



HAL
open science

Développement de procédés de gravure isotrope de Silicium sélectivement au silicium Germanium pour des applications CMOS sub 10nm

Sana Rachidi

► **To cite this version:**

Sana Rachidi. Développement de procédés de gravure isotrope de Silicium sélectivement au silicium Germanium pour des applications CMOS sub 10nm. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALT030 . tel-03097358

HAL Id: tel-03097358

<https://theses.hal.science/tel-03097358>

Submitted on 5 Jan 2021

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 L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Sana RACHIDI

Thèse dirigée par **Nicolas POSSEME**

Et encadrée par **Alain CAMPO** et **Virginie LOUP**

Préparée au sein du **CEA-Leti** dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

Développement de procédés de gravure isotrope de Silicium sélectivement au Silicium Germanium pour des applications CMOS sub 10 nm.

Thèse soutenue publiquement le **15/09/2020**, devant le jury composé de :

M. Laïfa BOUFENDI

Professeur à l'université d'Orléans, Rapporteur

Mme. Sophie BOUCHOLE

Directrice de recherche, C2N UMR9001, C2N/UPSACLAY, Rapportrice

M. Ahmed BSIESY

Professeur à l'université Grenoble Alpes, Président de jury

M. Antoine GOULLET

Professeur à IMN Nantes, Examineur

M. Nicolas POSSEME

Directeur du laboratoire de gravure au CEA-Leti, Directeur de thèse

M. Alain CAMPO

Ingénieur de recherche au CEA-Leti, Encadrant de thèse

Mme. Virginie LOUP

Ingénieure de recherche au CEA-Leti, Encadrante de thèse





Remerciements

Ce travail a vu le jour grâce à la contribution et l'aide de plusieurs personnes, que je souhaite donc, à travers ces quelques lignes, leur faire part de ma sincère reconnaissance.

Je remercie en premier lieu les membres du jury : Mme. Sophie Bouchoule, M. Laïfa Boufendi, M. Ahmed Bsiesy et M. Antoine Goulet qui ont accepté d'évaluer mon travail et pour leurs questions pertinentes lors de la soutenance. .

Je tiens à exprimer ma grande reconnaissance à monsieur Alain Campo, ingénieur chercheur au LGRA, qui a su encadrer efficacement ces travaux de recherche (partie gravure sèche). Sa compétence, sa réactivité, sa franchise et sa sincérité m'ont été très précieuses pour mener à bien cette thèse.

Je remercie également monsieur Nicolas Posseme, directeur du LGRA, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de son laboratoire et avoir été mon directeur de thèse. J'ai pu apprécier ses qualités scientifiques et humaines au cours de ces trois ans de travail au CEA-Leti/ LGRA.

Merci également à madame Virginie Loup, ingénieur procédés de nettoyage et gravure humide au CEA-Leti, d'avoir encadré la partie gravure humide de mon travail de thèse. Son implication dans cette thèse et ses qualités professionnelles ont été très appréciables.

Je voudrais ensuite saluer tous les membres de l'équipe de gravure du laboratoire LGRA : Yann, Jérôme, Vincent, Fred, Gabi, Simon, Mathieu, Valentin, Patricia, Christelle, Christian et Pauline.

Je ne peux pas oublier non plus mes amis Giulia, Oumaima, Kaoutar, sylvain, Virginie et Mathias pour les moments passés ensemble (au travail et en dehors du travail). J'aimerai aussi remercier Vincent Renaud pour les répètes et pour son soutien.

C'est maintenant le moment de remercier tous les membres de ma famille pour leur soutien inconditionnel (ma mère, mon père et mes très chers frères). Sans eux je ne serai pas à ce niveau aujourd'hui.



Table des matières

Résumé	9
Abstract	11
Chapitre I- Introduction générale.....	13
I.1 La microélectronique	13
I1.1 Les évolutions de la microélectronique	13
I1.2 Les transistors CMOS	15
I.2 Les enjeux de la miniaturisation et les améliorations actuelles	18
I2.1 Problèmes de fonctionnement liés à la miniaturisation.....	18
I2.2 Les matériaux innovants	20
I.3 Les architectures alternatives	24
I3.1 La technologie silicium sur isolant (SOI)	24
I3.2 Dispositifs multigrilles.....	26
I.4 La gravure dans la microélectronique.....	31
I4.1 La gravure humide	32
I4.2 La gravure plasma	33
I.5 L'état des lieux de la gravure isotropique de Silicium et silicium germanium.....	37
I5.1 La gravure sèche.....	37
I5.2 La gravure humide	38
I.6 Objectifs de la thèse	38
Chapitre II- Dispositif expérimental.....	41
II.1 Présentation des échantillons	41
II1.1 Hétéroépitaxie.....	41
II1.2 Si-Silicium Germanium.....	42
II1.3 L'hétéroépitaxie Si-SiGe par dépôt chimique en phase vapeur.....	45
II.2 Les équipements de gravure	46
II2.1 Gravure plasma: ALLEGRO CDE 300 mm	46
II2.2 Gravure humide.....	49
II.3 Présentation des techniques de caractérisations	50

II3.1	Caractérisation dimensionnelle et morphologique	50
II3.2	Caractérisations physicochimiques	57
Chapitre III-	Etude du procédé de gravure plasma sélective de Si versus $\text{Si}_{10,7}\text{Ge}_{0,3}$	69
III.1	Mise en place des conditions de l'étude	69
III.2	Paramètres de gravure.....	70
III2.1	Influence des flux des gaz injectés : $\text{CF}_4/ \text{N}_2/ \text{O}_2$	70
III.3	Influence du temps de gravure	82
III3.1	La gravure de Si.....	82
III3.2	La gravure de SiGe	84
III.4	Optimisation de la sélectivité du procédé de gravure	90
III4.1	Variation des paramètres de la machine.....	90
III4.2	Influence des prétraitements oxydants	94
III.5	Conclusion du chapitre III.....	99
Chapitre IV-	Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus $\text{Si}_{10,7}\text{Ge}_{0,3}$ sur plaques patternées.....	101
IV.1	Application du procédé de gravure sur les empilements avec un CD de 20 nm	101
IV.2	Etude du phénomène d'arrêt de gravure	106
IV2.1	Influence de l'état d'oxydation de la surface gravée	106
IV2.2	Influence de la nature du substrat	107
IV2.3	Influence de la composition de l'alliage SiGe.....	108
IV2.4	Influence des épaisseurs de l'empilement	110
IV2.5	Etude par simulation des contraintes appliquées sur l'empilement étudié.....	112
IV2.6	Influence des paramètres de gravure	117
IV.3	Conclusion du chapitre IV	128
Chapitre V-	Gravure humide alcaline du Si sélectivement au $\text{Si}_{10,7}\text{Ge}_{0,3}$	131
V.1	Conditions expérimentales.....	131
V.2	Investigation de plusieurs chimies de gravure alcalines.....	133
V2.1	Cinétique et sélectivité de gravure.....	133
V2.2	Analyses des surfaces après gravure	134
V2.3	Mécanismes de la gravure alcaline.....	137
V2.4	Rugosité de surface après gravure.....	138
V2.5	Anisotropie des chimies étudiées : caractérisation MEB des motifs	140
V.3	Impacte de l'addition d'un agent oxydant sur l'isotropie de la chimie NH_4OH	144

V3.1 Cinétique et sélectivité de gravure.....	144
V3.2 Analyses des surfaces après gravure	145
V3.3 Mécanismes de gravure	149
V3.4 Rugosité de surface après gravure.....	150
V3.5 Gravure des motifs.....	151
V.4 Conclusion du chapitre V	153
Conclusion Général	155
Bibliographie	159



Résumé

« Développement de procédés de gravure isotrope de silicium sélectivement au silicium germanium pour des applications CMOS sub 10 nm. »

Les réductions des dimensions des dispositifs CMOS imposent d'introduire de nouvelles architectures et de nouveaux matériaux dans l'empilement des transistors. Ainsi, on envisage de remplacer le transistor classique par les dispositifs GAA (« Gate All Around ») avec des SNWs (« stacked nanowires ») en $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ sub 10 nm. L'intégration de ces nouveaux matériaux entraîne de nouvelles problématiques qui nécessitent le développement de nouveaux procédés de gravure.

L'objectif de ce travail de thèse est de développer et d'optimiser les procédés de gravure isotrope par voie sèche (plasma) et par voie humide capables de graver sélectivement le silicium par rapport au SiGe dans le but de réaliser des nanocanaux en $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ suspendus à partir de l'empilement suivant (Si 8 nm/ $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 8 nm) $\times 2$ avec un CD 20 nm.

L'étude réalisée sur la gravure plasma à base de $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ a montré la formation d'une couche réactive épaisse de 8 nm SiO_xF_y sur le silicium et d'une fine couche de 2 nm de passivation $\text{SiO}_x\text{F}_y + \text{GeO}_x\text{F}_y$ sur le SiGe après gravure. A partir de ces résultats, nous avons pu optimiser la sélectivité du procédé de gravure en appliquant un traitement plasma oxydant avant l'exposition à la chimie de gravure. Nous avons montré ainsi qu'il est possible de libérer des nanofils de SiGe (ayant une épaisseur de 8 nm et un CD de 20) avec une sélectivité de l'ordre de 20.

Concernant l'étude portée sur la gravure humide de Si vs SiGe, nous avons montré que la gravure par chimie alcaline est anisotrope par rapport aux plans $\langle 111 \rangle$ du silicium sacrificiel. Ainsi, seuls les motifs ayant un CD inférieur à 6 nm peuvent être réalisés. La libération des nanofils SiGe de CD plus grand nécessite des couches sacrificielles de Si ayant une épaisseur supérieure à environ $\sqrt{2}CD$. Nous avons enfin montré que l'ajout du peroxyde dans la chimie alcaline NH_4OH permet de réduire son anisotropie par rapport aux plans $\langle 111 \rangle$ du Si et qu'il est possible, à partir de l'empilement étudié, de libérer les nanofils de SiGe ayant un CD de 10 nm.



Abstract

“Development of isotropic etching processes of silicon to silicon germanium for sub 10 nm CMOS applications.”

Maintaining high electronic properties while downscaling CMOS devices requires the integration of novel architectures and novel materials. Gate all around (GAA) architectures with $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ as stacked nanochannel have emerged as a solution. This technology requires the development of new etching processes.

In this work, we have so investigated the dry and wet isotropic etching of silicon selectively to SiGe applied on the following pattern ($\text{Si } 8 \text{ nm} / \text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3} \text{ } 8 \text{ nm}$) $\times 2$ with a CD of 20 nm.

The dry isotropic etching of Si vs SiGe using downstream $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ plasma chemistry have shown that, during the etching process, a highly reactive 8 nm SiO_xF_y layer is formed on silicon while a 2 nm thick passivation layer is observed on SiGe. Based on these results, Si vs SiGe etching process selectivity was improved by applying a dry oxidant treatment prior to the etching chemistry and SiGe nanowires were so demonstrated to be released with a selectivity of 20.

Concerning the wet etching of Si selectively to SiGe, we have evidenced that the alkaline etchants are anisotropic. The etch rate for the $\langle 111 \rangle$ crystal planes of the Si crystal is smaller than the etch rate of any other crystal plane. Thus, only devices with a CD inferior to 6 nm are possible to release using an alkaline chemistry. Aiming for larger CDs requires sacrificial layers thicknesses greater than $\sqrt{2}CD$. Finally, we have shown that the addition of peroxide to the alkaline chemistry NH_4OH reduces its anisotropy with respect to the $\langle 111 \rangle$ plane of Si. Based on this, it is possible to release SiGe nanowires with a CD of 10 nm from the studied pattern.



Chapitre I- Introduction générale

Dans ce chapitre, une première partie sera consacrée à l'évolution de la microélectronique. La fabrication et le principe de fonctionnement des transistors CMOS seront ensuite décrits. Nous verrons aussi les enjeux engendrés par la réduction des dimensions des transistors et les améliorations envisagées pour poursuivre cette miniaturisation. Puis nous nous intéresserons à l'état de l'art des procédés de gravure isotrope et sélective par voie sèche et humide. Enfin nous concluons en précisant les objectifs de cette thèse.

I.1 La microélectronique

I1.1 Les évolutions de la microélectronique

En 1920, Julius Edgar Lilienfeld dépose un brevet décrivant la conception et le fonctionnement d'un dispositif qui ressemble au transistor MOS (Métal Oxyde Semiconducteur) actuel [1]. En 1947, trois physiciens américains du laboratoire Bell : John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley marquent l'histoire du domaine avec l'invention du premier transistor bipolaire sur substrat de germanium pour lequel ils reçurent un prix Nobel de physique en 1956 [2]. Suivra en 1956 le premier transistor bipolaire sur un substrat de silicium, beaucoup moins cher et plus facile à élaborer, fabriqué au sein d'une jeune entreprise : Texas Instrument.

En 1958, Jack Kilby conçoit le premier circuit intégré comprenant plusieurs composants (résistance, condensateurs, transistors). Un an plus tard, Jean Hoerni met au point la technologie « Planar » qui permet de réaliser facilement des composants dans un même monocristal en mettant en œuvre un procédé de masquage pour modifier certaines zones du substrat. Cette technique est présentée dans son brevet déposé en 1959 [3]. Une grande avancée est réalisée en 1960 avec la conception du premier transistor MOS par D.Kahn et M.Attala. Trois ans plus tard, F.Wanllas conçoit la technologie CMOS (complémentaire « Metal Oxide Semiconductor ») qui est basée sur l'association d'un transistor de type n et de type p. La capacité de ces transistors CMOS à réaliser des fonctions logiques simples avec un faible courant d'entrée a permis la réalisation du premier microprocesseur au monde, l'Intel 4004 en 1971 composé de 2300 transistors.

En 1965, Gordon Moore cofondateur d'Intel, annonce la loi de Moore qui désigne le processus de miniaturisation avec une réduction par deux tous les 18 mois de la taille des transistors des microprocesseurs sur une puce de silicium (Figure I-1). Cette loi empirique s'est imposée comme un modèle économique pour décrire l'évolution technologique des circuits intégrés.

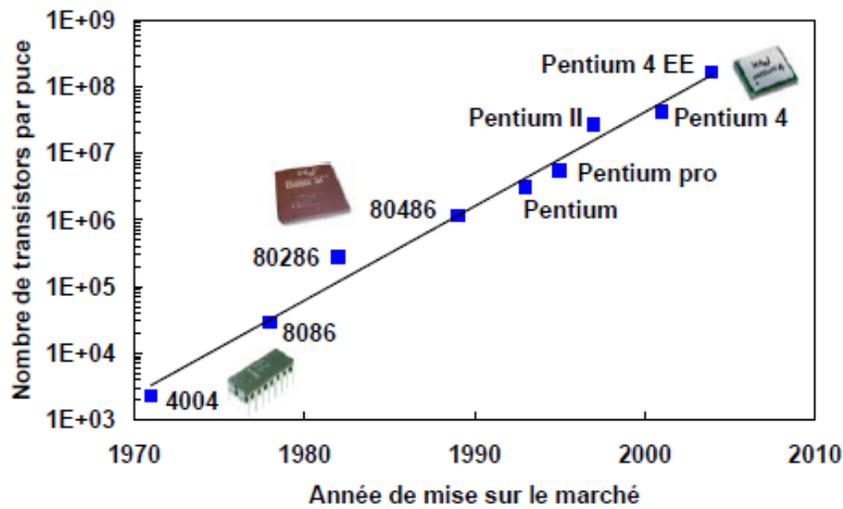


Figure I-1: Loi de Moore montrant l'évolution du nombre de transistor avec leur date de mise sur le marché pour les microprocesseurs commercialisés par Intel [4].

La miniaturisation des transistors entraîne une amélioration des performances des circuits intégrés. En effet, la vitesse de fonctionnement des dispositifs augmente avec la réduction des dimensions des transistors permettant une plus grande capacité de calcul. De plus, l'augmentation de la densité d'intégration des transistors implique également une réduction du coût de production d'une fonction élémentaire. A titre d'exemple, le coût d'un transistor sur un circuit intégré a été réduit par 60 en 15 ans [5]. Afin de poursuivre cette évolution des performances, le SIA (Semiconductor Industry Association) met au point depuis 2010 une feuille de route établie par l'ITRS (International Technology Roadmap for semiconductors) tous les ans. Son rôle est de déterminer toutes les exigences et prédictions liées à la réduction des dimensions des transistors ainsi que les principaux axes de recherche de ce domaine. Le Tableau I-1 présente comme exemple les prévisions établies par l'ITRS en 2004.

Tableau I-1: Prévisions de l'ITRS en 2004 [6].

Année de début de production	1995	1997	1999	2001	2004	2007	2010	2013	2016
Technologie (demi-période en nm)	350	250	180	130	90	65	45	32	22
Longueur physique de grille (en nm)				65	37	25	18	13	9
Capacité des mémoires (bits/circuit)	64 M	128 M	256 M	512 M	1 G	4 G	8 G	32 G	64 G
Microprocesseurs hautes performances (nb de transistors pour un circuit de 310 mm ²)				0,3 G	0,5 G	1,1 G	2,2 G	4,4 G	8,8 G
ASIC (nb de transistors pour un circuit de 572 mm ²)				0,7 G	1 G	2 G	4 G	8 G	16 G
Fréquence d'horloge interne max (GHz)	0,3	0,5	0,7	1,7	4	9	15	23	40
Nombre de couches d'interconnexion (métal)	4	5	6	7	8	9	10	10	12
Nombre de masques (microprocesseurs)				25	25	27	27	29	32
Tension d'alimentation (Volts) pour un circuit hautes performances	3,3	2,5	2	1,2	1,2	1,1	1	0,9	0,8
Tension d'alimentation (Volts) pour un circuit à faible dissipation en mode veille				1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
Puissance maximum dissipée avec radiateur (Watts)	80	90	110	130	160	190	200	200	200
Puissance maximum dissipée circuit pour un portable sur batterie (Watts)					2,2	2,5	2,8	3	3

Aujourd'hui, la loi de Moore est néanmoins dépassée. Les plus petites dimensions des circuits intégrés en phase de développement sont inférieures à la dizaine de nanomètre et, à cette échelle de grandeur, les effets physiques rencontrés sont de plus en plus complexes. Dans ce contexte, il est donc nécessaire d'évaluer de nouvelles pistes. L'introduction de nouveaux matériaux ainsi que des nouvelles architectures est ainsi envisagée afin d'optimiser le fonctionnement des transistors CMOS, qui sont la brique de base de la microélectronique.

La partie suivante sera ainsi consacrée aux principes de fonctionnement des transistors CMOS. Nous détaillerons par la suite les défis technologiques que représente la miniaturisation des transistors et les différentes notions d'optimisation envisagées.

11.2 Les transistors CMOS

Le transistor MOS permet de moduler le courant électrique circulant entre deux électrodes de la source vers le drain, via une tension appliquée sur une troisième électrode appelée la grille. En appliquant une tension sur la grille, il est possible de commander l'état conducteur ou isolant du transistor, rendant le transistor équivalent à une commande binaire. Par analogie, on peut comparer l'empilement métal/oxyde/semi-conducteur du transistor à un condensateur composé de deux électrodes (le métal et le semi-conducteur). Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes de ce condensateur, des charges de signe opposé s'accumulent de part et d'autre de l'oxyde de grille. En appliquant une différence de potentiel entre les deux extrémités de l'électrode semi-conducteur, les charges ainsi créées, dont les porteurs peuvent être des électrons e^- ou des trous h^+ , sont mises en mouvement (effet de champ) comme présenté sur la Figure I-2. Le type de porteurs majoritaires dans les transistors est défini par la nature des atomes utilisés pour doper le substrat de silicium et former

les jonctions. Il existe alors deux types de transistor : les transistors n-MOS lorsque les porteurs de charge majoritaires sont des électrons et les transistors p-MOS lorsque les porteurs de charge majoritaires sont des trous.

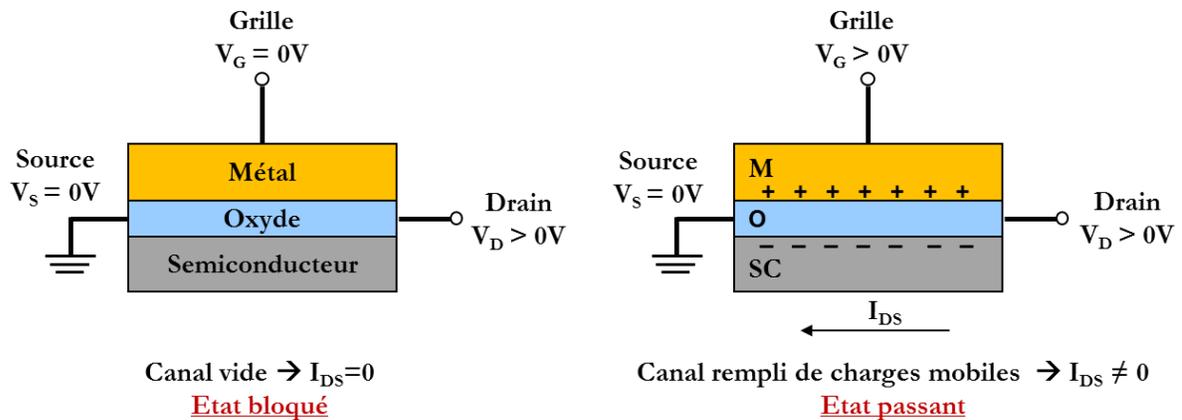


Figure I-2: Effet de champ dans un transistor MOS.

Le transistor MOS, comme illustré sur Figure I-3, est composé d'une électrode de grille, généralement en Si polycristallin, et d'un substrat semiconducteur en Si monocristallin dopé de type N ou P. Le substrat et l'électrode sont séparés par un diélectrique de grille en oxyde de silicium. On intègre ensuite deux régions au substrat : le drain et la source dont le dopage est de type opposé à celui du substrat. Entre ces deux régions se trouve le canal qui permet le passage des porteurs minoritaires entre la source et le drain. Pour un substrat dopé de type P, la source et drain auront ainsi un dopage de type N et le transistor sera dénommé p-MOS. Pour un transistor n-MOS, les dopages du substrat, de la source et du drain seront inversés.

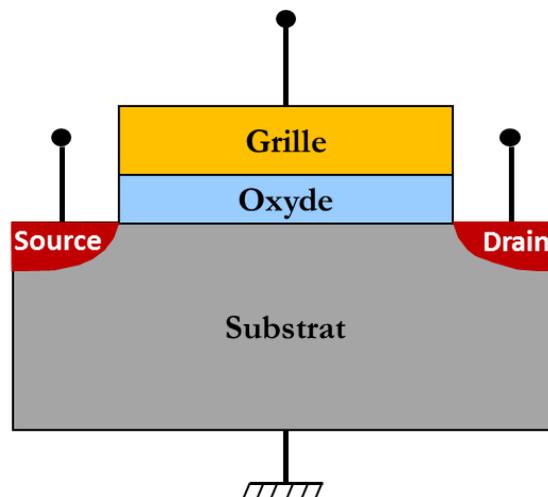


Figure I-3: Schéma de la structure d'un transistor MOS.

Le transistor MOS consiste à moduler la densité de porteurs de charges dans le canal en jouant sur la polarisation de la grille (V_G) qui permet, grâce au bias généré par le champ électrique, d'attirer une quantité de porteurs depuis les réservoirs (source et drain) à la surface du semiconducteur. En appliquant un champ électrique longitudinal (V_{DS}), une couche conductrice appelée « couche d'inversion » est formée au niveau de la surface du semiconducteur.

Il existe deux grands régimes de fonctionnement pour le transistor MOS définis par le seuil du transistor, lui-même décrit par la tension de seuil notée V_{th} . Cette tension correspond à la tension nécessaire à appliquer à la grille pour créer une couche d'inversion. Dans le cas d'un n-MOS, cela signifie que la concentration des porteurs minoritaires en surface (électrons dans le cas du n-MOS) sera égale à la concentration des porteurs majoritaires dans le substrat (trous dans le cas du p-MOS). Lorsqu'une tension V_G inférieure à la tension V_{th} est appliquée au niveau de l'électrode de grille, le transistor est en régime bloqué dit régime d'inversion faible. Dans le cas inverse où cette tension est supérieure à V_{th} , le transistor est en régime passant dit régime d'inversion forte. Chacun de ces régimes fait apparaître trois sous-régimes qui dépendent de la valeur de la tension de drain [7]:

- le régime linéaire ou « ohmique » pour lequel la densité de porteurs est uniforme le long du canal (dans ce cas, la tension de drain V_D est très faible ; c'est à dire très inférieure à V_G). Le transistor se comporte comme une résistance variable où le courant de drain augmente linéairement par rapport à la tension de grille.
- Le régime non linéaire ou « Quadratique » est un régime intermédiaire où la densité de porteurs dans le canal n'est pas uniforme entre la source et le drain (Zone de raccordement).
- Le régime « saturé » est un régime dans lequel la densité de porteurs au niveau du drain devient très faible. Le canal est dit pincé. Ce régime apparait pour $V_D > V_G - V_{th}$ et dans ce cas le courant de drain devient indépendant de V_D .

La Figure I-4 schématise les modes de fonctionnement du transistor n-MOS.

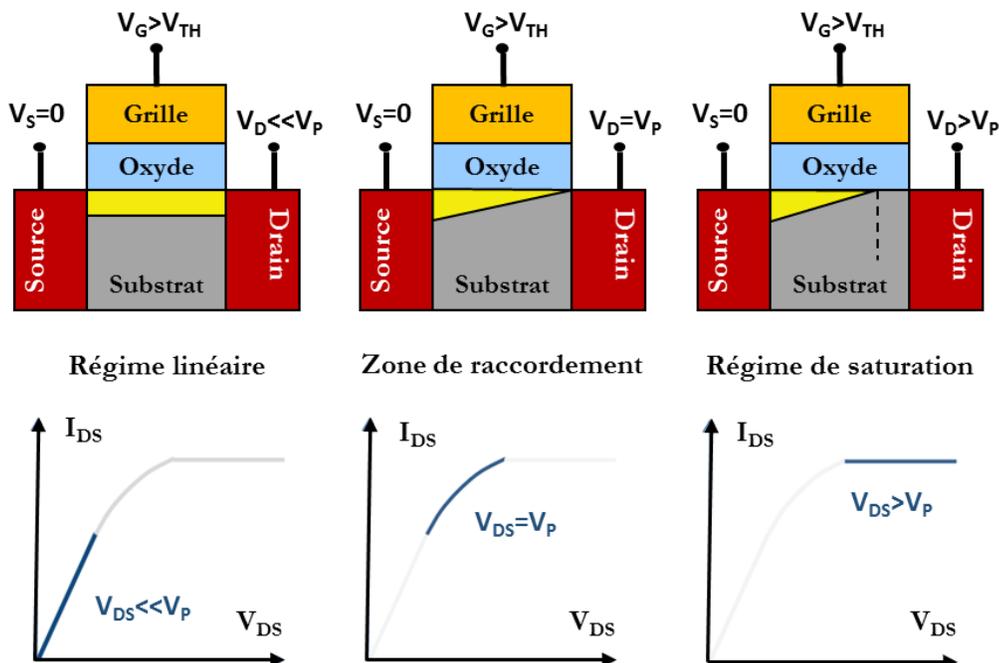


Figure I-4: Illustration des régimes de fonctionnement d'un transistor n-MOS [7].

En pratique, les performances électriques du transistor CMOS, qui consiste à intégrer sur un même substrat des transistors n-MOS et p-MOS, sont évaluées par deux paramètres :

- le courant débité dans le canal I_{on} , que l'on appelle également le courant de saturation et qui garantit une vitesse de commutation des portes logiques élevée. En effet, le temps de commutation est inversement lié au courant I_{on} comme exprimé par la loi suivante :

$$\tau = C_G \times \frac{V_d}{I_{on}} \quad \text{avec } C_G: \text{ la capacité totale de la grille}$$

- le courant de fuite I_{off} qui est faible en état bloqué et assure une faible consommation statique.

Historiquement, la vitesse de commutation d'un transistor ainsi que sa tension d'opération et le courant qui le traverse sont réduits en même temps que le facteur géométrique. Ceci soulève pour chaque nouveau nœud différentes problématiques [8]. En effet, les performances atteintes depuis le début des années 2000 par les transistors ne peuvent plus être augmentées seulement par la géométrie. Depuis 2005, l'optimisation des dispositifs visant à augmenter simultanément la densité des transistors, leur vitesse de fonctionnement et à réduire leur consommation par l'approche conventionnelle de fabrication, dite fabrication Top-Down (où la fabrication se fait par lithographie optique conventionnelle, puis gravure ou métallisation), est impossible.

Nous allons donc, par la suite, détailler les problèmes au niveau des performances électriques du transistor qui expliquent ces complications et analyser les solutions envisagées pour poursuivre la miniaturisation et l'amélioration des performances des dispositifs en microélectronique.

I.2 Les enjeux de la miniaturisation et les améliorations actuelles

I2.1 Problèmes de fonctionnement liés à la miniaturisation

Lors de la réduction des dimensions des transistors, des effets parasites passent du niveau de nuisance mineur à celui de problèmes sérieux qui détériorent le fonctionnement du transistor. Ces effets parasites sont principalement liés à :

- **L'effet de canal court :**

Lorsqu'un transistor est ON le courant I_{on} doit être élevé. Suivant l'équation ci-dessous, pour augmenter I_{on} tout en gardant des temps de commutation très faibles, la longueur de la grille (et donc celle du canal L) doit diminuer. L'effet de canal court désigné par le sigle SCE (pour « Short Channel Effect ») a pour conséquence de réduire de façon non contrôlée la tension de seuil V_{th} du transistor MOS [9].

$$I_{on} = \frac{1}{2} \mu_e \times C_{ox} \times \frac{W}{L} \frac{(V_g - V_{th})^2}{(1 + \delta)^2}$$

μ_e : La mobilité des porteurs

L : La longueur de grille

W : La largeur de grille

δ : Facteur d'effet du substrat

En effet la grille perd le contrôle d'une partie des charges situées à sa verticale. Ce phénomène est lié à ce que l'on nomme le « partage de charge » et il est causé par le rapprochement des jonctions source et drain. Comme le montre la Figure I-5, lorsque la distance entre le drain et la source atteint l'ordre de grandeur de celle des zones de charge d'espace le long des jonctions, la charge du canal n'est plus efficacement contrôlée par la tension de grille et la barrière de potentiel entre la source et le drain s'abaisse [9].

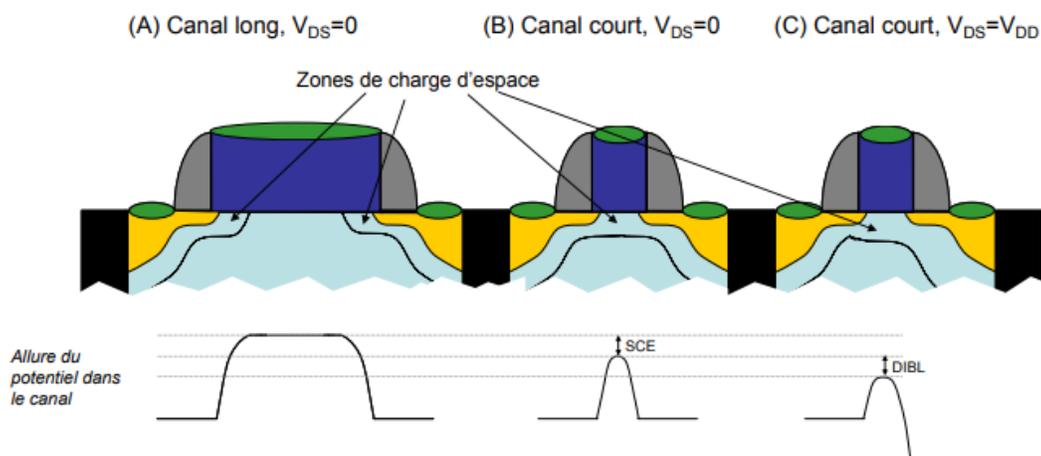


Figure I-5: Illustration du principe de l'abaissement de la barrière de potentiel par réduction de la longueur de grille du transistor. (A) La longueur de grille est très grande devant la taille de la zone déplétée par la source et le drain. (B) Le régime d'effet de canal court (SCE), la longueur de grille est inférieure à la taille de la zone de déplétion. (C) Abaissement de la barrière par la tension de drain (DIBL) [10].

- **L'effet de drain :**

Dans le cas des transistors courts, l'application d'une forte polarisation de drain (augmentation du champ latéral) et d'une faible tension de grille provoquent une chute supplémentaire de la barrière de potentiel source-drain comme présenté plus haut dans la Figure I-5. Cet effet est connu sous le nom de DIBL (« Drain Induced Barrier Lowering »). Le contrôle de la charge devient dépendant du drain en complément de la grille. Il en résulte une augmentation du courant de fuite dans le régime de saturation. [10]

L'effet DIBL et l'effet SCE ont le même impact : Ils abaissent la barrière de potentiel que constitue le canal entre la source et le drain du transistor [11].

- **Le courant de fuite par l'oxyde de grille :**

Diminuer l'épaisseur de l'oxyde de grille se traduit par l'apparition de nouveaux phénomènes de dégradation de l'isolant. A des faibles épaisseurs d'oxyde, le courant tunnel à travers le diélectrique de grille peut largement dépasser le courant I_{off} requis pour certaines applications

(cf. Figure I-6). Quand un champ électrique est appliqué dans l'oxyde (ultra-mince) la probabilité des électrons de franchir la barrière de potentiel grille/oxyde ou oxyde/substrat augmente. La Figure I-6 illustre l'évolution exponentielle du courant de fuite avec la réduction de l'épaisseur d'oxyde.

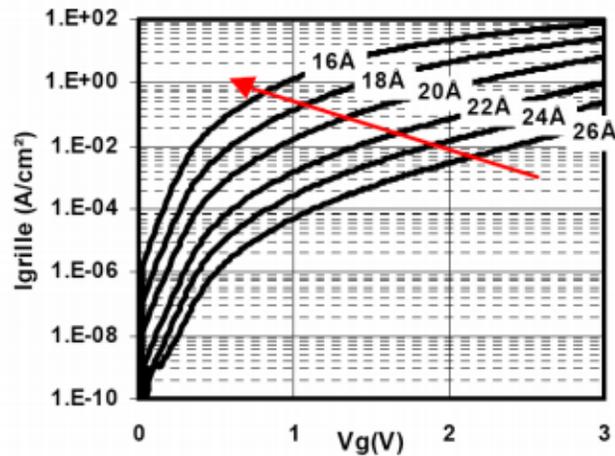


Figure I-6: Le courant de fuite pour différentes épaisseurs d'oxyde [12].

- **La déplétion de grille :**

Ce phénomène est expliqué par la présence d'une zone de déplétion vide de charge lié à une activation insuffisante des dopants près de l'interface grille/oxyde. L'existence de cette zone contribue à l'augmentation de l'épaisseur électrique de l'oxyde de grille. Cet effet devient non négligeable pour les dernières générations de circuit. Il conduit à une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde de grille de l'ordre de 30 à 40% (3 à 4 Å environ) ce qui réduit d'autant la capacité de grille et donc l'effet de modulation de la charge dans le canal [13].

Le fonctionnement du transistor MOS court est donc loin d'être idéal. Les nouveaux effets néfastes apparus avec la diminution de ses dimensions sont devenus tellement importants et prédominants que l'on ne peut plus les négliger. Plusieurs changements technologiques ont donc été proposés pour augmenter les performances sans avoir besoin de réduire les dimensions. Ces solutions englobent l'intégration des nouveaux matériaux plus performants mais aussi une mutation de l'architecture du transistor.

