que ces réactions dépendent fortement de la nature des surfaces et de leur température et ont un rôle primordial sur la chimie du plasma (densité de radicaux) et donc sur les mécanismes de gravure [Kota1998, Ullal2002, Cunge2010, Ramos2008]. Ces réactions peuvent également être favorisées par la présence d'un flux ionique de faible énergie.

Une espèce préalablement physisorbée peut devenir chimisorbée si elle établit une liaison pendante avec un atome de la surface. Sa désorption nécessitera donc plus d'énergie. De plus, la probabilité pour qu'une espèce soit chimisorbée dépend de la fraction de sites réactifs occupés de la surface ainsi que de sa température. La chimisorption engendre la formation de couche monomoléculaire menant à la formation de dépôt (si les espèces qui se forment sont non volatiles) ou à la gravure lorsque les molécules formées sont volatiles (par exemple $SiCl_4$ lors de la gravure du Silicium par un plasma de chlore). La chimisorption est à la base du mécanisme de gravure chimique qui peut se décomposer en quatre étapes [Winters1983]. On prend l'exemple de la gravure du Silicium par un plasma de chlore pour illustrer ce mécanisme :

- Création d'espèce chimiquement réactive au cœur du plasma comme $Cl_2 \rightarrow Cl + Cl$
- La chimisorption de l'espèce réactive : $Si + Cl \rightarrow SiCl$
- La formation des produits de réactions volatils : $Si + 4Cl \rightarrow SiCl_4$
- La désorption et le pompage hors de l'enceinte

Il est donc essentiel de choisir un gaz adapté à la gravure du matériau, de façon à former des produits de gravure volatils. La chimie de plasma idéal permet de graver le matériau souhaité (par exemple le Silicium) sans endommager le matériau constituant le motif (par exemple SiO_2).

La gravure chimique peut se produire de façon spontanée uniquement si la réaction chimique est exothermique.

2. Réactions entre les ions et la surface

Durant l'interaction entre un plasma et une surface, les ions jouent également un rôle essentiel dans les mécanismes de gravure et sur la chimie du plasma.

Lorsqu'un ion arrive sur la surface, il est dans un premier temps neutralisé (et fragmenté s'il s'agit d'un ion moléculaire) [Sigmund1969] et peut donc dans un premier temps subir les mêmes réactions que les neutres. Les ions se différencient des neutres par leur énergie cinétique. En effet lorsqu'ils impactent la surface, ils cèdent leur énergie aux atomes de la surface. En fonction de l'énergie qu'il possède, on peut observer différents phénomènes :

- La pulvérisation des atomes du matériau si E_{ion} est supérieure à l'énergie seuil de pulvérisation ($E_{ion} > E_{seuil} \sim 20 \text{ à } 50 \text{ eV}$),
- Désorption des espèces adsorbées en surface ($E_{ion} \sim 0,1 \text{ à } 10 \text{ eV}$),
- Déplacement des atomes de surface c'est-à-dire création d'une couche amorphe ($E_{ion} > 10 \text{ eV}$),
- Migration d'atomes adsorbés ($E_{ion} \sim 0,01 \text{ à } 0,2 \text{ eV}$)

Si on considère uniquement l'action des ions lors de la gravure plasma correspondant à une gravure purement physique, la pulvérisation est le seul mécanisme qui permet de retirer de la matière. Ce processus est défini par un rendement qui correspond au nombre d'atomes éjectés par ion incident et qui suit la loi suivante [Matsunami1984, Steibrüchel1989] :

$$Y = A[\sqrt{E_{ion}} - \sqrt{E_{seuil}}]$$

Cette relation est valable uniquement lorsque l'énergie des ions est supérieure à l'énergie de seuil de la surface. Le facteur de proportionnalité A et l'énergie de seuil dépendent du matériau, de l'état de la surface et de l'angle d'incidence des ions. Le rendement de ce mécanisme étant très faible, la vitesse de gravure est très faible.

Les autres mécanismes cités ci-dessus permettent de graver le matériau uniquement en présence d'une action chimique combinée. *H.F. Winters* a résumé l'ensemble des phénomènes créés par le bombardement ionique en présence de radicaux sur la surface [Winters1988].

3. La gravure plasma : la synergie ion/neutres

L'industrie de la microélectronique est en recherche perpétuelle des meilleurs procédés de gravure garantissant la fabrication des transistors les plus petits possible et cela en un minimum de temps. Or la gravure physique et la gravure chimique utilisées indépendamment l'une de l'autre présentent chacune des défauts et ne permettent pas d'atteindre des vitesses de gravure assez élevée pour respecter les exigences liées à la miniaturisation des dispositifs.

L'intérêt de la gravure plasma est qu'elle combine les avantages de la gravure chimique et de la gravure physique grâce à l'effet simultané des radicaux et des ions mais ce n'est pas la

simple somme de ces deux effets. La synergie ion/neutre a été rapportée pour la première fois par *Coburn and Winters* en 1979 [Coburn1979]. Ainsi, le bombardement ionique permet de rompre les liaisons entre les atomes de la surface du matériau à graver favorisant ainsi l'adsorption des radicaux (plus de liaisons pendantes disponibles). L'action des ions facilite également les réactions chimiques, la désorption des produits de gravure volatils et non volatils (espèces polymérisantes) libérant ainsi des sites d'adsorption pour les réactions de gravure suivantes.

