



HAL
open science

Developpement de procedes de gravure des espaceurs Si₃N₄ pour les technologies sub-10nm

Vincent Ah-Leung

► **To cite this version:**

Vincent Ah-Leung. Developpement de procedes de gravure des espaceurs Si₃N₄ pour les technologies sub-10nm. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALT002 . tel-02905800

HAL Id: tel-02905800

<https://theses.hal.science/tel-02905800>

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 : 25 mai 2016

Présentée par

Vincent AH-LEUNG

Thèse dirigée par **Nicolas POSSEME**

co-encadrée par **Olivier POLLET**

préparée au sein du **Laboratoire CEA-LETI**

dans **l'École Doctorale EEATS**

Développement de procédés de gravure des espaceurs Si_3N_4 pour les technologies sub-10nm

Thèse soutenue publiquement le **2 Mars 2020**,
devant le jury composé de :

M. Christophe VALLÉE

Professeur, CNRS Université Grenoble-Alpes, Président du jury

M. Christophe CARDINAUD

Directeur de Recherche, CNRS-Université de Nantes, Rapporteur

M. Rémi DUSSART

Professeur, CNRS-Université d'Orléans, Rapporteur

M. Jean-François de MARNEFFE

Chercheur à l'IMEC, Examineur

M. Olivier POLLET

Ingénieur au CEA, Co-Encadrant de thèse

M. Nicolas POSSÉMÉ

Ingénieur Chercheur au CEA-LETI, Directeur de thèse



Remerciements :

Ce travail de thèse a été réalisé CEA LETI, au sein du laboratoire de gravure dirigé par Sébastien Barnola que je remercie pour son accueil. Ce fut une incroyable expérience de pouvoir évoluer dans un environnement aussi riche en possibilités techniques.

Je souhaite aussi remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mes travaux de thèse. Dans un premier temps, je remercie M. Christophe Cardinaud et M. Rémi Dussart, rapporteurs, pour leur analyse détaillée du manuscrit. Je remercie ensuite M. Jean-François de Marneffe, examinateur et M. Christophe Vallée, président du jury pour leurs remarques pertinentes qui ont permis d'enrichir la discussion et d'ouvrir plusieurs pistes de réflexions vers une compréhension plus approfondie.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Nicolas Possémé et Olivier Pollet pour leur soutien continu, leur engagement et leurs encouragements qui ont été essentiels à la réussite de ce long travail et cela malgré les extensions de délais.

Je remercie :

- Toute l'équipe gravure, Christian Arvet qui m'a inculqué les premières notions de la gravure espaceur, Christian Vizioz pour avoir partagé ses connaissances sur la LAM, Christelle, Patricia, Ludivine, Latifa, Baptiste, Aurélien, Pauline.

- Les membres de l'équipe en salle qui m'ont apporté leur appui logistique, Elisa, Christophe Porzier, Christophe Couderc, Jeremy, Raphi, J.M Finet, Agathe, André, Carmelo, Christophe Lecouvey, Maryline, Virginie, Bernard et Sébastien.

- L'équipe planning avec Stéf, Christelle, Guillaume qui m'ont souvent aidé à retrouver les FOUPs perdus. Adeline, Anne-Marie pour leurs analyses TEM. Christiane pour qui le MEB n'as pas de secrets, Névine qui m'a tout appris sur le FTIR et Frédéric pour l'implantation.

- Julie qui nous a toujours orienté dans les méandres de l'administration.

Vient ensuite le cercle des thésards et stagiaires, les anciens Maxime, Aurélien, Lamia, Marion, Florian et les moins anciens Sana, Gabriella, Fred, Yann, Jason, Yannick, Anne, Jérôme, Simon, Samia. Ce fut un réel plaisir d'échanger avec vous au quotidien et cela toujours dans la bonne ambiance et la bonne humeur.

Je remercie aussi Alban, Alexis qui m'ont suivi de loin mais avec engagement tout au long de la rédaction. Mention spéciale à Matthieu, Timotée, Dieudo, Mélanie, Christophe, Clément, Nico avec qui j'ai vécu des moments inoubliables lors de nos escapades en montagne ou en soirées.

Je remercie particulièrement mes deux correcteurs officieux, Christian Clerc et mon oncle qui n'ont eu de cesse de repérer les fautes d'orthographe.

Pour finir, la conclusion de ce travail n'aurait pas été atteignable sans le soutien inconditionnel de ma famille et en particulier ma mère et mon oncle grâce à qui je n'ai jamais abandonné. Je les en remercie particulièrement car c'est grâce à eux que j'ai pu arriver jusque là.

Glossaire :

FET	“Field Effect Transistor” – Transistor contrôlé par effet de champ
PE-ALD	“Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition” – Dépôt atomique assisté par plasma
FEOL	“Front End Of Line” – Etapes de fabrication de la fonction logique
MEOL	“Medium End Of Line” - Etapes intermediaires de l’intégration (gravure contact)
BEOL	“Back End Of Line” – Etapes de réalisation des interconnexions métalliques entre niveaux
CMOS	“Complementatry Metal Oxide Semiconductor”- Semi-conducteur d’oxyde métallique complémentaire
ALE	“Atomic Layer Etching “ – Gravure par mono-couche atomique
BOx	“Buried oxide” – Oxyde enterré
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
CD	“Critical Dimension“ – Dimension critique latérale des motifs, ici de l’espaceur
TEM	“Transmission Electron Microscope“- Microscope électronique en transmission
XPS	“X-ray Photoelectron Spectroscopy“ - Spectroscopie de photoélectrons par rayons X
FD-SOI	“Fully Depleted Silicon-On-Insulator“ – Silicium sur oxyde enterré totalement déserté
ICP	“ Inductive Capacitive Plasma“ - Plasma à couplage inductif
HF	Acide fluorhydrique
EDX	“Energy Dispersive X-ray spectrometrie“ – Spectrométrie dispersive en énergie de photons X
ZA	Zone Active, zone qui contient les porteurs de charge
a.u	“arbitrary unit “ – Unité arbitraire
c.p.s	“coups par seconde“
OE	“Over-Etch“ – Surgravure
sccm	“standard cubic centimeter per minute“ – centimètres cubes par minutes (CNTP)

Table des matières :

Chapitre I. Introduction	7
I.1. Introduction à la microélectronique	9
I.1.1. Historique et contexte.....	9
I.1.2. La fabrication des circuits intégrés	11
I.2. Le transistor MOS : évolution de l'architecture du composant logique de base	15
I.2.1. La fonction logique	15
I.2.2. L'évolution des architectures de transistors MOS	16
I.2.3. Les premières étapes de l'intégration pour l'architecture de type nano-fils empilés.....	18
I.3. La gravure plasma : théorie et état de l'art.....	23
I.3.1. Théorie sur les plasmas.....	23
I.3.1.1. Caractéristiques principales des plasmas froids	23
I.3.1.2. La gaine	26
I.3.1.3. Réactions de surface, gravure du matériau.....	28
I.3.1.4. Synergie entre réactions chimiques et énergie cinétique ionique	30
I.3.1.5. Cas de la gravure des matériaux composés silicium par les fluorocarbones.....	31
I.3.1.6. Cas particulier des procédés hydrofluorocarbonés appliqués à la gravure des espaceurs en nitrure de silicium	33
I.3.2. Etat de l'art actuel de la gravure plasma pour les architectures avancées	35
I.3.2.1. Les plasmas pulsés	35
I.3.2.2. Les plasmas à basse température électronique	36
I.3.2.3. La gravure par mono-couche atomique ou « atomic layer etching » (ALE)	37
I.4. Plan de la thèse et axes d'études	41
Bibliographie du Chapitre I	42
Chapitre II. Dispositifs expérimentaux et substrats	45
II.1. Les équipements de gravure	47
II.1.1. Le réacteur de gravure plasma KryoFX™	47
II.1.2. L'équipement de gravure humide Raider Quattro™	48
II.2. Les équipements de caractérisation	50
II.2.1. La mesure d'épaisseur par ellipsométrie	50
II.2.1.1. Le concept.....	50
II.2.1.2. Méthodologie	52
II.2.2. La spectrométrie photo-électronique par rayons X (XPS)	54
II.2.2.1. Le concept.....	54

II.2.2.2. Instrument de caractérisation.....	55
II.2.2.3. Méthode d'analyse des données expérimentales.....	57
II.2.2.4. Mesure d'épaisseur par XPS.....	61
II.2.3. Microscopie électronique par balayage et par transmission.....	66
II.2.2.4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	66
II.2.2.4.2 Microscopie Electronique en Transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy).68	
II.3. Les substrats.....	71
II.3.1 Les plaques témoins.....	71
II.3.2. Les plaques SOI.....	71
II.3.2. Les plaques avec motifs.....	72
Bibliographie du Chapitre II.....	73
Chapitre III. Évaluation des procédés conventionnels de la gravure	75
III.1. Evaluation de la gravure de nitrure de silicium et polysilicium en chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ pour une application sur une architecture nano-fils empilés	78
III.1.1. Performances de gravure en chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$	79
III.1.2. Essais sur plaque avec motifs.....	80
III.1.3. Conclusion.....	81
III.2. Evaluation du procédé de gravure par la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{He}$	83
III.2.1. Etude sur la variation des débits de $\text{CH}_2\text{F}_2 / \text{O}_2$	83
III.2.1.1. Variation du débit de CH_2F_2	84
III.2.1.2. Variation du débit de O_2	84
III.2.1.3. Etude de surface pour une variation de CH_2F_2	86
III.2.1.4. Etude de surface pour une variation d' O_2	92
III.2.1.5. Discussion sur les mécanismes de gravure.....	94
III.2.2. Etude de l'effet de la différence de potentiel appliquée au substrat (bias)	96
III.2.3. Comportement de la gravure pour des surgravures appliquées plus importantes.....	97
III.2.4. Étude d'un apport calibré de CH_4	99
III.2.4.1. Influence du débit de CH_4 sur les vitesses de gravure	99
III.2.4.2. Comportement de la gravure pour des temps significatifs de surgravure	100
III.2.5. Essais sur plaques avec motifs.....	104
III.2.5.1. Performance du procédé en chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ pour une application 2D.....	104
III.2.5.2. Test de la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ pour une application 3D.....	106
III.3. Conclusion du chapitre III.....	109
Bibliographie du Chapitre III.....	110

Chapitre IV. Approche gravure cyclique par plasma	113
IV.1. Evaluation du procédé de gravure basé sur une chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{SiCl}_4$	116
IV.1.1. Performances de gravure du procédé.....	116
IV.1.1.1. Mesures des épaisseurs gravées par ellipsométrie	116
IV.1.1.2. Etat de surface après gravure.....	117
IV.1.2. Performances de gravure après retrait de la couche d'oxyde déposé, application d'un HF en phase aqueuse	121
IV.1.2.1. Consommations mesurées par ellipsométrie après application d'un HF 1%.....	121
IV.1.2.2. Etat de surface après retrait HF en phase aqueuse de la couche d'oxyde déposée.....	122
IV.1.2.3. Limitations du procédé SiCl_4 pour les applications nano-fils	123
IV.1.3. Essais sur plaque avec motifs	125
IV.1.4. Discussion sur le mécanisme de passivation-gravure du procédé SiCl_4	127
IV.2. Alternance de cycles : dépôt passivant, gravure non sélective. Caractérisation du procédé	130
IV.2.1. Principe de la gravure multi-cycles alternant cycle passivant et gravure non sélective	130
IV.2.1.1. Description du principe	130
IV.2.1.2. Paramétrage des temps pour chaque cycle.....	132
IV.2.2. Essais du procédé multi-cycles : modèle de la gravure sur nitrure et de la passivation sur silicium	134
IV.2.2.1. Epaisseurs gravées, mesures ellipsométriques.....	134
IV.2.2.2. Analyse de l'état de surface	137
IV.2.2.3. Conclusion	141
IV.3. Essais sur plaques avec motifs	142
IV.3.1. Validation du procédé.....	142
IV.3.1.1. Premiers résultats : essais du procédé multi-cycles de base	142
IV.3.1.2. Conclusion.....	147
IV.3.2. Ajout d'une étape de pré-oxydation du nitrure.....	147
IV.3.2.1. Résultats des essais sur motifs	147
IV.3.2.2. Conclusion.....	151
IV.3.3. Utilisation d'une chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ pour l'étape de cycleCF.....	152
IV.3.3.1. Résultats sur motifs : utilisation d'une chimie plus sélective	152
IV.3.3.2. Conclusion.....	155
IV.4. Essai avec une longue étape de gravure $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ couplée à un dépôt SiCl_4 et une étape d'oxydation intermédiaire.....	156
IV.5. Conclusion	158
Bibliographie du Chapitre IV	161

Chapitre V. Conclusion générale et perspectives	163
Conclusion finale	172

Chapitre I

Introduction

I.1. Introduction à la microélectronique	9
I.1.1. Historique et contexte	9
I.1.2. La fabrication des circuits intégrés	11
I.2. Le transistor MOS : évolution de l'architecture du composant logique de base	15
I.2.1. La fonction logique	15
I.2.2. L'évolution des architectures de transistors MOS	16
I.2.3. Les premières étapes de l'intégration pour l'architecture de type nano-fils empilés	18
I.3. La gravure plasma : théorie et état de l'art	23
I.3.1. Théorie sur les plasmas	23
I.3.1.1. Caractéristiques principales des plasmas froids	23
I.3.1.2. La gaine	26
I.3.1.3. Réactions de surface, gravure du matériau	28
I.3.1.4. Synergie entre réactions chimiques et énergie cinétique ionique	30
I.3.1.5. Cas de la gravure des matériaux composés silicium par les fluorocarbones	31
I.3.1.6. Cas particulier des procédés hydrofluorocarbonés appliqués à la gravure des espaceurs en nitrure de silicium	33
I.3.2. Etat de l'art actuel de la gravure plasma pour les architectures avancées	35
I.3.2.1. Les plasmas pulsés	35
I.3.2.2. Les plasmas à basse température électronique	36
I.3.2.3. La gravure par mono-couche atomique ou « atomic layer etching » (ALE)	37
I.4. Plan de la thèse et axes d'études	41
Bibliographie du Chapitre I	42

I.1. Introduction à la microélectronique

I.1.1. Historique et contexte

Le premier calculateur l'ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer) voit le jour en 1946 grâce aux inventeurs P.Eckert et J.Mauchy. Il permet la réalisation d'opérations mathématiques simples grâce à une programmation via un câblage de 19000 tubes électroniques. Ce précurseur aux ordinateurs ne pèse pas moins de 30 tonnes et occupe une surface proche de 70m². Il permettait la réalisation de 100 000 additions simples par secondes (100 KHz).

En 1948, J.B. Shockley, W.H. Brattain et J. Bardeen des laboratoires Bell Telephone, inventent le premier transistor bipolaire de l'histoire sur un substrat de germanium [Bardeen1948]. Ils seront récompensés en 1956 par le prix Nobel de la physique pour leur invention qui révolutionnera la conception des appareils de calculs qui ne sont alors uniquement dédiés qu'aux applications scientifiques et militaires.

Le premier circuit intégré (IC) voit le jour en 1958 avec les travaux de J. Kilby, ingénieur chez Texas Instruments [Kilby1976]. Cet événement marquera les débuts de la microélectronique. En 1960 est fabriqué le premier transistor à effet de champ (« Field Effect Transistor » ou FET) grâce, une nouvelle fois, aux ingénieurs des laboratoires Bell M. Atalla et D. Kahng [Atalla1963]. Avec l'apparition de la technologie « planar » ainsi que l'évolution rapide des techniques dans de nombreux domaines tels que les matériaux, l'optique, la chimie, il a alors été possible de remplacer l'ensemble des composants de base, simples mais volumineux, tels que les tubes électroniques, condensateurs, résistances, par un empilement de matériaux complexes mais bien plus compacts pouvant remplir la même fonction. Cette amélioration permet la réalisation de la fonction logique de façon bien plus efficace en réduisant la taille des composants à l'ordre du micromètre. Dès lors, les transistors seront préférés aux tubes électroniques pour leur meilleure densité d'intégration et leur fiabilité dans les applications d'amplification et de traitement du signal. L'avènement de l'industrie de la microélectronique prend une autre dimension avec le 4004 d'Intel® qui est considéré comme le premier micro-processeur fabriqué. Cette puce est composée de 2300 transistors et permet l'exécution d'un maximum de 92000 instructions par seconde à une fréquence de 740 KHz [Faggin1996]. Cette puissance de calcul est comparable à l'ENIAC sauf qu'elle est concentrée sur une surface de 10 mm² au lieu de 70m².

Cette prouesse technologique provient du mode de fabrication des composants intégrés qui consiste en une succession complexe d'un grand nombre de procédés de base. Ce mode de fabrication donne un résultat très efficace en termes d'encombrement de surface mais induit un coût important pour les industriels qui visent alors un marché de masse, seule possibilité économique au vu des sommes investies. La commercialisation de postes individuels chez les

classes moyennes est alors lancée. Les fabricants cherchent depuis lors la diminution des coûts de fabrication tout en augmentant les capacités de calculs des circuits intégrés manufacturés.

Cela passe par la diminution de l’empreinte surfacique du composant qui remplit la fonction de base : le transistor FET. Les possibilités techniques étant immenses au vu du nombre important de domaines concernés, l’évolution de la miniaturisation suit alors une loi exponentielle qui a été prédite en 1965 par G. Moore, l’un des trois co-fondateurs d’Intel [Moore 1965] (Figure I-1). Elle stipule que la densité des transistors est vouée à être multipliée par 2 tous les 18 mois afin de répondre aux impératifs de rentabilité et ainsi d’être économiquement viable.

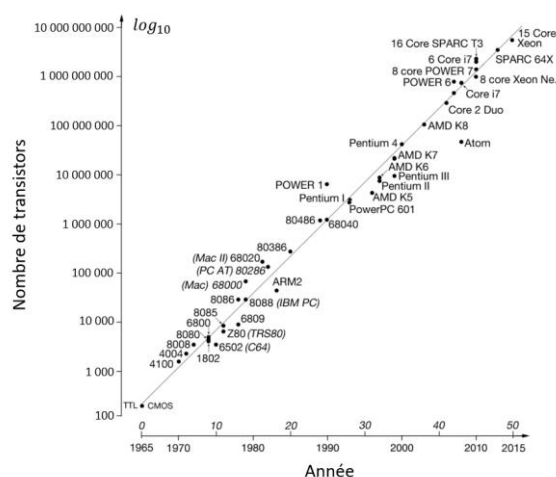


Figure I-1. Correspondance de la loi de Moore avec l’évolution du nombre de transistors par puce.

Ce postulat traduit la course effrénée des industriels vers les circuits intégrés toujours plus performants en termes de coûts et de capacités. En 1990 se réunissent les principaux acteurs de la microélectronique des États-Unis. En 1998, face aux enjeux mondiaux de cette industrie, ce conglomérat décide alors d’inclure l’ensemble de la communauté internationale, qui se réunit dès lors sous la dénomination de l’« International Technology Roadmap for Semiconductors » (ITRS). Cette organisation est alors chargée d’établir une feuille de route commune permettant de suivre l’évolution prédite par la loi de Moore. Afin d’identifier les différentes générations de circuits intégrés, le nœud technologique est établi. Il correspond à la demi-largeur entre deux lignes d’interconnexions métalliques du premier niveau. Il est directement représentatif de la taille d’un transistor sur la puce.

La célèbre gamme de processeur Intel Core™ voit le jour en 2008 avec le nœud 45nm. Actuellement Intel a lancé en production la 10^{ème} génération de processeur de cette gamme avec un nœud de 14nm même si avec l’apparition des nouvelles architectures (voir partie I.2.2) cette dimension n’est plus exactement liée à l’empreinte surfacique d’un transistor.

Poussés par ces objectifs, les industriels passent à des circuits intégrés de 2300 transistors, à des processeurs rassemblant près de $6,9 \cdot 10^9$ transistors avec l’Apple12 Bionic™ (nœud 7nm) de chez TSMC sur une surface de 83mm^2 . Cette miniaturisation s’accompagne de

surcroît de nombreux avantages : la diminution de la consommation électrique et l'augmentation des vitesses de calcul.

De nos jours, en comparaison avec le premier ordinateur ENIAC de 1946 et ses dimensions hors normes, un dispositif semi-conducteur ne fait que quelques millimètres carrés et permet d'effectuer plusieurs milliards d'instructions par secondes.

Cette évolution qui n'a été possible qu'avec l'invention du transistor, façonne notre quotidien à travers la révolution numérique que connaît notre ère. Ce composant est à la base du traitement des données ; grâce à sa fonction logique il réalise l'instruction élémentaire qui est à la base des traitements de données par voie informatique.

I.1.2. La fabrication des circuits intégrés

La réduction de la taille des circuits basés sur les tubes électroniques des années 1940, par le passage aux circuits intégrés plus compacts n'a été possible que grâce à une succession d'étapes élémentaires dont la complexité dépend du nœud technologique (cf. partie I.2.2) mais aussi du niveau dans lequel on se trouve au moment de la fabrication.

La fabrication se décompose en trois grands types d'étapes :

- Le dépôt : Les couches déposées sont principalement semi-conductrices (Si, SiGe, III-IV) , isolantes (SiO_2 , Si_3N_4 , HfO_2) et conductrices (W, Cu, Al). Au tout début de la fabrication des circuits intégrés, les seules méthodes se résument à la CVD (Chemical Vapor Deposition) et à la PVD (Physical Vapor Deposition) mais avec l'apparition des plasmas, la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) s'est grandement développée. Celle-ci permet de diminuer sensiblement les températures de dépôts limitant ainsi les diffusions parasites aux interfaces des différentes couches. Elle a ouvert un champ de possibilités immense dans la variété des propriétés des matériaux dont les paramètres plasma permettent de faire varier la cristallinité, la densité ou encore la stœchiométrie.

A cela s'ajoute des techniques plus poussées de dépôts telles que l'épitaxie ou encore plus récemment la PE-ALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) destinées à répondre aux exigences des nouvelles architectures de composants.

- La lithographie : Cette étape consiste à insoler à travers un masque une résine positive ou négative qui aura été préalablement étalée afin de définir les contours des motifs à transférer dans les matériaux sous-jacents (figure I-2).

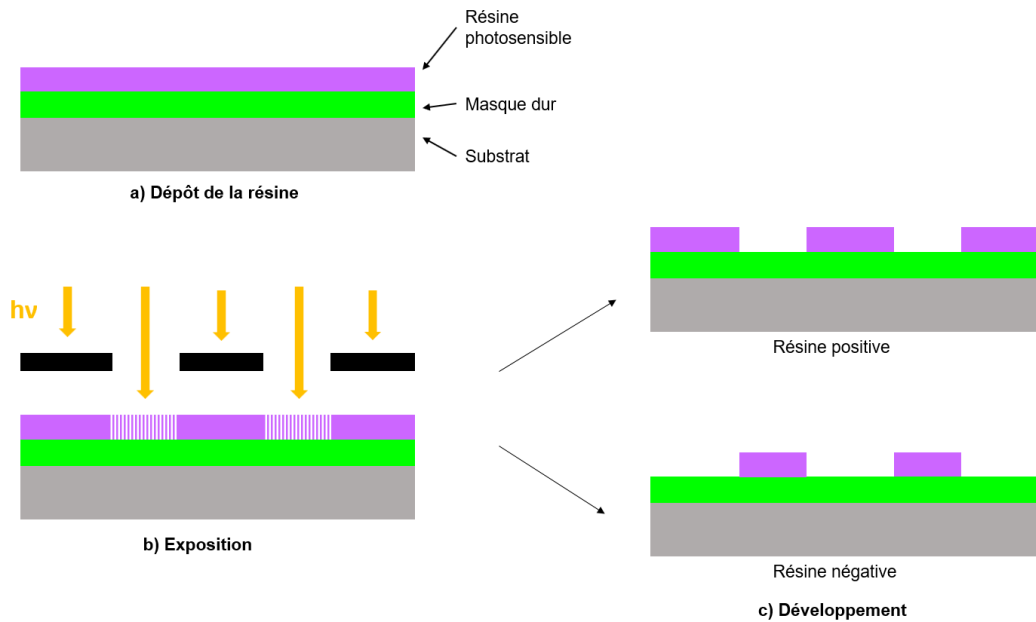


Figure I-2. Principe de la lithographie.

La lithographie optique par projection est la technologie la plus répandue. Les sources d'émission les plus utilisées actuellement sont basées sur l'émission de photons aux longueurs d'onde de 248nm ou 193nm. Avec l'évolution des nœuds technologiques et leur corollaire avec l'augmentation de la finesse de réalisation des motifs, cette technique se doit d'évoluer. La taille minimale du plus petit motif pouvant être élaboré dépend, en effet, de la longueur d'onde d'insolation. La résolution atteignable est définie par le critère de Rayleigh [Voisin2007] :

$$CD_{min} = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (I.1)$$

Avec k_1 constante dépendant des éléments optiques utilisés, du type de masque, de la résine, λ la longueur d'onde d'exposition et NA l'ouverture numérique de l'équipement optique. Cette étape de la fabrication est ainsi le principal facteur de limitation à la miniaturisation auquel se heurte aujourd'hui l'industrie de la microélectronique.

L'utilisation de lumière UV puis d'une lumière UV en immersion a permis d'atteindre les nœuds technologiques de 28nm. De nouvelles techniques voient le jour afin de contrer cette problématique. L'utilisation d'extrême UV, ou encore d'e-beam basée sur la projection d'un faisceau d'électrons dont la longueur d'onde est bien moindre (de l'ordre du picomètre) permettra d'améliorer les résolutions. Ces techniques très onéreuses sont néanmoins toujours en développement et doivent s'adapter aux volumes industriels. Des voies moins coûteuses sont aussi explorées, comme par exemple l'utilisation de polymères DSA (Directed Self Assembly) pour la définition des motifs, mais ces techniques alternatives doivent encore faire leurs preuves.

- La gravure : L'une des fonctions principales de cette étape est le transfert du motif dans les couches fonctionnelles. Elle permet le retrait d'un matériau, en général de façon sélective, par

rapport aux autres matériaux. A ses débuts, cette étape était effectuée par voie humide ou en phase gazeuse. La gravure possédait donc essentiellement un caractère chimique. Elle avait alors l'avantage d'atteindre des sélectivités très importantes entre différents matériaux. Néanmoins du fait de son caractère chimique elle est essentiellement isotrope, elle s'effectue dans toutes les directions avec une même vitesse. Avec l'évolution des architectures les techniques anisotropes devaient alors être implémentées. La solution est apparue avec l'utilisation de plasmas. J.W. Coburn et H.F. Winters se sont aperçu qu'il était possible d'influencer les vitesses de gravure grâce aux propriétés des plasmas [Coburn1979a]. Il s'est avéré qu'en plus de provoquer l'augmentation des vitesses de réactions, la propriété électriquement chargée des ions permettait de donner une direction préférentielle de gravure. La gravure anisotrope était alors possible (figure I-3) ainsi que la réalisation d'architectures de composants plus avancées.

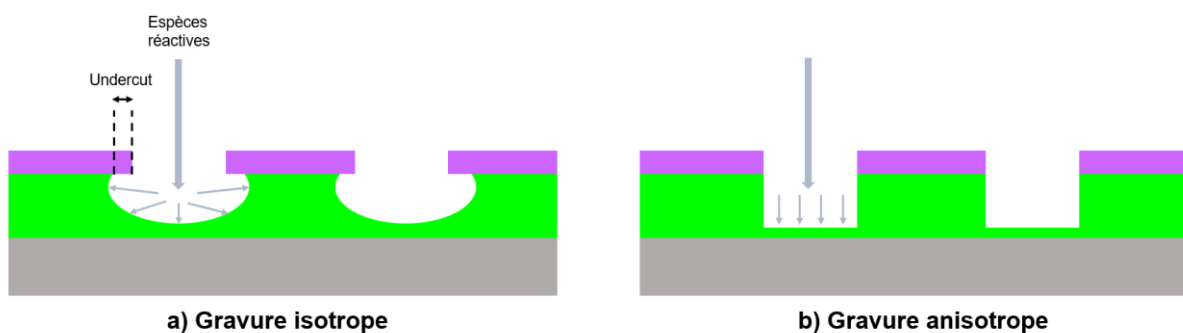


Figure I-3. Conséquences des phénomènes de gravure isotrope et anisotrope.

Différents types de gravures plasma sont ainsi déployés selon leurs propriétés : à couplage capacitif, inductif, pour les types les plus communs auxquels s'ajoutent les plasmas micro-ondes ou encore hélicoïdaux possédant des densités plus importantes de plasma. Une description détaillée des propriétés plasmas, qui concerne l'objet de cette thèse, sera effectuée en partie I.3.

D'autres types d'étapes tels que l'implantation avec l'incorporation des dopants, le recuit facilitant la diffusion d'espèces, le nettoyage avec le retrait des contaminants entre les différents procédés ou encore le polissage dont le rôle est de mettre à niveau les épaisseurs des couches ou de réduire la rugosité de surface, s'ajoutent à ces trois grands types.

L'enchaînement de ces étapes se décompose en trois niveaux distincts d'intégration :

- Dans un premier temps le « Front End Of Line » (FEOL) : ensemble d'étapes qui permet la réalisation du cœur du circuit intégré : les fonctions logiques avec les transistors ainsi que les parties actives de la puce. Cela débute avec le substrat vierge qui se présente sous la forme de disques de 200 ou 300mm provenant directement des fonderies silicium, jusqu'à la fin de la réalisation du composant logique avec la siliciuration du drain et de la source pour les technologies dites « planar ».

- Vient ensuite le « Middle End Of Line » (MEOL) : ce niveau intermédiaire de l'intégration permet l'isolation du silicium des couches métalliques qui seront déposées par la suite lors de la

fabrication des interconnexions. Les couches isolantes à fortes densités tels que l'oxyde de silicium HDP (High Density Plasma) agissent alors comme des barrières de diffusions d'ions (K^+ ou Na^+) et d'humidité. Les contacts sources et drains sont aussi réalisés pendant ces étapes.

- Le « Back End Of Line» (BEOL) conclut l'intégration: il permet de relier les différentes fonctions logiques entre elles par un réseau d'interconnexions métalliques. Celles-ci se composent de plusieurs niveaux superposés isolés par un diélectrique « low-K ». L'emploi de ces matériaux à faible constante diélectrique (ϵ_r ou « K ») est nécessaire avec la réduction de la taille des composants afin de limiter les délais liés aux phénomènes capacitifs entre interconnexions [Possémé2005].

Il en résulte le circuit intégré compact présenté en vue de coupe sur la figure I-4 qui illustre les différences d'échelles entre FEOL qui concerne les transistors dont l'ordre de grandeur est celui du nanomètre, à peine discernable au microscope électronique à balayage (MEB), et du BEOL, qui concerne les interconnexions métalliques qui sont de l'ordre du micromètre.

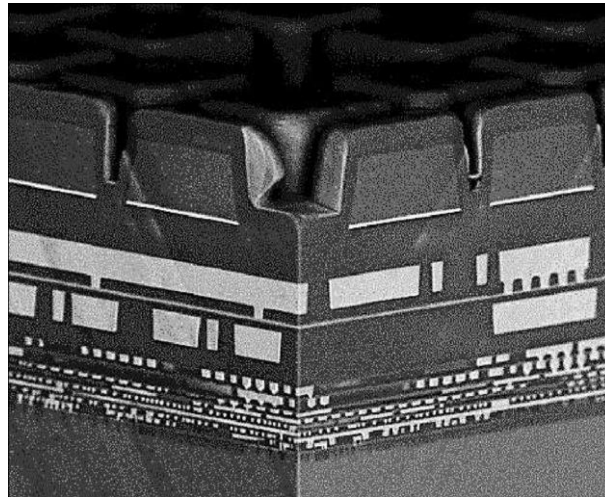


Figure I-4. Image en coupe MEB d'un circuit intégré [Servanton2013].

Après avoir défini le contexte général de la microélectronique et abordé le processus de fabrication des circuits intégrés, nous allons nous focaliser dans la partie qui suit sur la problématique de cette thèse, liée à l'évolution des architectures MOSFET.

I.2. Le transistor MOS : évolution de l'architecture du composant logique de base

I.2.1. La fonction logique

Il existe principalement deux grands types de transistors, les bipolaires et les unipolaires aussi nommés MOSFET (Metal Oxyde Semiconductor). Ces derniers se sont imposés à l'intégration grande échelle. Lors de la fabrication des MOSFET les matériaux utilisés sont principalement semi-conducteurs avec pour principal intérêt d'avoir des propriétés électriques paramétrables avec l'insertion d'impuretés. Ce procédé nommé dopage consiste en l'implantation de deux types d'espèces :

- Pentavalentes tels que le phosphore ou l'arsenic donneurs d'électrons. Le dopage est alors dit de type N.
- Trivalentes tel que le bore donneur de « trous » qui sont en réalité des accepteurs d'électrons, le dopage est ici dit de type P.

Après implantation il s'établit donc une zone en extrême surface de silicium constituant un réservoir de charges, c'est la zone active (ZA). Cette zone possède la particularité d'être de résistivité variable sous l'influence d'un champ électrique. Un contrôle électrostatique de la conductivité du matériau est donc possible. Il s'effectue en pratique via la grille, qui est constituée d'un contact métallique séparé de la ZA par une couche d'oxyde d'où l'origine de l'appellation métal-oxyde-semi-conducteur (MOS), contrôlée par effet de champ (FET). Le transistor est relié à une source d'électrons via la « source » et à la masse via le « drain » (figure I-5). Ces deux zones sont dopées de façon opposées à la zone qui les sépare : le canal de conduction. Avec l'application d'un potentiel V sur la grille, un champ \vec{E} se met en place par accumulation de charge au niveau de l'isolant dont les surfaces opposées forment alors un condensateur. Les porteurs minoritaires y sont attirés ce qui crée une zone de déplétion de charges. Lorsque le drain et la source sont dopés N les électrons sont alors les porteurs de charge et le potentiel appliqué à la grille doit être supérieur à V_{th} , la tension de seuil, afin d'autoriser la formation du canal de conduction. Si le dopage est de type P pour la source et le drain, le transistor fonctionne alors en inverseur et le courant ne peut passer que si la tension de grille est telle que $V_g < V_{th}$.

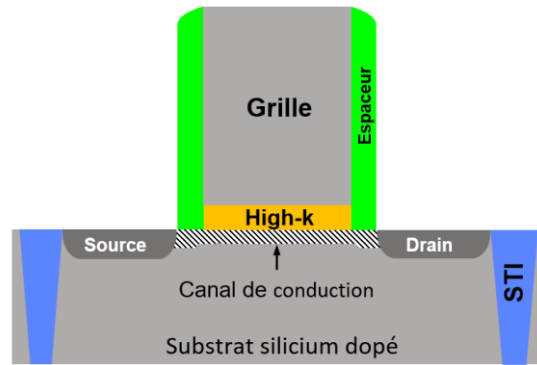


Figure I-5. Schéma d'un transistor MOSFET avec un contrôle planaire du canal de conduction.

Au fil des années, les progrès dans le domaine des matériaux ont permis de nombreuses évolutions qui ont été mises au service des performances. Les matériaux de type « high-K » tels que HfO_2 se sont substitués à l'oxyde de silicium de l'isolant et la zone active a été remplacée par un alliage SiGe. La grille métallique de départ a été remplacée par du polysilicium mais l'acronyme MOS en référence à cette ancienne grille en métal est conservée par abus de langage. L'ensemble de ces améliorations ont eu pour conséquence l'amélioration de la vitesse des porteurs de charges et la limitation des courants de fuite ce qui a permis jusqu'à présent de repousser toujours plus les limites de la réduction de taille des composants.

Dans la pratique, du fait du phénomène de dégradation du niveau logique qui pourrait entraîner des dissipations thermiques importantes, la fonction logique ne peut être simplement réalisée par un unique type de transistor. Afin d'y remédier la solution a été la juxtaposition des transistors de type n-MOS et p-MOS de fonctions inverses câblés en série sous le principe d'une porte NAND. Les circuits intégrés sont alors composés de deux réseaux de transistors de type N et P et fonctionnent de façon complémentaire, c'est l'architecture CMOS pour « Complementary » -MOS.

I.2.2. L'évolution des architectures de transistors MOS

Il a été possible de voir précédemment que le transistor MOSFET était basé sur le contrôle électrostatique des charges dans le canal de conduction. Le champ électrique se met en place au niveau des deux surfaces opposées parallèles de l'isolant grâce à l'accumulation des charges selon un principe similaire au condensateur. Or, ces surfaces sont rectangulaires, d'où l'appellation de transistors 2D ou « planar » ; le contrôle électrostatique s'effectuant selon deux dimensions. Ce type d'architecture basique de transistor reste inchangé pendant de nombreuses années jusqu'à l'approche des nœuds technologiques d'une dizaine de nanomètre. Avec la réduction croissante des dimensions, une limite physique s'est imposée aux fabricants. En effet, le rapprochement de la source et du drain a entraîné l'apparition d'effets tunnels, propriété de la physique quantique propre aux dimensions nanométriques. Les électrons présents à la source par la mise sous tension du transistor peuvent alors surpasser la barrière de potentiel ce qui entraîne leur passage dans le

canal de conduction sans possibilité de contrôle électrostatique. A partir des nœuds 22nm, la maîtrise du courant de fuite n'était alors plus suffisante avec l'architecture 2D conventionnelle [King2005].

Deux voies basées sur le même principe sont alors apparues afin de contrer ce phénomène. Ce principe consiste à limiter géométriquement les dimensions du canal de conduction ce qui mène à sa meilleure maîtrise [Karel2016]. Une première voie exploite alors la technologie FD-SOI (Full Depleted Silicon on Insulator) de Soitec® pour le compte du fabricant ST Microelectronics®. Ce substrat particulier est constitué d'une couche d'oxyde de 15 à 25nm créée au-dessous d'une couche d'épaisseur fixée de silicium monocristallin comprise entre 12 et 15nm, l'ensemble étant réalisé par le procédé SmartCut™. Le canal de conduction qui se forme dans cette fine couche de silicium à l'état ON du transistor, est alors compris entre les deux isolants et se trouve donc bien mieux maîtrisé par le champ électrique de la grille (figure I-6) [Colinge1991] [Leray1996].

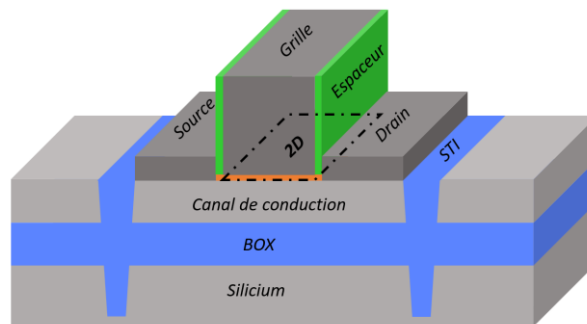


Figure I-6. Architecture « 2D » sur substrat FD-SOI.

La seconde voie explore l'architecture « FinFET » qui va encore plus loin avec l'élévation de la zone active sous forme d'ailette verticale (figure I-7). Avec cette architecture le canal de conduction est entouré directement par la grille séparée par l'isolant. Le contrôle électrostatique du canal de conduction s'effectue tout autour de l'ailette selon les trois surfaces de contact et non plus selon une unique surface plane située au-dessus comme cela était le cas en 2D. Il est donc contrôlé selon une direction supplémentaire d'où l'appellation « architecture 3D ».

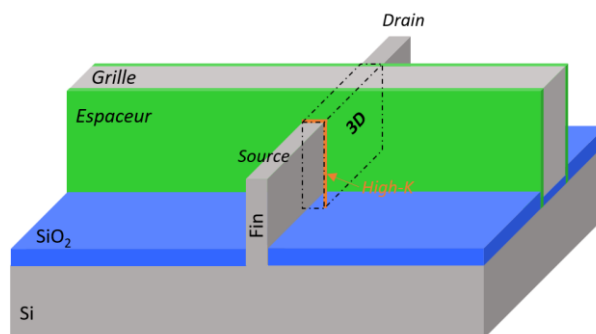


Figure I-7. Architecture FinFET

Cette nouvelle architecture entre en rupture avec l'architecture 2D qui prédominait jusque là pour la fabrication des transistors MOS. Elle ouvre un champ de possibilités bien plus étendu pour les générations suivantes de transistors [Tang2001].

Basé sur cette solution est apparue l'architecture « tri-gate » composée de plusieurs ailettes verticales en parallèle avec pour objectif l'augmentation de la densité de courant par la multiplication des zones actives traversant la grille. Cela permet d'atteindre les nœuds technologiques sub-10nm. Récemment est apparue l'architecture « GAA stacked nanowires » (Gate All Around) qui a pour objectif d'atteindre les nœuds sub-7nm (Figure I-8). Elle se compose d'un ensemble de nano-fils en silicium ou en silicium-germanium se superposant verticalement. Cela permet d'augmenter la densité de courant de façon verticale par le biais de plusieurs canaux que constituent les nano-fils ce qui améliore les performances électriques sans augmentation de l'empreinte surfacique du composant. Ces nano-fils sont de plus, entourés entièrement et individuellement par la grille, ce qui en améliore le contrôle électrostatique.

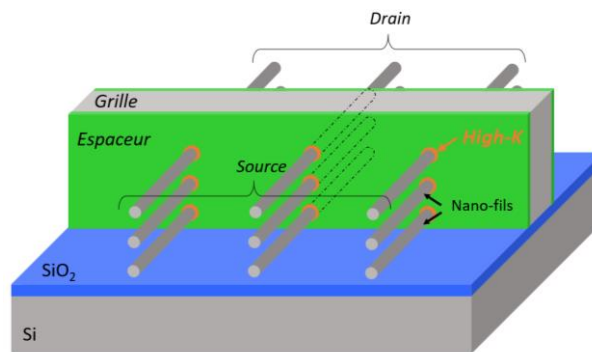


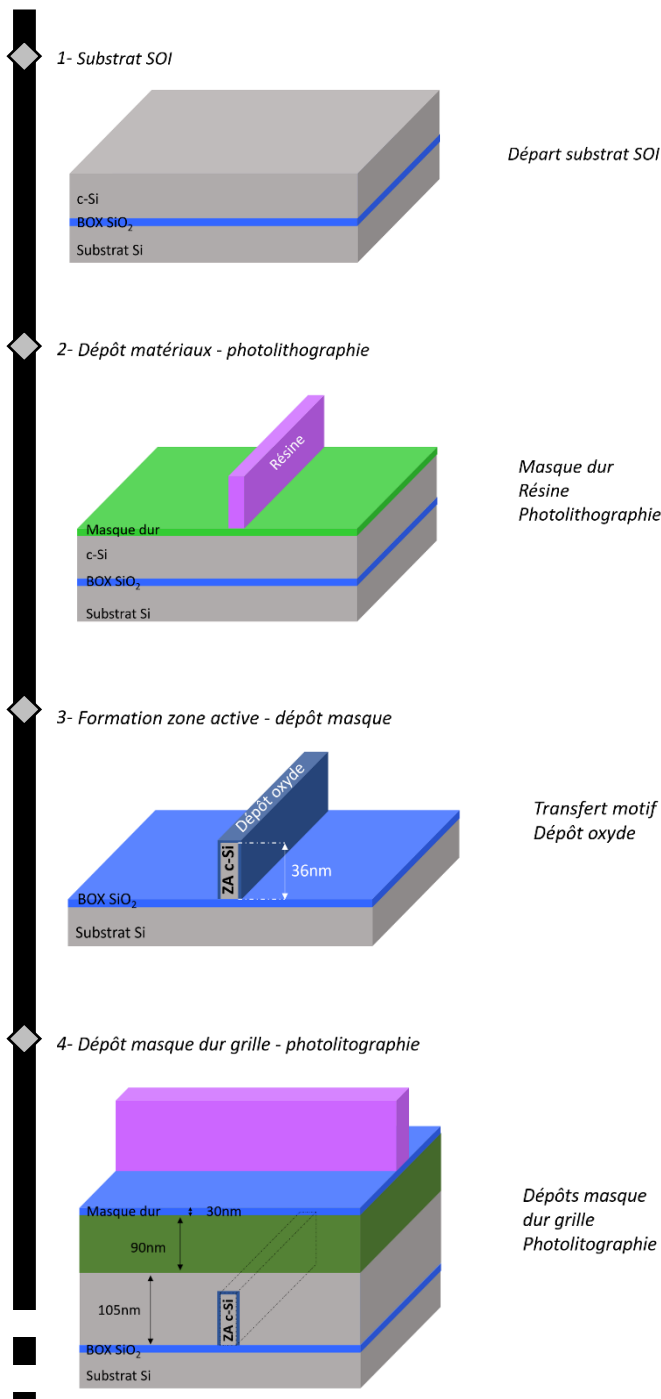
Figure I-8 : Architecture « GAA » de nano-fils empilés.

Les fabricants atteignent néanmoins les limites physiques de fonctionnement des transistors basés sur la technologie MOSFET pour les nœuds qui se rapprochent du nanomètre. Les propriétés quantiques intrinsèques de la matière proche de la dimension atomique sonnent, dans un futur proche, la fin des approches conventionnelles axées sur le contrôle électrostatique du passage des électrons sur lesquelles la microélectronique est basée actuellement. Une approche en rupture totale est donc nécessaire afin d'imaginer le futur de la microélectronique et parmi les pistes explorées l'une d'entre-elles revient de plus en plus régulièrement : l'ordinateur quantique. Cette nouvelle conception de la microélectronique pourrait permettre d'aller au-delà des performances admissibles aujourd'hui.

Toutefois à moyen terme, cette évolution des architectures complexifie l'intégration et impose des contraintes nouvelles aux différentes étapes de fabrication.

I.2.3. Les premières étapes de l'intégration pour l'architecture de type nano-fils empilés

L'étude de cette thèse concernera le développement de procédés pour l'architecture nano-fils empilés dont l'intégration débute sur un substrat FD-SOI. Les motifs sur lesquels seront testés les procédés développés au cours de cette thèse seront composés d'une zone active qui se présentera sous la forme d'un bloc en silicium monocristallin avec une épaisseur de départ variable. Mis à part cette différence qui n'a pas d'incidence sur l'étape de réalisation de l'espaceur, l'architecture ainsi que les étapes de fabrications seront similaires à celles de nano-fils empilés. Les étapes principales et simplifiées du FEOL jusqu'à la gravure de l'espaceur sont présentées sur la figure I-9 ci-dessous :



1) Substrat de départ de type FD-SOI avec épaisseur de silicium cristallin variable.

2) Dépôt du masque dur et de la résine. Une étape de photolithographie permet le dessin du motif qui sera à transférer.

3) Formation de la zone active (ZA) : une étape de gravure permet la formation de la ZA dans la couche de silicium. Il s'en suit le dépôt d'une couche d'arrêt en oxyde qui protège le silicium lors des étapes de gravures qui suivront.

4) Dépôt du polysilicium de la grille, du masque dur puis photolithographie qui permettent la formation de la « fausse grille ». L'intégration étant basée sur la méthode « gate last », une grille en polysilicium est réalisée dans un premier temps et sera remplacée

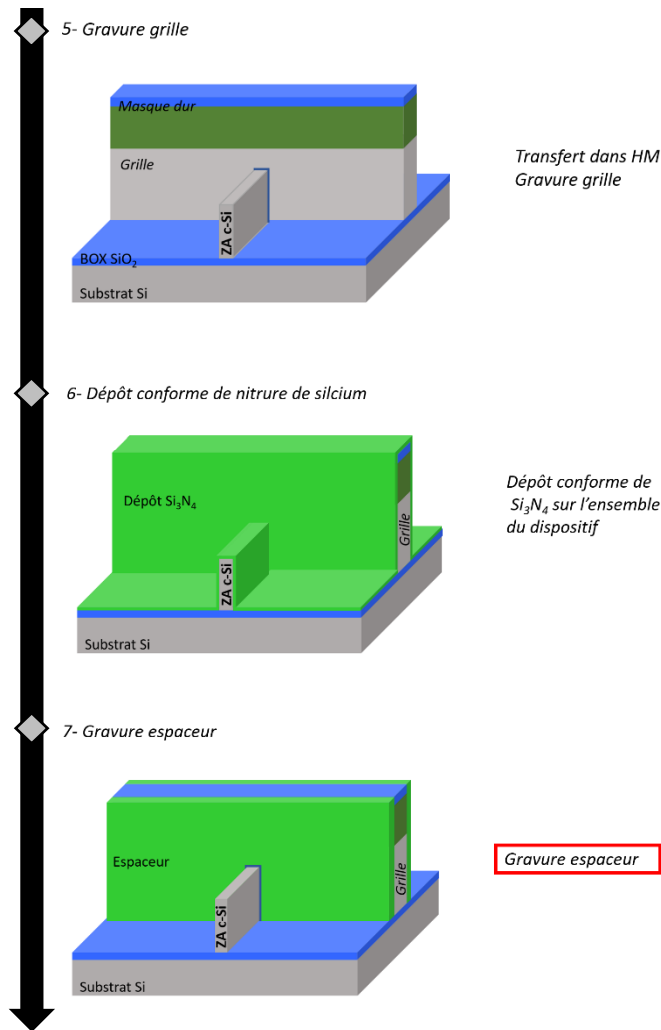


Figure I-9. Premières étapes de la fabrication pour l'architecture nano-fils étudiée.

ultérieurement. Ainsi est réalisé un dépôt polysilicium avant celui du masque dur, dont l'épaisseur sera égalisée par polissage mécano-chimique.

5) Formation de la fausse grille par gravure plasma et désoxydation autour de la ZA.

6) Dépôt d'une couche conforme de nitrure de silicium par PE-ALD sur l'ensemble du dispositif.

7) Gravure anisotrope du nitrure ce qui permet la formation de « l'espaceur ».

A la suite de ces premières étapes, l'épithaxie source / drain est réalisée ainsi qu'un premier niveau d'isolation avec dépôt de l'espaceur2 en nitrure et d'oxyde de silicium HDP (High Density Plasma)-CVD. Après gravure, le polysilicium et l'oxyde qui composent la grille sont alors remplacés par un empilement diélectrique high-K (HfO_2), nitrure de titane et métal tungstène. En effet, une grille en métal est nécessaire avec cette architecture pour ses caractéristiques électriques, mais celle-ci supporte mal le budget thermique lié aux premières étapes de l'intégration (recuit diffusion des dopants...). Elle est donc mise en place juste avant les étapes MEOL et BEOL. L'interface des contacts source/drain est ensuite réalisée avec l'empilement déposé de NiPt, TiN, W. Une gravure de l'oxyde HDP est ensuite effectuée. Des couches de nitrure/oxyde sont par la suite déposées et recouvrent l'ensemble du motif et la gravure puis le remplissage des contacts (TiN, W) sont réalisés. Les étapes BEOL sont ensuite initiées et le FBEOL (pour Far BEOL) conclue la fabrication du dispositif.

Le passage aux architectures 3D a entraîné une augmentation du nombre d'étapes de fabrication ainsi que de leur difficulté de réalisation. L'une des étapes les plus critiques parmi celles décrites précédemment, concerne la gravure de l'espaceur. La surélévation en hauteur de

la zone active impose une augmentation importante de la surgravure ou « Over Etch » (OE) tout en exposant les zones fonctionnelles du transistor que sont le drain et la source en silicium monocristallin ou encore l'oxyde du BOX. De nombreuses contraintes doivent alors être respectées sur ces zones d'importance capitale qui auront une influence directe sur les performances électriques du transistor. La figure I-10 présente les points les plus critiques de la gravure espaceur.

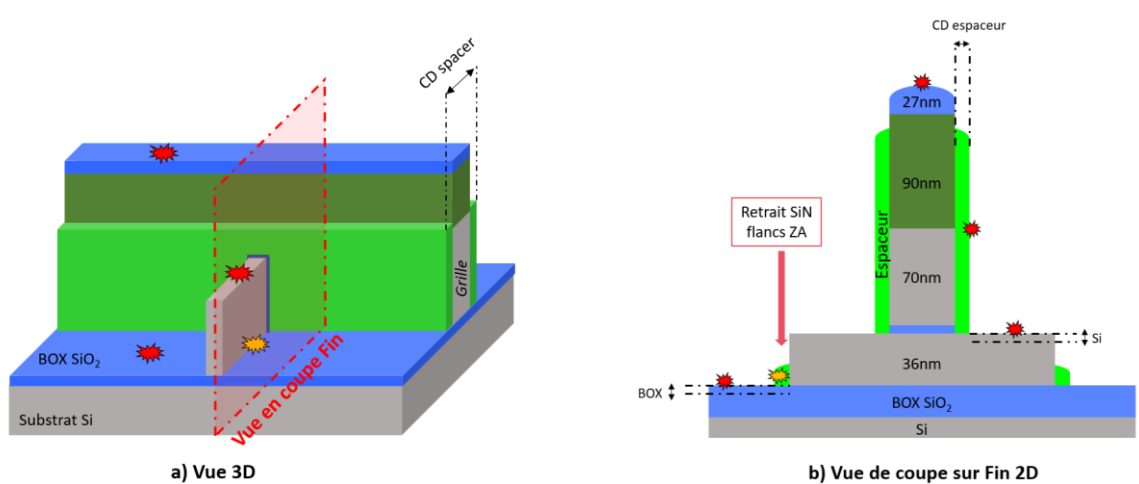


Figure I-10. Vue 3D et de coupe 2D du dispositif illustrant les points critiques pendant l'étape de gravure espaceur.

Les points critiques sont listés ci-dessous :

- La zone active (ZA) :

Chaque étape de la fabrication doit avoir un impact très limité sur la consommation de silicium monocristallin (c-Si) et en particulier les étapes de gravure plasma. La consommation de la zone active doit être inférieure à 2nm pour une surgravure appliquée de 40nm (hauteur de la ZA 36nm auquel s'ajoutent 4nm afin de faciliter le retrait de résidus nitrure restants ou de compenser une éventuelle inhomogénéité). La sélectivité doit donc être au minimum de 20 entre le nitrure de silicium et le silicium monocristallin. Cela constitue l'une des contraintes les plus problématiques à gérer. A titre de comparaison, les contraintes actuelles sur la technologie 14nm FDSOI (2D) limitent la consommation de silicium à 3nm pour une surgravure de 4nm soit une sélectivité de 1,4 [GarciaBarros2018] [Posseme2014].

- L'espaceur :

Afin de conserver des propriétés isolantes suffisantes entre drain/grille et source/grille, l'espaceur formé après gravure autour de la grille doit conserver une épaisseur minimale. Seule une perte inférieure à 2,5 nm est autorisée latéralement. Ce critère est défini par le contrôle dimensionnel (CD) de l'espaceur. L'ensemble du nitrure entourant la zone active doit être quant à lui être totalement gravé ce qui signifie que le procédé devra être particulièrement anisotrope.

- L'oxyde du STI, BOX et masque dur :

Lors de la surgravure des 40nm de nitrure, le BOX ainsi que le masque dur (nitrure sacrificiel, oxyde) sont exposés. Même si les consommations d'oxyde de silicium sont moins critiques que celles du silicium des zones actives (plus essentielles pour les propriétés électriques de la puce), elles doivent néanmoins être minimales afin d'empêcher l'exposition de la grille après gravure ce qui entraînerait alors une épitaxie parasite à son sommet [GarciaBarros2018]. La consommation la plus contraignante concerne le BOX qui est fixée à 5nm au maximum. Il faudra donc une sélectivité minimale $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ de 8.

L'ensemble de ces contraintes fait de l'étape de la gravure des espaceurs, l'une des plus critiques lors de la réalisation du dispositif. Actuellement aucun procédé existant ne permet de répondre à l'ensemble de ces contraintes de façon satisfaisante. Dans le cadre du sujet de cette thèse qui concerne « le développement de procédés de gravure plasma pour les technologies sub-10nm » nous nous concentrerons donc plus spécifiquement sur cette étape avec le développement de procédés de gravure du nitrure de silicium pour la formation des espaceurs pour les applications aux architectures 3D de transistors.

I.3. La gravure plasma : théorie et état de l'art

I.3.1. Théorie sur les plasmas

I.3.1.1. Caractéristiques principales des plasmas froids

A l'état standard, un gaz tel que l'atmosphère est composé de molécules dont l'ensemble est globalement électriquement neutre. Il se produit néanmoins, à l'échelle macroscopique, des phénomènes d'ionisations avec l'arrachement d'électrons des atomes de la phase gazeuse qui se produisent, par exemple naturellement sous l'influence de rayonnements. Ainsi un différentiel de charge se met en place localement entre les deux particules chargées. L'état le plus stable étant la neutralité des charges dans les conditions standard de pression et de température, la recombinaison en éléments neutres est alors le phénomène prépondérant. Néanmoins, si le milieu gazeux est élevé à haute température alors les atomes tendent à l'ionisation sous l'effet des chocs de plus en plus énergétiques : c'est l'état plasma. C'est sous cette forme que se trouve 99% de la matière de l'univers, et il s'agit notamment du constituant principal des étoiles.

Il est néanmoins possible d'atteindre l'état plasma sans pour autant augmenter significativement la température du milieu. L'application d'un champ électrique à haute fréquence permet d'augmenter la vitesse des espèces chargées, en particulier les électrons, ce qui entraîne un phénomène de cascade d'ionisations qui n'est plus lié à l'agitation moléculaire, mais dû à l'agitation électronique. Les électrons peuvent ainsi atteindre une haute énergie cinétique de l'ordre de quelques eV, équivalent à une température de 11000K. Ces électrons sont donc très énergétiques par rapport aux atomes et molécules, neutres électriquement, et aux ions dont la température est plutôt comprise, entre 300K et 1000K. Ce type de plasma est ainsi nommé plasma « froid ». Bien plus pratique d'utilisation, il est largement utilisé dans le milieu de la microélectronique.

En milieu industriel, l'état plasma est obtenu à partir d'un composé gazeux auquel est appliqué un champ électromagnétique, tout cela confiné dans une enceinte maintenue dans des conditions de basse pression. Un plasma est défini en premier lieu par son degré d'ionisation nommé aussi densité plasma :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_{neutres}} \quad (I.2)$$

Avec n_i la densité des ions dans le plasma. $n_i \approx n_e$ d'après le principe de neutralité des charges et avec n_e la densité électronique. $n_{neutres}$ représente la densité des espèces neutres. Ainsi plus le degré d'ionisation sera élevé et plus la dissociation des espèces dans le plasma sera importante. En microélectronique la densité des espèces chargées reste faible face à la densité des neutres.

Différents types de réacteurs plasma existent afin d'exploiter différentes gammes de densité et permettent ainsi d'explorer différentes applications. Les plasmas de faibles densités CCP (Capacitive Couplage Plasma) sont obtenus à partir de l'application d'un champ électrique alternatif. Pour ces plasmas $\alpha = 10^{-4}$ et les pressions de travail sont généralement aux alentours de quelques centaines de mTorr. Les réacteurs à couplage inductifs ICP (Inductive Capacitive Plasma) permettent eux la génération de plasmas dont les densités peuvent être 10 fois supérieures avec des pressions proches du mTorr (tableau comparatif I-1). D'autres types de réacteurs inductifs permettent d'atteindre des densités encore supérieures tels que les réacteurs ECR (Electron-Cyclotron-Resonance), SWP (Surface Wave Plasma) ou encore hélicoïdaux.