I2.2 Les matériaux innovants

Parmi les moyens simples envisagés pour s'affranchir des défauts parasites introduits par la miniaturisation des dimensions des transistors, il est possible d'introduire de nouveaux matériaux dans l'empilement de grille.

I2.2-A Les diélectriques à haute permittivité ou high-k

La diminution des dimensions des transistors implique l'utilisation d'épaisseurs d'oxyde de grille de plus en plus fines. Ceci conduit malheureusement à des courants de fuite à travers les grilles plus

importants. Il est donc nécessaire d'utiliser des matériaux à forte permittivité permettant d'obtenir une capacité de grille C_{ox} équivalente à celle d'un oxyde de silicium de plus faible épaisseur.

De nombreux diélectriques de grille ont été donc étudiés comme reporté dans le Tableau I-2 :

Tableau I-2: Constantes diélectriques de matériaux diélectriques de grille [13].

Matériau	K	Matériau	K
SiO ₂	3,9	ZrO ₂	20-25
Si ₃ N ₄	7,6	TiO ₂	25
Al ₂ O ₃	10	Ta ₂ O ₅	40
ZrSiO ₄	12	Nb ₂ O ₅	96
HfSiO ₄	12	SrTiO ₃ (STO)	<150
Y ₂ O ₃	14	BaSrTiO ₃ (BST)	<150
HfO ₂	20-25		

Les matériaux de permittivités diélectriques supérieures à l'oxyde de grille sont élaborés en modifiant le SiO₂ et ils permettent de réduire le courant de fuite. Néanmoins, ils n'augmentent que faiblement la constante diélectrique du matériau.

Les matériaux Al₂O₃, ZrSiO₄, HfSiO₄ et Y₂O₃ présentent un gain de constante diélectrique par rapport à SiO₂ faible. Les matériaux SrTiO₃ (STO), BaSrTiO₃ (BST), Nb₂O₅, Ta₂O₅, TiO₂, ZrO₂, quant à eux, ont une constante de diélectrique élevée (> 25) mais présentent une instabilité thermodynamique à l'interface avec le silicium. Ils conduisent finalement à des caractéristiques électriques insuffisantes pour limiter le courant de fuite [14], [15].

L'oxyde d'hafnium HfO₂, quant à lui, est un bon candidat pour les diélectriques de permittivité moyenne (d'environ 20, soit 5 fois plus grande que celle de SiO₂ ($K_{SiO_2} = 3.9$)), et il présente aussi une meilleure stabilité thermodynamique au contact du silicium [16]. Une couche de HfO₂ de 50 Å d'épaisseur correspond par conséquent à une épaisseur d'oxyde équivalente de SiO₂ de :

$$T_{eq} = \frac{3.9}{20} \times 50 = 9.75 \text{ \AA}$$

L'utilisation de HfO₂ permet de limiter les effets de canaux courts et donc la chute de la tension seuil du transistor. Les courants de fuite à travers le diélectrique de la grille sont éventuellement réduits. Comme le montre la Figure I-7, il est possible de passer d'un courant de fuite de l'ordre de 10⁻² A/cm² (à 1 V) pour une épaisseur d'environ 45 Å de SiO₂ à un courant de fuite de l'ordre de 10⁻⁸ A/cm² pour une épaisseur de 25 Å de l'oxyde HfO₂, plus faible que celle du SiO₂

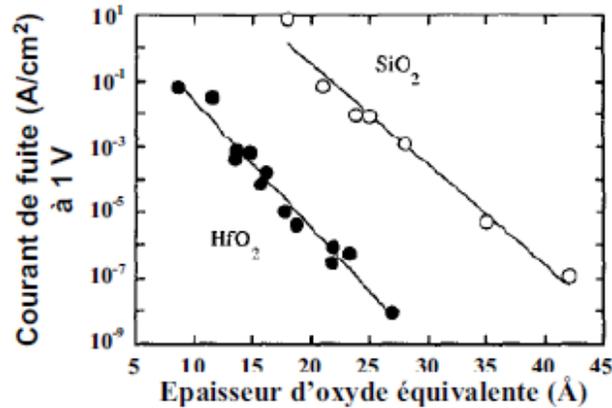


Figure I-7: Courant de fuite à travers le HfO₂ et le SiO₂ en fonction de l'épaisseur d'oxyde équivalente pour 1 V appliqué [13].

I2.2-B Les grilles métalliques

Plusieurs problèmes apparaissent à cause de la mauvaise interface oxyde/polysilicium. Une zone de déplétion parasite est créée en appliquant une tension de grille. Les porteurs de grille sont alors repoussés de l'interface grille-oxyde. Il se crée donc une capacité parasite dans la grille qui diminue la capacité totale du transistor MOS. Cela entraîne une chute de la rapidité d'exécution du dispositif. De plus, l'effet de la diffusion du bore (propre au polysilicium dopé) dans l'oxyde et dans le canal dégrade la conduction du transistor. Le remplacement du polysilicium par un métal permet donc de s'affranchir des effets de déplétion de grille et de pénétration du bore. La grille métallique permet aussi de contrôler la tension de seuil selon le travail de sortie du métal intégré comme le montre l'équation suivante :

$$V_{th} = \phi_M - \phi_S - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}}$$

Q_{ox} la charge dans l'oxyde

C_{ox} la capacité de l'oxyde

ϕ_M le travail de sortie du matériau de grille

ϕ_S le travail de sortie du semiconducteur

Au CEA-LETI, le TiN a été choisi comme métal de grille. Ce choix est basé sur un savoir déjà existant sur l'intégration de TiN dans les procédés technologiques CMOS. Le polysilicium reste présent dans l'empilement de grille, au-dessus de la couche TiN, ce qui permet ensuite de venir prendre les contacts nécessaires à la polarisation des dispositifs sans modifier les procédés technologiques actuels.

I2.2-C D'autres matériaux pour remplacer le canal Si

Une solution possible pour améliorer d'avantage les performances du transistor MOS court, consiste à remplacer le silicium au sein du canal de conduction par d'autres matériaux dont la mobilité de porteurs de charge est plus élevée. Parmi les candidats envisagés, on trouve :

- Le Si contraint en tension :

Il a été démontré qu'une contrainte en tension parallèle au canal permet d'augmenter la mobilité des électrons alors qu'une contrainte en compression permet d'améliorer la mobilité des trous. Pour les transistors n-MOS l'idée est donc d'introduire des contraintes en tension dans le canal. Cette contrainte peut être obtenue par une épitaxie de Si sur un substrat $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ relaxé avec un ajustement du paramètre de maille du matériau Si du canal, plus petit, sur celui du substrat plus grand (Figure I-8). La contrainte dans le canal augmente proportionnellement à l'augmentation de la concentration en germanium dans le substrat, ce qui permet d'avoir un gain en mobilité plus important. Cependant, le substrat en SiGe présente certains désavantages associés à la diffusion du Ge vers l'interface et aux fuites de jonctions [17], [18].

L'épitaxie de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ sur Si a aussi été étudiée dans quelques travaux pour augmenter les performances des transistors n-MOS (18). L'utilisation de ce type de matériaux permet d'introduire une contrainte en tension dans le canal. Cependant, une fine couche de silicium appelée « Si cap » est nécessaire sur la couche de SiC afin d'assurer la croissance d'un oxyde SiO_2 de meilleure qualité.

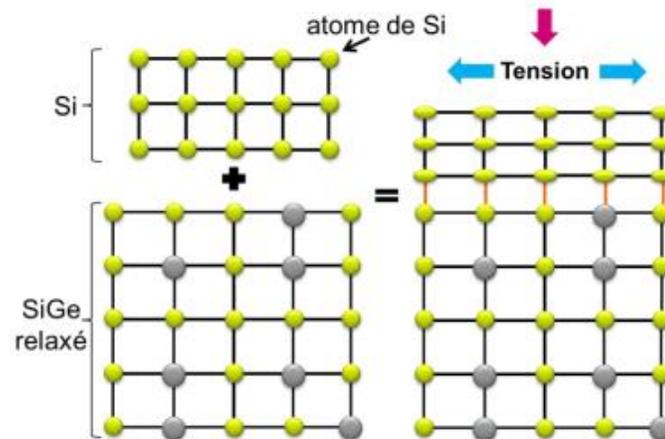


Figure I-8: Représentation schématique de l'état de contrainte lors de l'insertion d'une couche de silicium sur un substrat de SiGe relaxé.

- **Les alliages SiGe contraints en compression :**

Les circuits CMOS sont fabriqués avec un substrat Si (100), qui est le plan dans lequel la mobilité des électrons est la plus forte [19], [20]. Les trous ont la mobilité la plus importante dans le plan (110). Le choix du substrat pour la fabrication des circuits est donc favorable pour la mobilité des électrons mais défavorable pour la mobilité des trous (divisé par 2 sur un substrat de type (100)). Cela pose des problèmes lorsqu'il faut associer des transistors de type n-MOS et p-MOS pour former un transistor CMOS. Il est alors nécessaire d'augmenter la performance des p-MOS.

La formation d'un canal $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en compression dans lequel la mobilité des trous est meilleure que dans celui en silicium a été étudiée. En effet, le paramètre de maille du germanium ($a = 5,658 \text{ \AA}$) étant plus grand que celui du silicium ($a = 5,431 \text{ \AA}$), l'alliage SiGe possède un paramètre de maille plus grand que celui du silicium. Il est donc possible d'introduire une contrainte en

compression dans le canal de conduction en réalisant une épitaxie d'une couche SiGe sur un substrat de Si comme le montre la Figure 1-9. Cependant, les problèmes liés aux fuites de jonction dues à la petite bande interdite du Ge (de l'ordre de 0.66 eV) et à l'interface de mauvaise qualité en terme de rugosité avec l'oxyde de grille SiO₂ ont découragé la recherche dans cette voie. C'est finalement les oxyde stables, HfO₂ par exemple, compatibles sur Ge qui furent choisis, ce qui a conduit à reconsidérer les canaux de conduction du transistor à base de Ge.

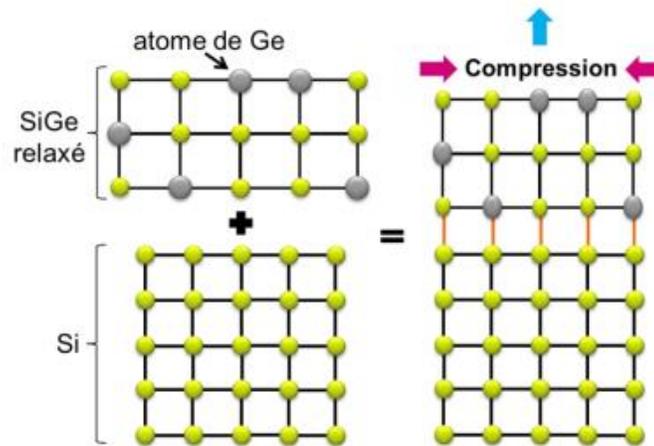


Figure I-9: Représentation schématique de l'état de contrainte lors de l'insertion d'une couche de SiGe sur un substrat de silicium relaxé.

Comme présenté plus haut, beaucoup de recherches ont eu lieu pour améliorer les performances électriques du transistor avec moins de dimensionnement. Cependant, plusieurs problèmes comme l'effet tunnel (qui fait augmenter les courants de fuite) qui accompagne la miniaturisation persistent encore. D'autres études se sont donc focalisées sur la manière de changer les architectures traditionnelles de dispositifs de manière à pouvoir passer sur des architectures avec un meilleur contrôle électrostatique. Dans la partie suivante, nous aborderons les architectures élaborées dans cette optique.

I.3 Les architectures alternatives

I3.1 La technologie silicium sur isolant (SOI)

Le transistor MOS sur substrat SOI présente une révolution dans l'architecture du transistor MOS conventionnel. Le substrat massif en Si est remplacé par un substrat avec un oxyde enterré (appelé BOX pour « Burried Oxide ») séparé de l'oxyde de grille par une fine couche de Si. Ce genre de dispositif est réalisé par collage moléculaire de deux plaques de silicium dont l'une a été préalablement oxydée comme le montre la Figure I-10.

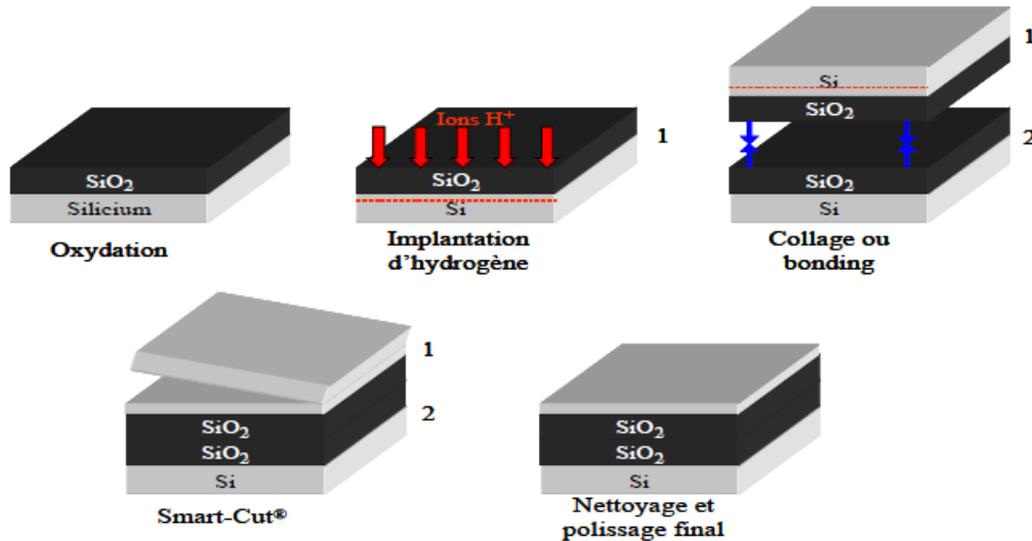


Figure I-10: Les étapes pour la fabrication d'un substrat SOI. La fragilisation par implantation d'ion hydrogène permet le clivage de la plaque au niveau de l'implantation lors d'une montée en température à 400-600°C.

Deux types de transistor résultent de l'architecture SOI (Figure I-11) [21] :

- PDSOI (« Partially Depleted Silicon on Insulator ») : Les caractéristiques de ce type de dispositif sont proches du transistor sur silicium massif. L'épaisseur de silicium est plus épaisse que la profondeur de déplétion du transistor. Lorsque la grille est polarisée, une zone neutre où vont venir se stocker les charges refoulées dans le dispositif est créée. A l'état passant du transistor, la tension de seuil est diminuée permettant ainsi d'augmenter le courant. L'intérêt du PDSOI est aussi d'isoler parfaitement les transistors les uns des autres sans devoir trop les espacer et réduire, par conséquent, leur densité d'intégration. Il permet également de réduire les capacités de jonction et donc d'améliorer les vitesses de commutation.
- FDSOI (« Fully Depleted Silicon on Insulator ») : l'épaisseur de silicium est plus fine dans ce type de dispositif. Le FDSOI permet de réduire les effets de canaux courts. En effet, le box permet de limiter l'extension verticale des jonctions et d'améliorer le contrôle électrostatique du canal qui limite les effets parasites sur les transistors à canaux courts. Cependant plusieurs difficultés sont présentes sur ces dispositifs, comme l'augmentation des résistances séries et la perte de mobilité des porteurs dans le canal liée à la faible épaisseur de film.

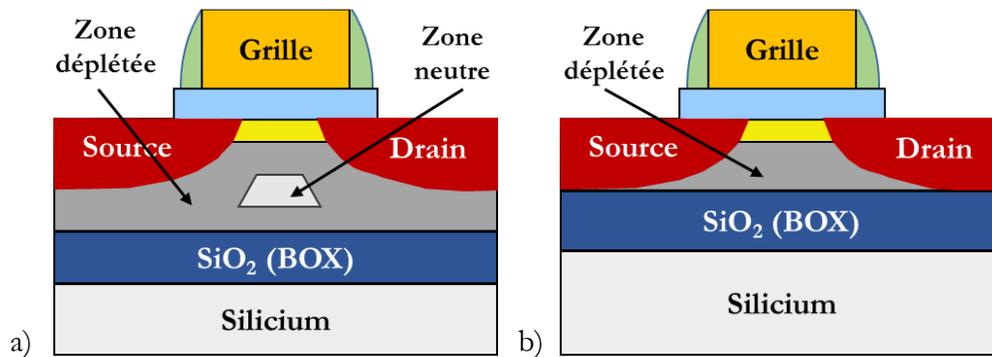


Figure I-11: Schéma des différentes architectures de transistors sur substrats SOI : (a) transistor partiellement déplété. (b) transistor complètement déplété.

Malgré ces quelques limitations, la technologie SOI a émergé et attire aujourd'hui l'attention du monde de la nanoélectronique dans de nombreux domaines. Elle a aussi ouvert la voie à de nouvelles architectures plus abouties pour contrecarrer les effets de canaux courts.

I3.2 Dispositifs multigrilles

I3.2-A Double grille

Dans un transistor double grille, une deuxième grille est ajoutée sous le film de silicium (voir Figure I-12). Cette grille enterrée est isolée du canal par un oxyde mince. L'architecture DG (double grille) présente plusieurs avantages par rapport à un dispositif simple grille planaire. La présence de deux interfaces de conduction permet un doublement du courant à l'état passant pour une même largeur de transistor. Cette architecture assure éventuellement un meilleur contrôle du potentiel dans le canal et ainsi un contrôle optimal des effets de canaux courts. Cependant les procédés de fabrication de ce genre de dispositif restent compliqués à maîtriser et induisent une dégradation de certains paramètres électriques du transistor [22], [23].

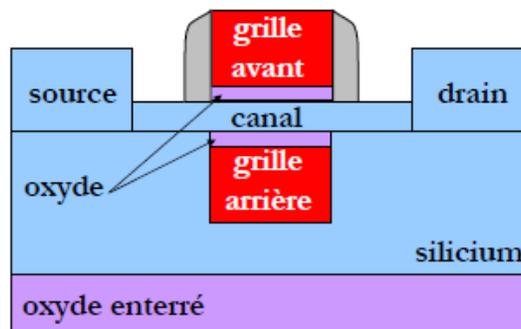


Figure I-12: Schéma de principe d'un transistor double grille.

13.2-B FinFET (« Fin field Effect Transistor ») triple grille

Ces transistors à effet de champ à ailettes proposent une géométrie différente de celle du transistor planaire. Dans un FinFET « tri-gate » la grille est réalisée perpendiculairement à l'axe source/drain recouvrant le canal sur trois cotés comme présenté dans la Figure I-13. Ce type de dispositif a donc deux canaux de conduction verticaux et un canal horizontal. La direction de transport des charges dans ces canaux entre la source et le drain est horizontale. Dans ce transistor, la contrainte dimensionnelle de la grille, qui contrôle les bonnes performances électriques du transistor, est relâchée puisque la largeur et la hauteur de grille sont équivalentes à la dimension du canal. En effet, dans un dispositif planaire classique l'épaisseur de la grille doit être environ quatre fois plus grande que l'épaisseur du film [24].

Un transistor FinFET permet d'augmenter le contrôle électrostatique du canal et ainsi de réduire les effets de canaux courts. L'avantage par rapport à un dispositif double grille planaire est le procédé de fabrication qui est relativement proche de celui d'un CMOS conventionnel.

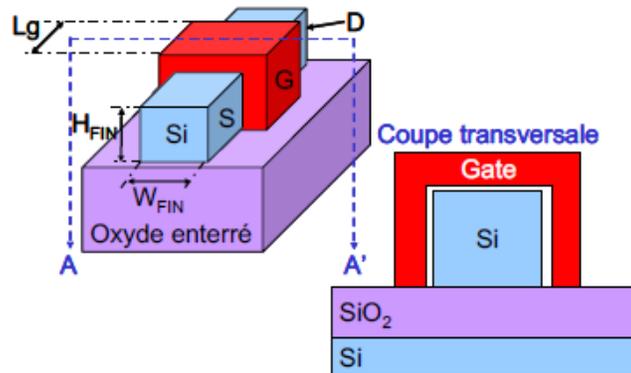


Figure I-13: Schéma du principe d'un transistor triple grille.

13.2-C Le transistor GAA-SNWs (Gate All Around-Stacked NanoWires)

Nanocanaux du transistor GAA à base de silicium :

La performance de l'architecture FinFET triple grille peut être encore améliorée en rajoutant une extension de l'électrode de grille jusqu'à sous la zone de canal. La grille entoure alors entièrement le canal de conduction assurant un meilleur contrôle électrostatique du canal par la grille. Le transistor à grille enrobante est donc un candidat très prometteur pour atteindre des longueurs de grille encore plus petites tout en évitant les effets de SCE et ainsi permettre une réduction de la puissance consommée.

Expérimentalement, en raison de nombreux problèmes, notamment en terme de dimensionnement ou de reproductibilité, la réalisation de ce genre de dispositif est faite via une approche dite « descendante » par gravure. Ainsi, à partir d'un substrat SOI, le film de silicium est gravé anisotropiquement de manière à ne laisser qu'une membrane de Silicium qui va constituer le nanocanal

à enrober. L'oxyde enterré sous le canal est ensuite retiré par gravure humide. La cavité obtenue est remplie avec l'empilement de grille comme présenté schématiquement sur la Figure I-14 [25].

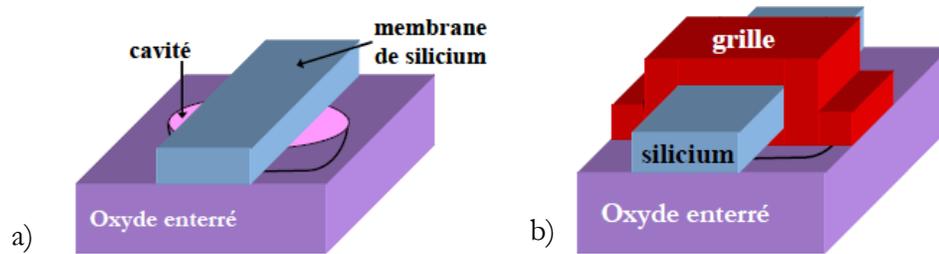


Figure I-14: (a) Représentation de la cavité creusée dans l'oxyde enterré et sous le canal en Si. (b) Schéma du transistor GAA après dépôt de grille.

Il est également envisagé d'évoluer vers des transistors GAA avec plusieurs canaux de conduction en parallèle afin d'augmenter le courant I_{ON} (le courant du transistor est le courant d'un canal multiplié par le nombre des canaux) [26]. En effet, une section nanométrique du canal implique un courant circulant entre la source et le drain très faible. Dans ce genre de dispositif les multicanaux partagent une grille et les zones de source et drain sont communes. Le CEA LETI a présenté en 2006 des dispositifs nanofils (Figure I-15) [27], avec une longueur de grille descendant jusqu'à 55 nm, fonctionnels (Ils ont montré un DIBL quasi-nul). Dans leur dispositif, ils ont intégré le HfO_2 comme oxyde de grille et un empilement de grille constitué de TiN et de Polysilicium afin d'améliorer davantage les performances électriques du transistor, comme expliqué dans la partie I2.2.

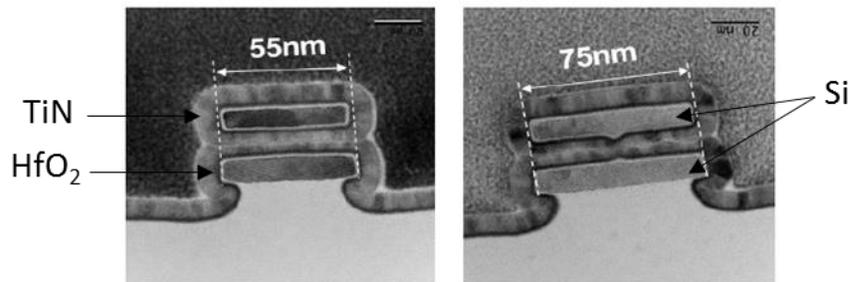


Figure I-15: Image TEM de structure GAA de différentes longueurs de grille [27].

La Figure I-15 présente deux structures GAA avec deux canaux de conduction en Si pour des longueurs de grille différentes (réalisées au CEA LETI). Dans de telles structures, on peut souligner que le canal du bas n'est pas à grille enrobante mais de type triple grille (image TEM).

Nanocanaux du transistor GAA à base de SiGe :

Lorsque les longueurs de grille sont très petites, la structure GAA multicanaux en silicium est confrontée à des challenges au niveau performances électriques. Il est par exemple, difficile de maintenir un bon contrôle électrostatique au niveau du canal du bas (de type triple grille). De plus, la

taille très petite des canaux implique un faible courant à l'état passant du transistor. A cet égard, l'intégration du SiGe comme canal du transistor permet à la fois d'avoir des canaux en SiGe complètement enrobés (comme ce sera clairement présenté dans le paragraphe suivant, sur les schémas représentatifs des étapes de fabrication d'un GAA), ce qui assure un bon contrôle électrostatique, et un courant I_{on} élevé (le SiGe présentant une meilleure mobilité électrique par rapport au silicium).

Au CEA LETI, le procédé de fabrication du transistor GAA multicanaux en $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ qui comporte des longueurs de grille descendant jusqu'à 20 nm et des épaisseurs de nanofils de 8 nm, débute par l'épitaxie de couches empilées de Si/ $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ sur un substrat SOI. La technique et les conditions de ce dépôt seront détaillées dans le chapitre II.1. Une couche BARC (« Bottom Anti-Reflectant Coating ») et une résine sont ensuite déposées afin de réaliser l'étape de la photolithographie nécessaire pour définir les motifs (Figure I-16).

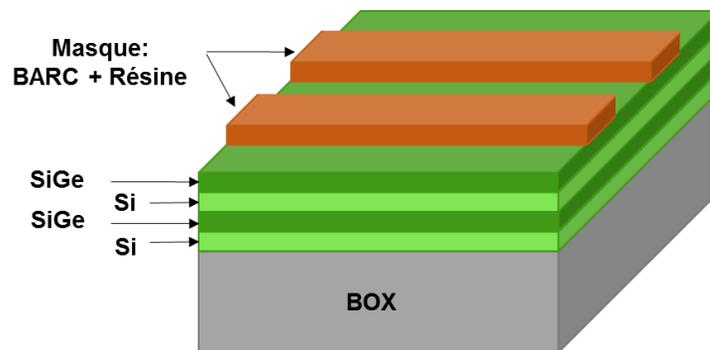


Figure I-16 : Epitaxie de l'empilement Si/SiGe/Si/SiGe.

Dans le but de réaliser des motifs avec un pas de répétition de 40 nm et un CD (« Critical Dimension ») de 20 nm, une gravure latérale qui correspond à la gravure de la zone active est réalisée. Pour cela, la résine (de CD de 80 nm) est d'abord trimée (réduite en termes de CD) par une chimie à base de Cl_2/O_2 . Le transfert dans le BARC se fait ensuite par une chimie $CH_2F_2/CF_4/He$ suivi par la gravure du multicouche Si/SiGe avec un plasma HBr/O_2 (Figure I-17).

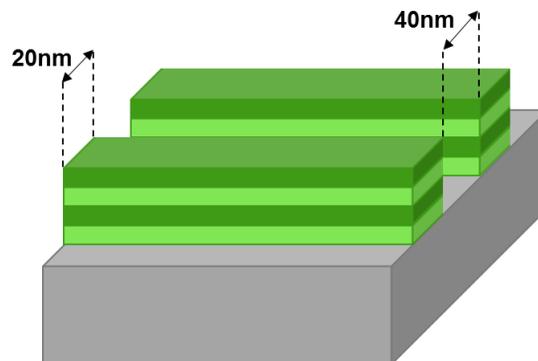


Figure I-17 : Gravure zone active.

Un dépôt de polysilicium est ensuite réalisé pour former ce que l'on appelle « une fausse grille » (Figure I-18.a). Par la suite, afin d'isoler électriqulement la grille des contacts en zone source/drain, des espaceurs, composés de nitrure de silicium (Si_3N_4) sont définis autour de la fausse grille (Figure I-18.b).

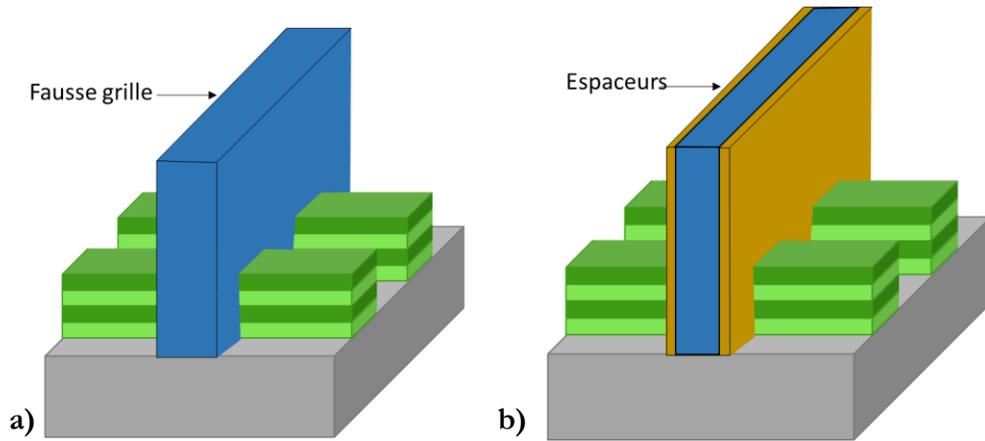


Figure I-18 : a) Formation de la fausse grille. b) Formation des espaceurs.

Pour ces dispositifs GAA, des espaceurs internes sont aussi formés au niveau des cavités obtenues après une gravure partielle du Si sélectivement au SiGe, comme cela est visible sur la Figure I-19. Les jonctions source et drain peuvent alors être formées par une reprise d'épitaxie de Si qui sera suivi par une implantation N ou P en fonction du type du transistor. Les nanofils de SiGe sont entièrement libérés après retrait de la fausse grille (Figure I-20b). Cette dernière est remplacée par l'empilement de grille constitué de $\text{HfO}_2/\text{TiN}/\text{Polysilicium}$ (Figure I-20c).

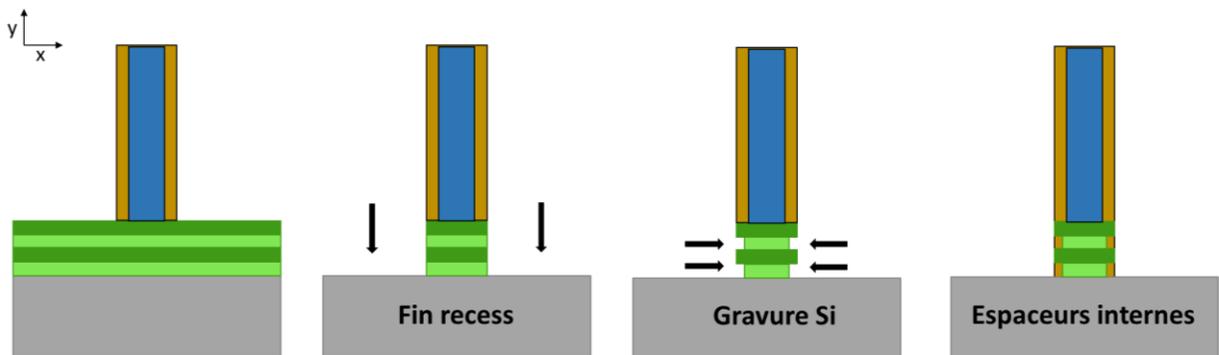


Figure I-19 : Schémas illustrant les étapes de réalisation des espaceurs internes.

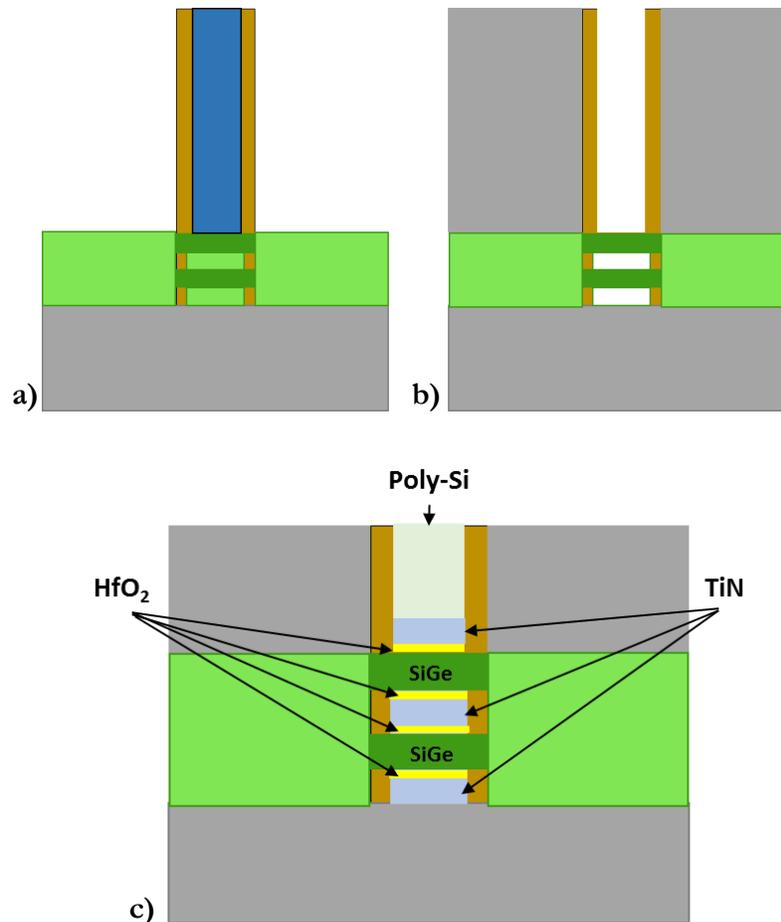


Figure I-20: (a) Formation des jonctions source et drain. (b) Libération des nanofils de SiGe. (c) Réalisation de l'empilement HfO₂/TiN/Polysilicium.

Actuellement le procédé de gravure isotrope et sélective de Si par rapport au SiGe, l'étape clé dans le procédé de fabrication de la structure GAA avec des multicanaux en SiGe, présente un challenge pour la réalisation de ce type de transistor. En effet, ce procédé de gravure doit présenter une sélectivité suffisante permettant de préserver le SiGe tout en gravant le Si.

Cette étape de gravure est donc l'objet principal des travaux de ce manuscrit. Cette gravure peut se faire par voie humide ou par voie sèche.

Dans la section suivante nous présenterons tout d'abord le contexte général de la gravure en microélectronique. Ensuite, l'état de l'art pour réaliser ce genre de gravure sera détaillé.

I.4 La gravure dans la microélectronique

On distingue deux types de gravure dans la microélectronique : La gravure plasma et la gravure humide. Chacune de ces techniques présentent différentes caractéristiques qui peuvent se résumer ainsi :

14.1 La gravure humide

Avant l'introduction de la gravure plasma dans les années 1975, la gravure par voie humide était majoritairement utilisée en raison de sa simplicité de mise en œuvre. La gravure humide se fait par attaque chimique des matériaux en solution aqueuse. La gravure humide peut avoir un caractère isotrope (Figure I-21), identique dans toutes les directions, ou à l'inverse anisotrope. Par exemple, le silicium peut se graver par attaque acide ou basique. Dans le premier cas, les chimies acides gravent de façon isotrope (Figure I-21), alors que dans le second cas la gravure dépend fortement de la structure cristalline du silicium (Figure I-22). En effet les plans cristallins $\langle 111 \rangle$ dont la dissolution est plus lente que celle des autres plans sont révélés. Des cavités de formes diverses dont les faces sont délimitées par le plan $\langle 111 \rangle$ sont formées (Figure I-23).