Cette synergie a pour effet d'augmenter considérablement la vitesse de gravure verticale sur les surfaces soumises au bombardement ionique. La Figure 1.1 illustre très bien les effets de la synergie ion/neutre. En effet lorsque le silicium est gravé uniquement par des radicaux XeF_2 ou par pulvérisation d'ions Ar^+ , la vitesse de gravure est très faible (inférieure à $10 \text{ \AA}/\text{min}$) alors qu'en combinant l'action des neutres et des ions, la vitesse de gravure est multipliée par 10.

En pratique, on observe la formation d'une couche réactive à la surface du substrat où le bombardement ionique accélère la formation de produits de gravure volatils [Mauer1978].

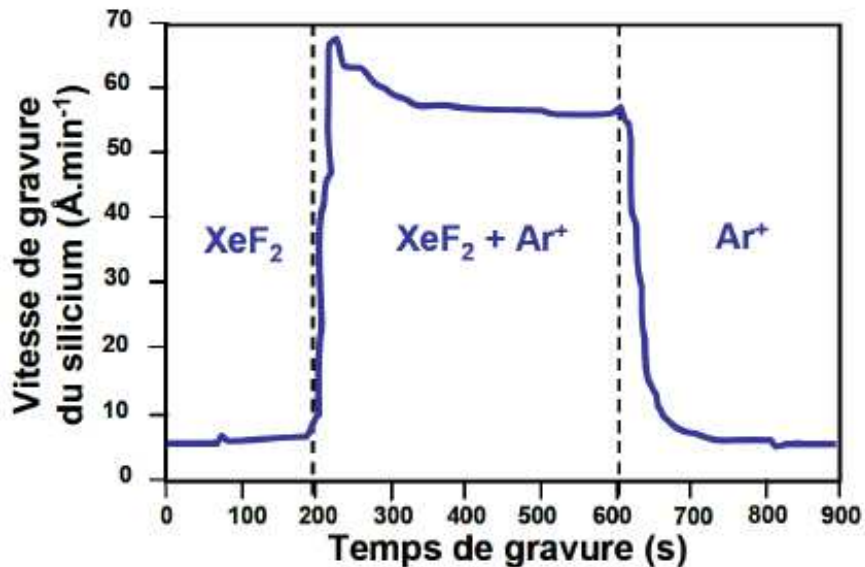


Figure 1.1: Expérience mettant en évidence la synergie ion/neutre [Coburn1979].

Selon les conditions de gravure (matériau à graver, conditions opératoires du plasma, gaz utilisés...), les différents mécanismes cités précédemment n'auront pas la même prépondérance. Par exemple la gravure du Silicium par le fluor est très chimique (vitesse de gravure élevée en l'absence de bombardement ionique) alors qu'avec un plasma de chlore ou de brome la synergie ion/neutre est primordiale. Par conséquent, on ne peut donc pas définir un modèle globale de gravure. *Lieberman et al* [Lieberman2005] s'est attaché à décrire les modèles les plus couramment utilisés.

Annexe 2 : Les caractéristiques de la gravure plasma

La miniaturisation des dispositifs constituant les circuits intégrés nécessite un contrôle du profil des motifs de plus en plus précis et le respect des dimensions à une échelle nanométrique. Ces exigences dictées par l'ITRS (voir Tableau I.0.1) imposent un contrôle accru des procédés afin de garantir à terme le bon fonctionnement de ces dispositifs. Pour cela, il existe différents critères qui permettent d'évaluer les performances d'un procédé de gravure plasma sur les motifs en présence.

A. L'anisotropie de gravure

Nous avons vu précédemment que la gravure plasma est permise à travers une synergie entre gravure chimique isotrope et gravure physique anisotrope. Les radicaux du plasma responsable de la gravure chimique peuvent induire des réactions chimiques spontanées (sans assistance des ions) et c'est donc le caractère isotrope de leur distribution de vitesse qui impose de définir ce premier critère. L'anisotropie A est définie par le rapport des vitesses de gravure horizontale et verticale d'un matériau donné.

$$A = 1 - \frac{v_{hor}}{v_{vert}}$$

Dans le cas d'un procédé de gravure idéal, l'anisotropie est de 1, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune gravure latérale du matériau (vitesse de gravure horizontale nulle) et les flancs des motifs restent droits. Or dans la pratique, il existe toujours une composante de gravure latérale. Cependant, il est possible de diminuer ou d'éliminer la vitesse de gravure horizontale en formant une couche de passivation protectrice sur les flancs des structures. Cette couche va permettre d'isoler les flancs des motifs des radicaux du plasma et ainsi inhiber la gravure chimique isotrope.