	Plasma capacitif	Plasma inductif
Pression (mTorr)	10 - 1000	1- 10
Densité d'ions n_i (cm^{-3})	$10^9 - 5 \times 10^{10}$	$10^{11} - 10^{12}$
Potentiel de la gaine (V)	100 - 1000	10 - 100
Densité du flux d'ions (mA / cm^2)	0.01 - 1.0	1 - 10

Tableau I-1. Paramètres plasma pour les deux principaux modes de plasma [Williams1997].

Le phénomène d'ionisation tient son origine des collisions inélastiques entre les électrons et les autres particules du plasma. En effet, dans ce cas précis l'énergie totale des deux partenaires de collision n'est pas conservée. Il y a transfert de l'énergie cinétique électronique en énergie interne à la molécule ou à l'atome provoquant l'ionisation. La plupart des collisions entre électrons et atomes ou molécules sont des collisions inélastiques du fait de leurs différences de masses importantes.

L'ionisation n'est pas le seul phénomène présent lors de la formation d'un plasma. Les interactions sont de natures différentes selon, par exemple, l'énergie cinétique de l'électron pour un partenaire de collision donné. Différents cas de figures peuvent ainsi se présenter :

- L'ionisation : L'énergie cinétique de l'électron est transmise sous forme d'énergie interne après collision ce qui provoque l'éjection d'un électron du nuage électronique externe de l'atome. Ce phénomène est le principal pourvoyeur en électrons et est à l'origine du phénomène de cascade de collisions permettant la génération du plasma. Réaction entre l'atome A et l'électron : $A + e^- \rightarrow A^+ + 2 e^-$.

- La dissociation : $AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$. La molécule AB se dissocie après impact électronique. Les espèces A, B créées sont nommées radicaux et ne sont plus alors sous leur forme la plus stable chimiquement. Les radicaux ainsi formés présentent un ou plusieurs électrons non appariés ce qui provoque l'augmentation de leur réactivité. C'est ici l'un des principaux intérêts d'une gravure plasma, l'augmentation des cinétiques de réaction sans apport important d'énergie thermique.

- L'excitation électronique : $AB + e^- \rightarrow AB^* + e^-$. L'énergie interne de la molécule AB se retrouve à un niveau plus élevé en énergie sans que cela soit suffisant pour qu'il y ait dissociation ou ionisation. Deux cas de figures se présentent alors, soit l'espèce est un métastable et il peut conserver ce niveau d'énergie plus élevé ou bien la relaxation est nécessaire à la stabilité et cela se traduit par l'émission d'un photon $AB^* \rightarrow AB + h\nu$ (avec h la constante de Planck et ν fréquence d'oscillation du photon). La longueur d'onde du photon émis dépend du niveau électronique excité et de la nature de l'atome. Des méthodes de diagnostic ont ainsi pu voir le jour grâce à l'analyse du spectre d'émission du plasma et permettent l'identification de sa composition.

- L'attachement électronique : $AB + e^- \rightarrow AB^-$. La production d'ions négatifs peut réduire significativement le nombre d'ions atteignant la surface par la réduction de la production d'ions positifs. Un attachement électronique mène le plus souvent à une dissociation $AB^- \rightarrow A + B^-$.

L'un ou l'autre cas de figure se produit en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Dans le cas des plasmas basse pression à haute densité une bonne approximation consiste à assimiler la distribution de vitesse à une distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette forme particulière de distribution peut être représentée graphiquement (figure I-11) et permet d'obtenir la probabilité de rencontre d'un électron du plasma pour une vitesse donnée.

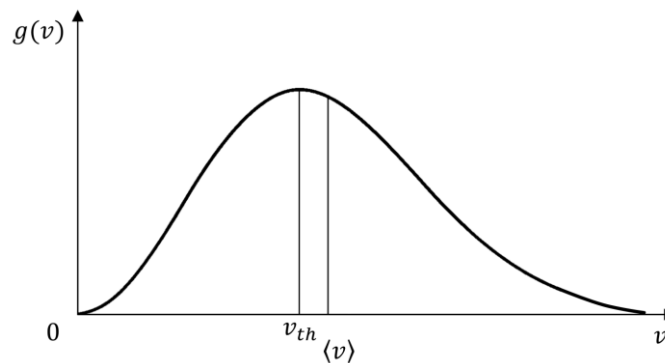


Figure I-11. Distribution Maxwellienne de la vitesse des électrons dans un plasma.

Il est ainsi possible de déterminer :

- La vitesse la plus probable des électrons : $v_{th} = \sqrt{\frac{2kT_e}{m_e}}$

- La vitesse moyenne : $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}$

- L'énergie cinétique moyenne : $\frac{1}{2} m_e \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT_e$

- Le flux d'électrons dans une direction donnée : $\Gamma = \frac{n_e \langle v \rangle}{4}$

Avec m_e la masse d'un électron, k la constante de Boltzmann et T_e la température électronique.

De cette énergie électronique dépend la nature de l'interaction électron-particule du plasma. Ainsi, une espèce chimique peut suivre un ensemble de chemins de dissociation et d'ionisation à partir d'une seule molécule de base. L'exemple du C_4F_8 présenté par H. Kazumi est particulièrement pertinent pour notre application à la gravure des espaceurs qui s'effectue de façon générale avec des composés hydrofluorocarbonés (figure I-12).

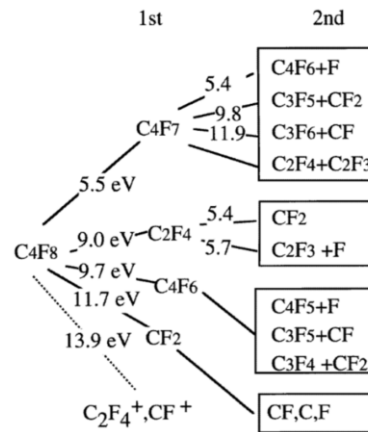


Figure I-12. Voies de dissociation et d'ionisation pour le C_4F_8 [Kazumi1996].

Ainsi la nature de l'interaction des électrons avec les autres particules dépend très fortement de la distribution en énergie des électrons dans le plasma. Les phénomènes d'ionisations ne se produisent qu'avec des énergies cinétiques électroniques importantes, ne pouvant provenir que des électrons en queue de distribution des vitesses. Les phénomènes de dissociations nécessitent eux moins d'énergie et sont bien plus probables ; les électrons de faible vitesse se situant dans la première partie de la distribution, majoritaire, possèdent l'énergie adéquate pour ce type d'interaction. Cela explique la propriété faiblement ionisée mais chimiquement très réactive des plasmas froids utilisés en microélectronique.

Un plasma est ainsi un ensemble complexe d'ions, d'électrons et de radicaux. Les propriétés de la gravure d'un matériau dépendent principalement des énergies, des quantités et de la nature de ces espèces, variables qui peuvent alors être paramétrées pour une application visée.

1.3.1.2. La gaine

Un plasma est un milieu globalement électriquement neutre. Si l'on considère l'ensemble du volume plasma il y a équilibre des charges avec $n_i \approx n_e$. Grâce au champ électrostatique qui les relie, la diffusion des ions et des électrons s'effectue en tandem selon le processus nommé diffusion ambipolaire. Néanmoins, un plasma n'est pas neutre à l'échelle microscopique en raison de la différence des vitesses entre ions et électrons. Cette particularité est due à une différence entre les masses de ces particules de 3 ordres de grandeurs. Cela se traduit par une différence d'énergie cinétique importante entre les deux types de particules qui s'exprime quantitativement dans les relations de la pulsation plasma des électrons ω_{pe} et des ions ω_{pi} :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e}} \qquad \omega_{pi} = \sqrt{\frac{q^2 n_i}{\varepsilon_0 m_i}} \qquad (I.3 \text{ et } I.4)$$

Avec e et q les charges électroniques des électrons et des ions, ε_0 permittivité diélectrique du vide et m_i la masse ionique pour une espèce donnée.

Il apparaît ainsi que la pulsation plasma des électrons est de l'ordre du GHz tandis que celle des ions est de l'ordre du MHz. Ces expressions sont représentatives du temps de réponse de ces particules à une perturbation électromagnétique. Or les plasmas générés lors de cette thèse sont réalisés en réacteur de type ICP dont la fréquence du champ électrique se trouve dans la gamme des radiofréquences, fixée à 13,56MHz. A cette fréquence les électrons plus réactifs, n'ont aucun mal à suivre les pulsations du champ électrique tandis que les ions plus lourds n'en verront qu'une valeur moyenne.

Cette propriété du plasma entraîne l'apparition d'un phénomène particulier lors de l'interaction d'une surface avec le plasma : la formation de la gaine. En effet, les électrons plus mobiles, légers et énergétiques ont tendance à être éjectés plus facilement vers les parois du réacteur en lisière de plasma. Le flux de perte d'électrons est donc supérieur à celui des ions. Or le plasma se doit de rester globalement neutre (principe de neutralité des charges), une zone de charge d'espace se met alors en place suite à ce déséquilibre. Un champ électrostatique s'établit à travers cette zone et va participer au confinement des électrons dans le plasma et ainsi limiter les pertes de charges négatives. Ce champ est dirigé vers les parois ce qui tend à accélérer les ions et à favoriser le flux de perte ionique. Tout cela a pour objectif le rééquilibrage du rapport des flux ions/électrons. L'état quasi-stationnaire est atteint lorsque les flux de pertes ionique et électronique se compensent.

Seuls les ions les plus énergétiques et atteignant une vitesse cinétique suffisamment élevée peuvent migrer en lisière de gaine. Ils seront ensuite accélérés vers les parois de la chambre. Cette vitesse seuil est appelée vitesse de Bohm :

$$v_B = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \qquad (I.5)$$

Cette région qui contient une part plus importante d'ions par rapport au plasma est nommée pré-gaine. La figure I-13 représente les différentes régions en lisière de plasma.

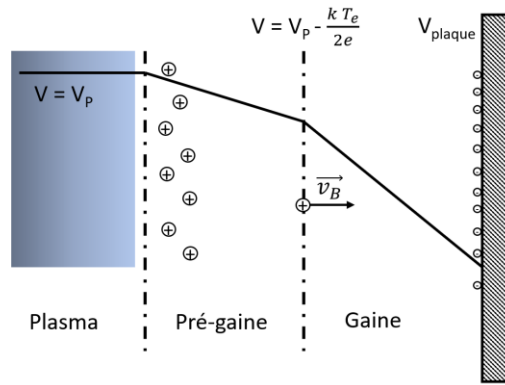


Figure I-13. Chute de potentiel dans la gaine et la pré-gaine aux abords du plasma.

A l'état stationnaire, le champ électrique local entraîne l'accélération des ions à travers la pré-gaine et la gaine. Ainsi lorsqu'un substrat est mis en contact avec un plasma, les ions accélérés ajoutent leur énergie cinétique aux réactions lors de leur collision avec la surface. Cette gaine s'étend sur une épaisseur comprise entre 50µm et quelques centimètres.

La chute de potentiel entre plasma et paroi du réacteur ou substrat, somme des potentiels de gaine et pré-gaine, est donnée par :

$$\Delta V = V_p - V_{plaque} = \frac{kT_e}{2e} + \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right) \quad \text{[Lieberman1994]} \quad (I.6)$$

Avec V_p le potentiel plasma, V_{plaque} le potentiel flottant de la surface (paroi ou plaque).

Pour un plasma de chlore, par exemple $\Delta V \approx 21eV$ avec $T_e = 4eV$. Il y a donc une chute de potentiel dans la gaine qui est de l'ordre de plusieurs fois l'énergie électronique T_e . Ce ΔV détermine l'énergie des ions qui bombardent la surface. Elle est en général de l'ordre de 15eV. Afin d'augmenter cette énergie cinétique ionique et augmenter les rendements de gravure, il est possible d'appliquer une tension de polarisation négative sur la surface à graver. Les portes-substrats et les substrats pouvant être isolants, une tension de polarisation radiofréquence (RF) est alors appliquée afin d'éviter les phénomènes de saturation par accumulation des charges qui se traduiraient par l'arrêt du plasma. Avec l'ajout de la tension RF sinusoïdale d'amplitude V_{RF} l'expression de la différence de potentiel totale nommée V_{bias} est donnée par :

$$V_{bias} = V_{RF} + \frac{kT_e}{2e} \left[1 + \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right) - \ln\left(\frac{2\pi e V_{RF}}{kT_e}\right) \right] \quad (I.7)$$

Avec l'ajout d'une tension de polarisation appliquée au substrat il est alors possible de contrôler l'énergie cinétique ionique dans une direction privilégiée, celle du champ \vec{E} dans la gaine. C'est le principe de gravure assistée par les ions qui permet l'obtention de l'anisotropie.

1.3.1.3. Réactions de surface, gravure du matériau

La gravure d'un matériau en phase gazeuse peut être réalisée selon deux voies principales.

1) La formation d'espèces volatiles par voie chimique

La gravure chimique a lieu lorsque les gaz injectés réagissent avec les atomes du substrat par le biais de réactions spontanées et donne lieu à la formation d'espèces volatiles. Les réactions de surfaces (ou réactions hétérogènes) sont très importantes dans un système plasma.

Un exemple qui illustre parfaitement le type de gravure rencontré en microélectronique est celui de la gravure du silicium par le tétrafluorure de carbone. Le mécanisme de cette réaction a été étudié en détails par D.L. Flamm et J.W. Coburn et suit plusieurs étapes [Flamm1990][Coburn1979] :

La création des espèces réactives, les radicaux dans le plasma :



L'adsorption des atomes de fluor sur la surface de silicium :



Le tétrafluorure de silicium, produit de réaction volatile est obtenu après plusieurs fluorinations successives d'atomes du substrat en silicium :



La formation de SiF_4 peut donc être considérée comme une succession de réactions d'ordre 1. Ce cas est représentatif de la plupart des réactions chimiques qu'il est possible de rencontrer dans les procédés en microélectronique. En effet la plupart des réactions de surface comme la gravure, ou la recombinaison de deux radicaux sont en général du premier ordre. Elles sont donc régies par des lois simples et communes de réactions chimiques et définies par leur taux de réaction :

$$r_i(T, C_a, C_b) = K(T)C_a C_b \quad (I.11)$$

Avec C_a, C_b les concentrations des différents réactifs. $K(T)$ est la constante de vitesse de la réaction, donnée par la loi d'Arrhenius :

$$K(T) = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (I.12)$$

Avec E_a l'énergie d'activation de la réaction, R la constante universelle des gaz parfaits et A_0 le facteur dit pré-exponentiel.

Lorsque $T < E_a/k$ les taux de gravures sont très sensibles à la température. A haute température $K \approx A_0$ donc la constante de vitesse de la réaction devient quasiment constante. En phase gazeuse la constante K de réaction dépend essentiellement des réactifs en présence et de la température mais n'est pas fonction de la pression ou d'autres paramètres. A contrario ces constantes de réaction sont extrêmement sensibles au type et à l'historique de la surface qui est concernée,

traduits par le facteur pré-exponentiel A_0 qui est proportionnel au nombre de sites actifs lors de réactions avec une surface.

Afin d'aboutir à la création d'espèces volatiles, les enthalpies de réactions (ou formation) ΔH doivent donc être négatives et ainsi être favorables aux réactions spontanées. Le choix des espèces chimiques est donc primordial à la gravure d'un matériau donné.

2) La pulvérisation ionique :

Dans un plasma les ions acquièrent une énergie cinétique qui peut être importante sous l'effet du champ électrique de la gaine et de la puissance de polarisation. Si cette énergie est suffisamment élevée cela provoque l'arrachement physique d'atomes à l'impact avec le substrat. Le seuil limite d'énergie cinétique nécessaire afin d'atteindre cette condition dépend en grande partie des énergies de liaison entre les atomes du matériau mais aussi d'autres paramètres tels que l'angle de collision. Le taux de pulvérisation d'un matériau est donné par [Eckstein2007] [Matsunami1984] [Steinbruchel1989]:

$$Y = A. (\sqrt{E_{ion}} - \sqrt{E_{seuil}}) \quad (I.13)$$

Avec E_{ion} l'énergie des ions à l'impact avec la surface qui doit être supérieur à l'énergie E_{seuil} propre à la nature du couple matériau-ion. A est un facteur qui dépend de l'angle des ions incidents.

Certains matériaux ne peuvent être gravés que par pulvérisation ionique. Les métaux tels que le cuivre ne forment aucune espèce volatile avec les réactifs actuellement connus à température ambiante. Ce régime de gravure est donc particulièrement indiqué pour ces cas précis.

1.3.1.4. Synergie entre réactions chimiques et énergie cinétique ionique

Une gravure plasma n'est en pratique pas uniquement due aux effets chimiques ou ioniques mais est en réalité la combinaison des deux phénomènes et c'est ce qui constitue son principal intérêt. J.W. Coburn et al. ont en effet démontré lors de leur étude sur la gravure du silicium avec un mélange de difluorure de xénon et d'argon qu'il y avait en réalité une synergie des réactions chimiques et des effets cinétiques ioniques, qui permettait la gravure plus efficace du matériau [Coburn1979a]. Cet effet est illustré sur la figure I-14 suivante :

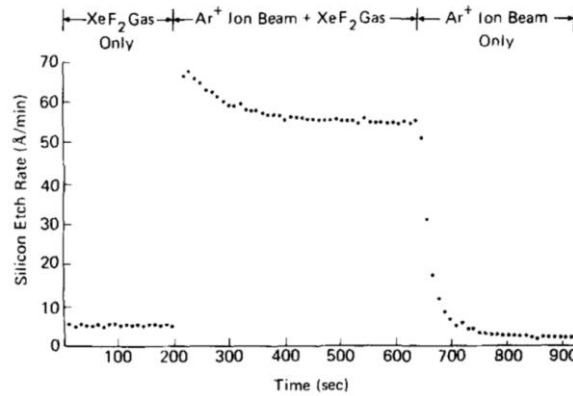


Figure I-14. Vitesse de gravure du silicium pour trois conditions de gravures différentes en chimie XeF₂/Ar.

Le contact du silicium avec l'espèce réactive XeF₂ (phase 1) ainsi que l'application d'un plasma d'argon inerte chimiquement (phase 3) ne provoquent qu'une gravure minimale du substrat avec des vitesses inférieures à 5 Å/min. Les effets chimiques et physiques exercés séparément n'ont donc que peu d'effet. Par opposition, l'application d'un plasma Ar+XeF₂ (phase 2) permet le couplage des effets chimiques et physiques et les vitesses de gravure sont relativement plus conséquentes, atteignant les 70 Å/min.

Cette expérimentation montre l'efficacité de la synergie des effets ioniques et chimiques qui favorisent l'augmentation des vitesses de gravures. C'est cette propriété particulière des plasmas qui est exploitée en microélectronique.

I.3.1.5. Cas de la gravure des matériaux composés silicium par les fluorocarbonés

Lors d'une gravure en chimie fluorocarbonés des composants silicium, il se produit la formation d'une couche à la surface contenant les espèces réactives comme le fluor ou l'oxygène qui sous l'effet d'impacts ioniques vont migrer vers le substrat. Ce phénomène est à l'origine de la formation d'une couche endommagée, sous-jacente au dépôt fluorocarboné, d'où la naissance du terme « damage layer ». Ce terme apparaît pour la première fois lors de l'étude de la gravure du silicium en chimie CF₄/O₂ par G.S. Oherlein [Oherlein1988]. Elle décrit la formation d'une couche hybride de SiO_xF_y avec une épaisseur qui varie entre 1 et 2,5 nm en extrême surface du silicium et qui est fonction du débit d'oxygène. Dans ce cas précis cette couche participe à la réduction des vitesses de gravure sur silicium afin d'augmenter la sélectivité de la gravure de l'oxyde de silicium [Kastenmeier1999]. Si le silicium est exposé à un plasma uniquement composé de CF₄ ou de SF₆, cette couche ne contient alors qu'uniquement que du SiF_x plus propice à la gravure silicium [Oherlein1993]. Le choix du mélange gazeux aura donc un impact important sur la composition de la couche fluorocarbonée et donc sur les vitesses de gravure. M. Schaepekens a montré que la présence importante de fluor dans la couche augmentait les vitesses de gravure sur silicium [Schaepekens1999]. Le test de différentes combinaisons gazeuses a permis de mettre en relation le rapport F/C de la couche déposée avec la vitesse de gravure, tout en montrant

l'influence de la tension de bias, et donc de l'énergie des ions, sur les phases de dépôts ou de gravure (Figure I-15).

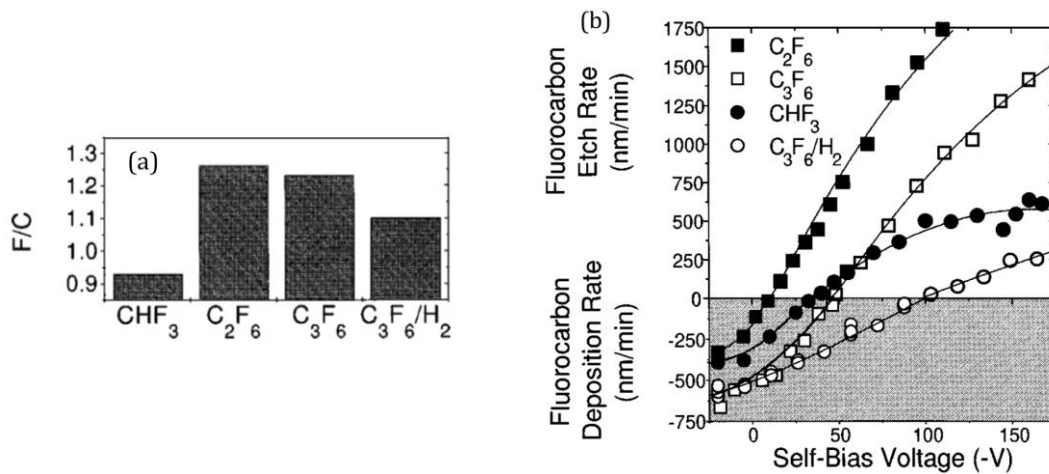


Figure I-15. Ratio F/C de la couche de polymère déposée en fonction du mélange gazeux employé (a) et vitesses de gravure - dépôt en fonction du bias appliqué (b) [Schaepkens1998].

Ainsi, une présence majoritaire de fluor entraîne la gravure préférentielle du silicium puisque les voies de réaction menant à la création de tétrafluorure de silicium sont favorisées. Le choix du composé fluorocarboné de départ joue un rôle primordial dans la composition de la couche réactive en surface de substrat. La différence de potentiel appliquée au substrat permet aussi d'influer sur l'épaisseur déposée par le contrôle direct de l'énergie des ions à l'impact avec la surface et donc sur le taux de désorption des espèces. Ainsi une tension de bias élevée autorisera la présence d'une fine couche réactive mais entraînera des dommages importants sur le substrat. A l'inverse, une tension de bias faible entraînera une forte polymérisation qui mènera à terme à l'arrêt de la gravure. L'ajout d'oxygène sera étudié en partie III et nous verrons que ce paramètre possède une influence similaire sur les phénomènes de polymérisation. J.W Coburn avait déjà théorisé l'influence de ces différents paramètres [Coburn1982] et prévu ces divers comportements en chimie fluorocarbonée (Figure I-16).

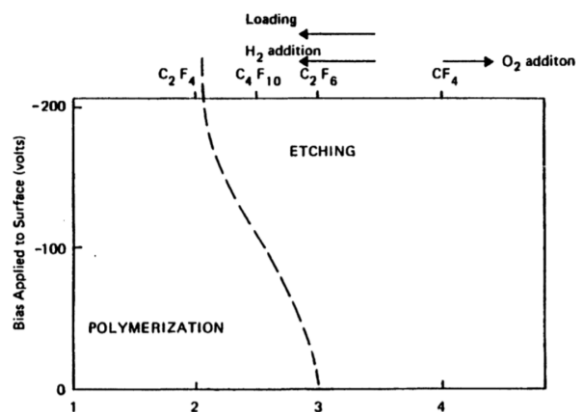


Figure I-16. Comportement en fonction du ratio F/C des espèces de gravure en phase gazeuse [Coburn1982].

1.3.1.6. Cas particulier des procédés hydrofluorocarbonés appliqués à la gravure des espaceurs en nitrure de silicium

Dans le cas particulier de la gravure des espaceurs, la chimie utilisée est principalement hydrofluorocarbonée. Son principal intérêt est d'obtenir une sélectivité de gravure favorable au nitrure de silicium en présence d'autres composés qui sont le silicium et l'oxyde de silicium.

Actuellement les conditions de gravure appliquées aux architectures 2D sont basées sur des temps relativement faibles de surgravure en chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ ce qui induit un impact limité sur silicium. Avec l'augmentation de la surgravure plusieurs problématiques liées aux propriétés plasma apparaissent telles que l'endommagement silicium, les phénomènes d'implantation et la consommation latérale de l'espaceur (figure I-17).

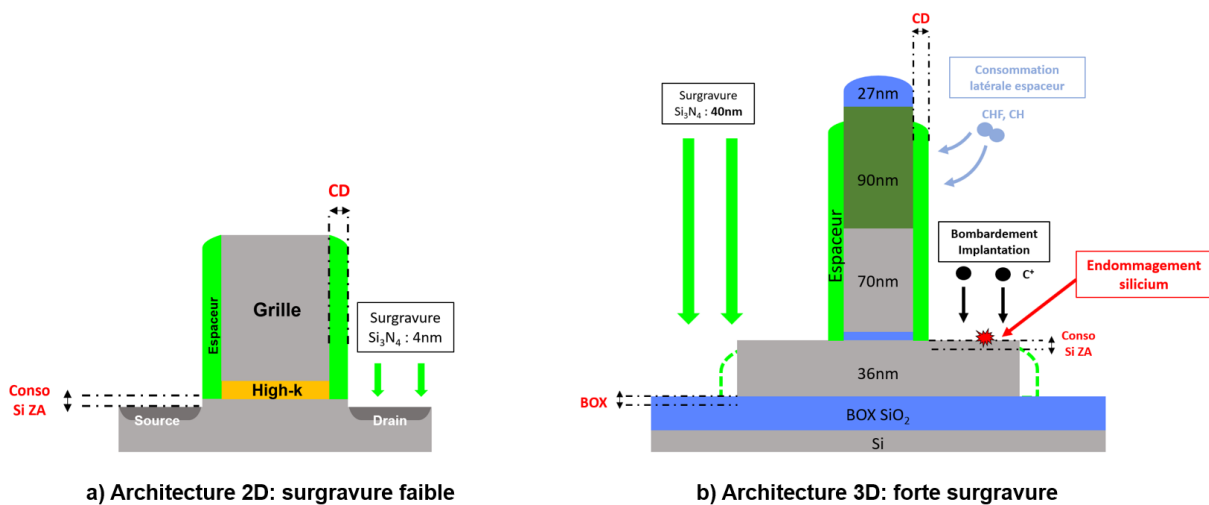


Figure I-17. Comparaison des problématiques rencontrées lors de la gravure espaceur entre les cas 2D et 3D.

L'impact sur le silicium est exacerbé avec l'augmentation de la surgravure. Cela induit des consommations silicium plus importantes liées à la synergie effets physiques et chimiques dans le plasma.

Contrôle des effets chimiques :

L'aspect chimique peut être influencé en jouant sur la composition des réactifs. S. Lee a ainsi montré qu'avec l'augmentation de l'apport d'hydrogène à une chimie CF_4/Ar on pouvait atteindre des sélectivités importantes de gravure du nitrure par rapport à l'oxyde et au silicium [Lee2010]. Cela s'explique par la diminution du taux de fluor dans la couche déposée ; résultat de la recombinaison dans la phase gazeuse des atomes de fluor avec les atomes d'hydrogène par la formation d'acide fluorhydrique. Pour cette raison l'étape de gravure espaceur est usuellement réalisée avec des chimies hydrofluorocarbonées de type $\text{CH}_x\text{F}_y/\text{Ar}/\text{O}_2$ qui permettent la formation d'espèces de gravure de type HCN et NH tandis que la concentration en fluor de la couche réactive est réduite grâce à la formation de HF dans le plasma [Kuboi2015].

En contrepartie, une chimie plus hydrogénée réduit les vitesses de gravures. Or les chimies hydrofluorocarbonées utilisées possèdent une composante de gravure isotrope qui se retrouve donc exacerbée avec l'augmentation des temps en compensation (Cf. Chapitre II). Dans le cas 2D, les surgravures faibles entraînent un impact minime sur la consommation latérale du nitrure de silicium tandis qu'en 3D cet impact est significatif.

Un compromis entre sélectivité importante $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ et gravure latérale du nitrure est un premier défi à relever en ce qui concerne l'aspect chimique.

Aspect physique :

L'aspect physique de l'énergie des ions a un impact important sur le silicium de la zone active. Celui-ci avait déjà été étudié par R.Blanc pour les applications 2D qui a montré que sous l'effet de l'énergie ionique, du carbone était implanté dans le silicium [Blanc2014]. En plus de la contamination, cela entraînait une désorganisation de la maille cristalline du silicium sous l'effet de cascades de collisions [Eriguchi2009]. Ce phénomène peut être rapproché de l'endommagement qui se met en place lors de la gravure du silicium en plasma chloré. Les études de P.Bricon ont alors montré qu'une épaisseur limitée en extrême surface du matériau était endommagée et que cette épaisseur était fonction de l'énergie des ions et donc de la tension de bias appliquée (figure I-18). Cette zone s'étendait alors sur 3nm pour une énergie ionique moyenne de 100eV [Brichon2014]. En plasma hydrofluorocarboné ce sont les ions fluor, carbone et hélium qui sont responsables des dommages.

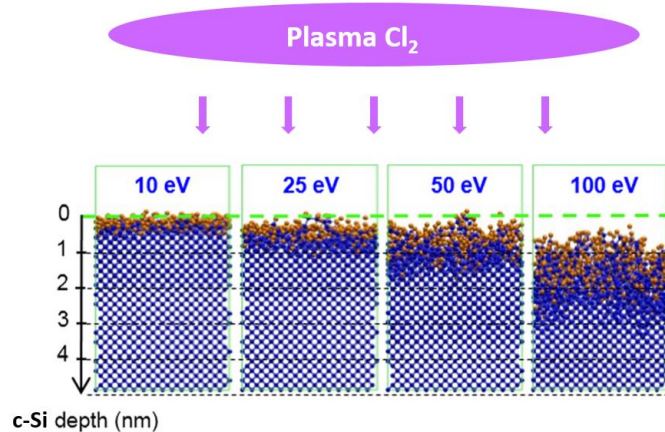


Figure I-18. Evolution de l'endommagement silicium par amorphisation en fonction de l'énergie des ions en plasma chloré [Brichon2015].

L'ensemble de ces phénomènes a un impact significatif sur les performances de l'étape d'épitaxie qui suit la gravure espaceur et doit être maîtrisé. La solution qui consiste à réduire l'énergie des ions apparaît comme la solution la plus évidente mais celle-ci s'oppose à l'anisotropie de gravure du nitrure de silicium sur les flancs de ZA. Un compromis est ici, une nouvelle fois, de mise.

Tout l'enjeu du sujet de cette thèse concerne donc la résolution de ces problématiques qui s'opposent sur plusieurs aspects.

I.3.2. Etat de l'art actuel de la gravure plasma pour les architectures avancées

I.3.2.1. Les plasmas pulsés

Les plasmas pulsés ont été développés à l'origine pour répondre à la problématique de la création d'effets de charge lors de la gravure grille [Yokozawa1996]. Or il s'est avéré qu'il était possible d'obtenir un contrôle plus flexible de la fonction de distribution en énergie des ions et ainsi de réduire l'énergie moyenne ionique [Samukawa1996]. Cette propriété est particulièrement intéressante pour la limitation de l'endommagement et de l'implantation des espèces dans le silicium. Ainsi l'utilisation de plasmas pulsés en impulsions courtes ont permis de minimiser les dégâts [Bodart2012] mais aussi de réduire les consommations de silicium par le phénomène d'oxydation [Petit-Etienne2010].

Un plasma pulsé consiste en réalité en la modulation en impulsions courtes de la puissance source (figure I-18).

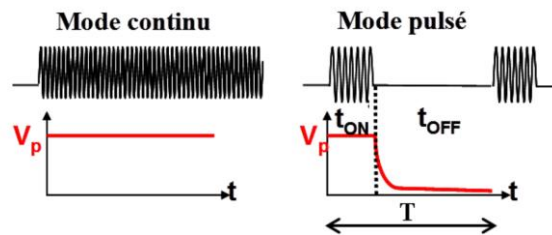


Figure I-19. Principe de la modulation de la puissance source d'un plasma et son effet sur le potentiel plasma.

L'intérêt de la modulation se trouve dans le régime de transition lors du passage à l'état OFF. En effet la température électronique T_e chute rapidement tandis que celle des ions est significativement moins importante [Liebermann1994]. La chute du potentiel plasma entraîne la diminution de l'énergie cinétique ionique dans la gaine. Il est ainsi possible d'atteindre des énergies inférieures à 15eV, énergie minimale des ions accélérés par l'effet du potentiel dans la gaine. Ainsi les ions atteignent le substrat avec une énergie qui limite son endommagement.

Il est aussi possible de moduler la puissance bias ; la combinaison des deux modulations aboutit au plasma synchronisé pulsé (figure I-19).

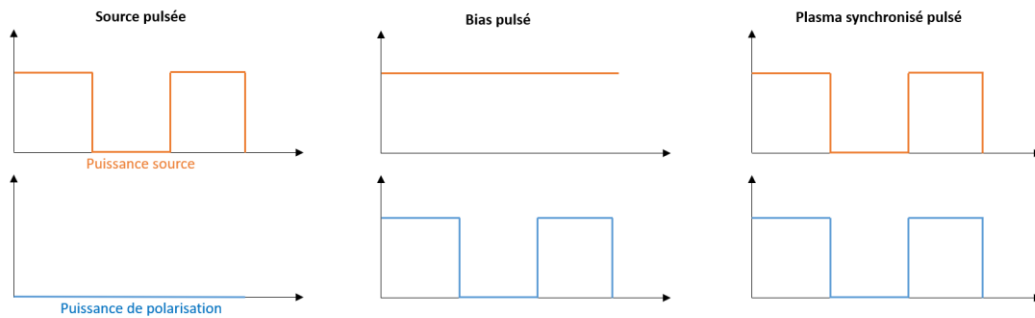


Figure I-20. Les différents modes de modulations de la puissance source et bias.

Une étude en bias pulsé sur la base du procédé standard CH_3F a été réalisée en début de thèse mais les essais ont démontré l'incompatibilité de ce type de procédé pour des temps de surgravure importants. Le dépôt à l'état OFF est trop conséquent et provoque l'arrêt de la gravure du nitrure au bout de quelques cycles de bias pulsé sans atteindre les spécifications. Les phénomènes de polymérisation sont en réalité trop importants à faible énergie ionique.

1.3.2.2. Les plasmas à basse température électronique

Cette technologie a été développée par TEL (Tokyo Electron Limited) avec la commercialisation des premiers réacteurs en 2010. Cette technologie est basée sur la création de deux régions distinctes d'énergies électroniques différentes à l'intérieur du réacteur (figure I-20):

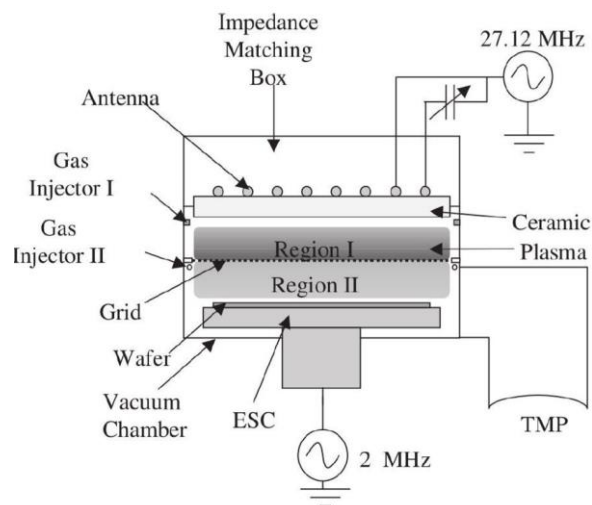


Figure I-21. Principe du réacteur plasma à basse température électronique [Bai2007].

- Une première région à haute énergie électronique dans laquelle la température T_e est similaire aux plasmas standards.
- Une seconde région pour laquelle l'énergie des électrons est proche de 1eV. Le substrat est alors placé en contact avec cet environnement à faible température électronique.

Le placement d'une grille entre les deux régions à laquelle est appliqué un potentiel négatif permet le ralentissement des espèces chargées, aussi bien des électrons que des ions. C'est

ici que se trouve le principal intérêt de cette technologie. Il est ainsi possible de réduire l'énergie des ions à quelques eV au lieu des 15eV rencontrés généralement dans les réacteurs standards [Bai2001][Ikada2004]. Les phénomènes liés aux bombardements ioniques tels que la désorganisation morphologique ou l'implantation en sont ainsi réduits. Cette réduction de l'énergie des ions dans la direction orthogonale au substrat présente néanmoins des inconvénients tels que la diminution de l'anisotropie [Tian2006] et une augmentation des taux de dépôts en chimie polymérisante. Ces points sont rédhibitoires pour les applications sur les architectures 3D qui nécessitent une anisotropie maximale ainsi que des conditions non saturantes pour des surgravures importantes.

1.3.2.3. La gravure par mono-couche atomique ou « atomic layer etching » (ALE)

1) Le concept :

La gravure par mono-couche atomique a été rapportée pour la première fois en 1990 lors de la gravure de GaAs avec l'alternance d'une étape d'absorption Cl_2 suivie par une étape de gravure par faisceau d'électrons [Meguro1990]. Par la suite S.D. Athavale et D.J. Economou ont pu réaliser une gravure ALE sur le silicium par l'alternance de 4 étapes bien distinctes représentées figure I-22 [Athavale1995] [Athavale1996].

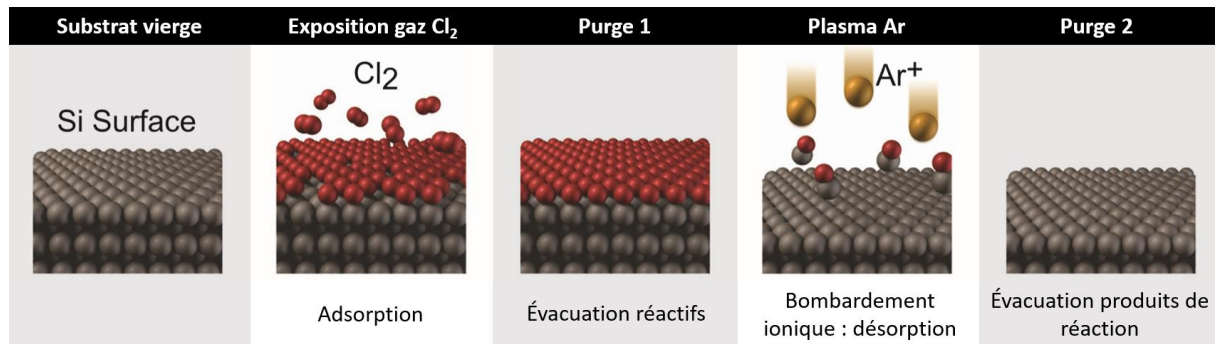


Figure I-22. Les différentes étapes du procédé ALE du silicium [Kanarik2015].

La première étape consiste en l'exposition du substrat vierge au gaz réactif qui par chimisorption comble l'ensemble des sites réactifs en extrême surface. Le choix de l'espèce chimique est primordial car son adsorption en surface doit être auto-limitante. Une fois l'ensemble des sites réactifs comblés le dépôt s'arrête. Il faut alors éviter les conditions de réactions spontanées ce qui empêcherait d'atteindre la précision atomique. Il s'en suit une étape de purge afin d'évacuer l'ensemble des réactifs de la chambre. Un plasma d'argon permet ensuite la pulvérisation de la couche chlorée. Dans le cas idéal, cette étape est aussi auto-limitée et les ions argon n'entraînent que l'éjection des atomes du substrat liés aux réactifs, ce qui est obtenu en contrôlant précisément l'énergie apportée par les ions. Une dernière étape de purge permet de révéler une surface similaire à un substrat vierge. Ce type de procédé est adapté et constitue le principal axe de développement pour les nouvelles architectures 3D de composants car il allie :

- Un endommagement faible du substrat, seuls les atomes en surface ayant réagi sont impactés par les ions possédant une énergie calibrée.

- L'anisotropie, la pulvérisation des réactifs n'a lieu que dans le plan orthogonal au flux d'ions. Il présente donc toutes les qualités pour répondre aux attentes de la gravure des espaceurs.

Néanmoins le choix des espèces réactives et les différentes conditions de bombardement ne sont pas simples à définir dans l'objectif d'aboutir à des étapes auto-limitantes nécessaires à l'obtention de conditions d'ALE.

2) Les développements réalisés :

Les récents développements ont permis la création de procédés ALE pour la gravure d'oxyde de silicium. D. Metzler et S.S. Kaler emploient la formation d'une couche de fluorocarbones à partir d'un plasma C_4F_8 pour ensuite entreprendre l'activation des espèces réactives par un plasma d'argon [Metzler2014] [Kaler2017].

T. Tsutsumi emploie lui un plasma Ar/ C_4F_8 pour la réalisation du dépôt tandis qu'une étape de plasma O_2 permet sa pulvérisation. L'intérêt majeur de ce choix d'espèces chimiques et d'éviter tout arrêt de gravure pouvant se produire par la formation d'une couche riche en carbones, l'oxygène créant des oxydes de carbones CO_x [Tsutsumi2017].

Dernièrement Y. Ishii a réussi à développer une gravure ALE sur nitrure sur la base d'une étape de dépôt CH_3F/Ar suivie d'une étape de bombardement argon [Ishii2017]. Les sélectivités obtenues par rapport au silicium sont très intéressantes notamment grâce à une croissance cycle après cycle de l'épaisseur polymère riche en carbone déposée sur silicium (figure I-23).

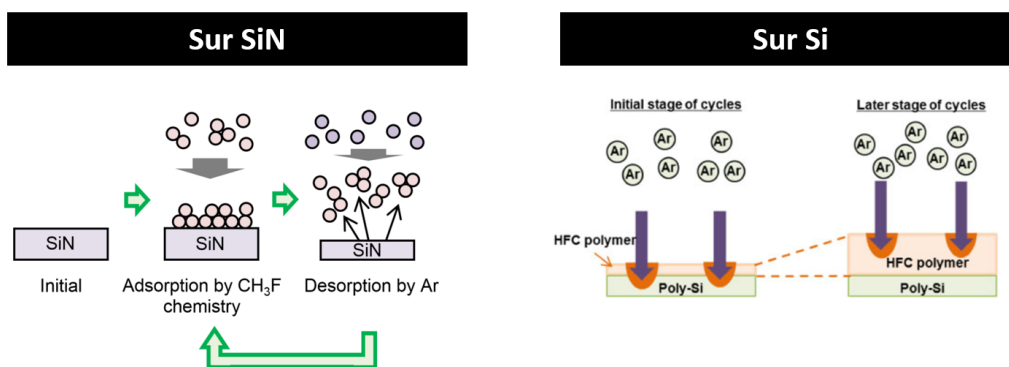


Figure I-23. Illustration des étapes de dépôt-gravure sur nitrure et de dépôt croissant sur silicium [Ishii2017].

La gravure de 20nm de nitrure avec une surgravure appliquée de 50% a entraîné une consommation de 2,6nm de silicium tout cela sans provoquer d'endommagement du substrat. Néanmoins, cette méthode n'a pas été validée pour des applications de gravure des espaceurs et possède un désavantage majeur. Les temps de procédés sont extrêmement longs, un cycle doit être supérieur à 90s et peut durer 150s dans certains cas [Park2006]. Cela est en majorité dû aux

étapes longues de purge, nécessaires au pompage des composants halogénés possédant des coefficients de collages importants [Guha2008] [Khare2012].

Ces procédés développés sur la base de réactifs fluorocarbonés ne réagissent pas de façon auto-limitée avec la surface du substrat. Le dépôt est croissant avec le temps d'exposition contrairement au cas du silicium avec le dichlore. Il s'en suit généralement une étape de bombardement qui provoque la diffusion des espèces réactives à travers le polymère fluorocarboné vers le substrat. Celle-ci n'entraîne pas uniquement la gravure des atomes du matériau liés aux réactifs en extrême surface. La consommation se poursuit en fonction du temps de bombardement jusqu'à épuisement des réactifs en surface. Ainsi l'endommagement et la gravure moindre sur silicium ne sont possibles que grâce à une gestion précise entre temps de dépôt et énergie des ions pendant la pulvérisation. Les fenêtres de procédés sont donc très restreintes et difficiles à obtenir. De plus l'absence d'étapes auto-limitantes ne permet pas le contrôle à l'échelle de mono-couche atomique par cycle. C'est pourquoi les procédés fluorocarbonés sont désignés préférentiellement par le terme de quasi-ALE.

3) Une technique alternative :

Une autre approche orientée ALE consiste à remplacer l'étape d'absorption (figure I-22) par une étape de modification du matériau à graver. Pour une application 2D, la modification du nitrure est réalisée par implantation d'ions légers par le biais d'un plasma ICP [Posseme2014]. Suite à cela le substrat est soumis à une étape de gravure isotrope avec la présence d'acide fluorhydrique en phase aqueuse ou en phase gazeuse. Les différentes étapes de cette technique sont illustrées sur la figure I-24 suivante :

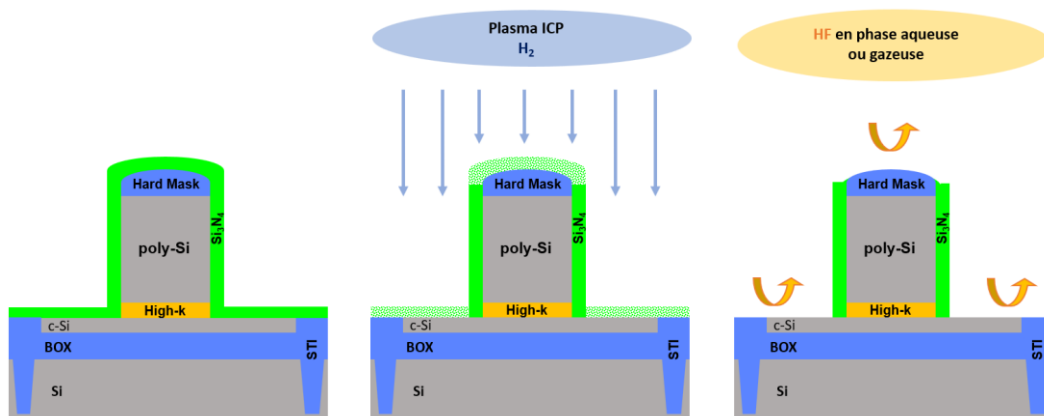


Figure I-24. Technique de gravure par implantation plasma puis retrait, appliqué aux espaceurs [Posseme2014].

Lors de ces essais l'épaisseur visée était relativement importante et de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais il est possible d'obtenir une précision de l'ordre du nanomètre (quasi-ALE) avec la gestion plus précise de l'énergie des ions lors de l'implantation. Les résultats obtenus pour les architectures 2D sont prometteurs, néanmoins cette technique n'est pas applicable

directement aux applications 3D car cela nécessite une maîtrise plus poussée de la directivité du flux d'implantation ionique.

Une adaptation de cette méthode est alors effectuée et a permis la réalisation d'essais qui seront présentés au chapitre V. Bien que les résultats obtenus apportent de nouvelles perspectives, un développement plus poussé sera nécessaire afin d'obtenir un procédé abouti.

De façon plus générale, le principe ALE n'en reste pas moins très intéressant puisqu'il permet la dissociation des deux phénomènes composant la synergie de gravure plasma ; la réactivité chimique et l'action physique des ions. Avec cette technique l'action des espèces réactives est donc traitée de façon plus fine lors de son interaction avec la surface. L'action des ions et en particulier leur apport en énergie cinétique est, elle, calibrée séparément. Cela ouvre de nouvelles possibilités de développement permettant le dépassement des limites actuelles en gravure plasma continue conventionnelle.

I.4. Plan de la thèse et axes d'études

L'évolution actuelle des architectures provoque l'apparition de nouvelles contraintes de fabrication qui se répercutent en particulier sur les étapes de gravure plasma. L'une des plus problématique d'entre elles concerne la gravure de l'espaceur pour les architectures 3D de nano-fils empilés qui doit allier sélectivité importante de gravure du nitrure de silicium par rapport aux autres matériaux, tout en limitant l'impact physique sur les surfaces exposées.

Les procédés existants ont été développés pour les architectures 2D et sont basés sur les chimies hydrofluorocarbonées. De précédentes études ont permis de déterminer celui qui était le plus adapté, basé sur une chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ [Blanc2014] [Garcia Barros2018]. Ce procédé ayant déjà été étudié en détail, l'étude d'une autre chimie proche en $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ sera réalisée afin d'explicitier les mécanismes de gravure à l'œuvre lors d'une gravure plasma à base de fluorocarbones. Ces procédés seront ensuite évalués pour la gravure des composants 3D. La compatibilité des méthodes de gravures conventionnelles pour la gravure des architectures avancées sera l'objet du chapitre III.

Les limites des procédés conventionnels ayant été évaluées, il sera étudié au chapitre IV, une technique alternative de gravure qui consistera en une alternance d'étapes de dépôt-gravure qui s'est inspirée dans la méthode, du principe de gravure ALE. Cette partie sera consacrée au développement de cette nouvelle technique qui a dû faire face aux nombreuses contraintes géométriques des composants 3D.

L'amélioration des procédés de gravures n'aurait pas été possible sans les différents appareils de caractérisation qui seront présentés au chapitre II. Les descriptions des équipements ainsi que des substrats utilisés seront aussi réalisées dans cette partie.

Enfin nous concluons sur l'apport très intéressant de la méthode développée au cours de cette thèse qui pourrait ouvrir sur un nouveau champ de possibilités.

Bibliographie du Chapitre I

- [Atalla1963] M. Atalla et D. Kahng, « Electric field controlled semiconductor device », US Patent 3,102,230 (1963).
- [Athavale1995] S.D. Athavale et D. J. Economou, « Molecular dynamics simulation of atomic layer etching of silicon », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13 (1995).
- [Athavale1996] S. D. Athavale et D. J. Economou, « Realization of atomic layer etching of silicon », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13 (1996).
- [Bai2001] K. H. Bai, J. I. Hong, S. J. You et H. Y. Chang « Effects of substrate bias voltage on plasma parameters in temperature control using a grid system. » *Physics of Plasmas*, 8 (2001).
- [Bai2007] K. H. Bai, H. Y. Chang, G. C. Kwon, H. S. Kim et J. S. Kim, « Highly selective SiO₂ etching in low-electron-temperature inductively coupled plasma », *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 (2007).
- [Bardeen1948] J. Bardeen, W. H. Brattain, « The Transistor, A Semi-Conductor Triode », *Physical Review*, 74(2) (1948).
- [Blanc2014] R. Blanc, C. Jenny, S. Lagrasta, F. Leverd, O. Joubert, « Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. II. Impact of subsilicon surface carbon implantation on epitaxial regrowth », *Journal of Vacuum Science & Technology B* 32 (2014).
- [Bodart2012] P. Bodart, G. Cunge, O. Joubert, et T. Lill, « SiCl₄/Cl₂ plasmas: A new chemistry to etch high-k materials selectively to Si-based materials », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30,(2012).
- [Brichon2014] P. Brichon, E. Despiau-Pujo et O. Joubert, « MD simulations of low energy Cl_x + ions interaction with ultrathin silicon layers for advanced etch processes », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 32 (2014).
- [Brichon2015] P. Brichon, E. Despiau-Pujo, O. Mourey, et O. Joubert, « Key plasma parameters for nanometric precision etching of Si films in chlorine discharges », *Journal of Applied Physics*, 118 (2015).
- [Coburn1979a] J. W. Coburn et H.F. Winters, « Ion and electron-assisted gas surface chemistry—An important effect in plasma etching », *Journal of Applied Physics*, 50, 3189 (1979).
- [Coburn1979b] J. W. Coburn, H. F. Winters, « Plasma etching—A discussion of mechanisms », *Journal of Vacuum Science & Technology*, 16 (1979).
- [Coburn1982] J. W. Coburn, « Plasma etching and reactive ion etching », *American Institute of Physics* (1982).
- [Colinge1991] J. P. Colinge, « Silicon- On-Insulator Technology: Material to VLSI », Kluwer Academic Publishers, Boston (1991).
- [Eckstein2007] W. Eckstein et H. M. Urbassek, « Computer simulation of ion-solid interactions », Springer, Berlin (1991).
- [Eriguchi2009] K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Katao, and K. Ono, « Effects of Plasma-Induced Si Recess Structure on n-MOSFET Performance Degradation », *IEEE Electron Device Letters*, 30 (2009).
- [Faggin1996] F. Faggin, M. E. Hoff, S. Mazor, et M. Shima, « The history of the 4004 », *IEEE Micro* 16, 10 (1996).
- [Flamm1990] D. L. Flamm, « Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas », *Pure and Applied Chemistry*, 62.9 (1990).

- [GarciaBarros2018] M. Garcia Barros, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si₃N₄ et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm », thèse de l'Université de Grenoble (2018).
- [Guha2008] J. Guha, V. M. Donnelly, et Y.K. Pu, « Mass and Auger electron spectroscopy studies of the interactions of atomic and molecular chlorine on a plasma reactor wall », *Journal of Applied Physics*, 103 (2008).
- [Ikada2004] R. Ikada, G. Nishimura, K. Kato et S. Iizuka, « Production of high density and low electron temperature plasma by a modified grid-biasing method using inductively coupled rf discharge. », *Thin Solid Films*, 457 (2004).
- [Ishii2017] Y. Ishii et al. , « Atomic layer etching of silicon nitride using cyclic process with hydrofluorocarbon chemistry », *Japanese Journal of Applied Physics*, 56 (2017).
- [Kanarik2015] K. J. Kanarik et al. , « Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 33 (2015).
- [Kastenmeier1999] B. E. E. Kastenmeier, P.J. Matsuo, and G.S. Oehrlein, « Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide », *Journal of Vacuum Science & Technology A* 17 (1999).
- [Karel2016] A. Karel, M. Comte, J. M. Galliere, F. Azais et M. Renovell, « Comparative study of Bulk, FDSOI and FinFET technologies in presence of a resistive short defect », 17th Latin-American Test Symposium (LATS 2016).
- [Kazumi1996] H. Kazumi, R. Hamasaki et K. Tago, « Model prediction of radical composition in C₄F₈ plasmas and correlation with measured etch characteristics of silicon dioxide », *Plasma Sources Science and Technology*, 5 (1996).
- [Khare2012] R. Khare, A. Srivastava, et V. M. Donnelly, « Interactions of chlorine plasmas with silicon chloride-coated reactor walls during and after silicon etching », *Journal of Vacuum Science & Technology A* 30 (2012).
- [Kilby1976] J. S. Kilby, « Invention of the integrated circuit », *IEEE Transactions on Electron Devices*, 23 (7), (1976).
- [King2005] T. J. King, « Finfets for nanoscale CMOS digital integrated circuits », *IEEE/ACM International Conference on Computer-Aided Design* (2005).
- [Kuboi2015] N. Kuboi et al. , « Prediction of plasma-induced damage distribution during silicon nitride etching using advanced three-dimensional voxel model), *Journal of Vacuum Science & Technology A* 33 (2015).
- [Lee2010] S. Lee, J. Oh, K. Lee, H. Sohn, « Ultrahigh selective etching of Si₃N₄ films over SiO₂ films for silicon nitride gate spacer etching », *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 28 (2010).
- [Leray1996] J. L. Leray, P. Paillet et J.L. Autran, « An Overview of Buried Oxides on Silicon: New Processes and Radiation Effects », *Journal de Physique III*, EDP Sciences, 6 (12) (1996).
- [Lieberman1994] M. A. Lieberman et A.J. Lichtenberg, « Principles of plasma discharges and materials processing », Wiley & Sons, New York (1994).
- [Matsunami1984] M. Matsunami et al. , « Energy dependence of ion-induced sputtering yields of monoatomic solids », *Atomic Data And Nuclear Data Tables*, 31 (1984).
- [Meguro1990] T. Meguro et al. , « Digital etching of GaAs: New approach of dry etching to atomic ordered processing », *Applied Physics Letters*, 56 (1990).
- [Metzler2014] D. Metzler, « Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO₂ using cyclic Ar/C₄F₈ plasma », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 32 (2014).

- [Moore 1965] G. E. Moore, « Cramming more components onto integrated circuits », *Electronics*, 38 (3), (1965).
- [Oherlein1988] G. S. Oehrlein, S. W. Robey, et J. L. Lindström, « Surface processes in CF_4/O_2 reactive etching of silicon », *Applied Physics Letters* 52 (1988).
- [Oherlein1993] G. S. Oehrlein, « Effects of ion bombardment in plasma etching on the fluorinated silicon surface layer: Realtime and postplasma surface studies », *Journal of Vacuum Science & Technology A* 11 (1993).
- [Park2006] S. D. Park et al. , « Atomic layer etching of InP using a low angle forward reflected Ne neutral beam », *Applied Physics Letters* 89 (2006).
- [Petit-Etienne2010] C. Petit-Etienne et al, « Reducing damage to Si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing », *Journal of Vacuum Science & Technology B* 28 (2010).
- [Posseme2005] N. Possémé, « Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS », Thèse de l'Université de Grenoble (2005).
- [Posseme2014] N. Posseme, O. Pollet, et S. Barnola, « Alternative process for thin layer etching: Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium », *Applied Physics Letters*, 105 (2014).
- [Samukawa1996] S. Samukawa et K. Terada, "Pulse-time modulated electron cyclotron resonance plasma etching for highly selective, highly anisotropic, and less-charging polycrystalline silicon patterning", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 12 (1994).
- [Schaepkens1999] M. Schaepkens et al. , « Study of the SiO_2 -to- Si_3N_4 etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO_2 -to-Si mechanism », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 17 (1999).
- [Servanton2013] G. Servanton et al, « Advanced TEM Characterization for the Development of 28-14nm nodes based on fully-depleted Silicon-on-Insulator Technology », *Journal of Physics Conference Series*, 471 (2013).
- [Steinbruchel1989] C. Steinbruchel, « Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy », *Applied Physics Letters*, 55 (1989).
- [Tang2001] S. H. Tang et al, « FinFET-A quasi-planar double-gate MOSFET », *IEEE International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers (ISSCC 2001)*.
- [Tian2006] C. Tian, T. Nozawa, K. Ishibasi, H. Kameyama et T. Morimoto, « Characteristics of largediameter plasma using a radial-line slot antenna », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 24 (2006).
- [Tsutsumi2017] T. Tsutsumi et al. , « Atomic layer etching of SiO_2 by alternating an O_2 plasma with fluorocarbon film deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 35 (2017).
- [Voisin2007] P. Voisin, « Lithographie de nouvelle génération par nano-impression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique », thèse de l'université de Grenoble (2007).
- [Williams1997] P. F. Williams, « Plasma Processing of Semiconductors », Springer Science + Business Media, Dordrecht, 1997.
- [Yokozawa1996] A. Yokozawa, H. Ohtake et S. Samukawa, "Simulation of a Pulse Time-Modulated Bulk Plasma in Cl_2 ", *Japanese Journal of Applied Physics*, 35 (1996).