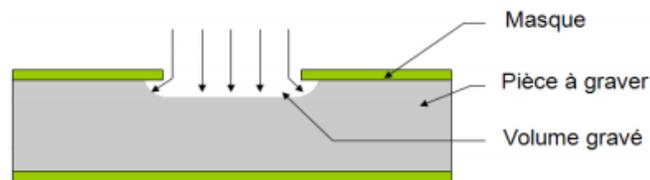


Figure I-21: exemple de cavité obtenue par gravure isotrope.

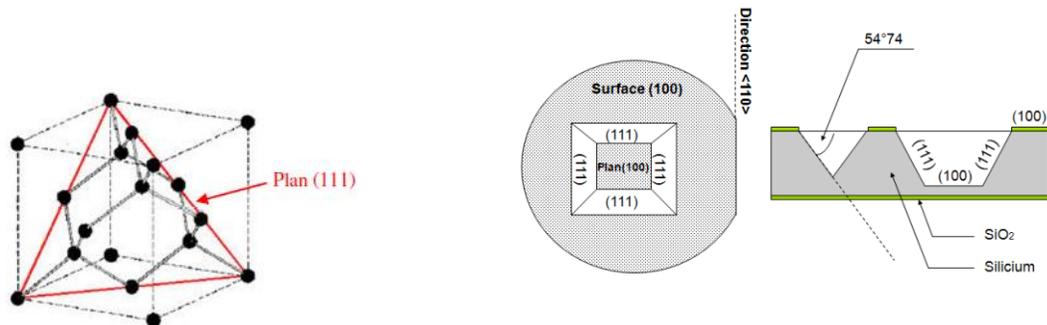


Figure I-22: Structure cristallographique du silicium (type diamant).

Figure I-23: Exemple de cavité obtenue par gravure humide anisotrope.

Le retrait par gravure humide a montré des limites pour certaines applications en microélectronique : avec la miniaturisation des dimensions du transistor, il peut apparaître des problèmes de capillarité qui vont entraîner le collage des couches les unes aux autres et donc l'altération des dispositifs. De plus, le caractère limitant de l'isotropie de la gravure humide peut conduire à des pertes de cote lors de la gravure latérale. Enfin, les chimies utilisées pour la gravure humide ne sont pas optimales en termes d'environnement et les dispositifs de retraitement sont très lourds à mettre en place en comparaison avec le traitement des gaz. Face à ces limites, la gravure plasma a été ainsi développée.

I4.2 La gravure plasma

Tout d'abord, un plasma se définit comme un milieu gazeux ionisé composé d'espèces neutres (atomes, radicaux, molécules), de particules chargées (ions, électrons) et de photons. Il constitue globalement un environnement de charge neutre. Les plasmas sont caractérisés par leur densité électronique n_e , en espèce par cm^3 , ainsi que par leur température électronique T_e , en eV. Le degré d'ionisation d'un plasma est défini par la relation suivante :

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

n_g : la densité des éléments neutres qui dépend de la pression de travail du réacteur.

n_i : la densité des ions.

Suivant le degré d'ionisation, on peut distinguer deux types de plasma :

- Les plasmas « chauds » fortement ionisés ($\alpha=1$) où la température électronique T_e est très élevée, de l'ordre de 10^6 K. Ces plasmas sont typiquement utilisés pour la fusion nucléaire.
- Les plasmas « froids » faiblement ionisés ($\alpha \ll 1$) où la température électronique ne dépasse pas 10^6 K. Ces plasmas peuvent être subdivisés en deux groupes. Lorsque les températures des électrons, des ions et des neutres sont du même ordre (ces espèces sont donc en équilibre thermodynamique), le plasma est dit « thermique ». Lorsque la température des électrons (environ 10^5 K) est très supérieure à celle des neutres et des ions (environ 300 K), il s'agit alors de plasma « basse pression ».

Concernant les applications en microélectronique, notamment la gravure, seuls les plasmas froids hors équilibre thermique sont utilisés.

I4.2-A La gravure chimique

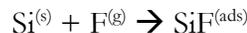
La gravure chimique par plasma est basée sur les réactions des espèces chimiques neutres réactives (les radicaux dans le plasma) avec le matériau à graver. Cette réaction de gravure spontanée se fait en quatre étapes. Pour le Si par exemple, son cycle de gravure par un plasma CF_4 est le suivant [28]:

- Création des radicaux dans le plasma par dissociation des espèces gazeuses :



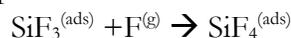
- Adsorption des espèces réactives sur la surface du matériau à graver :

L'enthalpie de réaction du fluor avec les atomes de silicium est négative, ce qui explique la réaction spontanée entre le F et le Si. Les atomes de fluor s'adsorbent alors sur la surface du substrat pour former des intermédiaires de réactions tels que :



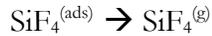
- Formation des produits de réactions volatiles :

Les produits volatiles de réaction, tels que le SiF_4 , sont formés par fluorination successive des intermédiaires de la réaction précédente.



- Désorption et pompage des produits de gravure hors du réacteur :

Il est important que les produits de gravure soient stables et volatiles afin d'assurer la désorption de ces espèces et leur évacuation du réacteur par le système de pompage.



Ce cycle de réaction régi par la thermodynamique, est valable aussi pour la gravure du Si par d'autre halogène comme le chlore et le bore. Le choix de la chimie plasma utilisée pour la gravure doit donc être adapté au matériau à graver pour que la réaction chimique soit thermodynamiquement favorable (exothermique) avec des produits de gravure stables et volatiles. De cette caractéristique découle le fait que la gravure plasma chimique est un procédé sélectif qui dépend principalement de la nature des espèces réactives présentes. De plus, cette dernière est isotrope et elle ne provoque pas de dommage en volume dans le matériau.

I4.2-B La gravure physique

Elle correspond à la pulvérisation physique du matériau lorsqu'il est soumis à un bombardement d'ions énergétiques. Les ions du plasma, accélérés vers la surface par la gaine, atteignent la surface avec une certaine énergie ajustée entre la valeur de 15 eV (potentiel plasma) et quelque centaines d'eV. Lors de l'interaction ion-substrat, une partie de l'énergie des ions est transmise aux atomes du matériau qui peuvent donc être arrachés au substrat. Ce transfert d'énergie ne peut être efficace que si la masse de l'ion est proche de celle des atomes du matériau. Ce processus de gravure est défini par le taux de pulvérisation qui correspond à la proportion d'atomes éjectés par ions incidents. Ce taux est calculé par la relation suivante [29] :

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

A : facteur de proportionnalité qui dépend de l'angle des ions incidents, de la nature du substrat et des ions incidents. Les variations de ce facteur sont faibles induisant ainsi une faible sélectivité de gravure.

E_{ion} : l'énergie des ions

E_{seuil} : l'énergie de seuil qui dépend de la nature du matériau à graver.

La pulvérisation d'un atome se produit quand E_{ion} est supérieur à E_{seuil} . Dans le cas inverse d'autres phénomènes résultent de l'impact d'un ion sur la surface comme par exemple :

- migration d'atomes adsorbés (le fluor en suivant l'exemple précédent) quand E_{ion} est de l'ordre de 0.01 à 0.2 eV
- désorption d'espèces quand E_{ion} est de l'ordre de 0.1 à 10 eV
- déplacement d'atomes quand E_{ion} est supérieur à 10 eV

Grace à la directivité et à l'énergie des ions, la pulvérisation physique est anisotrope. Elle permet ainsi d'obtenir des motifs de gravure présentant des flancs quasiment droits (Figure I-24). Les inconvénients de ce genre de gravure sont la sélectivité qui est fortement réduite et les défauts dans le substrat induit par le bombardement d'ions.

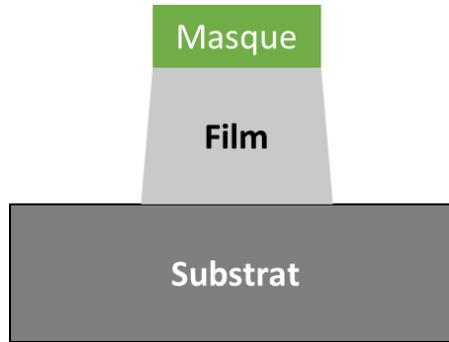


Figure I-24 : Exemple de motif obtenu par gravure physique anisotrope.

I4.2-C La gravure ionique réactive

Le dernier type de gravure est la gravure réactive ionique qui combine la gravure chimique et la gravure physique. Elle présente alors les avantages des deux procédés : la sélectivité et l'anisotropie. Elle permet éventuellement d'obtenir des vitesses de gravure jusqu'à 30 fois supérieures aux vitesses obtenues en gravure physique ou chimique séparément. En effet, le bombardement ionique aide à la rupture des liaisons atomiques à la surface du substrat qui facilite l'adsorption des radicaux en surface et favorise ainsi les réactions chimiques. Le bombardement stimule aussi la désorption des produits de gravure.

Le mécanisme de gravure chimique réactive est décrit pour la première fois par J.W.Coburn et H.F.Winters [29]. Un substrat en silicium est successivement soumis à un flux d'ion Ar^+ d'énergie 450 eV, à un flux de gaz XeF_2 puis à la combinaison des deux. La Figure I-25 présente les vitesses de gravure pour chaque cas :

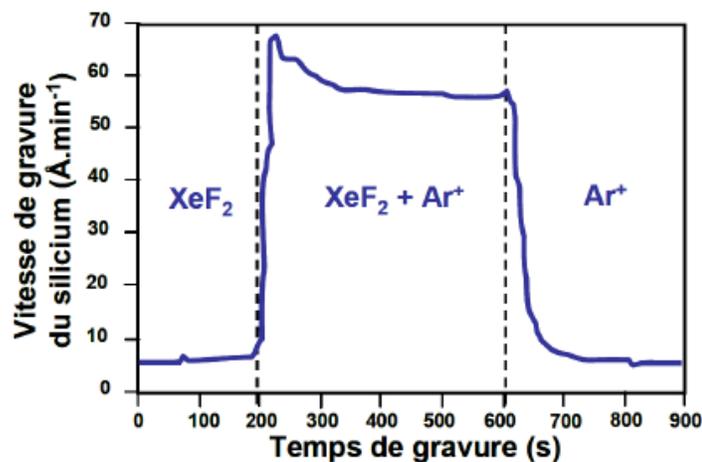


Figure I-25: Expérience de Coburn et Winters mettant en évidence l'action simultanée du bombardement ionique et des espèces réactives [29].

Comme on peut l'observer sur la Figure I-25, les vitesses de gravure en régime purement chimique ou purement physique ne dépassent pas les 5 Å.min⁻¹. En revanche la gravure simultanée par Ar⁺ et XeF₂ permet d'obtenir des vitesses de gravure de l'ordre de 55 Å.min⁻¹. Cette expérience montre que l'effet combiné des radicaux et des ions permet de gagner en vitesse de gravure : c'est le phénomène de synergie ions/neutres.

Dans cette thèse, seule la gravure isotrope de Si sélectivement au Si_{0.7}Ge_{0.3} par voie sèche et par voie humide est étudiée, afin de fabriquer des transistors GAA avec des multicanaux en Si_{0.7}Ge_{0.3}. Pour réaliser cette étape de fabrication, la gravure doit donc satisfaire un certain nombre de critères.

- **La sélectivité :**

Le procédé de gravure vise à retirer la couche sacrificielle en silicium sans attaquer le matériau à conserver en SiGe. Il est donc nécessaire de définir la sélectivité adaptée à ce cas. Ainsi, dans cette étude, la sélectivité S sera exprimée sous la forme du rapport des vitesses de gravure des deux matériaux :

$$S = \frac{V(Si)}{V(SiGe)}$$

Plus la sélectivité est grande, plus le canal de conduction en SiGe pourra être préservé. Ce paramètre peut être contrôlé par la nature de la chimie choisie pour la gravure et sa réactivité vis-à-vis des différents matériaux exposés.

- **La rugosité :**

Avec la réduction des dimensions des transistors, la rugosité sur le canal de conduction du transistor est un paramètre critique à contrôler car pouvant provoquer des fluctuations des performances électriques des dispositifs GAA. En effet, toute dégradation du matériau du canal de conduction peut engendrer une dégradation de la mobilité des porteurs.

- **L'uniformité macroscopique :**

Il est important qu'un procédé de gravure soit uniforme sur l'ensemble du substrat. Or les concentrations des espèces chimiques peuvent ne pas être parfaitement homogènes dans le milieu de gravure. Cela peut donc impacter la vitesse de gravure provoquant ainsi des inhomogénéités de gravure entre le centre et le bord des plaques.

- **L'uniformité microscopique :**

Les vitesses de gravure peuvent dépendre du facteur d'aspect FA qui correspond au rapport entre la profondeur D gravée des matériaux sur l'ouverture O du motif (Figure I-26) : $FA = D/O$



Figure I-26: Définition graphique du facteur d'aspect D/O .

Ce phénomène se traduit par l'effet ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching). En effet cet effet est fortement corrélé au flux des réactifs qui arrivent au fond du motif. Dans le cas de la gravure sèche, par exemple, le flux des espèces réactives peut être perturbé par des collisions sur les surfaces du tunnel libéré. Cet effet peut poser des problèmes d'uniformité selon la taille des motifs.

Jusqu'à présent, ces critères sont satisfaits pour la gravure de SiGe sélectivement au Si dédiée à la réalisation des dispositifs GAA multicanaux en Silicium. Le remplacement du canal en Si par le SiGe nécessite d'étudier les techniques envisageables pour le retrait du Si de manière isotrope et sélective par rapport au SiGe. Cette thèse est ainsi dédiée au développement de cette étape de retrait sélective entre le Si et le SiGe par gravure purement chimique (par voie sèche et par voie humide). La section suivante est donc consacrée à l'état de l'art des procédés de gravure isotrope par voie sèche et humide du Si sélectivement au SiGe. Les objectifs de la thèse seront ensuite détaillés pour clore ce chapitre d'introduction.

I.5 L'état des lieux de la gravure isotropique de silicium et silicium germanium

I5.1 La gravure sèche

Les procédés de gravure sèche (utilisation de plasma) sur silicium utilisent généralement des chimies à base d'halogène. Ce sont des gaz du type Cl_2 , HBr , SF_6 , NF_3 et CF_4 . Le Si réagit avec ces halogènes en formant des produits de réaction stables et volatiles de la forme SiX_4 . Dans le cas de la gravure purement chimique (et donc isotrope), il est nécessaire que les espèces gravantes soient très réactives. Les halogènes à base de fluor sont alors les meilleurs candidats pour graver de manière isotrope le Si grâce à leur forte réactivité avec le Si. Dans la suite de cette partie nous nous intéresserons qu'à la gravure à base de CF_4 .

Le retrait sélectif avec un plasma à base de CF_4 du Si par rapport au SiGe (ou inversement) a été initialement étudié par Oehrlein et al [30], [31]. Il a en effet été montré que les vitesses de gravure du Si et du Ge sont contrôlées par l'aspect chimique de cette gravure plasma. Dans cette chimie de gravure, le substrat en germanium se grave plus rapidement que celui en silicium, i.e. une bonne sélectivité de gravure de SiGe par rapport au Si a été démontrée.

Il a été mis en évidence, par la suite, que l'ajout de diazote et de dioxygène au CF_4 impacte les vitesses de gravure de Si et de SiGe [32]. La compréhension du rôle de l'azote et de l'oxygène dans la gravure isotrope de Si et de SiGe par chimie CF_4 , a été donc étudié par plusieurs équipes de recherche (Matsuo et al [33], Stéphane Borel et al [34] et Caubet et al [35]). Il a été observé que l'addition d'une forte quantité d' O_2 et du N_2 permet l'inversion de la sélectivité entre le Si et le SiGe du procédé. Il existe, en effet, une compétition entre l'oxydation de la surface du Si/SiGe et la gravure par les radicaux fluorés permettant une gravure sélective de Si par rapport au SiGe. Il faut noter que ces résultats ont été obtenus sur des structures relativement grandes (des épaisseurs de l'ordre de 40 nm) gravées dans une machine de gravure 200 mm [35].

Actuellement, ces procédés de gravure ne sont pas assez performants pour l'intégration tridimensionnelle à des dimensions subdécannométriques et sur des plaques de 300 mm de diamètre. Notre objectif sera donc de comprendre et de développer ces procédés dans une machine de gravure 300 mm et sur des structures nanofils en deçà de 10 nm d'épaisseur.

I5.2 La gravure humide

Une autre solution envisageable est de réaliser la gravure du silicium sélectivement au SiGe par une gravure humide. Il existe aujourd'hui de nombreux traitements utilisés pour la gravure humide du Si, la plupart d'entre eux étant à base d'une chimie acide ou d'une chimie alcaline.

La gravure acide est celle qui permet d'avoir des gravures isotropes du Si. Cependant, ce traitement attaque éventuellement le SiGe. En effet, le mécanisme de la gravure acide se base sur l'oxydation du matériau à graver et sur la dissolution de l'oxyde formé dans la solution chimique. Elle est donc fortement contrôlée par la différence des vitesses d'oxydation entre le SiGe et le Si. En effet, il est possible d'oxyder le SiGe plus rapidement que le Si et ainsi de favoriser la gravure du SiGe. Les bains utilisés pour ce genre de gravure sont composés d'espèces oxydantes et d'acide fluorhydrique HF qui est la chimie généralement choisie pour graver l'oxyde. Les mélanges couramment utilisés en industrie sont par exemple : $\text{HNO}_3:\text{HF}$, $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HF}$, $\text{CH}_3\text{OOH}:\text{HF}$, $\text{CH}_3\text{OOH}:\text{HF}:\text{HNO}_3$, $\text{CH}_3\text{OOH}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$ [36]. Les vitesses de retrait obtenues dans ce type de gravure dépendent des concentrations des différents composés du mélange. Pour l'application visée, au sein de cette thèse, l'inconvénient majeur de la gravure acide sera alors la vitesse trop importante de consommation du SiGe. Ces chimies sont donc inadaptées au retrait sélectif du Si pour la libération des canaux de conduction en SiGe d'un transistor GAA.

Concernant la gravure alcaline du Si, de nombreuses publications présentent l'aspect anisotrope de ce type de traitement [37]–[39]. Les mélanges alcalins favorisent en effet le retrait des plans cristallins les moins denses du Si comme expliqué dans la partie I4.1[39].

Par ailleurs, des études précédentes sur les chimies alcalines ont démontré, que l'anisotropie de ces chimies pourrait diminuer en présence d'un agent oxydant [40].

Nous allons donc, également étudier, dans ce travail de thèse la gravure humide par chimie alcaline afin de réaliser le retrait sélectif de Si par rapport à SiGe dans le cadre des applications tridimensionnelles subdécannométriques.

Les principales chimies alcalines couramment utilisés en industrie sont : le TMAH (Hydroxyde de Tétraméthyl Ammonium), NH_4OH (Ammoniaque), le TEAH (Hydroxyde de Tétraméthyle Ammonium) et le KOH (Hydroxyde de potassium). Ce dernier étant très contaminant, il pollue la surface du silicium avec les ions alcalins (K^+) qui altèrent le bon fonctionnement du transistor, il ne sera donc pas testé pour notre application.

I.6 Objectifs de la thèse

En résumé la problématique principale de la thèse est de répondre au cahier des charges de réalisation de multicanaux en $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ par gravure sélective de Si, i.e. un transistor CMOS GAA de nœud technologique 10 nm, i.e. des épaisseurs Si/ $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ de 8 nm avec un CD de 20 nm soit une

sélectivité du Si par rapport au SiGe équivalente à une consommation de SiGe inférieure à 1 nm vs un retrait de 20 nm de Si.

Au vu de la littérature présentée dans les paragraphes précédents, ce travail de thèse a deux objectifs. Premièrement, la compréhension de mécanisme de gravure par voie sèche et par voie humide, pour obtenir la sélectivité du Si par rapport au SiGe souhaitée. Deuxièmement, l'application d'un procédé de gravure mettant en jeu ces mécanismes pour la réalisation des multicanaux en SiGe.

Ainsi le **chapitre 2** introduira les techniques et méthodes d'analyse de caractérisations fines employées au cours de cette thèse.

Par la suite dans le **chapitre 3**, est détaillé la mise au point de procédé de gravure isotrope en plasma à base de $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Ainsi, nous mettrons tout d'abord en évidence les mécanismes de gravure mis en jeu lors de l'exposition du Si et du SiGe à la chimie de gravure. Nous expliciterons l'influence des différents paramètres sur les vitesses de gravure et les sélectivités. Nous verrons comment des variables tel que la pression dans la chambre de gravure, la température du substrat, la puissance microonde d'excitation des gaz injectés ou encore le mélange de gaz utilisé impactent fortement la qualité (isotropie de la gravure de Si et sélectivité par rapport au SiGe) du procédé. Suite à l'identification des paramètres optimaux pour le procédé de gravure plasma, nous présenterons également différents traitements de surface avant la gravure étudiée lors de ces travaux. En effet, le caractère chimique du mécanisme de la gravure isotrope le rend très sensible à l'état de surface des matériaux à graver.

Dans le **chapitre 4** nous nous intéresserons à l'application du procédé vu au chapitre précédent, pour un empilement réel correspondant à un transistor CMOS GAA de nœud technologique sub 10 nm. Nous étudierons ici l'évolution de la vitesse de gravure et de la sélectivité avec les dimensions nanométriques de la structure et avec la présence simultanée du matériau à graver ainsi que du matériau à préserver. Nous nous assurerons de l'absence de dégradation de surface du SiGe après retrait du Si. La présence de dégradations peut en effet impacter les performances électriques du transistor.

Le **chapitre 5** sera quant à lui consacré à l'étude de la gravure humide du Si sélectivement par rapport au SiGe. Différents mélanges de gravure à base de chimie alcaline seront donc étudiés. Cette étude permettra de mieux comprendre les mécanismes de gravure et de sélectivité obtenus. Le choix de la chimie à utiliser sera fait en fonction de la vitesse de gravure et la sélectivité entre les deux matériaux d'étude. Nous nous pencherons également sur la gravure de l'empilement réel et l'optimisation du procédé de gravure choisi.

Enfin, nous clôturerons ce manuscrit par une discussion des résultats obtenus et des perspectives pour la suite de ce travail.



Chapitre II- Dispositif expérimental

Ce chapitre décrit les matériaux, équipements et techniques utilisés pour caractériser les procédés de gravure pour le retrait sélectif de Si par rapport au SiGe. Dans un premier temps nous décrirons l'empilement de matériaux et la façon dont les échantillons ont été préparés. Les équipements de gravure seront présentés dans un second temps. Enfin, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées afin de comprendre les mécanismes d'interaction plasma(ou solution aqueuse)/surface se produisant pendant la gravure des matériaux étudiés, et seront donc détaillées dans ce chapitre.

II.1 Présentation des échantillons

L'architecture du transistor CMOS GAA est basée sur le retrait sélectif de la couche sacrificielle Si par rapport au SiGe. Cela nécessite d'abord l'étape de réalisation de l'empilement multicouches Si/Si_{0,7}Ge_{0,3} par hétéroépitaxie. La section suivante présente alors cette technique de dépôt, ainsi que les matériaux à déposer.

II.1.1 Hétéroépitaxie

La méthode développée par Czochralski est celle classiquement utilisée pour obtenir les cristaux massifs de silicium et de germanium [41]. Cette technique consiste à obtenir le cristal à partir d'une solution du matériau pur amené au-dessus de sa température de fusion. Un germe monocristallin du matériau à cristalliser est ensuite mis en contact avec cette solution. Lors du refroidissement, les atomes s'assemblent de manière à suivre l'arrangement imposé par le germe. Le cristal croît ainsi par rotation et tirage permettant d'avoir des cristaux de grande taille et de grande qualité cristallographique.

Cette méthode de tirage Czochralski se révèle problématique pour la réalisation des cristaux massifs de Si_{1-x}Ge_x. En effet, comme le présente le diagramme de phase (Figure II-1) : la température de fusion du silicium est de 1414°C, celle du Ge est de 938°C et celle de l'alliage se situe entre ces deux valeurs. Lors du refroidissement de l'alliage, il y aura donc ségrégation d'un des composants de l'alliage et la concentration en germanium dans le matériau formé ne sera pas uniforme.

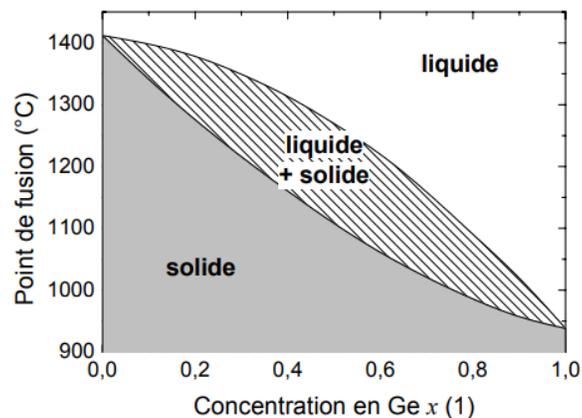


Figure II-1: Diagramme de phase de l'alliage Si_{1-x}Ge_x [42].

Une solution permettant la formation des phases cristallines de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est le dépôt en couches minces, qui est une méthode de croissance hors équilibre. En choisissant judicieusement les conditions de dépôt, les atomes vont s'organiser de façon à respecter l'arrangement du substrat. Une croissance progressive, couche atomique par couche atomique est ainsi mise en place, et le matériau obtenu suit la même structure monocristalline que le substrat initial : On parlera alors d'épitaxie. Suivant les différences de nature chimique entre le matériau épitaxié et le substrat, on distingue deux types d'épitaxie : L'homoépitaxie et l'hétéroépitaxie. La première signifie que la couche épitaxiée est de même nature chimique que le substrat. Par exemple la croissance d'une couche en Si sur un substrat Si. La seconde correspond à la croissance d'un film sur un substrat de nature différente. L'épitaxie du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, par exemple, pourra se faire sur un substrat soit en silicium soit en germanium (les matériaux les plus proches du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$). Moins seront présentes des différences (au niveau des énergies de surface et d'interfaces, de la structure cristalline et de leurs paramètres de maille) entre la couche déposée et le substrat, plus grande sera la qualité structurale de la couche [43]. Dans le cas de notre étude, seule l'épitaxie du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur un substrat en silicium monocristallin sera étudiée.

II.1.2 Si-Silicium Germanium

Les énergies de surface et d'interface :

Le mode de croissance des couches dépend fortement des différences d'énergies de surface entre le matériau à déposer et le substrat. Lors d'un dépôt, les adatoms diffusent sur la surface de façon à s'adsorber dans un site qui minimise leur énergie. Ainsi, l'ordonnement de ces adatoms pendant la croissance est déterminé par l'énergie totale du système qui va être augmentée ou diminuée. Au cours du dépôt, un remplacement de la surface initiale du substrat apparaît, puisqu'il se forme une interface entre la couche déposée et le substrat. La Figure II-2 indique les énergies de surface avant et pendant un dépôt :

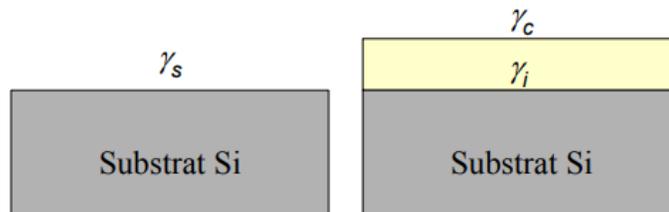


Figure II-2: Energie de surface et d'interfaces lors d'un dépôt d'une couche sur un substrat : γ_s , γ_i et γ_c sont respectivement l'énergie par unité de surface du substrat, de la couche, et de l'interface couche-substrat.

Selon le signe de la différence d'énergie du système lors d'un dépôt : $\Delta\gamma = \Delta\gamma_i + \Delta\gamma_c - \Delta\gamma_s$, la croissance va être soit bidimensionnelle et donc plane, soit tridimensionnelle. On distingue donc deux mode de croissances (Figure II-3) :

- Le mode Frank-van der Merwe (cas $\Delta\gamma < 0$) : c'est une croissance plane d'une monocouche par monocouche. Tant que la monocouche inférieure n'est pas complète, le début de la croissance d'une nouvelle monocouche ne peut avoir lieu. En effet, cela permet d'avoir une

surface moins grande à couvrir assurant ainsi une énergie de surface moins importante. Ce mode permet d'avoir une faible rugosité de surface de la couche déposée.

- Le mode Wolmer-Weber (cas $\Delta\gamma > 0$) : dans ce cas, les atomes de la couche à déposer ont plus d'affinité entre eux qu'avec le substrat. Des îlots du matériau à déposer sont donc formés car il est énergétiquement plus favorable de garder le plus longtemps possible la surface initiale du substrat. Ce mode d'arrangement est présent lorsque le matériau à croître est très différent du substrat.

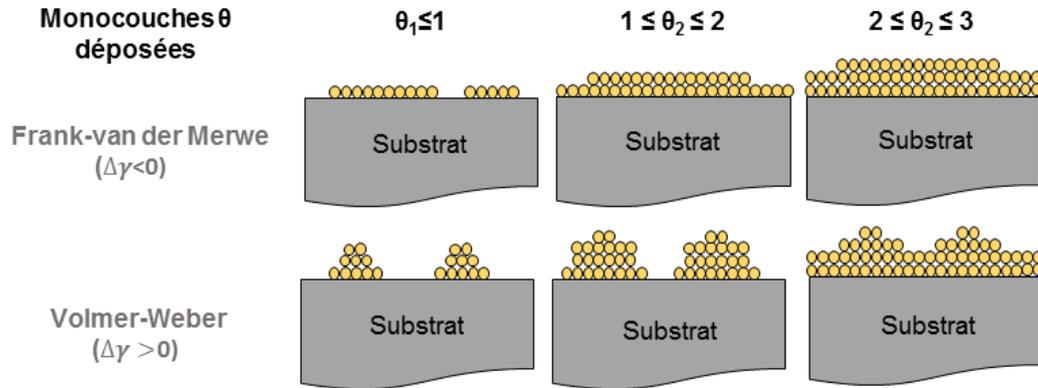


Figure II-3 : Les modes d'arrangement des atomes de la couche épitaxiée selon l'énergie de surface (cette dernière peut être augmentée ou diminuée par le dépôt).

Avant de définir le mode de croissance du système Si/SiGe, il est d'abord nécessaire de présenter la structure cristalline et le paramètre de maille de l'alliage de SiGe.

La structure cristalline et le paramètre de maille de l'alliage SiGe :

Le SiGe obtenu par épitaxie sur un substrat de Si monocristallin présente la même structure cristalline que le substrat : une structure diamant (Figure II-4). Les atomes de silicium et de germanium sont répartis dans la structure cristalline de manière aléatoire et homogène tout en respectant la composition de l'alliage. Le paramètre de maille de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est fonction de sa concentration x en germanium. Il est décrit par la loi parabolique suivante [44]:

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x(x)} = 0.00263x^2 + 0.0205x + 0.543105 \quad \text{En \AA avec } 0 \leq x \leq 1$$

Le fait que les atomes de germanium occupent un volume légèrement plus grand que les atomes de silicium (Tableau II-1) implique un paramètre de maille de l'alliage SiGe supérieur à celui du silicium. Ainsi, lors de l'épitaxie d'une couche de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur un substrat silicium, la maille cristalline de la couche de SiGe va adopter le même paramètre que celui imposé par le substrat dans le plan de croissance. De ce fait, les couches de SiGe obtenues par croissance sur un substrat silicium vont être contraintes en compression. Cette énergie élastique emmagasinée ΔE_E dans la couche (en plus de la modification des énergies de surface $\Delta\gamma$) contrôle donc l'arrangement des atomes lors de la croissance. L'énergie totale du système est exprimée par l'équation suivante [45]:

$$\Delta E = \Delta\gamma + \Delta E_E$$

Avec :

$$E_E = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \left(\frac{a_{SiGe}(x) - a_{Si}}{a_{Si}} \right)^2 \times e$$

G est le module de rigidité ; ν est le coefficient de Poisson ; e est l'épaisseur déposée.

La croissance de SiGe sur un substrat de Si est dans un premier temps similaire au mode Frank-van der Merwe. En effet, l'énergie de surface est abaissée par le dépôt de SiGe. Mais, à partir d'une certaine épaisseur critique e_c , l'énergie élastique emmagasinée dans la couche SiGe en compression va dépasser le gain obtenu par la diminution de l'énergie de surface. La couche va donc adopter un mode de croissance similaire au Volmer-Weber. Ce mode de croissance dépendant de l'épaisseur déposée est ce que l'on appelle le mode Stanski-Krastanov [46], [47].

Tableau II-1: Les paramètres des atomes de silicium et de germanium massif.

	Silicium	Germanium
Rayon atomique (nm)	0,132	0,137
Paramètre de maille (nm)	0,543	0,566

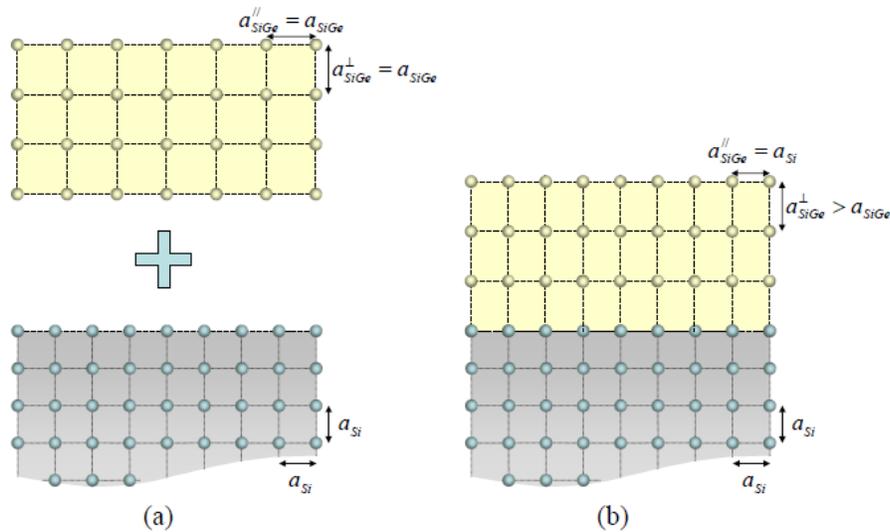


Figure II-4: Schéma d'une couche de SiGe déposée sur un substrat de silicium. Le paramètre de maille de la couche SiGe est supérieure à celui du silicium : la couche de SiGe va donc s'adapter au substrat dans le plan du substrat.

L'utilisation du SiGe comme canal de conduction d'un transistor MOS exige une surface lisse et plane. En effet, une couche rugueuse dégrade la performance électrique du dispositif. Ainsi, dans le

cadre de notre étude les paramètres de dépôt sont tels qu'une croissance selon un mode Frank-van der Merwe est assurée. La technique et les paramètres de dépôts utilisés seront décrits par la suite.

III.3 L'hétéroépitaxie Si-SiGe par dépôt chimique en phase vapeur

Les deux principales techniques permettant d'obtenir des couches minces épitaxiées sont :

- MBE (Molecular Beam Epitaxy) : les atomes déposés sont sublimés à partir d'une cible solide. Le dépôt s'effectue donc par un flux moléculaire d'atomes arrivant sur la surface. Les atomes n'interagissent pas entre eux lors de leur parcours de la source vers le substrat. Les dimensions du réacteur du dépôt sont plus faibles que le parcours moyen des atomes sublimés. Cela permet d'éviter toute nucléation pendant le transport des atomes vers le substrat.
- CVD (Chemical Vapor Deposition) : cette technique est basée sur la décomposition d'un ou plusieurs précurseurs gazeux (par un apport d'énergie thermique ou autre) qui contiennent l'élément qu'on souhaite déposer. Les atomes n'intervenant pas dans la croissance sont évacués par pompage. Cette technique présente plusieurs avantages par rapport à la MBE (même si les connaissances thermodynamiques sont parfois insuffisantes pour expliquer les mécanismes réactionnels complexes lors d'un dépôt CVD). On peut citer entre autre : une manipulation plus facile des précurseurs gazeux que les sources solides pures, un contrôle plus facile de la stœchiométrie de la composition des alliages et des vitesses de dépôt qui sont généralement plus élevées en CVD qu'en MBE.