La passivation des flancs est rendue possible par deux mécanismes :

- La redéposition des produits de gravure peu volatils ayant des coefficients de collage élevés. Ce phénomène est particulièrement présent dans les plasmas de Cl_2/O_2 ou $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ durant lesquels les produits de gravure de type SiCl_x ou SiCl_xBr_y vont être oxydés par les atomes d'oxygène du plasma pour former un polymère de type SiO_2Cl_x ou $\text{SiO}_2\text{Cl}_x\text{Br}_y$ [Bell1996].
- L'introduction volontaire d'espèces polymérisantes dans le mélange gazeux. L'ajout de gaz fluorocarbonés polymérisants (par exemple CHF_3 , C_4F_8 , CH_2F_2 ...) est à l'origine de la formation d'un dépôt fluorocarboné $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ sur les flancs des motifs [Fang1996, Sowa2000, Standaert2004, Labelle2004].

Afin d'obtenir la meilleure anisotropie possible, il est donc nécessaire de contrôler la formation de cette couche de passivation. En effet, son épaisseur dépend de la chimie du

plasma, de la nature du masque, du matériau à graver, des paramètres plasmas (flux de neutres et flux d'ion) [Pargon2005]...Si la couche est trop fine ou inhomogène, les flancs des structures seront gravés. A contrario si l'épaisseur devient trop importante, on assistera à la création de pente et donc à une distorsion des profils et dans les cas extrêmes à un arrêt de la gravure. La figure 2.1 présente les différents profils obtenus en fonction des mécanismes responsables de l'anisotropie.

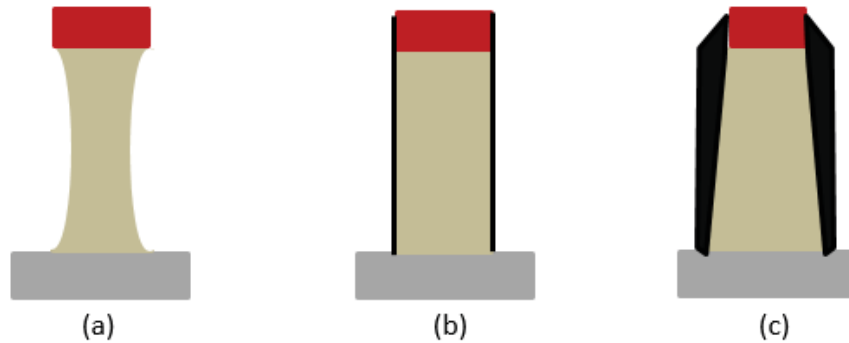


Figure 2.1 : Profils de gravure (a) isotrope, (b) parfaitement anisotrope et (c) pentu lié à la présence d'une couche polymérisante trop épaisse (en noire).

B. La sélectivité

Le transfert de motifs dans un matériau requiert la présence d'un masque pour protéger une partie de ce matériau. L'objectif de la gravure plasma étant de graver de manière directive le matériau sur les zones non protégées sans endommager le masque. La sélectivité S correspond donc au rapport des vitesses de gravure verticale de deux matériaux différents.

$$S = \frac{V_{\text{matériau à graver}}}{V_{\text{masque}}}$$

Une bonne sélectivité est telle que $S \gg 1$. La même exigence est souhaitée lorsqu'il s'agit de graver un motif et de s'arrêter sur la couche mince sous-jacente.

C. L'ARDE

Les motifs présents sur un substrat de 300 mm de diamètre ne possèdent pas tous la même géométrie ce qui signifie qu'ils ont des facteurs d'aspects très différents. Le facteur d'aspect étant le rapport entre la largeur et la hauteur des motifs. Ainsi lors du transfert des motifs par gravure dans le matériau sous-jacent, des disparités en termes de vitesses de gravure vont apparaître selon le facteur d'aspect de ces motifs c'est ce qu'on appelle l'ARDE (pour Aspect Ratio Dependent Etching). Cet effet est relié à la modification du transport des radicaux et des ions dans ces structures. Lorsque le facteur d'aspect augmente (motif plus étroit) l'angle

solide de collection des radicaux du plasma diminue, le flux de radicaux précurseurs à la gravure du fond des tranchées va fortement baisser et ainsi faire chuter la vitesse de gravure. De la même façon, la désorption des produits de gravure va être également limitée [Gottscho1992]. Concernant les ions, *Joubert et al* [Joubert1994] ont observé lors de la gravure de matériaux isolants, le décuplement des effets de charge qui a pour conséquence de faire chuter l'énergie des ions qui atteignent le fond des motifs lorsque le facteur d'aspect augmente. Ces phénomènes vont contribuer à la diminution des vitesses de gravure et à la modification des profils de gravure.

D. Le contrôle dimensionnel

Les propriétés électriques des transistors sont définies par leur design et donc par les dimensions de chaque élément constituant le transistor. Ainsi, il est primordial de respecter à l'échelle nanométrique la dimension critique du motif et cela de façon uniforme sur tout le substrat.

Dans le cas particulier des espaceurs, plusieurs dimensions critiques sont à contrôler comme on peut le voir sur la Figure 2.2:

- a : la hauteur de l'épaulement de l'espaceur qui permet de traduire la modification de la forme de l'espaceur durant la gravure.
- b : la gravure de l'oxyde de grille
- c : le CD latéral, mesuré à mi-hauteur de l'espaceur
- d : l'espacement entre les espaceurs
- foot : formation d'un pied au bas de l'espaceur durant la gravure

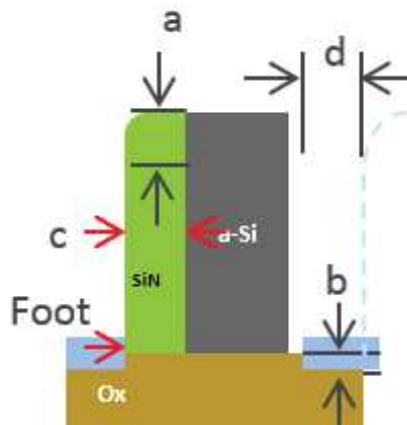


Figure 2.2: Contrôle dimensionnel des espaceurs nitrure.