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux et substrats

II.1. Les équipements de gravure	47
II.1.1. Le réacteur de gravure plasma KiyofX™	47
II.1.2. L'équipement de gravure humide Raider Quattro™	48
II.2. Les équipements de caractérisation	50
II.2.1. La mesure d'épaisseur par ellipsométrie	50
II.2.1.1. Le concept.....	50
II.2.1.2. Méthodologie	52
II.2.2. La spectrométrie photo-électronique par rayons X (XPS).....	54
II.2.2.1. Le concept.....	54
II.2.2.2. Instrument de caractérisation.....	55
II.2.2.3. Méthode d'analyse des données expérimentales.....	57
II.2.2.4. Mesure d'épaisseur par XPS	61
II.2.3. Microscopie électronique par balayage et par transmission.....	66
II.2.2.4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	66
II.2.2.4.2 Microscopie Electronique en Transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy). 68	
II.3. Les substrats.....	71
II.3.1 Les plaques témoins.....	71
II.3.2. Les plaques SOI.....	71
II.3.2. Les plaques avec motifs.....	72
Bibliographie du Chapitre II.....	73

Dans ce chapitre, nous listerons l'ensemble des équipements de gravure et de caractérisation utilisés lors de cette thèse. Une présentation des substrats sur lesquels les expérimentations ont été réalisées, sera aussi effectuée en dernière partie.

II.1. Les équipements de gravure

II.1.1. Le réacteur de gravure plasma KiyofX™

Le réacteur utilisé est intégré à une plateforme de chargement Lam Versys 2300™ placé dans l'environnement salle blanche du CEA LETI.

L'ensemble des gravures effectuées lors de cette thèse a été réalisé sur un réacteur KiyofX™ du fabricant LamResearch® présenté sur la figure II-1. Il a été conçu pour la gravure de polysilicium, des diélectriques « high-k » ou encore des métaux tels que le titanium ou le tungstène pour des plaques de 300mm. Il est particulièrement adapté aux nécessités des gravures grille métalliques et de zone active des FinFET ou de nano-fils empilés.

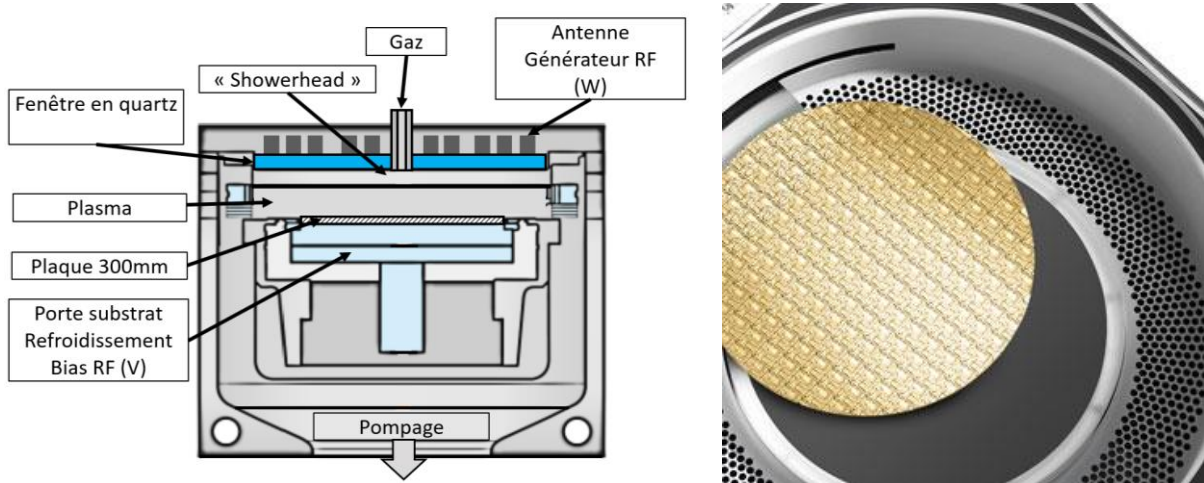


Figure II-1. Illustration en vue de coupe et photographie de l'intérieur du réacteur ICP KiyofX™.

C'est un réacteur à couplage inductif (ICP) composé d'une antenne située au sommet et séparée de la chambre plasma par une fenêtre en quartz. Cette antenne est reliée à un générateur radiofréquence (RF) qui peut délivrer jusqu'à 2000W de puissance au plasma en mode continu, à une fréquence fixe de 13,56MHz. La plaque est maintenue sur le porte substrat par un clampage électrostatique. Celui-ci est relié à une alimentation RF ce qui permet le contrôle de l'énergie des ions arrivant à la surface de la plaque. La différence de potentiel de polarisation appliquée au porte substrat peut atteindre 1000V. La chambre a été conçue pour des pressions maximales de 100mTorr même si les réacteurs ICPs fonctionnent usuellement avec des pressions de l'ordre de la dizaine de mTorr. La chambre est approvisionnée par les différentes lignes de gaz suivantes : HBr, O₂, CF₄, N₂, He, Ar, BCl₃, NF₃, SO₂, SiCl₄, Cl₂, CHF₃, CH₃F, CH₂F₂, SF₆, et CH₄.

La gamme FX™ des réacteurs de l'équipementier LamResearch® a pour principal intérêt sa conception, qui a été axée sur les futures applications ALE de procédés pour les architectures nano-fils empilés notamment grâce à l'implémentation d'un mode MMP (« Mix Mode Pulsing »). Cette conception est une avancée significative par rapport aux gammes précédentes de réacteurs telles que les CX™. Ce mode permet la génération de plasmas pulsés pouvant être combiné avec un mode « pulsing » des gaz (figure II-2). Cela est possible uniquement grâce à l'amélioration des temps de réponses des distributeurs de gaz qui ont été réduits à 1s. Couplés au temps de réponse de la puissance d'auto-polarisation de 0,5s du porte-substrat et celui de la puissance source de 1,5s, il est alors possible de mettre en place des étapes de gravures possédants des temps d'étapes minimales de 5s. C'est une propriété qui est particulièrement adaptée aux procédés de type ALE composés d'un grand nombre de successions d'étapes de gravure. L'optimisation de ces temps de commutation permet la réduction des temps de procédé essentielle à une application industrielle.

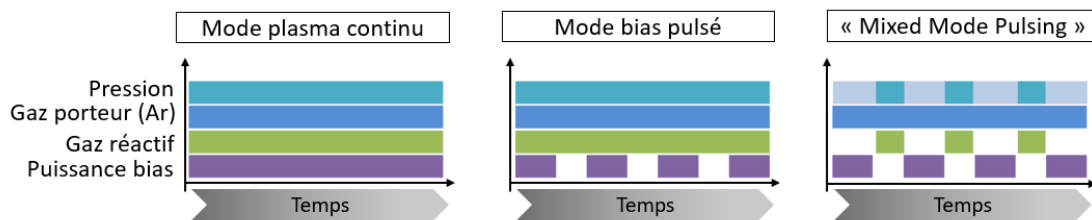


Figure II-2. Comparaison des trois modes de gravures possibles dans le réacteur Kiyofx™.

Entre le passage de chaque plaque dans la chambre, un conditionnement est réalisé sur la base d'un nettoyage fluoré. Il permet le retrait des éléments de contamination pouvant provenir d'une gravure sur une plaque précédente et qui auraient pu être incorporés sur les murs du réacteur. Suite à ce décapage, un conditionnement basé sur un dépôt SiCl_xO_y est effectué sur les parois intérieures de la chambre. Cela permet de limiter les phénomènes de variabilité de gravure liés à la contamination de la chambre. Ainsi chaque plaque peut être considérée comme étant gravée avec une faible variabilité liée à l'état physico-chimique des parois du réacteur.

II.1.2. L'équipement de gravure humide Raider Quattro™

L'oxyde est fréquemment utilisé en tant que couche sacrificielle en microélectronique, comme par exemple, lors de la réalisation de masques durs. Une méthode de retrait isotrope est donc nécessaire au retrait de ces couches. Cela s'effectue en général en gravure humide sur la base d'une chimie contenant du HF (acide fluorhydrique). Le HF en solution se trouve au départ avec une concentration de 49% en pourcentage massique, puis est ensuite dilué avec de l'eau désionisée. Les solutions aux concentrations de 1% et 0,1% en pourcentage massique en HF sont les plus couramment utilisées et correspondent à des concentrations molaires respectives de $5,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cela permet d'obtenir de bonnes sélectivités de gravure du SiO_2 par rapport aux autres composés silicium comme nous l'indique le tableau II-1 suivant :

Vitesses de gravure nm/min	SiO ₂	Si ₃ N ₄	Si
HF 0,1%	0,3	0,2	0
HF 1%	6	0,7	0

Tableau II-1. Vitesses de gravure de l'oxyde, du nitrure et du silicium en HF 1% et 0.1%.

Cette sélectivité à l'oxyde sera particulièrement utile pour le retrait de la couche déposée lors du procédé qui sera développé au cours de cette thèse et étudié au chapitre IV.

L'équipement utilisé est le Raider Quattro™ du fabricant Semitool®. Il est constitué de deux ports de chargement ainsi que de deux chambres de traitement, l'une pour les plaques 200mm et l'autre dédiée aux plaques 300mm. Deux bacs d'approvisionnement permettent l'utilisation des deux chimies présentes sur cet équipement : HF et le BOE (Buffered Oxyde Etch). Le BOE est un mélange de HF, eau désionisée et de fluorure d'ammonium (NH₄F) qui n'aura pas d'utilité lors de nos expérimentations.

Un procédé de gravure HF se décompose selon les différentes étapes listées ci-dessous :

- La plaque est clampée mécaniquement sur un porte substrat mobile en rotation et est directement exposée au HF.
- Une étape de rinçage à l'eau désionisée est ensuite réalisée. Un jet d'eau se déplace diamétralement par rapport à la plaque alors que celle-ci est mise en rotation. Cela permet l'évacuation vers l'extérieur des réactifs par accélération centrifuge.
- Une étape de séchage est ensuite réalisée selon le même principe avec l'éjection vers l'extérieur des gouttes restantes. La plaque est ainsi restituée sans qu'il puisse y avoir de réactifs encore présents à sa surface.

Au cours du traitement d'une plaque la majorité de la chimie est recyclée dans un bac pour réutilisation. Après un certain nombre de cycles, le bain est renouvelé pour conserver son efficacité.

II.2. Les équipements de caractérisation

La mesure en épaisseur des plaques après gravure est l'indicateur principal de l'efficacité du procédé. Elle est effectuée couramment par ellipsométrie mais peut aussi être réalisée par observation au microscope électronique. Afin d'appréhender les mécanismes à l'œuvre, des techniques d'analyses de physico-chimie de surface seront alors employées.

II.2.1. La mesure d'épaisseur par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse non destructive permettant la mesure des épaisseurs de couches déposées. Elle est particulièrement adaptée au domaine de la microélectronique pour lequel les épaisseurs sont parfois de l'ordre de quelques nanomètres. Les autres méthodes de mesure à ces échelles sont bien plus difficiles à mettre en œuvre tel que le TEM (Transmission Electron Microscope) ou encore par traitement de données XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). L'efficacité de cette méthode en fait l'outil de caractérisation principal de mesure des couches minces de quelques nanomètres à quelques micromètres.

II.2.1.1. Le concept

La lumière est une onde électromagnétique et lors d'une réflexion sur une surface ou de son passage dans un matériau, sa composante \vec{E} électrostatique interagit avec la permittivité diélectrique du milieu ce qui entraîne une différence d'état de polarisation du champ \vec{E} . On s'intéresse alors à la différence de polarisation dans les plans p et s du champ électrostatique. Dans la pratique cette différence de polarisation est mesurée entre l'onde incidente polarisée de façon linéaire et l'onde réfléchi ou transmise après passage dans le matériau qui possède alors une polarisation elliptique (Figure II-3).

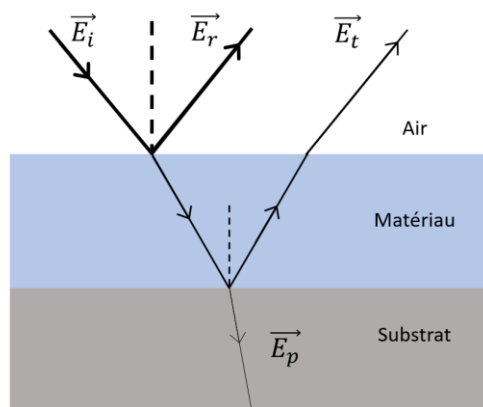


Figure II-3. Illustration des phénomènes de réflexion-transmission de la lumière à l'interface d'un matériau.

Le champ électrique \vec{E} peut être décomposé en ses composantes tangentielle E_{Ti} et normale E_{Ni} . Il en est de même avec le champ électrique réfléchi \vec{E}_r avec ses composantes E_{Tr} et E_{Nr} (Figure II-4). Il est alors possible de définir l'angle incident Ψ lié à l'amplitude du vecteur

d'onde après réflexion et le déphasage Δ différence de phase liée au retard entre les deux composantes. Ces deux paramètres sont alors fonction des rapports de ces composantes tangentielles et normales [Bernoux2003].

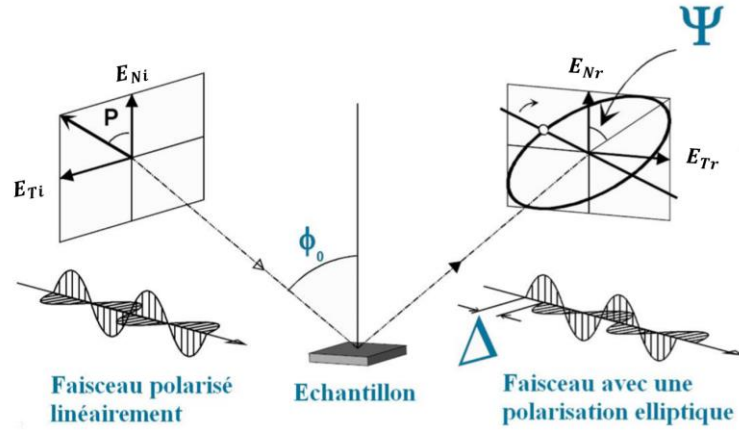


Figure II-4. Définition des composantes tangentielles et normales ainsi que des paramètres Ψ et Δ .

Ce changement de polarisation a pour expression mathématique :

$$\tilde{\rho} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (\text{II.1})$$

C'est la mesure expérimentale des angles Ψ lié à la modification d'amplitude et Δ lié au changement de phase, qui indique la différence d'état de polarisation.

Une mesure d'épaisseur fait intervenir l'onde \vec{E}_t , transmise à travers le matériau. Elle est basée sur le phénomène d'interférence entre lumière réfléchie sur le matériau (\vec{E}_r) et lumière ayant traversé le matériau (\vec{E}_t).

Lors de cette mesure il faut prendre en compte les constantes optiques du matériau qui ont un impact sur la vitesse de la lumière dans le milieu et l'angle de réfraction, tous deux relatifs aux relations de Snell-Descartes et aux équations de propagation de Maxwell. Les constantes optiques n et k doivent donc être déterminées afin d'obtenir une mesure cohérente de l'épaisseur.

L'indice de réfraction n est caractéristique de la vitesse de la lumière dans le matériau :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{II.2})$$

Avec c la vitesse de la lumière dans le vide et v celle dans le matériau.

Le coefficient d'extinction est lié à la perte en énergie de l'onde lumineuse au passage dans le matériau. Il est relié au coefficient d'adsorption par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{II.3})$$

Avec λ la longueur d'onde.

On peut ainsi définir l'indice complexe de réfraction donné par :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{II.4})$$

Ces deux constantes sont reliées à la permittivité diélectrique du matériau qui est complexe dans le cas d'un champ dynamique et en milieu isotrope [Goubin2003] :

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2 \quad (\text{II.5})$$

Qui s'écrit aussi :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{II.6})$$

En séparant partie imaginaire et réelle on obtient :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{II.7})$$

$$\varepsilon_2 = -2nk \quad (\text{II.8})$$

$\tilde{\rho}$ étant relié à la permittivité complexe $\tilde{\varepsilon}$ par les équations de Fresnel, il est alors possible de déterminer les indices optiques n et k [Sagnard2001][Bernoux2003]. La mesure en épaisseur est alors réalisable.

II.2.1.2. Méthodologie

La détermination des indices s'effectue sur l'appareil de mesure RC2™ de l'équipementier J.A. Woollam® (figure II-5) qui permet une gamme d'angles d'émission du faisceau incident compris entre 20° - 90° et un spectre d'émission compris entre 193 et 1690nm.



Figure II-5. Equipement de mesure ellipsométrique RC2™ (source [Woollam]®).

En pratique, l'acquisition des données s'effectue en général selon 3 angles 75°, 65° et 55° permettant d'obtenir trois équations d'état de polarisation. Celles-ci permettent l'obtention d'un modèle mathématique robuste. Grâce à la mesure de Ψ et Δ il est possible de déterminer les constantes diélectriques n et k par régression linéaire. Cela s'effectue grâce à l'utilisation de modèles mathématiques devant se rapprocher des données expérimentales. Pour les matériaux

diélectriques tels que le nitrure ou l'oxyde le modèle utilisé est celui d'une dispersion de Cauchy avec :

$$n(\lambda) = a_n + \frac{b_n}{\lambda^2} + \frac{c_n}{\lambda^4} \quad (\text{II.9})$$

Le coefficient d'extinction k est supposé nul puisque le matériau est transparent dans le domaine de longueur d'onde défini. Par exemple, le nitrure de silicium possède un k non nul dans le domaine de longueur d'onde UV. Ici, la confrontation du modèle mathématique de Cauchy avec les données expérimentales pour l'obtention des constantes optiques et les mesures d'épaisseurs ne se fera que dans une gamme de longueur d'onde débutant à 400nm.

Pour le polysilicium le modèle utilisé est un « Genosc » (contraction de « General Oscillator ») plus complexe car basé sur une combinaison de modèles de Tauc-Lorentz et Gauss. Une représentation graphique de n et k , plus évidente d'appréhension est représentée sur la figure II-6 suivante :

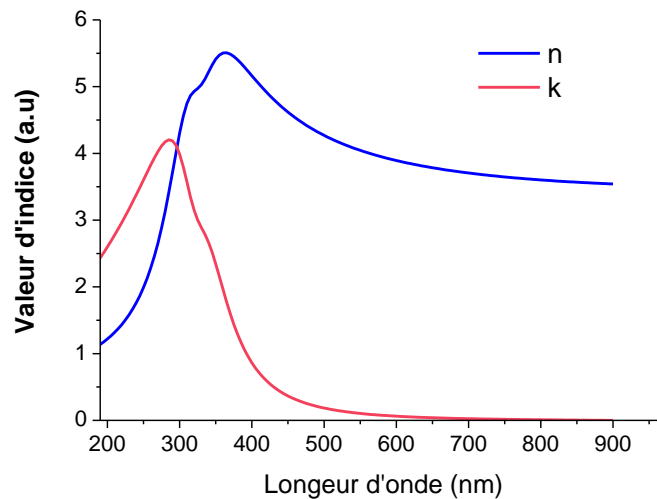


Figure II-6 : Représentation des indices optiques du polysilicium extrapolés à partir d'un modèle Genosc.

L'estimation de l'exactitude de la corrélation du modèle avec les données expérimentales est définie par la méthode des moindres carrés ou MSE (Mean Square Error). Une solution s'obtient alors par itérations successives d'approximations. Lorsque le MSE atteint un minimum, la solution est considérée comme étant la meilleure possible.

Cette étape permet la création d'un modèle permettant la détermination des indices, en général à épaisseur fixée. Une fois les constantes optiques déterminées, des tables de valeurs d'indices sont éditées en fonction de la longueur d'onde et transférées vers les appareils de mesures automatiques en épaisseur comme l'Atlas™ III de l'équipementier Nanometrics® (figure II-7).



Figure II-7. Equipement Atlas™ III de mesures éllipsométriques (source Nanometrics®).

C'est principalement sur cet équipement industriel que seront réalisées les mesures des plaques 300mm dans cette thèse. Il fonctionne sur un domaine de longueurs d'onde compris entre 190 et 1000nm. Il est composé de 2 ports de chargement de FOUP 300mm et de 1 port de chargement de cassettes 200mm. Le repérage des motifs sur les plaques « patternées » est réalisé par un microscope optique relié à une caméra. Cela permet l'identification des boîtes de mesures (de dimensions maximales $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$) des couches aux différentes étapes de l'intégration.

II.2.2. La spectrométrie photo-électronique par rayons X (XPS)

La XPS est une technique de caractérisation qui permet l'identification de la composition chimique d'un matériau à son extrême surface. La gravure plasma étant en grande partie un phénomène physico-chimique de surface, cette technique est donc largement utilisée afin de déterminer les mécanismes à l'œuvre lors de la gravure d'un matériau.

II.2.2.1. Le concept

Le principe de photoémission a été expliqué pour la première fois par Einstein en 1905 avec sa théorie sur l'absorption de quantas de lumière (ou photons) par les métaux, ce qui lui a permis d'obtenir le prix Nobel de la physique en 1921. Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique suffisamment énergétique, le quantum d'énergie $h\nu$ transporté par le photon est absorbé sous forme d'énergie interne dans la molécule provoquant l'éjection d'un électron de cœur appartenant aux orbitales atomiques proches du noyau (Figure II-8).

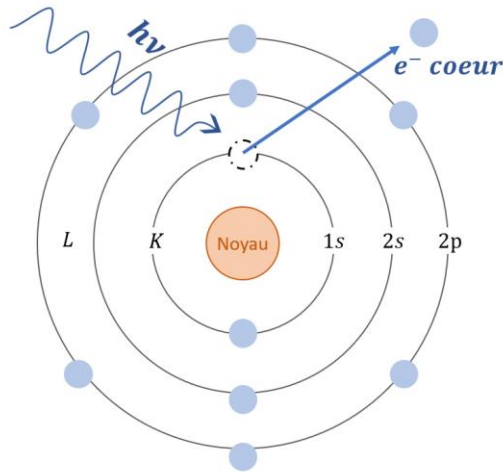


Figure II-8. Principe d'émission d'un photoélectron après excitation UV.

Cet électron est alors éjecté avec une certaine énergie cinétique dont la mesure nous renseigne sur l'énergie de liaison propre à un composé chimique. En effet l'énergie cinétique captée par le détecteur (E_c) est le résultat de l'excès d'énergie apporté par le photon auquel est soustrait :

- L'énergie de liaison (E_L) nécessaire à l'éjection de l'électron des couches proches du noyau
- Une énergie Φ_{Spect} de travail de sortie du spectrophotomètre, évaluée par étalonnage

D'où :

$$E_c = h\nu - E_L - \Phi_{Spect} \quad (II.10)$$

Un équipement XPS permet donc la détermination de l'énergie de liaison d'un électron appartenant à une couche atomique d'un élément donné. Or celle-ci est unique puisque la configuration du nuage électronique dépend d'un élément donné. Il est alors possible de remonter à la nature de l'élément chimique.

Une caractérisation XPS est qualifiée d'extrême surface puisque la profondeur sondée ne concerne que les 10 premiers nanomètres. Cette profondeur dépend en effet de la caractéristique de pénétration d'un électron et est définie par le libre parcours moyen (λ) ou IMFP pour « Inelastic Mean Free Path ». Celui-ci varie entre 1 et 3,5 nm en fonction du matériau sondé [Tanuma1988] et de l'énergie cinétique de l'électron [Seah1979]. A une profondeur de 3λ , 95% des électrons sont émis par le volume sondé, c'est la limite de détection en profondeur.

II.2.2.2. Instrument de caractérisation

Les mesures XPS ont été réalisées dans l'appareil ARXPS Theta300™ fourni par le fabricant Thermo Fisher Scientific®. Il est composé :

- D'un porte-échantillon de plaques 300 mm mobile paramétrable selon les trois axes de déplacements dans l'espace.

- D'une source de rayons X en aluminium associé à un monochromateur permettant l'exploitation de la raie Al K α à 1486,6 eV. Le diamètre de la zone d'analyse sur échantillon peut être paramétré entre 15 et 400 μm .
- D'un microscope optique permet l'optimisation de la hauteur de l'échantillon ainsi que la calibration de la zone à mesurer sur la plaque.
- D'une lentille électrostatique à large acceptation angulaire (60°) couplée à un analyseur hémisphérique à 180° ainsi que d'un capteur CCD 2D permettant l'analyse simultanée des photoélectrons selon différents angles de collection.

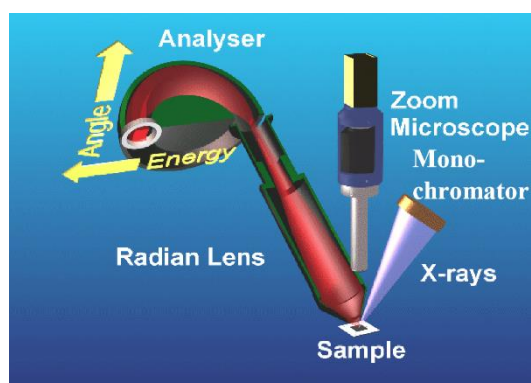


Figure II-9. Composants de l'équipement de ARXPS Theta300™ [ThermoAN01]

- Un canon à électrons permet la compensation des phénomènes de charges en particulier pour les diélectriques.
- Un canon ionique qui, utilisé à faible énergie, permet le nettoyage des contaminants à la surface de l'échantillon tandis qu'utilisé à haute énergie il permet l'abrasion de matériaux pour les applications en profilométrie chimique qui est alors destructive pour l'échantillon.

Il est aussi possible de réaliser le profilage chimique en profondeur sans destruction de l'échantillon. Cela est rendu possible grâce à la haute résolution angulaire du collecteur qui permet la discrimination des électrons en fonction de leur provenance angulaire, autorisant ainsi la détermination de la profondeur sondée. L'équipement XPS est présenté sur la figure II-10 suivante :



Figure II-10. Equipement Theta300™ d'analyse XPS.

L'équipement d'analyse est relié à une plateforme d'introduction de la plaque composée d'une valise Adixen™ qui se clampe directement sur une interface reliée à une pompe primaire. Une première mise à vide y est alors réalisée jusqu'à une pression de 10^{-4} Torr. Une fois le vide primaire obtenu, la plaque peut alors être transférée au sas d'introduction grâce à un bras robotisé. Un vide secondaire est alors réalisé et lorsque la pression atteint 10^{-7} Torr, la plaque peut être introduite dans la chambre de mesure XPS. Un dernier pompage jusqu'aux conditions d'ultra vide (10^{-9} Torr) est alors réalisé avant l'allumage de la source X.

II.2.2.3. Méthode d'analyse des données expérimentales

Identification des éléments :

L'équipement XPS permet l'analyse des énergies de liaisons comprises entre 0 et 1200eV. Le traitement des données s'effectue sous le logiciel Advantage fourni par l'équipementier. Une première analyse à large spectre est alors réalisée afin de déterminer les principaux constituants de l'échantillon (Figure II-11). La résolution en énergie est alors paramétrée à 0,5eV pour un temps de collection de 50ms.

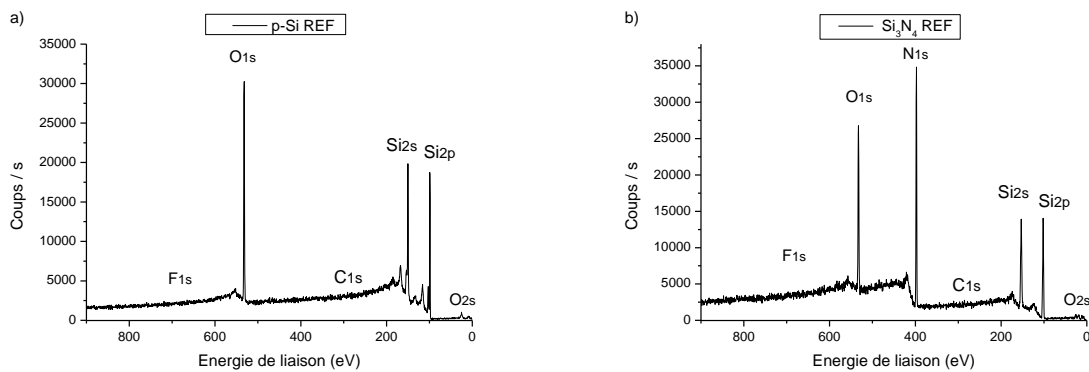


Figure II-11. Exemples de spectres larges XPS de 0eV à 1000eV sur polysilicium (a) et sur nitrure de silicium (b) des plaques témoins références.

Il est à noter que l'ensemble des analyses a été réalisé avec la mise sur ON du canon à électrons afin de permettre la compensation de charge en présence de matériaux diélectriques comme le nitrure de silicium ou l'oxyde natif présent sur silicium. Le courant d'émission est paramétré sur 150 μA avec une tension d'extraction de 40V. Les mesures ont été réalisées ex-situ ce qui entraîne des phénomènes de contamination carbone et de désorption des éléments halogènes se trouvant potentiellement à la surface du substrat après gravure. Ce phénomène est alors à prendre en compte lors des analyses.

A chaque pic correspond un élément qui renseigne sur la composition de l'échantillon. Une fois les éléments identifiés, une analyse plus détaillée de chaque pic sur un domaine plus restreint en énergie est alors réalisée. Les mesures sont paramétrées avec une résolution en énergie de 0,1eV avec un temps de collection de 500ms et s'effectuent selon 10 scans successifs sur le domaine en énergie paramétré pour chaque élément ce qui permet de moyenniser l'intensité du signal et donc d'en améliorer le rapport signal sur bruit. Le recueil des électrons a été paramétré selon 8 angles compris entre 23,75° et 76,25°. Cette mesure plus fine permet la détermination de l'environnement chimique. Dans notre cas l'angle de 23,75° sera privilégié pour l'analyse des pics pour chaque élément ainsi que pour la détermination de la composition atomique. Cette condition angulaire (se rapprochant le plus de la normale à la surface) permet d'obtenir une intensité maximale du flux de photoélectrons capté et provenant du substrat.

L'énergie de liaison d'un électron de cœur pour un atome isolé diffère si celui-ci est lié à d'autres atomes : c'est le déplacement chimique. En effet lorsqu'un atome est chimiquement lié à un autre atome il se produit une modification du potentiel électronique de liaison. Si la liaison chimique est effectuée avec un atome électronégatif par exemple, celui-ci aura tendance à attirer les électrons se trouvant sur la couche la plus externe de l'atome analysé. La force attractive sera alors plus importante entre le noyau et les électrons de cœur, augmentant alors l'énergie de liaison. Ainsi, plus l'environnement chimique sera électronégatif, plus les énergies de liaisons seront importantes. La décorrélation de ces différents pics pour un élément particulier nous renseigne alors sur la composition chimique.

L'exemple figure II-12 de la décomposition du pic de carbone pour l'analyse d'une couche de polymère fluorocarbonée déposée après gravure en est une bonne illustration :

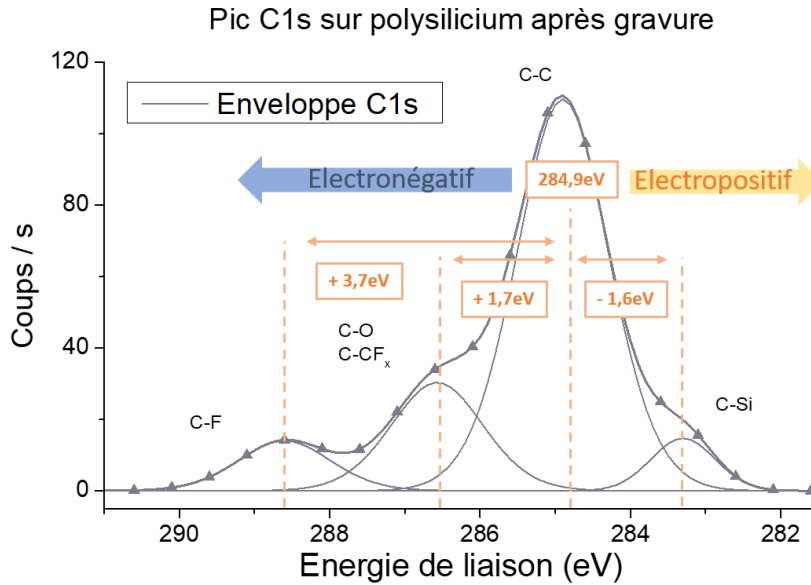


Figure II-12. Décomposition du pic carbone C1s après une gravure fluorocarbonée sur silicium.

La référence de la liaison carbone est le pic C-C situé à 284,9eV [ThermoXPS]. Viennent se placer ensuite à gauche du spectre les liaisons plus électronégatives provoquées par l'oxydation (C-O) ou la fluorination (C-F). Elles possèdent alors des énergies de liaisons supérieures aux les liaisons électropositives représentées par celles du carbone avec le substrat silicium (C-Si) qui sont détectées avec des énergies moindres de liaisons.

Pour certains éléments la présence de pics lors de la déconvolution n'est pas simplement liée au phénomène de déplacement chimique, mais au phénomène de couplage spin-orbite. Un électron du nuage électronique d'un atome est caractérisé par son moment cinétique total $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ avec \vec{l} le moment angulaire orbital lié au couches s,p,d et \vec{s} le moment angulaire de spin. \vec{s} peut avoir deux valeurs possibles $1/2$ ou $-1/2$. Ainsi $|\vec{j}| = |\vec{l} + \vec{s}|$ peut alors prendre deux valeurs distinctes. Si l'on retient l'exemple de la couche 2p du silicium, $l = 1$ et $s = +1/2$ ou $-1/2$, alors $|\vec{j}|$ peut prendre la valeur de $3/2$ ou $1/2$. Le spectre XPS de la couche 2p du silicium présente donc un doublet comme présenté sur la figure II-13 :

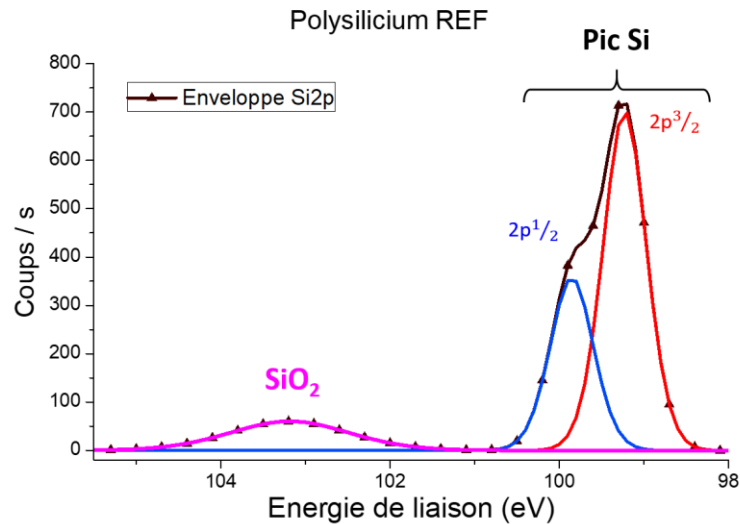


Figure II-13. Déconvolution du pic Si2p d'un substrat silicium polycristallin provenant d'une plaque témoin.

Le rapport des aires entre les pics des deux doublets du silicium vaut $1/2$ tandis que l'écart en énergie est de 0,63eV. Les couplages spins-orbites sont connus pour l'ensemble des éléments mesurables. Leurs positions en énergie ainsi que leurs aires ont été rigoureusement tabulées et référencées en bases de données. Il est donc simple de décorrélérer les pics liés à ce phénomène et ainsi éviter les erreurs d'interprétations sur les liaisons chimiques.

Quantification :

L'intensité des photoélectrons mesurée est directement représentative de la quantité des éléments détectés dans l'épaisseur sondée. L'information sur la concentration des différents éléments s'obtient par l'intégration des pics qui sera par la suite pondérée par un coefficient correcteur lié à la section efficace de photo-ionisation et des paramètres propres à l'équipement. L'aire d'un pic analysé A_X s'exprime donc de la façon suivante :

$$A_X = c_X \cdot S_X \quad (\text{II.11})$$

Avec c_X la concentration de l'élément X et S_X le facteur de Scofield qui exprime le rendement de photo-émission pour un élément donné [Scofield1976]. Ce facteur comprend aussi la fonction de transfert du spectromètre ainsi qu'un facteur correctif lié à la sensibilité du détecteur.

Toutefois, cette information sur la concentration ne peut être interprétée que de façon relative puisque certains paramètres, tel que le flux de photons, ne sont pas accessibles. Une quantification absolue est alors impossible.

Une quantification relative de la composition du matériau par ses constituants reste malgré tout possible. On peut alors exprimer le pourcentage atomique d'un élément X donné par :

$$P_X = \frac{A_X/S_X}{\sum_i A_i/S_i} \quad (\text{II.12})$$

L'exemple de la composition du nitrure de silicium déposé par LPCVD d'une plaque témoin est présenté au tableau II-2. Elle est exprimée en pourcentage. La somme totale de toutes les concentrations relatives de l'ensemble des espèces détectées vaut 100%.

Eléments	Pourcentage atomique (%)
Si-N	33,7
Si-O	6,6
N	43,7
O	15,6
C	0,4

Tableau II-2. Composition atomique du Si₃N₄ des plaques témoins.

Cette analyse XPS indique une part significative d'oxyde de silicium représentée par le pourcentage important d'oxygène (15,6%). Cela est cohérent avec la présence d'oxyde natif qui se développe naturellement avec le contact de l'air ambiant. L'épaisseur de cette couche est en général comprise entre 2 et 4nm constituant une part importante des 10nm sondés par XPS avec un angle de 23,75° proche de la normale. Aussi, les quantités de liaisons Si-N détecté à 33,7% ainsi que de d'azote lié au silicium par des liaisons N-Si (43,7%) sont en accord avec la stœchiométrie 3/4 du Si₃N₄. Une légère contamination carbone du substrat est responsable de la présence d'une faible quantité de liaisons C-C détectées.

II.2.2.4. Mesure d'épaisseur par XPS

Il est possible de déterminer, par XPS, les faibles épaisseurs de matériaux grâce au phénomène d'atténuation de l'intensité des pics (en coups/s) lors du passage des électrons au travers d'une couche. Le flux de photoélectrons éjectés subit alors une atténuation décrite par la loi de Beer Lambert :

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{\Delta x}{\lambda}} \quad (\text{II.13})$$

I : intensité du flux en sortie du matériau.

I_0 : intensité initiale, avant passage dans le matériau d'épaisseur Δx .

λ : longueur d'atténuation pour un milieu donné. Dans notre cas d'étude il est défini comme le libre parcours moyen entre collisions élastiques des électrons.

Considérons le modèle bicouches suivant (figure II-14), constitué d'un substrat B sur lequel se trouve un matériau A :

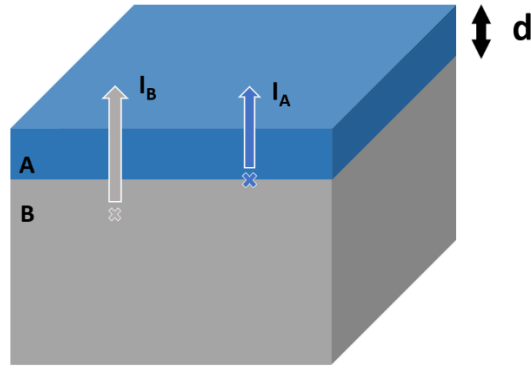


Figure II-14. Illustration du passage des photoélectrons provenant des excitations électroniques des atomes du matériau A et B à travers la couche A.

Le signal provenant du matériau A subit une atténuation en traversant la couche A :

$$I_A = I_A^\infty \left[1 - e^{-\frac{d}{\lambda_{A,A} \cos(\theta)}} \right] \quad (\text{II.14})$$

Celui provenant du matériau B subit aussi une atténuation en traversant la couche A :

$$I_B = I_B^\infty e^{-\frac{d}{\lambda_{B,A} \cos(\theta)}} \quad (\text{II.15})$$

I^∞ : intensité pour un matériau pur d'épaisseur infinie (en pratique pour $d \gg 3\lambda$)

θ : angle de collection des photoélectrons.

d : épaisseur de la couche A.

$\lambda_{A,A}$: IMFP dans le milieu A des photoélectrons émis par le matériau A.

$\lambda_{B,A}$: IMFP dans le milieu A des photoélectrons émis par le milieu B.

En effectuant le ratio $\frac{(\text{II.14})}{(\text{II.15})}$ on aboutit à l'équation :

$$\frac{I_A}{I_B} = R = R^\infty \frac{1 - e^{-d/\lambda_{A,A} \cos(\theta)}}{e^{-d/\lambda_{B,A} \cos(\theta)}} \quad (\text{II.16})$$

Avec $R^\infty = \frac{I_A^\infty}{I_B^\infty}$.

On prendra $\lambda_{A,A} = \lambda_{B,A} = \lambda_A$ pour la suite des calculs. On obtient alors :

$$R \cdot e^{-d/\lambda_A \cos(\theta)} = R^\infty - R^\infty e^{-d/\lambda_A \cos(\theta)} \quad (\text{II.17})$$

D'où :

$$1 + \frac{R}{R^\infty} = e^{d/\lambda_A \cos(\theta)} \quad (\text{II.18})$$

$$\text{Soit :} \quad d = \lambda_A \cdot \cos(\theta) \cdot \ln \left(1 + \frac{R}{R^\infty} \right) \quad (\text{II.19})$$

L'atténuation des photoélectrons provenant du substrat à travers la couche superficielle permet donc la détermination de l'épaisseur de cette couche.

Détermination de R^∞ :

Selon M. P. Seah [Seah 2001] [Seah2002] l'expression de R^∞ est définie par :

$$R^\infty = \frac{N_A \cdot Q_A(E_A) \cdot \lambda_A(E_A)}{N_B \cdot Q_B(E_B) \cdot \lambda_B(E_B)} \quad (\text{II.20})$$

Avec :

N_A : densité atomique de l'élément considéré dans le matériau A (le C pour le polymère et le Si pour le silicium).

$Q(E)$: facteur de correction dépendant de l'énergie E pour un élément de référence du matériau A. Ce facteur permet la prise en compte des collisions inélastiques des électrons dans le matériau. Des tables de données ont été établies par A. Jablonski [Jablonski1995] à partir desquelles M.P. Seah a rassemblé les valeurs de Q qui concernent notre étude pour une source Al K α [Seah2002] (tableau II-3) :

Al K α			
	SiO ₂	Si	C (polymère)
Q	0.991	0.986	0.992

Tableau II-3. Facteurs de correction pour les principaux matériaux de l'étude.

Ces valeurs sont similaires au centième près, ce qui permet de simplifier les termes Q du quotient.

$\lambda(E)$: IMFP des électrons pour une énergie donnée. Il varie en fonction du matériau concerné mais aussi de l'énergie des photoélectrons.

R^∞ peut aussi s'écrire :

$$R^\infty = \frac{\rho_A}{\frac{M_A}{X_A}} \cdot \frac{\frac{M_B}{X_B}}{\rho_B} \cdot \frac{\lambda_A(E_A)}{\lambda_B(E_B)} \quad (\text{II.21})$$

Soit :

$$R^\infty = \frac{\rho_A \cdot X_A \cdot \lambda_A(E_A) \cdot M_B}{M_A \cdot \lambda_B(E_B) \cdot \rho_B \cdot X_B} \quad (\text{II.22})$$

Avec :

ρ : volume massique

X : fraction molaire pour un atome donné dans le matériau concerné.

M : masse molaire.

Il est ainsi possible de résoudre théoriquement R^∞ par la détermination de ses différents paramètres.

Le tableau II-4 suivant indique les valeurs des différents paramètres permettant le calcul de R^∞ . Les valeurs des IMFPs ont été déterminées par rapport à une source Al K α de 1486eV.

	Elément	λ fct eV (nm)	ρ (g.cm ⁻³)	M (g.mol ⁻¹)	X	Réf.
Carbone vitreux	C 1s	$\lambda_{1200} = 3,1$	1,5	12,0	1	[Tanuma1991] [Lewis1963]
Si	Si 2p $3/2$	$\lambda_{1400} = 3,2$	2,33	28,1	1	[Tanuma1988] [Seah2002] [Kaler2016]
Si₃N₄	Si 2p	$\lambda_{1400} = 3,1$	3,1 (LPCVD)	140,3	3	[Tanuma1991] [Yen2003] [Raymond2009]

Tableau II-4. Les différents paramètres de l'expression de R^∞ .

Il sera mesuré dans le chapitre III l'épaisseur de polymère fluorocarboné déposée après la gravure sur silicium et nitrure de silicium. Les valeurs des IMFPs du tableau II-4 sur ces matériaux ont donc été prises comme exemple. L'hypothèse qui a ici été faite est que cette couche de polymère est assimilée à une couche de carbone vitreux.

A partir de là il est alors possible de calculer :

R^∞ pour une couche de polymère sur silicium à partir de l'équation II-22 :

$$R^\infty = 1,46$$

Et pour une couche de polymère sur nitrure :

$$R^\infty = 1,88$$

Ces valeurs ne sont valables que pour un intervalle de valeurs θ limité. En effet le ratio R^∞ tend à diverger pour les angles rasants. Une partie des électrons subit des collisions élastiques et est éjectée du matériau selon des angles différents de ceux qui n'effectuent que des chocs inélastiques. Ces électrons provenant finalement d'une profondeur plus importante sont donc comptabilisés au même titre que ceux éjectés élastiquement pour un angle donné. Cet effet est particulièrement important pour les angles rasants [ANThermo02] [Fauquier2017]. Afin de rester dans les limites de validité pour les valeurs de R^∞ calculées, nous nous limiterons à un angle de 46.25° pour la détermination de d.

Obtention de d par linéarisation :

Dans l'équation (c), $R = \frac{I_A}{I_B}$ les intensités des pics sont obtenues grâce au calcul des aires normalisées pour un pic donné et sont effectuées directement dans le logiciel Advantage selon la méthode suivante :

$$\text{Aire normalisée} = \frac{\text{Aire brute du pic}}{T \cdot \sigma \cdot F_{TPP-2M}} \quad (II.23)$$

Avec :

T : la fonction de transmission.

σ : la section efficace de photo-ionisation (Facteur de Scofield).

F_{TPP-2M} : le facteur de compensation en énergie calculé selon la méthode « Tanuma, Powell, Penn 2 Method » ou (TPP-2M). [Tanuma1993].

L'ensemble de ces facteurs de compensation permet la comparaison directe des aires normalisées des pics et donc le calcul de $d_{polymère}$.

L'équipement utilisé permet une analyse XPS selon plusieurs angles de collection des photoélectrons. Le tracé de la courbe $\ln(1 + \frac{R}{R^\infty})$ en fonction de $\frac{1}{\lambda_A \cdot \cos(\theta)}$ pour différents angles θ permet la détermination de d par régression linéaire.

Exemple de détermination graphique (figure II-15) de d pour une condition de gravure sur silicium.

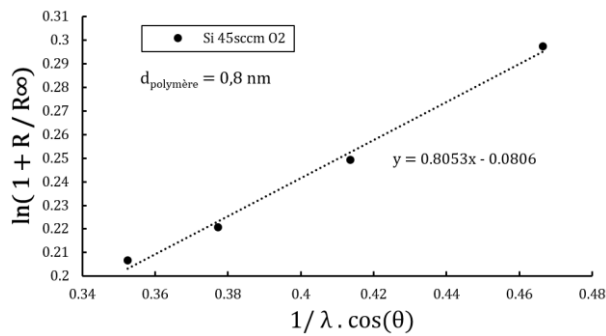


Figure II-15. Détermination de d par régression linéaire pour l'échantillon p-Si exposé à 30s de gravure avec 95sccm de CH₂F₂ et 45sccm d'O₂.

Pour des conditions de polymérisation importantes, la méthode de linéarisation atteint ses limites puisque la variation d'intensité du signal provenant du substrat (Si ou Si₃N₄) est trop faible en fonction de l'angle de collection θ . Cela ne permet pas l'obtention d'une linéarisation cohérente de d. La couche déposée étant de l'ordre de 10nm (ce qui est proche de $3 \cdot \lambda_{polymère} = 9,3\text{nm}$), les conditions de mesures se trouvent être en limite de détection du substrat. Un exemple

pour une condition polymérisante est présenté sur la figure II-16. L'épaisseur de polymère obtenue est alors incohérente.

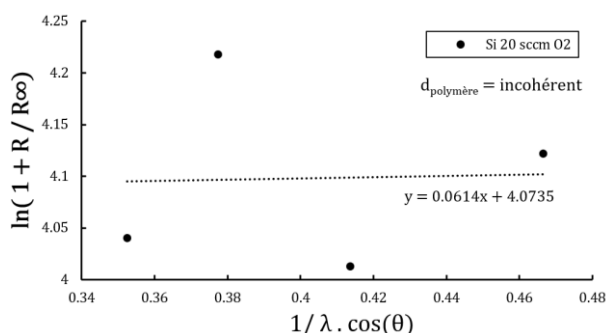


Figure III-16. Incohérence de la méthode de détermination de d pour l'échantillon de p-Si exposé à 30s de gravure avec 95sccm de CH_2F_2 et 20sccm d' O_2 . Conditions de gravures fortement polymérisantes.

Pour ces ratios extrêmes, le calcul numérique à partir de la formule brute (d) a donc été privilégié à un angle fixé de $23,75^\circ$.

Il est ainsi possible de déterminer l'épaisseur déposée de polymère fluorocarboné pour différentes conditions de gravure testées au chapitre III.

II.2.3. Microscopie électronique par balayage et par transmission

II.2.2.4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Deux types de microscopes à balayage ont été utilisés au cours de la thèse. Le premier permet la mesure des échantillons en vue de coupe et donne accès aux différentes épaisseurs de couches déposées sur le substrat. Le second équipement est à application industrielle et permet l'observation en vue de dessus des plaques entières. La réalisation des mesures de dimensions critiques sur les motifs s'effectue alors de façon semi-automatique ou automatique.

Le principe de fonctionnement est similaire dans les deux cas :

Un faisceau d'électrons est émis dans des conditions de vide à partir d'une cathode en tungstène. Ce faisceau est ensuite focalisé grâce à des lentilles magnétiques qui permettent d'obtenir une taille de spot de l'ordre du nanomètre. Ce spot est alors dirigé de sorte à balayer entièrement la surface de l'échantillon à analyser [Ruste2006]. A l'arrivée sur la surface, ces électrons peuvent interagir de différentes façons :

- Par des collisions élastiques, les trajectoires des électrons sont modifiées après impact avec le nuage électronique des atomes de la surface sans qu'il n'y ait transfert d'énergie : ce sont les électrons rétrodiffusés primaires.

- Par collisions inélastiques, il y a perte d'énergie par transfert interne de celle-ci à l'atome et les électrons sont alors réémis avec des énergies significativement moins importantes. Ces électrons secondaires ont donc réagi avec la surface et peuvent alors donner des informations topographiques qui concernent l'échantillon. L'analyse de ce type d'électron permet la reconstruction d'une image lors d'une mesure à balayage.

Un schéma simplifié du dispositif est présenté sur la figure II-17 suivante :

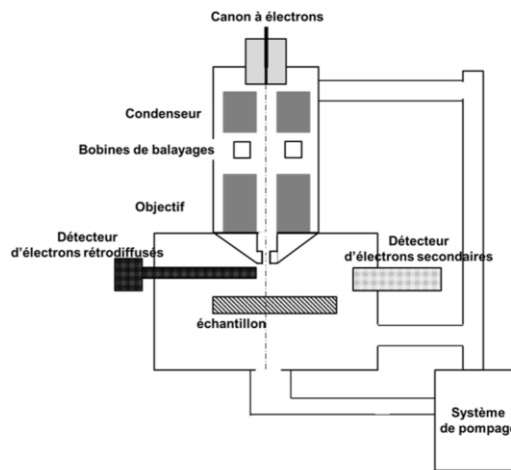


Figure II-17. Schéma simplifié d'un MEB.

La mesure des épaisseurs en coupe a été réalisée sur le MEB S5500™ fourni par Hitachi®. Il permet l'observation transversale d'échantillons préalablement clivés selon les dimensions de 4mm x 12mm. La gamme de tension utilisée est comprise entre 30KeV et 1KeV avec des courants d'émission compris entre 15 et 20µA. Pour les matériaux isolants, les basses tensions (5, 10KeV) sont préférées afin de limiter les effets de charge. Une résolution théorique de 0,4nm est annoncée par l'équipementier mais elle est difficilement atteignable en conditions d'utilisation réelles (vibrations, effets de charge). En pratique, dans les conditions d'observations expérimentées, la précision de la mesure d'épaisseur est au maximum de 5nm. Il est aussi possible de faire pivoter l'échantillon selon un angle de « tilt » afin de permettre l'observation de sa surface supérieure et obtenir ainsi des informations sur la rugosité ou sur certains phénomènes d'endommagements localisés. Au cours de cette thèse l'angle de tilt maximal utilisé a été de 30°. Les grossissements de travail sont eux de l'ordre de 500K.

L'équipement permettant l'analyse des plaques entières en vue de dessus est le CG4000™, fourni lui aussi par Hitachi®. Grâce à plusieurs ports de chargements de cassettes 200mm et de FOUPs 300mm, il permet la mesure des dimensions des motifs en vue de dessus de façon automatisée selon un programme qui aura été préalablement paramétré en fonction du masque lithographique utilisé. Il est possible d'atteindre une précision de l'ordre de 2nm sur la mesure de dimension critique avec l'application d'un algorithme d'analyse de contrastes. Trois tensions d'émissions sont disponibles : 800V, 500V, 300V pour des courants d'émission compris entre 6 et 10pA. Ces faibles courants-tensions sont appropriés pour les analyses MEB de résines, matériau

sensible à la dégradation lorsqu'il est exposé à un flux d'électrons. Le grossissement maximum utilisé sur cet équipement a été de 300K.

II.2.2.4.2 Microscopie Electronique en Transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy)

L'objectif des procédés de gravure développés vise l'obtention d'une précision de gravure nanométrique, ce qui est impossible à atteindre avec les méthodes de caractérisation précédemment citées. En effet bien que la XPS permette théoriquement d'atteindre une telle échelle de mesure, les hypothèses sur la composition des matériaux et en particulier de la couche de polymère déposée induisent des erreurs sur le résultat final. L'ellipsométrie est soumise au même constat, les propriétés optiques des couches superficielles endommagées ou chimiquement modifiées après gravure ne permettent pas une mesure correcte sur quelques nanomètres. Bien que ces méthodes de caractérisation soient utiles à une interprétation comparative des résultats ils ne permettent pas d'être catégoriquement précis.

Ainsi l'utilisation de la microscopie électronique en transmission a été réalisée afin d'atteindre les résolutions suffisantes qui doivent être proches du nanomètre.

Cette méthode de caractérisation se rapproche du MEB sauf que les électrons ne sont pas focalisés selon un « spot » mais sont émis selon un flux homogène orthogonal à la surface de l'échantillon à analyser. Les électrons détectés sont alors ceux qui ont traversé la totalité de l'échantillon et ne sont plus ceux qui ont été réémis après un choc inélastique en extrême surface. On obtient alors des résolutions bien plus importantes qui sont de l'ordre de l'atome (figure II-18). Il est ainsi possible de distinguer les différentes mailles atomiques.

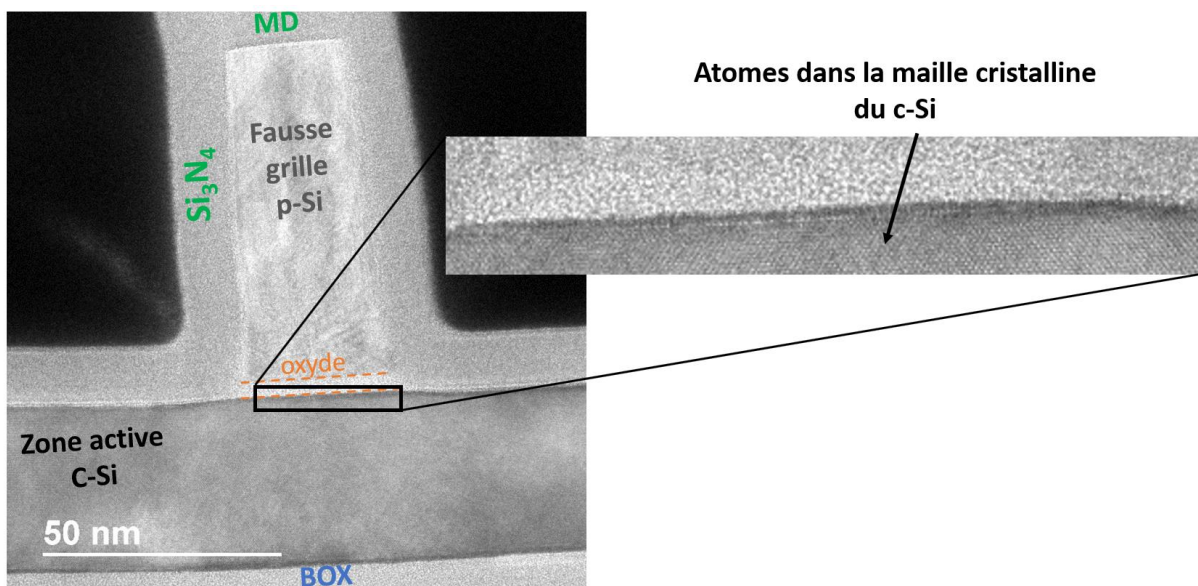


Figure II-18. Image TEM du dispositif nano-fils avant gravure espaceur.

Afin que cela soit réalisable, les échantillons à analyser doivent se présenter sous la forme de lamelles d'épaisseurs de 100nm afin d'autoriser la diffusion des électrons à travers la matière.

Les préparations de ces lamelles ont été réalisées sur le FIB (Focused Ion Beam) Helios Nanolab™ du constructeur FEI avec une encapsulation en tungstène.

L'équipement utilisé de mesure TEM a ensuite été le Tecnai Osiris™ du même fabricant qui permet d'atteindre une résolution de 0,5nm.

Analyse dispersive en énergie (EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry)

Les analyses TEM morphologiques peuvent être complétées par des analyses EDX qui permettent d'apporter des informations sur la composition chimique du matériau. Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie des rayons X émis suite à l'éjection et la transition d'électrons dans le nuage électronique d'un atome. En effet le flux d'électrons incident entraîne dans certains cas l'éjection par collision élastique d'un électron de cœur de l'atome (par exemple de la couche K). Une place vacante est alors libérée entraînant la migration d'un électron d'une couche supérieure (L dans cet exemple) vers le centre de l'atome. Lors de ce processus un photon est émis dans la gamme d'énergie des rayons X comme illustré sur la figure II-19.

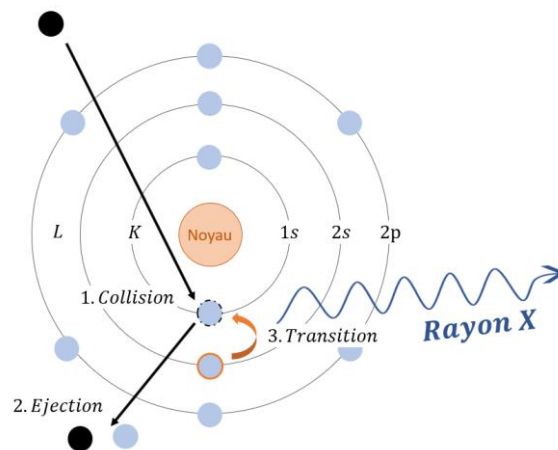


Figure II-19. Emission d'un photon après éjection d'un électron d'une couche électronique et transition interne d'un électron positionné sur une couche électronique de plus haute énergie.