Pour notre étude, les procédés de dépôt par CVD des couches à base de silicium et de germanium sont réalisés par l'intermédiaire de l'équipement industriel L'Epi Centura de Applied Materials. La chambre de dépôt utilisée est dite RP-CVD. Elle permet de traiter des substrats 300 mm à pression réduite (RP= « Reduced Pressure »). Le choix de travailler à pression réduite est nécessaire pour les applications de type Si, Ge ou SiGe. Ce mode permet un bon compromis entre la vitesse de dépôt et la qualité de couches déposées [48].

En pratique, le dépôt de nos couches Si et $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ s'effectue à une pression de 20 Torr et à une température de 650 °C. Les précurseurs permettant l'épitaxie du silicium et du $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ sont respectivement le SiH_4 (avec une vitesse de dépôt de Si de l'ordre de 10 nm/min) et $\text{GeH}_4 + \text{SiH}_2\text{Cl}_2$ (avec une vitesse de dépôt de SiGe de l'ordre de 25 nm/min). Les épaisseurs des couches Si/ $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ visées dans le motif réel sont présentées sur la Figure II-5 suivante :

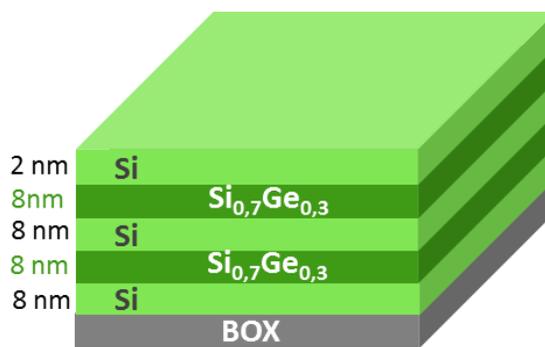


Figure II-5: Schématisation des épaisseurs des couches Si/ $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ étudiées.

Les substrats utilisés pour réaliser l'épithaxie des couches Si/Si_{0,7}Ge_{0,3} sont des plaques 300 mm de type SOI (avec un oxyde SiO₂ enterré « Box » de 145 nm). Les motifs utilisés pour notre étude sont ensuite réalisés en effectuant une étape de lithographie et de gravure zone active au niveau des couches épithaxiées Si/Si_{0,7}Ge_{0,3} (comme expliqué en détail dans le chapitre I partie I.3).

A noter qu'une partie de notre étude a été également réalisée sur des pleines plaques Si et Si_{0,7}Ge_{0,3} réalisé par épithaxie (voir Figure II-6).

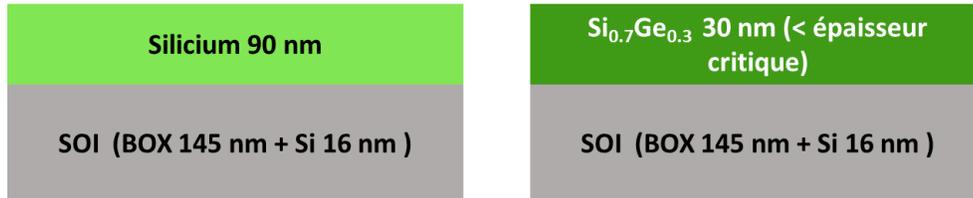


Figure II-6: Schématisation des pleines plaques Si et Si_{0,7}Ge_{0,3} étudiées.

La technique et les conditions de dépôt des couches Si /SiGe ayant été présentées, la prochaine section décrit le cadre expérimental dans lequel s'est déroulé cette thèse : les équipements de gravure et les outils de diagnostic qui ont permis l'analyse des échantillons après gravure.

II.2 Les équipements de gravure

II.2.1 Gravure plasma: ALLEGRO CDE 300 mm

Toutes les expériences de gravure plasma sont réalisées dans l'équipement « ALLEGRO CDE 300 mm » (Chemical Dry Etching). Il est conçu par la compagnie japonaise Shibaura pour la gravure sèche purement chimique. Il est composé de plusieurs parties comme présenté sur la Figure II-7 :

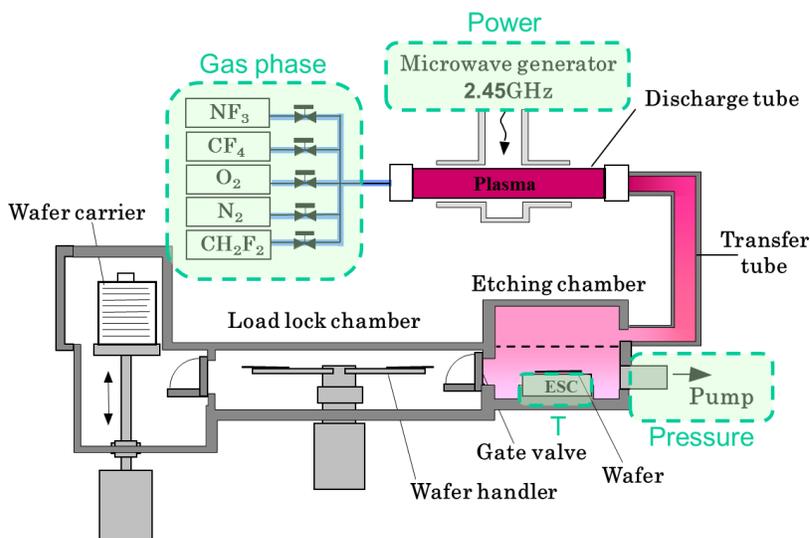


Figure II-7: Schéma de principe de l'équipement "Allegro CDE 300 mm".

Générateur microonde + Tube de décharge en quartz :

Cette source microonde fonctionne à une fréquence de 2.45 GHz. Ces plasmas microonde sont des plasmas à haute densité fortement ionisés comme montre le calcul suivant [49]:

$$n_e = \frac{(2\pi f)^2 \times m_e \times \epsilon_0}{q^2} = 7.4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

Avec n_e la densité électronique dans le plasma ; $f = 2.45 \text{ GHz}$; m_e la masse de l'électron ; ϵ_0 la permittivité du vide et q la charge élémentaire.

Le plasma de décharge microonde est ici créé dans un guide d'onde cylindrique. Ce dernier est composé d'un cylindre en quartz avec disposées de part et d'autre deux parties métalliques (applicateurs ou lanceurs d'onde) comme schématisé dans la Figure II-8. Il faut noter que, dans le cas du tube en quartz, cette décharge ne peut avoir lieu que si $\omega_{pe} \geq 2.2\omega$ (avec $\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e \times q^2}{m_e \times \epsilon_0}}$ la pulsation plasma électronique et $\omega = 2\pi f$ la pulsation d'excitation) [49]. Le principe du fonctionnement de la décharge microonde est basé sur le phénomène de la propagation des ondes le long du cylindre en quartz dans lequel sont injectés les gaz. Pour obtenir cette propagation, un champ électromagnétique entre les deux éléments métalliques (les lanceurs d'onde) au voisinage du tube excite deux ondes se propageant en directions opposées. Ainsi, le plasma s'allume et une onde stationnaire s'établit dans la cavité du cylindre diélectrique, ce qui permet à la décharge de s'auto-entretenir. Ce type de décharges fonctionne à des pressions allant jusqu'à 750 mTorr et dépend du diamètre du cylindre en diélectrique (plus le diamètre est faible plus la pression doit être élevée). C'est cette décharge microonde qui constitue notre source d'espèces actives telles que les métastables et les radicaux, souvent utilisées dans le cadre des traitements par plasma délocalisé (oxydation, nitruration, retrait polymère ou gravure) [50], [51].

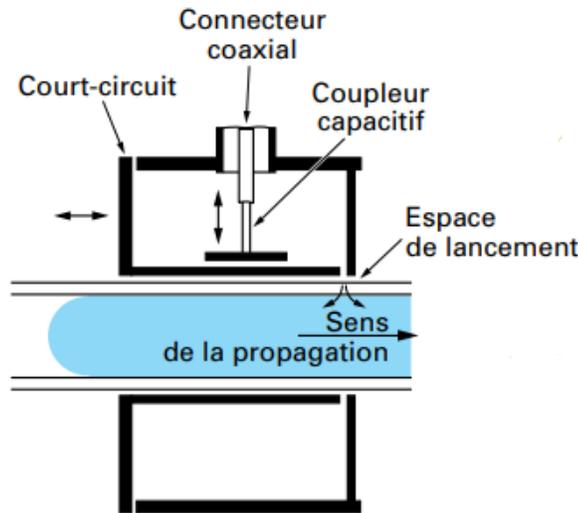


Figure II-8 Schéma du guide d'onde.

Tube de transport en téflon :

Le plasma généré dans le cylindre en quartz passe ensuite par un tube de transport conçu en téflon ((C₂F₄)_n= tétrafluoroéthylène). Le choix de ce matériau est lié au fait qu'il ait un coefficient de réaction très faible avec les atomes réactifs (comme le fluor par exemple) en phase gazeuse. Il permet donc de limiter les recombinaisons très importantes des atomes sur les parois et de disposer ainsi d'une concentration suffisante au niveau de la chambre de gravure. Toutefois, lors du passage des espèces de la source plasma vers la chambre de gravure, les espèces ayant une faible durée de vie (quelques microsecondes pour les ions, et de l'ordre de quelques centaines de millisecondes pour les électrons) réagissent par des réactions de recombinaisons en volume ou aux parois (il s'agit des recombinaisons ions-électrons et ions-ions aux parois et des collisions ions-ions en phase gazeuse). Cela permet uniquement aux espèces neutres à longue durée de vie (centaines de microsecondes) d'arriver à la chambre de gravure et d'éviter donc tout bombardement ionique (Figure II-9) [52].

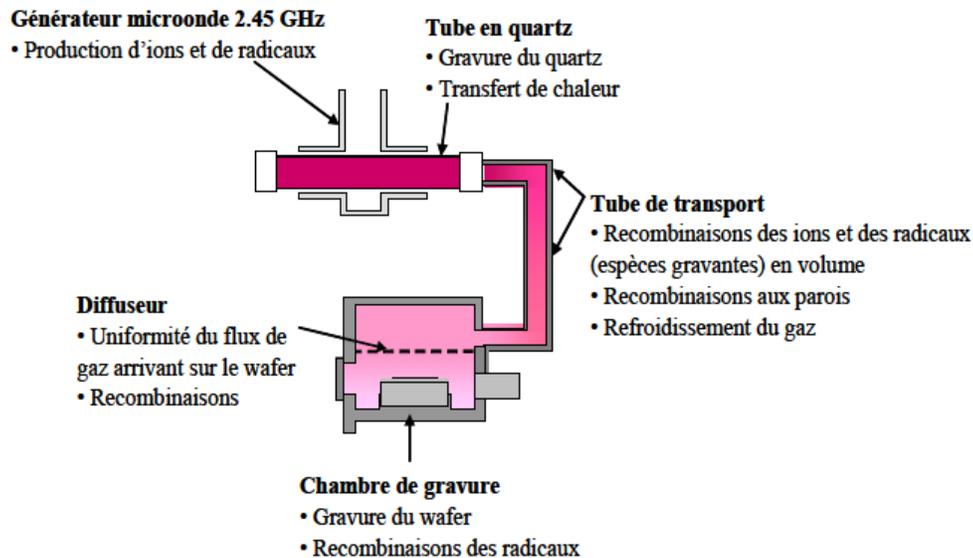


Figure II-9: Schéma indiquant les mécanismes mis en jeu dans le transport des espèces réactives vers le réacteur de gravure.

Chambre de gravure délocalisée :

Les espèces arrivent à la chambre de gravure depuis le tube de transfert à travers une jonction sur le côté de la chambre. Elles passent ensuite par un diffuseur (Figure II-9), percé de trous de quelques millimètres de diamètre sur toute la surface, servant à uniformiser leur flux sur le substrat à traiter (wafer). Cette chambre de gravure dispose également d'un porte substrat (chuck) non polarisé à clampage électrostatique dans lequel circule un liquide thermostaté qui contrôle la température.

Chambre de transfert :

Notre équipement de gravure dispose également d'un sas de chargement et d'un système de transfert des plaques robotisé vers la chambre de gravure.

Les paramètres du procédé de gravure :

Ce système constitué d'une chambre de gravure délocalisée, comme détaillé plus haut, permet ainsi d'obtenir une gravure isotrope qui dépend uniquement des réactions chimiques. Les principaux paramètres permettant de modifier les conditions du procédé de gravure isotrope sont :

- La nature et le débit des gaz injectés dans la source plasma. Les gaz disponibles sur la machine sont les suivants : NF_3 , CF_4 , O_2 , N_2 et CH_2F_2 . Les débits sont donnés en sccm (Standard Cube Centimeter Per Minute), soit $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ à 0°C et pression atmosphérique et peuvent varier de 0 à 500 sccm.
- La puissance injectée au niveau de l'applicateur microonde. Elle joue sur la dissociation des molécules gazeuses et donc la densité des espèces réactives. Elle peut varier de 200 W à 1000 W. En dessous de cette gamme, le plasma amorcé n'est pas stable.
- La pression de travail contrôlée par l'ouverture d'une vanne papillon et mesurée par une jauge de pression totale au niveau de la chambre de gravure. Elle peut varier de 150 mTorr à 1800 mTorr dans des conditions stables.
- La température du substrat est contrôlée au niveau du porte substrat qui est régulé en température par un chiller (HX-150). Ce chiller utilise de l'éthylène glycol à 50 % dans l'EDI (eau désionisée). La régulation de température peut se faire entre 10°C et 60°C mais le réglage usuel est fixé à 25°C .

II.2 Gravure humide

Nos travaux liés à la gravure humide ont été menés dans une paillasse semi-automatique et sous une hotte permettant l'évacuation des produits chimiques volatils. Le protocole de manipulation suivi durant ces travaux est le suivant :

- Désoxydation des échantillons dans un bac rempli de HF 1%. En effet, l'oxyde natif peut empêcher l'amorçage de la gravure du matériau à retirer.
- Rinçage dans un bac d'EDI, afin d'arrêter les réactions chimiques.
- Immersion des plaques désoxydées dans le bain de gravure, dont la température est contrôlée, fonctionnant de 25°C à $140^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Différentes conditions et chimies sont utilisées et récapitulées dans le Tableau II-2.
- Rinçage dans un bac d'EDI.
- Séchage des plaques dans une grande centrifugeuse.

Tableau II-2: Les chimies et les conditions de gravure humide.

Chimies et Conditions de gravure
TMAH 25% - 50°C
TEAH 35% - 50°C
TEAH 20% - 50°C

II.3 Présentation des techniques de caractérisations

Afin d'appréhender les différentes modifications générées dans les matériaux étudiés par la gravure et comprendre ainsi les mécanismes de gravure sèche et humide, différentes techniques de caractérisations ont été utilisées. Cette section présente ainsi les principes et les équipements de caractérisation utilisés lors de ces expériences.

II.3.1 Caractérisation dimensionnelle et morphologique

Pour estimer les épaisseurs de matériaux consommées et remonter également aux cinétiques de gravure, l'ellipsométrie a été utilisée sur des pleines plaques (c'est à-dire sur des couches de matériaux uniformes). La rugosité de surface de ces plaques a ensuite été caractérisée par microscopie à force atomique. Enfin pour caractériser la gravure du motif réel, nous avons utilisé la microscopie électronique en coupe transversale pour l'observation des profils des gravures.

II.3.1-A Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation de surface non destructive. Elle permet de mesurer l'indice optique des matériaux et les épaisseurs des couches d'intérêts allant de quelques angströms (Å) à plusieurs microns.

Le principe de base de cette technique repose sur la mesure de l'état de changement de polarisation d'un faisceau lumineux polarisé linéairement après réflexion sur une surface plane d'un échantillon.

Soit \vec{E}_i le champ magnétique incident. Il peut être séparé en deux composantes : un champ parallèle (P) à la surface $\vec{E}_{p,i}$ et un champ perpendiculaire (S) à la surface $\vec{E}_{s,i}$ (Figure II-10). Après réflexion sur l'échantillon analysé, ces deux composantes sont modifiées. Il est possible de décrire ces modifications par les coefficients de réflexion suivants :

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{p,r}}{E_{p,i}} = |r_p| \times e^{j\delta_p}$$

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = \frac{E_{s,r}}{E_{s,i}} = |r_s| \times e^{j\delta_s}$$

Les modules $|r_p|$ et $|r_s|$ des coefficients complexes r_p et r_s représentent la modification introduite à l'amplitude du champ et les phases δ_p et δ_s indiquent le retard introduit par la réflexion.

En pratique, le changement de polarisation est caractérisé par la réflectance complexe sous la forme :

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

Avec Δ : la différence de phase introduite par la réflexion et $\tan \Psi$: le rapport des amplitudes. L'état de polarisation après réflexion est donc traduit par ces deux grandeurs Delta et Psi (appelées aussi angles ellipsométriques) qui sont accessibles par la mesure.

Afin de réaliser la mesure de ces paramètres, le faisceau réfléchi traverse un analyseur dont la direction de polarisation possède un angle fixe par rapport au plan d'incidence, puis un spectromètre et arrive enfin au détecteur (Figure II-11). Après l'acquisition des spectres expérimentaux de Ψ et Δ en fonction de la longueur d'onde λ , un modèle de dispersion (Cauchy) se rapprochant le plus de la couche caractérisée est ensuite choisi. Les données expérimentales modélisées (ou « *fitées* ») présentent des fonctions de dispersion connues (n et k en fonction de λ la longueur d'onde) qui ainsi permettent de remonter à l'épaisseur inconnue. La qualité de la modélisation du spectre ellipsométrique est donnée par le « *GOF* » (pour « *Goodness Of Fit* »), qui correspond à une formule reliant le χ^2 résiduel (c'est-à-dire la différence d'ajustement entre le spectre ellipsométrique expérimental et le spectre théorique modélisé) au facteur de corrélation R^2 . Plus le *GOF* est proche de 1, meilleur est l'ajustement entre le spectre théorique et le spectre expérimental.

Pour une description plus détaillée de la théorie des mesures ellipsométriques, il est possible de faire référence à la revue de technique de l'ingénieur [53].

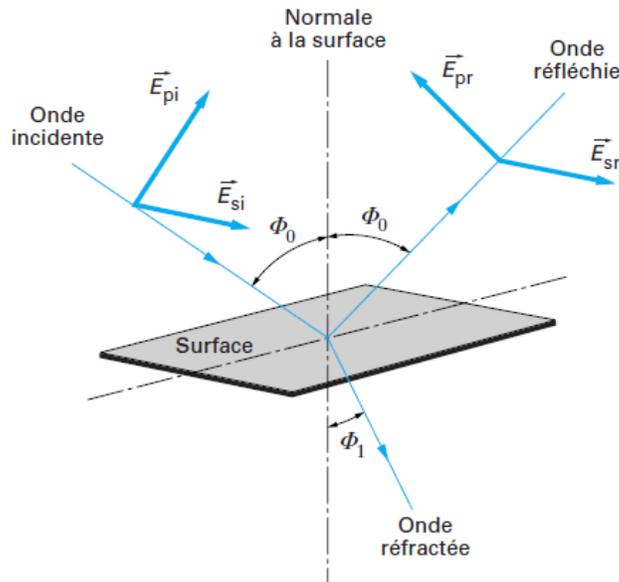


Figure II-10: Schématisation de la réflexion des axes de polarisation à la surface analysée avec ϕ_0 l'angle d'incidence et ϕ_1 l'angle de réfraction.

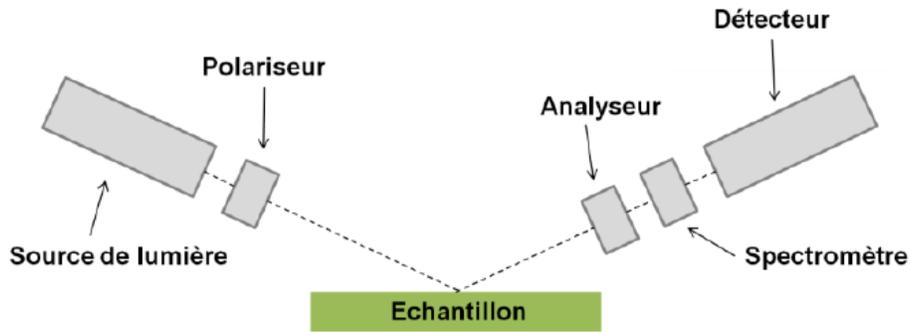


Figure II-11: Configuration classique d'un ellipsomètre.

L'ellipsomètre ex-situ utilisé est le modèle M-2000 de la société J.A.Woollam. Les spectres obtenus sont traités avec le logiciel WVAS32 de J.A.Woollam utilisant des modèles de dispersion connus (le modèle de Cauchy transparent) pour les matériaux utilisés pour notre étude. Ils sont constitués de plusieurs couches : Le substrat SOI (BOX 145 nm+Si 16nm), la couche à analyser (Si ou $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$) et un oxyde à la surface (Figure II-12).

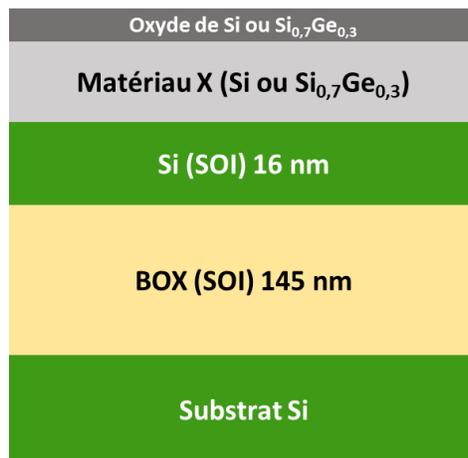


Figure II-12: Schéma d'empilement utilisé dans le modèle pour fitter les spectres obtenus par ellipsométrie.

II3.1-B Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique de microscopie en champ proche permettant d'étudier les variations topologiques de la surface caractérisée. Cette technique, basée sur l'exploitation des forces d'interaction entre la surface et une pointe AFM, permet d'avoir une information sur la rugosité de surface.

Un AFM est composé d'une fine pointe supportée par un levier, d'un détecteur optique et d'un système de positionnement de l'échantillon (Figure II-14). Son principe de fonctionnement est basé

sur le balayage en x et en y de la surface d'un échantillon fixe (le cas de notre AFM) par la pointe. Un faisceau laser est réfléchi sur le levier vers une photodiode. Cela permet de suivre et d'enregistrer en temps réel, en fonction de la position x et y, la déflexion du levier. La pointe est mise en régime d'oscillation forcée à la même fréquence propre du levier. Ce dernier est quant à lui excité grâce à un système piézoélectrique. Pour réduire les dégradations de la pointe, nos mesures sont réalisées en « mode tapping », c'est-à-dire que le levier effectue de grandes oscillations forcées à haute fréquence (300 kHz). Dans ce mode la pointe ne touche la surface que périodiquement et les forces d'interaction en contact avec la surface sont donc faibles. Lors de la mesure, la perte d'énergie due à l'impact pointe / surface diminue l'amplitude des oscillations de la pointe. Une boucle de régulation déplaçant la pointe verticalement permet donc de retrouver l'amplitude d'oscillation de consigne. La pointe est donc maintenue à distance constante de la surface pendant le balayage de la zone à analyser, il est alors possible de former une image 2D de la topographie de la surface [54], [55].

Afin d'obtenir une information en « hauteur » de la topographie de la surface analysée, la grandeur rugosité RMS (« Root Mean Square » en anglais) est utilisée. Cette dernière est définie comme l'écart type de la distribution en hauteur selon l'équation suivante [56]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=0}^{N-1} (x_j - \langle x_j \rangle_N)^2}$$

Avec x_j : la hauteur du point j perpendiculaire à la surface ; La rugosité RMS (σ) décrit donc la fluctuation de la hauteur de la surface autour de la valeur moyenne.

La rugosité des surfaces rugueuses ayant un comportement fractal (une structure dont chacune des parties présente une similarité par rapport à son ensemble, quelle que soit l'échelle de son observation) augmente avec l'échelle d'observation L selon une loi en L^α (où α est l'exposant de rugosité) jusqu'à atteindre une valeur de saturation σ_{sat} , comme montre la Figure II-13 [57]:

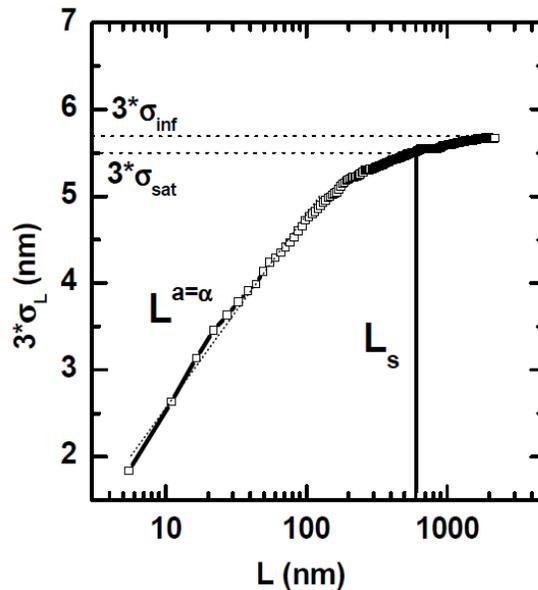


Figure II-13: Exemple de l'évolution de la rugosité RMS avec l'échelle d'observation L.

Les valeurs de rugosité RMS présentées dans les études de rugosité de surface correspondent généralement à la valeur σ_{sat} extraite par des logiciels conçus pour les traitements des images AFM.

Durant cette thèse, l'AFM utilisé est le model FastScan de la société Bruker. Les échantillons utilisés pour cette analyse présentent des surfaces planes sans motif ayant subi le même procédé de gravure que des structures réelles étudiées. L'acquisition des images se fait alors avec une amplitude d'oscillation de la pointe fixée à 1 V. Les images AFM obtenues dans cette thèse sont de taille $1 \times 1 \mu\text{m}$ avec 512 points de mesure acquis sur 512 lignes de balayage. Les images obtenues sont ensuite analysées avec le logiciel NanoScopeAnalysis de la société Bruker qui permet d'avoir la valeur moyenne quadratique de la rugosité RMS et son amplitude (noté R_{max}).

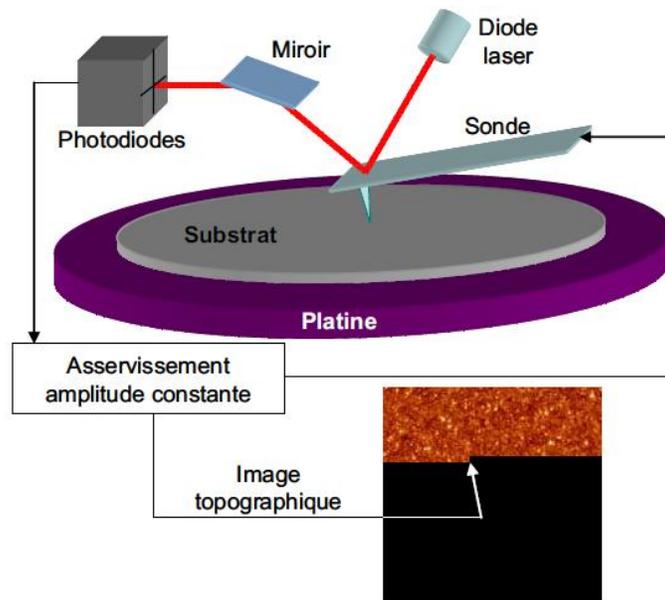


Figure II-14: Schéma de principe d'un AFM.

II3.1-C Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique d'observation des structures de dimension submicronique et aussi de la morphologie des surfaces des plaques. Elle peut également permettre l'observation du profil de la plaque via les vues en coupe (technique destructive). Une image de l'échantillon est obtenue grâce à des contrastes chimiques et topographiques. Cela permet donc d'avoir des informations sur la taille du dispositif observé ainsi que l'épaisseur des couches qui le compose.

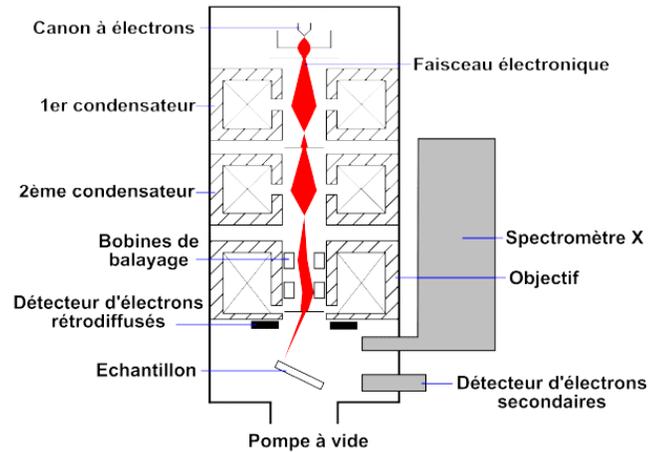


Figure II-15: Schéma d'une colonne de MEB.

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électron avec un échantillon. Les électrons sont émis sous vide par effet de champ : une forte tension est appliquée entre une cathode pointue en tungstène et une anode. L'application de ce fort champ électrique permet l'arrachement et l'accélération des électrons du filament vers l'anode. Ces électrons sont ensuite focalisés grâce à un système de lentilles magnétiques pour former un faisceau de taille de l'ordre du nanomètre (Figure II-15). Lorsque ce faisceau d'électrons (dits « primaires ») entre en contact avec la matière, plusieurs types d'interaction apparaissent : des interactions élastiques, entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de la matière, qui modifient la direction des électrons ; et des interactions inélastiques entraînant des pertes d'énergie. Ces interactions produisent ainsi différents types de rayonnement (Figure II-16). Pour notre étude, seuls les électrons secondaires d'énergie inférieure à 50 eV résultant des chocs inélastiques sont détectés. Ces électrons proviennent principalement de l'extrême surface. Les variations d'inclinaison de surface et de numéro atomique des atomes analysés modifient l'interaction échantillon/faisceau. Ainsi grâce au microscope, nous pouvons discerner les contours des motifs (le profil) ainsi que les différents contrastes chimiques (i.e. les différentes couches de matériaux) de notre échantillon.

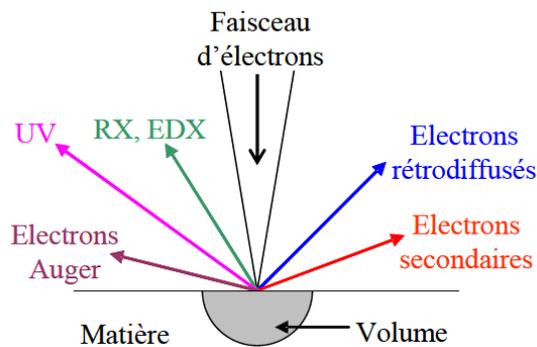


Figure II-16 Les rayonnements produits par la matière suite à une exposition à un faisceau d'électrons.

Dans cette étude deux types d'équipements de caractérisation ont été utilisés :

- Le MEB-CD (ou en anglais « CD-SEM ») de type Hitachi™ 93000 : cet outil permet de caractériser les plaques en vue de dessus pour les mesures de CD (« Critical Dimension ») des structures présentes sur les substrats. L'équipement a été utilisé avec une tension d'accélération de 800 V et un courant de 6 pA.
- Le MEB-HR (« haute résolution ») de type Hitachi™ 5500 : ce dispositif permet d'étudier la morphologie des motifs, les dimensions des structures analysées et les épaisseurs de couche des échantillons. Cet équipement a été utilisé avec une tension d'accélération de 5 kV et un courant de 15 μ A. Comme présenté dans la partie II.1.3, la taille nanométrique des motifs (tunnels horizontaux enterrés) à caractériser présente un challenge pour avoir des images bien résolues avec ce type de caractérisation. Elle permet néanmoins de voir des tendances de profil des différentes gravures étudiées.

II.3.1-D Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

Le TEM est une technique qui donne une meilleure résolution que le MEB (de l'ordre de quelques Angström). Cependant elle demande un temps de préparation des échantillons très important. Elle est donc utilisée avec parcimonie durant cette étude.

Cette technique est basée sur l'analyse des électrons transmis qui sont diffractés par l'échantillon aminci jusqu'à une épaisseur de 10 à 100 nm préparées grâce à un microscope électronique à balayage couplé à une sonde ionique focalisée (FIB pour Focus Ion Beam en anglais) et encapsulé (dans du tungstène ou du SiO₂). Le faisceau d'électrons est produit et accéléré de la même manière que dans le MEB. La différence est que le faisceau incident n'est plus focalisé et balayé sur l'échantillon, il est étendu et normal à la surface (Figure II-17). Les électrons ayant traversé l'échantillon sont ensuite focalisés dans le plan image grâce à un système de lentilles magnétiques. Ils passent ensuite par un diaphragme qui permet d'obtenir à la fois des informations sur les atomes de l'empilement et les défauts structuraux dans la maille comme expliqué par la suite [58], [59]:

- Lorsque les électrons transmis sont collectés sans diffraction, on parle de champ clair. En effet, les électrons traversant l'échantillon et ayant subi des chocs élastiques sont déviés avec de grands angles et ne sont donc pas détectés. Comme la probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique des atomes analysés, les éléments lourds apparaissent plus sombres et les éléments légers plus clairs.
- Quand les électrons collectés sont diffractés, les défauts cristallins peuvent être observés et modifier ainsi l'angle de diffraction. On parlera alors de champ sombre.

Les analyses TEM ont été réalisées sur l'équipement Tecnai Osiris™ du fabricant FEI, avec une tension d'accélération des électrons de 200 kV.

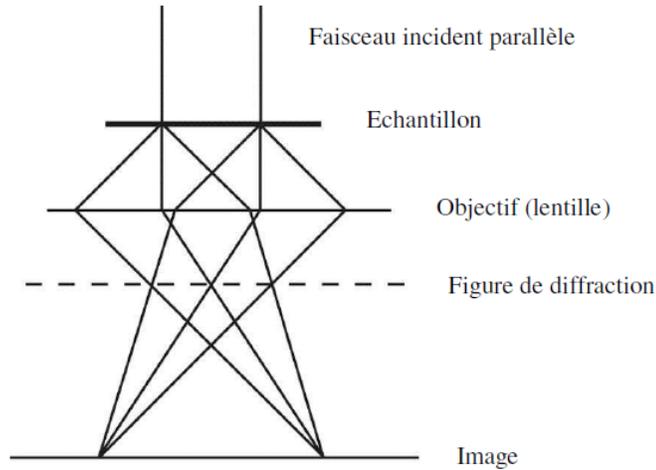


Figure II-17: Schématisation du fonctionnement du TEM.

II3.2 Caractérisations physicochimiques

En complément des caractérisations dimensionnelles et morphologiques présentées plus haut, les analyses physicochimiques de cette partie nous permettent d'accéder à la composition chimique des échantillons après gravure.

II3.2-A Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'Energie (EDX)

La spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie permet l'analyse élémentaire des profils de gravure. Cette analyse est généralement mise en œuvre avec l'imagerie par TEM afin d'obtenir la composition chimique de l'échantillon analysé. Elle est basée sur la détection des photons X émis lors de la désexcitation des atomes de l'échantillon. Chaque élément est caractérisé par l'énergie des photoélectrons émis. Cela permet donc de remonter à la nature chimique de l'élément analysé. À partir d'un spectre obtenu en chaque point (Figure II-18), il est possible de reconstruire une image où chaque élément chimique détecté est représenté par une couleur (Figure II-19).