Annexe 3 : Images AFM de la surface de nitrure après exposition au plasma délocalisé seul et plasma d'hydrogène seul

Comme énoncé dans la partie B du chapitre V, la surface de nitrure ALD a été caractérisée par AFM après exposition au plasma délocalisé NF_3/NH_3 dont les paramètres plasma ont varié. Les données RMS sont présentées dans le chapitre V. En plus des valeurs de rugosités, l'observation des images AFM permet d'obtenir de précieuses informations sur la nature et la forme de la rugosité de surface.

A. Influence de la température du porte-substrat

La Figure 3.1 présente les images AFM d'une surface de nitrure ALD exposée à un plasma délocalisé NF_3/NH_3 avec différentes températures de porte-substrat. Les conditions expérimentales sont : 1400 sccm He, 40 sccm NF_3 , 400 sccm NH_3 , 2,5 Torr, 250 W, 30 s.

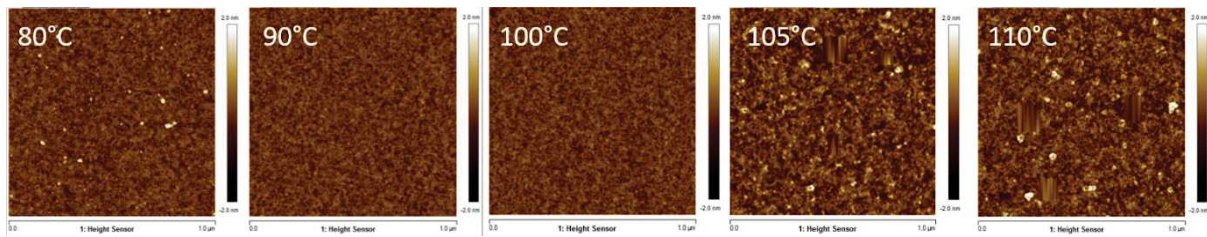


Figure 3.1 : Images AFM de la surface de nitrure ALD après exposition à un plasma délocalisé NF_3/NH_3 pour différentes températures de porte-substrat.

L'augmentation de la rugosité constatée aux températures de 105°C et 110°C sur la figure V.B.1 est reliée à la présence d'une couche d'oxyde natif à la surface. En effet, la sélectivité entre SiO_2 et Si_3N_4 est relativement élevée à ces températures et la durée du plasma (30s) est trop courte pour retirer de façon homogène cette couche.

B. Influence de la pression et de la puissance source

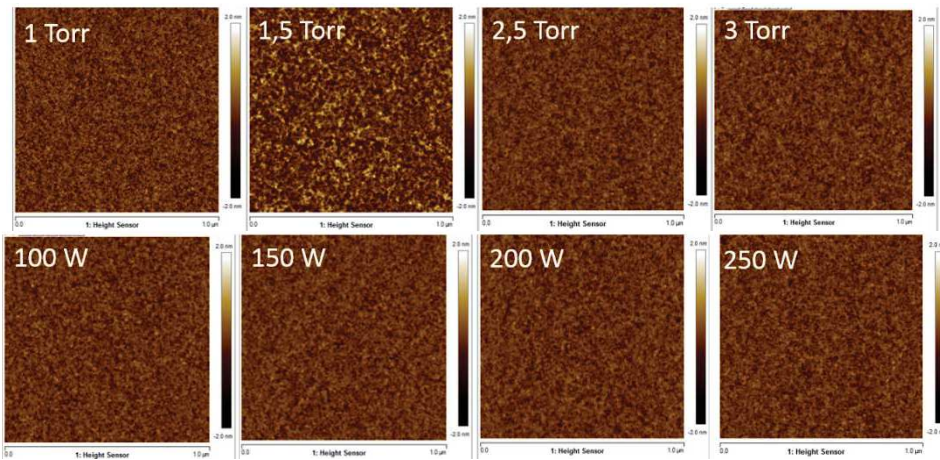


Figure 3.2 : Images AFM de la surface de nitrure ALD après exposition à un plasma délocalisé pour différentes pression (en haut) et différentes puissances sources (en bas)

La Figure 3.2 montre les images AFM de la surface de nitrure obtenue pour différentes pressions et différentes puissances source du plasma délocalisé NF_3/NH_3 . Les conditions expérimentales sont : 1400 sccm He, 40 sccm NF_3 , 400 sccm NH_3 , 250 W (lorsque la pression varie), 2,5 Torr (lorsque la puissance source varie), 30 s et une température de porte substrat fixée à 100°C. On peut observer que l'état de surface est identique dans tous les cas. Une légère augmentation de la rugosité de surface est cependant observable pour une pression de 1,5 Torr qu'il est possible de corrélérer à la présence de la couche d'oxyde natif.