Ces raies émises sont caractéristiques des transitions entre deux couches et dépendent du nombre atomique qui est propre à chaque élément. De plus, l'intensité émise est proportionnelle à la concentration de l'élément ce qui donne une information qualitative permettant la comparaison de la concentration entre les différents éléments.

Il est alors possible de reconstituer point à point une image dont l'intensité X détectée suit un code couleur défini au préalable, donnant une représentation de la composition de l'échantillon. Un exemple est présenté sur la figure II-20.

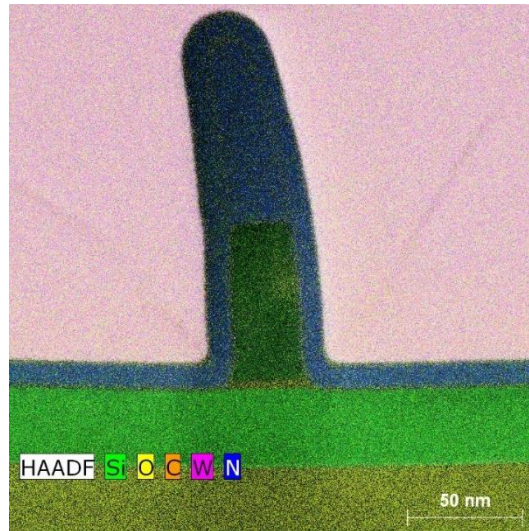


Figure II-20. Exemple de reconstitution d'image EDX.

La mesure TEM associée aux analyses EDX ont été des méthodes de caractérisations particulièrement adaptées pour l'analyse des résultats et des mécanismes de gravure sur les plaques avec motifs au chapitre IV.

II.3. Les substrats

II.3.1 Les plaques témoins

Avant une application sur plaque avec motifs, les procédés de gravure ont été développés sur les plaques témoins standard qui sont alors plus disponibles et plus simples de caractérisation. Les caractéristiques de fabrication de ces plaques sont décrites ci-dessous :

- Le silicium :

Une plaque de silicium standard est utilisée comme substrat de base sur lequel est déposée une couche de 50nm d'oxyde, recouvert ensuite par 300nm de poly-silicium. Ce dernier dépôt est réalisé sur l'équipement TFORM en LPCVD avec une température de 620°C sur la base d'un gaz composé de silane.

- L'oxyde de silicium :

Les plaques d'oxyde de silicium sont obtenues par oxydation thermique en présence de vapeur d'eau à une température de 950°C. L'épaisseur visée d'oxyde est de 100nm. L'équipement utilisé est le VT412.

- Le nitrure standard :

Les couches de nitrure sont obtenues par un dépôt LPCVD avec une température de 778°C sur l'équipement TFORM. L'épaisseur déposée est de 160nm ce qui est suffisamment important pour permettre la caractérisation de longues surgravures (>50nm). Le dépôt à haute température possède la stœchiométrie d'un Si₃N₄ contenant une contamination hydrogène faible (< 10%).

II.3.2. Les plaques SOI

Les plaques témoins permettent d'obtenir une tendance générale des comportements des différentes gravures testées en particulier en termes de sélectivités entre les matériaux. Néanmoins, les propriétés physiques liées à l'organisation cristallographique où la composition chimique exacte diffère légèrement du cas applicatif pour les matériaux présents sur plaques avec motifs.

Des plaques SOI, dont la structure monocristalline du silicium est la même que celle du matériau constituant la zone active, ont donc été utilisées pour les points de procédé les plus intéressants et lorsqu'il s'agissait d'une compréhension physico-chimique de la gravure. Elles ont alors été fournies par le fabricant Soitec®. Ces plaques ont été recouvertes du même nitrure que celui des plaques avec motif après dépôt espaceur. Il est obtenu par la technique PE-ALD à 630°C sur l'équipement TELindy™. Il a pour dénomination « SiN IRAD » et possède la particularité d'avoir une stœchiométrie Si₃N₄ quasi-parfaite liée à la très faible incorporation d'hydrogène. Il

est donc chimiquement moins réactif qu'un dépôt PECVD par exemple. L'empilement des couches est représenté sur la figure II-21 suivante :



Figure II-21. Empilement des plaques SOI avec dépôt de nitrure IRAD.

II.3.2. Les plaques avec motifs

Les procédés menant à la fabrication des motifs ont été décrits succinctement au chapitre I. Les plaques fournies se trouveront donc stoppées à l'étape d'intégration correspondant à la gravure de l'espaceur afin de pouvoir tester les procédés développés. Le motif aura donc la configuration schématisée sur la figure II-22.

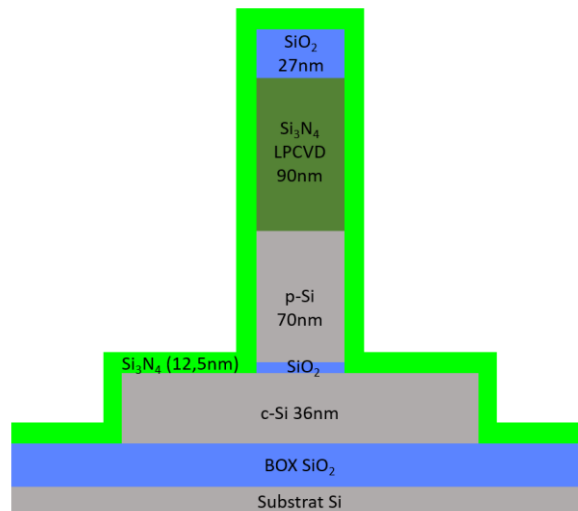


Figure II-22. Motif Fin-FET avant gravure espaceur.

La zone active est alors composée de silicium monocristallin déposé sur un substrat SOI tandis qu'une couche de SiN IRAD recouvre l'ensemble du dispositif.

Ces plaques seront principalement analysées via une caractérisation TEM et EDX.

Bibliographie du Chapitre II

[ANThermo02] Notice d'utilisation fournie par l'équipementier Thermo Scientific : « Angle resolved XPS », Application note 31014, disponible sur le site web : <https://www.thermofisher.com> (date d'accès 09/02/2019).

[Bernoux2003] F. Bernoux, J.P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.H. Lecat, P. Boher, J.L. Sthélé, « Ellipsométrie – Théorie », Techniques de l'Ingénieur (2013).

[Fauquier2017] L.Fauquier, « Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées », thèse de l'Université de Grenoble (2017).

[Goubin2003] F. Goubin, « Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération », thèse de l'université de Nantes (2003).

[Jablonski1995] A. Jablonski, « Database of correction parameters for the elastic scattering effects in XPS », Surface and Interface Analysis, VOL. 23, 29-37 (1995).

[Kaler2016] S. S. Kaler, Q. Lou, V. M. Donnelly, and D. J. Economou, « Silicon nitride and silicon etching by $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$ and $\text{CH}_3\text{F}/\text{CO}_2$ plasma beams », Journal of Vacuum Science & Technology A 34, 041301 (2016).

[Lewis1963] C. Lewis, B. Redfern and F.C. Cowlard, « vitreous carbon as a crucible material for semiconductors », Solid-Slate Electronics Pergamon Press, Vol. 13 (1963).

[Raymond2009] G. Raymond, « Etude mécanique des films de nitrure de silicium fortement contraints utilisées pour augmenter les performances des transistors CMOS », thèse de l'Université de Grenoble (2009).

[Ruste2006] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage – principe et équipement", Techniques de l'ingénieur p. 865 (2006)

[Sagnard2001] F. Sagnard, C. Vignat, V. Moncourtois, E. Rolland, « Détermination de la permittivité complexe de matériaux de construction dans le domaine micro-onde : Comparaison des méthodes de Fresnel et d'Ellipsométrie », 2^{ème} Journées nationales micro-ondes, Poitiers16-17-18 (2001).

[Seah1979] M. P. Seah and W. A. Dench, « Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids », Surface and Interface Analysis, 1 (1979).

[Seah2001] M.P. Seah , I.S. Gilmore and S.J. Spencer, « Quantitative XPS I. Analysis of X-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database », Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 120 (2001).

[Seah 2002] M. P. Seah and S. J. Spencer, « Ultrathin SiO_2 on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness », Surface and Interface Analysis, 33 (2002).

[Scofield1976] J. H. Scofield, « Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV », Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8 (1976).

[Tanuma1988] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, « Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials », Surface and Interface Analysis, VOL. 11, 577-589 (1988).

[Tanuma1991] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, « Calculations of electron inelastic mean free paths II. Data for 27 Elements over the 50-2000 eV Range », Surface and Interface Analysis, VOL. 17, 911-926 (1988).

[Tanuma1993] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, « Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPs) IV. Evaluation of calculated IMFPs and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV », Surface and Interface Analysis, VOL. 20, 77-89 (1993).

[ThermoAN01] Notice d'utilisation fournie par l'équipementier Thermo Scientific : « Theta Probe: Small Spot XPS Spectrometer with Parallel ARXPS Capability », Application note 31055, disponible sur le site web : <https://www.thermofisher.com> (date d'accès 09/02/2019).

[ThermoXPS] Base de données fournie avec le logiciel « Advantage » par l'équipementier ThermoXPS. Disponible en ligne sur : <https://xpssimplified.com/periodictable.php> (date d'accès 09/04/2019).

[Woollam] Brochure équipement « RC2 Ellipsometer » fournie par l'équipementier et disponible sur la page internet : <https://www.jawoollam.com/products/rc2-ellipsometer>. (date d'accès 11/04/2019)

[Yen2003] B.K. Yen, R.L. White, R.J. Waltman, Qing Dai, D.C. Miller, A.J. Kellock, B. Marchon, P.H. Kasai, M.F. Toney, B.R. York, Hong Deng, Qi-Fan Xiao and V. Raman, « Microstructure and properties of ultrathin amorphous silicon nitride protective coating », Journal of Vacuum Science & Technology A Vol. 21, N° 6 (2003).

Chapitre III

Évaluation des procédés conventionnels de la gravure des espaceurs

III.1. Evaluation de la gravure de nitrure de silicium et polysilicium en chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ pour une application sur une architecture nano-fils empilés	78
III.1.1. Performances de gravure en chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$	79
III.1.2. Essais sur plaque avec motifs	80
III.1.3. Conclusion	81
III.2. Evaluation du procédé de gravure par la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{He}$	83
III.2.1. Etude sur la variation des débits de $\text{CH}_2\text{F}_2 / \text{O}_2$	83
III.2.1.1. Variation du débit de CH_2F_2	84
III.2.1.2. Variation du débit de O_2	84
III.2.1.3. Etude de surface pour une variation de CH_2F_2	86
III.2.1.4. Etude de surface pour une variation d' O_2	92
III.2.1.5. Discussion sur les mécanismes de gravure	94
III.2.2. Etude de l'effet de la différence de potentiel appliquée au substrat (bias)	96
III.2.3. Comportement de la gravure pour des surgravures appliquées plus importantes	97
III.2.4. Étude d'un apport calibré de CH_4	99
III.2.4.1. Influence du débit de CH_4 sur les vitesses de gravure	99
III.2.4.2. Comportement de la gravure pour des temps significatifs de surgravure	100
III.2.5. Essais sur plaques avec motifs	104
III.2.5.1. Performance du procédé en chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ pour une application 2D	104
III.2.5.2. Test de la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ pour une application 3D	106
III.3. Conclusion du chapitre III	109
Bibliographie du Chapitre III	110

La gravure de l'espaceur en nitrure de silicium est réalisée au LETI sur la base d'une chimie fluorocarbonée en $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$. Ce procédé a été évalué en détail par M. Garcia Barros dans le cadre de sa thèse dont le sujet concernait la gravure des espaceurs pour les technologies des nœuds CMOS sub-14 nm sur substrat FD-SOI. Lors de cette étude, l'objectif était de limiter l'impact de la consommation du silicium constituant la zone active, celle-ci étant de l'ordre de 6 à 10nm [GarciaBarros2018]. Les surgravures appliquées étaient alors de 50% (10nm en gravure principale/5nm en surgravure) pour une consommation de silicium admissible de 3nm. Afin d'évaluer cette chimie de gravure pour les architectures plus complexes de type nano-fils empilés, des temps de surgravure plus conséquents doivent être appliqués (12,5nm en gravure principale pour 40nm en surgravure soit un OE >300%) étant donné que ces temps dépendent de la hauteur de la zone active en architecture 3D. La gravure devient ainsi bien plus contraignante : la consommation maximale de silicium est fixée à 2nm lors de la gravure du nitrure de silicium (40nm) sur les flancs de la zone active. De plus la consommation latérale de l'espaceur ne doit pas être supérieure à 2,5nm (Figure III-1).

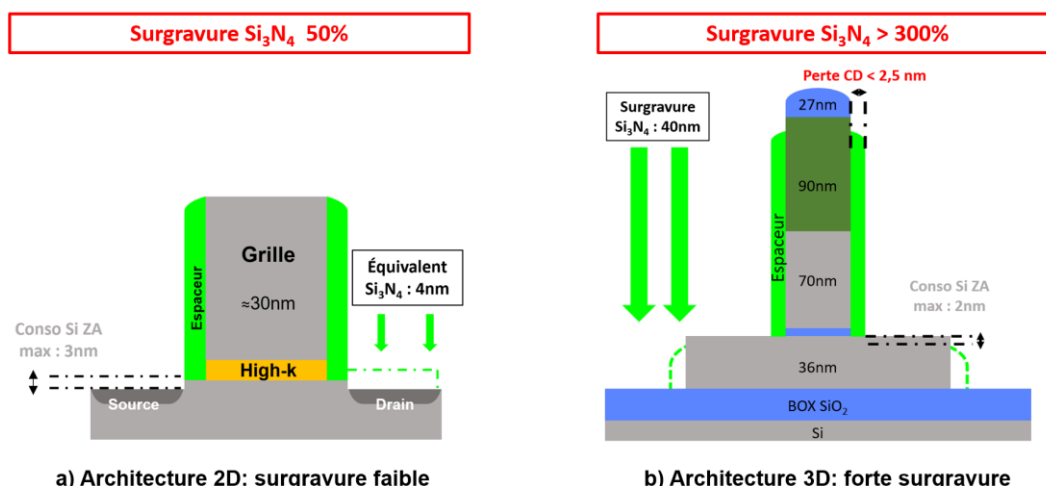


Figure III-1. Comparaison des surgravures appliquées entre les architectures 2D et nano-fils empilés.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de ce procédé de gravure par plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ et à sa compatibilité pour une application nano-fils empilés.

Dans une seconde partie, nous présenterons l'étude d'un procédé de gravure plasma à base de CH_2F_2 .

A la fin de ce chapitre, des essais sur plaques avec motifs permettront de conclure sur la conformité des procédés testés par leur application sur les architectures 3D.

III.1. Evaluation de la gravure de nitrure de silicium et polysilicium en chimie CH₃F/O₂/CH₄/He pour une application sur une architecture nano-fils empilés

Le procédé actuellement à l'état de l'art au LETI est basé sur l'enchaînement d'une étape de pré-oxydation suivie par une gravure principale et se termine par une étape de surgravure sélective.

La première étape de pré-oxydation a pour rôle la passivation des flancs de l'espaceur afin d'en limiter les consommations latérales et ainsi améliorer la conservation de cette dimension critique.

La seconde étape, celle de la gravure principale est, elle, à base de CHF₃. Les paramètres de cette étape sont listés au tableau III-1 ci-dessous :

Procédé de gravure principale (ME)		
Gaz	CHF ₃	30 sccm
	He	220 sccm
Pression	5 mTorr	
Puissance source	300 W	
Bias	65 V	
Température substrat	60°C	
Temps	20s	

Tableau III-1. Paramètres du procédé de gravure actuellement utilisé au LETI pour la gravure des espaceurs nitrure.

Cette étape de gravure a pour rôle la gravure efficace, mais non sélective, de tous les types de composés silicium comme nous l'indique les vitesses de consommation sur les trois matériaux pouvant être exposés lors d'une gravure espaceur (tableau III-2).

Substrat	Consommation après 20s de gravure (nm)	Vitesse de gravure (nm.min⁻¹)
Si₃N₄	5,4	16,2
SiO₂	5,8	17,4
Poly-Si	5,1	15,3

Tableau III-2. Consommations et vitesses de gravure de l'étape ME pour les principaux matériaux composés de silicium.

La dernière étape, la surgravure, est basée sur une chimie CH₃F. Cette étape sera celle d'importance majeure puisqu'elle sera responsable de la consommation du silicium. Les mécanismes ainsi que les performances de gravure pour cette chimie, ont été étudiés en détail par

M. Garcia Barros [GarciaBarros2018] pour le nœud technologique 14nm. La surgravure appliquée sur le silicium n'était alors que de 4nm. Les paramètres de cette étape sont détaillés au tableau III-3 suivant :

Procédé de gravure sélective CH ₃ F (OE)				
Gaz	CH ₃ F	200 sccm	O ₂	200 sccm
	He	100 sccm	CH ₄	20 sccm
Pression	90 mTorr			
Puissance source	400 W			
Bias	250 V			
Température substrat	50°C			

Tableau III-3. Paramètres du procédé de gravure actuellement utilisé au LETI pour la gravure des espaceurs nitrure.

Afin de caractériser le procédé pour les architectures 3D, des temps plus conséquents de surgravure seront étudiés. Pour la suite des expérimentations, l'évaluation des épaisseurs consommées dues uniquement à l'étape de surgravure est déterminée après retrait de la contribution à la gravure principale.

III.1.1. Performances de gravure en chimie CH₃F/O₂/CH₄/He

Les consommations des matériaux de nitrure de silicium et de polysilicium sur plaque sans motifs ont été reportées sur la figure III-2 en fonction du temps de surgravure.

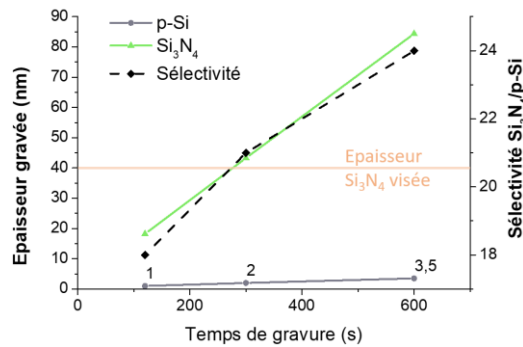


Figure III-2. Épaisseurs consommées de p-Si, Si₃N₄ et sélectivité Si₃N₄/p-Si en fonction du temps de procédé de surgravure seul (après retrait de la contribution de gravure principale).

La consommation de nitrure de silicium est linéaire entre 120s et 600s avec une épaisseur de film consommé de 18nm à 84nm, respectivement. La vitesse de gravure du Si₃N₄ reste donc constante sur cet intervalle de temps de procédé. L'obtention d'une sélectivité de 21 après 300s de procédé est particulièrement intéressante pour l'application visée. En effet la gravure de 40nm de nitrure entraînera alors une consommation de polysilicium qui sera inférieure à 2nm. Le domaine de validité pour la gravure espaceur pour les architectures 3D serait alors atteint. Des

essais sur plaques avec motifs sont donc réalisés afin de confirmer les résultats obtenus sur plaques témoins.

III.1.2. Essais sur plaque avec motifs

Sur les plaques avec motifs, le nitrure de silicium a été déposé avec une épaisseur de 12,5nm (cf Chapitre II-3). Les essais sont réalisés selon les conditions décrites au tableau III-4 suivant :

	Procédé Leti standard	
	Temps	Épaisseur équivalente de nitrure gravée
Pré-oxydation O ₂	20s	-
Gravure principale CHF ₃ /O ₂ /He	24s	9nm
Sur-gravure CH ₃ F/O ₂ /CH ₄ /He	80s	13nm

Tableau III-4. Temps des différentes étapes du procédé standard LETI en CH₃F.

Un temps de 80s de surgravure a été testé lors de cet essai, temps standard paramétré lors de précédents essais sur ce type de motifs. Les mêmes conditions ont donc été conservées ce qui permet le test d'une surgravure conséquente de 10nm bien supérieure à celle de 2nm appliquée aux composants de 2D. Les images TEM ont été réalisées après gravure et sont présentées figure III-3 (a) (b) (c). Des analyses EDX (d) permettent la détermination de la composition des différents matériaux.

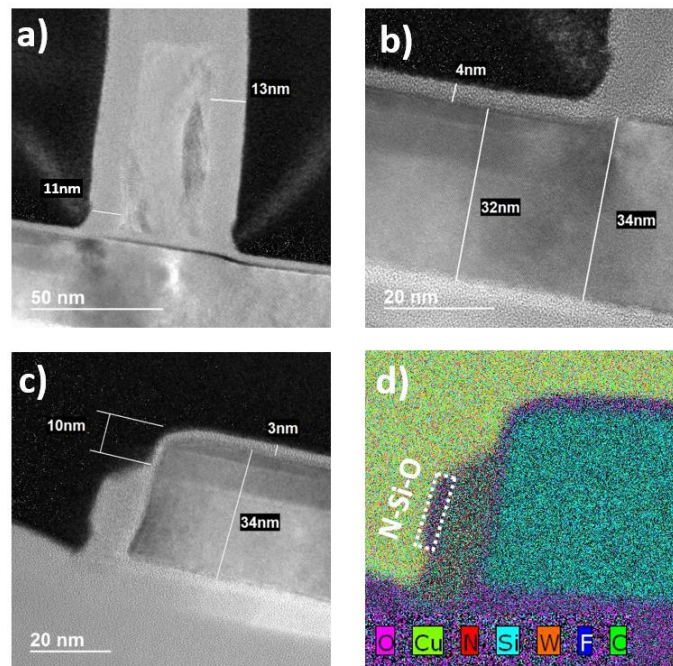


Figure III-3. Images TEM et EDX après gravure de l'espaceur de 12,5nm de nitrure de silicium avec le procédé LETI avec une surgravure de 3+10nm.

La consommation de silicium est mesurée à 2nm sur l'image TEM III-2 (b) pour une surgravure effectuée correspondant à une épaisseur de nitrure de silicium gravée de 10nm sur les flancs de zone active. Ce résultat est éloigné des 40 nm visés pour ce type d'architecture de composant CMOS mais reste malgré tout, cohérent, avec le temps de surgravure appliquée de 80s (3+10nm en nitrure, cf. tableau III-4).

L'analyse EDX (d) couplée aux images TEM permet d'identifier la formation d'une couche d'oxyde de silicium sur une épaisseur de 3 à 4nm au-dessus de la zone active. Cette observation est en accord avec le résultat de précédentes études (et valide le mécanisme de passivation du silicium par la formation d'une couche Si-O-Fx) qui est à l'origine de la sélectivité Si₃N₄/Si. [Oehrlein1988a] [Thomas1983] [Matsuo1997] [Nishino1998].

Les performances de la gravure évaluées par les images TEM sont résumées dans le tableau III-6 ci-dessous :

	Consommation c-Si	Si ₃ N ₄ gravé sur les flancs de ZA	Perte CD espaceur	
			Flancs grille	Au pied
Procédé LETI (80s OE)	2nm	10 nm	0 nm	2 nm

Tableau III-5. Consommations après application du procédé LETI basé sur la chimie CH₃F.

III.1.3. Conclusion

L'essai sur motifs avec le procédé LETI CH₃F montre une consommation en silicium monocristallin déjà significative de 2nm après une surgravure de 10nm. Une condition qui est relativement éloignée des 40nm à atteindre. De plus cette consommation varie linéairement sur p-Si d'après les essais sur plaques témoins (figure III-2), ainsi avec l'augmentation des temps de procédé cette consommation ne peut donc que s'accroître et dépasser les spécifications fixées à 2nm.

Il est à noter que la consommation mesurée sur plaques avec motifs est supérieure à celle attendue au regard des mesures ellipsométriques sur plaques témoins. Une augmentation de la vitesse de gravure en présence de motifs peut être liée à l'effet du taux d'ouverture. Le taux d'ouverture est défini comme la proportion de surface occupée par le matériau à graver sur un substrat rapporté à la surface totale du substrat. Ainsi la vitesse de gravure moyenne dépend de la quantité de matériau disponible à la surface de la plaque. Une diminution du taux d'ouverture est corrélée avec une augmentation de la vitesse de gravure. Dans notre cas, le silicium ne recouvre pas entièrement la plaque avec motif mais il n'est présent qu'aux endroits où se trouvent les zones actives. La majorité de la plaque après gravure de la couche de nitrure est ainsi recouverte de l'oxyde BOX. C'est ce qui peut expliquer l'augmentation des vitesses de gravure du silicium sur les plaques avec motifs.

Une consommation de 1,5nm de nitrure, a aussi lieu au pied de l'espaceur qui se trouve dans une zone où la pré-oxydation n'a pu être réalisée. Cela indique qu'avec des surgravures plus importantes, la perte de dimension critique (CD) dans cette zone sera significative. Si pour 13nm de surgravure la perte de CD a été de 1,5nm, avec une surgravure de 40nm on peut s'attendre à une consommation proche de 5nm. M. Garcia Barros avait déjà constaté des consommations analogues avec une consommation sur zone active en germanium de silicium de 2,2 nm avec une perte CD espaceur de 6,5nm. Ce procédé montrait donc déjà des limites pour les applications à la technologie des nœuds 14nm, il est d'autant plus inadapté pour les applications 3D de CMOS avancés.

Ce procédé ayant déjà été étudié en détail [[GarciaBarros2018](#)], nous étudierons un autre procédé basé sur une chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ afin de déterminer les limites des procédés hydrofluorocarbonés en plasma continu.

III.2. Evaluation du procédé de gravure par la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{He}$

La partie précédente a montré que le procédé basé sur une la chimie CH_3F n'était pas adapté aux longues surgravures car il entraînait une consommation de silicium importante. De plus cette chimie de gravure a déjà été étudiée en détail lors d'une étude précédente et a montré ses limites [GarciaBarros2018].

Afin de présenter les mécanismes et d'identifier les paramètres importants lors d'une gravure en plasma continu avec une chimie hydrofluorocarbonée, nous partirons d'un procédé LETI déjà existant en chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{He}$ avec une seule étape (sans étape de gravure principale). Cette chimie de départ moins complexe servira de base au développement d'un procédé de gravure des espaceurs. La compréhension des mécanismes de gravure sera réalisée grâce à l'analyse de l'influence des différents paramètres tels que les débits des gaz, la différence de potentiel appliquée (bias), ou encore la composition chimique du mélange gazeux. Le cheminement de cette compréhension permettra la construction d'un procédé directement axé sur une application 3D et c'est ce point particulier qui le différencie du procédé CH_3F qui a été mis en place pour les applications 2D. Une comparaison du procédé obtenu au procédé CH_3F , permettra de déterminer s'il ne serait pas possible d'atteindre de meilleures performances de gravure pour l'application visée avec cette approche.

L'étude qui sera ici réalisée nous permettra de déterminer les limites des procédés en plasma continus fluorocarbonés ce qui constitue l'objectif principal de cette partie.

Le procédé qui servira de base est présenté au tableau III-6 suivant :

Procédé $\text{CH}_2\text{F}_2 / \text{O}_2 / \text{He}$			
Gaz	CH_2F_2	95 sccm	He 50 sccm
	O_2	63 sccm	
Pression	40 mTorr		
Puissance source	400 W		
Bias	100 V		
Température substrat	60°C		

Tableau III-6. Conditions de base pour le procédé avec la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{He}$.

III.2.1. Etude sur la variation des débits de $\text{CH}_2\text{F}_2 / \text{O}_2$

Afin de déterminer les meilleures conditions de procédé et l'influence de chaque réactif pendant la gravure, une étude sur les débits de CH_2F_2 et d' O_2 a été réalisée.

III.2.1.1. Variation du débit de CH_2F_2

La variation du débit de CH_2F_2 est effectuée dans un premier temps avec un débit d'oxygène fixé à 63sccm. Les épaisseurs consommées des différents matériaux sont représentées sur la figure III-4.

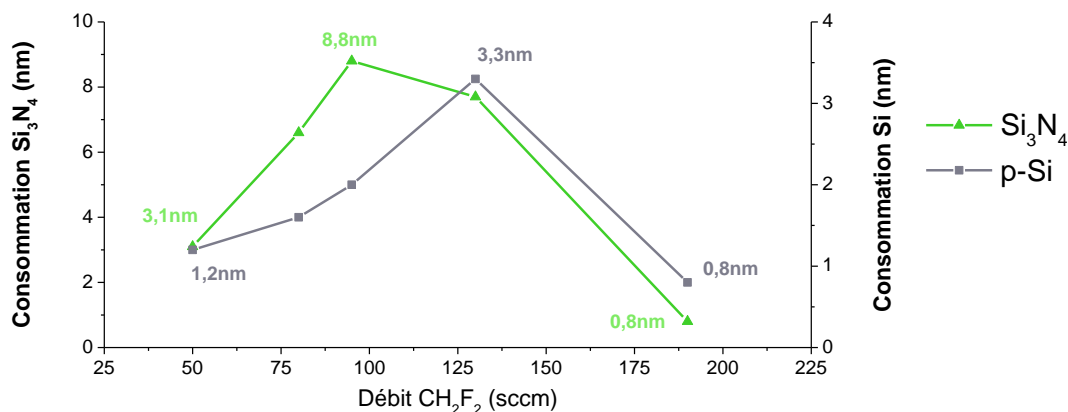


Figure III-4. Consommations de gravure après 30s de procédé $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ avec une variation du débit de CH_2F_2 .

A un débit de 50sccm de CH_2F_2 , la consommation de nitrure est de 3,1nm et celle de silicium proche de 1nm. La sélectivité est alors de 2,6. L'augmentation du débit de 50 à 95sccm de CH_2F_2 entraîne l'augmentation plus importante de la vitesse de gravure sur Si_3N_4 par rapport au p-Si d'où une augmentation de sélectivité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{p-Si}$ qui passe à 4,4.

Sur nitrure un point d'inflexion de l'épaisseur gravée est atteint à 95sccm avec 8,8nm de matériau consommé. Au-delà de ce débit limite et jusqu'à 190sccm, les vitesses de gravure ne cessent de diminuer avec l'augmentation du débit. La consommation atteint un minimum de 0,8nm avec un débit de 190sccm

Sur polysilicium la vitesse de gravure augmente jusqu'à atteindre un maximum de 6,6nm.min⁻¹ à 130sccm de CH_2F_2 injecté correspondant à une consommation de 3,3nm. Au-delà de ce débit, le comportement est similaire à ce qui se produit sur nitrure : une chute de la vitesse de gravure jusqu'à atteindre 1,6nm.min⁻¹ pour 190 sccm. Une consommation minimale de silicium de 0,8nm est alors obtenue. La consommation est alors similaire à celle de nitrure pour cette condition. Il n'y a alors pas de sélectivité entre les deux matériaux.

III.2.1.2. Variation du débit de O_2

L'effet du débit de CH_2F_2 sur les vitesses de gravure étant caractérisé, la variation du débit d' O_2 est à présent réalisée (figure III-5) afin de déterminer l'optimum de sélectivité en fonction des deux paramètres. Le débit de CH_2F_2 étant fixé à 95sccm, condition où la sélectivité est maximale en fonction de la variation de fluorocarbones.

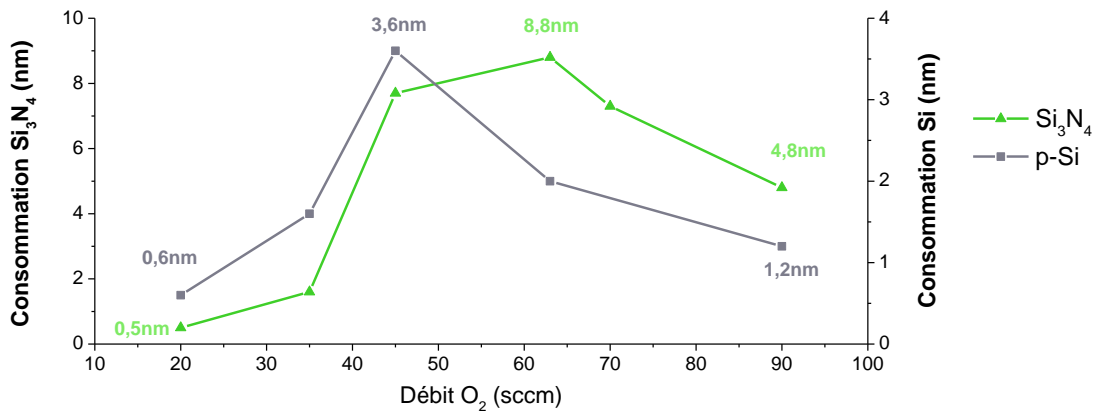


Figure III-5. Consommations de gravure pour 30s de procédé CH₂F₂/O₂ avec une variation du débit d'O₂.

Pour un débit faible de 20sccm d'O₂ les consommations de Si₃N₄ et p-Si sont minimales et de l'ordre de 0,5nm pour les deux matériaux.

Sur nitrure de silicium, la vitesse de gravure passe de 1nm.min⁻¹ pour 20sccm d'O₂ à 15,4nm.min⁻¹ pour 45sccm d'O₂. A 63sccm la vitesse de gravure atteint un maximum de 17,6nm.min⁻¹, elle croit donc moins significativement entre 45 et 63sccm. Pour les débits d'oxygène plus élevés la vitesse de gravure chute significativement pour atteindre à 90sccm d'O₂ une vitesse de 9,6nm.min⁻¹. La consommation diminue quasiment de moitié avec une valeur de 4,8nm.

Sur silicium, le même comportement est observé mais le point d'inflexion se situe à 45sccm avec une consommation de silicium maximale de 2nm pour une vitesse de gravure de 4nm.min⁻¹. Elle chute de façon similaire au nitrure pour des débits plus importants jusqu'à atteindre 1,2nm et la vitesse de gravure de 2,2nm.

Le tracé de la sélectivité de gravure Si₃N₄/ p-Si est représentée sur la figure III-6 suivante :

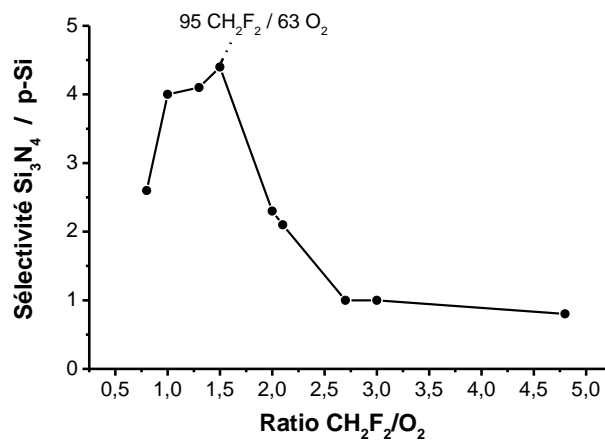


Figure III-6. Sélectivité Si₃N₄/ p-Si en fonction du ratio des débits CH₂F₂/O₂ introduit dans le réacteur.

Débits		
CH ₂ F ₂	O ₂	Ratio CH ₂ F ₂ /O ₂ associé
50	63	0,8
95	90	1
80	63	1,3
95	63	1,5
130	63	2
95	45	2,1
95	35	2,7
190	63	3
95	20	4,8

Tableau III-7. Tableau des débits associés aux ratios respectifs de CH₂F₂/O₂ pour l'ensemble des conditions testées.

Il apparaît que grâce au décalage de la consommation maximum gravée entre les deux matériaux (figure III-4 et III-5) un optimum de sélectivité de 4,4 pour la condition 95sccm CH₂F₂ et 63sccm d'O₂ ce qui est très inférieur aux sélectivités obtenues en CH₃F qui est de 18 pour 120s de procédé (figure III-2).

Il est alors possible de se demander quels sont les mécanismes qui provoquent l'arrêt de la gravure pour les ratios faibles et élevés de CH₂F₂/O₂ tandis que la gravure peut avoir lieu et atteint un optimum de sélectivité Si₃N₄/p-Si pour un ratio de 1,5 de CH₂F₂/O₂. Une étude des différentes surfaces permettra d'apporter certains éléments de réponses.

III.2.1.3. Etude de surface pour une variation de CH₂F₂

Afin d'apporter des éléments de compréhension sur les phénomènes de gravure en chimie CH₂F₂/O₂, une analyse des surfaces par XPS a donc été réalisée.

- Sur poly-silicium :

Déterminons dans un premier temps l'état de surface sur poly-silicium pour différents débits de CH₂F₂ injectés. L'analyse du spectre large permet dans un premier temps d'identifier les éléments présents sur le substrat analysé.

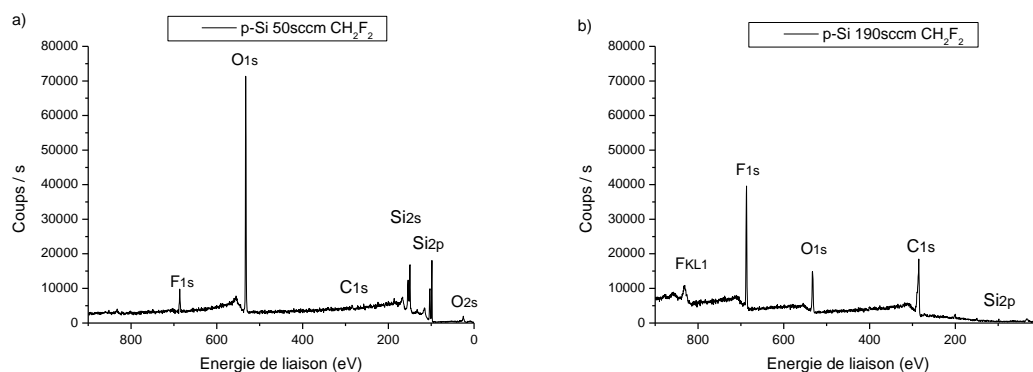


Figure III-7. Spectre large XPS sur polysilicium après 30s de procédé CH₂F₂/O₂ pour des débits de 50sccm (a) et 190sccm (b) de CH₂F₂.

Après gravure, le spectre large présenté sur la figure III-7 indique l'apparition de deux éléments supplémentaires, le fluor et le carbone, par rapport à l'échantillon de poly-silicium référent présenté au chapitre II (partie description de l'équipement XPS). La présence d'une quantité importante d'oxygène mais peu de carbone et de fluor est détecté après la gravure avec 50sccm de CH_2F_2 . A contrario, pour un débit de 190sccm de CH_2F_2 (b), la proportion de carbone et de fluor devient significative au détriment du pic silicium provenant du substrat, et celui de l'oxygène. Les principaux pics d'intérêts seront le silicium et le carbone qui seront les éléments qui formeront les liaisons chimiques avec les autres espèces et dont les pics de liaisons chimiques seront les plus aisément décorrélés. Les pics du fluor et de l'oxygène bien qu'intéressants à étudier seront ici moins exploités car la décorrélation de leurs pics apportent les mêmes informations que celle du carbone et du silicium avec qui ces éléments sont liés chimiquement.

Les pics Si2p et F1s seront étudiés dans un premier temps en fonction de 3 conditions de débit de CH_2F_2 injectés dans la chambre.

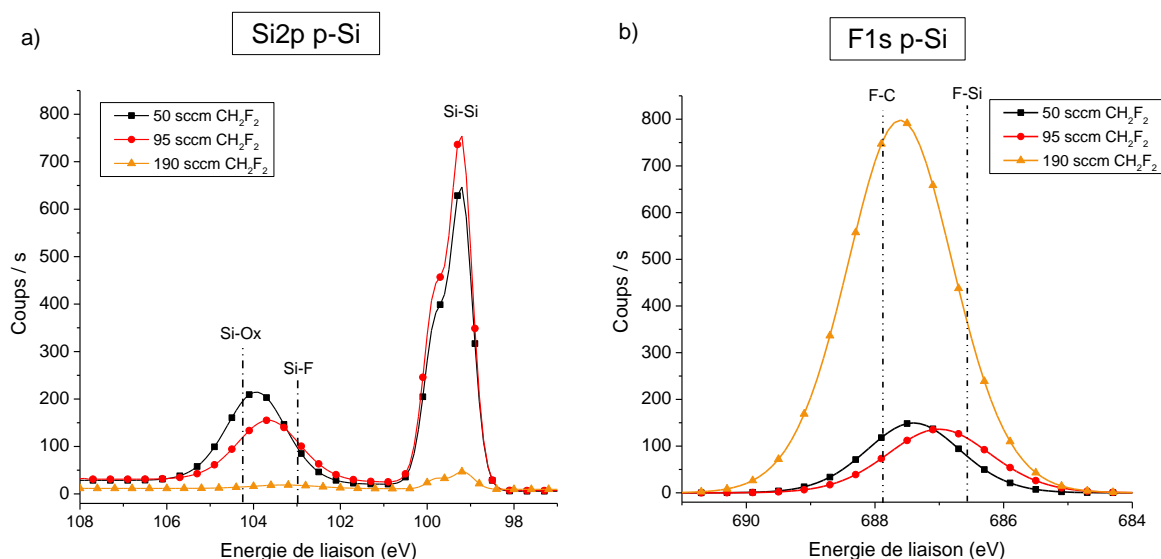


Figure III-8. Spectres XPS Si2p (a) et F1s (b) du p-Si pour 3 différents débits de CH_2F_2 après gravure.

La figure III-8 (a) indique la présence majoritaire d'oxyde caractérisé par un pic Si-O à 103,9eV proche du pic Si-O_x fixé à 104,1eV pour la condition 50sccm de CH_2F_2 . Les déplacements de -0,3eV puis de -0,6 eV du pic oxyde tend à au rapprochement avec le pic Si-F situé à 103,0eV [Metzler2015]. Cela traduit la présence d'une couche hybride de type SiO_xF_y . L'analyse du pic F1s (figure b) confirme que le fluor est plutôt lié au silicium pour la condition 95sccm de CH_2F_2 car proche du pic F-Si (686,6eV) tandis qu'il est majoritairement lié au carbone (F-C à 687,8eV) pour les débits de 190sccm et 50sccm de CH_2F_2 [Metzler2015]. Cela est cohérent avec les consommations de silicium relevées sur la figure III-4. Plus le ratio CH_2F_2 est faible et plus l'oxydation sera importante et passivante à la gravure. On obtient 1,2nm de p-Si consommé pour 50sccm de CH_2F_2 . Par ailleurs, un ratio médian à 95sccm, provoque la formation d'une couche

SiO_xF_y légèrement plus favorable à une gravure du silicium. La consommation est alors de 2nm pour cette condition.

Avec l'augmentation importante du débit de CH₂F₂, le pic Si-O de l'oxyde ainsi que le pic Si2p 3/2 (99,2eV) représentatif de la liaison Si-Si du substrat, tendent à être détectés avec des intensités moindres pour devenir pratiquement indétectables pour la condition à 190sccm. L'absence de pic silicium peut être le résultat d'une gravure totale du silicium ou bien de la présence d'une couche superficielle trop importante empêchant l'extraction des photoélectrons provenant des couches sous-jacentes. L'analyse du spectre de carbone C1s nous indique que c'est la seconde hypothèse qui se vérifie : une polymérisation importante se produit au-dessus du p-Si.

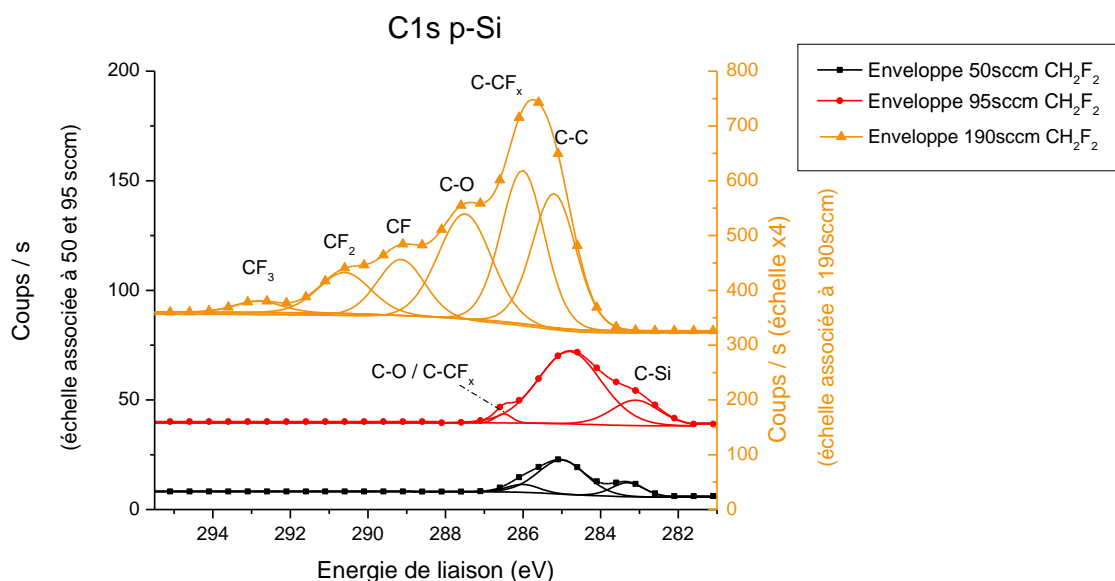


Figure III-9. Spectres XPS C1s pour le p-Si pour 3 différents débits de CH₂F₂ après gravure.

La déconvolution du pic C1s est représentée sur la figure III-9. Elle fait apparaître pour un débit de 50sccm et 95sccm les pics C-Si 283,3eV [Blanc2014a] [Moulder1993], C-C / C-H à 285,0eV [ThermoXPS] [Lee2010] et le pic C-O / C-CF_x à 286,0eV [Kaler2016].

Pour la condition à 190sccm, il est possible de noter l'apparition de trois pics supplémentaires liés à un l'environnement plus riche en fluor : le pic C-F à 289,1eV [Li2016] [Possémé2003], CF₂ à 290,6eV et le pic CF₃ à 292,8eV [Oehrlein1988b]. Ces pics sont représentatifs d'un dépôt de fluorocarbure en surface qui est d'une épaisseur relativement importante au regard de l'intensité des pics carbone mesurés.

La déconvolution des éléments chimiques pour chaque élément permet d'aboutir après application des facteurs correctifs adéquats (cf. Chapitre II) à la composition atomique de l'extrême surface de l'échantillon analysé représenté sur la figure III-10:

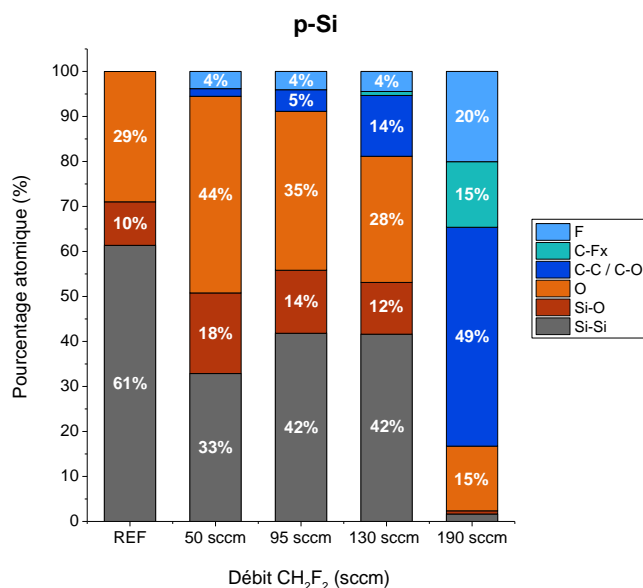


Figure III-10. Compositions atomiques de surface sur poly-silicium obtenues par analyses XPS après gravure avec variation du débit de CH₂F₂.

Les compositions atomiques obtenues sur silicium pour les différents débits appliqués traduisent numériquement les tendances observées lors de la déconvolution des pics. Pour les débits les moins élevés de CH₂F₂, 50sccm et 95sccm, le pourcentage de liaisons Si-O (44 et 35%) est supérieur à l'échantillon référent (29%). Pour les ratios faibles de CH₂F₂/O₂, la chimie est principalement oxydante. Le carbone est détecté avec des taux proches de 5% ce qui est considéré comme faible. Ce taux correspond à une contamination carbone après remise à l'air et stockage en conteneur plastique.

A 130sccm de CH₂F₂, l'oxydation du matériau est moins importante avec 28% de liaisons Si-O détectées. Le pourcentage de carbone augmente quant à lui significativement et passe à 14% ce qui est le signe d'une amorce de dépôt carboné.

Pour 190sccm, la couche en surface analysée est constituée majoritairement de carbone avec un taux de 64% détecté (49% C-C et 15% C-F). Le pourcentage de fluor détecté est aussi significatif avec un taux de 20% détecté. Les ratios relevés sont représentatifs de la formation d'une couche fluorocarbonée avec une forte concentration en carbone. Le faible pourcentage de liaisons Si-Si et Si-O détectées confirme l'épaisseur importante déposée.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution de l'état de surface sur nitrure de silicium.

- Sur nitrure :

Comme ce qui a été fait précédemment, une analyse du spectre large est réalisée figure III-11 :

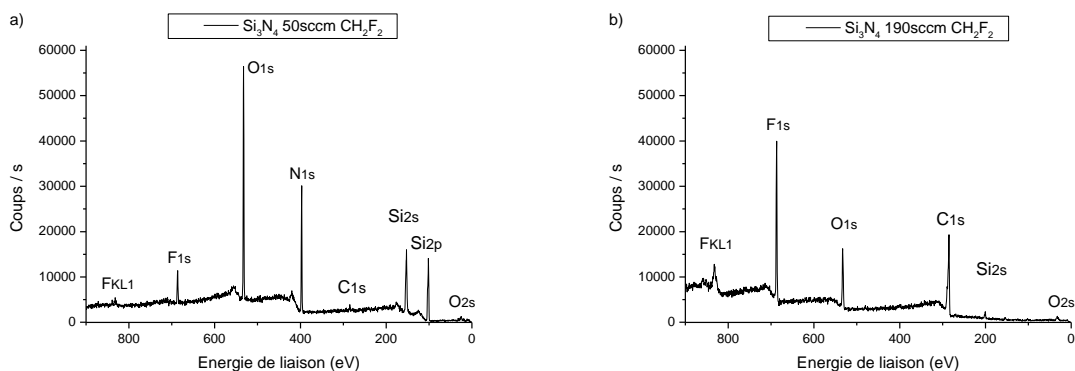


Figure III-11. Spectre large XPS sur nitrure de silicium après 30s de procédé $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ pour des débits de 50sccm (a) et 190sccm (b) de CH_2F_2 .

La seule différence notable par rapport aux spectres larges effectués sur polysilicium (figure III-7) est l'apparition du pic d'azote avec le pic N1s à 398eV.

Pour les deux conditions de débits extrêmes testées, le comportement est similaire à ce qui se produit sur silicium : un pic intense O1s détecté pour 50sccm tandis que pour 190sccm celui-ci est fortement réduit. Par ailleurs il se produit une augmentation des intensités des pics F1s et C1s. On peut donc s'attendre à des résultats analogues au p-Si en déconvoluant les pics principaux.

La figure III-12 représente la déconvolution des pics Si2p et F1s pour 3 conditions testées :

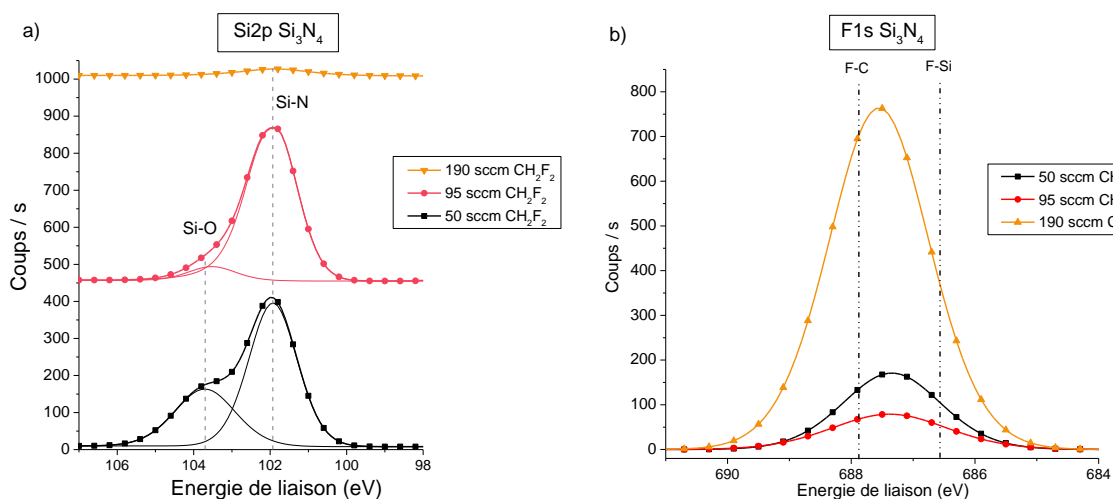


Figure III-12. Spectres XPS Si2p (a) et F1s (b) du Si_3N_4 pour 3 différents débits de CH_2F_2 après gravure.

Sur nitrure de silicium, l'analyse du pic F1s (figure III-12 b) indique que le fluor est majoritairement lié au carbone pour les trois conditions testées. Le fluor se lie probablement moins facilement avec le silicium qui est encadré par les liaisons avec l'azote et l'oxygène pour le Si_3N_4 .

Comme pour le polysilicium, l'étude du pic Si2p (figure III-12 a) montre que l'oxydation est importante à 50sccm comme le traduit la présence du pic Si-O à 103,7 eV. A 95sccm l'intensité

du pic Si-O est moins importante tandis que les atomes de silicium sont essentiellement liés à l'azote sous la forme de liaisons Si-N à 101,9eV [Moulder1993] [Medeiros2011]. L'oxydation du nitrure est donc moins importante avec l'augmentation du ratio $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$. Pour ces deux conditions le nitrure de silicium reste facilement identifiable par les pics Si2p et N1s (non représenté ici) ce qui n'est pas le cas pour la condition 190sccm où les photoélectrons sont retenus dans la couche déposée au dessus du substrat.

L'analyse du pic carbone pour ces différents débits permettra de déterminer si l'on obtient sur nitrure le même phénomène de formation d'une couche de fluorocarbones similairement à ce qui se produit sur polysilicium.

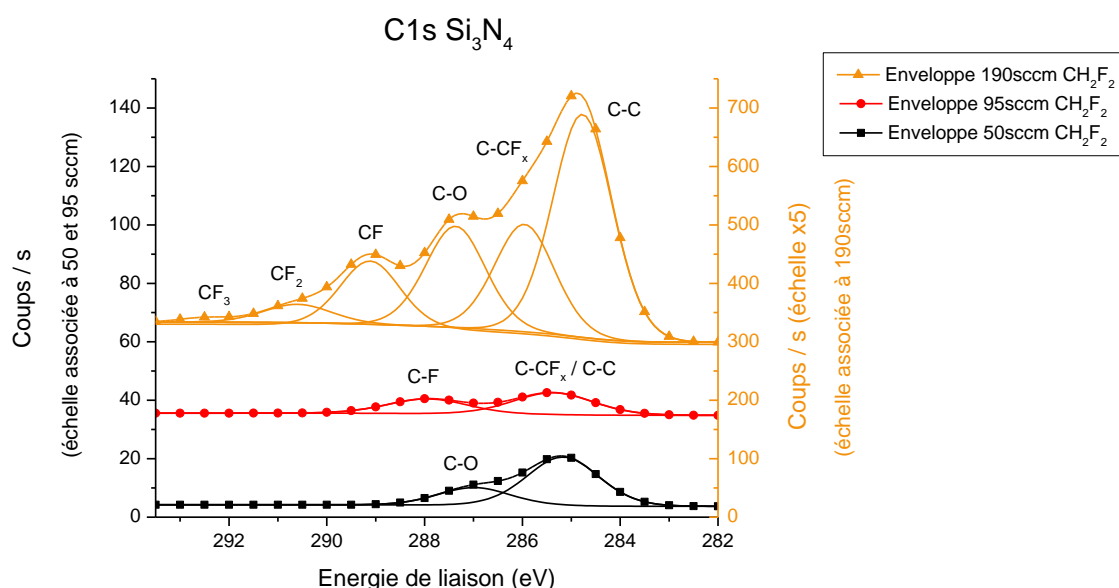


Figure III-13. Spectres XPS C1s pour le Si_3N_4 pour 3 différents débits de CH_2F_2 après gravure.

La figure III-13 représente la déconvolution du pic C1s sur nitrure et indique :

- l'absence de fluorocarbones pour la condition la plus oxygénée (50sccm) mais la présence d'un oxyde carboné C-O placé à 287,0eV.
- la présence de carbone lié au fluor à 287,9eV mais en faibles quantités pour la condition à 95sccm.
- le placement d'un pic C-CF_x / C-C détecté à 285,3eV avec une faible intensité révélant une contamination carbone provenant de la remise à l'air.
- la formation d'une couche de fluorocarbones identifiée par les pics CF (289,1eV), C-F₂ (290,6eV) et C-F₃ (292,5eV).
- la présence de liaisons C-O et C-C en quantités significatives.

Déterminons maintenant la composition de l'extrême surface pour les 3 conditions analysées.

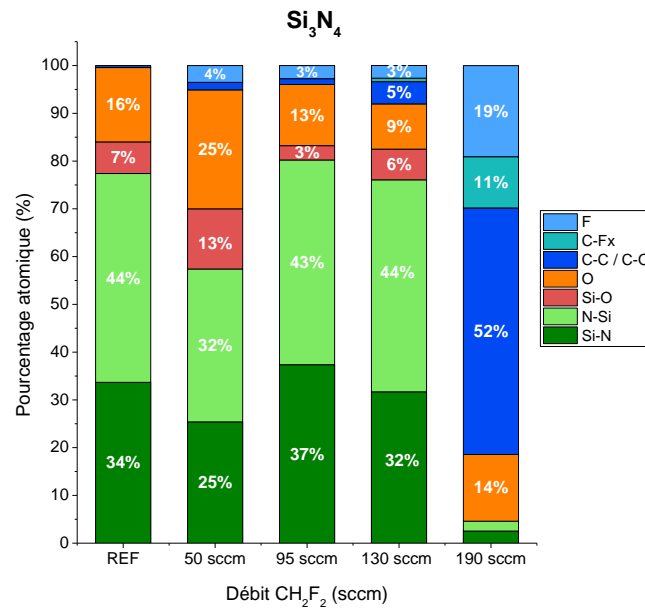


Figure III-14. Compositions atomiques de surface sur nitrure de silicium obtenues par analyses XPS après gravure avec variations du débit de CH₂F₂.

Les pourcentages atomiques sur nitrure (figure III-14) suivent les mêmes tendances que sur polysilicium avec une oxydation du substrat importante pour 50sccm de CH₂F₂ et donc un ratio CH₂F₂/O₂ faible. Avec l'augmentation de ce ratio, l'oxydation diminue et une couche de fluorocarbones s'établit avec l'augmentation de la proportion de carbone détectée en surface, phénomène illustré en particulier pour la condition 130sccm. Les taux de fluor détectés sont ici aussi très probablement sous-estimés en raison de la remise à l'air de la plaque avant introduction dans l'équipement XPS. Une couche importante de polymères est détectée à 190sccm de CH₂F₂ et constitue la majorité de l'épaisseur sondée par XPS, le substrat nitrure sous-jacent représenté par les pics N-Si et Si-N est alors peu détecté.

Similairement aux essais sur polysilicium, des mécanismes de même nature de gravure-passivation sont détectés sur nitrure.