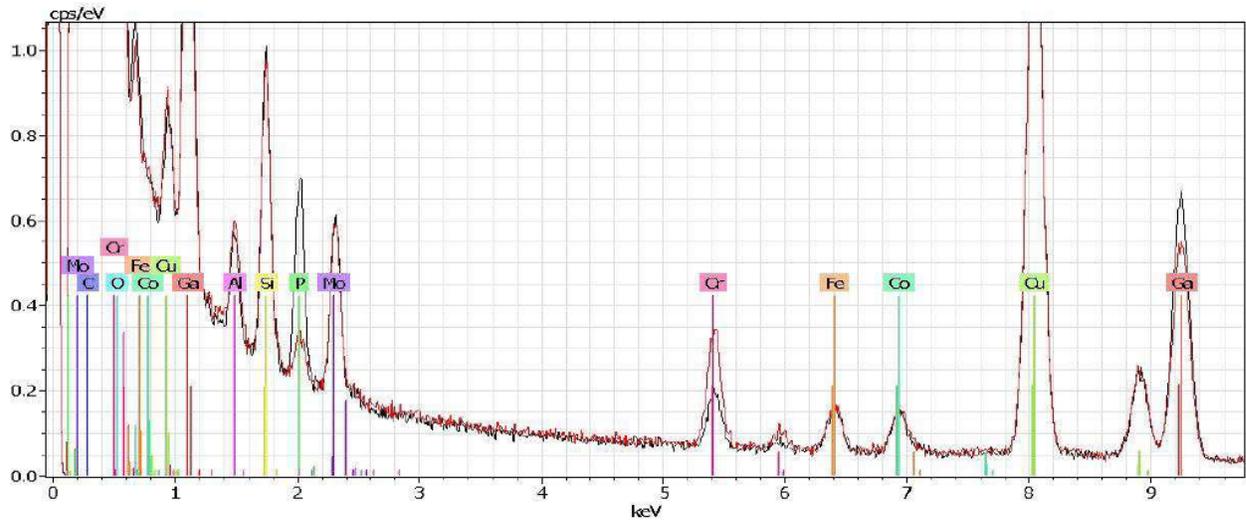


Figure II-18: Exemple de spectre obtenu par analyse EDX.

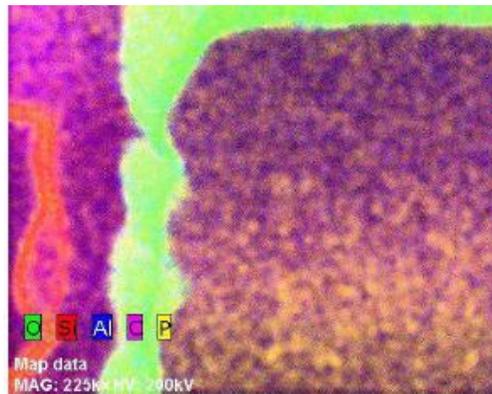


Figure II-19: Exemple d'image obtenue par EDX.

II.3.2-B Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Principe :

La spectroscopie de photoélectron X, appelée XPS, est une technique non destructive qui permet d'accéder à la composition chimique d'une surface analysée sur une profondeur pouvant aller jusqu'à 10 nm. (Seuls l'hélium et l'hydrogène ne peuvent pas être analysés) Elle est donc ici utilisée pour l'étude des fines couches réactives se formant sur la surface des matériaux exposés à la chimie de gravure [60].

Le principe de fonctionnement de cette technique est basé sur l'effet photoélectronique découvert à l'université d'Uppsala (Suède) dans les années 60, sous la direction de Kai Siegbahn, ce qui lui a valu le prix Nobel en 1981. Comme décrit sur la Figure II-20, lors du bombardement du matériau par un photon X d'énergie connue, toute l'énergie du photon est transférée à un électron de cœur de l'atome. L'électron va être éjecté de son orbitale avec une certaine énergie cinétique. Cette dernière intervient

dans le calcul de l'énergie de liaison de l'électron de cœur selon l'équation de conservation de l'énergie suivante [61], [62] :

$$E_L = h\nu - E_c - W_{spec}$$

Avec $h\nu$ (produit de la constante de Planck et la fréquence de l'onde) l'énergie du photon incident ; E_L l'énergie de liaison de l'électron (appelé aussi énergie d'ionisation) qui correspond à l'énergie nécessaire pour arracher l'électron de son orbitale ; W_{spec} le travail de sortie nécessaire pour que l'électron franchisse la barrière matériaux/vide qui correspond à la différence de potentiel entre le niveau de Fermi de l'électron (dernier niveau accessible par les électrons) et son niveau de vide dans le spectromètre. Le calcul de cette énergie de liaison nous permet donc de remonter à la nature chimique de l'élément détecté et ainsi à la composition du matériau en surface.

Un logiciel d'acquisition permet ainsi de reconstruire un spectre présentant les différentes espèces chimiques identifiables par des pics bien connus en énergie de liaison (voir par exemple la Figure II-21).

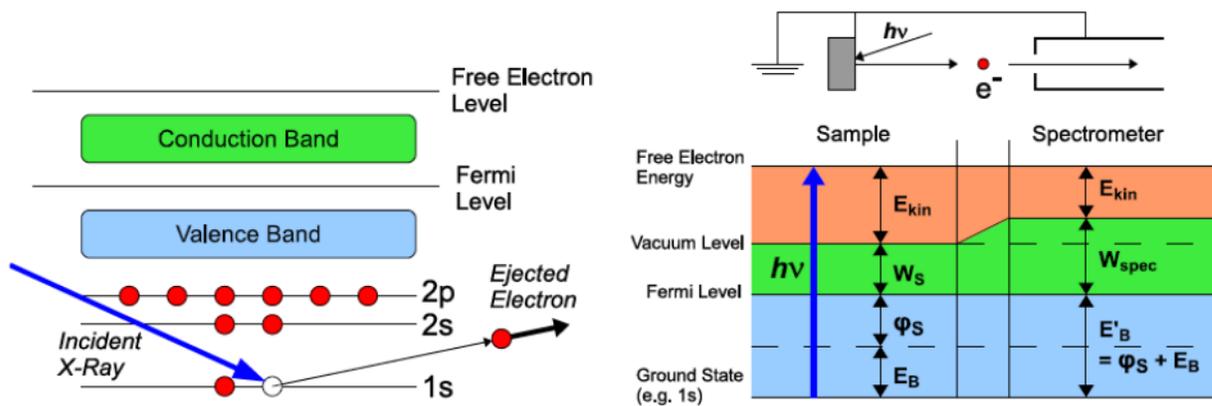


Figure II-20: Schéma du principe de l'XPS.

Cette technique permet également d'identifier la nature des liaisons chimiques liant les atomes présents à la surface de l'échantillon. En effet lorsque les espèces chimiques sont détectées avec une haute résolution (0.1 eV), les pics associés peuvent être composés de multiples pics, qui peuvent avoir deux origines :

- Couplage Spin Orbite :

Une orbitale atomique est définie par le nombre quantique principal n (couche K, L, M...), le nombre secondaire l (sous couches s, p, d, f...) et le nombre quantique du spin $s = \pm 1/2$. Or le moment angulaire total de l'électron est donné par $\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}$. Selon le spin de l'électron, la norme du moment angulaire peut prendre les deux valeurs $J_+ = l + 1/2$ ou $J_- = l - 1/2$ (hormis le sous-niveau s pour lequel $l=0$). Quasiment toutes les orbitales ont donc deux états possibles avec deux énergies de liaison différentes. Cela donne lieu à un doublet qui se traduit par deux pics au niveau du signal issu des orbitales atomiques : c'est le couplage spin-orbite. A titre d'exemple, la Figure II-21 montre le niveau 2p du Silicium. Le moment angulaire peut prendre les deux valeurs $1/2$ et $3/2$: on parle alors du doublet

$2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ séparé de 0.6 eV et l'aire du pic $2p_{3/2}$ est deux fois plus grande que celui du pic $2p_{1/2}$

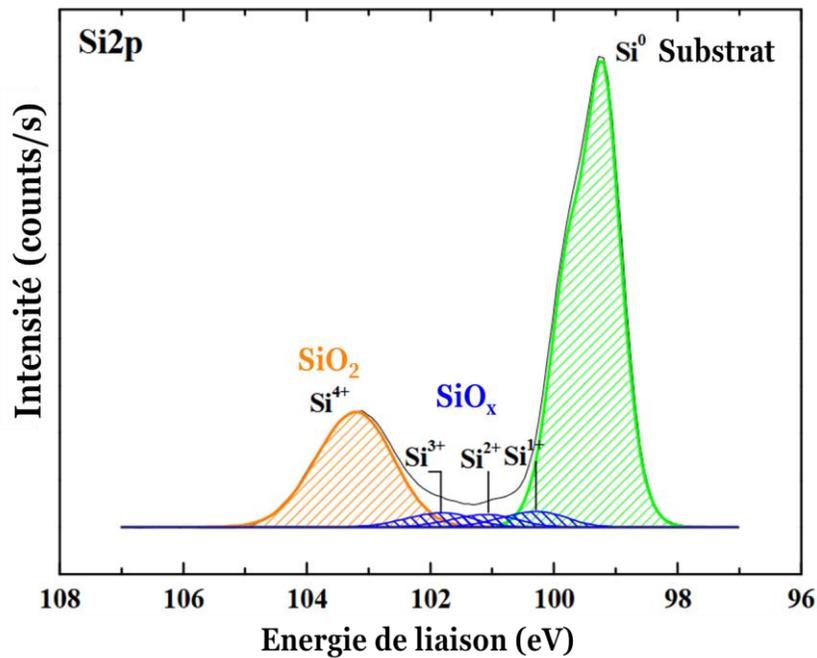


Figure II-21: Spectre XPS de l'orbitale 2p d'un substrat de Silicium après exposition à un plasma oxydant.

- Liaisons chimiques :

L'énergie de liaison issue d'une espèce à une orbitale donnée peut être impactée par son environnement chimique. Cette perturbation est traduite par la variation de l'énergie de liaison par rapport à l'énergie de liaison de référence (la Figure II-22). En effet, le décalage en énergie d'une liaison dépend de l'électronégativité des deux espèces présentes. Pour le spectre d'une orbitale de l'espèce A, le pic de référence correspond à la liaison A-A. Si une espèce B se lie à l'espèce A, l'énergie de liaison subit une légère variation ΔE_L qui se traduit par un déplacement en énergie du spectre XPS, à cause de la modification de l'environnement chimique : lorsque B est plus électronégatif que A, $\Delta E_L > 0$; lorsque B est moins électronégatif que A, $\Delta E_L < 0$. Si l'espèce A fait plusieurs liaisons avec l'espèce B, l'effet est cumulé et la variation d'énergie est d'autant plus importante. Sur les spectres on mesure alors une multitude de pics. Dans la Figure II-21, par exemple, la présence d'oxygène correspond à un décalage en énergie positif des photoélectrons émis par l'atome du Si (pour le SiO_2 , $\Delta E_L = 3$ eV).

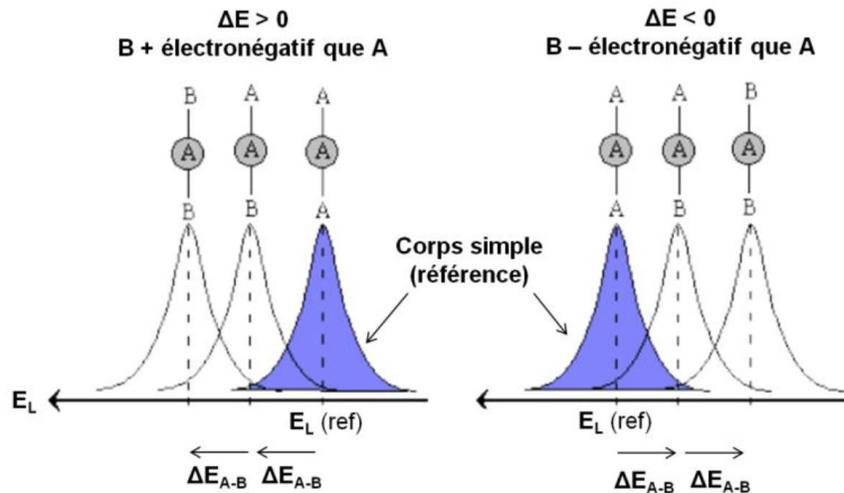


Figure II-22: Le déplacement chimique en fonction de l'électronégativité du voisin B.

La quantification :

L'aire des pics pour chaque élément chimique détecté dépend de la section efficace de photoionisation de l'orbitale correspondante. Scofield a établi, en 1976, les rendements de photoémission pour les éléments chimiques excités par la raie K de l'aluminium. Ainsi, l'aire d'un pic A_X d'un élément X dépend de sa concentration n_X contenue dans le volume sondé et de son coefficient de Scofield S_X selon l'équation suivante [63], [64]:

$$A_X = n_X \cdot S_X$$

Les concentrations absolues des espèces présentes à la surface analysée sont difficiles à déterminer. En effet, les paramètres comme le libre parcours moyen d'un électron dans un matériau ou le flux de photons ne sont pas connus. Il est néanmoins possible de déterminer la composition en concentration relative de tous les éléments par des pourcentages atomiques P_X :

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

La somme des concentrations relatives des espèces détectées doit être égale à 100%. La précision de mesures XPS est de l'ordre de $\pm 5\%$.

Pour extraire ces informations des spectres expérimentaux, le logiciel Advantage de la société Thermo a été utilisé. Pour chaque spectre, l'aire du pic analysé est définie par la surface délimitée entre l'enveloppe du pic et une ligne de base de type Shirley. Cette dernière permet de retrancher le fond spectral dû aux photoélectrons freinés dans la couche analysée par chocs inélastiques [65]. Cela permet donc une estimation plus précise de l'aire du pic. Il est ensuite nécessaire de réaliser une décomposition spectrale afin de déterminer la contribution des différents éléments en présence. L'aire de chaque contribution est obtenue en appliquant une convolution d'une Lorentzienne (largeur naturelle de la raie) et d'une Gaussienne (qui prend en compte l'élargissement de l'instrument). Chaque contribution respecte un certain nombre de critères, tels que les énergies de liaisons associées, les largeurs à mi-hauteur (ou FWHM pour Full Width at Half Maximum) ou le couplage spin-orbite (Figure II-23).

Concernant les pics d'un même doublet, ils doivent par exemple avoir une même largeur à mi-hauteur. Enfin, ces valeurs sont ajustées par une régression numérique permettant la détermination des concentrations des différents éléments à partir de l'aire des pics déconvolués [66].

	Position des pics (eV)	FWHM (eV)	Ecart par rapport au pic de Si ⁰ (eV)
Si ⁰	99,3	0,7 – 0,8	
Si ¹⁺		0,85	0,95 - 1
Si ²⁺		0,90 – 0,95	1,65 – 1,82
Si ³⁺		1,1	2,48 – 2,65
Si ⁴⁺		1,25 – 1,40	3,57 – 4,04

Figure II-23: Exemple des valeur XPS caractéristiques des pics du silicium métallique (noté Si⁰ qui correspond à un atome de silicium entouré de 4 atomes de silicium), du SiO₂ (noté Si⁴⁺, soit un atome de silicium entouré de 4 atomes d'oxygène) et des sous-oxydes (noté Si¹⁺, Si²⁺ ou Si³⁺, soit un atome de silicium entouré de 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène respectivement).

Dispositif expérimental :

L'équipement XPS ex-situ utilisé dans cette thèse est le model Theta 300 de la société Thermo-Fischer. Il permet de travailler sur des substrats 300 mm. Le système est équipé d'une source de rayon X, monochromatique utilisant la raie K de l'aluminium à une énergie de 1486,6 eV. Cette raie est obtenue par un bombardement avec des électrons énergétiques d'une anode en aluminium arrachant ainsi des électrons de cœur des atomes d'Al. Afin de combler les lacunes créées, des électrons des couches externes vont se désexciter en émettant des photons X. Le faisceau X est ensuite filtré par un monochromateur qui réduit très sensiblement la largeur de la raie Al K α d'excitation et permet donc d'augmenter la résolution en énergie des spectres XPS (la largeur de la raie Al K α peut être réduite à partir de sa largeur naturelle de 1 eV jusqu'à une valeur de 0,3 eV). La taille du faisceau X au niveau de l'échantillon est, dans notre étude, de 400 μ m de diamètre. Notre équipement dispose également d'un canon d'électron pour neutraliser les charges positives créées en surface de certaines couches de matériaux isolants. La particularité de notre équipement réside dans son système de détection à deux dimensions x et y qui permet de discriminer les photoélectrons X issus de l'échantillon selon leur énergie en x sur 128 canaux et suivant leur angle en y de collection sur 96 canaux. Dans notre étude, cela permet une analyse angulaire (« ARXPS ») sur huit angles d'émission compris entre 23.75 ° et 76.25° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Ces spectres en angle ont été mesurés à partir de 500 scans avec une énergie de passage de 100 eV et un pas de 0,1 eV.

- Profondeur d'analyse

Il est possible ainsi d'effectuer une caractérisation plus précise des couches superficielles en déterminant les profondeurs à laquelle les photoélectrons sont émis. En effet suivant la loi

de Beer-Lambert (ci-dessous), la profondeur analysée est directement corrélée avec l'angle de collection des photoélectrons [67]:

$$I = I_0 e^{\frac{-z}{\lambda \cos \theta}}$$

Avec I : l'intensité détectée ; I_0 : l'intensité initiale ; Z : la profondeur de l'élément détecté ; θ : l'angle de collection ; et λ : le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons.

Les électrons mesurés en incidence rasante donneront une information issue de l'extrême surface (1~3nm) alors que pour les angles plus faibles, l'information proviendra d'une profondeur plus importante (jusqu'à 8-9 nm). La Figure II-24 montre un exemple d'une couche d'oxyde SiO_2 sur du Si où on voit l'évolution de la liaison Si-Si en diminuant l'angle de collection [68].

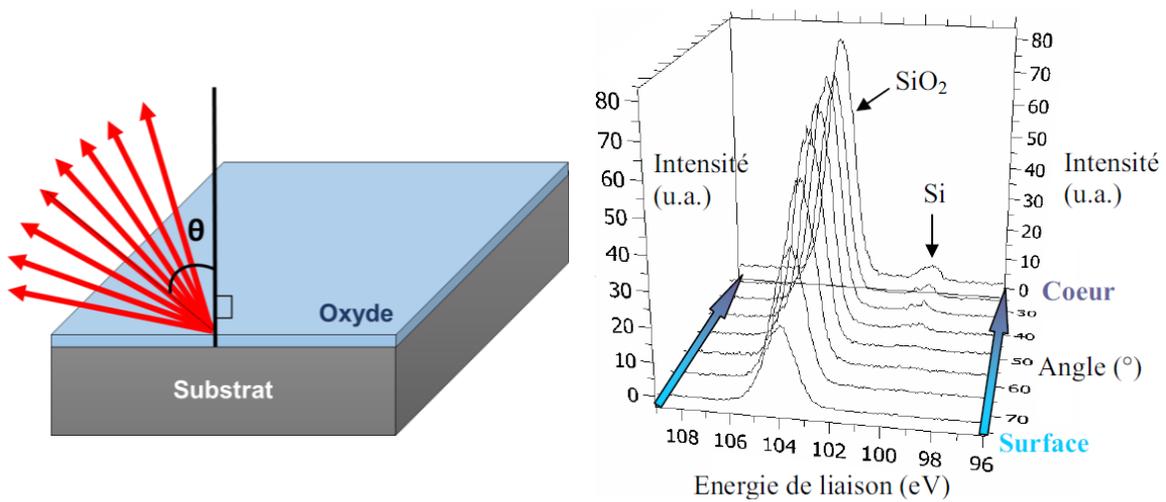


Figure II-24: Exemple d'analyse angulaire d'un oxyde SiO_2 sur un substrat en Si.

- **Épaisseur d'une couche superficielle :**

Il est aussi possible de déterminer l'épaisseur d'une couche mince homogène d'un matériau A sur un substrat B (Figure II-25).

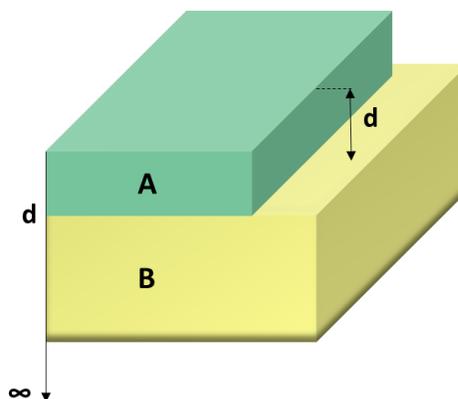


Figure II-25 : Modèle d'une couche mince A homogène et d'épaisseur constante.

Les intensités du signal issu de la couche A et du signal issu du substrat B peuvent s'exprimer comme suit :

Pour la couche A :

$$I_A = I_A^\infty [1 - e^{(-d/(\lambda_{A,A} \cos \theta))}]$$

Pour la couche B :

$$I_B = I_B^\infty [1 - e^{(-d/(\lambda_{B,A} \cos \theta))}]$$

Avec :

I_A^∞ Intensité du pic XPS associé à une couche A pure très épaisse.

I_B^∞ Intensité du pic XPS associé à une couche B pure très épaisse.

d L'épaisseur de la couche A.

$\lambda_{A,A}$ La longueur d'atténuation des électrons provenant de la couche A, à travers la couche A.

$\lambda_{B,A}$ La longueur d'atténuation des électrons provenant de la couche B, à travers la couche A.

θ L'angle de photoémission par rapport à la normale de l'échantillon.

On obtient à partir des rapports d'intensités :

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

L'angle θ est un paramètre connu comme il est défini lors de l'acquisition, R^∞ peuvent être déterminé et sont généralement renseignés dans la littérature.

Pour une mesure en ARXPS, cette formule peut donc être utilisée sur chaque angle. En traçant la valeur du paramètre R en fonction de l'angle θ , il est possible de déterminer de manière fiable l'épaisseur d de la couche superficielle [69]. C'est cette méthode de calcul que nous avons exploité pour déterminer certaines épaisseurs des couches d'oxyde de Si et de SiGe formées lors des traitements oxydants étudiés dans le Chapitre III.

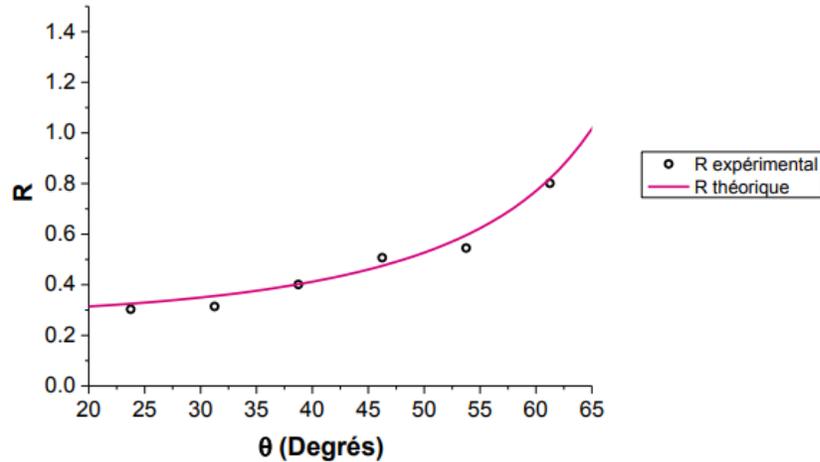


Figure II-26 : Exemple de l'évolution de R en fonction de l'angle pour une mesure XPS d'une couche SiO_2 sur un substrat en silicium et sa modélisation théorique.

La Figure II-26 présente l'erreur entre la courbe expérimentale et la courbe théorique (tracée à partir de l'équation précédente $R = f(\theta)$). Si les mesures expérimentales donnent des points dispersés, il est possible que la couche analysée présente une rugosité de surface importante ou une couche non homogène en composition [70]. Dans ce dernier cas, on étend le modèle précédent à deux couches superposées homogènes et d'épaisseurs constantes d_1 et d_2 (Figure II-27). Le rapport d'intensité des matériaux A et C sur l'intensité du substrat S nous permet d'obtenir les épaisseurs des couches investiguées.

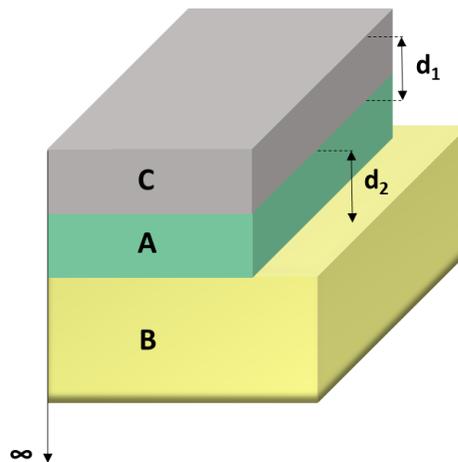


Figure II-27 : Modèle d'une couche superficielle constituée de deux couches minces A et C homogènes et d'épaisseurs constantes.

II3.2-C Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

La spectroscopie de masse à ionisation secondaire est une technique d'analyse chimique des couches minces (<100 nm jusqu'à 0.5 nm environ) qui permet de remonter à des profils de concentration des espèces. C'est une technique particulièrement sensible (résolution latérale est de l'ordre de 1 µm, résolution verticale est de 1 nm, limite de détection massique est de l'ordre de 1 ppm par µm³), ce qui la rend intéressante dans le cadre de notre étude [71], [72].

Son principe est basé sur le bombardement ionique d'une cible (échantillon à analyser) par des ions primaires et l'analyse consécutive des ions secondaires pulvérisés. Les ions primaires sont produits par une source ionique avant d'être accéléré vers l'échantillon. Les interactions ions-substrat conduisent à la pulvérisation de la matière de l'échantillon. C'est donc une technique destructive. La matière éjectée est composée d'atomes, d'ions émis et de cluster neutre et ioniques. Seuls les ions émis (ions secondaires) sont analysés dans cette technique (Figure II-28). Durant ce travail de thèse, un analyseur à temps de vol (TOF = Time Of Flight) a été utilisé : la technique est donc dite TOF-SIMS. Avec ce type de détecteur, les ions secondaires sont extraits de la surface de l'échantillon avec un potentielle d'extraction U. L'échantillon est quant à lui relié à un potentiel de masse. Les ions secondaires sont donc accélérés vers un analyseur en masse avec une vitesse obtenue selon l'équation suivante [73]:

$$q U = \frac{1}{2} m v^2$$

Avec q : la charge de l'ion ; m : la masse de l'ion ; et v : la vitesse de l'ion.

La vitesse des ions dépend uniquement de sa masse et de sa charge (U est une constante). La durée mise par l'ion pour atteindre le détecteur (qui est équivalente à la vitesse de l'ion) dépend alors uniquement de la masse de l'ion. En enregistrant les temps, il est ainsi possible de distinguer les différents ions suivant leurs masses pour ensuite obtenir le spectre de masse.

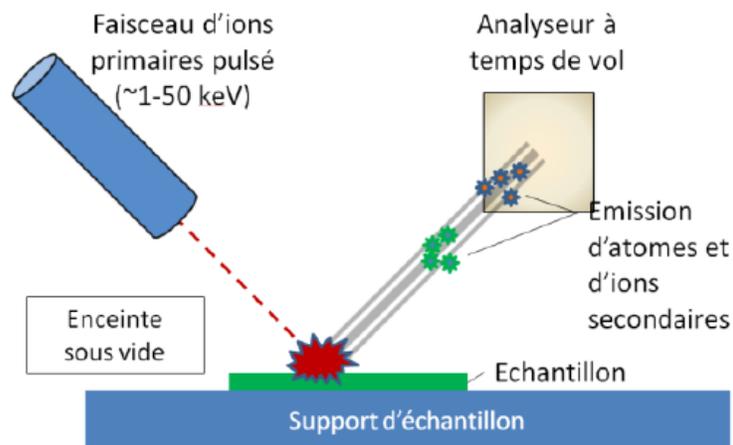


Figure II-28: Schéma représentatif d'une mesure TOF-SIMS.

Au cours de l'analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans le substrat en alternant des phases d'abrasion et d'analyse. Il est donc possible d'obtenir plusieurs types d'informations (Figure II-29) :

- Un Spectre en masse présentant les différents éléments chimiques contenus dans la couche.

- Un profil en profondeur qui donne une évolution des espèces en fonction de la profondeur (la masse de l'espèce est fixée dans ce cas)
- Une cartographie en 2D qui présente la répartition de masse en fonction du balayage du faisceau à la surface de l'échantillon (la masse et la profondeur sont fixées dans ce cas).

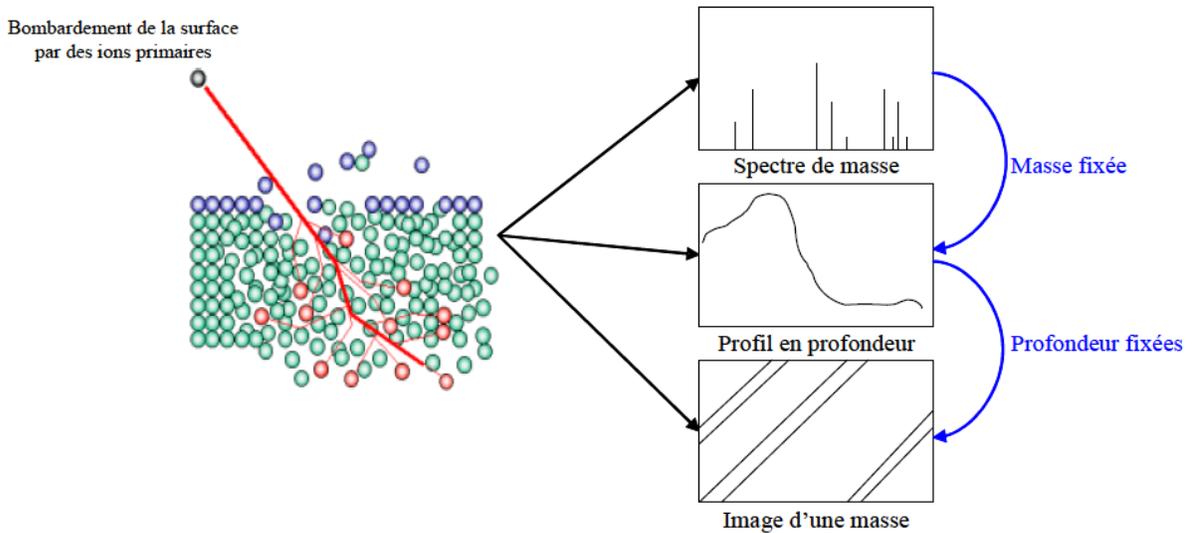


Figure II-29: Schéma des interactions ions-substrat et les informations récupérées pour ce type de caractérisation : soit un spectre de masse, soit un profil en profondeur, soit une image 2D de masse.

Les caractérisations TOF-SIMS ont été réalisées sur un équipement TOF-SIMS5 de la société Ion-TOF. L'abrasion de l'échantillon à analyser a été faite par un faisceau d'ion Cs^+ à basse énergie (500 eV) avec une trame de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$. Le faisceau d'analyse utilisé est quant à lui composé de Bi^+ à 25 kV avec une trame de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.



Chapitre III- Etude du procédé de gravure plasma sélective de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3}

Ce chapitre est consacré à l'étude des plasmas à base de CF₄/N₂/O₂ pour la gravure des substrats Si et Si_{0.7}Ge_{0.3} sans motifs. Le choix des gaz s'est fait en accord avec la littérature (présentée au chapitre I) et les possibilités de l'équipement de gravure Allegro. Une sélectivité de gravure silicium par rapport au SiGe est nécessaire en vue de son application sur les architectures GAA avec multicanaux en SiGe.

Une première partie de ce chapitre est donc consacrée à l'étude de compréhension de l'influence des paramètres de gravure, tels que le ratio des gaz CF₄/N₂/O₂ sur la composition chimique des surfaces, les cinétiques et la sélectivité de gravure. Une seconde partie est ensuite dédiée à l'étude des mécanismes impliqués dans la gravure des deux matériaux. Elle s'appuie sur la caractérisation fine de la rugosité et la composition de surface avant et après gravure. Ce chapitre se terminera par l'optimisation de la sélectivité du procédé de gravure. Pour cela, nous examinerons l'impact des paramètres de machine, la pression, la puissance source ou encore la température, et des différents prétraitements oxydants sur l'état de surface des matériaux et les cinétiques de gravure.

III.1 Mise en place des conditions de l'étude

Description des échantillons

Pour cette étude, des échantillons (d'une surface de 9 cm²) de Si et de Si_{0.7}Ge_{0.3} (sans présence de motifs et sans retrait préalable de l'oxyde natif qui se forme naturellement en contact avec l'atmosphère) sont placés sur des substrats SiO₂ 300 mm afin d'effectuer des gravures partielles, suivies par les différentes caractérisations (Figure III-1). Notifions ici que les échantillons sont assemblés à l'aide d'une pâte thermique pour supprimer la résistance thermique de l'interface et dans ces conditions expérimentales la température est considérée comme identique pour les échantillons et la plaque support de 300 mm. Ceci a été vérifié par un sticker indicateur de température. Il convient également de préciser que le support en SiO₂ permet de se rapprocher de l'environnement chimique du substrat SOI (Si +BOX) présent lors la gravure des structures réelles avec motifs. En effet, les matériaux gravés durant le procédé plasma sont essentiellement le Si et le SiGe car le substrat SiO₂ présente une faible réactivité avec les radicaux du plasma en comparaison avec le Si et le SiGe [74].

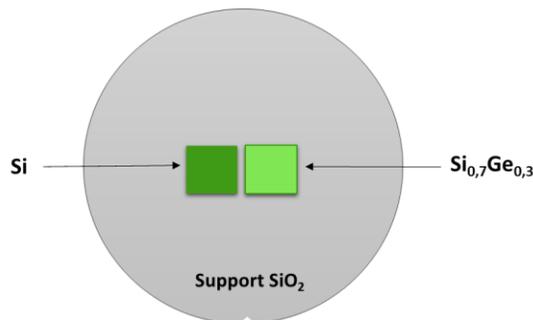


Figure III-1 : Schéma du protocole expérimental.

Conditionnement de la chambre de gravure

Au sein du réacteur de gravure, la composition chimique du plasma lors de son passage dans le tube en téflon pour atteindre la chambre de gravure peut être fortement influencée par la nature des parois. Afin d'avoir des conditions de parois identiques et ainsi favoriser la reproductibilité des procédés, un protocole de conditionnement du réacteur est donc réalisé pour chaque gravure. Cela consiste à injecter préalablement dans le réacteur, un plasma identique à celui utilisé pour le procédé de gravure pendant 90 secondes. Ce temps optimum de conditionnement a été obtenu par des études préliminaires où nous avons évalué les vitesses de gravure en fonction du temps du conditionnement de la chambre.

III.2 Paramètres de gravure

La première étape pour comprendre les mécanismes de gravure de couches minces Si et SiGe est d'étudier l'évolution des cinétiques de gravure en fonction du mélange de gaz. Les modifications physicochimiques induites sur la surface de Si et de SiGe sont également inspectées par les analyses XPS.

III.2.1 Influence des flux des gaz injectés : CF₄/ N₂/ O₂

Pour comprendre le rôle des différentes espèces chimiques du mélange gazeux CF₄/ N₂/ O₂ dans la gravure de chacun des matériaux, cette partie de notre étude s'est orientée suivant deux axes principaux :

- Les mesures des vitesses d'attaque et de sélectivité de Si et de SiGe en fonction de la composition du mélange gazeux de gravure.
- L'analyse XPS des surfaces de silicium et de SiGe gravées de manière à connaître les compositions de la surface en fonction des mélanges gazeux bien définis.