C. Influence du rapport des gaz réactif

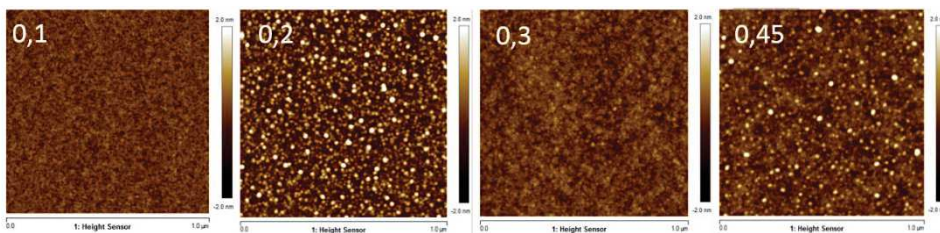


Figure 3.3 : Images AFM de la surface de nitrure ALD après exposition à un plasma délocalisé NF_3/NH_3 pour différents rapports des gaz réactifs ($\text{NF}_3/(\text{NF}_3+\text{NH}_3)$).

La Figure 3.3 montre les images AFM de la surface de nitrure obtenue pour différents rapports des gaz réactifs. Le flux total des gaz réactifs est constant. Les conditions expérimentales sont : 1400 sccm He, 2,5 Torr, 250 W, 30s, 100°C. La rugosité observée sur les images correspondant aux rapports 0,2 et 0,45 se présente sous forme de particules présentes à la surface est caractéristique d'un phénomène de micro-masquage lié à la couche d'oxyde natif.

D. Influence du temps du plasma délocalisé

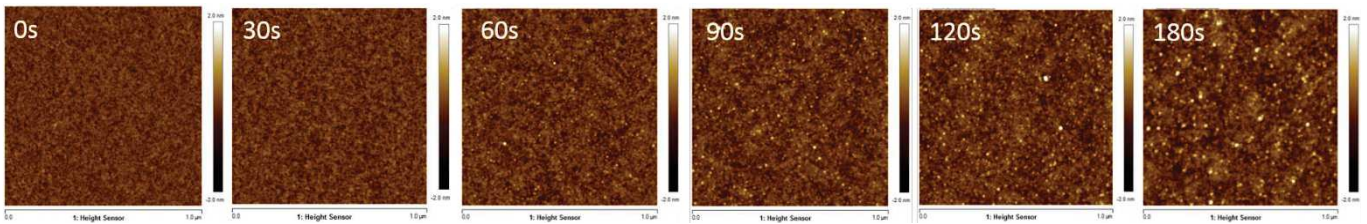


Figure 3.4: Images AFM de la surface de nitrure ALD après exposition à un plasma délocalisé NF_3/NH_3 pour différents temps de plasma.

La Figure 3.4 montre les images AFM de la surface de nitrure obtenue pour différents temps de plasma délocalisé NF_3/NH_3 . On observe une augmentation de la quantité de particules présentes sur la figure avec l'augmentation du temps de plasma. Deux hypothèses concernant l'origine de ses particules sont possibles et sont détaillées dans le paragraphe V.B.4.