III.2.1.4. Etude de surface pour une variation d'O₂

L'influence du débit de CH₂F₂ sur l'état de surface a été caractérisée et a permis d'identifier les régimes de passivation par oxydation et ceux par dépôt fluorocarboné. Un régime de gravure a été identifié pour des conditions de débits intermédiaires. L'étude suivante s'intéresse à l'effet de la variation d'O₂ sur l'état de surface.

La déconvolution des pics XPS montrent que pour une variation d'O₂ les pics se trouvent être de même nature que les résultats précédents, seules changent les intensités relevées. Il n'est

donc pas nécessaire d'expliquer le détail de la déconvolution des pics. On peut alors raisonner directement en termes de composition atomique de surface.

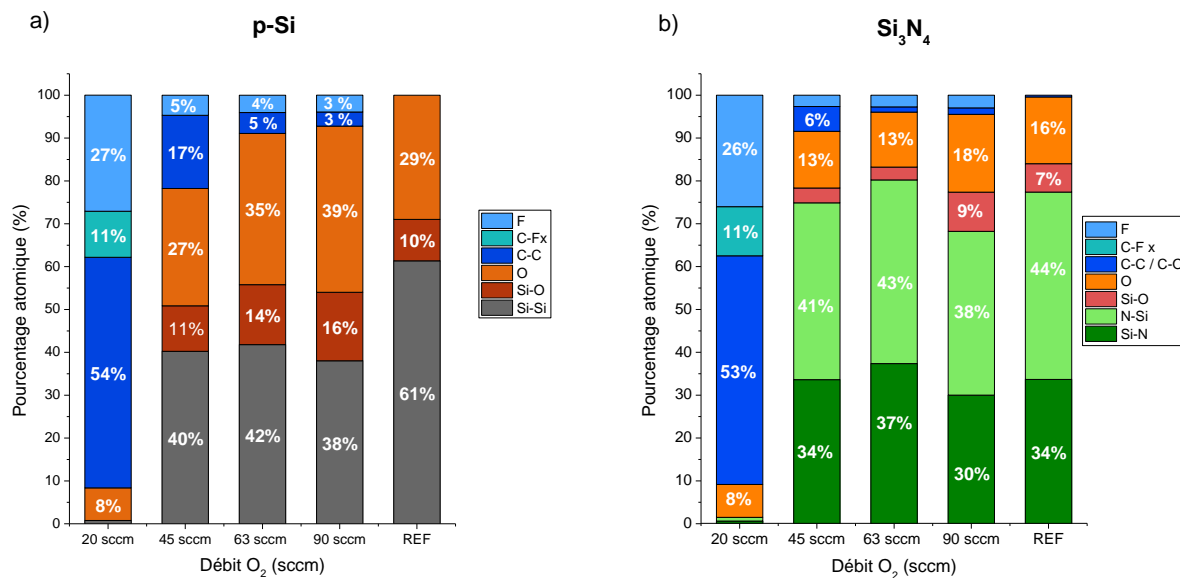


Figure III-15. États de surfaces déterminés par analyses XPS sur silicium (a) et nitrure (b) après une gravure de 30s avec variation du débit d'O₂.

Les figures-15 (a) et (b) montrent les mêmes tendances que les résultats précédents : pour un ratio important de CH₂F₂/O₂ le substrat est peu détecté tandis que de fortes proportions atomiques de carbone (proche de 65%) et de fluor (27%), représentatives du polymère fluorocarboné, sont détectées. La diminution du ratio CH₂F₂/O₂ et donc l'augmentation du débit d'O₂ entraîne la diminution significative du carbone et du fluor tandis que l'oxygène devient un composant de plus en plus important du matériau par le biais de la formation de liaisons O-Si avec le silicium du substrat.

Cela traduit le même mécanisme qu'avec une variation de débit CH₂F₂ réalisé précédemment. Il se produit pour des apports faibles d'O₂ dans la chambre la passivation par couche fluorocarbonée. La gravure des deux substrats est minimale pour 20sccm d'O₂ qui se trouve être la condition la plus polymérisante testée. Avec l'augmentation du débit d'O₂, cette couche de fluorocarbones diminue sur les deux substrats. Pour des débits plus importants, l'oxydation des deux substrats est croissante. Cette oxydation est responsable de la passivation des deux matériaux ce qui entraîne des consommations moins importantes. Ce phénomène est d'autant plus marqué sur silicium que sur nitrure. Au-delà de 45sccm de O₂, on a une gravure plus sélective du Si₃N₄ par rapport au p-Si.

Sur nitrure le maximum gravé est toujours obtenu pour 95sccm d'O₂, au-delà les vitesses de gravure chutent avec l'augmentation de l'oxydation.

Pour le poly-silicium, le maximum de consommation est obtenu, de nouveau, lorsqu'une fine couche de fluorocarbure en surface peut s'établir. Avec 45sccm d'O₂ les sélectivités sont alors favorables à la gravure du silicium.

Il est néanmoins possible de constater que par rapport à la variation de CH₂F₂, la variation du débit d'O₂ entraîne la diminution plus régulière des quantités de fluor et de carbone et possède un impact déterminant sur la couche de fluorocarbure qui s'établit en surface. La gestion de l'établissement d'une couche fluorocarbonée en surface s'effectue donc de façon plus fiable en contrôlant le débit d'oxygène incorporé dans le réacteur plutôt que celui de CH₂F₂. Grâce à ce paramètre il est possible de se placer soit en régime de gravure ou en régime de passivation.

III.2.1.5. Discussion sur les mécanismes de gravure

Le rapport CH₂F₂/O₂ est un paramètre essentiel lors de la gravure, puisqu'il pilote le mécanisme de gravure en cours dans la chambre plasma.

La mesure angulaire XPS ainsi que l'établissement de certaines constantes permettent une estimation par un calcul théorique de l'épaisseur d'une couche fluorocarbonée sur substrat silicium et nitrure ce qui apportera certains éléments de réponse au comportement observé. Les différentes expressions de ce calcul ont été démontrées au chapitre II. Il est ainsi possible de déterminer l'épaisseur déposée de polymère en fonction du ratio CH₂F₂/O₂ (figure III-16).

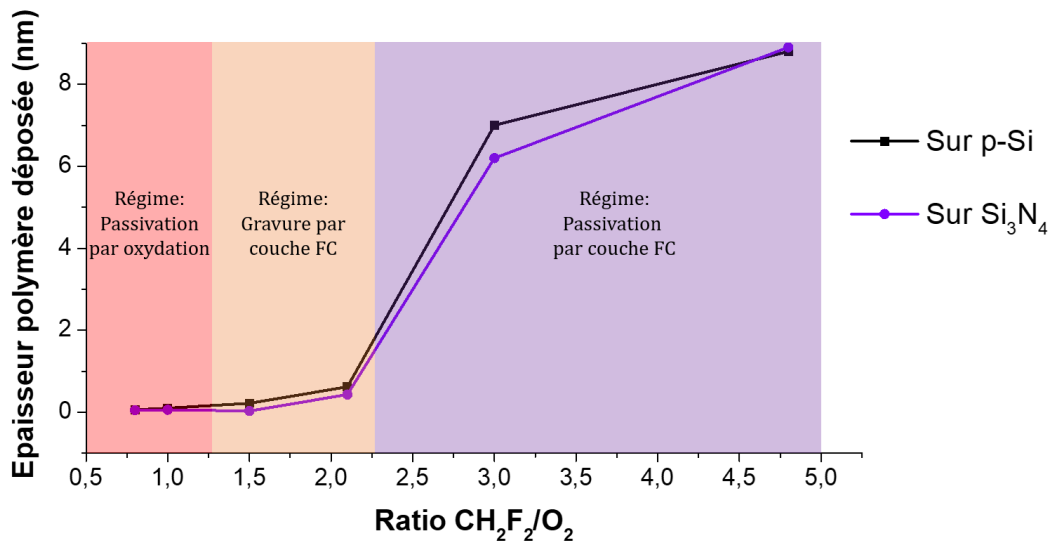


Figure III-16. Epaisseurs de polymères déposés sur Si₃N₄ et p-Si en fonction du ratio CH₂F₂/O₂.

Trois types de comportement se mettent en place en fonction du ratio CH₂F₂/O₂ :

- Un régime de passivation par oxydation des substrats : pour des ratios inférieurs à 1,25, le pourcentage atomique de liaisons Si-O et O-Si est important, aux environs de 40 et 20% respectivement pour le p-Si tandis que pour le nitrure il est de 20 et 10% (figures III-15, 14, 10). La couche fluorocarbonée mesurée est très faible car inférieure à 0,1nm. La proportion

importante d'oxygène a un double effet : l'oxydation du substrat qui entraîne la passivation par rapport aux espèces de gravures dans un premier temps [Kasteinmeier1999], et dans un deuxième temps la limitation de l'établissement d'une couche carbonée. En effet la création d'espèces volatiles à partir de l'oxygène et des radicaux carbonés de type C, CF, CF_x permet la formation des espèces de types CO, CO₂, COF₂ [Kim2003] [Kaler2016], ce qui empêche la formation des polymères en surface contenant l'espèce de gravure principale, le fluor. C'est le constat réalisé pour les faibles ratios (0,8 soit 50sccm de CH₂F₂ 63 sccm O₂) qui indique l'absence fluor lié au carbone (figure III-9, 13). Le carbone qui est par ailleurs présent avec des taux de contamination à la remise à l'air (figure III-10, 14).

- Un régime de gravure : pour les ratios compris entre 1,25 et 2,25, la couche de polymère est comprise entre 0,1nm et 1nm, l'oxygène présent n'est donc pas suffisant pour inhiber totalement sa formation. Les pics XPS montrent l'établissement d'une couche de plus en plus riche en fluor avec l'apparition de pics C-CF_x, C-F, ce qui entraîne la gravure des substrats. On assiste alors à une augmentation du ratio F/C dans la couche de polymère. Le modèle de couche réactive formant un réservoir d'espèces de gravure est alors mis en place. Les espèces de gravure contenues dans cette fine couche peuvent migrer vers la surface sous l'effet du bombardement ionique et participer à la gravure du matériau [Oehrlein1988a][Possémé2005]. C'est l'association de l'augmentation de l'épaisseur déposée avec une composition plus fluorée du polymère qui entraîne la gravure des matériaux. Sur nitrure cette composition est légèrement plus fluorée avec l'apparition du pic C-F (figure III-13), non détecté sur silicium (figure III-9), pour la condition avec 95sccm de CH₂F₂. Cette particularité favorise la sélectivité de gravure du nitrure de silicium.

- Un régime de passivation par dépôt fluorocarboné : au-delà d'un ratio de 2,25 une couche importante de polymères s'établit avec des épaisseurs supérieures à 6nm. Il se produit en parallèle le ralentissement de la gravure sur les deux matériaux (figure III-4, 5). Les analyses XPS montrent que cette couche est en grande partie composée de réactifs de gravure mais que le dépôt prédomine sur la gravure. La couche est alors d'une épaisseur trop importante pour que la synergie bombardement ionique couplée à l'action des espèces réactives puisse avoir lieu. Elle joue le rôle de barrière à la diffusion des espèces entraînant ainsi la passivation.

En résumé, plus le rapport est à l'avantage des espèces carbonées et plus la formation d'un polymère en surface est favorisée. Au-delà d'un certain seuil de polymérisation, l'épaisseur de la couche déposée forme une barrière passivante à la gravure du p-Si et du Si₃N₄. En opposition, l'augmentation de la quantité d'oxygène autorise à nouveau la gravure jusqu'à un certain point où la formation d'une couche réactive est totalement inhibée et l'oxydation importante ce qui provoque l'arrêt de la gravure.

Dans les conditions de meilleures sélectivités qui seront utilisées par la suite (95sccm CH₂F₂/63sccm O₂), la couche formée sur silicium est principalement de type SiO_x. Peu de carbone est détecté (≈ 5%) et celui-ci est majoritairement lié à la contamination après la remise à l'air et

stockage de la plaque. La part du carbone lié au silicium par des liaisons C-Si est, elle, relativement faible (< 1%). Ce procédé est donc plus conforme aux impératifs de l'intégration, avec moins de contaminants implantés ce qui favorisera une reprise d'épitaxie [Blanc2014b].

La figure III-17 est une représentation des différents régimes observés en fonction du ratio $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$.

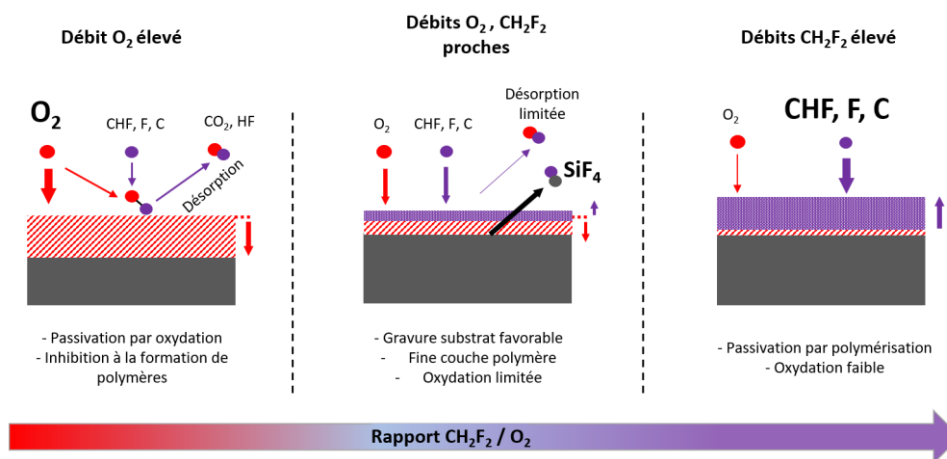


Figure III-17. Illustration des différents régimes d'oxydation, de gravure et de polymérisation en fonction du ratio $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$.

Ainsi, les différents régimes de gravure en chimie fluorocarbonée/ oxygène ont été identifiés dans cette partie et son fonctionnement expliqué. Néanmoins les objectifs de sélectivités n'ont pas été atteints, la suite de l'étude aura donc pour but l'amélioration des sélectivités.

III.2.2. Etude de l'effet de la différence de potentiel appliquée au substrat (bias)

La variation de la tension de bias peut avoir des effets importants sur la gravure. Ce paramètre a un impact direct sur l'énergie des ions qui arrivent à la surface du substrat et donc sur la synergie entre réactions de surface et énergie apportée par les ions.

Afin de déterminer si certaines conditions de la tension de bias ne seraient pas plus intéressantes en termes de sélectivité, plusieurs essais ont été réalisés et sont présentés sur la figure III-18 suivante :

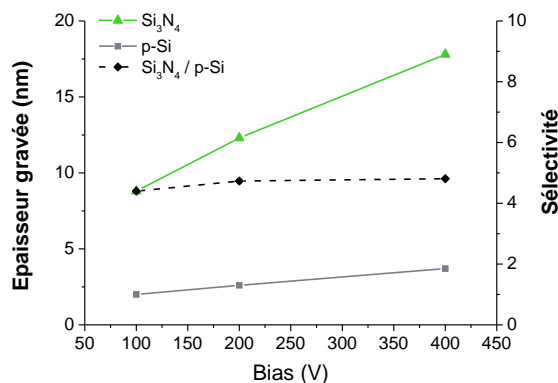


Figure III-18. Effet de la tension de biais sur les épaisseurs consommées de p-Si et de Si₃N₄ pour la chimie CH₂F₂/O₂ dans les conditions 95sccm/63sccm pour 30s de procédé.

Les épaisseurs gravées de silicium et de nitrure varient de façon linéaire en fonction de la tension de biais, pour des valeurs comprises dans l'intervalle [100V- 400V]. Elles passent de 2 à 3,7nm pour le polysilicium tandis qu'elles varient entre 8,8 et 17,8nm pour le nitrure. La sélectivité maximale est de 4,8 obtenue pour 400V.

Les vitesses de gravure diminuent sur les deux types de substrat avec la diminution de la tension de biais comme on pouvait s'y attendre. La variation d'épaisseur consommée p-Si et Si₃N₄ étant la même quel que soit la tension de biais appliquée, les sélectivités ne sont donc pas impactées.

Les conditions de gravure avec une tension de biais moins importante sont donc privilégiées afin de limiter l'endommagement du silicium qui est l'aspect le plus contraignant pour l'application de surgravures importantes tout en conservant les performances en termes de sélectivité qui restent proche de 4,5.

Pour la suite de l'étude, la tension de biais reste fixée à 100V.

III.2.3. Comportement de la gravure pour des surgravures appliquées plus importantes

Les épaisseurs visées étant de l'ordre de 40nm de nitrure à graver, les consommations sur silicium et nitrure ont donc été mesurées (figure III-19) pour des temps de gravure plus conséquents.

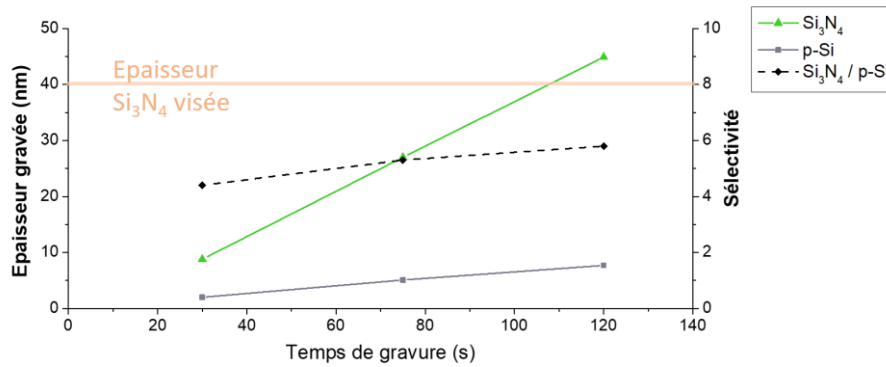


Figure III-19. Épaisseurs gravées de p-Si et de Si₃N₄ avec le procédé CH₂F₂/O₂ en fonction du temps de gravure.

Après 120s de gravure, la consommation de silicium est de l'ordre de 8nm pour une consommation de 45nm de nitrure. Cette consommation de silicium supérieure à 2nm est insuffisante au regard des exigences pour les applications 3D. La sélectivité évolue peu avec l'augmentation du temps de gravure et passe de 4,5 à 5,8 entre 30 et 120s.

Les essais réalisés précédemment avec la variation des débits (sous-partie III.2.1) indiquent que pour le régime de gravure, dans lequel les présents essais sont menés, une couche réactive se met en place au-dessus du substrat oxydé par l'apport d'O₂. En effet la quantité atomique mesurée de liaisons Si-O et d'oxygène est supérieure à celle de l'échantillon référence pour le polysilicium (figure III-10, 15). Cet oxyde est en fait composé d'une couche hybride de type Si-O_x-F_y nommée couche d'endommagement. En effet, les analyses XPS effectuées nous indiquent que le fluor n'est pas lié au carbone. Ce fluor est donc incorporé directement dans la matrice de l'oxyde, ce qui constitue la seule autre possibilité justifiant sa présence [Oehrlein1992].

Cette couche formée à partir du silicium est gravée en présence de radicaux fluorocarbonés présentant des carbones avec des liaisons insaturées. Ces radicaux sont alors très réactifs avec l'oxygène du substrat oxydé. Cette couche d'endommagement est donc gravée à travers la fine couche fluorocarbonée déposée ce qui provoque la consommation du polysilicium [Standaert1998]. Ce phénomène est tout de même moins efficace pour la gravure du silicium que s'il était exposé directement aux espèces fluorées sans oxydation. Avec l'augmentation des temps de gravure la consommation est ainsi accentuée mais cela reste néanmoins la meilleure condition pour laquelle le nitrure est gravé avec un impact le plus limité possible sur le silicium.

Afin d'améliorer les sélectivités, il serait intéressant de réduire la présence de radicaux fluorés qui consomment de façon préférentielle le silicium. Un apport calibré d'hydrogène par exemple sous la forme de CH₄ peut être envisagé. Non initialement intégré dans la chimie cela pourrait permettre de diminuer la consommation de silicium pendant la gravure.

III.2.4. Étude d'un apport calibré de CH₄

III.2.4.1. Influence du débit de CH₄ sur les vitesses de gravure

L'ajout d'hydrogène dans une chimie de gravure fluorocarbonée, permet de limiter la quantité de radicaux et d'ions fluor monoatomiques grâce à la recombinaison en acide fluorhydrique dans le plasma [Coburn1979][Potter1992]. Le fluor est donc moins réactif ce qui entraîne la diminution de la formation d'espèces volatiles avec le silicium. L'ajout de CH₄ a montré qu'il était possible d'améliorer significativement les sélectivités du nitrure par rapport au silicium [Lee2010].

Dans un premier temps, le gain en sélectivité Si₃N₄/p-Si sera étudié sur la figure III-20 en fonction du débit de CH₄ ajouté dans la chambre.

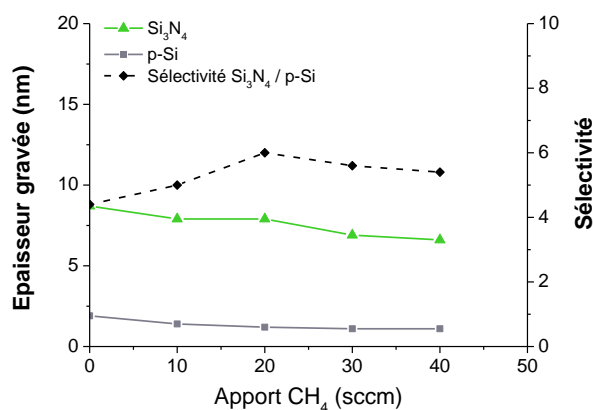


Figure III-20. Epaisseurs gravées de silicium et de nitrure pour 30s de procédé LETI avec une variation d'apport de CH₄.

Avec l'ajout de CH₄ les vitesses de gravure diminuent sur silicium et sur nitrure. Les phénomènes de dilution et de recombinaison du fluor, élément participant activement à la gravure, expliquent ces chutes de vitesses de gravure.

Néanmoins la variation de vitesse de gravure n'est pas la même pour le silicium et le nitrure. Avec l'ajout de CH₄ les vitesses de gravure sont diminuées de manière générale sur les deux types de substrat, mais cette diminution est moins importante sur nitrure, ce qui augmente la sélectivité entre les deux matériaux. Il est alors possible de formuler l'hypothèse suivante : la formation de radicaux CHF participerait à la gravure du nitrure par la formation d'espèces HCN et NCF [Chen2009] [Kim2003]. Ce sont ces chemins de réactions supplémentaires qui autorisent la gravure du nitrure tandis que les espèces de gravure sont moins réactives à la gravure de silicium. Les vitesses de gravure ne variant plus de la même façon étant données les possibilités de réactions plus variées pour le nitrure, la vitesse de gravure augmente de façon globale pour le

Si_3N_4 par rapport au p-Si. L'augmentation des sélectivités est alors possible avec l'augmentation du temps de gravure.

La diminution des vitesses de gravure sur nitrure est donc moins importante que sur silicium ce qui induit une augmentation de la sélectivité qui passe de 4,4 à 6 pour la condition la plus intéressante, soit avec l'ajout de 20sccm de CH_4 .

Étudions maintenant le comportement du procédé pour des surgravures plus importantes.

III.2.4.2. Comportement de la gravure pour des temps significatifs de surgravure

L'optimum de sélectivité est obtenu pour 20sccm de CH_4 pour des temps de 30s de procédé, ce qui est relativement court au vu des vitesses de gravure et du temps qu'il est alors nécessaire d'appliquer pour graver des épaisseurs de nitrure de l'ordre de 40nm.

Des essais avec des temps plus longs de gravure indiquent qu'avec un ajout croissant de CH_4 les vitesses de gravure sur nitrure, sont diminuées (figure III-21).

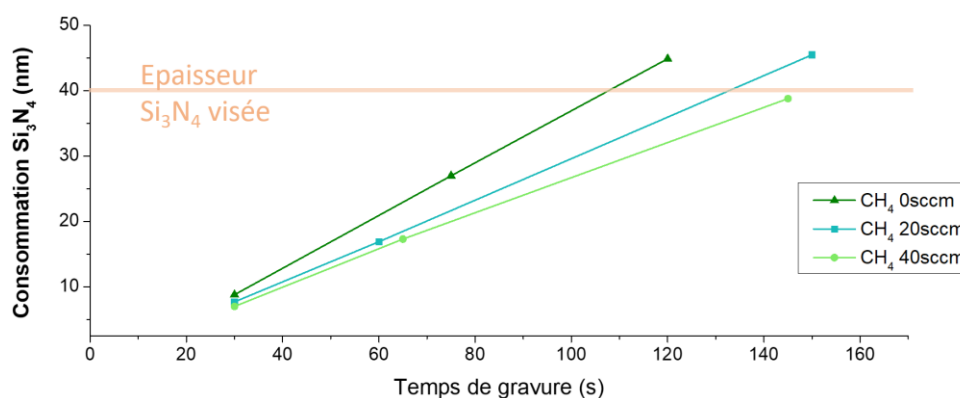


Figure III-21. Consommations Si_3N_4 en fonction du temps de gravure pour 3 conditions de CH_4 .

Puisque le paramètre temps n'est pas pertinent pour la comparaison des performances de gravure, il sera remplacé par le paramètre épaisseur de nitrure surgravé équivalent. Les sélectivités et épaisseurs consommées de silicium seront représentées sur la figure III-22 ci-dessous pour 3 conditions sans méthane ajouté, mais aussi avec 20 et 40sccm de CH_4 .

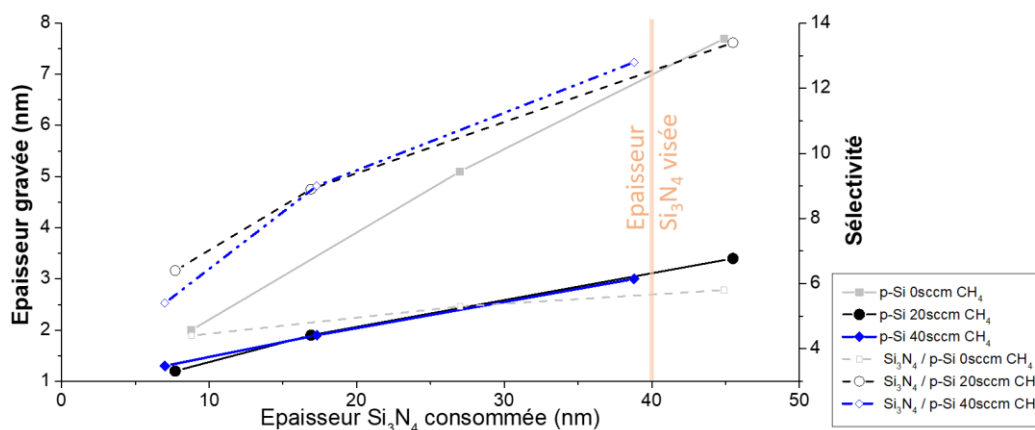


Figure III-22. Consommations de polysilicium en fonction de l'épaisseur gravée de nitrure équivalente en temps de procédé.

En effectuant la comparaison avec les résultats sans CH_4 (figure III-19) l'ajout de méthane permet effectivement la diminution de la gravure du silicium pour des épaisseurs de nitrure équivalentes. L'évolution de l'épaisseur consommée de silicium reste relativement linéaire indiquant qu'il n'y a pas de phénomène de saturation de la gravure pouvant être induite par la formation d'une couche de polymères.

Les épaisseurs de silicium consommées sont proches pour des temps inférieurs à 30s de procédé (10nm Si_3N_4 équivalent) quelle que soit la condition, avec ou sans CH_4 . Néanmoins avec l'augmentation du temps de gravure les sélectivités augmentent significativement. Les consommations de silicium passent de 7,7nm pour 44,9nm de nitrure gravé pour la chimie de base à 3,4nm pour 45,5nm de nitrure gravé avec l'ajout de 20 sccm de CH_4 . Les consommations de silicium sont divisées d'un facteur 2 pour des épaisseurs de nitrure gravées équivalentes.

Avec cet ajout supplémentaire de méthane, les phénomènes de polymérisation auraient pu être accentués. Cet effet de polymérisation a déjà été caractérisé par S. Lee [Lee2010] qui a démontré que l'ajout de méthane à une chimie de gravure fluorocarbonée améliorerait significativement les sélectivités de gravure du nitrure par rapport au silicium et à l'oxyde. En quantité trop importante, une passivation se mettait en place par le biais de la formation d'une couche de polymère de type CHF.

Afin d'éviter les phénomènes de dépôt épais il est intéressant d'introduire la quantité de CH_4 la plus faible possible. De plus il y a peu de différence de sélectivité pour les deux débits de CH_4 testés. C'est finalement la condition 20sccm de CH_4 ajouté qui sera la condition privilégiée

Les sélectivités obtenues sont intéressantes pour notre étude. Des tests ont donc été réalisés sur substrat silicium monocristallin sur lequel a été, au préalable, déposée une couche de nitrure de 12,5nm. L'objectif est de déterminer les performances de gravure dans le cas réel de l'intégration. Le silicium des zones actives est monocristallin et se trouve recouvert d'une couche de nitrure déposée par un plasma déporté sur le principe d'un dépôt par monocouche atomique

PE-ALD (plasma enhanced atomic layer deposition) de 12,5nm. Les épaisseurs visées de nitrure à graver sont de 14,5nm pour le cas des architectures 2D et de 52,5nm pour le cas des architectures 3D, ce qui correspond à des surgravures de 2nm et 40nm. Les temps sont calculés sur la base des essais précédents sur plaques sans motifs.

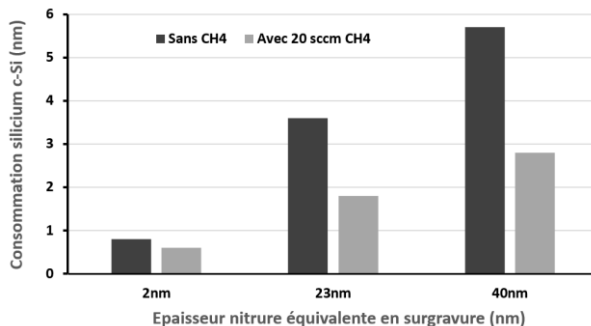


Figure III-23. Comparaison des épaisseurs consommées sur substrat de silicium monocristallin pour différentes épaisseurs de gravure nitrure visées en surgravure et dans le cas sans CH₄ et avec 20sccm de CH₄.

La comparaison des conditions de gravure sans et avec 20sccm de CH₄ (figure III-23) montre une nette amélioration des consommations de silicium cristallin après l'ajout calibré de CH₄. C'est en particulier le cas pour des surgravures du nitrure conséquentes avec une consommation divisée par 2 pour une épaisseur de 40nm de Si₃N₄ visée.

Les résultats indiquent des consommations de silicium moins importantes sur les couches monocristallines par rapport aux couches polycristallines. Cette différence de vitesse de gravure s'explique par les propriétés des matériaux différents en fonction de la méthode de dépôt.

En effet le silicium monocristallin est obtenu pour les plaques FD-SOI par le procédé « Smart Cut » qui permet l'établissement d'un oxyde de silicium enterré sous le silicium monocristallin d'une plaque standard provenant des fonderies de silicium obtenus par la méthode Sotchi. Le silicium obtenu est exempt de contamination carbonée, oxygénée, hydrogénée et la surface est très peu rugueuse (Ra < 1nm) [Soitec].

Le silicium polycristallin des plaques essais est quant à lui déposé par une méthode de PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition), dépôt assisté par plasma en phase gazeuse qui présente une densité bien moins importante due à une quantité importante en hydrogène pendant le dépôt [Oehrlein2017]. De plus les dépôts générés par cette méthode induisent une rugosité de surface importante ce qui augmente le nombre de sites réactifs à la surface [Puurunen2005]. Ces deux propriétés conjuguées augmentent ainsi les réactivités et donc les consommations pour le silicium polycristallin.

Ce procédé est donc particulièrement intéressant pour les applications sur plaques avec motifs pour lequel le substrat sera monocristallin, si l'on considère les résultats obtenus sur SOI.

Intéressons-nous maintenant à l'état de surface après gravure pour deux temps de procédés testés:

- 120s qui correspond à une gravure de 35,5nm soit 23nm de surgravure nitrure
- 183s La condition la plus longue de gravure avec une épaisseur visée de 52,5nm soit une surgravure de 40nm correspondant au cas de l'intégration des transistors 3D.

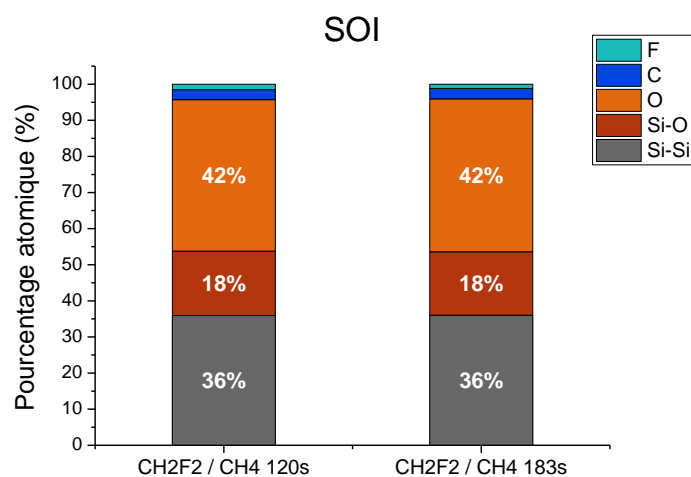


Figure III-24. Composition atomique du silicium monocristallin après une exposition de 120s et 183s à la chimie de gravure CH₂F₂/O₂/CH₄/He.

La composition atomique (figure III-24) montre la formation d'une couche d'oxyde importante en extrême surface ce qui confirme le mécanisme de passivation du silicium par oxydation.

Les résultats XPS montrent aussi qu'il n'y a pas de formation excessive d'une couche de polymère alors que celle-ci aurait pu se produire, car l'ajout de CH₄ est un facteur de polymérisation [Oehrlein2017] [Tachibana1984]. La composition atomique est représentative d'un silicium oxydé et non de la formation d'une couche de fluorocarbones. Les quantités détectées (à 23,75°) de fluor (<1%) et de carbones (3%) sont proches de niveaux de contamination. L'état de surface n'évolue pas avec l'augmentation du temps de procédé.

Cette chimie de gravure possède donc le principal avantage de conserver des sélectivités intéressantes pour une application sur les architectures 3D ainsi qu'une faible quantité de carbone implanté, bien que les vitesses de gravure se trouvent être diminuées par rapport au procédé CH₃F. Après finalisation des essais sur plaques témoins, on obtient des consommations de silicium qui se limitent à 3nm.

III.2.5. Essais sur plaques avec motifs

III.2.5.1. Performance du procédé en chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ pour une application 2D

Dans la partie III.1.2, la chimie CH_3F a été testée dans des conditions de gravure partielle du nitrure se trouvant sur les flancs de zone active. Les images TEM alors réalisées ont montré une consommation de 2nm de silicium pour 10 nm de nitrure de silicium en surgravure.

Une étape de pré-oxydation est réalisée avant les étapes de gravure lors des applications sur plaques avec motifs, similairement à l'essai en CH_3F .

Le rajout de cette étape entraîne le changement des vitesses de gravure. Il est donc nécessaire de réajuster les temps de procédés pour un essai en chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4$. Des essais sur plaques sans motifs ont donc été réalisés avec et sans pré-oxydation.

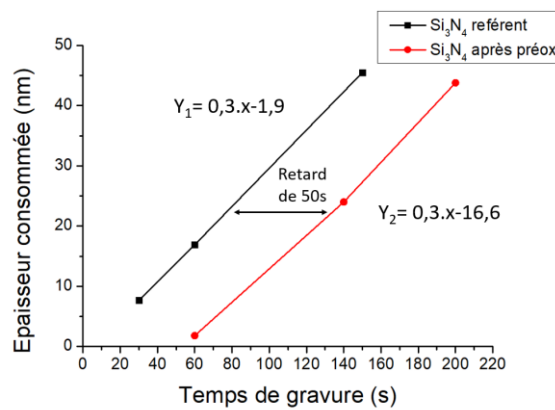


Figure III-25. Epaisseurs gravées de nitrure par le procédé $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ sur plaque référence et sur une plaque ayant subi une pré-oxydation standard avec le procédé O2 pendant 20s.

Il est possible de constater (figure III-25) qu'un retard s'établit avec l'ajout de l'étape de pré-oxydation. Ce retard est calculé à 50s, au-delà de ce délai initial, la vitesse de gravure est la même que les essais sur plaques sans oxydation, les coefficients directeurs des deux courbes étant similaires dans les deux cas.

L'oxydation du nitrure provoque la formation de liaisons Si-O-N en extrême surface ce qui entraîne la passivation du nitrure. Il a été montré en partie III.2.1.1 qu'il se produisait une diminution des vitesses de gravure sur nitrure avec une quantité importante d'oxygène dans la chambre. Sous l'effet du temps de procédé et des ions qui apportent une énergie cinétique dans le plan orthogonal au substrat, il est alors envisageable de graver cette fine couche de passivation résistante à la chimie de gravure dans le plan vertical. Sur les flancs de grille qui ne sont pas soumis à l'effet des ions, la gravure n'est pas accélérée par des phénomènes physiques. Ainsi il est, en principe, possible d'améliorer la composante anisotrope du procédé de gravure.

Un retard à la gravure de 50s est malgré tout instauré et un recalibrage du temps sur plaque sans motifs est nécessaire. Une compensation est réalisée par l'augmentation du temps de procédé.

Afin de comparer les deux chimies, le temps de gravure en CH_2F_2 a été paramétré pour la gravure d'une épaisseur de nitrure en surgravure qui soit similaire, soit 107s pour 10nm de surgravure de nitrure de silicium.

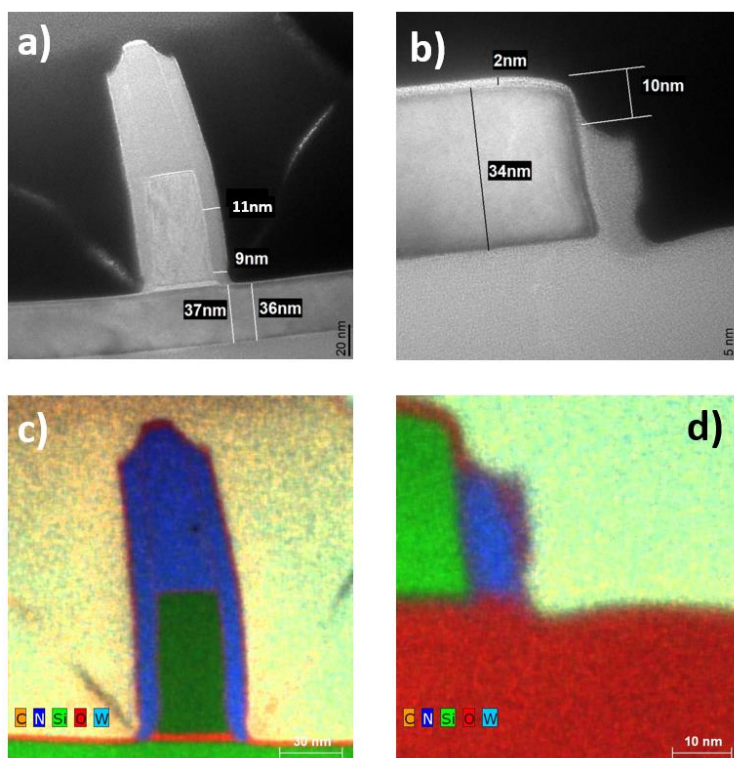


Figure III-26. Images TEM (a),(b) et EDX (c),(d) sur motif après une étape de pré-oxydation suivie d'une gravure avec la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ pendant 107s.

L'image TEM, figure III-26 (a), indique des consommations de silicium de l'ordre de 1nm pour une épaisseur de nitrure gravée en surgravure de 10nm. Ces mesures TEM sont en accord avec les mesures ellipsométriques qui indiquent une consommation de 0,7nm de silicium. Il y a donc 1nm de c-Si en moins consommé par rapport à l'essai en CH_3F pour des épaisseurs nitrure gravés équivalentes en surgravure (figure III-26 (b)).

Les analyses EDX (c) (d), indiquent une oxydation du silicium de la zone active mais aussi la présence d'une couche d'oxyde en extrême surface sur les flancs de nitrure provenant de l'étape de pré-oxydation et qui permet de limiter la consommation latérale. La dimension critique de l'espaceur passe de 13nm à 11nm. Il est possible de constater qu'il y a eu une consommation plus importante au pied de l'espaceur, à la base de la grille dans la zone où le nitrure n'a pu être oxydé. La largeur de l'espaceur à cet endroit est mesurée à 9nm soit 4nm de dimension critique perdus. Au pied de l'espaceur, où cet oxyde superficiel n'est pas présent, la consommation est plus

importante, ce qui montre l'intérêt de l'étape de pré-oxydation pour la conservation de la dimension de l'espaceur.

Néanmoins la composante anisotropique de cette gravure est suffisante pour obtenir des résultats de gravure satisfaisants pour des temps de procédé faibles, soit typiquement pour des applications 2D sur les architectures standards où la surgravure ne sera pas supérieure à 4nm au maximum. Dans ces conditions la comparaison avec la chimie CH_3F a montré que les consommations silicium étaient moins importantes avec la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4$ ce qui permettait de mieux répondre aux contraintes de la gravure espaceur pour les intégrations sur FD-SOI où la consommation de silicium doit être réduite au maximum.

Suite au constat de ces meilleures performances de gravure en termes de sélectivités, ce procédé a été utilisé pour la gravure de « thin liner » en nitrure. Il est actuellement en cours de qualification au LETI pour d'autres applications.

III.2.5.2. Test de la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ pour une application 3D

Un essai sur plaque avec motif a été réalisé, figure III-27, avec une longue étape de gravure en chimie CH_2F_2 et 20sccm de CH_4 avec un temps de gravure calculé de 234s. Cela correspond à une gravure proche des 52,5nm (12,5nm + 40nm OE) de nitrure nécessaire au retrait total du nitrure se trouvant sur les flancs de zone active avec la prise en compte du retard lié à la pré-oxydation (figure III-25). En l'absence d'une étape de gravure principale (ME) c'est l'épaisseur totale qui est à graver avec cette longue gravure sélective.

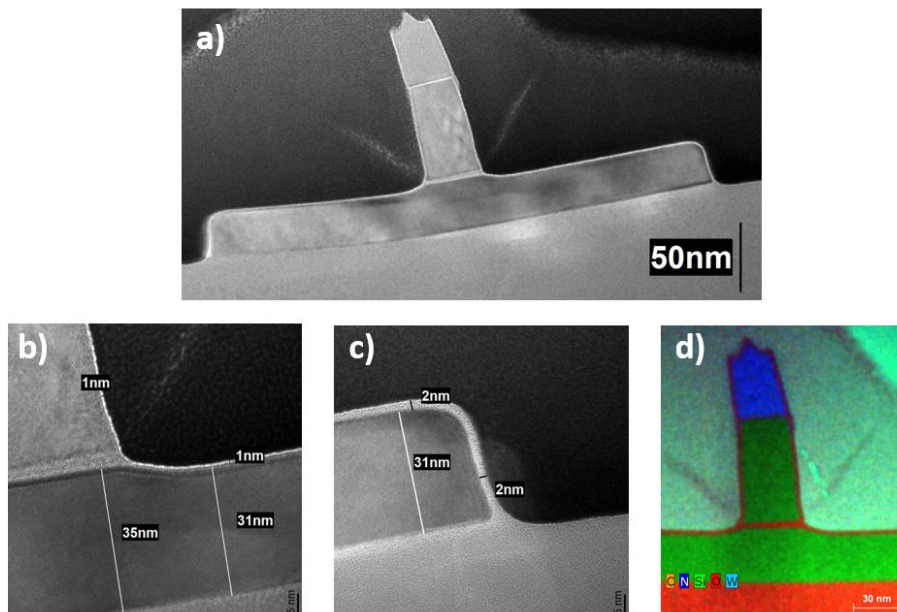


Figure III-27. Images TEM (a),(b),(c) et EDX (d) sur motif après une étape de pré-oxydation suivie d'une gravure avec la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ pendant 234s.

Après gravure, il est possible de constater la consommation latérale de la totalité de l'espaceur sur les flancs de grille, soit les 12,5nm déposés du nitrure (figure III-27 (a) (b) et (c)). Après 234s de gravure, le nitrure qui avait été préalablement déposé par PE-ALD a pu être totalement retiré sur l'ensemble du dispositif ce qui est confirmé par les analyses EDX (d).

Les analyses EDX montrent aussi l'établissement d'une couche oxydée importante au-dessus du silicium avec une épaisseur de l'ordre de 1 à 2nm. Les analyses XPS sur SOI (partie III.2.4.2) ont déjà pu montrer l'établissement de cette couche qui confirme l'hypothèse d'une passivation par oxydation.

Les consommations de zones actives sont de l'ordre de 4nm (3,8nm par ellipsométrie) ce qui reste trop important vis-à-vis des spécifications fixées à 2nm. Cette consommation est néanmoins surestimée car la mesure est effectuée par rapport à l'épaisseur de la zone active qui se trouve sous la grille. Or l'étape de gravure grille qui précède le dépôt nitrure, induit une consommation de la zone active, la sélectivité (Si_3N_4 PEALD) / (c-Si zone active) est donc sous-estimée. De plus si l'on compare avec les résultats en chimie CH_3F (Cf. partie III.1), il y a une amélioration de la sélectivité. En effet au regard de la linéarité de gravure sur les plaques témoins (figure III-2) on peut émettre l'hypothèse d'une gravure linéaire en chimie CH_3F et ainsi extrapoler une consommation de la zone active pour une application 3D. Pour 10nm en OE, la consommation de la zone active était de 2nm (figure III-3) ce qui donne pour 40nm une consommation de 8nm. Il y aurait donc un gain hypothétique de 4nm de consommation sur la zone active. Il y a ainsi une nette amélioration de la sélectivité même si la conservation du CD des espaceurs reste à optimiser.

En effet malgré l'insertion d'une étape de pré-oxydation, il n'est pas possible d'obtenir la conservation d'une épaisseur minimale de nitrure nécessaire à la formation de l'espaceur sur les flancs de grille. Il en résulte que cette chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4$, utilisée ainsi directement, n'est pas suffisamment sélective au nitrure oxydé pour de longs temps d'exposition. Une fois le nitrure oxydé consommé sur les flancs de nitrure, l'attaque du Si_3N_4 sous-jacent se produit alors plus rapidement. Une possibilité serait de contrer ce phénomène en insérant des étapes d'oxydations intermédiaires. Le procédé ainsi proposé serait alors composé de cycles oxydations/gravures dont le principe est représenté sur la figure III-28 suivante :

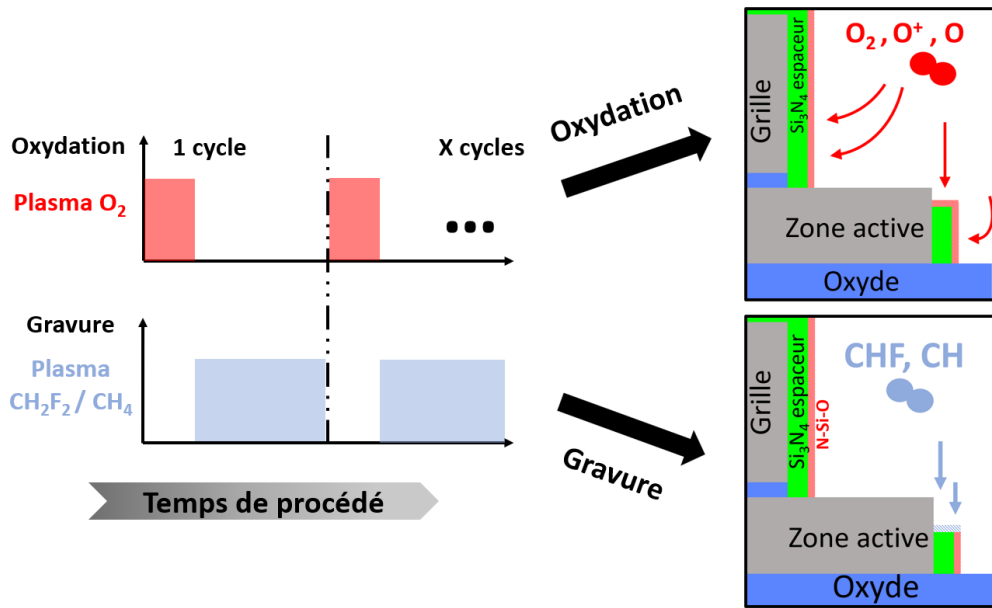


Figure III-28. Principe du procédé cyclé basé sur une alternance d'oxydations / gravures.

Afin de valider ce principe, des tests ont été réalisés sur plaques témoins et sont présentés dans le tableau III-8 suivant :

Procédé : <u>Oxydation</u> O ₂ : 10s // <u>Gravure</u> CH ₂ F ₂ /CH ₄ : 60s		
	1x cycle	5x cycles
Epaisseur consommée Si₃N₄	<p>Avg: 12,6 3Sig: 1,9 (15,2%)</p>	<p>Avg: 61,0 3Sig: 10,8 (17,6%)</p>
Epaisseur consommée p-Si	<p>Avg: 1,3 3Sig: 0,6 (43,9%)</p>	<p>Avg: 5,2 3Sig: 0,5 (9,7%)</p>

Tableau III-8. Essais de 1 et de 5 cycles oxydation/gravure pour des temps d'étapes paramétrés à 10s/60s.

Pour 5 cycles il est possible de graver 61nm de Si₃N₄ tandis que la consommation de p-Si est de 5,2nm, ce qui donne une sélectivité de 11,7. Les performances de gravure restent donc très intéressantes même si l'uniformité de gravure est à améliorer. Il est à noter que ces essais ont été réalisés avec un temps d'oxydation de 10s et de 60s de gravure. Des tests sur plaques avec motifs devront être effectués pour valider que ces temps sont suffisants pour la conservation du CD des flancs d'espaceurs (>10nm). Dans le cas contraire ceux-ci devront être optimisés.

Même si ces tests supplémentaires n'ont pu être réalisés, car la priorité des expérimentations s'est portée sur le procédé développé au chapitre IV, cette idée a donné lieu à la rédaction d'un brevet et nous verrons que ce principe sera utilisé afin d'améliorer le procédé développé au chapitre suivant.

III.3. Conclusion du chapitre III

La chimie CH_3F standard qui est actuellement utilisée pour la gravure des espaceurs pour les nœuds inférieurs au 14nm n'est pas adaptée pour les architectures plus complexes. Elle entraîne, en effet une consommation qui est déjà significative de silicium et qui sera encore plus importante et inacceptable avec l'augmentation du temps de procédé.

Des tests ont donc été effectués sur la base d'une chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ ce qui a permis d'identifier les mécanismes à l'œuvre lors d'une gravure basée sur une chimie fluorocarbonée. En se plaçant à 95sccm de CH_2F_2 pour 63sccm d' O_2 les conditions optimales sont obtenues en termes de sélectivité de la gravure du nitrure par rapport au silicium. De plus cette condition limite la croissance d'une couche riche en fluor ce qui aurait été à l'origine de la gravure préférentielle du silicium. Les sélectivités obtenues sont néanmoins trop insuffisantes pour l'application visée.

L'ajout de 20sccm de CH_4 permet d'augmenter les sélectivités de gravure du nitrure par rapport au silicium sans pour autant modifier significativement l'état de surface des substrats gravés. Les sélectivités ainsi obtenues ont alors été suffisantes pour justifier le lancement de tests sur plaques avec motifs.

Bien que ces tests n'aient pas été pas concluants pour la gravure des architectures 3D pour cause d'isotropie trop importante, le procédé développé s'avère être une alternative intéressante pour la gravure des composants 2D en termes de silicium consommé et de contamination carbone faible sur silicium. Son intérêt a permis son application dans le cadre d'un projet d'intégration pour les nœuds 14nm et il est actuellement soumis à une validation au LETI pour de futures gravures.

De plus, une possibilité existe pour les applications 3D avec l'alternance de cycles oxydation/gravure et nous verrons que la base de cette idée ainsi que les tests réalisés en chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4$ seront exploités au chapitre IV.

Les techniques de gravure conventionnelles à l'état de l'art ont montré leurs limites dans ce chapitre. N'étant pas suffisamment performantes, il est alors nécessaire de passer par le développement d'un procédé plus complexe mais surtout plus performant qui s'inspirera des concepts de la gravure par monocouche atomique. L'étude de cette nouvelle approche sera ainsi abordée au prochain chapitre.

Bibliographie du Chapitre III

[Blanc2014a] R. Blanc, F. Leverd, T. David, and O. Joubert, « Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. I. Mechanisms involved in the silicon consumption in $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ high density plasmas. », *Journal of Vacuum Science & Technology B* 31, 051801 (2013).

[Blanc2014b] R. Blanc and al. , « Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. II. Impact of subsilicon surface carbon implantation on epitaxial regrowth », *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 32 (2014).

[Chen2009] L. Chen, L. Xu, D. Li, B. Lin, « Mechanism of selective Si_3N_4 etching over SiO_2 in hydrogen-containing fluorocarbon plasma », *Microelectronic Engineering* 86, 2354–2357 (2009).

[Coburn1979] J. W. Coburn and Harold F. Winters, « Plasma etching—A discussion of mechanism », *Journal of Vacuum Science & Technology* 16, 391 (1979).

[GarciaBarros2018] M.Garcia Barros, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si_3N_4 et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm », thèse de l'Université de Grenoble (2018).

[Kaler2016] Sanbir S. Kaler, Qiaowei Lou, Vincent M. Donnelly, and Demetre J. Economou, « Silicon nitride and silicon etching by $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$ and $\text{CH}_3\text{F}/\text{CO}_2$ plasma beams », *Journal of Vacuum Science & Technology A* 34, 041301 (2016).

[Kasteinmeier1999] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, and G. S. Oehrlein, « Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide », *Journal of Vacuum Science & Technology A* 17, 3179, (1999).

[Kim2003] M. T. Kim, « Etching of Si, SiO_2 , and Si_3N_4 in Fluorocarbon Discharges Interpretation Based on a Langmuir Surface Kinetics Model », *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (11) G683-G688, (2003).

[Lee2010] S. Lee, J. Oh, K. Lee, and H. Sohn, « Ultrahigh selective etching of Si_3N_4 films over SiO_2 films for silicon nitride gate spacer etching », *Journal of Vacuum Science & Technology B* 28 (2010).

[Li2016] C. Li, D. Metzler, C. S. Lai, E. A. Hudson, and G. S. Oehrlein, « Fluorocarbon based atomic layer etching of Si_3N_4 and etching selectivity of SiO_2 over Si_3N_4 », *Journal of Vacuum Science & Technology A* 34, 041307 (2016).

[Matsuo1997] P. J. Matsuo, B. E. E. Kastenmeier, J. J. Beulens, and G. S. Oehrlein, « Role of N_2 addition on CF_4/O_2 remote plasma chemical dry etching of polycrystalline silicon », *Journal of Vacuum Science & Technology A* 15, 1801 (1997).

[Medeiros2011] H.S. Medeiros, R.S. Pessoa, J.C. Sagás, M.A. Fraga, L.V. Santos, H.S. Maciel, M. Massi, A.S. da Silva Sobrinh, M.E.H. Maia da Costa, « Effect of nitrogen content in amorphous $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ thin films deposited by low temperature reactive magnetron co-sputtering technique », *Surface & Coatings Technology* 206, (2011).

[Metzler2015] D. Metzler, R. L. Bruce, S. Engelmann, E. A. Joseph, and G. S. Oehrlein, « Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO_2 using cyclic $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8$ plasma », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 32 (2014).

[Moulder1993] J. F. Moulder, W. F. Sticle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, « Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy », Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, (1993).

[Nishino1998] H. Nishino, N. Hayasaka, K. Horioka, J. Shiozawa, S. Nadahara, N. Shooda, Y. Akama, A. Sakai, and H. Okano, « Smoothing of the Si surface using CF_4/O_2 downflow etching », *Journal of Applied Physics* 74, 1349 (1993).

- [Oehrlein1988a] G. S. Oehrlein, S. W. Robey, and J. Lennart Lindström, « Surface processes in CF_4/O_2 reactive etching of silicon », Applied Physics Letters 52, 1170 (1988).
- [Oehrlein1988b] G.S. Oehrlein, A.A. Bright, and S.W. Robey, « Xray photoemission spectroscopy characterization of silicon surfaces after CF_4/H_2 magnetron ion etching: Comparisons to reactive ion etching », Journal of Vacuum Science & Technology A, 6 (1988).
- [Oehrlein1992] Gottlieb S. Oehrlein, Gerrit M. W. Kroesen, and J. Lennart Lindström, « Etching of silicon in lowpressure plasmas containing fluorine and oxygen: A comparison of realtime and postplasma surface studies », Journal of Vacuum Science & Technology A 10, 3092 (1992).
- [Oehrlein2017] G. S Oehrlein and S. Hamaguchi, « Foundations of low-temperature plasma enhanced materials synthesis and etching », Plasma Sources Science Technolgy 27 (2018).
- [Possémé2003] N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, and P. Mangiagalli, « Etching mechanisms of low-k SiOCH and selectivity to SiCH and SiO₂ in fluorocarbon based plasmas », Journal of Vacuum Science & Technology B, 21 (2003).
- [Possémé2005] N.Possémé, « Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS », thèse de l'Université de Grenoble (2005).
- [Potter1992] G. E. Potter, G. H. Morrison, P. K. Charvat, and A. L. Ruoff, « Nearsurface residue formation in CF_4/H_2 reactive ion etching of silicon », Journal of Vacuum Science & Technology B 10, 2398 (1992).
- [Puurunen2005] R. L. Puurunen, « Surface chemistry of atomic layer deposition : A case study for the trimethylaluminum/ water process », Journal of Applied Physics 97, 121301 (2005).
- [Rueuger1997] N. R. Rueger, J. J. Beulens, M. Schaepkens, M. F. Doemling, J. M. Mirza, T. E. F. M. Standaert, and G. S. Oehrlein, « Role of steady state fluorocarbon films in the etching of silicon dioxide using CHF_3 in an inductively coupled plasma reactor », Journal of Vacuum Science & Technology A 15, 1881 (1997).
- [Soitec] Site web du fournisseur de substrats FD-SOI : <https://www.soitec.com/fr/produits/fd-soi> (date d'accès 12/12/2018).
- [Standaert1998] T. E. F. M. Standaert, M. Schaepkens, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook, Journal of Vacuum Science & Technology A 16, 239 (1998).
- [Tachibana1984] Tachibana K, Nishida M, Harima H and Urano Y, « Diagnostics and modelling of a methane plasma used in the chemical vapour deposition of amorphous carbon films » J. Phys. D: Appl. Phys. 17, (1984).
- [ThermoXPS] Base de donnée fournie avec le logiciel « Advantage » par l'équipementier ThermoXPS. Disponible en ligne sur : <https://xpssimplified.com/periodictable.php>.
- [Thomas1983] J. H. Thomas III and JS. Maa, « Xray photoelectron spectroscopy study of the surface chemistry of freonooxygen plasma etched silicon », Applied Physics Letters 43, 859 (1983).