Pour cette étude, la puissance source est fixée à 400 W, la pression à 700 mTorr, la température à 25°C et le temps de gravure appliqué correspond à 20 nm consommés de silicium.

III.2.1-A Etude des vitesses de gravure et de la sélectivité

Influence de la variation du débit de gaz O₂

La Figure III-2.a présente l'évolution des vitesses de gravure du silicium et du SiGe en fonction du flux d'O₂ ajouté dans le mélange de gaz injecté (les débits de CF₄ et N₂ sont fixés à 200 sccm) dans le réacteur. L'erreur de mesures étant très faible, les barres d'erreur sur les graphiques sont confondues avec les points.

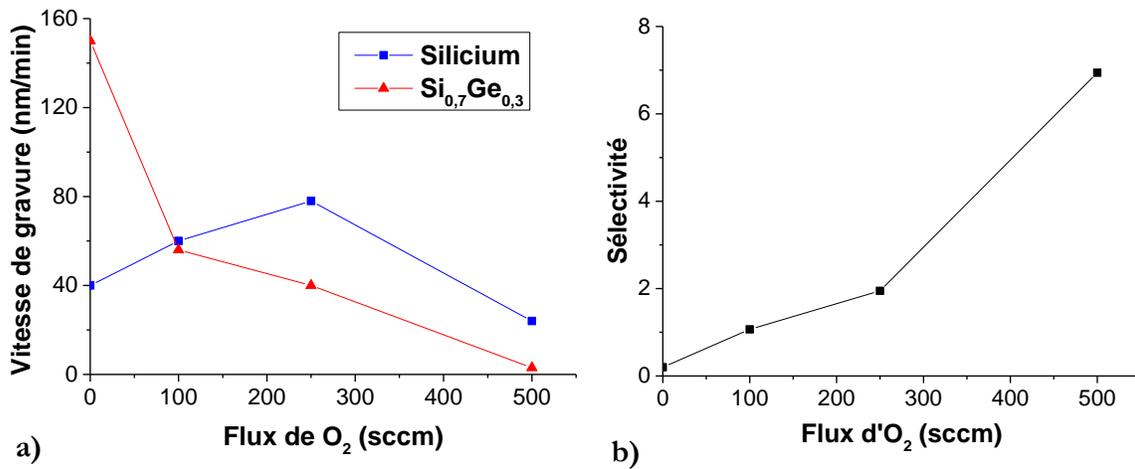


Figure III-2 : Influence du flux d'O₂ sur (a) les vitesses de gravure de Si et de Si_{0.7}Ge_{0.3} (b) la sélectivité de Si par rapport au Si_{0.7}Ge_{0.3}.

Nous remarquons que la vitesse de gravure dépend fortement de la quantité ajoutée d'O₂. Sans ajout d'O₂, la vitesse de gravure de SiGe est maximale à 150 nm.min⁻¹. Elle diminue ensuite avec l'ajout d'O₂ dans la phase gazeuse.

Pour le silicium, deux tendances sont distinguées lors de l'ajout d'O₂ :

- Dans un premier temps, la vitesse de gravure de Si augmente avec le flux d'O₂ jusqu'à atteindre un maximum de 80 nm.min⁻¹ à 250 sccm. Ces variations peuvent être dues au fait que l'ajout d'une faible quantité d'O₂ favorise la dissociation des molécules CF₄ et ainsi augmente la concentration des atomes de fluor (par oxydation des sous-produits de dissociation de CF₄) nécessaires pour la gravure du silicium [75].
- Au-delà de 250 sccm d'O₂ injectés, la vitesse de gravure de Si diminue jusqu'à atteindre 24 nm.min⁻¹ à 500 sccm d'O₂. Ceci peut être attribué à une dilution des atomes de fluor dans la phase gazeuse, favorisé par l'ajout d'une forte quantité d'oxygène et qui réduit ainsi l'attaque des matériaux étudiés par ces espèces fluorées [76].

Jusqu'à 100 sccm d'oxygène dans le mélange gazeux, le SiGe se grave plus rapidement que le Si. Au-delà de cette valeur, la vitesse du SiGe chute sensiblement et la sélectivité s'inverse en faveur du Si_{0.7}Ge_{0.3} comme présenté sur la Figure III-2.b. Nous obtenons alors un rapport de sélectivité V_{Si}/V_{SiGe} de 0.26 lorsque le mélange gazeux ne contient pas d'O₂, qui passe à 8 à 500 sccm d'O₂. Le débit d'O₂ sera donc fixé à 500 sccm pour la suite de notre étude. Ces résultats indiquent une forte sensibilité de la gravure et de la sélectivité de Si par rapport au SiGe à la présence d'oxygène dans notre chimie de gravure. Il est possible d'expliquer ces tendances par une réactivité de SiGe avec l'oxygène qui serait plus importante que celle du Si avec l'oxygène. Ceci sera vérifiée dans la partie III.2.1-B en utilisant l'analyse de surface XPS.

Influence de la variation du débit de gaz CF₄

De la même façon que précédemment, nous avons étudié l'effet du débit de fluor dans un plasma constitué d'un mélange fixe de 200 sccm de N₂ et de 500 sccm d'O₂ sur les vitesses de gravure de Si et de Si_{0.7}Ge_{0.3}. La Figure III-3.a représente donc l'évolution de ces vitesses de gravure en fonction de la composition en CF₄.

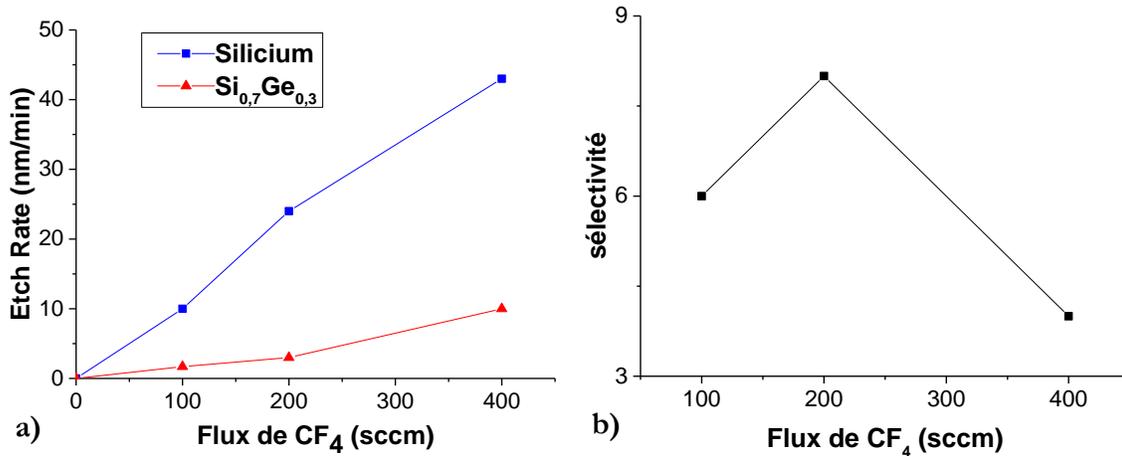


Figure III-3 : Influence du flux de gaz CF₄ sur (a) les vitesses de gravure de Si et de Si_{0.7}Ge_{0.3} (b) la sélectivité de Si par rapport au Si_{0.7}Ge_{0.3}.

Nous remarquons sur ce tracé que la vitesse de gravure de Si et de SiGe est nulle pour un débit de 0 sccm de CF₄. En effet, la gravure des matériaux étudiés nécessite la présence du fluor atomique (dont l'origine est la dissociation du CF₄ dans le réacteur, cf. Chapitre I) en formant des produits volatils de réaction SiF₄ et GeF₄ (ayant respectivement des températures d'ébullition de - 86 °C et de - 36,5 °C) [77], [78]. Nous observons, également, une augmentation des vitesses de gravure (jusqu'à atteindre un maximum de 43 nm.min⁻¹ et 10 nm.min⁻¹ pour Si et SiGe respectivement) des deux matériaux étudiés en fonction du débit de CF₄ injecté. En effet, la vitesse de gravure est directement liée à la densité d'espèces gravantes (fluor atomique) présentes dans la post-décharge comme l'indique le schéma réactionnel de Si et de SiGe suivant :



Nous trouvons aussi une vitesse de gravure de Silicium supérieure à celle du SiGe sur toute la gamme du flux CF₄ utilisé. En effet, notre chimie de gravure est riche en oxygène pour toute la gamme du CF₄ étudiée. Il est donc possible, encore une fois, de relier ces différences de vitesse de gravure à une différence de réactivité de Si et de SiGe avec l'oxygène et qui sera vérifié dans la partie XPS III.2.1-B. Concernant la sélectivité, la Figure III-3.b montre un maximum de sélectivité V_{Si}/V_{SiGe} de 8 après ajout de 200 sccm de CF₄ dans le mélange gazeux.

Influence de la variation du débit de gaz N₂

En dernier lieu, l'impact de l'introduction du gaz N₂ dans le mélange gazeux constitué de 200 sccm de CF₄ et de 500 sccm d'O₂ sur les vitesses de gravure de Si et de SiGe a été aussi évalué.

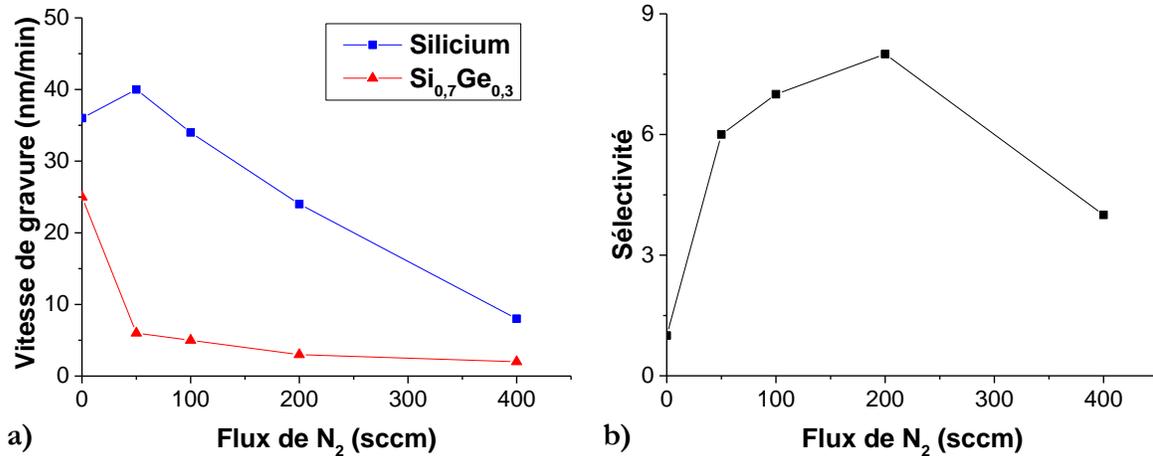


Figure III-4 : Influence du flux de gaz N₂ sur (a) les vitesses de gravures de Si et de Si_{0.7}Ge_{0.3} (b) la sélectivité de Si par rapport au Si_{0.7}Ge_{0.3}.

La Figure III-4.a montre que la vitesse de gravure du silicium augmente légèrement (de 36 nm.min⁻¹ pour 0 sccm N₂ à 40 nm.min⁻¹ pour 50 sccm N₂) à des faibles quantités ajoutées de N₂. En effet, dans de faibles proportions, cela peut contribuer à la dissociation des CF₄ dans le réacteur impliquant une légère augmentation du fluor atomique (nécessaire pour la gravure) [79], [80].

A partir de 50 sccm de N₂ injecté la vitesse de gravure de silicium chute de 40 nm.min⁻¹ à 8 nm.min⁻¹ pour 400 sccm N₂. La même tendance est observée pour le SiGe mais quelle que soit la quantité ajoutée du N₂ (la vitesse de gravure chute de 6 nm.min⁻¹ pour 50 sccm N₂ à 2 nm.min⁻¹ pour 400 sccm N₂). Cette décroissance de la vitesse de gravure peut s'expliquer par l'effet de dilution du fluor provoqué par l'ajout croissant de N₂ dans le réacteur [33] et également par la présence d'une forte concentration en oxygène dans la phase gazeuse (même après l'addition de N₂), accentuant la probabilité de former des oxydes en surface des matériaux et ainsi provoquer cette chute des vitesses de gravure.

Concernant la sélectivité de Si par rapport au SiGe, elle est calculée supérieure à 1 pour toute la gamme du mélange inspectée comme présentée sur la Figure III-4.b. Nous obtenons une sélectivité maximale de Si par rapport au SiGe de 8 pour un débit de 200 sccm ajouté de N₂. Cela peut indiquer une réactivité plus importante du substrat Si que celle du substrat SiGe avec le fluor (dans une chimie à base de CF₄/N₂/O₂) et qui sera vérifié par des analyses de surface XPS dans la partie suivante III.2.1-B

III.2.1-B Etude XPS de la composition de surface

Nous venons d'étudier dans le paragraphe précédent, les variations de vitesse de gravure du silicium et du SiGe suite aux modifications des proportions des gaz CF₄/N₂/O₂ dans le mélange. Les résultats observés dans les paragraphes précédents suggèrent que les espèces réactives du plasma déportées jouent des rôles différents dans le mécanisme de gravure de ces matériaux. Pour tenter de comprendre le rôle de ces réactifs, nous avons étudié l'état de surface des deux matériaux gravés.

Avant d'exposer ces analyses, nous allons d'abord présenter l'analyse XPS des surfaces de silicium et de SiGe non gravées, qui vont nous servir de référence.

La Figure III-5 et la Figure III-6 présentent respectivement la distribution en énergie des photoélectrons émis par un échantillon de silicium et un autre d'alliage $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ non gravés. Outre les éléments chimiques Silicium et Germanium, ces figures révèlent la présence d'oxygène due à l'oxyde natif présent en surface des deux matériaux, et du carbone issu de la contamination par l'air.

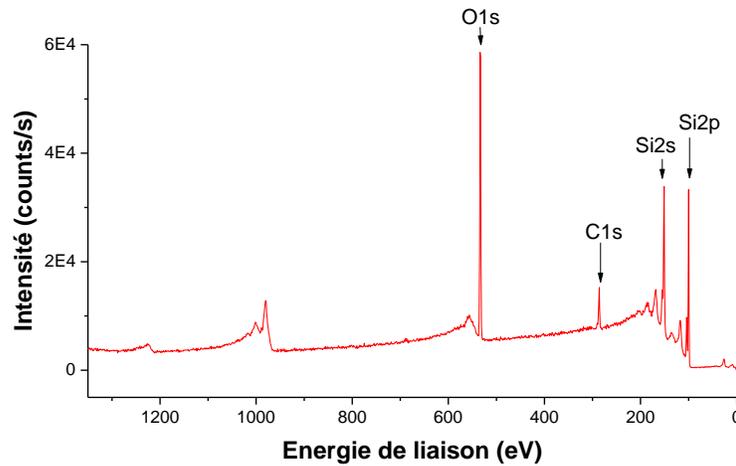


Figure III-5 : Distribution en énergie des photoélectrons émis par un échantillon Si non gravé.

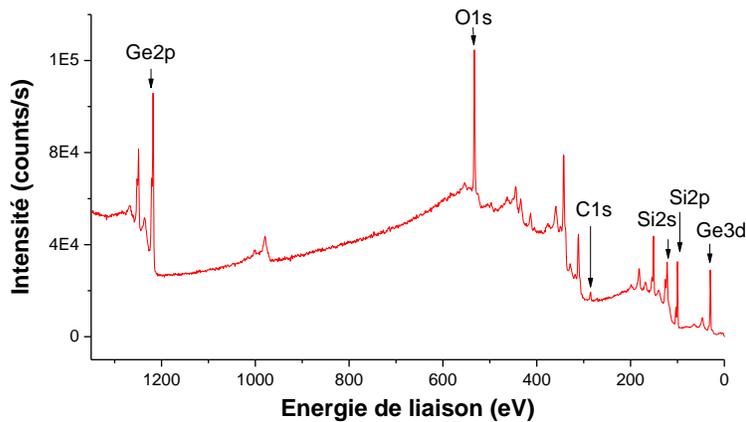


Figure III-6 : Distribution en énergie des photoélectrons émis par un échantillon $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ non gravé.

Sur le spectre Si 2p de Si (Figure III-7), la décomposition fait apparaître deux contributions principales. La première composante est celle du substrat Si : Si—Si (appelé liaison métallique) décomposée en deux doublets Si 2p_{3/2} et Si 2p_{1/2} localisés respectivement à 99.5 eV et 100.2 eV. La seconde est associée à l'oxyde SiO₂ situé à 103.2 eV. Ce déplacement chimique observé de 4 eV entre

le Si 2p_{3/2} (Si—Si) et Si 2p_{3/2} (Si—O₂) est associé à l'écart de 1 eV par atome d'oxygène lié au Silicium due à la différence d'électronégativité entre le silicium (avec une électronégativité de l'ordre de 1.6) et l'oxygène (avec une électronégativité de l'ordre de 3.44) [81], [82].

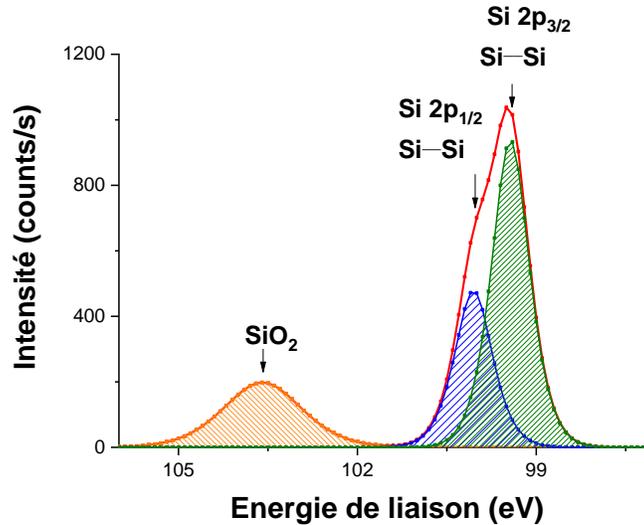


Figure III-7 : Distribution Si 2p pour un échantillon Si ou SiGe non gravé.

Le spectre Si 2p du substrat SiGe non gravé présente la même forme que ce qui a été obtenu pour le substrat Si non gravé avec, comme différence, la présence des liaisons métalliques Si—Si et Si—Ge localisées à 99.5 eV pour Si 2p_{3/2} [83].

La décomposition du spectre Ge 3d (Figure III-8) de SiGe non gravé présente également deux composantes principales. Le pic, décomposé en deux doublets Ge 3d_{5/2} et Ge 3d_{3/2} localisés respectivement à 29.2 eV et à 29.9 eV, attribué à la liaison métallique Ge—Ge+Ge—Si, et les pics à 33.3 eV et à 31 eV caractéristiques de l'oxyde de germanium GeO₂ et des sous-oxydes du germanium respectivement (un écart de 0.9 eV par atome d'oxygène lié au Ge) [84].

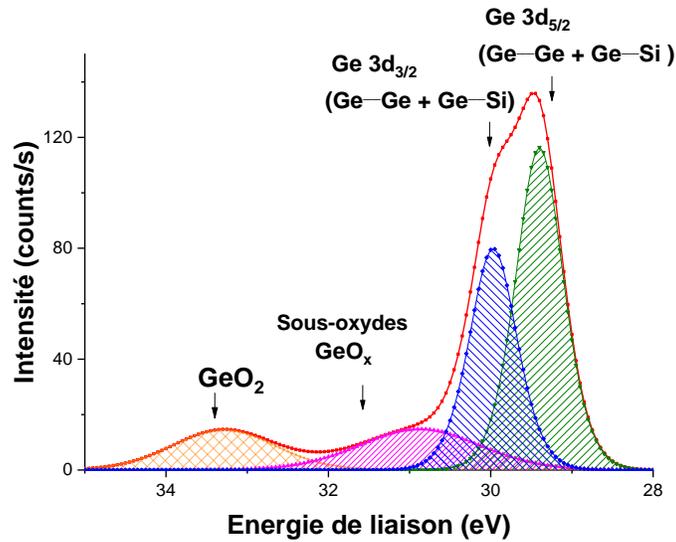


Figure III-8 : Distribution Ge 3d pour un échantillon SiGe non gravé.

La Figure III-9 présente le pourcentage atomique des différents éléments chimiques détectés en surface des échantillons Si et SiGe non gravés (de référence) et représentés par les spectres Si2p, Ge 3d, O 1s et C 1s. Ces résultats indiquent la présence de 9 % et de 14 % de carbone de contamination sur les substrats non gravés du SiGe et du Si respectivement. Concernant l'oxydation liée à la remise à l'air, elle est donc évaluée par la présence de 38 % et de 32 % d'oxygène sur les substrats Si et SiGe respectivement.

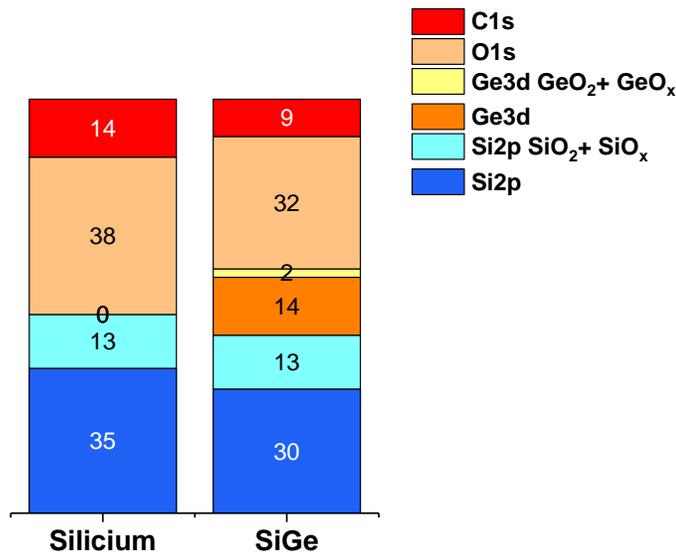


Figure III-9 : Composition chimique déterminée par analyse XPS (angle d'acquisition est de 61°) de la surface de Si et de Si_{0.7}Ge_{0.3} non gravées (exprimée en pourcentage atomique).

Influence de la variation du débit de gaz O₂

La Figure III-10 représente les spectres Si 2p et Ge 3d obtenus par l'analyse XPS des surfaces des échantillons Si et SiGe gravés en plasma CF₄/N₂ à deux débits d'O₂ ajoutés (100 sccm et 500 sccm). En complément, l'ensemble des pics XPS O 1s, F 1s et C 1s obtenus ainsi que leur position et leur déconvolution (liaisons établies) sont résumés dans le Tableau III-1 pour les deux substrats étudiés ; Ce qui permet de valider les liaisons observées et attribuées au niveau des spectres Si 2p et Ge 3d.

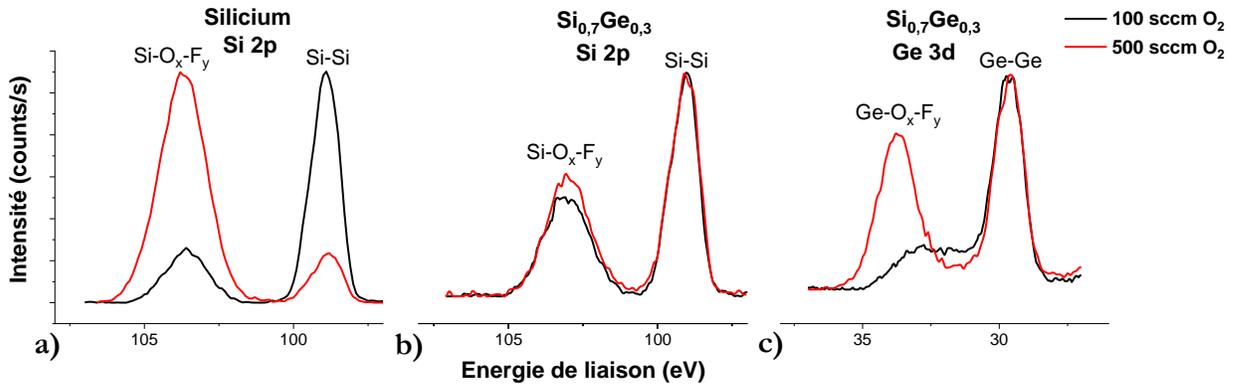


Figure III-10 : (a) Distribution Si 2p pour deux échantillons de silicium (b) Distributions Si 2p et Ge3d pour deux échantillons de SiGe, gravés en utilisant le mélange gazeux de 200 sccm CF₄, 200 sccm N₂ avec deux valeurs de débit O₂ injecté (100 et 500 sccm).

Tableau III-1 : Récapitulatif des contributions aux distributions Si 2p, Ge 3d, O 1s, F 1s et C 1s détectées en surfaces gravées de Si et de SiGe [85]–[87].

	Distribution	Energie de liaison (eV)	liaisons	Espèces
Silicium	Si 2p	99.5	Si—Si	Silicium
		104.7	Si ^{IV} (O _x —Si—F _y)	SiO _x F _y
	O 1s	534	F—O—Si	SiO _x F _y
	F 1s	688	F—Si	SiO _x F _y
Si _{0.7} Ge _{0.3}	Si 2p	99.5	Si—Si + Si—Ge	SiGe
		104.7	Si ^{IV} (O _x —Si—F _y)	SiO _x F _y
	Ge 3d	29.9	Ge—Ge + Ge—Si	SiGe
		33.3	Ge ^{IV} (O _x —Ge—F _y)	GeO _x F _y
C 1s	286	C—O—C	CO	
	288.5	O—C=O		

	O 1s	533	F—O—Si F—O—Ge	SiO _x F _y GeO _x F _y
	F 1s	687	F—Si F—Ge	SiO _x F _y + GeO _x F _y
	C 1s	286 288.5	C—O—C O—C=O	CO

Sur les Figure III-10 (a) et (b), le pic situé à 99,5 eV est attribué aux liaisons Si—Si (substrat Si) ou Si—Ge (substrat SiGe) métalliques, comme ce qui a été précédemment observé sur le spectre Si 2p de la référence non gravée. L'interaction du silicium avec le mélange gazeux contenant de l'oxygène et du fluor est caractérisée par la présence de l'espèce Si—O_x—F_y située à 104.7 eV [87] et composée des liaisons Si—O et Si—F que l'on retrouve respectivement sur les spectres O 1s et F 1s (voir Tableau III-1). Pour les deux substrats étudiés, l'intensité du groupement oxyfluoré Si—O_x—F_y rapporté à celle du substrat gravé indique que ces espèces sont en proportion croissantes pour un débit maximal d'O₂ ajouté. Cela correspond également à l'augmentation des composantes Si—O (identifiées sur les spectres O 1s comme indique le Tableau III-1) du groupement oxyfluoré avec l'ajout d'oxygène.

Le germanium, en surface du SiGe gravé, interagi aussi avec l'oxygène et le fluor présents dans les chimies de gravure. Les déplacements chimiques observés pour le niveau de cœur Ge 3d présenté dans la Figure III-10.c peuvent être attribués au fluor et à l'oxygène liés au germanium. Ces contributions font apparaître un pic aux environs de 34 eV attribué à un oxyfluorure de germanium Ge—O_x—F_y [86]. Ce dernier augmente en intensité quand on augmente le débit d'oxygène injecté dans le mélange CF₄ /N₂. Cette évolution se retrouve dans l'accroissement des composantes Ge—O (identifiées sur les spectres O 1s comme indique le Tableau III-1) du groupement Ge—O_x—F_y (à des hauts débits d'oxygène injecté dans la chimie) et confirme l'augmentation du ratio oxygène/fluor illustré en Figure III-11.b.

Le pourcentage atomique relatif des différents éléments et de leurs liaisons observés sur les spectres Si 2p, Ge 3d, F 1s, O1s et C 1s est reporté dans la Figure III-11. Cette figure montre aussi que le ratio oxygène /fluor détecté en surface après gravure augmente et passe de 4 à 6 pour 100 sccm et 500 sccm d'O₂ respectivement pour le substrat Si, et de 2 à 11 pour 100 sccm et 500 sccm d'O₂ respectivement pour le substrat SiGe.

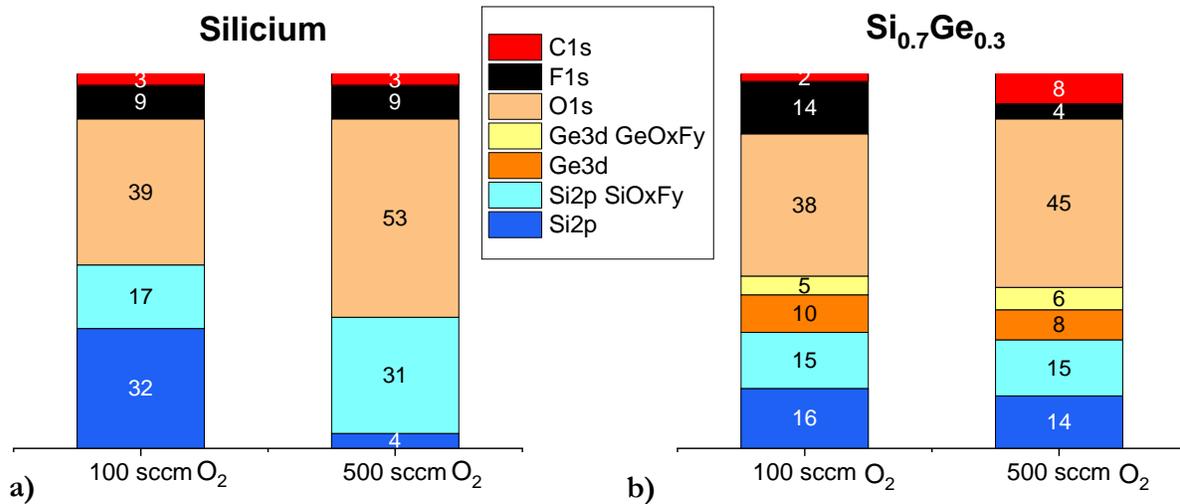


Figure III-11 : Compositions chimiques déterminées par XPS (angle d'acquisition est de 61°) des surfaces gravées de (a) Si et (b) SiGe pour deux débits d'oxygène injectés dans le mélange gazeux.

Nous retenons donc de ces analyses que l'ajout de l'oxygène dans la chimie de gravure (CF₄ /N₂) oxyde la surface des deux matériaux étudiés en formant des groupements oxyfluoré Si—O_x—F_y (dans le cas de Si) et Si—O_x—F_y+ Ge—O_x—F_y (dans le cas de SiGe) riche en oxygène. Ceci est cohérent avec les chutes de vitesse de gravure, avec l'injection de l'O₂ dans le réacteur de gravure, observées précédemment dans la partie III.2.1-A. En effet cette oxydation de surface réduit la consommation des substrats par les espèces fluorées gravantes.

Influence de la variation du débit de gaz CF₄ :

L'impact de l'injection du gaz CF₄ dans le mélange gazeux sur la composition de la surface gravée de Si et de SiGe a également été analysé par XPS. Les spectres obtenus dans cette étude sont similaires à la description des spectres obtenus précédemment. La composition chimique des surfaces de Si et SiGe gravées, pour deux débits de CF₄ (200 sccm et 400 sccm) ajoutés dans le mélange O₂/N₂, est présentée sur la Figure III-12. Ces résultats indiquent une augmentation d'un quasi facteur 2 de la teneur en fluor superficiel entre 200 sccm et 400 sccm de CF₄ ajoutés. En effet, les surfaces de Si et de SiGe gravées apparaissent plus riches en fluor en raison d'une interaction de la surface avec une phase gazeuse vraisemblablement plus riche en fluor atomique à plus haut débit ajouté de CF₄ et qui est par ailleurs corrélée à l'augmentation de la vitesse de gravure vue en Figure III-3.a.

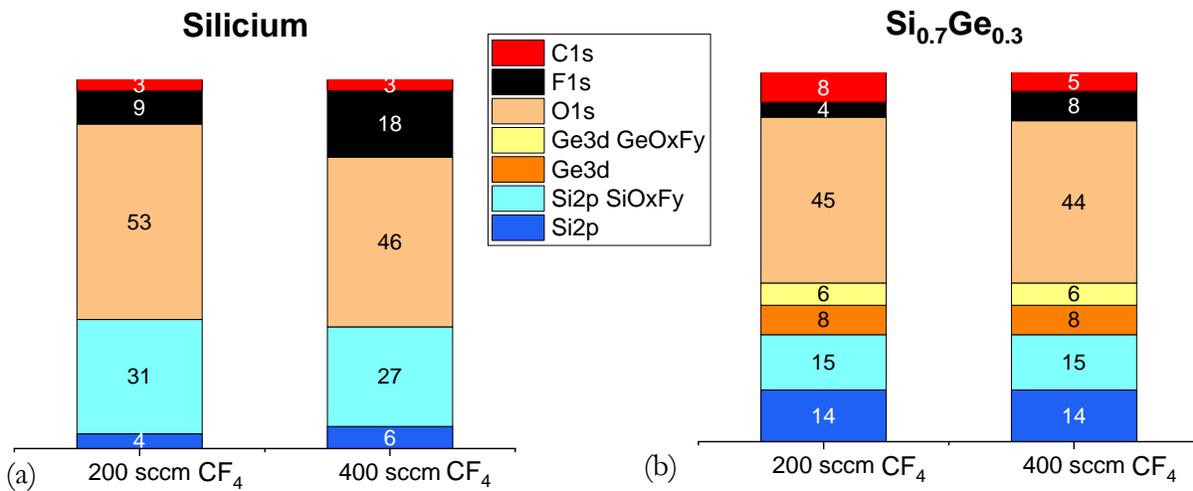


Figure III-12 : Compositions chimiques déterminées par XPS (angle d'acquisition est de 61°) des surfaces gravées de (a) Si et (b) SiGe pour deux débits de CF₄ injectés dans le mélange gazeux.

Influence de la variation du débit de gaz N₂

Les variations de la composition chimique de la couche superficielle de silicium et de SiGe en fonction de la quantité de N₂ injectée dans le mélange gazeux sont présentées dans la Figure III-13. Lorsque nous ajoutons jusqu'à 400 sccm de N₂, nous observons une légère augmentation du ratio Si—O_x—F_y/Si et du Ge—O_x—F_y/Ge des surfaces exposées au plasma. Nous voyons aussi que le ratio oxygène sur fluor augmente légèrement avec l'ajout de N₂ (il passe de 6 à 8 pour le Si et de 8 à 12 pour le SiGe avec l'ajout de 200 sccm de N₂ supplémentaire). Il est possible d'attribuer ces variations au fait que les molécules N₂ favorisent la dissociation des O₂ dans le plasma, augmentant la proportion d'oxygène atomique en interaction avec les surfaces de Si et de SiGe exposées [33]. Cela favoriserait ainsi l'oxydation des matériaux considérés. Ces résultats sont en bon accord avec l'évolution décroissante des vitesses de gravure observée en fonction de la quantité de N₂ ajoutée dans la chimie de gravure (Figure III-4.a).