E. Rugosité du sommet des espaceurs après exposition à un plasma d'hydrogène

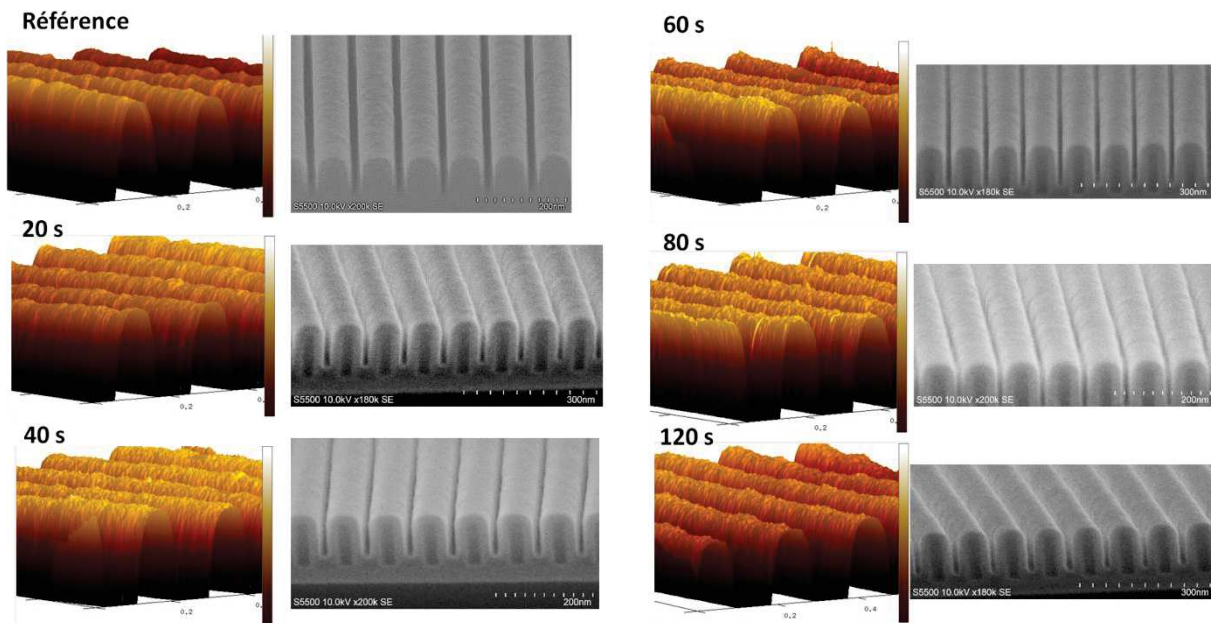


Figure 3.5 : Images AFM et MEB des espaceurs de nitrure après exposition à différents temps de plasma H_2 . Un cycle H_2^+ RPS NF_3/NH_3 a été utilisé au préalable afin de conditionner le réacteur dans les mêmes conditions qu'un procédé de gravure cyclée.

La Figure 3.5 présente les images AFM et MEB des espaceurs de nitrure après exposition à différents temps de plasma H_2 . On observe une texturation de la surface dès les premières secondes de plasma qui se traduit par une légère augmentation de la rugosité.

Annexe 4 : Méthode de mesure de la rugosité R_{max} au sommet des espaceurs Nitrure

Les images AFM des motifs ont été réalisées via le logiciel Nanoscope analysis™ dont le fonctionnement a été décrit au 2.3. La Figure 4.1 donne un exemple d'une image AFM obtenue après application des filtres nécessaires qui permettent de retirer les défauts de pointes, d'inclinaison et des bruits extérieurs.

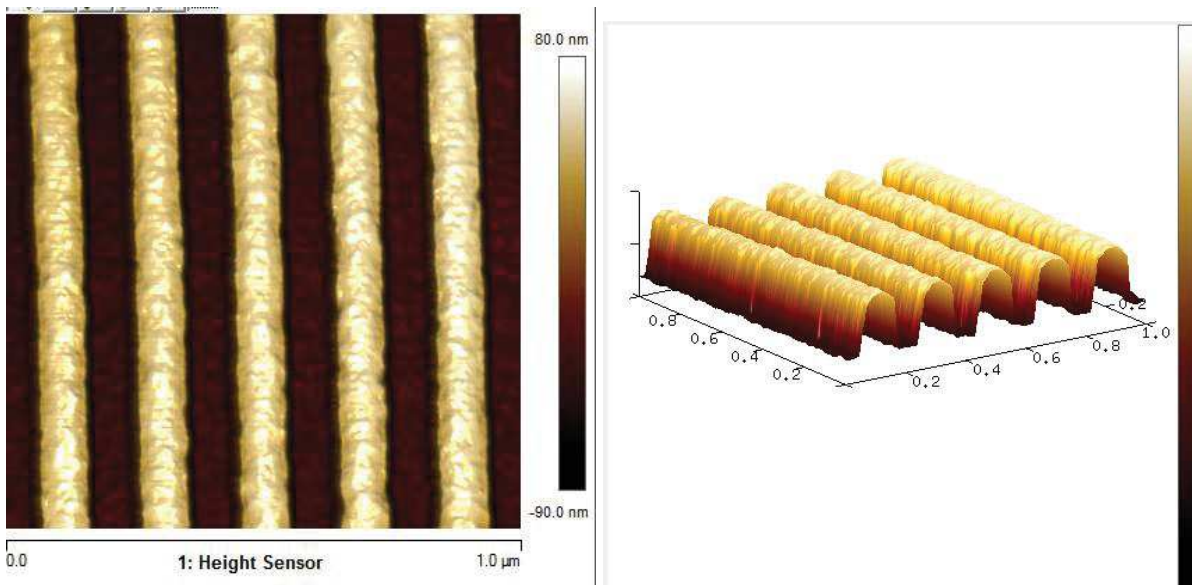


Figure 4.8 : Images AFM (après application des filtres en 2D (à gauche) et en 3D (à droite)) de 5 lignes de motifs soit 10 lignes d'espaceurs nitrure exposés à 3 cycles H2- retrait RPS. Les conditions expérimentales sont: - pour le plasma H2 : 150 sccm H2, 10 mTorr, 200 Ws, 100 Wb, 20 s, et conditionnement des parois SiOH. – pour le retrait RPS : 40 sccm NF3, 400 sccm NH3, 1400 sccm He, 2,5 Torr, 250 Ws, 15 s, 100°C.

A partir de l'image réalisée, nous pouvons extraire la valeur de la rugosité R_{max} au sommet des espaceurs nitrure grâce à la commande « Section » présente sur le logiciel de traitement. Sur une image en 2D, cette commande permet de tracer jusqu'à 6 lignes de références différentes qui correspondent à des profils transversaux. Les mesures de rugosité de la surface sont alors réalisées le long de la ligne de référence préalablement définie.

Les motifs présents sur nos échantillons n'étant pas constitués uniquement des espaceurs, il est d'abord impératif de localiser les lignes d'espaceurs sur l'image. En effet, les lignes de références ne peuvent pas être tracées de manière aléatoire sur le motif car les valeurs obtenues ne rendraient alors pas compte de rugosité réelle des espaceurs. La localisation des lignes d'espaceurs s'effectue en traçant une ligne de référence perpendiculairement à une ligne de motif. Le mandrel ou motif de base en pSi est localisé au centre des lignes et possède une largeur de 24 nm environ. Il est alors possible de délimiter les

Annexe 4

lignes d'espaceurs. La Figure 4.4.2 illustre la méthode utilisée pour localiser les lignes d'espaceurs sur chaque ligne de motifs.