Chapitre IV

Approche gravure cyclique par plasma

IV.1. Evaluation du procédé de gravure basé sur une chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{SiCl}_4$	116
IV.1.1. Performances de gravure du procédé.....	116
IV.1.1.1. Mesures des épaisseurs gravées par ellipsométrie	116
IV.1.1.2. Etat de surface après gravure.....	117
IV.1.2. Performances de gravure après retrait de la couche d'oxyde déposé, application d'un HF en phase aqueuse	121
IV.1.2.1. Consommations mesurées par ellipsométrie après application d'un HF 1%.....	121
IV.1.2.2. Etat de surface après retrait HF en phase aqueuse de la couche d'oxyde déposée.....	122
IV.1.2.3. Limitations du procédé SiCl_4 pour les applications nano-fils	123
IV.1.3. Essais sur plaque avec motifs	125
IV.1.4. Discussion sur le mécanisme de passivation-gravure du procédé SiCl_4	127
IV.2. Alternance de cycles : dépôt passivant, gravure non sélective. Caractérisation du procédé	130
IV.2.1. Principe de la gravure multi-cycles alternant cycle passivant et gravure non sélective	130
IV.2.1.1. Description du principe	130
IV.2.1.2. Paramétrage des temps pour chaque cycle.....	132
IV.2.2. Essais du procédé multi-cycles : modèle de la gravure sur nitrure et de la passivation sur silicium	134
IV.2.2.1. Epaisseurs gravées, mesures ellipsométriques.....	134
IV.2.2.2. Analyse de l'état de surface	137
IV.2.2.3. Conclusion	141
IV.3. Essais sur plaques avec motifs	142
IV.3.1. Validation du procédé.....	142
IV.3.1.1. Premiers résultats : essais du procédé multi-cycles de base	142
IV.3.1.2. Conclusion.....	147
IV.3.2. Ajout d'une étape de pré-oxydation du nitrure	147
IV.3.2.1. Résultats des essais sur motifs	147
IV.3.2.2. Conclusion.....	151
IV.3.3. Utilisation d'une chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ pour l'étape de cycle CF	152
IV.3.3.1. Résultats sur motifs : utilisation d'une chimie plus sélective	152
IV.3.3.2. Conclusion.....	155
IV.4. Essai avec une longue étape de gravure $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ couplée à un dépôt SiCl_4 et une étape d'oxydation intermédiaire.....	156
IV.5. Conclusion	158
Bibliographie du Chapitre IV	161

Le chapitre III précédent a montré les limites de la gravure plasma conventionnelle à base d'hydrofluorocarbones, en particulier en termes de sélectivités p-Si/Si₃N₄ pour des surgravures conséquentes.

Récemment un nouveau procédé plus approprié à notre problématique a été étudiée par M. Garcia Barros et consiste à rajouter du tétrachlorure de silicium (SiCl₄) à la chimie CH₃F/O₂/CH₄ [GarciaBarros2018]. Cette combinaison permet une gravure hautement sélective notamment grâce à la formation d'une couche en surépaisseur qui provoque la passivation du silicium tandis que la gravure du nitrure peut se poursuivre. Cette sélectivité s'explique par la formation d'une couche SiO_x moins réactive avec les matériaux du substrat tandis que les hydrofluorocarbones permettent la gravure sélective du Si₃N₄ [Chen2009]. Ce procédé a été initialement développé pour la gravure des espaceurs des technologies sub-14 nm 2D FDSOI pour des surgravures (Over-Etch) à appliquer relativement faibles et de l'ordre de 4nm. Une question peut alors se poser : cette chimie développée pour les applications sub-14nm, pour lesquelles les surgravures étaient faibles (de 20 à 50%), pourrait-elle convenir pour des surgravures bien plus importantes comme c'est le cas pour les applications sub-10nm ?

Pour répondre à cette question, une première partie de ce chapitre sera consacrée à l'évaluation de ce procédé développé dans la thèse de M. Garcia Barros pour une application de type nano-fils empilés (et donc pour une surgravure conséquente).

Les limites de ce procédé nous amèneront à proposer une nouvelle approche de gravure innovante. Cette nouvelle gravure par cycles permettra d'apporter une meilleure réponse à la gravure de l'espaceur pour les architectures avancées.

Ce chapitre sera donc consacré à l'élaboration d'un procédé de gravure selon une approche multi-cycles basée sur l'obtention d'un dépôt passivant d'oxyde sur silicium.

Dans une dernière partie, il sera montré que certains points d'optimisation ont pu être apportés au procédé de gravure cyclique, notamment avec des essais sur plaques avec motifs.

IV.1. Evaluation du procédé de gravure basé sur une chimie CH₃F/SiCl₄

Le procédé à base de SiCl₄ développé par M. Garcia Barros permet l'obtention d'une sélectivité maximale de 3 entre nitrure et polysilicium. La base de ce procédé consiste en une chimie de surgravure standard en CH₃F qui présente les meilleures sélectivités de gravure Si₃N₄/p-Si à laquelle a été ajoutée le SiCl₄ qui permet le dépôt significatif d'une couche de passivation sur silicium tandis que sur nitrure la gravure peut se poursuivre [GarciaBarros2018]. Cette chimie permet donc de limiter fortement la consommation de silicium (0,7nm) et présente ainsi une forte potentialité pour des surgravures plus conséquentes.

Les précédents essais ont été menés dans un réacteur plasma ICP Kyio CX de Lam Research, une requalification du procédé sera donc nécessaire pour la chambre de gravure Kyio FX utilisée pour cette étude.

Les paramètres du procédé en plasma continu, sont listés dans le tableau IV-1. Ce procédé sera nommé par la suite « procédé SiCl₄ », pour la simplification de l'écriture.

Procédé dépôt-gravure					
Gaz	SiCl ₄	5 sccm	O ₂	200 sccm	He 120 sccm
	CH ₃ F	200 sccm	CH ₄	20 sccm	
Pression			90 mTorr		
Puissance source			400 W		
Bias			250 V		
Température substrat			50°C		

Tableau IV-1. Conditions du procédé de gravure-passivation SiCl₄.

IV.1.1. Performances de gravure du procédé

IV.1.1.1. Mesures des épaisseurs gravées par ellipsométrie

Lors de cette étude, la compatibilité du procédé aux technologies de type nono-fils empilés sera évaluée. Pour ce type d'intégration les surgravures Si₃N₄ sont alors de l'ordre de 40nm au lieu de 4nm comme cela était le cas dans le cadre de la thèse de M. Garcia Barros. Le test de longues étapes de gravure a donc été réalisé afin de déterminer les performances du procédé. Les premiers essais sont présentés sur la figure IV-1 pour des temps allant jusqu'à 300s.

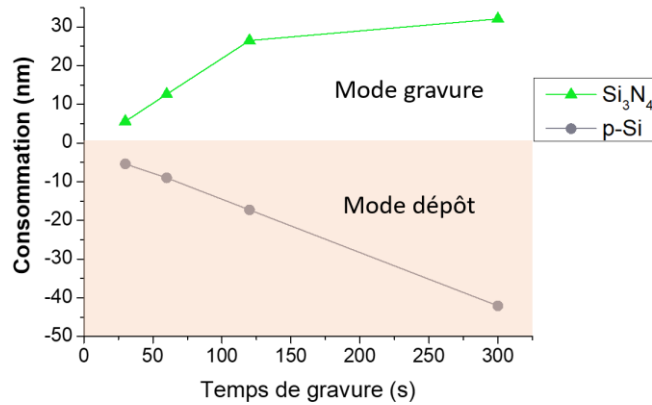


Figure IV-1. Epaisseur gravée de Si₃N₄ et p-Si en fonction de différents temps de gravure.

Les mesures ellipsométriques de la figure IV-1 représentent les épaisseurs gravées sur p-Si et Si₃N₄.

La gravure du nitrure passe de 6nm à 30s à 27nm pour 120s de procédé. Durant ce laps de temps, elle s'effectue de façon linéaire avec une vitesse de 14nm.min⁻¹. A partir de 120s, la gravure atteint un palier et est fortement ralentie jusqu'à atteindre la vitesse de gravure de 2nm.min⁻¹ entre 120s et 300s. Il est cependant à noter que le coefficient d'erreur (MSE : mean square error) de la mesure ellipsométrique s'accroît avec l'augmentation du temps de procédé. Ce modèle étant robuste pour la mesure des plaques témoins de nitrure, une divergence des modèles théoriques et expérimentaux indique une modification du matériau ou bien la présence d'un dépôt en surface.

Pour le polysilicium, un dépôt (d'oxyde d'après le modèle ellipsométrique) est observé quel que soit le temps de procédé de gravure. Ce dépôt passe de 5nm à 30s à 42nm à 300s. L'épaisseur déposée augmente linéairement à une vitesse de 8nm.min⁻¹ avec le temps de procédé.

Un dépôt s'établit donc sur silicium tandis que pour le nitrure l'épaisseur gravée augmente.

Afin de comprendre ces évolutions, des analyses de surface ont été réalisées par XPS.

IV.1.1.2. Etat de surface après gravure

Afin de déterminer l'état physicochimique sur silicium et sur nitrure après gravure, des analyses XPS ont été réalisées et sont présentées sur les figures IV-2, IV-3 et IV-4.

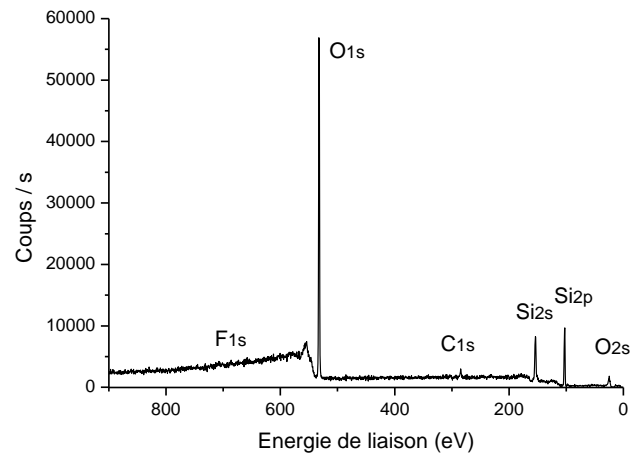


Figure IV-2. Spectre large XPS sur polysilicium après un temps de 60s de procédé SiCl₄.

L'étude du spectre large (figure IV-2) sur polysilicium indique l'apparition de nouveaux pics par rapport à l'échantillon de référence (Cf. Chapitre II). Sont présents les pics tels que le carbone de contamination C1s, le pic O de l'orbitale 2s qui se manifeste avec une forte présence d'oxygène et le pic F1s presque indiscernable. Il est à noter que la différence d'intensité entre le pic O1s par rapport aux autres pics est bien supérieure à ce qui est observé sur l'échantillon référence.

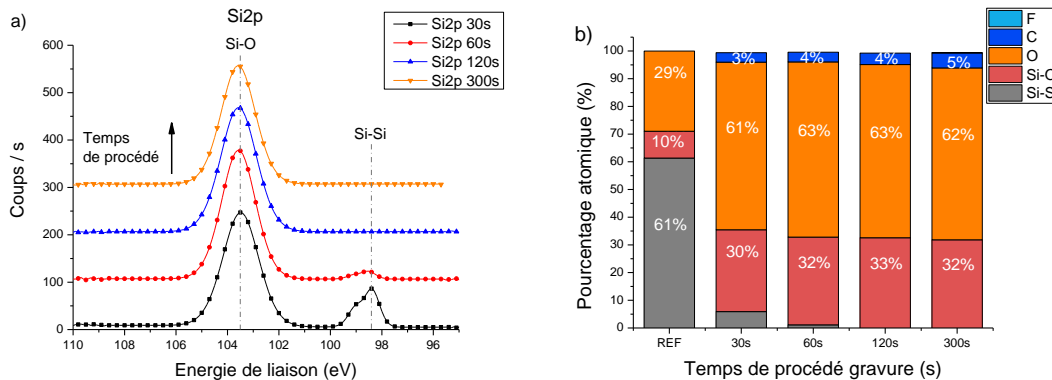


Figure IV-3. Analyses XPS à 23,75° de l'évolution des pics Si2p (a) et de la composition atomique (b) sur silicium, après différents temps de procédé SiCl₄.

Afin de positionner de façon précise les pics correspondants aux liaisons chimiques, le placement des pics par rapport au pic C-C du carbone C1s a été réalisé (Cf. Chapitre II). Il est à noter que les analyses ont été effectuées ex-situ, le dégazage qui se produit à la remise à l'air pourrait conduire à sous-estimer les niveaux de fluor relevés et pourrait expliquer l'absence de chlore.

La figure IV-3 (a) représente les pics de l'élément Si2p qui subit les changements les plus notables après l'application du procédé. Trois pics peuvent être identifiés, le Si-O à 103,5eV [Kaler2016], les pics Si2p $1/2$ à 99,0eV et Si2p $3/2$ à 98,4 eV représentatifs des liaisons Si-Si du

silicium polycristallin appartenant au substrat [ThermoXPS] [Kaler2016]. Il est possible de constater la diminution en intensité des pics de la liaison Si-Si en fonction du temps jusqu'à sa disparition complète à partir de 120s. Cela traduit une quantité de silicium détectée de moins en moins importante en termes de pourcentage atomique (figure IV-3 (b)) tandis que l'oxyde de silicium est présent en proportion importante et devient l'unique constituant du matériau sondé. En effet, l'oxygène, sous la forme de O-Si (O1s), est détecté aux alentours de 60% pour 30% de liaisons Si-O (Si2p) ce qui représente 90% de la composition du matériau. Cette stœchiométrie correspond bien à celle d'un oxyde de type SiO₂. Pour tous les échantillons, une faible quantité de carbone est mesurée (aux alentours de 4%) ce qui correspond à des niveaux de contaminations après remise à l'air et stockage en container plastique. Le principal effet de cette chimie de gravure consiste donc en la formation d'une couche d'oxyde sur silicium. Vérifions maintenant l'état de surface sur nitrure (figures IV-4, IV-5).

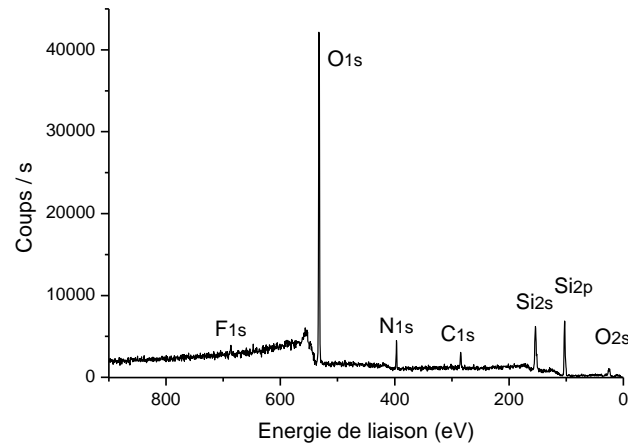


Figure IV-4. Spectre large XPS sur nitrure après un temps de 60s de procédé SiCl₄.

Le spectre large du nitrure (figure IV-4) reste très similaire à celui du polysilicium avec en plus l'apparition du pic d'azote N1s.

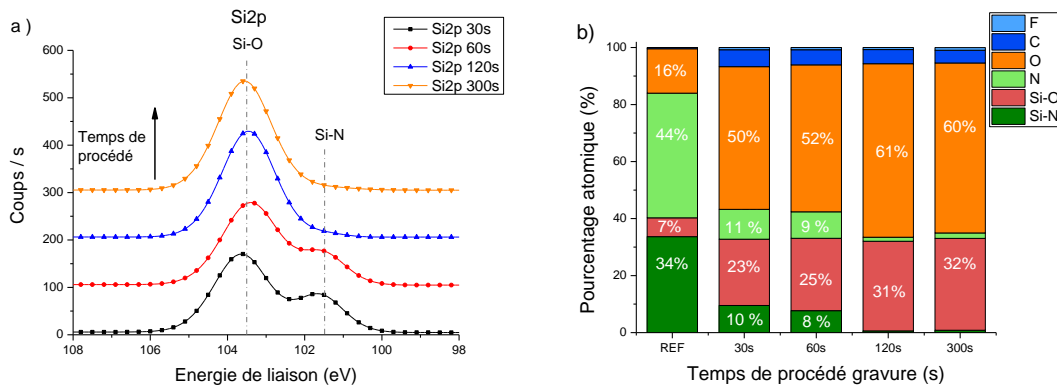


Figure IV-5. Analyses XPS à 23.75° montrant l'évolution des pics Si2p (a) ainsi que l'état physico-chimique de surface de nitrure (b) après différents temps de procédé SiCl₄.

De façon similaire au p-Si, les différents pics ont été réajustés par rapport au C-C du C1s pour les échantillons nitrure. Le pic Si2p du nitrure a été analysé en figure IV-5(a) dans les mêmes conditions que précédemment pour le silicium. Les pics Si-N et Si-O sont identifiés respectivement à 101,7 eV [ThermoXPS] [Moulder1993] et 103,8eV. Il est possible de constater la croissance de l'intensité du pic d'oxyde contrairement à celui de nitrure qui décroît avec le temps de procédé. Un comportement similaire au silicium se produit donc sur nitrure avec la formation d'une couche d'oxyde au-dessus du substrat. Néanmoins, ce phénomène se met en place dans des proportions moins importantes sur Si₃N₄. Le pic Si-N reste relativement intense par rapport au pic Si-O même après 60s de gravure. Le phénomène est traduit sur la figure IV-5(b) par une proportion de liaisons Si-N (du Si2p) et N-Si (N1s) qui reste significative, mesurée aux alentours de 10%, même à 60s. Pour 120s de procédé, le nitrure n'est détecté qu'en de faibles quantités et les proportions de O-Si (O1s) et Si-O (Si2p) sont similaires à celles obtenues sur silicium pour les mêmes conditions, c'est-à-dire lors de l'établissement d'une couche d'oxyde. Cela suggère que le dépôt d'oxyde se produit avec un certain retard sur Si₃N₄ par rapport au silicium. Des temps de procédé plus importants sont donc nécessaires à l'obtention d'un dépôt en épaisseur similaire à celui sur polysilicium. Il est donc possible de poser l'hypothèse suivante : l'affinité du dépôt est plus importante sur silicium que sur nitrure.

Il est à noter l'absence de chlore dans la couche déposée. Lors de ses expérimentations, A. Ortiz a montré qu'en fonction du taux d'hydrogène présent dans un plasma SiCl₄/O₂, il était possible de limiter l'incorporation de chlore dans la couche déposée, et d'obtenir des oxydes de silicium plus denses à basse température. Les mesures par spectroscopie infrarouge ex-situ en transmission ont mis en évidence la présence de chlore pour de faibles taux d'hydrogène [Ortiz1993]. Dans notre cas la présence d'hydrogène apporté par le méthane peut autoriser l'incorporation d'une faible quantité de chlore mais celui-ci a pu dégazer à la remise à l'air de la plaque d'où la non détection de liaisons Cl à l'XPS.

Les analyses XPS et ellipsométriques montrent que le procédé provoque le dépôt important d'une couche d'oxyde de composition similaire sur les deux types de substrat mais qu'un retard se produit sur nitrure ce qui induit la mise en place d'une certaine sélectivité de dépôt. Sur silicium le régime de saturation de gravure semble être atteint de façon quasi-immédiate tandis que sur nitrure un retard lié possiblement aux affinités de dépôt autorise la gravure.

Cependant la formation de ce dépôt épais notamment sur silicium, ne permet pas de mettre en évidence si une consommation de silicium a lieu en fonction du temps de gravure.

Afin de déterminer cette consommation sur silicium mais également sur nitrure de silicium, la couche d'oxyde déposée doit donc être retirée. Une étape de retrait est donc réalisée en phase aqueuse avec de l'acide fluorhydrique (HF) avec une dilution à 1% (Cf. Chapitre II).

IV.1.2. Performances de gravure après retrait de la couche d'oxyde déposé, application d'un HF en phase aqueuse

IV.1.2.1. Consommations mesurées par ellipsométrie après application d'un HF 1%

Afin de retirer la couche d'oxyde déposée pendant la gravure, l'application d'un HF 1% pendant 30s de procédé est effectuée. Les mesures ellipsométriques après HF permettront donc d'obtenir la consommation réelle et totale de silicium.

Les mesures des épaisseurs consommées ont été reportées après gravure et application d'un HF 1% sur la figure IV-6.

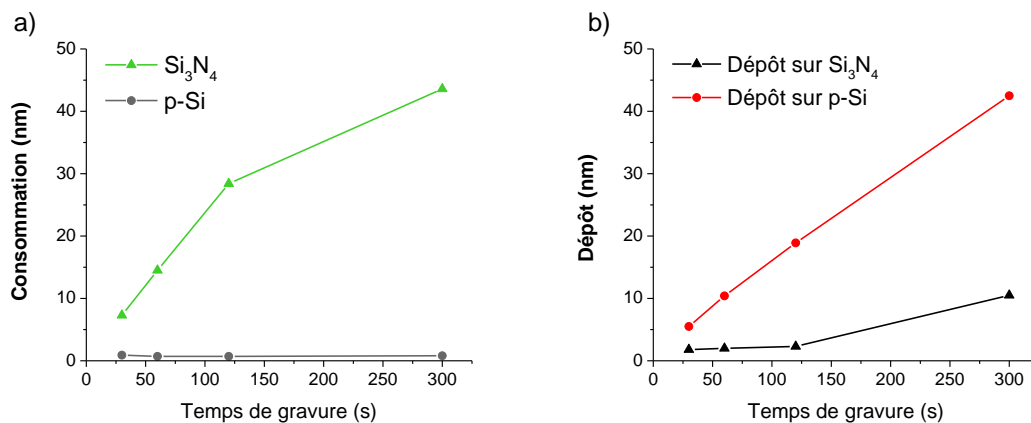


Figure IV-6. Mesures moyennes des épaisseurs gravées (a) et des dépôts SiO_x (b) sur p-Si et Si₃N₄ en fonction du temps de procédé de gravure plasma. Résultats obtenus après application d'un HF 1%.

L'épaisseur consommée de p-Si est obtenue (figure IV-6 (a)) par la mesure directe de la couche de silicium. L'oxyde déposé entraînait une augmentation importante du MSE. Ayant été retiré car facilement gravé par l'utilisation d'un HF 1% en phase aqueuse, il n'influe plus sur l'épaisseur de silicium mesurée. La soustraction directe de l'épaisseur mesurée de silicium avant gravure et après HF 1% est donc la méthode la plus représentative de la consommation de silicium.

Les résultats montrent un arrêt de la gravure sur p-Si malgré l'augmentation du temps de gravure, dont la consommation est proche de 1nm. Les mesures d'épaisseur consommée du p-Si sont comprises entre 0,6nm et 1nm et cette variabilité peu significative.

Par opposition le nitrure est lui gravé en moyenne linéairement pendant les 120 premières secondes. La consommation de Si₃N₄ obtenue après 300s est de 43,6nm ce qui est supérieur aux 40nm visés.

En soustrayant les épaisseurs d'oxyde mesurées pour le silicium et le nitrure avant et après HF, il est possible de montrer qualitativement l'évolution de l'épaisseur de la couche déposée (figure IV-6(b)). Ces mesures ne peuvent être interprétées que de façon indicative

puisque le modèle ellipsométrique n'a pas été adapté aux propriétés optiques du matériau déposé. Les valeurs ne peuvent être comparées uniquement que les unes par rapport aux autres mais sont représentatives de tendances claires.

Les résultats montrent que les dépôts sont en effet plus importants sur p-Si que sur Si₃N₄ et cela dès les trente premières secondes de la gravure ce qui est en accord avec les analyses XPS (figures IV-3-5). En effet le dépôt croît linéairement sur Si jusqu'à atteindre une épaisseur moyenne mesurée à 43nm. Sur nitrure, il tend à rester constant et aux alentours de 2 nm jusqu'à 120s mais croît au-delà de ce temps de gravure jusqu'à atteindre 10,5nm pour 300s. Il est à noter qu'une diminution de la vitesse de gravure se produit entre 120s et 300s, qui était jusque-là linéaire pour des temps inférieurs à 120s. La corrélation entre faible épaisseur déposée (2nm) et vitesse de gravure linéaire est donc claire. Dès l'augmentation de la vitesse de dépôt, celle de gravure chute significativement.

IV.1.2.2. Etat de surface après retrait HF en phase aqueuse de la couche d'oxyde déposée

Des analyses de surface XPS ont été effectuées après HF 1% et sont présentées sur la figure IV-7.

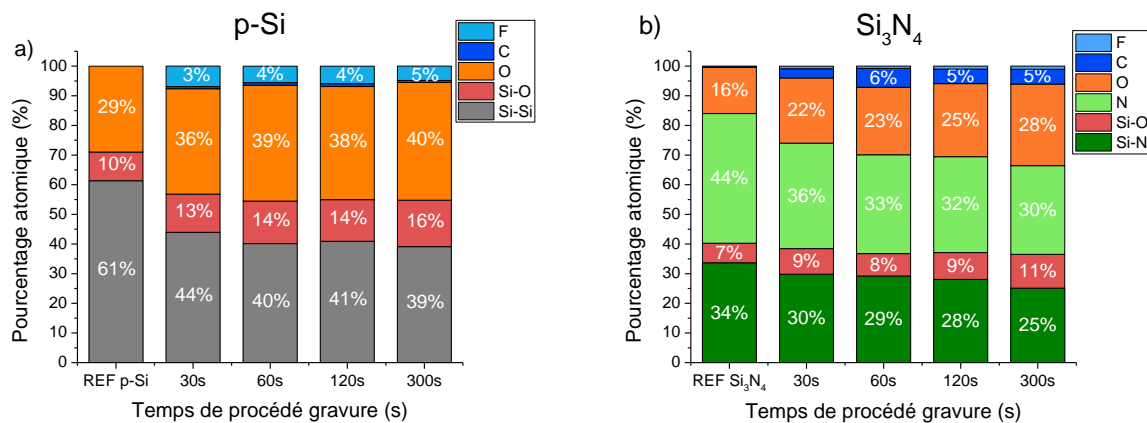


Figure IV-7. Analyses XPS du p-Si (a) et du Si₃N₄ (b) pour différents temps de procédé plasma et ayant vu un HF 1% pendant 30s.

Les résultats montrent après HF 1%, des pourcentages atomiques proches entre échantillons nitrure d'une part, et silicium d'autre part, quels que soient les temps de gravure appliqués. Cela montre que la couche d'oxyde épaisse formant le dépôt et qui empêchait les rayons X des précédentes analyses XPS d'atteindre le substrat, a pu être retirée après traitement en phase aqueuse. En effet, l'épaisseur déposée croît en fonction du temps de procédé SiCl₄ d'après les mesures ellipsométriques et XPS avant HF. Si une couche était encore présente, une proportion d'oxyde serait alors mesurée et augmenterait en fonction du temps de procédé. La couche est donc totalement retirée, quelle que soit l'épaisseur, après HF. Le HF 1% en phase aqueuse grave l'oxyde thermique standard déposé à 950°C à une vitesse de 6nm.min⁻¹. Dans notre cas l'oxyde déposé est

donc très réactif au HF ce qui permet le retrait de la couche d'une épaisseur supérieure à 10nm après, uniquement, 30s d'exposition.

Une tendance à l'oxydation est tout de même à noter par rapport aux échantillons de référence. Cette tendance est d'autant plus marquée sur silicium pour lequel la proportion de liaisons Si-Si diminue significativement (moins 20%), après application du procédé plasma et retrait HF. La quantité d'oxygène mesurée est plus importante, ce qui montre une transformation des liaisons Si-Si en liaisons Si-O. Le substrat se retrouve donc plus oxydé. Des tests avec des temps de HF 1% plus importants ont été réalisés mais n'ont pas permis le retrait de cette couche. Il est à noter que l'épaisseur de la couche d'oxyde et la consommation silicium sont alors restés similaires à ceux pour un temps de HF appliqué de 30s. Si cet oxyde n'a pu être retiré c'est probablement parce qu'il correspond à une implantation d'éléments O dans le réseau cristallin du silicium lors du procédé plasma. Cette couche endommagée serait donc plus difficile à graver en phase aqueuse puisqu'elle n'est pas constituée d'oxyde pur mais serait plutôt composée d'un oxyde de type O-Si-Si. La rugosification de la surface de silicium peut aussi être à l'origine d'une couche d'oxyde détectée. En effet la surface développée étant alors plus importante, le nombre de sites capables d'accueillir les atomes d'oxygène sont alors plus nombreux. Une tendance à l'augmentation de l'oxydation est aussi observée sur nitrure par rapport à l'échantillon de référence, même si celle-ci est moins marquée. Le nitrure est moins sujet à l'oxydation, les atomes d'azote étant des obstacles supplémentaires à l'occupation de certains sites par les atomes d'oxygène.

Les légères augmentations de carbone dans le nitrure et de fluor pour le silicium sont aussi à souligner. Ceux-ci sont probablement le résultat de phénomènes d'implantations pendant la gravure provoquant la formation d'une couche d'endommagement en extrême surface. De plus après l'application d'un HF en phase aqueuse, de nombreux sites à la surface du substrat ont été fluorés ce qui explique la présence d'une quantité de fluor plus importante [Niwano1994][Cerofolini1995].

IV.1.2.3. Limitations du procédé SiCl_4 pour les applications nano-fils

Au cours de la gravure un dépôt important se produit sur silicium mais aussi sur nitrure pour des temps de procédé augmentés.

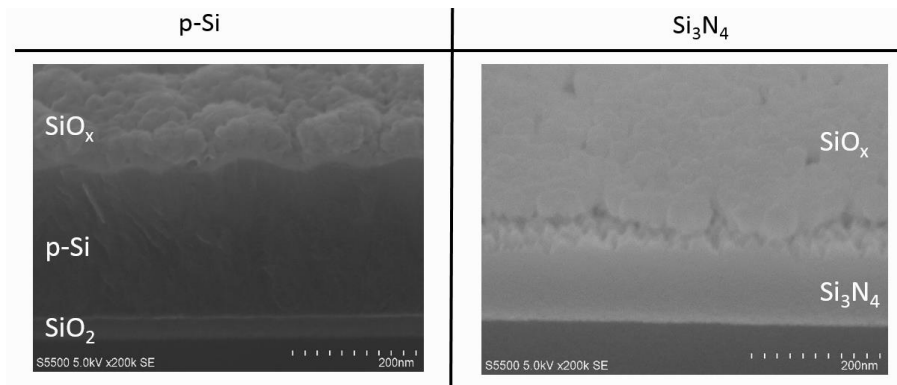


Figure IV-8. Photos MEB en vue tiltée à 30° des échantillons de silicium et de nitrure après 300s de procédé de gravure SiCl_4 .

Les images MEB (figure IV-8) apportent une information supplémentaire par rapport aux mesures précédentes : le dépôt ne recouvre pas de façon totalement uniforme le nitrure. La croissance de l'oxyde s'effectue sous la forme d'îlots séparés par des espaces vides. L'adsorption des espèces créées dans le plasma s'effectue donc de façon localisée sur certaines zones précises. Après retrait du dépôt au HF 1%, la morphologie de la surface semble confirmer cette hypothèse (images MEB figure IV.9).

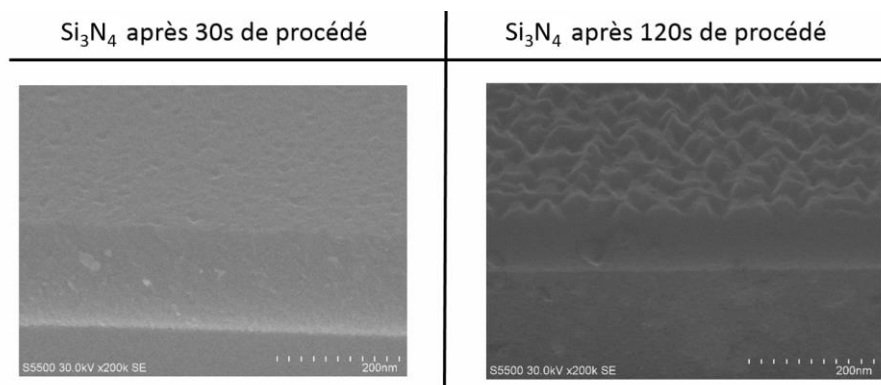


Figure IV-9. Images MEB du nitrure de silicium après 30s de procédé et 120s de procédé après HF 1% 30s.

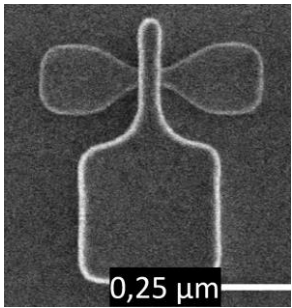
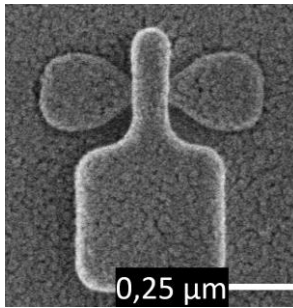
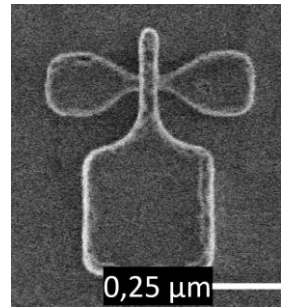
La comparaison de l'état de surface du nitrure après 30s et 120s de procédé montre une rugosification croissante du substrat Si_3N_4 avec l'augmentation du temps de procédé. Ce phénomène est donc amplifié avec le temps d'exposition au procédé plasma contenant du dioxygène. Pour 120s la rugosité de surface est beaucoup plus importante. L'hypothèse est donc que des zones de masquage très localisées font leur apparition par oxydation pour des temps d'exposition élevés. Ces zones favorisent le dépôt de la couche d'oxyde, en supposant que l'affinité de dépôt est supérieure sur les surfaces oxydées. Cette combinaison est responsable de l'agglomération sous forme d'îlots du dépôt sur des zones oxydées spécifiques.

Les zones non impactées par l'oxydation se gravent normalement ce qui entraîne un transfert de rugosité dans le substrat par le phénomène de micro-masquage (ou « micromasking »).

IV.1.3. Essais sur plaque avec motifs

Les essais sur plaques témoins nitrure ont montré qu'il était possible d'atteindre des épaisseurs gravées de l'ordre de 40 nm tout en obtenant une sélectivité de 53 entre Si_3N_4 et p-Si. Cela correspond aux contraintes de gravure des applications pour les architectures de transistors 3D, un essai sur plaque avec motifs a donc été réalisé. La distribution des gaz dans la chambre sera ici paramétrée de telle sorte que le flux gazeux soit accentué en bord de plaque plutôt qu'en centre plaque. Cette distribution présente l'avantage d'avoir des meilleures performances en termes de vitesse de gravure et d'uniformité sur nitrure (partie IV.3). L'essai a été calibré pour une gravure Si_3N_4 de 53nm soit un temps de gravure de 228s.

Afin de valider les performances en termes de consommation latérale du nitrure, des images CD-SEM (critical dimension- scanning electron microscopy) ont été réalisées sur le motif d'intérêt et permettent la mesure de la largeur de la grille du transistor recouverte par le nitrure des espaceurs. Les données ellipsométriques des boites de mesures ont aussi été collectées après HF 1% et permettent d'évaluer la consommation du silicium ainsi que l'épaisseur de dépôt. Les mesures ont été rassemblées dans les tableaux IV-2.

Mesures CD-SEM		
Avant gravure	Après gravure	Après HF 1% 30s
		
Mesure CD : 64,2nm	Non mesurable CD SEM	Mesure CD : 58,1nm

	Mesures ellipsométriques (nm)	
	Consommation c-Si	Dépôt mesuré oxyde
Après HF 1% 30s	1,8	41,5

Tableaux IV-2. Mesures CD-SEM et ellipsométriques effectuées à mi-rayon sur une plaque avec motifs, après une gravure de 228s avec le procédé SiCl_4 et application d'un HF1% 30s.

Après gravure, la mesure CD-SEM indique une augmentation importante de la largeur au niveau de la grille. Le niveau de contraste étant difficile à définir, l'appareil ne peut déterminer le contour exact du motif après dépôt et la mesure cohérente de la dimension d'intérêt n'est pas réalisable. L'image seule indique néanmoins qu'un dépôt important sur les flancs de la grille et

autour de l'ensemble du dispositif a eu lieu. De plus ce dépôt s'effectue avec une rugosité importante d'après l'image MEB en vue de dessus, confirmant les observations de la figure IV-8.

Suite au HF, et donc après retrait du dépôt, apparaissent des défauts de gravure se trouvant en majorité au niveau des contours du motif mais aussi sur la surface plane de la zone active. Ces défauts sont très probablement dus aux phénomènes de micro-masquage localisé vus précédemment. La perte de largeur au niveau de la grille (nommée aussi perte de CD) est mesurée à 6,1nm. Elle représente directement la consommation du nitrure constituant de l'espaceur.

Les mesures ellipsométriques ont été réalisées dans les boîtes de mesures et indiquent une consommation de l'ordre de 2nm du silicium monocristallin ce qui est en accord avec les spécifications et proche des mesures sur plaques témoin. L'épaisseur déposée est importante, de l'ordre de 40nm d'oxyde. Cette épaisseur est obtenue après le passage au HF 1% et déterminée selon la même méthodologie que les mesures réalisées sur la figure IV-6.

Des images TEM et EDX ont été réalisées (figure IV-10) après gravure puis après HF.

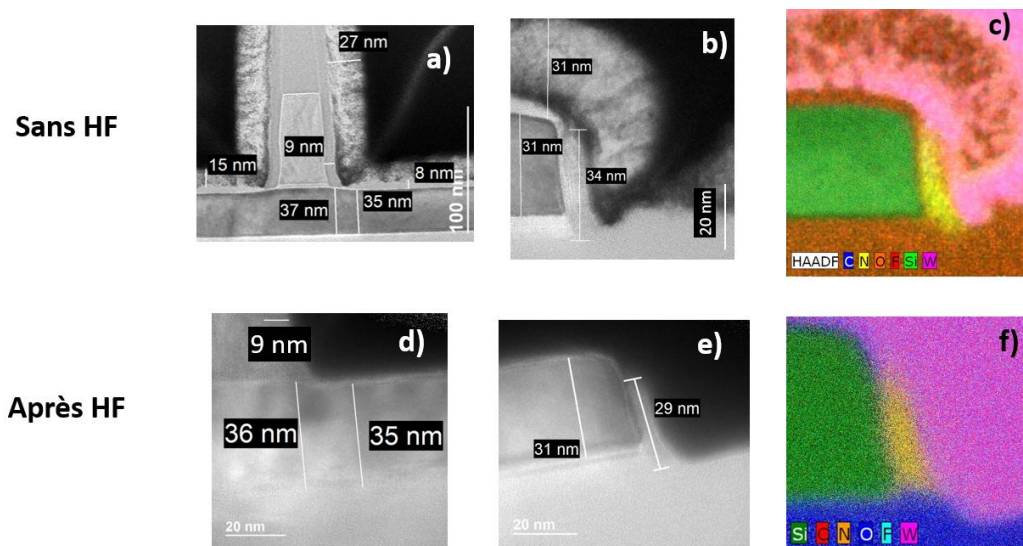


Figure IV-10. Images TEM de la grille, des flancs de zone active et images EDX après une gravure $\text{SiCl}_4/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{F}/\text{CH}_4/\text{He}$ de 228s (a), (b), (c) et après HF 1% pendant 30s (d), (e), (f).

Les images TEM sont en accord avec les mesures précédentes et montrent la présence, après gravure, d'un dépôt important sur l'ensemble du dispositif. La dimension restante d'un flanc de l'espaceur (CD espaceur) est de l'ordre de 9nm soit une perte de 3,5nm. Reporté sur les deux flancs de la grille cela est proche d'une perte de CD globale de 7nm proche de la mesure CD-SEM de 6,1nm. L'image EDX (c) confirme la composition en oxyde de silicium de la couche déposée. Après le retrait du dépôt d'oxyde au HF 1%, image (f), il reste une quantité significative de nitrure sur les flancs de zone active (29nm). Le dépôt important, mesuré à 31nm, entraîne donc la passivation du nitrure sur les flancs.

Bien que les consommations de silicium soient comprises entre 1 et 2nm, le dépôt est en quantité trop importante sur le motif ce qui empêche la gravure du Si_3N_4 sur les flancs de silicium. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été observé sur les plaques témoins avec un dépôt qui croît fortement pour des temps supérieurs à 120s de procédé, d'où la difficulté de retrait du nitrure sur les flancs. Une seule longue étape de gravure ne permet donc pas d'atteindre les performances attendues pour l'intégration.

IV.1.4. Discussion sur le mécanisme de passivation-gravure du procédé SiCl_4

Le procédé à base de SiCl_4 a montré des sélectivités de gravure sur plaques sans motifs adaptées à des applications pour les architectures 3D. Ces performances de gravure obtenues sont basées sur un mécanisme de dépôt passivant d'oxyde jouant le rôle d'arrêt de la gravure.

Pour le procédé standard (Cf. Partie III) l'ajout d'une forte teneur en dioxygène à la chimie hydrofluorocarbonée entraîne la passivation du silicium de façon similaire par la formation d'une couche d'oxyde. Celle-ci est néanmoins formée directement à partir de l'oxydation du substrat [GarciaBarros2018] [Blanc2014] et non à partir de la combinaison des espèces introduites dans la chambre. Cette différence essentielle, illustrée sur la figure IV-11, agit directement sur la consommation finale du silicium.

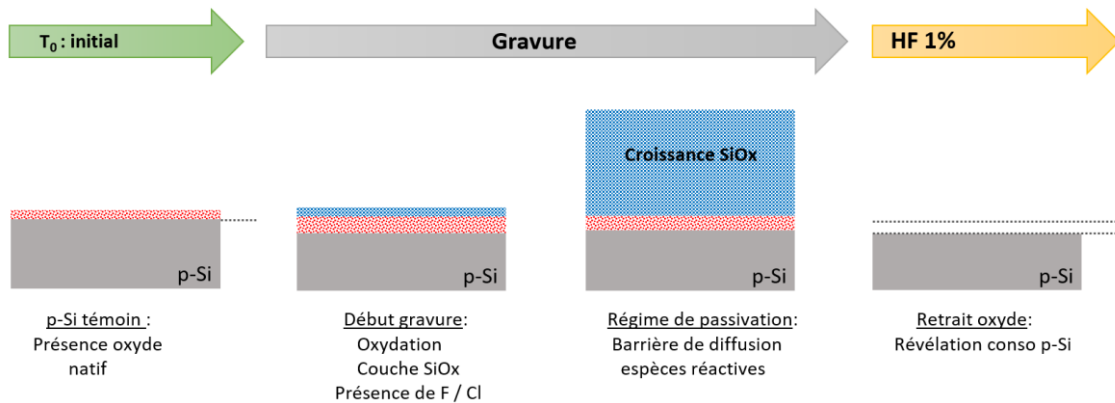


Figure IV-11. Mécanisme de gravure du procédé SiCl_4 sur polysilicium.

Avec le procédé à base de SiCl_4 , les mesures XPS indiquent la formation d'une couche d'oxyde pauvre en espèces réactives de gravure du silicium. Après le retrait de cet oxyde par un HF 1% les consommations de silicium restent limitées et de l'ordre de 1nm. Cela implique donc que la vitesse de formation de l'oxyde est bien supérieure à celle de la gravure du silicium ce qui entraîne sa passivation dès le début du procédé.

Par opposition, M. Garcia Barros a montré qu'avec le procédé CH_3F standard, une couche d'oxyde se formait avec la surface du silicium (et non au-dessus). Cette couche joue aussi le rôle de barrière de diffusion et limite la gravure du silicium par les espèces fluorées (Cf. Chapitre III). Celles-ci sont « piégées » dans la couche d'oxyde qui devient alors une couche de type SiOF . Cette chimie est relativement sélective à la gravure de l'oxyde ce qui entraîne malgré tout une

consommation faible mais réelle de la barrière de diffusion formée (Cf. chapitre III). Le silicium sous-jacent est alors réoxydé, ce qui entraîne de nouveau la consommation du silicium. L'enchaînement de l'oxydation, passivation, gravure, oxydation consomme de façon importante le silicium avec l'augmentation du temps de procédé. Pour cette raison, le procédé SiCl_4 est plus intéressant d'utilisation pour des procédés avec des surgravures conséquentes.

Aussi avec le procédé SiCl_4 , les consommations de silicium restent faibles malgré la présence de chlore dans la chimie alors qu'une tendance inverse aurait pu être observée, le chlore étant une espèce de gravure courante du silicium.

Dans le cas présent, le chlore est rendu inerte dans le plasma par les réactions décrites aux équations IV.1 et IV.2 [Pauleau2014][Marcadal1997].



L'hydrogène apporté par le méthane et les radicaux du CH_3F réagissent avec les radicaux de type SiCl et forment de l'acide chlorhydrique ainsi que des atomes libres de silicium. Ce silicium est alors libre de s'oxyder avec l'apport d'oxygène dans la chimie de gravure. Par ce biais, s'établit la formation de la couche SiO_x sans contamination chlorée (Cf. Partie IV.1.1.2). L'apport de chlore n'est donc pas un facteur supplémentaire de gravure du silicium.

D'autre part, les analyses précédentes ont pu montrer que le dépôt était plus favorable sur silicium par rapport au nitrure. Cela peut s'expliquer par des affinités de dépôt plus importantes pour des surfaces oxydées ce qui serait cohérent puisque le silicium s'oxyde plus facilement. Des essais sur plaques témoins oxyde (figure IV-12) montrent que l'épaisseur de dépôt mesurée est supérieure à celle sur nitrure et voisine de celle obtenue sur silicium oxydé nativement.

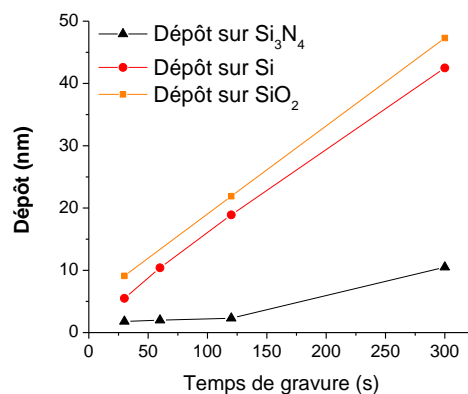


Figure IV-12. Epaisseurs déposées mesurées par ellipsométrie en fonction du temps de procédé SiCl_4 .

La même variation de l'épaisseur déposée sur silicium et oxyde indique que les vitesses de dépôt sont similaires sur les deux types de substrat. La composante affine est supérieure pour l'oxyde ce qui indique un dépôt plus rapide à $t=0$ s. Cela traduit un retard sur silicium qui doit

posséder un état de surface similaire à l'oxyde avant que le dépôt ne puisse se mettre en place. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle le silicium doit être oxydé avant dépôt. Les analyses XPS confirment un niveau d'oxydation plus élevé après procédé, représentatif du changement de surface.

Cette propriété peut aussi expliquer la différence d'épaisseur déposée sur nitrure et sur silicium. Tant que l'oxydation n'atteint pas un certain seuil, le dépôt sur nitrure reste limité (mesuré à 2nm) et la gravure est privilégiée. Le substrat est accessible aux espèces de gravure ce qui autorise la formation d'espèces volatiles avec les atomes de surface.

Avec l'augmentation du temps de gravure, l'oxydation du nitrure devient de plus en plus significative. L'affinité de dépôt de l'oxyde augmente et mène au phénomène de passivation. Les vitesses de gravure se mettent donc à chuter. Ce mécanisme illustré sur la figure IV-13, montre les deux régimes prédominants lors d'une gravure nitrure avec le procédé SiCl_4 .

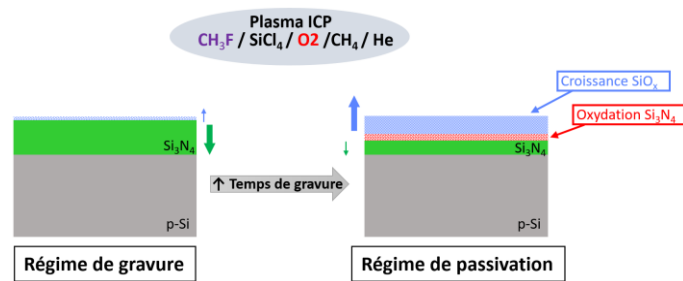


Figure IV-13. Illustration des deux régimes : gravure puis passivation sur Si_3N_4 en fonction du temps de procédé SiCl_4 .

De plus cette oxydation qui se met en place à partir de temps relativement longs de gravure, n'est pas uniforme sur l'ensemble de la plaque. Cette irrégularité entraîne la formation de zones moins favorables à la gravure par les espèces hydrofluorées. Ces zones sont d'autant plus favorables au dépôt ce qui entraîne une augmentation de la rugosité par micro-masquage. Ce phénomène de rugosité n'est pas souhaitable pour l'intégration puisqu'elle entraîne la non-uniformité de la gravure localement.

Aussi le test sur plaque avec motifs indique que le nitrure des flancs de zone active se trouve finalement passivé par la quantité trop importante d'oxyde déposé sur les surfaces libres. Le procédé tel qu'il a été défini n'est donc pas applicable directement à ce type de motifs à graver.

Les sélectivités importantes sont obtenues grâce au mécanisme de dépôt passivation sur silicium tandis que ce phénomène est limité sur nitrure. Néanmoins, les essais sur motifs ont montré moins de réussite car la passivation du nitrure, liée en première approche à son oxydation, survient pour les temps longs de procédé de gravure.

Une possibilité serait donc de limiter ces effets d'oxydation en alternant une étape relativement courte de dépôt avec une étape de gravure non sélective à l'oxyde de nitrure dans une approche multi-cycles.

IV.2. Alternance de cycles : dépôt passivant, gravure non sélective. **Caractérisation du procédé**

Afin de s'affranchir des problèmes de dépôt passivant sur nitrure il serait intéressant de combiner le procédé SiCl_4 avec un procédé de gravure moins sélectif. Cela revient à éliminer l'oxydation du Si_3N_4 sur les zones localisées concernées.

Il sera expliqué dans un premier temps le principe de cette méthode de gravure.

IV.2.1. Principe de la gravure multi-cycles alternant cycle passivant et gravure non sélective

IV.2.1.1. Description du principe

Cette méthode de gravure qui a donné lieu au dépôt d'un brevet [Possémé2018] se compose d'une succession d'étapes possédant chacune une fonctionnalité bien définie. La figure IV-14 détaille l'enchaînement de ces étapes.

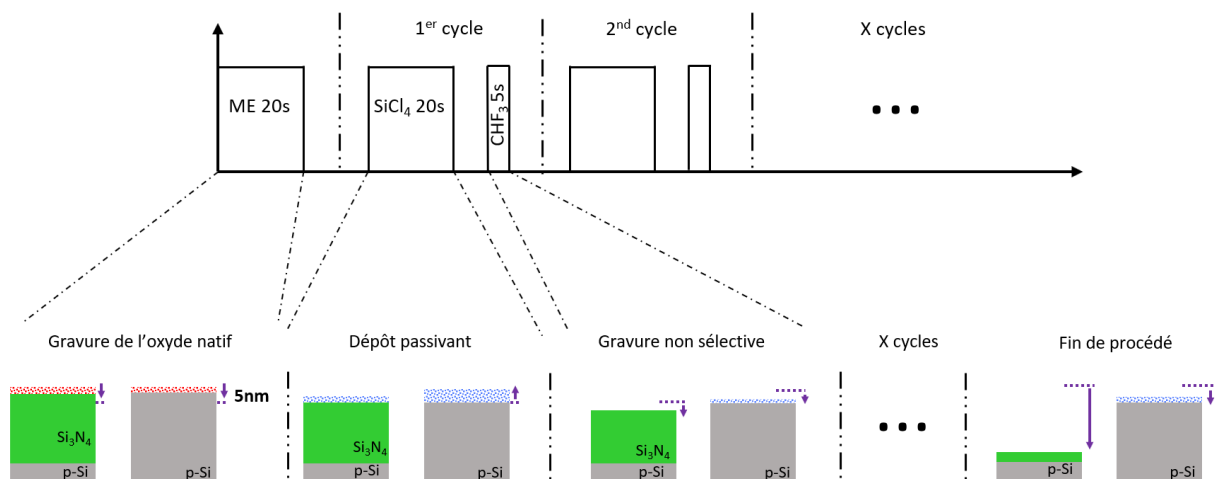


Figure IV-14. Illustration de l'enchaînement des différentes étapes du procédé multi-cycles sur plaques témoins.

1) La gravure principale (ME) :

L'objectif du ME est de graver de façon rapide et non sélective les premiers nanomètres du nitrure qui recouvrent l'ensemble du dispositif de façon conforme. Cela permet d'améliorer les temps de gravure pour une approche industrielle. Sur plaques avec motifs, seule la couche de Si_3N_4 est soumise à cette première étape de gravure non sélective. L'utilisation de ce type d'étape pour les applications 2D est couramment employée lors de la gravure des espaceurs (Cf. Chapitre I). Elle

précède une étape de gravure plus sélective de quelques nanomètres possédant une meilleure sélectivité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{c-Si}$. La même démarche sera appliquée aux architectures 3D.

Procédé gravure principale					
Gaz	CHF_3	30 sccm	Substrat	Consommation après 20s de gravure (nm)	Vitesse de gravure ($\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$)
	He	220 sccm			
Pression	5 mTorr		Si_3N_4	5,4	16,2
Puissance source	300 W		SiO_2	5,8	17,4
Bias	65 V		p-Si	5,1	15,3
Température substrat	60°C				

Tableaux IV-3. Paramètres de l'étape ME et épaisseurs consommées des différents substrats par le procédé.

Cette première étape de gravure principale sera suivie de deux étapes distinctes rassemblées en cycles.

L'idée consiste, premièrement, à tenir compte de l'avantage d'un dépôt plus favorable sur substrat silicium par rapport au nitrure. Dans un second temps, le couplage avec une étape de gravure non sélective permettra d'éliminer la couche déposée sur Si_3N_4 . La condition nécessaire au bon fonctionnement du procédé étant que le p-Si devra toujours être passivé à la fin d'un cycle.

Chaque cycle sera donc composé de deux étapes :

2) Une première étape nommée cycle SiCl_4 est décrite sur la figure IV-15. Elle aura pour objectif principal, la passivation du silicium. Comme il a été vu précédemment, la chimie $\text{SiCl}_4/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{F}/\text{CH}_4/\text{He}$ est donc toute indiquée pour cette fonction. Il faut malgré tout tenir compte des limites d'utilisation qui seront définies dans la partie suivante à partir des essais sur plaques témoins.

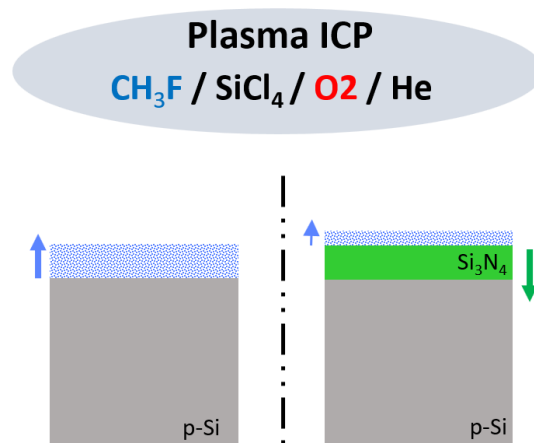


Figure IV-15. Première étape de l'approche multi-cycles : exposition au plasma SiCl_4 permettant le dépôt d'oxyde.

3) La seconde étape est quant à elle nommée cycle CF dont le principe est schématisé sur la figure IV-16. Une chimie non sélective sera employée afin de permettre la gravure à la fois de la couche SiO_x formée sur nitrure ainsi que des matériaux de type SiO_xN_y dont la composition est caractéristique d'un nitrure oxydé. La chimie utilisée pendant l'étape de gravure principale est donc tout à fait adaptée puisqu'elle a pour fonction la gravure de tous les composés silicium avec peu de sélectivité et à des vitesses de gravure relativement importantes.

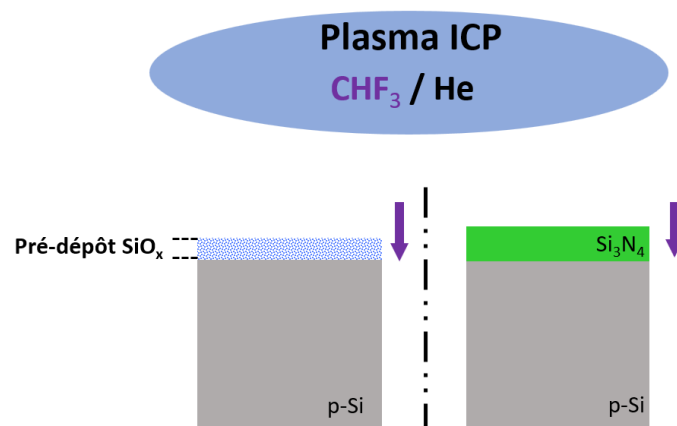


Figure IV-16. Deuxième étape de l'approche multi-cycles : gravure non sélective du nitrure et de l'oxyde.

IV.2.1.2. Paramétrage des temps pour chaque cycle.

- Pour la gravure principale : sur les plaques essai sans motifs, l'épaisseur d'oxyde natif sur nitrure est de l'ordre de 3nm. Une étape de 20s de gravure a donc été paramétrée afin d'avoir une consommation proche de 5 à 6nm sur les deux types de substrats. Les paramètres de l'étape ainsi que les vitesses de gravures des trois matériaux concernés sont listés dans le tableau IV-3.

- Pour l'étape de cycle SiCl_4 : les résultats de la partie IV.1 ont montré que les effets de rugosité sur nitrure étaient limités pour des temps inférieurs à 30s, avec en plus, une faible épaisseur déposée. D'autre part un essai a montré que le passage à un temps de 10s a eu pour conséquence l'augmentation de la consommation de silicium par cycle (le temps des deux étapes du cycle étant interdépendantes, une explication est apportée ci-dessous). La croissance de la couche d'oxyde n'est alors pas suffisante pour entraîner la passivation efficace du p-Si avant l'étape de gravure non sélective. Un compromis a donc été réalisé avec le paramétrage d'un temps à 20s.

- Pour l'étape de cycle CF : le temps est ici à paramétrer en fonction de l'étape précédente de passivation SiCl_4 . En effet, de l'épaisseur de la couche déposée va dépendre l'efficacité de la passivation sur silicium. Or cette couche sera gravée selon une certaine vitesse pendant l'étape de gravure non sélective. Ainsi un compromis doit être trouvé entre couche de passivation déposée et temps de gravure non sélective de cette couche afin que la surface de silicium reste toujours passivée. Les temps de ces deux étapes sont donc interdépendants. Pour 20s de cycle SiCl_4 défini précédemment, un temps optimal pour l'étape cycle CF doit être déterminé afin d'avoir une

consommation de silicium la plus faible possible. Des essais ont été réalisés avec des temps de 5s, 7s et 10s de cycleCF et sont présentés sur la figure IV-17.