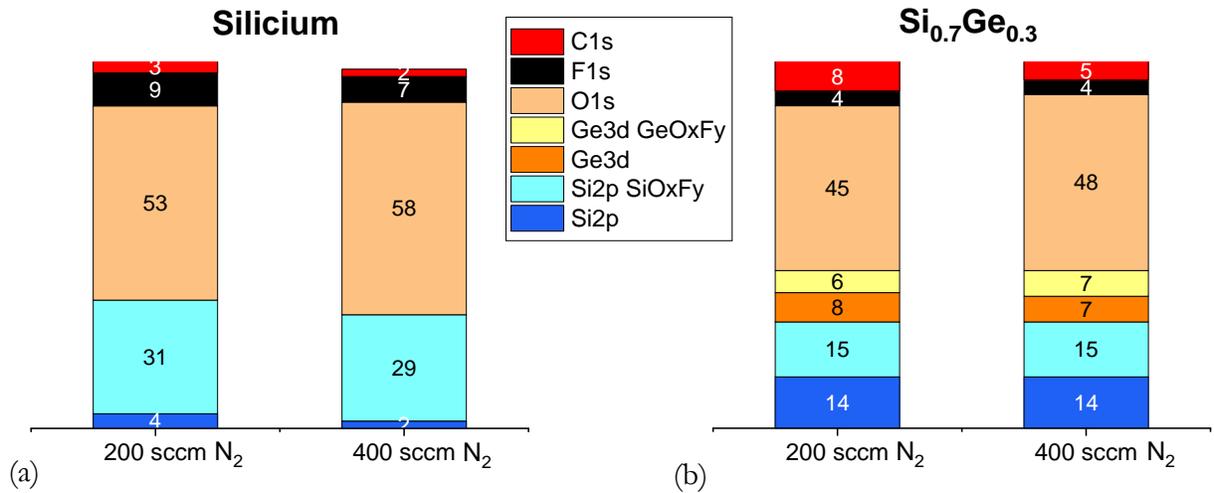


Figure III-13 : Compositions chimiques déterminées par XPS (angle d'acquisition est de 61°) des surfaces gravées de (a) Si et (b) SiGe pour deux débits de N₂ injectés dans le mélange gazeux.

Au regard des résultats de vitesse de gravure et de sélectivité de Si par rapport au SiGe obtenus, nous considérons que le procédé à base de 200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂, 400 W de puissance, 700 mTorr de pression et 25 °C pour la température de surface présente un bon compromis. Les vitesses de gravure de Si et de SiGe sont alors d'environ ~24 nm.min⁻¹ et ~3 nm.min⁻¹ respectivement, ce qui nous donne une sélectivité de 8.

Egalement, l'ensemble des résultats obtenus dans cette première section a montré que la vitesse de gravure des matériaux étudiés et donc la sélectivité du procédé de gravure dépend fortement des ratios des gaz injectés dans le réacteur de gravure.

En particulier, pour un mélange gazeux riche en CF₄, les vitesses d'attaque de Si et de Si_{0.7}Ge_{0.3} sont significativement augmentées. Cette tendance peut être expliquée par la présence de forte quantité de fluor atomique très réactif dans le plasma en interaction avec les matériaux d'intérêts, qui, comme cela a été montré par les analyses XPS se traduisent par une forte teneur en fluor surfacique à haut débit de CF₄ injecté dans le mélange gazeux de gravure.

Par ailleurs, les vitesses de gravure chutent lors de l'ajout d'un fort débit d'oxygène et d'azote en mélange avec le gaz de gravure CF₄. Les analyses XPS ont mis en évidence l'enrichissement en oxygène de la surface exposée, cette oxydation réduisant ainsi les vitesses de gravure. On a également noté que la sélectivité de silicium par rapport au SiGe suit une évolution inverse : elle croît avec l'addition d'O₂ dans le mélange gazeux. Nous pensons au vu de ces résultats, que la gravure du silicium possède un régime différent de celui de SiGe.

Les mécanismes menant à ces différences de comportement (en présence de l'oxygène dans la chimie de gravure) entre le Si et le SiGe nécessitent donc des études complémentaires pour les comprendre. Ainsi, nous avons suivi les épaisseurs et la composition de couches modifiées à la surface des échantillons Si et SiGe en fonction du temps de gravure pour le procédé sélectionné plus haut.

III.3 Influence du temps de gravure

III.3.1 La gravure de Si

La Figure III-14 présente l'épaisseur de Si gravée et l'évolution de l'épaisseur de la couche superficielle (mesurée par ellipsométrie) formée en fonction du temps de gravure. Les conditions de gravure sont les suivantes : 200 sccm CF_4 / 200 sccm N_2 / 500 sccm O_2 à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C.

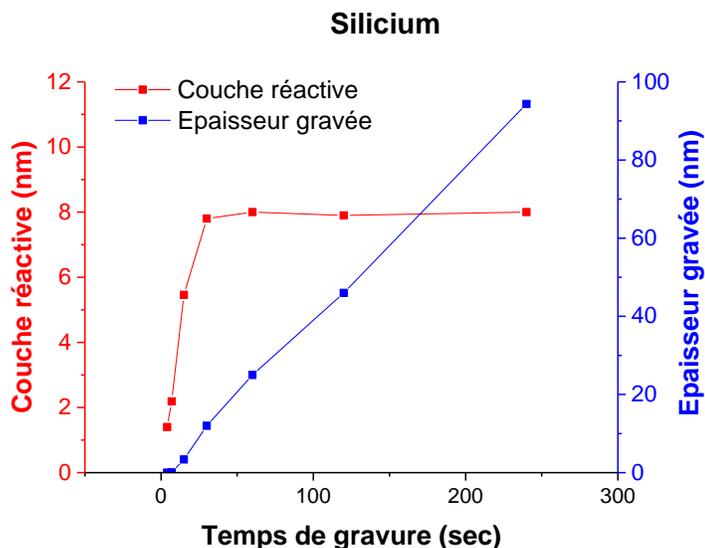


Figure III-14 : Evolution des épaisseurs de Si gravé et de la couche formée en surface en fonction du temps d'exposition à la chimie de gravure 200 sccm CF_4 / 200 sccm N_2 / 500 sccm O_2 à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C.

L'épaisseur consommée du silicium évolue quasi-linéairement en fonction du temps d'exposition à la chimie de gravure. Cette figure met aussi en évidence deux régimes d'évolution de la couche superficielle présente et modifiée pendant la gravure : d'abord un régime transitoire dont la durée est de 30 secondes, puis un régime stationnaire à partir de 30 secondes d'exposition. Pendant les 30 premières secondes de gravure, l'épaisseur de la couche modifiée de Si croît avec le temps de gravure et se stabilise ensuite à une valeur constante de 8 nm. La vitesse de gravure de Si augmentant continuellement avec le temps de gravure et indépendamment de la présence de cette couche en surface, cette couche sera appelée par la suite une couche réactive.

Pour tenter d'expliquer l'origine de cette cinétique de gravure ainsi que les évolutions de la couche modifiée en surface pendant la gravure, il est nécessaire d'analyser la surface du matériau exposée au plasma pour les différents temps de gravure étudiés. Les quantifications extraites des analyses XPS des surfaces gravées sont obtenues d'après les différentes contributions identifiées sur les spectres du silicium Si 2p, de l'oxygène O 1s, du fluor F 1s et du carbone C 1s comme présenté la Figure III-15.

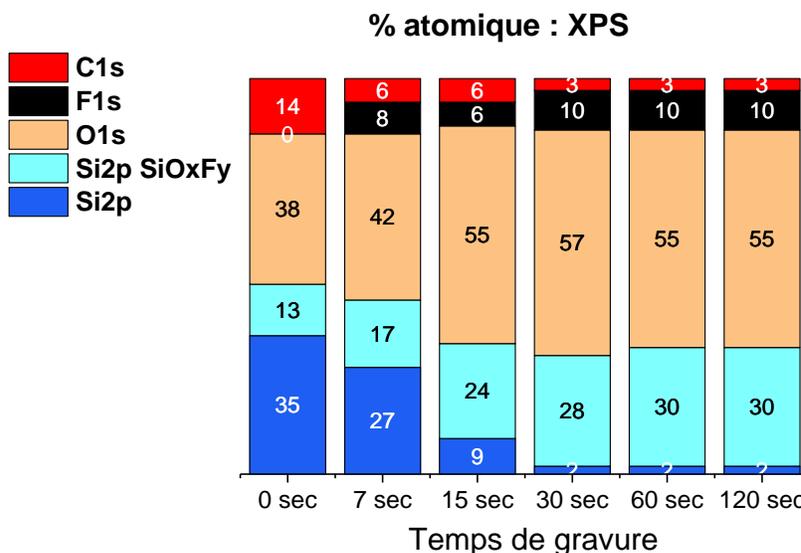


Figure III-15 : Quantification XPS (angle d'acquisition est de 61°) après gravure du silicium pour différents temps d'exposition à la chimie de gravure 200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C.

Nous constatons que l'évolution de la composition de la couche modifiée se stabilise après 30 secondes d'exposition à la chimie de gravure. Ceci est bien corrélé aux variations de l'épaisseur de la couche modifiée vues précédemment. Cette figure nous montre aussi qu'au-delà de 30 secondes de gravure, le signal du substrat Si est fortement écranté par la couche modifiée à la surface du silicium. Cette couche réactive est formée de Si-O_x-F_y riche en oxygène et contenant 10% de fluor. Les analyses XPS étant réalisées ex-situ, cette quantité de fluor est potentiellement sous-estimée.

Pour confirmer ces résultats d'épaisseur et de composition de la couche réactive formée sur le silicium dans le régime stable de gravure, nous avons réalisé une analyse EDX d'un échantillon gravé pendant 30 secondes. La Figure III-16 montre l'image EDX obtenue.

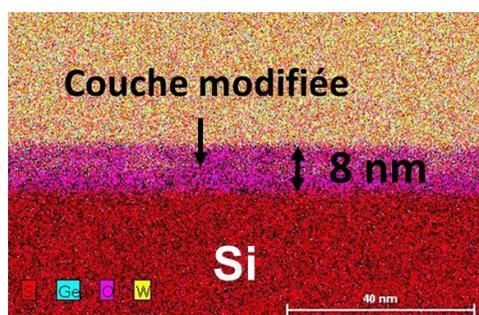


Figure III-16 : Image EDX d'un substrat Si gravé (200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C) pendant 30 sec.

Cette image met en évidence la présence de cette couche réactive riche en oxygène et d'une épaisseur d'environ 8 nm comme mesurée précédemment par ellipsométrie (Figure III-14) et confirme ainsi les

précédentes observations déduites des analyses XPS. Nous constatons par ailleurs que la surface après gravure semble lisse.

Afin d'évaluer précisément la rugosité de la surface de Si possiblement modifiée par l'exposition au plasma de gravure, nous avons réalisé des mesures AFM des échantillons Si pour différents temps d'exposition. La Figure III-17 montre une très faible variation de la rugosité de la surface de silicium après exposition ($\max(\Delta Rq \text{ ou } \Delta RMS) < 4 \text{ \AA}$).

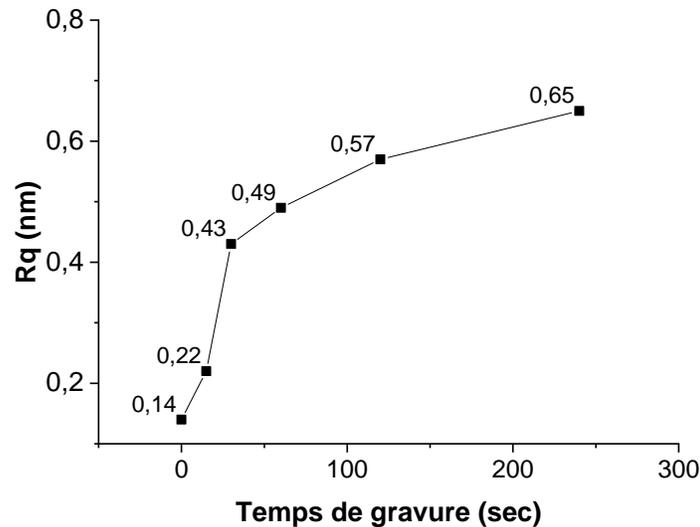


Figure III-17 : Evolution de la rugosité de surface de Si gravé (200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C) à différents temps de gravure.

III.2 La gravure de SiGe

De la même façon que pour le Si, nous avons suivi les épaisseurs des couches gravées de Si_{0,7}Ge_{0,3} et de la couche modifiée en fonction du temps d'exposition au plasma pour les mêmes conditions de gravure utilisées dans la partie précédente pour la gravure du silicium. Les résultats sont présentés sur la Figure III-18.

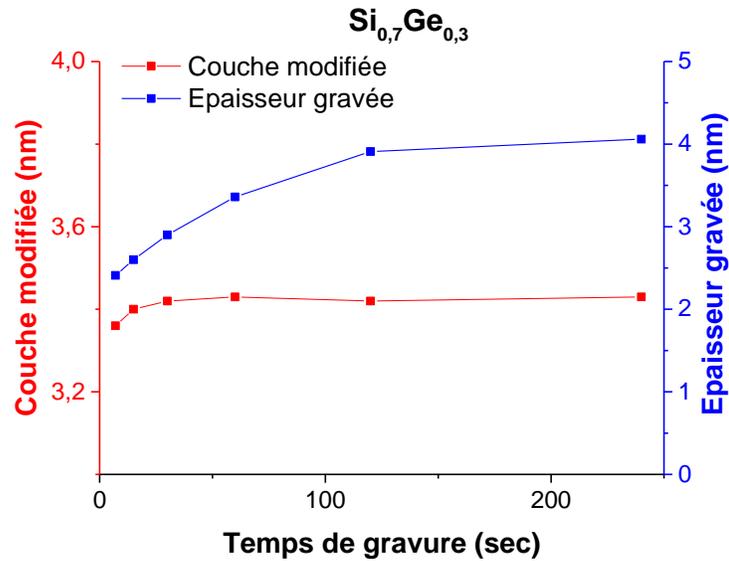


Figure III-18 : Epaisseurs gravée de SiGe et de la couche formée en surface en fonction du temps d'exposition à la chimie de gravure (200 sccm CF_4 / 200 sccm N_2 / 500 sccm O_2 à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C).

L'évolution de l'épaisseur de la couche formée en surface du SiGe pendant la gravure est quasiment négligeable. Cette couche se forme dès les 4 premières secondes d'exposition, et reste constante à une épaisseur d'environ 3 nm pour tous les temps de gravure étudiés jusqu'à 240 sec. En parallèle, l'épaisseur gravée de SiGe n'augmente que très peu avec l'augmentation du temps d'exposition à la chimie de gravure. Elle passe de 2 nm à 4 nm en variant le temps de gravure de 4 secondes à 240 secondes respectivement. Ces évolutions indiquent que la couche superficielle constitue une couche de passivation protégeant le SiGe de la gravure. Ceci nous amène alors à étudier l'évolution de la composition de cette couche de passivation en fonction du temps de gravure.

La Figure III-20 et la Figure III-19 présentent respectivement l'image EDX de la couche de passivation formée après 30 secondes de gravure et les résultats XPS des variations de la composition de la couche superficielle de SiGe en fonction du temps d'exposition à la chimie de gravure.

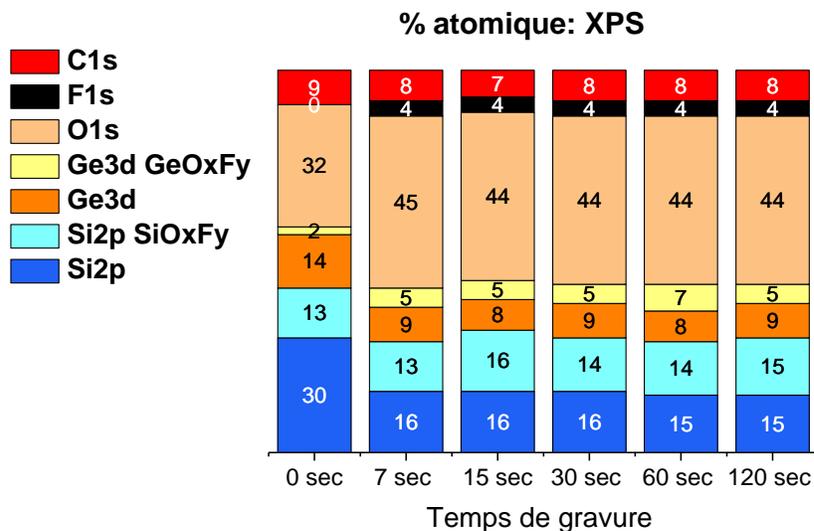


Figure III-19 : Quantification XPS (angle d'acquisition est de 61°) après gravure du SiGe pour différent temps d'exposition à la chimie de gravure (200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C).

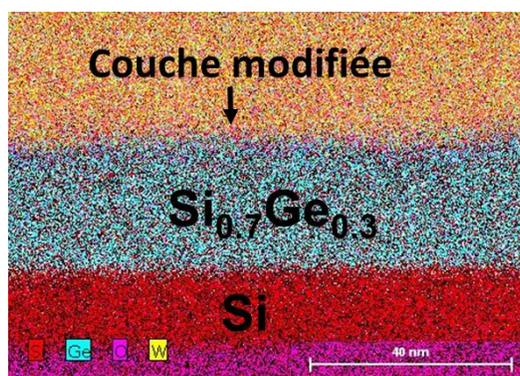


Figure III-20 : Image EDX d'un substrat SiGe gravé (200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C) pendant 30 secondes.

Nous observons sur ces figures que la couche de passivation est très fine (d'environ 3 nm) et a une composition qui est quasiment inchangée pour tous les temps de gravure étudiés entre 4 sec et 240 sec. Cette fine couche superficielle est composée d'un mélange de groupements oxyfluorés de Si—O_x—F_y et de Ge—O_x—F_y et est majoritairement composée d'oxygène avec un rapport F/O d'environ 0.1.

La concentration x en Ge de l'alliage présent en surface sondé par XPS après gravure a été calculée à partir des concentrations atomiques obtenues par XPS (Figure III-19) par l'équation suivante :

$$x = \frac{\%Ge}{\%Ge + \%Si}$$

Avec %Ge : pourcentage atomique relatif du germanium élémentaire détecté par l'analyse XPS du substrat SiGe gravé (Figure III-19) ; et %Si : pourcentage atomique relatif du silicium élémentaire détecté par l'analyse XPS du substrat SiGe gravé (Figure III-19).

Nous avons ensuite tracé cette concentration en fonction du temps de gravure comme reporté sur la Figure III-21.

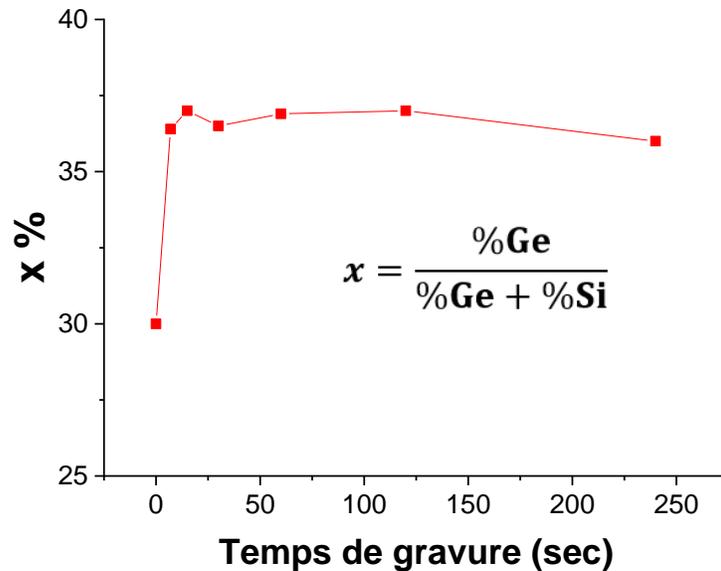


Figure III-21 : Evolution de la concentration de Ge obtenue par analyse XPS de la surface de l'alliage SiGe en fonction du temps de gravure.

Ce profil de concentration en fonction du temps d'exposition montre une augmentation de la concentration de l'élément Ge en surface dès les 4 premières secondes d'exposition à la chimie de gravure. Cette augmentation d'environ 6% est quasiment la même pour tous les temps de gravure étudiés.

Ce calcul de x étant approximatif (± 5 %), il est nécessaire de vérifier ce résultat par une autre technique de caractérisation plus sensible pour confirmer la variation de la composition chimique de la couche d'intérêt. Nous avons donc caractérisé le substrat SiGe après 30 sec de gravure par l'analyse ToF-SIMS.

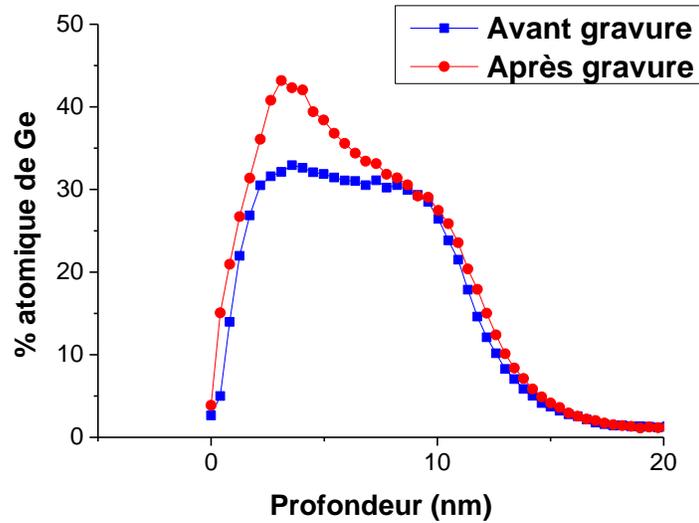


Figure III-22 : Profil de pourcentage atomique de Ge en fonction de la profondeur analysée par ToF-SIMS.

La Figure III-22 présente le profil de % atomique de Ge en fonction de la profondeur sondée par ToF-SIMS. Ce tracé met clairement en évidence une augmentation de 10 % en Ge à l'extrême surface du SiGe après la gravure (200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C).

Pour compléter cette étude de la couche de passivation formée sur le SiGe après gravure, nous avons suivi l'évolution de la rugosité de surface en fonction du temps d'exposition à la chimie de gravure. Sur la Figure III-23 nous constatons que la rugosité de la surface varie très légèrement avec le temps de gravure ($\max(\Delta Rq) < 8 \text{ \AA}$) et reste très faible pour tous les temps de gravure étudiés.

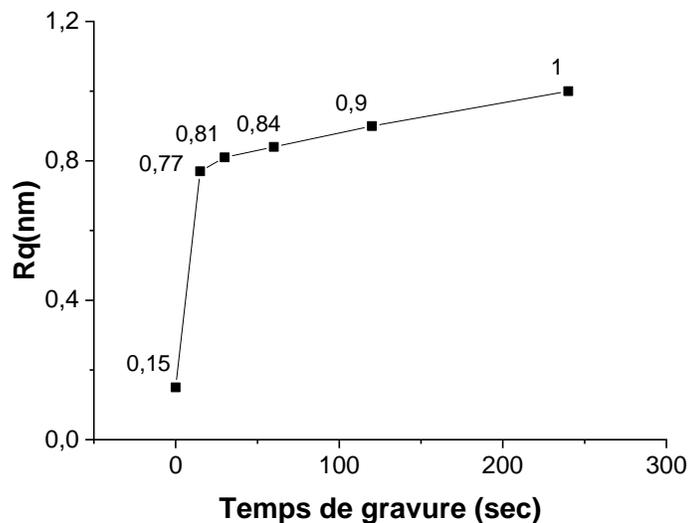
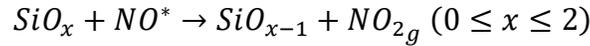


Figure III-23 : Evolution de la rugosité de surface de SiGe gravé à différents temps de gravure.

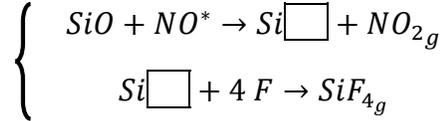
Après examen de l'ensemble des résultats présentés dans cette section, le mécanisme de la gravure isotrope de Si par la chimie à base de CF₄/N₂/O₂ qui peut être proposé est distinct de celui de la gravure de SiGe (Figure III-24).

La gravure de Si possède un régime correspondant à la nature réactive de la couche superficielle modifiée du substrat lors de la gravure. Cette couche est constituée principalement d'espèces SiO_xF_y dont l'épaisseur croissante avec le temps de gravure (jusqu'à 30 sec) se forme d'abord sur le silicium avec une épaisseur consommée de Si qui suit la même évolution. Cette couche formée atteint ensuite (après 30 secondes de gravure) une composition et une épaisseur déterminées. Dans ce cas, la gravure se produit au niveau de la couche SiO_xF_y (~8 nm) /Si avec une vitesse de gravure de 24 nm.min⁻¹.

Les travaux de Matsuo et al. [33] corroborent ces résultats obtenus où la gravure du groupement Si—O_x—F_y riche en oxygène (de la couche réactive épaisse SiO_xF_y de 8 nm) semble être assistée par l'activité des molécules NO métastable selon la réaction suivante :



En effet, ces molécules NO avec une énergie de l'ordre de 6 eV réagissent avec l'oxygène de la composante Si—O (ayant une énergie de liaison de l'ordre de 4.7 eV) du groupement Si—O_x—F_y présent en surface pour former NO₂ en créant des liaisons pendantes à la surface de Si [88], [89]. Il y a donc compétition entre le fluor et l'oxygène atomique pour l'occupation des sites actifs à la surface du Silicium. Il est à noter enfin que le mécanisme de gravure du groupement Si—O_x—F_y en extrême surface du substrat est comparable à celui donné pour le cas de la gravure du substrat Si selon les réactions suivantes :



Pour le Si_{0.7}Ge_{0.3}, l'évolution décroissante de la vitesse d'attaque avec le temps de gravure montrent que la gravure est limitée par la couche de passivation formée dès l'exposition du substrat à la chimie de gravure. Ces tendances ont été également évoquées dans les travaux de Oehrlein et al, de Borel et al et de Caubet [30][34][35].

Nous retenons des analyses XPS, présentées plus haut, que cette couche de passivation formée sur le SiGe est une couche oxyfluorée [Si—O_x—F_y + Ge—O_x—F_y] contenant beaucoup d'oxygène. Nous avons aussi détecté par analyse ToF-SIMS un enrichissement en Ge de 10% en surface de SiGe après gravure. Ce résultat suggère une gravure préférentielle du Si dans l'alliage SiGe. Les données d'enthalpie de formation montrent qu'en effet, la gravure du Si par le fluor est thermodynamiquement plus favorisée que celle du Ge [90]:

- 1) Si_(s) + 4F_(g) → SiF_{4(g)} Δ_fH°(SiF₄) = -1614,9 kJ.mol⁻¹
- 2) Ge_(s) + 4F_(g) → GeF_{4(g)} Δ_fH°(GeF₄) = -1190 kJ.mol⁻¹
- 3) T°_{boiling} GeF₄ = -36,5 °C > T°_{boiling} SiF₄ = -86 °C

Le fluor présent en phase gazeuse réagit donc préférentiellement avec le Si. Par voie de conséquence, il peut être supposé que localement la phase gazeuse en interaction avec le SiGe présente un ratio F/O défavorable pour le Ge et conduise ainsi à la formation d'une surface de Germanium majoritairement oxydée. Cette oxydation progressive du Ge associée à l'élimination du Si (formation de SiF₄ gazeux) limiterait à terme la diffusion et l'action du fluor vers le Si du substrat SiGe et donc sa consommation.

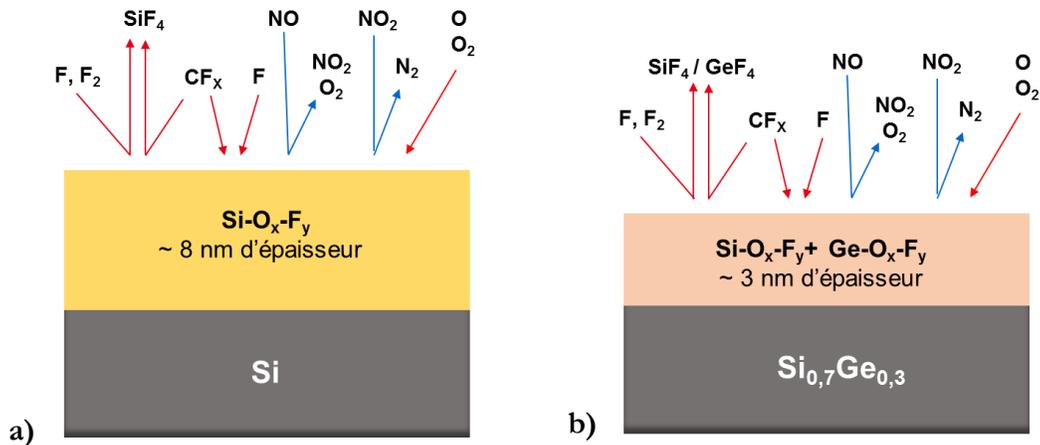


Figure III-24 : Schématisation du mécanisme de gravure de a) Si et de b) SiGe.

III.4 Optimisation de la sélectivité du procédé de gravure

III.4.1 Variation des paramètres de la machine

Afin d'optimiser la sélectivité du procédé de gravure et de dégager des tendances quant à l'influence de la pression, de la puissance et de la température, nous allons étudier l'impact de la variation de ces paramètres sur la gravure isotrope du Si sélectivement par rapport au SiGe.

III.4.1-A Influence de la puissance micro-onde

Pour cette étude, le débit des gaz est de 200 sccm CF₄/200 sccm N₂/ 500 sccm O₂, la pression dans la chambre est de 700 mTorr et la température de la plaque est de 25 °C.

La Figure III-25.a montre l'évolution des vitesses de gravure de Si et de SiGe en fonction de la puissance micro-onde, obtenues par des mesures ellipsométriques. Les vitesses de gravure de Si et de SiGe sont accélérées avec l'augmentation de la puissance et augmentent respectivement de 0 nm.min⁻¹ à 110 nm.min⁻¹ et de 0 nm.min⁻¹ à 15 nm.min⁻¹ lorsque la puissance est augmentée de 0 W à 800 W. Il est possible d'expliquer cela par le fait qu'à forte puissance le plasma est plus dissocié, favorisant ainsi la présence des radicaux F responsable de la gravure de Si et de SiGe [91], [92].

Si l'on rapporte la vitesse de gravure du Si sur celle de SiGe, on obtient la sélectivité $V_{\text{Si}}/V_{\text{SiGe}}$ en fonction de la puissance comme tracée sur la Figure III-25.b. L'augmentation de la puissance source

jusqu'à 400 W provoque une augmentation de sélectivité entre le Si et le SiGe, jusqu'à atteindre un maximum V_{Si}/V_{SiGe} de 8. Au-delà de 400 W, cette sélectivité baisse mais reste supérieure à 1. Il est possible d'attribuer cette diminution de sélectivité à l'augmentation de la vitesse de gravure de SiGe liée à la forte densité d'espèces fluorées gravantes [92].

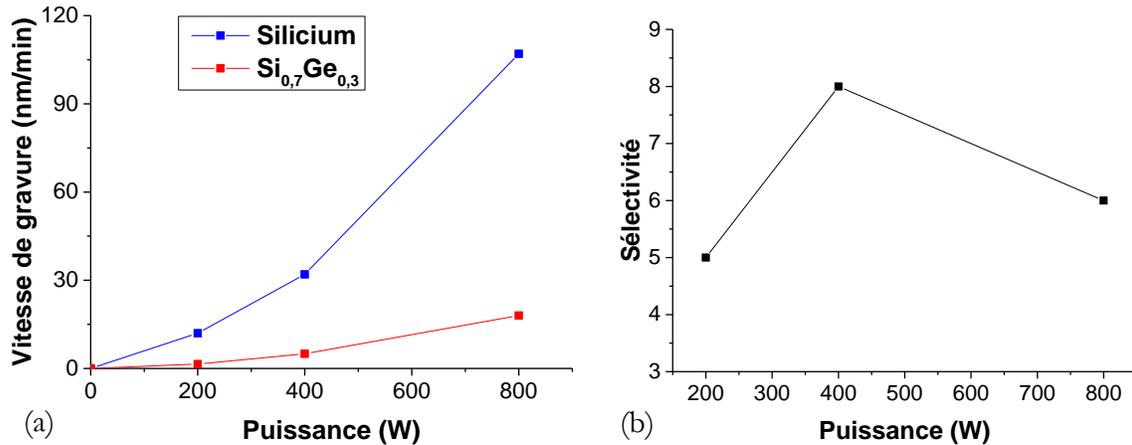


Figure III-25 : Influence de la puissance sur (a) les vitesses de gravure de Si et de Si_{0.7}Ge_{0.3} (b) la sélectivité de Si par rapport au Si_{0.7}Ge_{0.3}.

III.4.1-B Influence de la pression de travail

La Figure III-26.a montre que la vitesse de gravure de Si et de SiGe est aussi influencée par la variation de la pression dans le réacteur de gravure. Les conditions de travail pour cette étude sont les suivantes : le débit des gaz est de 200 sccm CF₄/200 sccm N₂/ 500 sccm O₂, la puissance source est de 400 W et la température de la plaque est de 25 °C.

Nous observons que la vitesse de gravure de Si et de SiGe augmente avec l'augmentation de la pression jusqu'à 1200 mTorr. A cette dernière, la vitesse de gravure atteint son maximum de 40 nm.min⁻¹ et de 8 nm.min⁻¹ pour le Si et le SiGe respectivement. En revanche, au-delà de 1200 mTorr, la vitesse de gravure de Si et de SiGe chute. Ceci indique que la phase gazeuse dans le plasma est modifiée avec la variation de la pression. En effet, les collisions et les recombinaisons de radicaux responsables de la gravure sont plus favorisées à haute pression [75].

Concernant la sélectivité de Si par rapport au SiGe, nous pouvons constater sur la Figure III-26.b qu'elle augmente avec la pression jusqu'à atteindre son maximum de 8 à 700 mTorr. Au-delà de cette valeur la sélectivité chute. Une fois encore on peut relier cette diminution de sélectivité à l'augmentation de la vitesse de gravure de SiGe. Au-delà de 700 mTorr (dans ces conditions de gravure) le procédé se dégrade car la forte densité d'espèces gravantes (fluore atomique) implique non seulement la gravure du matériau souhaité (le silicium) mais également la gravure de la couche de SiGe à conserver [75].

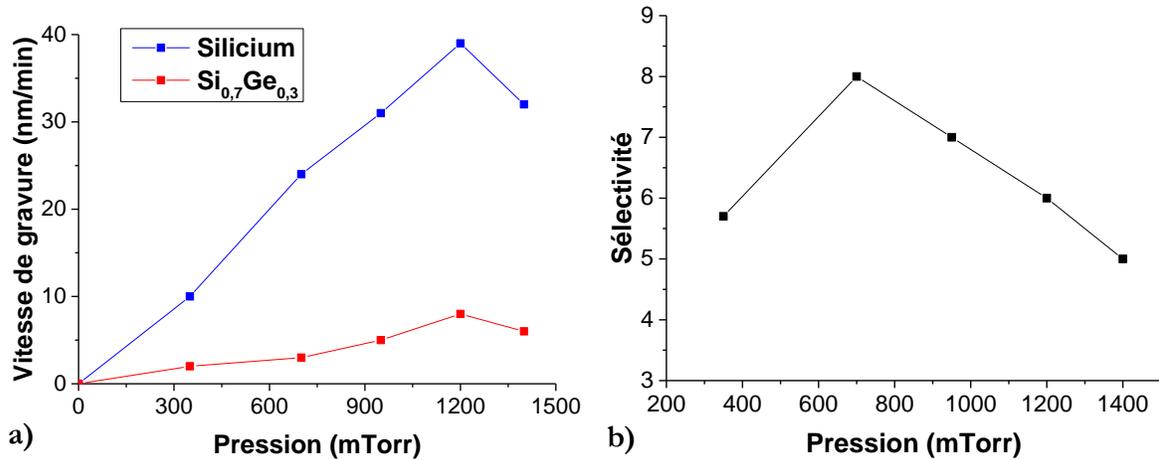


Figure III-26 : Influence de la pression sur (a) les vitesses de gravure de Si et de Si_{0.7}Ge_{0.3} (b) la sélectivité de Si par rapport au Si_{0.7}Ge_{0.3}.