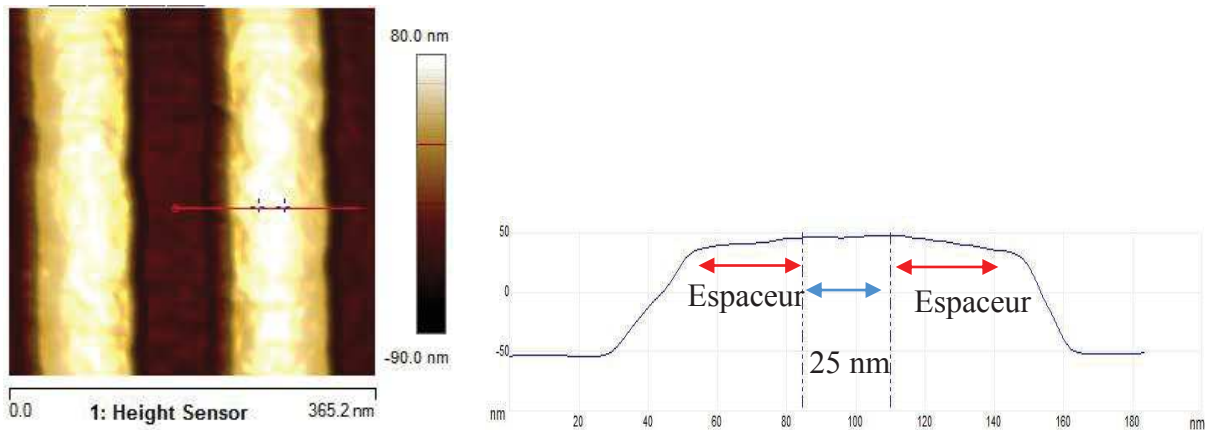


Figure 4.1 : Image AFM (zoomée) avec une ligne de référence tracée perpendiculairement au motif (à gauche) et graphique (à droite) représentant le profil transversal issu de la ligne de référence. Les lignes d'espaceurs sont localisées de part et d'autre des deux croix bleues présentes sur l'image AFM et traduites sur le graphique par les deux curseurs verticaux espacés de 25 nm.

Une fois la localisation des 10 lignes d'espaceurs effectuées, nous traçons les lignes de références comme sur la Figure 4.. Nous obtenons alors un graphique représentant le profil transversale issu de la ligne de référence ainsi que la valeur de la rugosité R_{max} (écart entre le point le plus haut et le plus bas) le long de cette ligne. La même méthode est ensuite appliquée sur les 10 lignes d'espaceurs afin d'obtenir 10 valeurs de R_{max} qui sont ensuite moyennées. L'écart type est également calculé et permet de rendre compte de la variation de la rugosité d'une ligne d'espaceurs à l'autre.