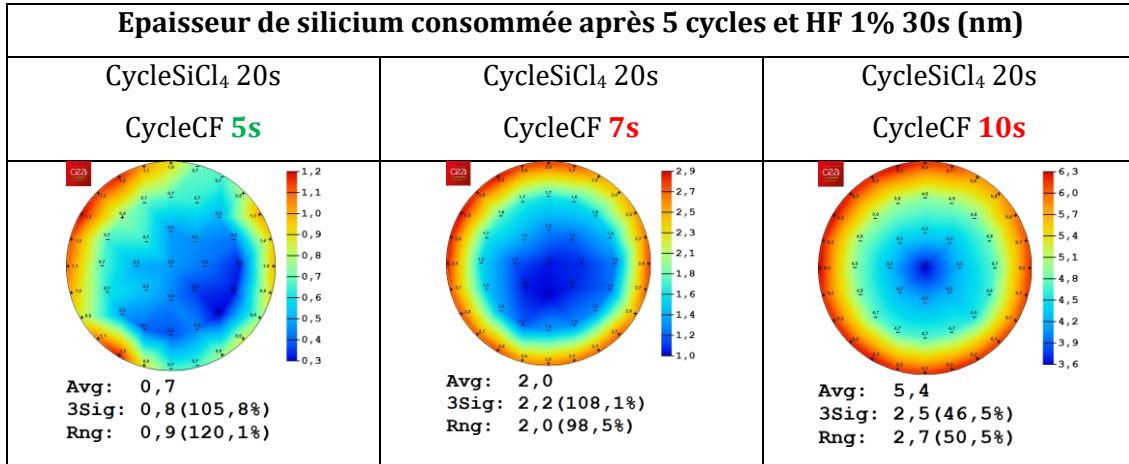


Figure IV-17. Epaisseur de p-Si consommée après 5 cycles de gravure pour un temps variable du cycleCF.

L'évolution du dépôt issu d'une étape SiCl₄ de 20s, et mesuré suite à une étape de gravure non-sélective, a été tracée en parallèle à la consommation de silicium sur la figure IV-18 après gravure. Cela permet de mettre en évidence la corrélation directe entre épaisseur restante sur Si et consommation de silicium.

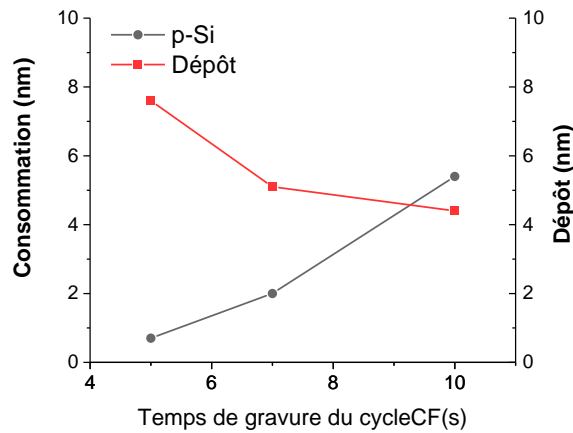


Figure IV-18. Dépôt mesuré et consommation sur silicium après 5 cycles de gravure et HF 1% pendant 30s.

La consommation de silicium est donc limitée à un nanomètre pour une étape de cycleCF de 5s tandis qu'elle augmente significativement avec l'augmentation du temps de l'étape. Le dépôt mesuré est quant à lui décroissant ce qui renforce l'hypothèse qu'une épaisseur moins importante atténue la passivation.

Le temps de l'étape cycleCF est donc paramétré à 5s pour une étape de passivation SiCl₄ longue de 20s, ce qui est le meilleur compromis afin de limiter la consommation de silicium.

Les paramètres de temps ayant été définis, le procédé cyclé peut à présent être caractérisé sur plaques entières.

IV.2.2. Essais du procédé multi-cycles : modèle de la gravure sur nitrure et de la passivation sur silicium

IV.2.2.1. Epaisseurs gravées, mesures ellipsométriques

Des premiers essais sont réalisés sur p-Si et Si_3N_4 pour lesquels l'épaisseur gravée ainsi que le dépôt ont été tracés figure IV-18 après la première étape cycle SiCl_4 (de 20s) et en fonction du nombre de cycles. Ces données sont obtenues après application d'un HF 1% pendant 30s. Cela permet de s'affranchir de l'imprécision de mesure liée au dépôt de la couche et permet donc l'obtention de la consommation précise des matériaux après chaque sous-étape du cycle. La contribution de la gravure principale a été retirée aux consommations totales de nitrure et de silicium, cela afin d'obtenir uniquement les épaisseurs gravées dues aux cycles.

Examinons dans un premier temps les mesures effectuées sur nitrure et présentés sur la figure IV-19 ci-dessous :

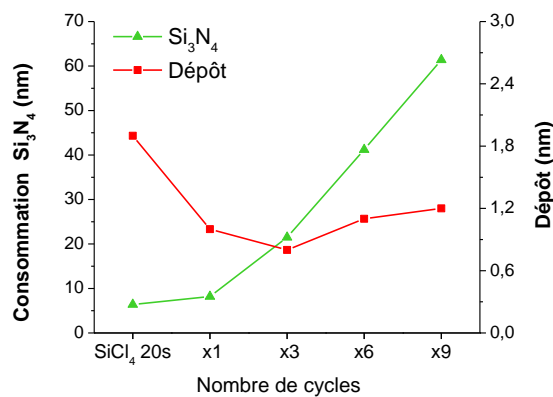


Figure IV-19. Epaisseurs gravées de nitrure et dépôt mesuré par ellipsométrie en fonction du nombre de cycles.

Après la première étape, cycle SiCl_4 seule de 20s, le dépôt est le plus significatif avec 1,9nm. Pour une application multi-cycles, le dépôt reste aux alentours de 1nm et croît relativement peu avec l'augmentation du nombre de cycles. Après six cycles, soit un cumul de 120s de cycle SiCl_4 et 30s de cycle CF, l'épaisseur gravée est de 41,2nm pour un dépôt mesuré de 1,1nm. En comparaison l'application directe du procédé SiCl_4 en continu sur 300s grave 43,6nm pour une couche d'oxyde déposée mesurée à 10,5nm (Cf. IV.1.2.1). A épaisseur de nitrure gravée presque équivalente, le procédé cyclé est donc plus efficace pour un temps global effectif de gravure (150s) deux fois inférieur.

Cela se traduit en grande partie dans la linéarité de l'épaisseur gravée du nitrure en fonction du nombre de cycles, la consommation du matériau étant constante à 7,3nm/cycle, ce qui constitue une amélioration par rapport au procédé SiCl_4 seul dont la vitesse de gravure tend à diminuer fortement, sans être saturée, au-delà de 120s de procédé (Cf. IV.1.2.1). Cela indique que l'alternance d'étapes permet de retarder voire de supprimer la tendance à la saturation de gravure

sur Si_3N_4 . La principale cause de ce phénomène réside dans le contrôle de l'épaisseur déposée, qui reste à 1nm en procédé cyclé mais qui augmente significativement en continu à 120s. L'ajout d'une étape de gravure en CHF_3 permet effectivement de limiter la croissance d'oxyde sur nitrure et il est alors possible d'obtenir des vitesses de gravure supérieures.

Cela représente donc un avantage conséquent puisque diminuer les effets de saturation de gravure sur nitrure signifie que ce procédé peut être utilisé pour la gravure des épaisseurs de nitrure plus importantes. L'application sur des motifs à fort rapports d'aspects tels que des hauteurs de zone actives supérieures à 36nm sont alors envisageables.

Les essais sur silicium montrent aussi le comportement attendu et les résultats sont présentés sur la figure IV-20.

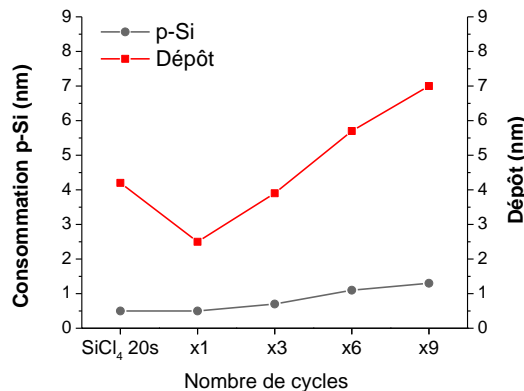


Figure IV-20. Epaisseurs gravées et dépôts sur p-Si, mesurés par ellipsométrie, en fonction du nombre de cycles.

La consommation moyenne de polysilicium augmente relativement peu avec le nombre de cycles et reste aux alentours de 1nm. L'effet de la saturation de gravure par couche passivante est donc conservé pour ces paramètres de temps des étapes du cycle. En d'autres termes, le temps de cycle SiCl_4 est suffisamment long afin de permettre l'élaboration d'une épaisseur suffisante de SiO_x qui, elle-même, n'est pas totalement gravée pendant l'étape de cycle CF qui suit. L'augmentation de l'épaisseur d'oxyde sur p-Si montre qu'après chaque cycle CF il reste une certaine quantité de la couche déposée qui s'accumule avec le nombre de cycles.

Cette augmentation d'épaisseur déposée en fonction du nombre de cycles ne s'effectue que sur silicium, or en supposant que le dépôt soit de même nature sur p-Si et sur Si_3N_4 alors la gravure de cette couche lors de l'étape de cycle CF s'effectue avec une même vitesse. L'absence d'accumulation d'oxyde sur Si_3N_4 , puisque l'épaisseur mesurée reste constante quel que soit le nombre de cycles, permet d'affirmer que la totalité de la couche d'oxyde déposée sur nitrure est gravée après l'étape de cycle CF .

En prenant en compte l'ensemble de ces hypothèses et résultats il est donc possible de conclure qu'une quantité plus importante d'oxyde est déposée sur le silicium qui, lui, montre une

accumulation d'oxyde par cycles. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle l'affinité de dépôt est plus importante sur le p-Si.

Il est aussi possible de constater qu'avec l'incorporation d'un procédé de gravure non sélective, il y a amélioration significative de l'uniformité de la gravure sur Si_3N_4 (figure IV-21). En comparant à épaisseur gravée presque équivalente le procédé de 6 cycles à celui en continu pendant 300s, le paramètre d'homogénéité de gravure 3σ , est amélioré de 88%.

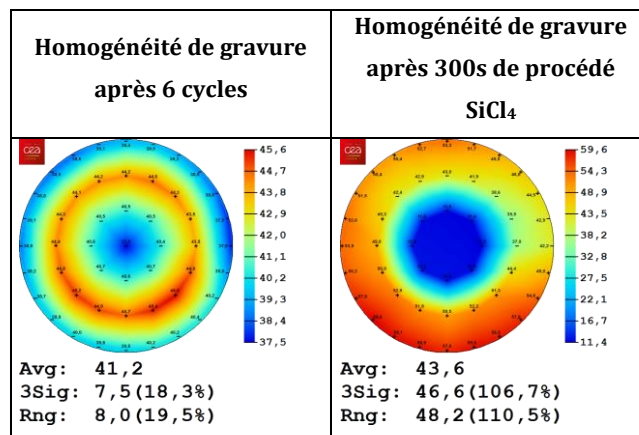


Figure IV-21. Comparaison de l'uniformité de gravure après 6 cycles et après 300s de procédé SiCl_4 seul.

L'uniformité ainsi que la vitesse de gravure ne sont pas les seuls aspects qui ont été améliorés avec le passage en procédé multi-cycles. La comparaison des images MEB après 300s de procédé SiCl_4 seul et du procédé après 6 cycles, montre une nette amélioration de la rugosité pour des épaisseurs gravées équivalentes.

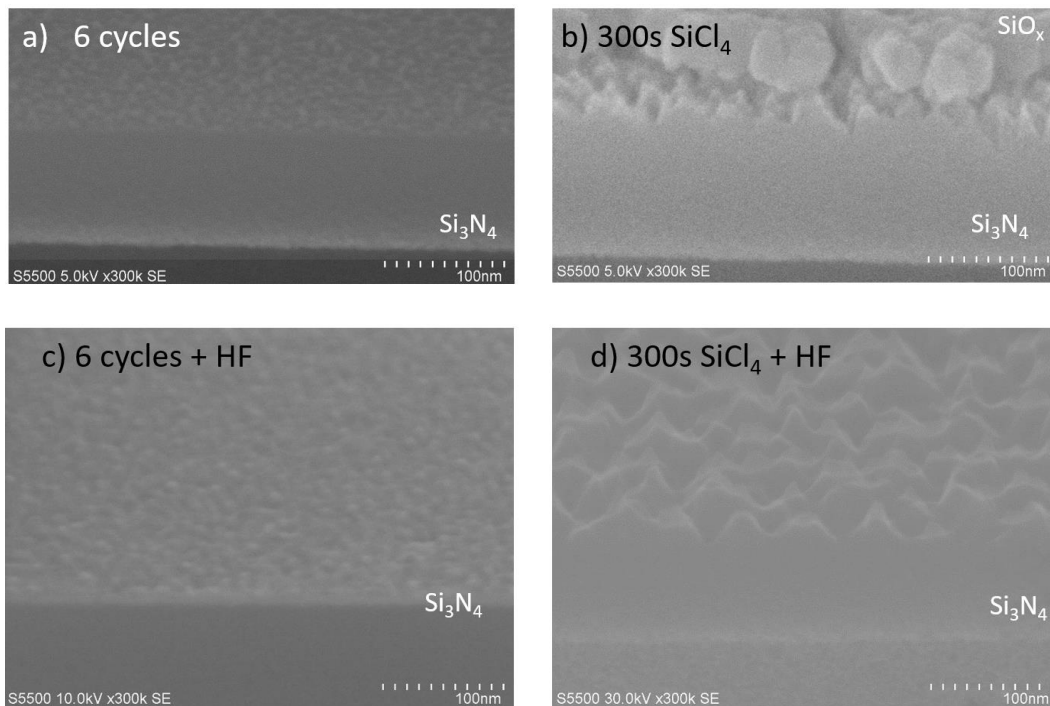


Figure IV-22. Comparaison de l'état de surface par image MEB après 6 cycles de gravures et 300s de procédé SiCl_4 seul. Images effectuées avant et après HF.

Les images MEB de la figure IV-22, confirment les mesures ellipsométriques et montrent une épaisseur de dépôt bien moins importante (a) avec l'utilisation de cycles de gravure sur nitrure. Après HF 1% de 30s, la rugosité sur nitrure après 6 cycles (c) est bien moins importante qu'après application du procédé SiCl_4 seul pendant 300s pour des épaisseurs gravées équivalentes. La réduction de la rugosité confirme l'atténuation des phénomènes de micro-masquages avec le passage en procédé cyclé.

Avec l'incorporation d'une étape non sélective entre les différents matériaux, le cycleCF, les aspects morphologiques et les performances de gravures sont améliorés. Il serait donc intéressant de voir ce qu'il se passe en termes de physicochimie de surface après chaque étape du cycle afin de mieux appréhender l'origine de ces changements.

IV.2.2.2. Analyse de l'état de surface

Les analyses de surfaces ont été effectuées par XPS sur plaques SOI recouvertes d'un dépôt de nitrure IRAD de 12,5 nm (cf. chap. II). Cela permet ainsi de se trouver dans les conditions similaires à celles de l'intégration. L'empilement des couches sur ces plaques SOI correspond ainsi à la zone active, zone la plus critique du motif lors de l'exposition à la surgravure.

Paramétrage des étapes :

L'étape de gravure principale est paramétrée pour la gravure des 10 premiers nanomètres du nitrure. Ce temps est ajusté afin d'éviter l'exposition du silicium des zones actives à la chimie de gravure non sélective utilisée pendant cette étape. Il reste donc 2,5 nm de nitrure qui seront par la suite gravés avec une chimie plus sélective avant d'atteindre le silicium monocristallin. Des essais ont montré qu'un temps de 35s était nécessaire à la gravure de 10 nm de nitrure IRAD sur des plaques sans motifs.

Une première étape de surgravure SiCl_4 dissociée des cycles est appliquée directement après l'étape de gravure principale. Comme il sera vu par la suite (partie IV.3), l'intérêt de la dissociation de cette étape consistera à pouvoir la paramétrer différemment des cycles SiCl_4 . Cela aura une influence en particulier sur l'épaisseur du premier dépôt d'oxyde. Il sera alors possible de passiver de façon plus ou moins importante le silicium avant le lancement des cycles. Ceux qui suivront se décomposeront donc en deux étapes ; une première de cycleCF en chimie CHF_3 puis une seconde de cycleSiCl en SiCl_4 .

La figure IV-23 illustre l'enchaînement de la gravure sur plaque SOI qui se différencie des plaques témoins par le substrat employé ce qui entrainera des phénomènes de surfaces différents, mais aussi par une modification de l'enchaînement de la première étape de passivation SiCl_4 .

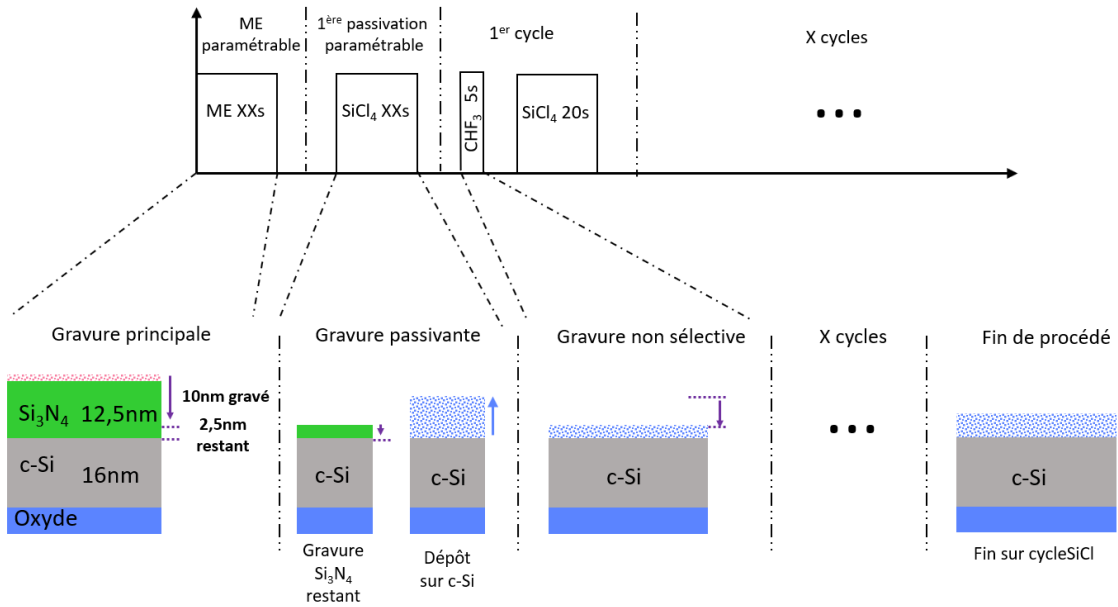


Figure IV-23. Illustration de l'enchaînement des différentes étapes du procédé multi-cycles sur plaques SOI sans motifs.

Ainsi après application de 5 cycles, le substrat aura vu cinq étapes SiCl_4 plus celle qui se trouve après l'étape de gravure principale, soit l'équivalent de six cycles SiCl_4 . Ainsi afin de se trouver dans des conditions proches des essais précédents effectués sur plaques témoins, les mesures XPS suivantes, figure IV-24, ont été effectuées après deux et cinq cycles soit les équivalents de trois et six cycles testés aux essais précédents.

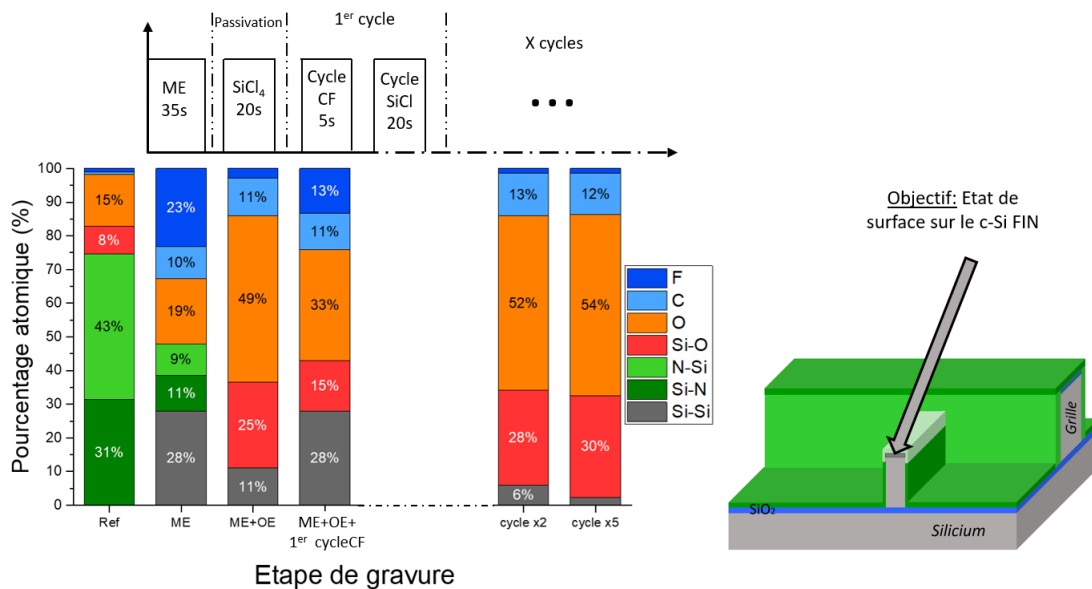


Figure IV-24. Mesures XPS à l'angle de $23,75^\circ$ par rapport à la normale après les différentes étapes du procédé cyclé sur SOI sur lequel se trouvait un dépôt initial de SiN IRAD de 12,5nm.

Les analyses XPS montrent le jalonnement précis et la fonction de chaque étape lors de l'utilisation du procédé multi-cycles. L'état physico-chimique de surface décrit les mécanismes de gravure passivation à l'œuvre lors de chaque étape :

- Après l'étape 1 de gravure principale : la couche de nitrure IRAD est en grande partie gravée. Cela se traduit par une diminution du pourcentage atomique de Si-N et d'azote. Il ne reste alors que quelques nanomètres de Si_3N_4 qui permettent d'éviter au silicium sous-jacent d'être directement en contact avec la chimie non sélective de cette étape. Une couche fluorocarbonée se met aussi en place, détecté par la présence de polymère CF. Le mécanisme de gravure à l'œuvre correspond au modèle de diffusion des espèces à travers une couche fluorocarbonée. La présence d'oxygène à 19% provient de la réoxydation du substrat lors de la remise à l'air, les mesures XPS étant réalisées ex-situ.
- Après l'étape 2 de dépôt passivant gravure : la disparition du pic Si-N et de l'élément azote dans la comptabilisation des proportions atomiques indique que le nitrure a été totalement consommé. La proportion d'oxygène et de liaisons Si-O sont en augmentation. L'établissement de la couche d'oxyde se met en place grâce à la chimie SiCl_4/O_2 .
- La première étape du cycle en chimie CHF_3 est ensuite appliquée. La proportion de liaisons C-F augmente indiquant une nouvelle fois la formation d'une couche fluorocarbonée. Une certaine quantité d'oxyde, caractérisée par les liaisons Si-O et l'élément O1s (33%), est présente et se trouve dans des proportions inférieures à celles de l'étape précédente. Une certaine épaisseur de la couche passivante d'oxyde est donc maintenue, bien qu'elle soit partiellement gravée par la chimie non sélective. La preuve est ici faite que la couche d'oxyde déposée est suffisamment épaisse afin d'éviter sa gravure totale lors d'un cycle CF.
- Avec l'augmentation du nombre de cycles, les proportions atomiques des liaisons Si-O et de l'élément O1s augmentent significativement au détriment des proportions de liaisons Si-Si. Cela montre, similairement à ce qui a pu être constaté précédemment (IV.1), qu'il y a une augmentation de la couche déposée en surface, cela en accord avec les mesures ellipsométriques. L'augmentation reste tout de même moins significative en comparaison avec le procédé standard SiCl_4 seul pendant 300s par exemple. En effet le silicium monocristallin du substrat reste détectable ; indication d'une épaisseur de couche inférieure à la dizaine de nanomètres. L'ajout de l'étape de gravure CHF_3 entraîne donc effectivement la diminution de l'épaisseur déposée de SiO_2 en fin de procédé.

L'utilisation d'une approche cyclique avec ces paramètres de gravure permet donc de conserver le caractère passivant, grâce à l'accumulation d'oxyde par cycle.

Il serait maintenant intéressant d'étudier la physico-chimie de surface du nitrure après chaque étape. Cela permettra d'établir une compréhension des mécanismes de gravure du nitrure se situant sur les flancs de zone active ce qui est l'objectif de retrait principal à effectuer lors de l'application sur motifs.

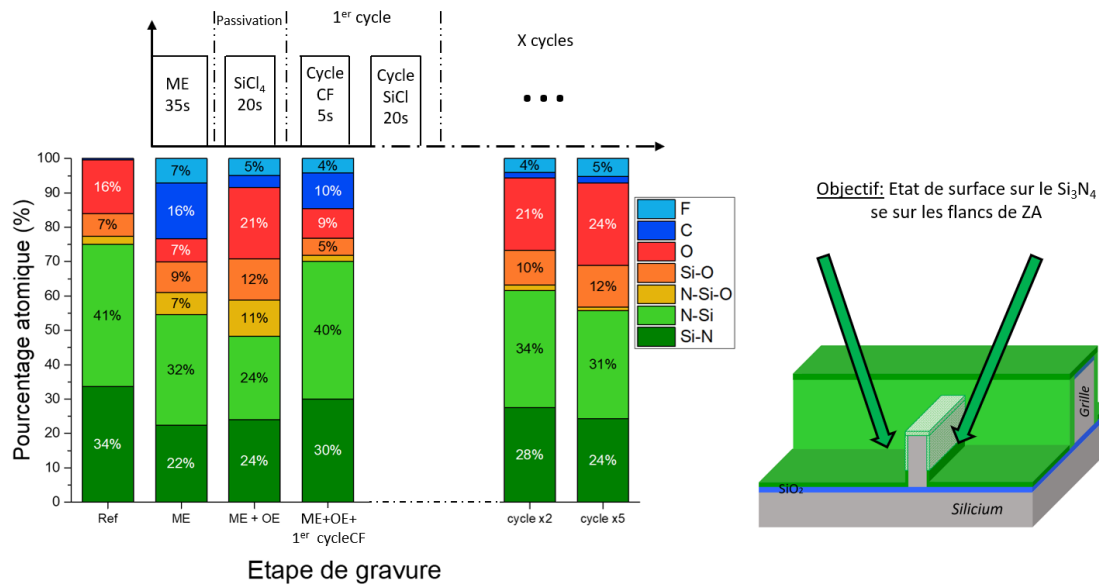


Figure IV-25. Mesures XPS à l'angle de 23.75 ° par rapport à la normale après chaque étape du procédé cyclé sur Si_3N_4 .

Les mesures XPS de la figure IV-25 sur nitrure apportent certains éléments de réponse :

- Après la première étape de gravure principale, une couche fluorocarbonée riche en carbone se met en place. La présence d'oxyde, en faible quantité est ici imputée à la remise à l'air de la plaque avant analyse.
- La couche fluorocarbonée est ensuite en grande partie consommée lors de l'étape de dépôt qui suit en SiCl_4 . En effet la proportion de carbone est en-dessous des 4%, conséquence de la formation d'espèces volatiles de type CO_2 avec l'oxygène présent dans la chimie SiCl_4/O_2 [Kaler2016]. La quantité d'oxyde augmente quant à elle, preuve de l'établissement du dépôt en surface du nitrure. L'épaisseur de cette couche est malgré tout relativement faible si l'on considère les liaisons Si-N et N-Si qui restent en proportions importantes. C'est une indication de la présence d'une couche d'oxyde de quelques nanomètres uniquement.
- L'étape de cycleCF suivante montre le dépôt, une nouvelle fois, de fluorocarbones. La proportion d'oxyde diminue. La proportion atomique d'oxygène (9%) est proche de celle après ME (7%). Elle est liée à la réoxydation du substrat pendant la remise à l'air. Le dépôt établi lors de l'étape précédente est en conséquence entièrement gravé.
- Avec l'augmentation du nombre de cycles, la proportion de liaisons relatives au nitrure reste importante ; indication que la majorité du matériau sondé par l'XPS est toujours le nitrure. Même s'il est possible de noter une tendance à la hausse d'oxygène, celle-ci est bien moins significative que sur silicium monocristallin. Cela vérifie donc l'hypothèse selon laquelle l'affinité de dépôt est plus importante sur silicium plutôt que sur nitrure ce

qui favorise la gravure de ce dernier avec la chimie CHF_3 . C'est donc cette propriété qui donne l'avantage au procédé cyclé à répondre de façon plus pertinente aux contraintes de la gravure des espaceurs.

C'est ainsi la différence des quantités d'oxyde présents sur les deux types de substrat qui permet l'amélioration des vitesses de gravure sur nitrure d'une part, tout en passivant le silicium d'autre part.

IV.2.2.3. Conclusion

L'approche cyclique a montré une nette amélioration des performances de gravure du nitrure tout en conservant le caractère passivant sur silicium.

Le phénomène de saturation de gravure sur Si_3N_4 qui se met en place lors d'une gravure continue (Partie IV.1), n'est plus présent avec le procédé cyclé. Cela permet la conservation de la sélectivité pour des épaisseurs à graver importantes. La passivation efficace du silicium est toujours liée à la croissance de SiO_2 sur silicium, et l'ajout d'une étape de gravure non sélective permet le retrait de la couche, plus fine, qui se trouve sur le Si_3N_4 .

L'insertion de cette étape permet aussi l'amélioration de la rugosité car, selon l'hypothèse avancée précédemment, elle permet la gravure des zones oxydées en extrême surface du nitrure.

Le procédé ayant montré des résultats probants sur les plaques témoins, il peut alors être testé sur les plaques avec motifs.

IV.3. Essais sur plaques avec motifs

Les performances du procédé cyclé sont particulièrement intéressantes sur des plaques sans dispositifs. Sa validité pour la gravure sur motifs doit maintenant être confirmée. Il sera vu dans cette partie que le procédé n'est pas, tel qu'il a été conçu, adapté pour l'application sur motifs, mais que plusieurs ajustements sont nécessaires afin de répondre aux attentes.

Cette sous partie sera consacrée à l'amélioration du procédé en se basant essentiellement sur l'analyse d'images TEM des motifs à graver.

IV.3.1. Validation du procédé

IV.3.1.1. Premiers résultats : essais du procédé multi-cycles de base

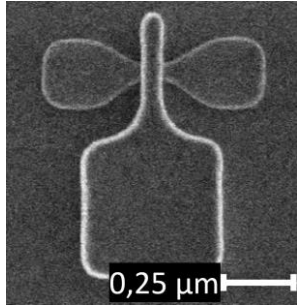
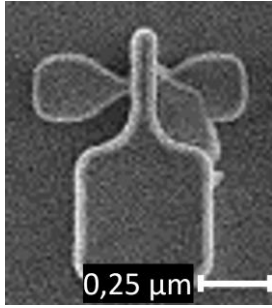
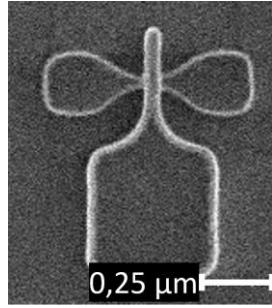
Pour l'ensemble des essais sur plaques avec motifs, un recalibrage de la première étape a été effectué afin que cela puisse correspondre à une gravure de 10nm de Si₃N₄ IRAD sur motifs. Un temps de gravure principale a été fixé à 22s.

La distribution des gaz des étapes SiCl₄ a été modifiée par rapport aux essais sur plaques sans motifs et a été paramétrée en distribution en bord de plaque plutôt qu'au centre de la plaque. Cela permet d'améliorer les uniformités de gravure sur nitrure bien que cela n'ait été démontré que pour des longs temps de gravure en continu. Cela n'entraîne pas de changement dans les phénomènes de dépôt passivation précédemment mis en évidence. En procédé cyclé, l'impact sur l'uniformité n'est au final pas significative par rapport à une distribution des gaz au centre. Cela n'a donc pas d'incidence sur l'interprétation des résultats qui vont suivre. Les autres paramètres de gravure restent eux, inchangés par rapport aux essais effectués sur SOI (en partie IV.2).

Le procédé a été testé pour 5 cycles de gravure correspondant à une surgravure de 40nm ce qui est en principe suffisant au retrait total du nitrure se trouvant sur les flancs de zone active. Pour rappel, la hauteur de la zone active est de 36nm, il y aura donc une surgravure de 4nm. Les paramètres du procédé sont listés dans le tableau IV-4 suivant :

Conditions de gravure			
Gravure principale	CHF ₃ /He : 30/220 sccm	5 mTorr/300 Ws/65 Vbias/60°	22s
1^{ère} étape SiCl₄	SiCl ₄ /O ₂ /CH ₃ F/CH ₄ /He : 5/200/200/20/120 sccm	90 mTorr/400 Ws/250 Vbias/ 50°	20s
Nombre de cycles		5 cycles	
Distribution gaz du cycle SiCl₄		Bord	
CycleCF	CHF ₃ /He : 30/220 sccm	5 mTorr/300 Ws/65 Vbias/60°	5s
CycleSiCl	SiCl ₄ /O ₂ /CH ₃ F/CH ₄ /He : 5/200/200/20/120 sccm	90 mTorr/400 Ws/250 Vbias/ 50°	20s

Tableau IV-4. Conditions de gravure pour le premier essai sur plaque avec motifs avec le procédé cyclique.

Mesures CD-SEM		
Avant gravure	Après gravure	Après HF 1% 30s
		
Mesure CD : 64,2nm	Mesure CD : 75,7nm	Mesure CD : 58,1nm

Mesures ellipsométriques (nm)		
	Consommation p-Si	Dépôt mesuré oxyde
Après HF 1% 30s	1,8	7,8

Tableaux IV-5. Mesures CD-SEM et ellipsométriques pour les essais sur plaques avec motifs après 5 cycles de gravure et application d'un HF 1% pendant 30s.

Les mesures de CD (tableaux IV-5) indiquent une perte de dimension de 6,2nm au niveau du nitrure autour de la grille. La consommation de silicium monocristallin est, elle, aux alentours de 2nm ce qui est similaire aux essais avec une seule étape de surgravure longue (partie IV.1.3). L'épaisseur déposée de 8nm d'oxyde est bien inférieure aux 42nm mesurés avec une seule étape de 228s de procédé SiCl₄. La consommation similaire de silicium montre que la passivation reste tout aussi efficace avec l'utilisation des cycles et malgré une épaisseur moindre de dépôt passivant.

Les images TEM du motif après gravure sont présentées sur la figure IV-26 suivante :

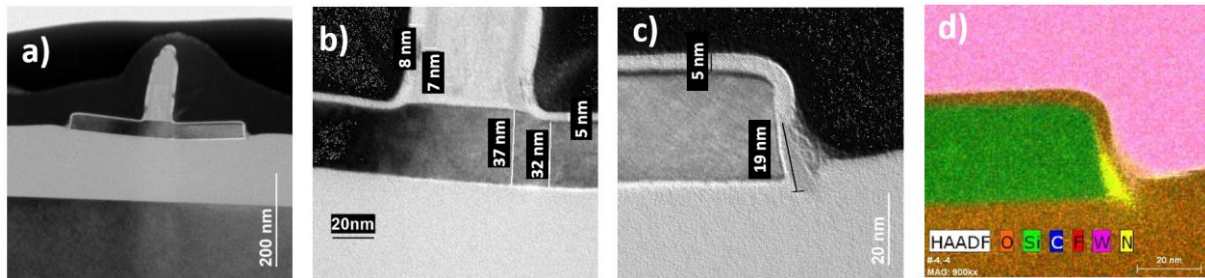


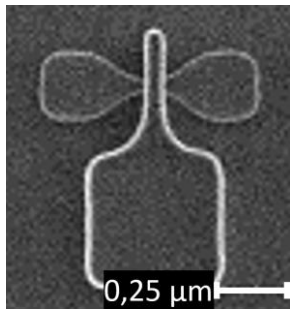
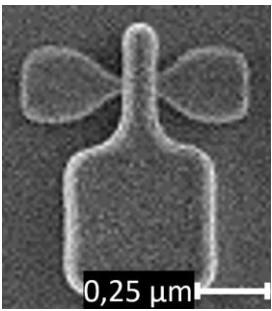
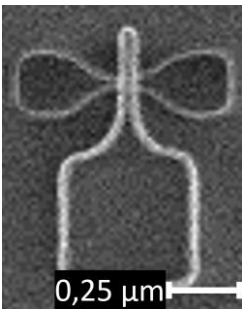
Figure IV-26. Images TEM du dispositif global (a), du pied de la grille (b), du flanc de zone active (c) et analyse EDX (d) pour 5 cycles de gravure.

Le principal constat de ce premier essai sur plaque avec motifs est que le nitrure se trouvant sur les flancs de zone active n'a pu être totalement gravé après 5 cycles. La couche d'oxyde ne se dépose pas uniquement sur le dessus de la zone active mais aussi sur ses flancs. Cette couche déposée est alors présente au-dessus de l'espaceur parasite. Elle agit comme une barrière de diffusion des espèces réactives, en particulier ioniques, dont le flux est orthogonal à la surface du substrat. Elle s'oppose donc à la gravure anisotrope du nitrure se trouvant en dessous,

ce qui explique la diminution de la vitesse de gravure du nitrure. Les analyses EDX confirment sa composition en oxyde de silicium comme cela pu être constaté grâce aux analyses XPS en partie IV.2.

La consommation du silicium est de 5nm, mesurée par image TEM. Celle-ci est supérieure aux mesures ellipsométriques et la différence peut être liée à l'aspect géométrique plus complexe du motif. Une hypothèse détaillée dans la partie IV.3.2.1 (en accord avec les phénomènes de « pitting » observés) serait que des phénomènes d'accumulation de charge au sommet du masque dur se produisent ce qui dévie et/ou accélère les ions vers le pied de grille. Ceux-ci arrivent donc avec une plus forte énergie sur le silicium ce qui entraîne une augmentation des vitesses de gravure. Cela s'oppose à ce qui se produit dans les boîtes de mesure, où la surface est plane et non soumise à des effets d'accumulation de charge liés à la géométrie du motif. La configuration est alors plutôt similaire aux essais sur plaques témoins.

Une augmentation du nombre de cycles a donc été réalisée afin de déterminer si le régime de gravure était saturant pour le nitrure ou bien si cela ne correspondait uniquement qu'à une chute des vitesses. Dans le second cas il sera alors possible d'effectuer la gravure souhaitée. Le passage à 10 cycles a donc été réalisé avec les mêmes paramètres précédemment listés dans le tableau IV-6.

Mesures CD-SEM		
Avant gravure	Après gravure	Après HF 1% 30s
		
Mesure CD : 67,6nm	Non mesurable CD SEM	Mesure CD : 62,4 nm

Mesures ellipsométriques (nm)	
	Consommation p-Si
	Dépôt mesuré oxyde
Après HF 1% 30s	1,7
	12,2

Tableaux IV-6. Mesures CD-SEM et ellipsométriques pour les essais sur plaques avec motifs après 10 cycles de gravure et application d'un HF 1% pendant 30s.

Une perte de 5nm de CD est mesurée au niveau de la dimension de la grille (tableau IV-6). Cette mesure n'est pas totalement fiable si l'on tient compte du mauvais contraste. La mauvaise définition des bords du motif a donc pu induire l'algorithme de mesure automatique en erreur. De plus les mesures TEM de la figure IV-27 ci-dessous, contredisent ce résultat. La consommation c-Si n'évolue pas avec l'augmentation du nombre de cycles, démonstration d'une passivation

toujours efficace malgré l'augmentation du temps de procédé avec l'application d'un plus grand nombre de cycles. Le point de saturation de la gravure silicium se situe donc, à minima, avant les 5 cycles. Le dépôt est lui supérieur à celui mesuré à l'essai précédent, preuve une nouvelle fois de l'accumulation d'oxyde par cycle.

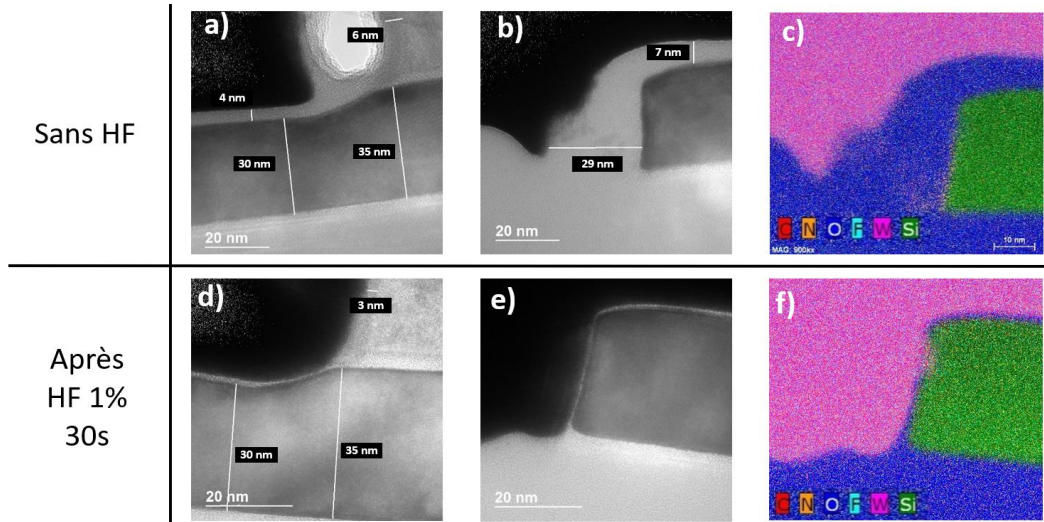


Figure IV-27. Coupe TEM au pied de la grille (a) (d), du flanc de zone active (e) (b) et de l'analyse EDX (c) (f), après 10 cycles.

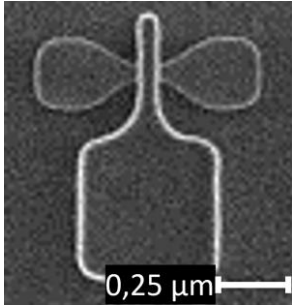
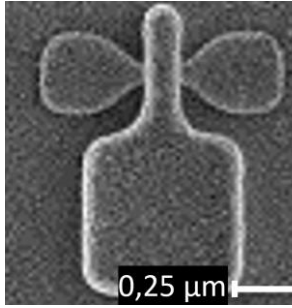
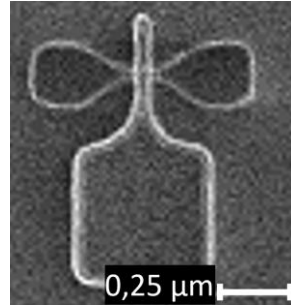
Les images TEM montrent que pour 10 cycles, la couche déposée est sensiblement plus importante, et en particulier sur les bords de la zone active (b) (c). Après application d'un HF 1% l'oxyde déposé est totalement retiré. (e) (f). Il est aussi possible de constater que l'ensemble du procédé permet le retrait total du nitrure qui se trouvait sur les flancs de silicium. L'augmentation du nombre de cycles a donc effectivement permis la gravure totale du Si_3N_4 .

La consommation de silicium est similaire (5nm) après 5 et 10 cycles de gravure, confirmation de saturation de gravure. Une couche d'oxyde nominale de 4-5nm est donc suffisante à la passivation du silicium. L'augmentation du nombre de cycles n'entraînera donc pas d'augmentation de consommation du c-Si.

Afin d'éviter la consommation de silicium deux options sont envisageables :

- Une augmentation de l'épaisseur de la couche passivante dans les cycles, ce qui implique une augmentation du temps de l'étape de cycle SiCl_4 . Cette option n'est pas envisageable puisque cela impliquerait une augmentation de la rugosité du nitrure gravé sur les flancs de zone active.
- Ou soit une diminution du temps de cycle CF, ce qui correspond à une gravure moins importante de la couche déposée sur silicium, augmentant ainsi la passivation par cycle.

Un test de gravure avec un cycle CF à 3s avec 10 cycles a donc été réalisé.

Mesures CD-SEM		
Avant gravure	Après gravure	Après HF 1% 30s
		
Mesure CD : 63,4nm	Non mesurable CD SEM	Mesure CD : 49,9 nm

Mesures ellipsométriques (nm)	
Après HF 1% 30s	Dépôt mesuré oxyde
Consommation p-Si	24,2
1,5	

Tableaux IV-7. Mesures CD-SEM et ellipsométriques après 10 cycles de gravure avec l'étape de cycleCF à 3s et application d'un HF 1% pendant 30s.

Les mesures CD SEM du tableau IV-7, indiquent une perte de largeur totale de l'espaceur de 13,5nm. L'épaisseur d'oxyde mesurée par ellipsométrie est bien plus importante avec la réduction du cycleCF à 3s. Cela était prévisible puisque les consommations d'oxyde ont été diminuées à chaque cycle.

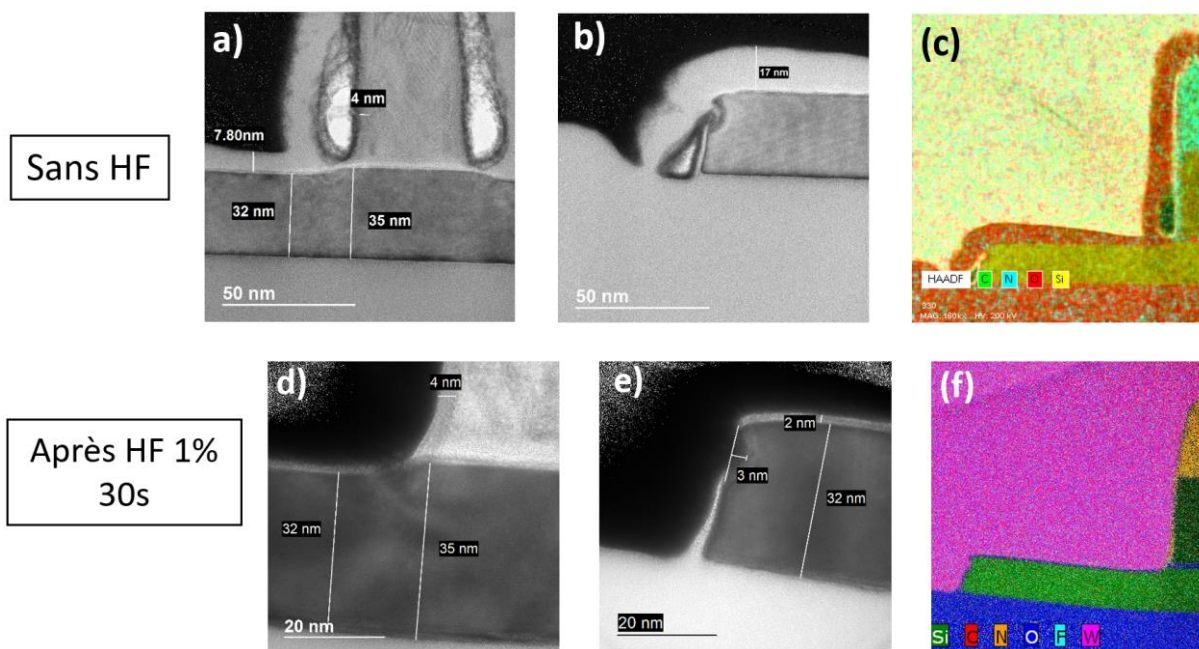


Figure IV-28. Coupe TEM après 10 cycles du procédé cyclé avec un temps de cycleCF de 3s.

Les images TEM de la figure V-28, indiquent une consommation de silicium monocristallin de 3nm, ce qui se rapproche de l'objectif fixé à 2nm. Le passage du cycleCF à 3s permet donc une nette amélioration par rapport aux 5nm gravés lors de l'essai précédent.

De plus, la totalité du nitrure se trouvant sur les flancs de zone active a été retirée comme indiqué sur l'image EDX (f). En contrepartie, l'épaisseur restante de nitrure se trouvant sur les flancs de grille est faible. Il ne reste plus que 4nm de nitrure par rapport au 12,5nm déposés au départ, soit une consommation importante de la dimension critique de l'espaceur. C'est ici l'expression du caractère isotrope de la chimie de gravure hydrofluorée employée (Cf. Chapitre III).

La présence d'espaces vides, identifiés par l'absence d'éléments à l'EDX, entre l'espaceur et la couche d'oxyde déposée (a) et (b), peut s'expliquer par un décollement de matériau dû aux contraintes mécaniques exercées pendant la préparation de l'échantillon pour l'analyse. L'adhérence de la couche est donc moins importante sur Si_3N_4 qu'elle l'est sur c-Si. L'hypothèse d'une affinité de dépôt plus importante avec le silicium qu'avec le nitrure est ainsi confortée.

IV.3.1.2. Conclusion

Les essais sur plaques avec motifs ont mis en évidence qu'une transposition directe des performances de gravure obtenues sur plaques sans motifs n'est pas si aisée. La couche d'oxyde qui se forme au-dessus du nitrure est probablement due à la croissance latérale rendue possible avec l'exposition des flancs en silicium. Cette surface étant verticale, la couche peut alors s'y former de façon préférentielle d'autant plus qu'elle n'est pas exposée à la majorité du flux d'ions provenant du plasma. Les phénomènes de pulvérisation ou de réactions chimiques assistées ioniquement ont alors une plus faible probabilité de s'y produire. Cela entraîne le ralentissement de la gravure anisotrope du nitrure sous-jacent.

La diminution du cycleCF à 3s a permis de limiter la consommation de c-Si afin d'approcher des 2nm de consommation limite visée.

En augmentant le nombre de cycles, le nitrure situé sur les flancs de zone active a pu être totalement retiré. Cela a malgré tout, entraîné des pertes importantes de CD de l'espaceur, conséquence du caractère isotrope de la chimie CH_3F . Pour pallier à ce problème une solution consisterait à modifier superficiellement le nitrure afin qu'il soit plus résistant à la chimie de gravure.

IV.3.2. Ajout d'une étape de pré-oxydation du nitrure

IV.3.2.1. Résultats des essais sur motifs

Afin de limiter les effets de gravure isotrope, la modification superficielle du nitrure est envisagée. La chimie de gravure du cycle SiCl_4 étant sélective à l'oxyde, l'objectif sera de provoquer une oxydation sur 2 à 3nm de matériau. Une étape de pré-oxydation a donc été insérée avant l'enchaînement des cycles. Un plasma d'oxygène permet d'impacter l'ensemble des surfaces exposées. Les surfaces concernées sont ainsi oxydées ce qui provoque le ralentissement de la

gravure isotrope du nitrure par les radicaux de type CHF. Ceux-ci gravent préférentiellement le nitrure mais très peu l'oxyde et donc aussi, dans une moindre mesure l'oxynitrure. Le principe a été présenté au chapitre III. Les paramètres plasma de l'oxydation sont listés dans le tableau IV-8 suivant :

Procédé Pré-oxydation O ₂ (20s)		
Gaz	O ₂	200 sccm
Pression	10 mTorr	
Puissance source	1000 W	
Bias	100 V	
Température substrat	50°C	

Tableau IV-8. Conditions plasma du procédé de pré-oxydation utilisé avant la gravure.

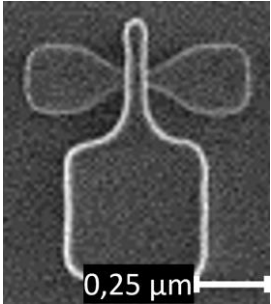
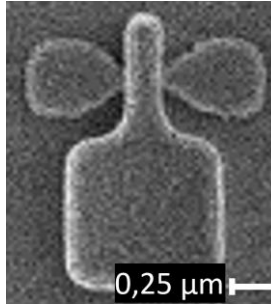
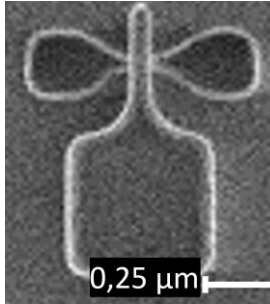
La pré-oxydation induit un retard sur la gravure, le temps de gravure principal est donc réajusté. Le passage à 24s, permet d'obtenir l'épaisseur équivalente de nitrure gravée, soit 10nm.

Un essai a donc été réalisé avec l'insertion d'une étape de pré-oxydation avec 10 cycles de gravure. Le tableau IV-9 récapitule les différents paramètres du procédé.

Conditions de gravure			
Pré-oxydation	O₂ : 200 sccm	10 mTorr/1000 Ws/100 Vbias/ 50°	20s
Gravure principale	CHF ₃ /He : 30/220 sccm	5 mTorr/300 Ws/65 Vbias/ 60°	24s
1^{ère} étape SiCl₄	SiCl ₄ /O ₂ /CH ₃ F/CH ₄ /He : 5/200/200/20/120 sccm	90 mTorr/400 Ws/250 Vbias/ 50°	20s
Nombre de cycles		10 cycles	
Distribution gaz du cycle SiCl₄		Bord	
CycleCF	CHF ₃ /He : 30/220 sccm	5 mTorr/300 Ws/65 Vbias/ 60°	3s
CycleSiCl	SiCl ₄ /O ₂ /CH ₃ F/CH ₄ /He : 5/200/200/20/120 sccm	90 mTorr/400 Ws/250 Vbias/ 50°	20s

Tableau IV-9. Paramètres du procédé utilisé avec l'insertion d'une étape de pré-oxydation.

Les mesures CD-SEM et ellipsométriques sont présentées dans les tableaux IV-10 suivants :

Mesures CD-SEM		
Avant gravure	Après gravure	Après HF 1% 30s
		
Mesure CD : 65nm	Non mesurable CD SEM	Mesure CD : 65nm

	Mesures ellipsométriques (nm)	
	Consommation p-Si	Dépôt mesuré oxyde
Après HF 1% 30s	1,4nm	24nm

Tableaux IV-10. Mesures CD-SEM et ellipsométriques pour les essais avec une étape de pré-oxydation ajoutée au procédé cyclique et après HF 1% pendant 30s.

Les mesures CD-SEM indiquent qu'il n'y a pas de perte de dimension de l'espaceur, contrairement au cas précédent sans pré-oxydation. La consommation silicium dans les boites de mesures est peu impactée et reste de l'ordre de 2nm.

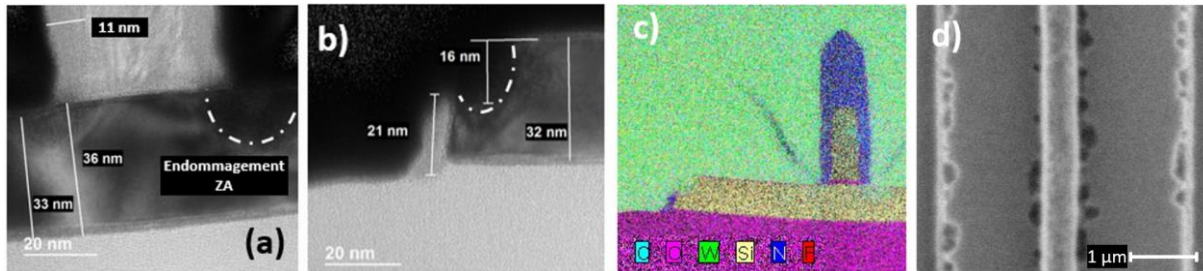


Figure IV-29. Coupe TEM pour l'essai avec pré-oxydation, au niveau de la base de la grille (a) en flanc de zone active (b) EDX (c) et CD-SEM en vue de dessus (d). Images prises après HF 1% pendant 30s.

Les images TEM de la figure IV-31 montrent que la pré-oxydation permet effectivement de limiter la perte de CD de l'espaceur. L'épaisseur mesurée est de 11nm, ce qui représente une gravure inférieure à 2nm sur les flancs d'espaceurs. Néanmoins il reste une quantité importante de nitrure sur les flancs de zone active qui n'est que partiellement gravé. Il y a donc aussi passivation du Si_3N_4 à retirer. De plus ces images indiquent un endommagement important du silicium se trouvant au pied de la grille et sur les flancs de la zone active et qui est particulièrement observable en vue MEB de dessus.

Une hypothèse serait qu'un phénomène d'accumulation d'espèces chargées se produit avec l'étape d'oxydation du nitrure, le Si_3N_4 possédant une permittivité diélectrique de 3,9 tandis que celle de l'oxyde est de 7,5 [Sze1981]. La pré-oxydation entraîne la modification de la composition de surface en oxynitrure de type $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$, ce qui a pour conséquence la modification de sa permittivité. Cela peut alors accentuer localement les phénomènes de charge aux endroits où le nitrure est présent. L'endommagement préférentiel du silicium s'effectue alors sur les bords et au pied de la zone active.

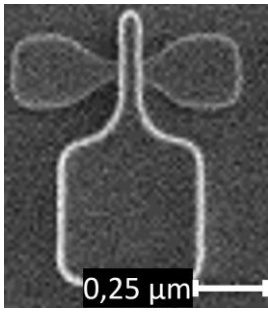
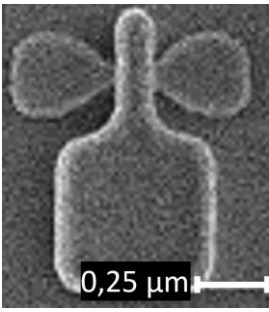
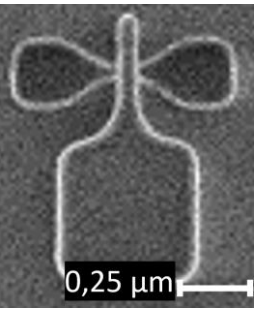
Le point le plus problématique reste l'endommagement du c-Si. Cet endommagement provient de la combinaison du phénomène de charge et de la modification de la trajectoire des espèces gravantes ionisées. Les deux étapes contiennent des espèces pouvant être incriminées :

- Le cycleCF : les ions fluor provenant de la dissociation du CHF_3 sont dirigés préférentiellement vers les zones d'endommagement.

- Ou le cycle SiCl_4 : Ce sont ici les ions chlore qui entrent en ligne de compte dans l'endommagement du silicium.

Afin de déterminer quelle étape est responsable du défaut, l'augmentation du temps de l'étape initiale de dépôt-gravure SiCl_4 a été proposée. L'objectif est d'exagérer les effets de cette étape dans la gravure globale, si l'endommagement provient de la chimie employée alors les défauts constatés seront plus importants. A contrario, si l'endommagement provient plutôt de la chimie CHF_3 il y aura alors moins de défauts constatés. La formation d'un dépôt plus épais protégera de façon plus efficace le silicium étant donné que la barrière de diffusion des espèces réactives sera plus importante.

Lors des essais précédents, il restait 3nm de nitrure sur la zone active après l'étape de gravure principale en CHF_3 (24s). L'étape de SiCl_4 (20s) suivante permettait la surgravure de 5nm, soit une exposition de 3nm en gravure de nitrure équivalente sur la zone active. Cela permettait alors un dépôt de 2nm sur silicium (cf. figure IV-6). Pour l'essai suivant, la première étape de dépôt SiCl_4 est donc rallongée. Un paramétrage de l'étape de SiCl_4 à 36s correspondant à une surgravure nitrure de 8nm permettait une exposition de la zone active pendant une gravure nitrure équivalente de 5nm. Cela permet ainsi le doublement de l'épaisseur déposée sur silicium (cf. figure IV-6), sa passivation en est alors accentuée.

Mesures CD-SEM		
Avant gravure	Après gravure	Après HF 1% 30s
		
Mesure CD : 66,2nm	Non mesurable CD SEM	Mesure CD : 65,1nm

Mesures ellipsométriques (nm)	
	Dépôt mesuré oxyde
Après HF 1% 30s	26,8nm
	Consommation p-Si
	0,9nm

Tableaux IV-11. Mesures CD-SEM et ellipsométriques pour les essais avec un temps de première étape SiCl_4 de 36s et après HF 1% pendant 30s.

Les mesures ellipsométriques (tableau IV-11) indiquent une diminution de la consommation de silicium qui est proche de 1nm. L'augmentation du dépôt permet donc de passiver de façon plus importante le silicium. La perte de CD mesurée est de 1nm.

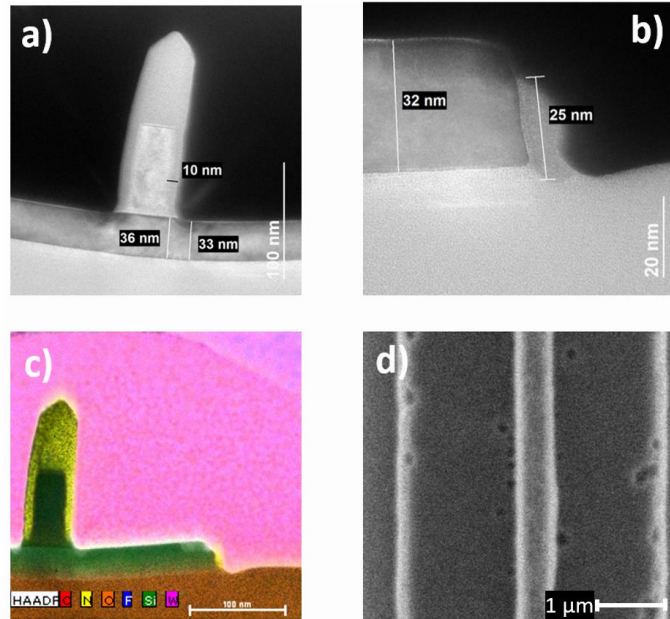


Figure IV-30. Coupe TEM avec la modification de la première étape SiCl_4 qui est paramétrée à 36s. Application d'un HF 1% 30s après gravure. Image (d) vue de dessus du dispositif au MEB.

Les images TEM de la figure IV-30 montrent une diminution du nombre de défauts dans la zone active. L'image MEB (d) de dessus du motif montre malgré tout, la présence de zones endommagées sur le silicium. De diamètre moins importants et disposés de façon irrégulière, les défauts ne sont pas visibles en coupe TEM. L'application d'une longue étape de dépôt SiO_x atténue donc, même si elle ne supprime pas totalement, l'endommagement. L'épaisseur de nitrure restante sur les flancs est logiquement supérieure après une passivation plus importante (25nm au lieu de 21nm).

Au regard des hypothèses précédemment énoncées, c'est donc l'étape de cycleCF qui est responsable des défauts dans le silicium.

IV.3.2.2. Conclusion

L'ajout d'une étape de pré-oxydation a permis la limitation de la perte de dimension de l'espaceur en diminuant les effets de gravure isotrope. La modification du nitrure par la création de liaisons O-Si-N transforme le matériau ce qui le rend résistant aux chimies de gravures hydrofluorées.

Cette pré-oxydation entraîne néanmoins l'endommagement du silicium en pied de grille et en extrémité de zone active. La chimie CHF_3/He utilisée pendant l'étape de cycleCF est responsable de l'endommagement de la zone active par la gravure du silicium sur certaines zones.

Afin de vérifier cette hypothèse, l'utilisation d'une chimie moins fluorée sera testée.

IV.3.3. Utilisation d'une chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ pour l'étape de cycleCF

IV.3.3.1. Résultats sur motifs : utilisation d'une chimie plus sélective

Une chimie de type $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ (présentée Chapitre III) pourrait permettre de limiter la formation d'espèces monoatomiques fluorées à l'origine de la gravure du silicium. Cette chimie permet aussi dans une certaine mesure, la gravure du nitrure oxydé et de l'oxyde dans le plan parallèle au substrat, notamment grâce à l'assistance des ions qui couplés à la tension de bias apportent l'énergie suffisante à la gravure du matériau. Bien que les vitesses de gravure soient moins importantes qu'en chimie CHF_3 , la consommation de la couche déposée d'oxyde n'est pas pour autant totalement inhibée. L'un des avantages majeurs de l'utilisation de cette chimie consiste en une plus grande sélectivité de gravure du Si_3N_4 par rapport au p-Si.

Les essais sur plaques sans motifs (tableau IV-9) ont montré que l'application d'un temps de 30s en chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ était adapté à l'obtention de la gravure du nitrure, tout en restant en régime de passivation sur p-Si. Cette étape du cycle qui remplace le cycleCF est nommée « cycleCHF », pour l'importance des effets de l'hydrogène en proportion bien plus importante par rapport à la chimie CHF_3/He .

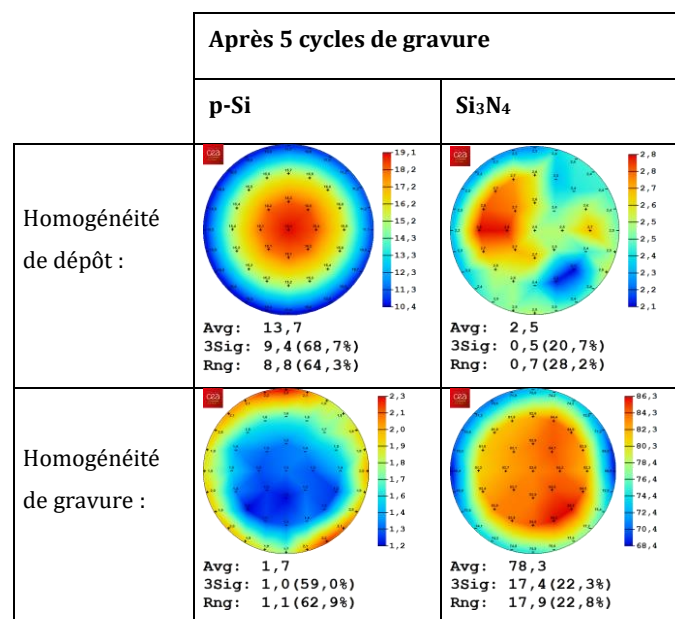


Tableau IV-12. Dépôts et épaisseurs gravés sur silicium et nitrure pour 5 cycles de procédé avec un temps de cycleCHF paramétré à 30s.

Après 5 cycles, le nitrure est gravé sur 78nm, tandis que la consommation du silicium n'est que de 2nm. Le dépôt mesuré sur p-Si indique que les conditions d'accumulation d'oxyde après chaque cycle sont toujours respectées. Sur nitrure le dépôt est en moyenne de 2,5nm. Le temps de gravure du cycleCHF est donc adapté et permet d'éviter l'accumulation d'un dépôt trop important sur Si_3N_4 .

Afin d'atteindre les 40nm en surgravure, (36nm lié à la hauteur de la zone active, 4nm de surgravure) il est nécessaire d'appliquer 3 cycles de gravure.

Les essais précédents ont néanmoins montré que le comportement sur plaques avec motifs est en général différent : les gravures du nitrure sur les flancs de zones actives sont moins efficaces que ce que préconisent les essais sur les plaques témoins. L'origine de ces différences est attribuée à la géométrie du motif qui par sa forme, autorise la formation d'oxyde sur les flancs du silicium de la zone active pendant l'étape de passivation SiCl₄ (Cf. figure IV-25).

La gravure est donc sous-évaluée, un passage à 4 cycles et 8 cycles a donc été effectué afin de compenser ce phénomène. Le tableau IV-12 récapitule l'ensemble des paramètres du procédé de gravure.

Conditions de gravure			
Pré-oxydation	O ₂ : 200 sccm	10 mTorr/1000 Ws/100 Vbias/50°	20s
Gravure principale	CHF ₃ /He : 30/220 sccm	5 mTorr/300 Ws/65 Vbias/60°	24s
1^{ère} étape SiCl₄	SiCl ₄ /O ₂ /CH ₃ F/CH ₄ /He : 5/200/200/20/120 sccm	90 mTorr/400 Ws/250 Vbias/50°	20s
Nombre de cycles		4 cycles / 8 cycles	
Distribution gaz du cycle SiCl₄		Bord	
Cycle CHF	CH₂F₂/O₂/CH₄/He : 95/63/20/50 sccm	40 mTorr/400 Ws/100 Vbias/60°	30s
Cycle SiCl	SiCl ₄ /O ₂ /CH ₃ F/CH ₄ /He : 5/200/200/20/120 sccm	90 mTorr/400 Ws/250 Vbias/50°	20s

Tableau IV-13. Paramètres de gravure pour le procédé cyclé avec une chimie CH₂F₂.

	Mesures CD-SEM		
	Avant gravure	Après gravure	Après HF 1% 30s
4 cycles	65,8nm	80,1nm	65,3nm
8 cycles	65,3nm	X	63,2nm

	Mesures ellipsométriques (nm)	
	Après HF 1% 30s	
	Consommation p-Si	Dépôt mesuré oxyde
4 cycles	1,1nm	13,8nm
8 cycles	2,1nm	20,1nm

Tableaux IV-14. Mesures CD-SEM et ellipsométriques pour les essais avec le procédé utilisant la chimie CH₂F₂ pour x4 et x8 cycles. Application d'un HF 1% pendant 30s après gravure.

Les mesures CD-SEM du tableau IV-14 indiquent une perte de CD de 0,5nm pour 4 cycles et de 2nm pour 8 cycles de gravure. Les mesures ellipsométriques indiquent une consommation de 1 à 2nm de silicium. Les coupes TEM ont été réalisées et sont montrées sur la figure IV-31 afin de vérifier les performances de gravure.

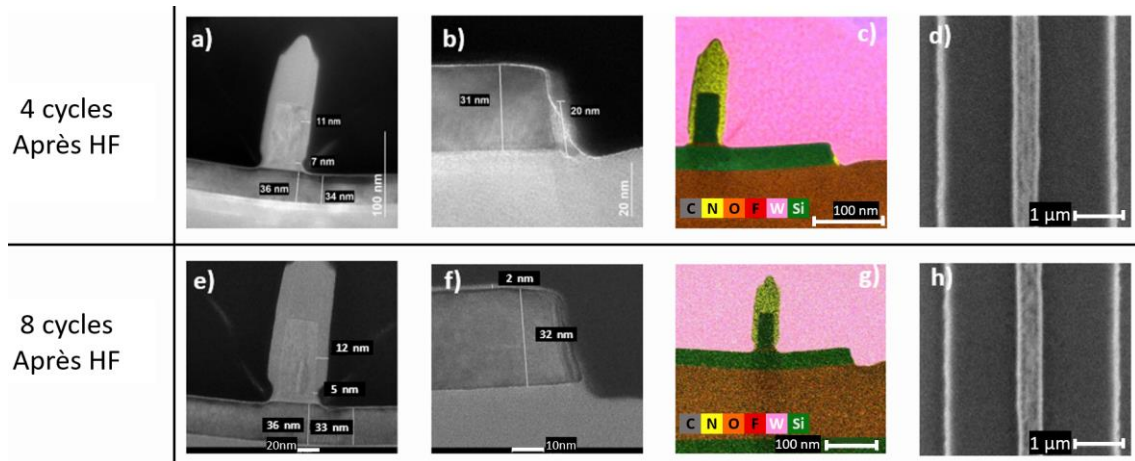


Figure IV-31. Coupe TEM du dispositif après 4 cycles et 8 cycles de procédés avec cycles CH_2F_2 . Les images ont été prises après HF 1% pendant 30s.

Après 4 cycles, il reste 20nm de nitrure sur les flancs de zone active. La base de l'espaceur a lui été réduite à 7nm. Cette perte de dimension critique au pied de la grille est de 5,5nm pour un flanc d'espaceur. Elle n'est pas visible par CD SEM qui lui, ne mesure qu'un retrait de 1,5nm correspondant à la perte de CD sur la partie supérieure de l'espaceur. Cela est caractéristique de la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ qui montre dans le cas présent son caractère isotrope (Cf. chapitre III) dans les zones qui n'ont pas pu être passivées par l'oxydation. En effet au début du procédé lors de l'oxydation, le pied de l'espaceur est isolé du plasma par le dépôt conforme et horizontal du nitrure sur 13,5nm. Cette zone ne peut donc pas être passivée. Elle est donc logiquement gravée pendant l'exposition à la chimie isotrope. Après 8 cycles la perte de dimension critique est d'autant plus significative, il ne reste plus que 5nm de nitrure.

Malgré cela la dimension critique se trouvant au-dessus du pied de l'espaceur a pu être relativement bien préservée avec 11 à 12nm restants sur les 12,5nm de départ. Cela indique une passivation efficace sur la zone exposée à la pré-oxydation. De plus, la totalité du nitrure se trouvant sur les flancs de zone active a été retirée après 8 cycles, ce qui montre une efficacité plus importante de gravure avec la chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ par rapport aux essais précédents sur motifs qui ne présentaient alors que des gravures partielles de ces zones. Le résultat le plus significatif concerne la consommation de silicium qui est limitée à 3nm. Les images MEB en vue de dessus (d) et (h) indiquent aussi l'absence de zones endommagées, ce qui permet de confirmer l'impact moins important de cette chimie sur la zone active.

Le passage à une chimie plus sélective et moins fluorée a donc été concluant et permet de répondre à la quasi-totalité des critères qui concernent la conservation du CD de l'espaceur, l'impact minimal sur silicium cristallin et la gravure du nitrure sur les flancs de zone active. Le procédé obtenu est donc adapté à la gravure de l'espaceur pour les architectures complexes 3D.

IV.3.3.2. Conclusion

Avec l'utilisation d'une chimie moins fluorée et plus sélective à la gravure du nitrure, l'endommagement du silicium de la zone active a pu être évité. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de la probabilité d'obtention de fluor monoatomique dans le plasma entraîne l'endommagement du silicium après une étape de pré-oxydation.

L'utilisation d'une telle chimie implique l'ajout d'espèces hydrogénées participant à la formation d'espèces volatiles de type HCN (chapitre II). Ces éléments entraînent la gravure isotrope du nitrure. Ainsi les zones du nitrure qui n'ont pu être oxydées au préalable sont consommées entraînant la perte de dimension critique à ces endroits.

Des tests avec des étapes d'oxydation intermédiaires ont été réalisés afin de réduire la consommation de nitrure à la base du pied de l'espaceur. Ceux-ci ont été concluants sur la consommation de l'espaceur mais en contre-partie le nitrure qui se trouvait sur les flancs de zone active a été passivé et la gravure rendue impossible. Ce résultat n'a donc pas été retenu.

Néanmoins d'autres voies d'optimisation auraient pu être envisagées : l'utilisation de l'étape d'oxydation dans les premiers cycles uniquement par exemple, cela aurait possiblement été suffisant pour provoquer la passivation de la base de l'espaceur pour la suite du procédé. Il est aussi possible d'imaginer le placement d'étapes d'oxydation après un nombre de cycles défini afin de limiter les consommations latérales du nitrure. Cela permettrait de s'opposer à la gravure isotrope pour une augmentation du nombre de cycles. Ainsi même si les rapports d'aspects pourraient devenir de plus en plus agressifs, il serait malgré tout possible d'effectuer la gravure du nitrure de façon anisotrope et cela sur n'importe quelle profondeur grâce à la maîtrise de la passivation par dépôt du silicium exposé et celle de la gravure isotrope du nitrure sur les flancs par oxydation.

IV.4. Essai avec une longue étape de gravure CH₂F₂/CH₄/O₂ couplée à un dépôt SiCl₄ et une étape d'oxydation intermédiaire

L'étape de gravure en CH₂F₂ étant moins efficace à la gravure du nitrure et de l'oxynitrure par rapport à une chimie CHF₃ il serait intéressant de l'employer directement avec une longue étape de gravure en s'affranchissant des cycles.

Cette sous-partie est la combinaison des résultats de la partie III sur la gravure en chimie CH₂F₂ très sélective mais isotrope, et des essais effectués précédemment dans cette partie IV sur l'optimisation à partir d'un procédé multi-cycles auquel ont été ajoutées des étapes d'oxydation. L'idée est donc de combiner plusieurs points positifs réalisés précédemment afin de déterminer si les performances de gravure peuvent être supérieures. Les résultats majeurs des parties précédentes sont les suivants :

- La pré-oxydation permet la conservation du CD espaceur global.
- Le dépôt SiCl₄ permet de limiter la consommation du silicium.
- Une oxydation intermédiaire permet la conservation du CD au pied de l'espaceur.
- Une longue étape de gravure CH₂F₂/CH₄/O₂ est bien plus sélective qu'une chimie à base de CH₃F.

Ce procédé n'est alors plus basé sur une alternance de cycles de gravure, mais sur l'ensemble des résultats obtenus jusqu'à présent.

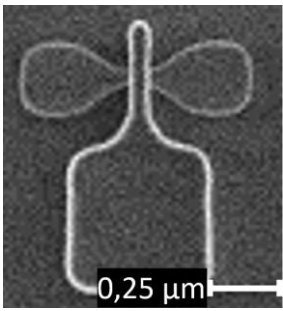
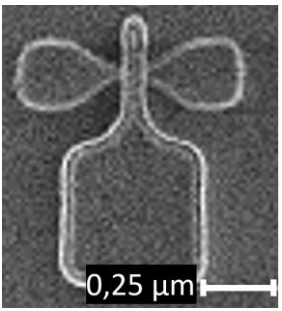
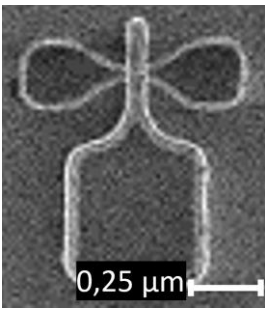
L'utilisation d'une gravure longue avec la chimie CH₂F₂/CH₄/O₂ implique des consommations de silicium plus importantes. Afin de limiter la perte de matière sur la zone active, la première étape de gravure-dépôt en SiCl₄ a été paramétrée à 36s.

Une étape d'oxydation après une courte étape de gravure de 40s est insérée suivie d'une gravure plus longue de 110s. L'oxydation est réalisée après le dépôt sur silicium, afin de limiter les consommations par formation de SiO₂, mais après une courte gravure de CH₂F₂. Cela permet de réduire la couche déposée avant oxydation et ainsi de mieux atteindre le nitrure qui se trouve à la base de l'espaceur. Ce temps relativement court de 40s est déterminé (à partir des résultats de la partie III) afin de ne pas induire de gravure isotrope trop importante du nitrure non passivé qui se trouve alors au pied de l'espaceur.

Le tableau IV-15 décrit l'enchaînement et les paramètres des différentes étapes.

Conditions de gravure			
Pré-oxydation	O ₂ : 200 sccm	10 mTorr/1000 Ws/100 Vbias/ 50°	20s
Gravure principale	CHF ₃ / He : 30/220 sccm	5 mTorr/300 Ws/65 Vbias/ 60°	17s
Etape SiCl₄ longue	SiCl ₄ /O ₂ /CH ₃ F/CH ₄ /He : 5/200/200/20/120 sccm	90 mTorr/400 Ws/250 Vbias/ 50°	36s
Distribution gaz du cycle SiCl₄		Bord	
1^{ère} gravure CH₂F₂	CH ₂ F ₂ /O ₂ /CH ₄ /He : 95/63/20/50 sccm	40 mTorr/400 Ws/100 Vbias/ 60°	40s
Oxydation	O ₂ : 200 sccm	10 mTorr/ 1000 Ws/ 0Vbias/ 50°	10s
2^{ème} gravure CH₂F₂ (longue)	CH ₂ F ₂ /O ₂ /CH ₄ /He : 95/63/20/50 sccm	40 mTorr/400 Ws/100 Vbias/ 60°	110s

Tableau IV-15. Paramètres du procédé de gravure combinant l'ensemble des améliorations.

Mesures CD-SEM		
Avant gravure	Après gravure	Après HF 1% 30s
		
Mesure CD : 61,2nm	Mesure CD : 66,3nm	Mesure CD : 61,5nm

Mesures ellipsométriques (nm)		
	Consommation p-Si	Dépôt mesuré oxyde
Après HF 1% 30s	2,9nm	0nm

Tableau IV-16. Mesures CD SEM et ellipsométriques après utilisation du procédé amélioré et après HF 1% 30s.

Les mesures CD SEM (tableau IV-16) indiquent qu'il n'y a pas de perte de CD sur les flancs de l'espaceur. Aussi, malgré la longue étape de gravure CH₂F₂, il n'y a pas d'endommagement du silicium d'après la vue de dessus du dispositif.

Les mesures ellipsométriques montrent une consommation de silicium supérieure aux essais multi-cycles qui est notamment liée à la disparition de la couche de passivation pendant la gravure. En effet la différence d'épaisseur de la couche d'oxyde après gravure et après HF est nulle. Il n'y a donc pas de couche d'oxyde supplémentaire provenant d'un dépôt après la gravure. Elle est entièrement gravée pendant la longue étape CH₂F₂ ce qui entraîne aussi la consommation du silicium.

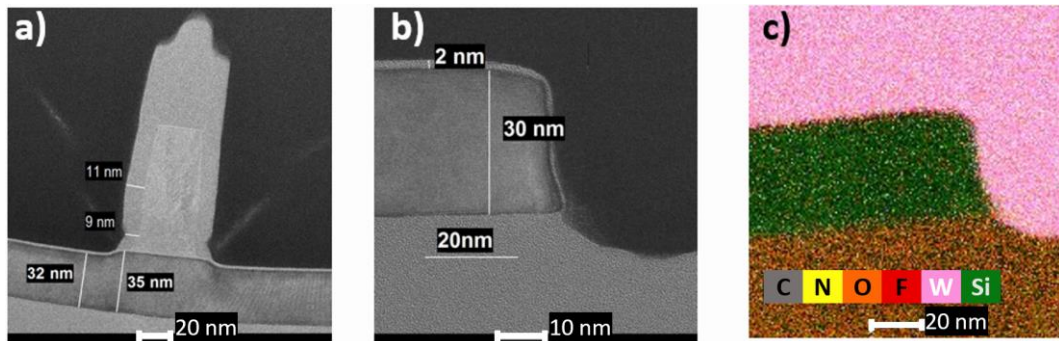


Figure IV-32. Coupe TEM du dispositif après utilisation du procédé hybride et d'un HF 1% 30s.

Les images TEM de la figure IV-32 indiquent une consommation de 3nm de silicium. La totalité du nitrure se trouvant sur les flancs de zone active a pu être retirée. La perte de CD est de 2nm sur les flancs et de 4nm à la base de l'espaceur. Cette gravure s'apparente au phénomène de « notching » qui se produit à la base du nitrure et montre la limite du procédé : la longue étape de passivation de départ de 36s ajouté au lancement de la gravure CH_2F_2 de 40s entraîne la gravure du nitrure qui se trouve à cet endroit. Un lancement de l'oxydation serait alors plus adapté s'il avait lieu plus rapidement afin d'oxyder le nitrure dès qu'il est exposé. Mais cela implique de réduire le temps initial de cycle SiCl_4 , donc le dépôt et par extension la passivation du silicium.

Malgré tout, dans cette configuration, la majorité des dimensions au pied de l'espaceur est conservée et la consommation du silicium limitée.

Ce dernier essai représente alors le procédé qui répond le mieux aux attentes de la gravure des espaceurs avec une perte de dimension critique limitée à 1,5nm d'espaceur. C'est celui qui s'approche le plus des spécifications de la gravure espaceur pour les architectures 3D

IV.5. Conclusion

Plusieurs pistes d'optimisations ont été explorées afin d'adapter le procédé de gravure sur plaques témoins aux plaques avec motifs.

Les temps des différentes étapes ont été optimisés afin d'obtenir le minimum de consommation du silicium de la zone active. Cela a entraîné l'augmentation du nombre de cycles pour l'obtention de performances similaires, l'étape de cycle CF de gravure non sélective ayant été réduite. L'augmentation du nombre de cycles a montré le caractère isotrope de la chimie de gravure $\text{SiCl}_4/\text{CH}_3\text{F}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ qui a été mis en évidence avec la perte importante de dimension critique de l'espaceur.

Une étape de pré-oxydation a donc été rajoutée. La chimie de gravure étant sélective au nitrure oxydé, cela permet de limiter les pertes dues à l'isotropie de la gravure. Cet ajout a eu pour conséquence l'endommagement du silicium sur certaines zones localisées, au pied de la grille et en extrémité de zone active.

Le remplacement de la chimie du cycle CF par une chimie plus sélective en $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ a permis la diminution de ces effets d'endommagements tout en améliorant les performances de gravure du nitrure se trouvant sur les flancs de la zone active. Cette chimie étant plus isotrope que la chimie CHF_3 , des effets de gravure nitrure à la base de l'espaceur ont pu être observés.

L'ajout d'étapes intermédiaires d'oxydation dans les cycles a permis de limiter cette perte de CD à la base de l'espaceur. Cela entraîne néanmoins un ralentissement des vitesses de gravure du nitrure en flanc de zone active.

En combinant toutes les améliorations obtenues jusqu'à présent, il a été possible de répondre à l'ensemble des contraintes imposées par la gravure des architectures CMOS 3D :

- Le nitrure se trouvant en flanc de zone active a pu être totalement gravé.
- La consommation de silicium est proche des 2nm.
- Il n'y a pas d'endommagement du silicium.
- L'espaceur sur les flancs de grille a pu être préservé.

Cette approche qui emploie une longue étape de gravure plasma CHF montre malgré tout ses limites. Il n'y a plus d'oxyde en surface à la fin de la gravure ce qui entraîne la diminution de la passivation du silicium. Il est aussi à noter une légère consommation du nitrure à la base de l'espaceur due à l'exposition à la chimie isotrope.

Il s'avère que pour les dimensions spécifiques de cette architecture cela représente la solution la plus intéressante sans qu'il n'y ait trop de consommation de silicium et de gravure isotrope à la base de l'espaceur. Néanmoins, pour des hauteurs de zones actives qui seraient supérieures, la tendance sera logiquement à la consommation plus importante du silicium ainsi qu'à la perte de CD de l'espaceur.

Afin de réaliser la gravure des architectures futures qui posséderaient des rapports d'aspects bien plus agressifs, le retour vers une approche cyclique sera alors inévitable puisqu'elle permettra la maîtrise de la consommation latérale du nitrure et celle de la passivation silicium.

Afin d'établir un bilan de l'ensemble des conditions testées, un tableau (IV-17) récapitulatif a été dressé et rassemble les résultats des optimisations réalisées.

Des possibilités d'amélioration restent malgré tout envisageables telles que :

- L'amélioration de l'uniformité, par le biais de la distribution des gaz.
- L'optimisation de la température pour chaque étape afin de jouer sur les affinités de dépôts ou de vitesses de réaction en surface. Cela pourrait aussi avoir une incidence sur la

structure du dépôt qui serait alors plus ou moins poreux et donc plus ou moins passivant à la gravure.

- L'optimisation de la composition du mélange gazeux utilisé

Le champ des possibilités d'une gravure cyclique où chaque étape permet de maîtriser une problématique de la gravure n'en est qu'à ses débuts et les perspectives sont larges en ce qui concerne leur application pour la gravure des architectures futures.

		Consommation c-Si	Perte CD espaceur	Si ₃ N ₄ restant sur les flancs de ZA	Endommagement silicium : « pitting »
Longue étape de surgravure seule (228s)		2nm	4nm	29 nm	NON
Cycles SiCl ₄ + CHF ₃	Partie IV.3.1				
	Essai 1 : Cycle x5	5nm	6nm	19nm	NON
	Essai 2 : Cycle x10	5nm	10nm	0nm	NON
	Essai 3 : Temps CHF ₃ cycle 3s	3nm	9nm	0nm	NON
Ajout pré-oxxydation aux cycles SiCl ₄ + CHF ₃	Partie IV.3.2				
	Essai 4 : Pré-Oxydation 20s	3nm	2nm	21nm	OUI
	Essai 5 : Allongement 1 ^{er} OE SiCl ₄ à 36s au lieu de 20s	3 nm	3 nm	25 nm	OUI
CycleCHF en CH ₂ F ₂ /CH ₄ /O ₂	Partie IV.3.3				
	Essai 5 : cycle x4 Temps CH ₂ F ₂ cycle 30s	2 nm	2 nm Pied : 6nm	20 nm	NON
	Essai 6 : cycle x8 Temps CH ₂ F ₂ cycle 30s	3nm	1nm Pied : 8nm	0nm	NON
Procédé combiné longue étape de CH ₂ F ₂ /CH ₄ /O ₂	Partie IV.4				
	Essai 8 : Oxydation intermédiaire SiCl ₄ : 36s CH ₂ F ₂ : 40s O ₂ : 10s CH ₂ F ₂ : 110s	3 nm	2 nm 4 nm : pied	0 nm	NON

Tableau IV-17. Récapitulatif de l'ensemble des résultats obtenus jusqu'à maintenant dans la partie IV.

Bibliographie du Chapitre IV

- [Blanc2014] R. Blanc, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si_3N_4 pour les technologies FDSOI », thèse de l'Université de Grenoble (2014).
- [BrevetPossémé2018] N. Possémé et S. Barnola, « Procédé de gravure d'une couche diélectrique tridimensionnelle », numéro de brevet : FR 1763234, demandeur : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (2018).
- [Cerofolini1995] G.F. Cerofolini, L. Meda, « Chemistry at silicon crystalline surfaces », Applied Surface Science 89 (1995).
- [Chen2009] L. Chen, L. Xu, D. Lic, B. Linc, « Mechanism of selective Si_3N_4 etching over SiO_2 in hydrogen-containing fluorocarbon plasma », Microelectronic Engineering 86, 2354–2357 (2009).
- [GarciaBarros2018] M.Garcia Barros, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si_3N_4 et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm », thèse de l'Université de Grenoble (2018).
- [Kaler2016] Sanbir S. Kaler, Qiaowei Lou, Vincent M. Donnelly, and Demetre J. Economou, « Silicon nitride and silicon etching by $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$ and $\text{CH}_3\text{F}/\text{CO}_2$ plasma beams », Journal of Vacuum Science & Technology A 34, 041301 (2016).
- [Marcadal1997] C. Marcadal, « Etude du dépôt de cuivre par MOCVD pour les interconnexions des circuits à très haute densité d'intégration », thèse de l'Université de Grenoble (1997).
- [Moulder1993] J. F. Moulder, W. F. Sticle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, « Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy », Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN (1993).
- [Niwano1994] Michio Niwano, Yasuo Kimura, and Nobuo Miyamoto, « In situ infrared study of chemical state of Si surface in etching solution », Applied Physics Letters 65, 1692 (1994).
- [Ortiz1993] A. Ortiz and J. C. Alonso, C. Falcony, M. H. Farias, L. Cota-Araiza, and G. Sol, « Structural Properties of Low Temperature Silicon Oxide Films Prepared by Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition », Journal of The Electrochemical Society 140, issue 10, 3014-3018 (1993).
- [Pauleau2004] Yves Pauleau, « Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse », lavoisier-Hermes (2004).
- [Sze1981] S.M. Sze, « Physics of semiconductor devices », John Wiley and Sons, New York (1981)
- [ThermoXPS] Base de donnée fournie avec le logiciel « Advantage » par l'équipementier ThermoXPS. Disponible en ligne sur : <https://xpssimplified.com/periodictable.php>.

Chapitre V

Conclusion générale et perspectives.

Conclusion finale 172

Ce travail de thèse a été consacré au développement de procédés de gravure pour les nœuds technologiques sub-10nm concernant les architectures de composants CMOS 3D. Cette étude s'est focalisée en particulier sur la gravure de l'espaceur en nitrure de silicium qui constitue l'une des étapes les plus critiques dans la réalisation d'un transistor à base de nano-fils empilés. Pour cette gravure, des spécifications propres à cette intégration fixent les consommations maximales d'oxyde à 5nm et de silicium à 2nm ce qui correspond à des sélectivités de $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$ de 8 et de $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Si}$ de 20 respectivement. De plus, le silicium doit être le moins impacté possible par les phénomènes d'implantations ou encore de désorganisation cristalline qui seraient alors synonymes de dégradations des propriétés électriques de la zone active ainsi que de défauts lors de l'épitaxie. Toute la difficulté de cette problématique réside donc dans l'obtention d'une sélectivité importante de gravure de nitrure de silicium par rapport aux deux autres matériaux exposés qui lui sont proches en termes de composition et de propriétés physico-chimiques ainsi qu'une limitation de l'endommagement sur silicium. A cela s'ajoute une contrainte d'anisotropie nécessaire à la conservation d'une dimension critique minimale de l'espaceur qui est fixée à 10nm, ce qui correspond à une perte maximale de 2,5nm sur les flancs de l'espaceur.

Ce procédé devra donc allier trois propriétés lors de la gravure plasma : une anisotropie et une sélectivité importante de la gravure du nitrure de silicium tout en limitant l'endommagement de la couche sous jacente.

Toute la difficulté de cette étude consiste donc à rassembler ces propriétés divergentes dans un unique procédé.

L'étude a donc été initiée sur la base de procédés fluorocarbonés usuellement utilisés lors de la gravure des espaceurs en nitrure de silicium. Le chapitre III a présenté les performances du procédé usuel en $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$ et a montré ses limites pour les surgravures importantes dans le cadre de la réalisation de transistors nano-fils empilés. A titre de comparaison une étude détaillée a été réalisée avec une seconde chimie en $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$. Lors des essais, la variation des débits a permis la mise en évidence des mécanismes de gravures en chimie hydrofluorocarbonée. Les expérimentations ont montré qu'une sélectivité optimale du $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ s'obtient avec un ratio des débits $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$ égal à 1,5. Dans ces conditions, une fine couche fluorocarbonée se forme sur nitrure de silicium tandis qu'une couche de SiO_xF_y s'établit sur silicium permettant sa passivation à la gravure. Par la suite, la sélectivité de ce procédé a pu être améliorée grâce à un apport d'hydrogène sous forme de méthane, ce qui limite les concentrations de fluor monoatomique dans le plasma et permet la diminution des consommations silicium. Ce nouveau procédé $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4$ a alors montré des performances plus intéressantes de gravure sur les plaques avec motifs en comparaison avec le procédé usuel en chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$. La consommation de silicium est alors réduite de 1nm avec ce nouveau procédé pour des applications aux architectures 2D. Pour une application 3D, les essais montrent néanmoins des consommations sur les flancs d'espaceurs

et de zones actives trop importantes. Elles sont supérieures aux spécifications fixées à 2nm pour le silicium tandis que les flancs d'espaceurs en nitrure de silicium ont été totalement consommés. Bien qu'insuffisantes, de meilleures performances de gravures sont malgré tout obtenues sur motifs avec le procédé $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4$, principalement en termes de consommations silicium. De plus l'idée d'une passivation des flancs par l'insertion d'étapes d'oxydations intermédiaires a été abordée et permettrait de diminuer les pertes de dimension sur les espaceurs. Les essais réalisés au chapitre III ont donc permis l'obtention d'un procédé plus sélectif sur motifs ainsi qu'une solution à la gravure isotrope des flancs d'espaceurs. Ces avancées auront été exploitées par la suite au chapitre IV pour l'obtention d'un procédé optimisé.

Les expérimentations réalisées au chapitre III ont permis de mettre en évidence les limites des procédés hydrofluorocarbonés en plasma continu pour la gravure des espaceurs des architectures 3D de composants. Une approche plus novatrice a donc dû être implémentée et c'est l'objet du chapitre IV.

Avec l'utilisation des procédés usuels, les consommations de silicium restent le principal problème. Elles sont, de plus, accentuées avec l'augmentation des temps de surgravures à appliquer pour les architectures 3D. Afin de limiter ces consommations, une solution consiste en la formation d'une couche agissant comme une barrière de diffusion des espèces réactives. Un procédé existant, qui fonctionnait sur ce principe, permettait une passivation idéale du silicium par la formation d'un dépôt d'oxyde avec l'ajout de SiCl_4 à la chimie de gravure $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$. Dans ce cas précis la gravure du nitrure de silicium pouvait se poursuivre en présence de fluorocarbonés, cela a permis d'aboutir à une sélectivité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ très intéressante de 54. Les résultats éllipsométriques et XPS ont montré que la croissance de l'oxyde y était plus rapide sur silicium ce qui explique l'obtention de cette sélectivité significative.

Néanmoins, le procédé tel qu'il a été conçu n'était pas adapté aux longues surgravures en plasma continu et deux défauts principaux sont apparus :

- une rugosité de surface importante sur les plaques témoins en nitrure liée à un phénomène de micro-masquage
- une formation d'oxyde trop importante sur les flancs, provoquant la passivation du nitrure se trouvant sur les flancs de zone active.

L'idée proposée pour contrer ce phénomène tout en conservant les propriétés de passivation sur silicium a été de coupler ce procédé à un procédé de gravure non sélectif à base de CHF_3 . Le passage d'une gravure continue à une étape de gravure par cycles basée sur l'alternance d'étapes de passivations-gravures a donc été réalisé et cela a été le point principal de la technique développée. Les analyses XPS sur plaques témoins ont montré que l'affinité de dépôt plus importante sur silicium permettait la mise en place de cette nouvelle approche. L'ajout de l'étape de gravure non sélective avait donc pour principal intérêt la limitation de la croissance d'oxyde

sur nitrure. Un calibrage précis du temps des étapes a donc été nécessaire afin d'obtenir des conditions suffisantes de dépôt sur silicium. Cela se traduit, pour des temps paramétrés de 20s de dépôt et de 5s de gravure, par l'augmentation de la couche déposée après chaque cycle sur silicium tandis que sur nitrure l'oxyde reste limité en épaisseur. Dans ces conditions la gravure du nitrure pouvait se poursuivre sans passivation. Comparativement au procédé plasma continu, les résultats du procédé cyclé indiquent une amélioration de la rugosité sur plaques témoins. Cela s'explique par la diminution des phénomènes de micromasquages avec l'insertion de la gravure non sélective. Cela a aussi permis l'amélioration des vitesses de gravure sur nitrure, tout en conservant une passivation importante sur silicium (consommation <1nm).

Une preuve de concept ayant été établie sur les plaques témoins, le passage aux essais sur plaques avec motifs a été réalisé. Ils indiquent plusieurs points à améliorer : la consommation de silicium de la zone active (5nm), ainsi qu'une perte de dimension latérale de l'espaceur (10nm). Une optimisation de procédé est alors nécessaire. Une réduction du temps de l'étape de gravure ainsi que l'insertion d'une étape de pré-oxydation ont permis d'améliorer ces points mais ont provoqué l'apparition d'endommagements dans le silicium. Des essais ont montré que ce phénomène était alors la conséquence de la chimie fluorée CHF_3 à l'étape de gravure.

Pour limiter cet endommagement du silicium, le passage à une chimie où la présence de fluor monoatomique est réduite a été réalisé. La chimie $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4$ étudiée au chapitre III a donc été utilisée. Il en résulte une diminution de l'endommagement ainsi qu'une consommation limitée à 3nm de la zone active. La gravure totale du nitrure sur les flancs de zone active a aussi été obtenue ainsi que la préservation de la dimension critique espaceur à 12nm même si une réduction du nitrure à la base de l'espaceur a pu avoir lieu.

Un dernier essai basé sur une oxydation intermédiaire a permis la conservation du pied de l'espaceur avec une épaisseur de 9nm. Ce dernier point testé correspond au meilleur procédé réalisé et a permis de se rapprocher des contraintes de la gravure des espaceurs 3D avec une faible consommation de zone active (3nm), une conservation de CD minimale (9nm) et la gravure totale du nitrure (selon 52,5nm) sur les flancs de zone active.

L'ensemble des essais réalisés permet donc d'aboutir à un résultat concluant grâce au principe d'une succession de cycles de passivations, oxydations, gravures qui représente une toute nouvelle approche de la gravure des espaceurs. Elle permet dans tous les cas de répondre au mieux aux contraintes des nouvelles intégrations 3D. Ce procédé ouvre une perspective différente sur les gravures de hautes précisions nécessaires aux nouvelles architectures car basé sur une passivation sélective par le biais d'une couche non réactive ce qui est en rupture avec les procédés conventionnels à l'étude comme l'ALE qui est lui basé sur une fonctionnalisation en extrême surface du matériau à graver.

En conclusion, des résultats probants ont été obtenus avec le développement d'un procédé novateur qui reste à perfectionner. Ce travail aura finalement permis l'exploration de nouvelles voies pour la gravure des espaceurs des architectures avancées et ouvre ainsi de nouvelles perspectives.

Dans la continuité de ce travail, une étude plus approfondie sur la compréhension des mécanismes de dépôts sur les différents matériaux tels que silicium, nitrure de silicium ou encore oxyde de silicium doit être menée. Cette étude fait actuellement l'objet de la thèse de Valentin Bacquié qui reprend mes travaux de thèse.

Au-delà de la gravure de nitrure de silicium, pour des nœuds technologiques plus avancés l'introduction de matériaux basse permittivités est envisagé. En effet, l'espaceur est un élément essentiel du transistor MOS car il permet l'isolation de la grille par rapport à la source et au drain, mais la présence d'un isolant parmi ces différentes zones entraîne la formation de capacités parasites qui sont à l'origine de l'augmentation des temps de réponses des composants. Ce phénomène est accentué avec l'utilisation de nitrure de silicium qui possède une constante diélectrique relativement importante de 7,5. Une solution consiste en l'intégration de matériaux dits « low-k » tels que le SiOCN, SiBCN ou encore le SiCO. Cela entraîne néanmoins l'apparition de nouvelles problématiques qui concernent la gravure. Dans ce contexte il est important de pouvoir évaluer la compatibilité de ce nouveau procédé cyclé vis-à-vis de ces matériaux low-k. Cette étude est également menée par Valentin Bacquié dans le cadre de sa thèse.

Enfin, au-delà de la considération matériau/chimie de gravure, une nouvelle approche pourrait être également étudiée.

En effet, une technique alternative a vu le jour au LETI en 2014 et a été développée initialement pour le nœud 14nm de transistors 2D FDSOI, ce qui était adapté à l'architecture du composant. La direction préférentielle des ions dans le sens orthogonal au substrat pendant l'implantation plasma en réacteur ICP permettait la modification des zones d'intérêt. Avec l'évolution des architectures cette seule direction d'implantation autorisée par les plasmas n'est plus suffisante puisqu'il devient nécessaire d'atteindre les flancs de zone active placés dans le plan orthogonal au substrat. Afin d'obtenir plus de flexibilité sur les directions des flux d'ions, une possibilité est de remplacer l'étape de modification en chambre plasma par une étape d'implantation ionique tiltée.

Avec les architectures 3D, des contraintes géométriques supplémentaires apparaissent et peuvent empêcher, par phénomène d'écrantage, la modification du nitrure se trouvant sur les flancs de zone active. Un angle limite d'implantation doit être pris en compte (Figure V-1).

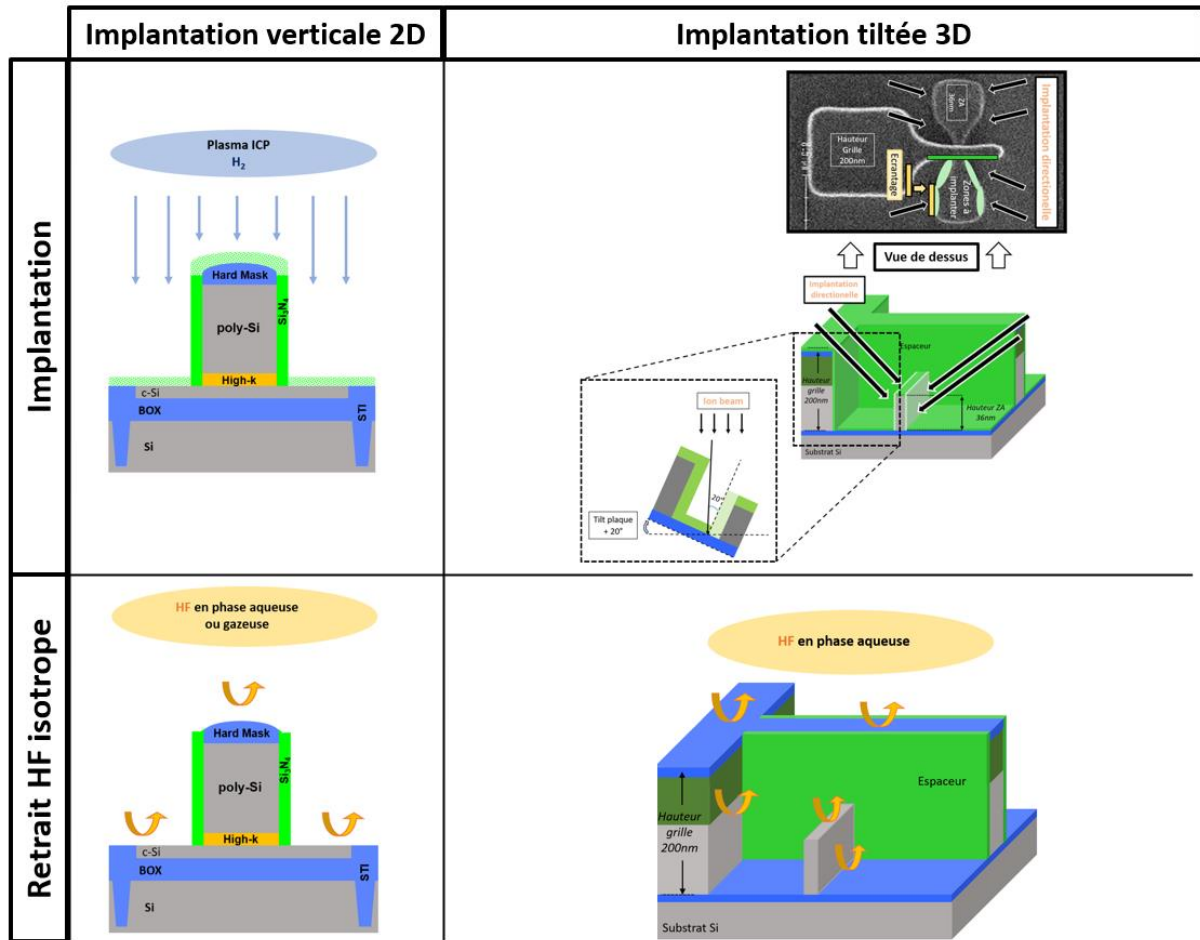


Figure V-1. Schéma de principe de l'implantation verticale pour les applications 2D et tiltée pour les architectures 3D sur dispositifs.

Un angle maximum d'implantation de 20° par rapport à la normale de la plaque a ainsi été déterminé par calcul. Cette donnée souligne l'importance du contrôle directionnel du flux d'ions pour une application 3D.

Des essais ont été menés afin de déterminer l'espèce chimique qui serait la plus efficace pour la gravure du matériau après modification. Trois espèces ont été testées : l'argon, espèce de masse importante mais inerte chimiquement tandis que l'oxygène et le fluor sont plus légers mais peuvent potentiellement se lier chimiquement avec les atomes du substrat. Les consommations sont mesurées et présentées sur la figure V-2 après différents temps de HF 1%.

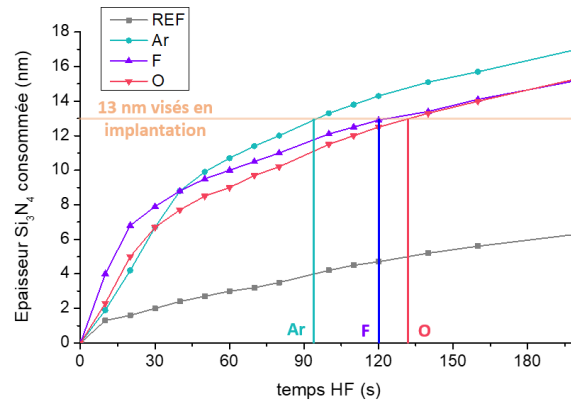


Figure V-2. Consommations de Si_3N_4 en fonction du temps de HF 1% appliqué après implantation Ar, F, O sur plaques témoins.

On constate que le retrait de 13nm de nitrure modifié visé s'obtient après 87s de HF 1% avec l'implantation d'argon tandis que ces temps sont plus importants pour le fluor (120s) et l'oxygène (132s). Ainsi les effets physiques de l'implantation liés au nombre de masse atomique des espèces implantées ($A_{Ar} > A_F > A_O$) sont responsables de l'efficacité du retrait de la couche modifiée. Les effets chimiques sont donc négligeables par rapport aux effets physiques. De plus, afin d'éviter l'implantation d'espèces qui peuvent avoir un impact chimique sur le silicium sous-jacent lors de l'intégration, l'argon est privilégié pour son aspect inerte chimiquement.

Afin de comprendre l'impact de ces modifications, des images TEM EDX ont été réalisées sur nitrure de silicium après une modification par implantation argon. Elles sont présentées sur la figure V-3 suivante :

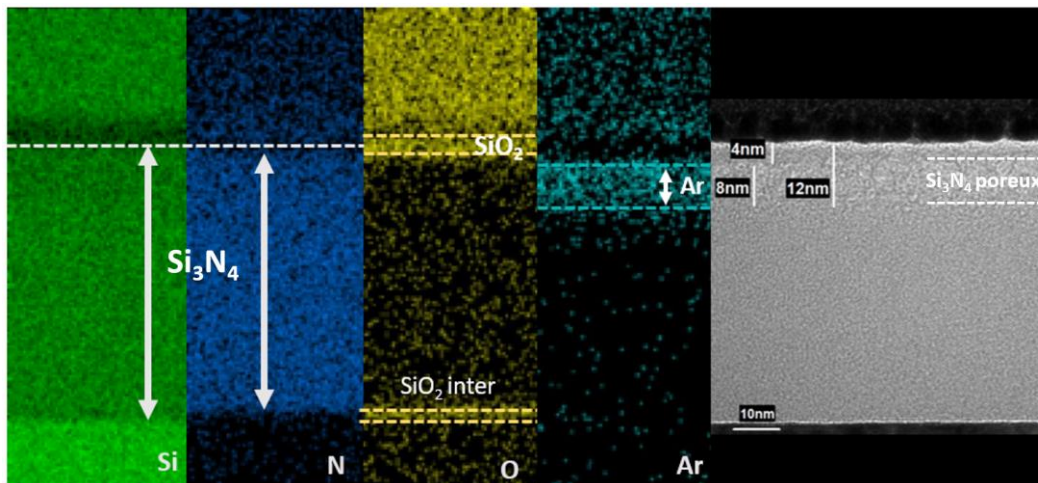


Figure V-3. Implantation argon sur plaques témoins avec une énergie de 9KeV pour une dose de $1E16$.

Les analyses EDX indiquent qu'une couche d'oxyde de 4nm a été formée, probablement après remise à l'air, au-dessus de la zone implantée en argon qui s'étend sur 8nm. Ces images TEM montrent une région modifiée de 12nm qui présente un aspect morphologique différent du reste du nitrure non modifié. C'est ici la manifestation des effets physiques d'endommagement réalisé

par le passage des ions argon dans la matière et explique l'augmentation des vitesses de gravure en HF 1%.

Par la suite, des essais sur plaques avec motifs ont été réalisés avec pour objectif principal de montrer la possibilité du retrait nitrure présent sur les flancs de la zone active. Pour des raisons pratiques d'observations TEM sur motif, l'implantation a été réalisée dans le même plan que celui de l'espaceur présent sur les flancs de grille (figure V-4). Dans le cas réel de l'intégration ces flancs ne seront pas impactés par l'implantation et présenteront une consommation inférieure à 3nm liée à l'exposition au HF 1%.

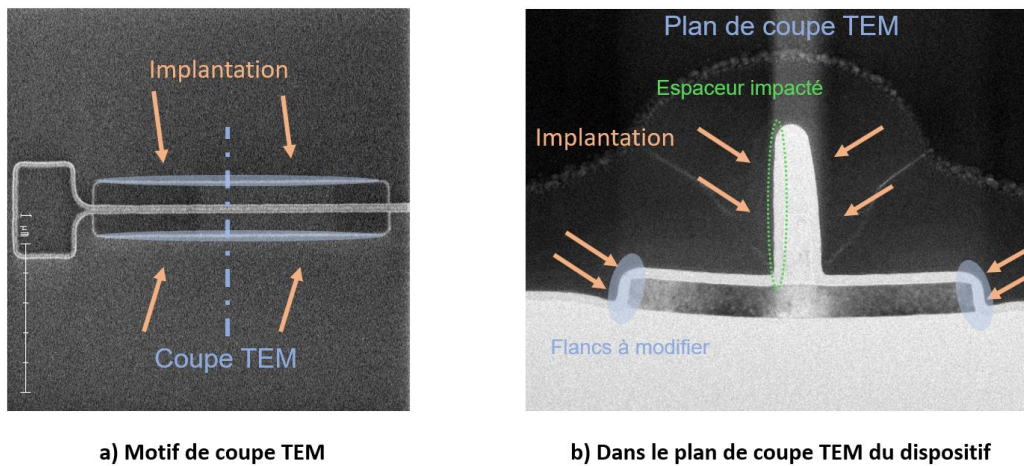


Figure V-4. Zones impactées par l'implantation lors des essais pour les mesures TEM sur dispositif.

Un test préliminaire en énergie a été testés, 4KeV pour une profondeur visée de 7nm (figure V-5).

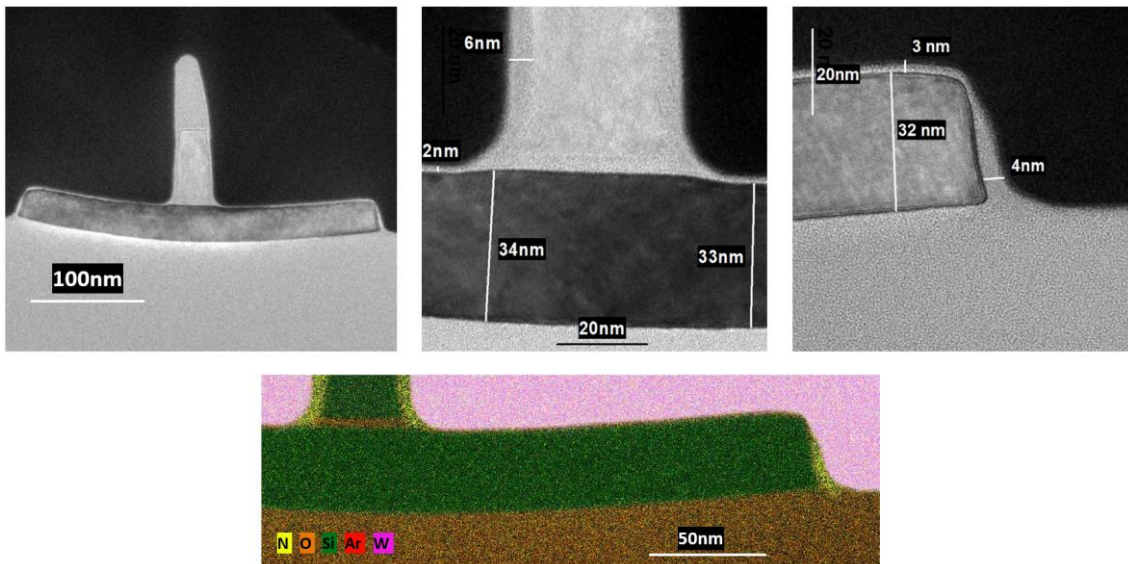


Figure V-5. Images TEM et EDX après implantation Ar à l'énergie de 4KeV et une dose de 10^{16} puis application d'un HF 1% pendant 80s.

Nous constatons le retrait de 7nm de nitrure sur les flancs pour la condition en énergie de 4KeV. Le principe du contrôle en profondeur de l'épaisseur modifiée est donc bien vérifié et dépendant de l'énergie d'implantation.

Ces essais permettent de valider le principe de cette méthode de gravure : la possibilité d'une modification du nitrure de silicium selon une direction privilégiée ce qui permet son retrait sélectif.

Ces expérimentations permettent donc la validation du concept bien que plusieurs points restent à améliorer. Des essais complémentaires sont donc nécessaires à la validation d'un procédé final.

Cette option d'implantation puis retrait constitue néanmoins une alternative intéressante pour la gravure des espaceurs sur les architectures 3D et c'est pour cette raison qu'une preuve de concept a ici été présentée.

Conclusion finale

L'ensemble des expérimentations réalisées au cours de cette thèse a permis le développement d'un procédé qui peut tendre en théorie à des sélectivités infinies quelles que soient les surgravures à appliquer ce qui est un avantage conséquent compte tenu des différentes hauteurs de zone active qu'il est possible de rencontrer avec les architectures 3D. Dans l'état d'avancement actuel, la gravure du nitrure de silicium s'effectue selon plusieurs nanomètres par cycles mais une maîtrise plus poussée du dépôt et de la gravure pourrait permettre d'atteindre des précisions de gravure proches de la dimension atomique ce qui permettrait de se rapprocher de conditions de gravures par monocouches atomiques (ALE) mais aussi de sélectivités infinies. Dans cette optique, une optimisation de la chimie de dépôt ainsi que des paramètres plasma de l'étape de gravure est menée par Valentin Bacquié, qui poursuit aussi l'étude et le développement de cette technique au cours de sa thèse.

Résumé

La taille des composants microélectroniques ne cesse de diminuer afin de satisfaire les nouveaux besoins en termes de puissances de calcul et d'intégration aux appareils mobiles. Dans cette course à la miniaturisation, l'architecture conventionnelle dite « planar » ou 2D des composants CMOS tend à atteindre ses limites concernant la fiabilité de contrôle électrostatique du canal de conduction et cela à partir du nœud technologique 22nm. Afin de contrer cette problématique, les architectures dites « FinFET » et nano-fils empilés (3D) ont fait leur apparition. Ces nouvelles architectures plus complexes, imposent de nouvelles contraintes lors des différentes étapes de fabrication. L'une des étapes les plus critiques concerne la gravure du premier espaceur en nitrure de silicium. En effet, avec une architecture 3D la surgravure à appliquer est alors beaucoup plus conséquente (>300%) et impose des sélectivités $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Si}$ importantes ainsi qu'un faible endommagement du silicium exposé. Ce travail de thèse se concentre dans un premier temps sur l'étude des procédés conventionnels de la gravure des espaceurs. Ayant déterminé leurs limites pour les applications 3D, l'étude s'est alors portée sur le développement d'un procédé de gravure innovant basé sur une succession d'étapes de dépôt, gravure entrant en rupture avec les procédés continus conventionnels. Grâce à la formation d'une couche d'oxyde préférentielle sur silicium, une passivation est alors initiée tandis que le nitrure de silicium reste favorablement exposé à l'étape suivante de gravure. Des sélectivités de $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Si}$ de 53 ont pu être obtenues et les essais sur plaques avec motifs ont démontré la validité de cette méthode. Une technique alternative basée sur une implantation d'ions argon suivit d'un retrait isotrope est aussi abordée et représente une perspective intéressante.

Abstract

Integrated circuits never stop shrinking to satisfy the increasing demand in computing power and mobile device integration. In this race, the conventional « planar » or 2D architecture of CMOS components tends to reach its limits in terms of electrostatic conduction channel control reliability since the 22nm technology node was reached. To solve this issue, « FinFET » and stacked nanowires (3D) architectures came into existence. These complicated new architectures necessitate overcoming new constraints during the component manufacturing. One of the most challenging steps concerns the nitride spacer etching. With a 3D architecture, the over-etch to apply is indeed, much more significant (>300%) and requires that high $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Si}$ selectivity is achieved while damages on silicon are avoided at the same time. Firstly, this thesis work focuses on the conventional spacer etching process and its limitations for 3D applications. Then the study focuses on the development of an innovative etching process based on alternative steps of deposition and etching. It is seen that an oxide formation preferentially on silicon combined with a nitride etching step allows us to reach a selectivity as high as 53. The developed process has been tested on patterned wafers and has demonstrated the concept validity. At the end of this study, an alternative technique based on argon implantation followed by wet etching is discussed and opens an interesting perspective.