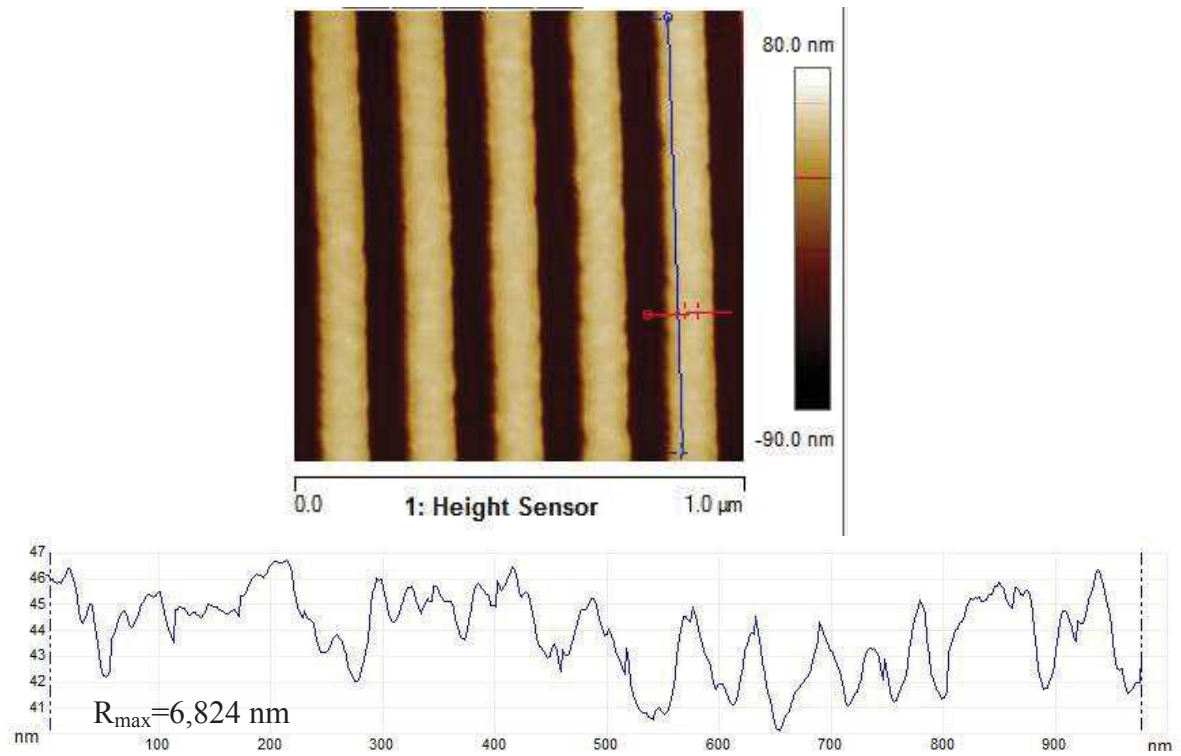


Figure 4.10 : Image AFM (en haut) illustrant le tracée d'une ligne de référence au sommet d'une ligne d'espaceur préalablement localisée et graphique (en bas) représentant le profil transversale issu de la ligne de référence.

Développement de nouvelles technologies de gravure : mise en évidence de la stochasticité du bombardement ionique lors de procédés plasma industriels

La course à la miniaturisation des dispositifs oblige les industriels à développer sans cesse de nouvelles technologies de gravure afin de contourner les limites imposées par les procédés plasmas continus CW à haute densité. Parmi ces nouvelles technologies on trouve, les plasmas pulsés en impulsion courtes introduits depuis une dizaine d'année et le procédé de gravure cyclée développé très récemment par *Applied Materials*. Ces deux types de procédés de gravure présentent la caractéristique d'avoir un faible flux d'ions. Au premier abord, cette faible densité d'ions énergétiques permet la diminution des défauts induits par les ions. Cependant, un problème se pose lorsque le nombre d'ions impactant la surface devient trop faible (moins de 1 ions/site atomique/s). Ce travail de thèse se concentre donc ici sur l'étude de l'impact de la stochasticité du bombardement ionique sur l'état de la surface dans les deux procédés de gravure utilisés. Dans un premier temps, nous avons focalisé notre travail sur l'interaction entre les plasmas pulsés de chlore puis d'HBr et le silicium. A faible rapport de cycle, une très forte rugosité de surface a été observée sans lien avec un phénomène de micro-masquage. Des diagnostics plasma ont révélé que la présence d'un très faible flux d'ions énergétique couplé à une forte réactivité chimique engendre une forte augmentation du taux de gravure créant ainsi la rugosité de surface. Dans un second temps, l'étude du plasma capacitif d'hydrogène utilisé pour la modification du SiN durant le procédé de gravure cyclée a montré, après retrait de la couche modifiée en plasma délocalisé, la présence d'une rugosité de surface au sommet des espaceurs nitrure qui n'est pas acceptable pour l'application du « simplified quadruple patterning ». Une étude paramétrique de l'état de surface a permis de mettre en évidence l'impact direct de la faible quantité d'ions H⁺ reçue par le matériau et la rugosité observée. La stochasticité du bombardement ionique implique donc une modification inhomogène du SiN qui est révélée lors de la phase de retrait et amplifiée au cours des cycles générant une rugosité de surface.

Mots-clés : Microélectronique, procédés de gravure, plasma, stochasticité, ions.

Development of new plasma etching technologies: Stochasticity of ion bombardment in industrial plasma processes

The microelectronics industry is more and more challenged by the miniaturization of devices thus constantly constrained to develop new plasma etching technologies and to overcome limits imposed by CW plasma processes. Among, these new technologies, there are pulsed plasmas and the cycled etching process developed by Applied Materials. A characteristic of these processes is to work with very low flux of ions. However, a problem arises when the number of ions impacting the surface becomes too small (less than 1 ion/atomic site/second). Thus this work focuses on the study of the impact of the stochasticity of ion bombardment on the surface state in two etching processes. In a first part of our work, we studied the interaction between pulsed plasmas of chlorine and silicon. Similarly the effect of pulsed plasmas of HBr was also investigated. At a low duty cycle, a very high surface roughness was observed, unrelated to a micro-masking phenomenon. Under these experimental conditions, plasma diagnostics were carried out to measure the flux of energetic ions and the flux of neutrals. In this way, we highlighted that a very low flux of energetic ions and a high ratio neutrals/ions lead to high chemical reactivity. It results in the creation of a strong surface roughness. In a second part of our work, we studied the modification of SiN layers during the cyclic etching process using capacitive hydrogen plasma. After removal of the modified layer in remote plasma, we brought out the presence of a surface roughness at the top of the nitride spacer. Our parametric study of the surface state highlighted the correlation between the low fluence of hydrogen ions received by the material and the surface roughness. Thus, the stochasticity of ion bombardment implies an inhomogeneous modification of the SiN which is revealed by the remote plasma and amplified during the cycles. In this situation, an important surface roughness is generated. These results are consistent with simulation study in molecular dynamics. Therefore we demonstrated that the number of ions impacting on the surface (ion stochastic effect) appears as being a very limiting parameter in the pulsed plasma processes as well in some CCP processes.

Key words: Microelectronics, etching processes, plasma, stochasticity, ions.