III.4.1-C Influence de la température de la plaque

Dans notre étude, la gravure étant purement chimique, il est intéressant d'évaluer la variation de la vitesse de gravure de Si et de SiGe et de la sélectivité en fonction de la température des substrats. En effet la cinétique des réactions issues de l'interaction plasma-surface dépend notamment de la température du substrat. Le reste des paramètres de gravure est ainsi fixé : le débit des gaz est de 200 sccm CF₄/200 sccm N₂/ 500 sccm O₂, la puissance source est de 400 W et la pression est de 700 mTorr.

La Figure III-27.a montre les résultats de la vitesse de gravure de Si et de SiGe en fonction de la température du substrat. Nous constatons que la vitesse de gravure de SiGe est quasiment la même entre 10 °C et 25 °C. Elle augmente ensuite quand la température atteint des valeurs entre 25 °C et 60 °C. En revanche, la vitesse de gravure du substrat Si est peu influencée dans cette gamme de température. Afin de comprendre cette différence de comportement entre le Si et le SiGe, nous avons tracé la courbe d'Arrhenius de la cinétique de gravure qui permet de déterminer les énergies d'activation (l'énergie nécessaire pour que la gravure du substrat puisse se produire) de Si et de SiGe (voir la Figure III-27.c) [93], [94]:

$$\ln(V_g) = f\left(\frac{1}{T}\right) = A - \frac{E_a}{R \times T}$$

Avec V_g : la vitesse de gravure en nm.min⁻¹ ; T : la température du substrat en Kelvin ; E_a : l'énergie d'activation en J.mol⁻¹ ; R : la constante des gaz parfait 8.31 J.K⁻¹.mol⁻¹ ; A : constante d'Arrhénius.

Le tracé de la courbe $\ln(V_g)$ en fonction de $1/T$ présente une droite comme courbe de tendance dont le coefficient directeur est égal à $-E_a/R$. R étant connu, on obtient alors des énergies d'activation de Si et de SiGe de l'ordre de 0.01 eV et 0.18 eV respectivement. Ceci montre que la gravure de SiGe

Etude du procédé de gravure plasma sélective de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3}

nécessite un apport en énergie qui est plus élevé que celui de Si. Ainsi, il est nécessaire de travailler à basse température pour réduire la consommation de SiGe lors de la gravure.

Concernant la sélectivité, la Figure III-27.b montre que l'augmentation de la température de 25 °C à 60 °C provoque une forte diminution de la sélectivité de Si par rapport au SiGe. En effet, en se référant aux énergies d'activation calculées dans le paragraphe précédent, l'augmentant de la température implique une augmentation de la vitesse de consommation du SiGe tandis que celle du silicium n'évolue quasiment pas. On observe ainsi un maximum de sélectivité de 8 à basse température entre 10 °C et 25 °C.

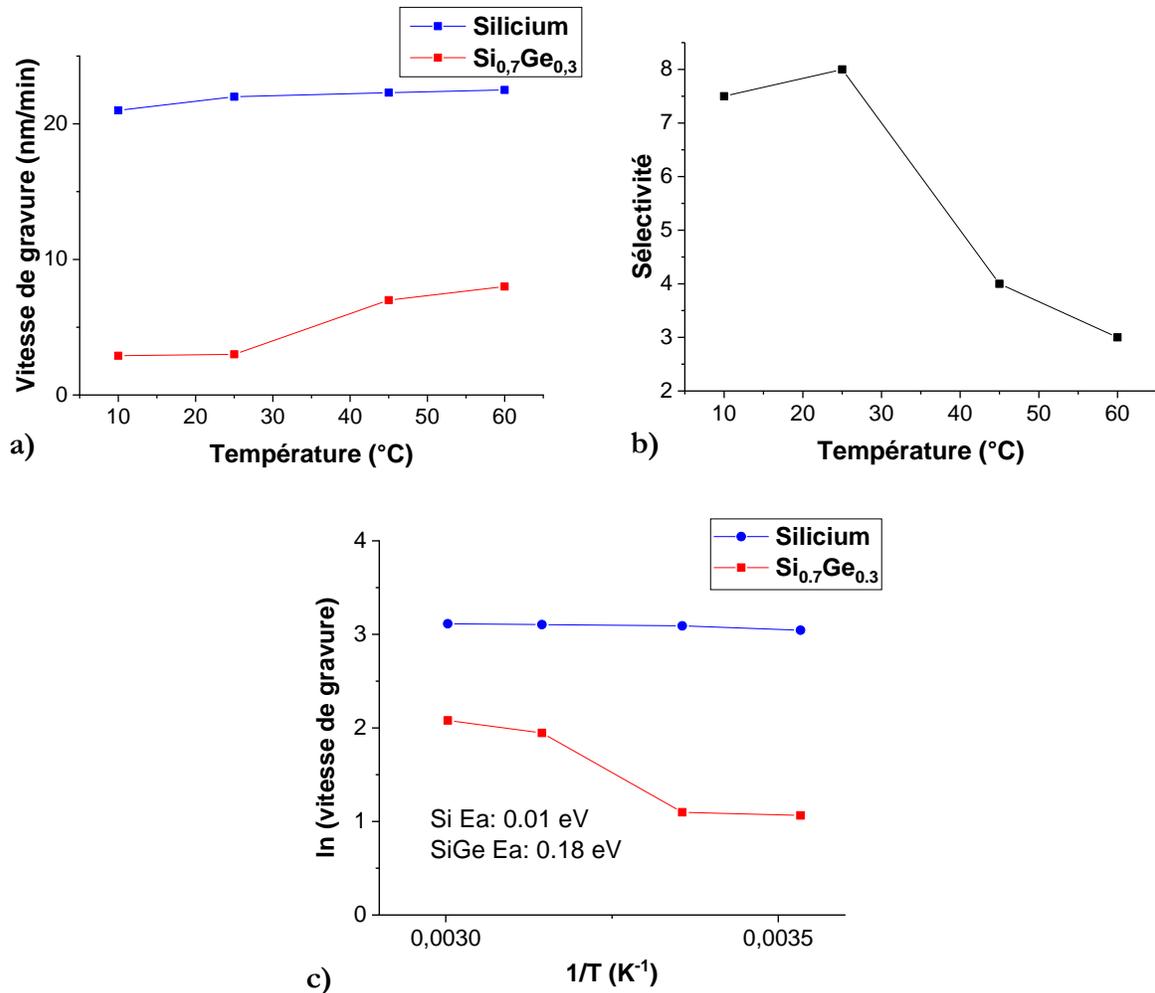


Figure III-27 : Influence de la température sur (a) les vitesses de gravures de Si et de Si_{0.7}Ge_{0.3} (b) la sélectivité de Si par rapport au Si_{0.7}Ge_{0.3}. (c) Tracé de la courbe d'Arrhenius de la cinétique de gravure $\ln (V_g)$ en fonction de $1/T$.

Cette étude des paramètres de puissance, pression et température permet de conclure que ce sont les conditions de forte pression (700 mTorr), faible puissance (200 W) et basse température (25 °C)

qui offrent le meilleur point de fonctionnement (pour ce qui est de la sélectivité de Si par rapport au SiGe). i.e. celles qui permettent d'obtenir une densité d'espèces gravantes et une réactivité des substrats Si et SiGe optimales afin de graver le silicium tout en limitant l'attaque du SiGe.

Toutefois, ces paramètres de machine ne sont pas les seuls leviers dont nous disposons pour optimiser la sélectivité de gravure : l'état de surface des substrats Si et SiGe préalable à la gravure joue également un rôle sur la vitesse et la sélectivité du procédé, comme nous allons voir par la suite.

III.4.2 Influence des prétraitements oxydants

Dans la partie III.3.3, nous avons mis en évidence que l'oxydation du germanium et du silicium dans l'alliage SiGe protège le substrat SiGe de la gravure, permettant ainsi d'atteindre une sélectivité de 8 lors de la gravure de Si par rapport au SiGe. Partant de cette constatation, nous évaluons alors l'impact d'une oxydation préalable à la gravure isotrope des surfaces Si et SiGe avec le procédé précédemment étudié (conditions cf. §III.2 1) et du gain potentiel de la sélectivité entre ces deux matériaux.

Les méthodes qui ont été abordées ainsi que leurs paramètres qui influencent l'état d'oxydation reposent principalement sur le critère de la profondeur oxydée. Elle doit être suffisamment épaisse sur le SiGe afin de permettre une protection du substrat de la gravure. Cependant elle ne doit pas être trop importante pour préserver l'intégrité des motifs réels envisagés. En effet, cette couche oxydée est vouée à disparaître lors des étapes ultérieures de nettoyage des surfaces (effet de désoxydation) utilisées après retrait sélectif de Si par rapport au SiGe. Dans la technologie concernée par l'étude, les nanofils de SiGe à libérer présentent une épaisseur nominale de 8 nm (cf chapitre II section 1.3) et dans ces circonstances une épaisseur raisonnable d'oxydation ne doit pas être dépassée, que l'on s'est fixé à 2 nm pour conserver des nanofils de taille suffisantes.

Les méthodes choisies pour réaliser le traitement d'oxydation sont donc les suivantes :

- Oxydation plasma : Elle est effectuée soit au sein de la chambre CDE (« chemical dry etching ») soit dans la chambre RPA (chambre dédiée au « stripping » = nettoyage de surface par voie sèche) de la machine Allegro qui utilise des plasmas micro-ondes dans une configuration de type post-décharge (dit communément « downstream », cf chapitre II). Pour ces expériences nous avons travaillé avec une recette existante qui utilise le mélange gazeux à base d'O₂/N₂ (76 % / 14 %) sans modifier les paramètres plasma. Nous avons ainsi seulement étudié le traitement à deux températures différentes (à 25 °C sur la chambre CDE et à 350°C sur la chambre RPA). Lors de ces expériences, nous avons fixé le temps de traitement à 30 secondes pour ne pas dépasser une épaisseur d'oxyde fixée de 2 nm maximum.
- Oxydation humide : elle est réalisée dans une machine dédiée aux étapes de traitement humide des lots en salle blanche du LETI. Nous avons donc choisi des recettes existantes qui utilisent des mélanges oxydants type H₂O₂ 30 % (dilué dans H₂O), O₃ 30 % (dilué dans H₂O) ou SC1 (à base de NH₄OH/H₂O₂/H₂O à 70 °C) pour réaliser le traitement d'oxydation.

Dans la section suivante, nous comparerons ces différentes techniques d'oxydation afin de retenir la plus efficace pour l'amélioration de la sélectivité, en vue de l'intégrer dans le flow de réalisation des motifs SNW SiGe.

Comparaison des traitements d'oxydation

Les surfaces des pleines plaques Si et SiGe ont été préalablement nettoyées dans une solution HF 1% et ont subi les différents traitements oxydants qui sont rappelés dans le Tableau III-2. Nous avons ensuite appliqué le procédé de gravure (200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C) avec des temps différents afin de consommer 20 nm de Si dans chaque cas. Les sélectivités de Si par rapport au SiGe obtenues après ces gravures sont aussi présentées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Récapitulatif de différents prétraitement appliqués avec la sélectivité Si /SiGe correspondante obtenue du procédé de gravure (cf. conditions ci-dessus).

Prétraitements	Sélectivité Si:SiGe
Désoxydation (HF 1%)	4
Oxydation sèche (à base d'O ₂ /N ₂ et à 350 °C)	10
Oxydation sèche (à base d'O ₂ /N ₂ et à 25 °C)	7
Traitement humide H ₂ O ₂ (dilué dans H ₂ O)	7
Traitement SC1 : "Hot Standard Cleaning 1" (à base de NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	7
Traitement humide O ₃ (dilué dans H ₂ O)	6
Sans prétraitement	8

Sur ce tableau, il apparait que la sélectivité du procédé de gravure est améliorée pour les différents traitements oxydants étudiés en comparaison de celle obtenue après gravure des substrats désoxydés. Nous constatons aussi qu'un maximum de sélectivité est obtenu quand le traitement plasma à 350 °C précède la gravure des substrats Si et SiGe.

Des analyses XPS ont été alors réalisées suite aux différents traitements oxydants étudiés et au bain HF afin d'évaluer la composition chimique des surfaces de Si et de SiGe après ces prétraitements de surface. Cela nous permet ainsi de mettre en exergue des différences pour expliquer les variations de sélectivités obtenues.

Cette étude XPS des surfaces prétraitées de Si et de SiGe révèle la présence d'oxygène due aux oxydes de SiO_x et GeO_x+SiO_x respectivement, ainsi que celle du carbone, en très faible quantité, signe de pollution lors de l'analyse des échantillons.

La Figure III-28 représente les spectres Si 2p et Ge 3d détectés en surface des échantillons Si et SiGe après chaque prétraitement.

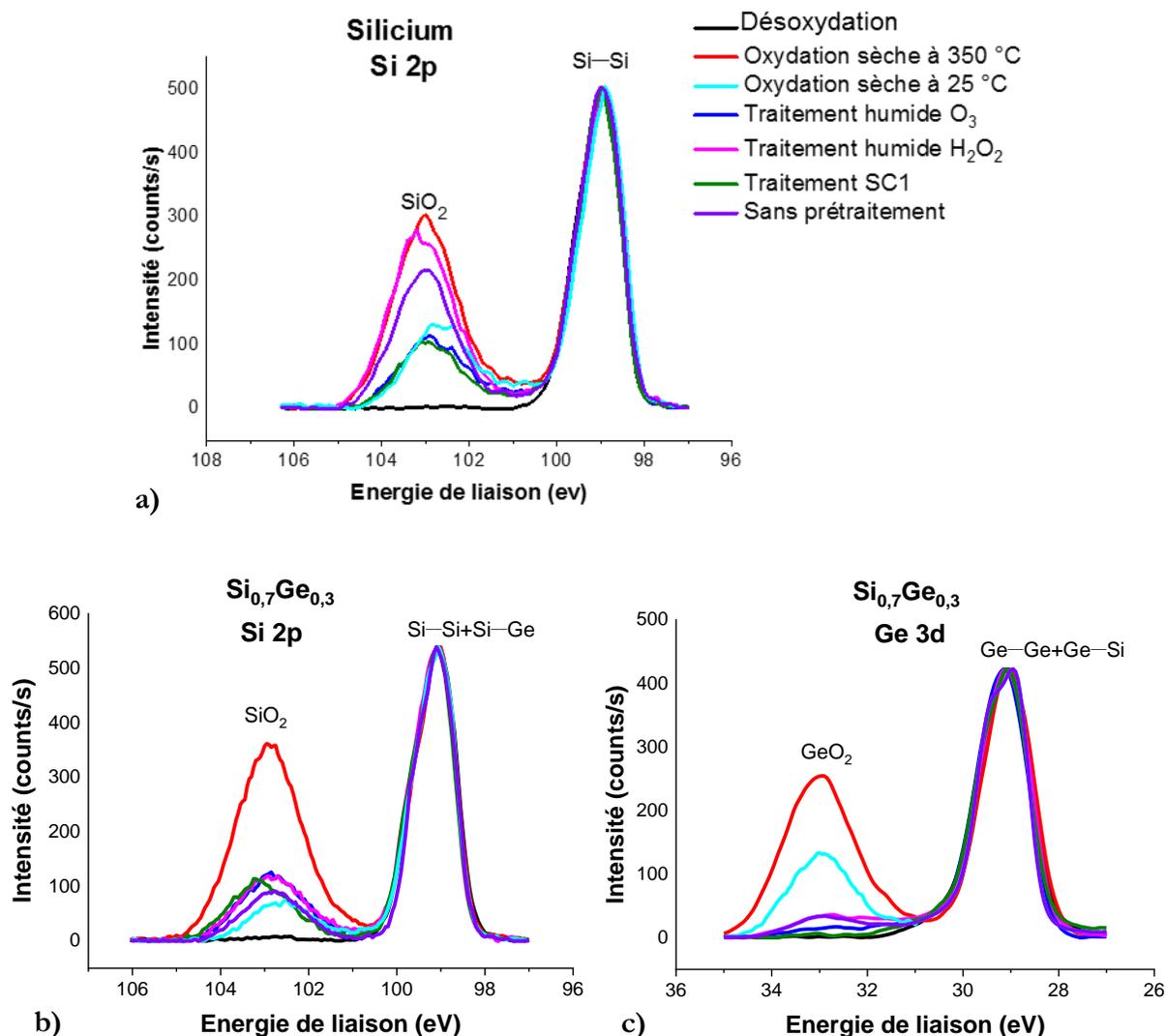


Figure III-28 : (a) Distribution Si 2p pour des échantillons de Si. (b) Distribution Si 2p et (c) Ge 3d pour des échantillons de SiGe, après différents prétraitements.

Sur les distributions du silicium Si 2p des substrats Si et SiGe (Figure III-28.a et b), la contribution principale qui se ressort est située à 103.5 eV. Nous l'attribuons essentiellement à l'oxyde SiO₂ d'état d'oxydation +IV (en effet, les sous-oxydes au degré +I, +II et +III situés respectivement vers 100.4 eV, 101,4 eV et 102.3 eV présentent une très faible intensité par rapport à celle du SiO₂) apparaît lorsque les substrats Si et SiGe désoxydés subissent un traitement oxydant [95]. A l'opposé, cette composante est quasi-absente après traitement HF. L'intensité du pic SiO₂ varie en fonction du type de traitement oxydant appliqué. Les traitements humides étudiés présentent quasiment la même intensité de la composante oxyde détectée. Néanmoins, on remarque dans le cas du substrat Si ayant subi un traitement plasma oxydant à 350 °C ou un traitement humide à base de H₂O₂, que l'intensité du pic SiO₂ est plus importante avec une différence d'intensité d'environ 200 counts/s, par rapport aux autres traitements. Dans le cas de SiGe, seul le traitement oxydant plasma à 350 °C présente une

forte intensité du pic SiO₂ avec là aussi une différence d'intensité d'environ 250 counts/s ce qui traduit l'état d'oxydation renforcé de cette composante. En effet, dans ces conditions de traitement (à température élevée) le SiGe présente une forte réactivité avec l'oxygène impliquant une forte oxydation de la surface [96].

Les distributions du germanium Ge 3d des substrats SiGe après traitement oxydant présentent en plus du pic élémentaire Ge—Ge à 29.5 eV, principalement la composante GeO₂ d'état d'oxydation +IV localisée à environ 33.5 eV (en effet, les sous-oxydes au degré +I, +II et +III situés respectivement vers 30.6 eV, 31.5 eV et 32.6 eV présentent une très faible intensité par rapport à celle du GeO₂), (Figure III-28.c) [97], [98]. Cette composante est absente dans le cas du SiGe désoxydé. L'intensité du pic GeO₂ (qui est très faible de l'ordre de ~20 counts/s) varie très peu avec le type de traitement humide appliqué. Les traitements oxydants par plasma présentent quant à eux, des pics pour l'oxyde GeO₂ formé en surface avec des intensités bien plus fortes que celles observées pour les traitements humides. Nous constatons également que cette intensité d'oxyde formé par plasma augmente en augmentant la température du traitement oxydant par plasma, comme cela a été également observé dans le cas du substrat silicium mais de façon moins marquée (Figure III-28.a). Il est possible d'expliquer cela par le fait que la réactivité de la surface avec les espèces oxydantes augmente avec la température [96].

A partir des composantes observées sur les distributions présentées plus haut et leur évolution d'intensité avec l'angle d'analyse, nous avons évalué grâce à l'ARXPS, dont le principe est expliqué dans le chapitre II, les épaisseurs de cette couche d'oxyde formée après chaque prétraitement. Ces valeurs sont donc récapitulées dans le Tableau III-3 suivant :

Tableau III-3 : Épaisseur de la couche d'oxyde (déduite des analyses ARXPS ex-situ) formée sur les substrats Si et SiGe après chaque prétraitement.

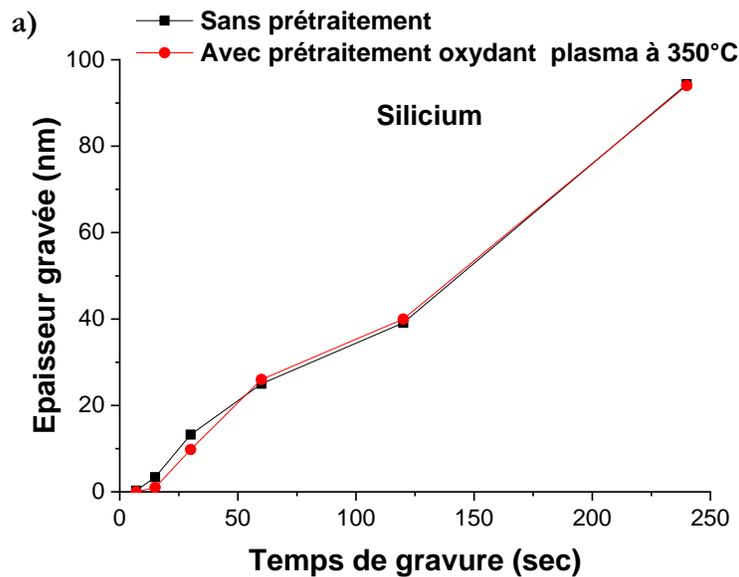
Prétraitements	Epaisseur de l'oxyde (Å)	
	Si	SiGe
Désoxydation HF	0.4	1
Oxydation plasma 350°C	12	20
Oxydation plasma 25°C	10	12
Traitement humide H ₂ O ₂	11	9
Traitement humide Hot SC1	5	7
Traitement humide O ₃	6	8
Sans prétraitement	10	11

Pour quasiment tous les traitements oxydants appliqués sur les substrats Si et SiGe, l'épaisseur d'oxyde détectée sur le SiGe semble être légèrement supérieure à celle formée sur le Si. Une oxydation plus rapide de SiGe en comparaison avec le Si peut expliquer ces tendances. En effet, l'énergie de liaison Si—Ge ($297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est plus faible que Si—Si ($310 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [99], [100]. Il est donc plus facile pour les espèces oxydantes de rompre la liaison Si—Ge, formant ainsi une couche d'oxyde sur le SiGe plus rapidement que sur le Si. Cette différence de vitesse d'oxydation est maximale dans le cas du traitement plasma oxydant à 350°C , permettant ainsi d'avoir une sélectivité maximale de gravure de Si par rapport à $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ de 10.

Une tendance inverse (l'épaisseur de l'oxyde formée sur le Si est légèrement supérieure à celui de SiGe) est observée pour le traitement humide H_2O_2 . Cela peut être expliqué par le fait que l'oxyde du germanium GeO_2 formé sur le SiGe se dissous dans la solution aqueuse d' H_2O_2 [101].

Nous retenons alors le prétraitement plasma à 350°C dans notre procédé de réalisation des nano-fils en SiGe puisque c'est celui qui nous donne la meilleure sélectivité de notre procédé de gravure.

Afin d'évaluer la robustesse de cette couche de passivation formée sur le SiGe et le Si (après le prétraitement oxydant plasma à 350°C) en terme de vitesse de gravure, nous avons suivi l'évolution des épaisseurs gravées en fonction du temps de gravure comme reportée sur la Figure III-29. Pour rappel, les conditions de gravure sont les suivantes : 200 sccm CF_4 / 200 sccm N_2 / 500 sccm O_2 à 400 W, 700 mTorr et à 25°C .



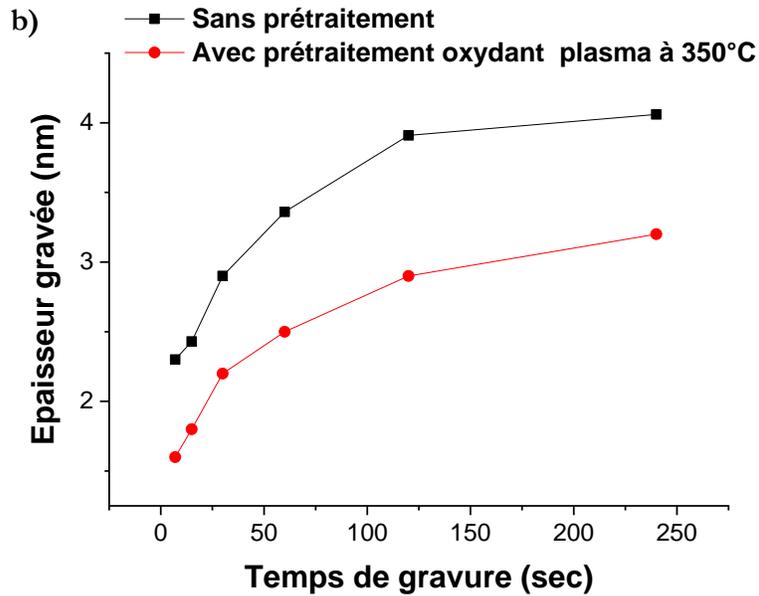


Figure III-29 : Comparaison de l'évolution de l'épaisseur gravée du (a) Si et du (b) SiGe pour des échantillons gravés sans prétraitement et avec prétraitement plasma oxydant à 350°C.

La Figure III-29.a montre une consommation plus faible de Si (pour un temps de procédé < 50 secondes) dans le cas où le prétraitement oxydant est appliqué. On constate que cette différence d'épaisseur consommée, entre l'échantillon sans prétraitement et l'autre avec prétraitement oxydant, diminue avec le temps de gravure. Au bout de 50 secondes de gravure, l'épaisseur gravée est la même dans les deux cas étudiés. Cette tendance suggère que la couche de passivation formée par le prétraitement oxydant ralentit la gravure du substrat pendant les 50 premières secondes. Au-delà, cette couche peut être considérée totalement attaquée par les espèces réactives de gravure, et on retrouve ainsi les mêmes consommations que celles obtenue pour un Si non prétraité.

Concernant le SiGe, on remarque sur la Figure III-29.b que pour tous les temps de gravure étudiés les épaisseurs gravées du SiGe prétraité sont plus faibles que celles du SiGe sans prétraitement (en moyenne $\Delta Ep = 1 \text{ nm}$). Cela indique la présence de la couche de passivation formée après prétraitement oxydant pour tous les temps de gravures étudiées. Cette couche résiste à la chimie de gravure et limite ainsi la consommation du substrat de SiGe.

III.5 Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre nous avons pu caractériser à l'aide de différentes techniques d'analyse de surface (ellipsométrie, XPS, AFM et TOF-SIMS) les substrats de Silicium et de SiGe après gravure par une chimie à base CF₄/O₂/N₂.

Les résultats des analyses de surface nous ont permis, dans un premier temps, d'établir un procédé de référence : sur des échantillons non désoxydés, nous avons trouvé un procédé permettant le retrait

de 20 nm de Si sélectivement par rapport au $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ avec des vitesses de gravure respectives de 25 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et 3 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, soit une sélectivité Si : SiGe de 8.

L'étude XPS confrontée à l'EDX et au ToF-SIMS nous ont ensuite permis de tirer quelques conclusions relatives aux mécanismes de gravure du silicium et du SiGe. Ces résultats nous suggèrent la croissance d'une couche réactive de 8 nm sur le silicium pour atteindre un régime stable de gravure. La consommation de silicium à travers cette couche composée du groupement oxyfluoré SiO_xF_y est expliquée par la présence des molécules NO.

Pour le SiGe exposé à la chimie de gravure, les analyses de surface révèlent l'existence d'une couche de passivation constante d'environ ~ 3 nm composée du mélange oxyfluoré SiO_xF_y et GeO_xF_y avec un enrichissement de 10 % en Ge de la surface. La substitution sélective de l'oxygène des liaisons Si—O par le fluor expliquerait la gravure préférentielle de Si par rapport au Ge dans l'alliage et ainsi l'enrichissement en Ge observé. Ces résultats nous laissent penser que la coexistence de nombreuses liaisons Ge—O et Si—O dans la couche de passivation, montrées par XPS, diminuerait la réactivité du fluor avec la surface et limiterait ainsi la gravure du SiGe.

La présence de cette couche de passivation sur SiGe a permis dans une certaine mesure d'optimiser la sélectivité du procédé de gravure par la chimie $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Une passivation préalable à la gravure a mis en évidence une amélioration la sélectivité du procédé par rapport à des substrats désoxydés ou non traités. Une meilleure sélectivité de 10 a été obtenue en appliquant un prétraitement oxydant plasma à 350 °C.

Chapitre IV- Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à l'application du procédé de gravure (précédemment défini dans le chapitre III) aux motifs réels afin de libérer deux nanofils de Si_{0.7}Ge_{0.3} avec des épaisseurs de 8 nm et un CD (« Critical Dimension ») de 20 nm (Figure IV-1). Les conditions plasma utilisées pour le retrait sélectif de Si par rapport au SiGe sont identiques à celles du chapitre précédent (200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C).

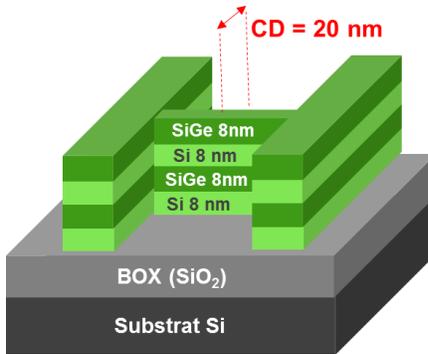


Figure IV-1. Schématisation du motif réel (Si 8 nm/Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm) x 2.

En premier lieu, nous présenterons les résultats de CD (Dimension Critique) mesurés au MEB (Microscopie Electronique à Balayage ; nous parlerons d'images CDMEB dans la suite de ce §) des motifs réels permettant le contrôle de la variation du CD des nanofils SiGe avant et après gravure. Cette étude se poursuivra par des analyses TEM (Microscopie Electronique en Transmission) et EDX (Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'Energie) afin d'évaluer l'épaisseur et l'état de surface des nanofils SiGe des motifs après retrait sélectif de 20 nm de silicium.

La fin de ce chapitre s'intéressera à la libération des motifs avec des CD plus grand que 20 nm. L'interaction entre la composition de la chimie de gravure et les motifs à traiter sera étudiée.

IV.1 Application du procédé de gravure sur les empilements avec un CD de 20 nm

Mesures CD

Selon le cahier de charge défini dans le chapitre I, le procédé de gravure de Si par rapport à Si_{0.7}Ge_{0.3} nécessite non seulement un retrait de 20 nm de silicium mais aussi une faible consommation (1 nm) de SiGe pour permettre la réalisation de nanocanaux en Si_{0.7}Ge_{0.3} non dégradés. Il est donc

indispensable d'évaluer la consommation des nanofils SiGe des motifs en termes de CD et d'épaisseur après application du procédé de gravure défini précédemment dans le chapitre III.

La Figure IV-2 présente les images CDMEB d'un motif isolé avant et après gravure (200 sccm CF_4 / 200 sccm N_2 / 500 sccm O_2 à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C). Il est à noter que les motifs ont été d'abord désoxydés (HF 1 % pendant 30 secondes) et ensuite gravés pendant un temps équivalent à 20 nm de silicium consommé.

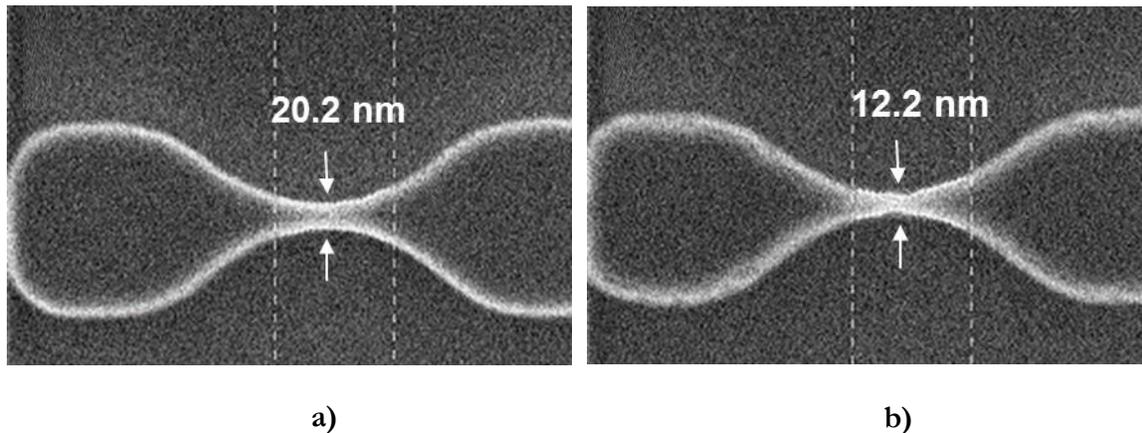
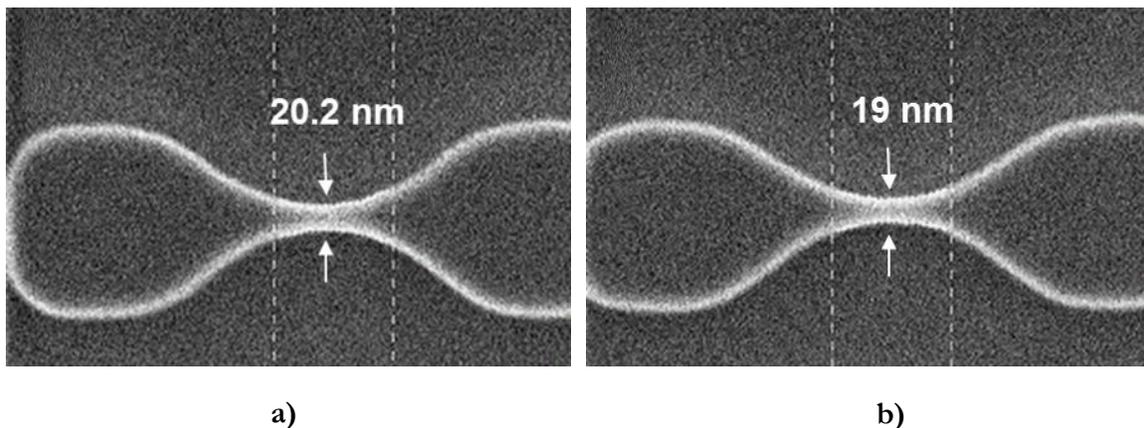


Figure IV-2. Images vue de dessus CDMEB d'un motif isolé a) avant et b) après gravure.

Nous observons sur la Figure IV-2.a que le CD du motif étudié passe de 20 nm à 12 nm après gravure. Cela indique une consommation de 8 nm de SiGe (4 nm consommé de chaque côté du motif) et donc une très faible sélectivité en termes de CD (de l'ordre de 3) du procédé de gravure. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus sur des pleines plaques dans le chapitre précédent (une sélectivité de l'ordre de 4).

Dans le cadre de notre pré-étude (chapitre III), les essais menés sur des plaques présentant chacune un matériau différent (Si et $Si_{0.7}Ge_{0.3}$) ont montré que le prétraitement oxydant à 350°C permet d'améliorer la sélectivité du procédé de gravure de Si par rapport au SiGe.

Ce prétraitement a donc été appliqué avant la gravure d'une seule plaque présentant les motifs visés. La Figure IV-3 présente l'image CDMEB d'un motif isolé après le traitement oxydant suivi par du procédé de gravure.



Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

Figure IV-3. Image vue de dessus CDMEB d'un motif isolé a) avant et b) après application du prétraitement oxydant suivi par le procédé de gravure.

Cette image CDMEB montre que le CD du motif avant et après gravure varie très peu avec une différence $\Delta CD = 1 \text{ nm}$. Ce résultat révèle que le prétraitement oxydant améliore nettement la sélectivité en termes de CD du procédé de gravure (une sélectivité > 20). Ce retrait sélectif de silicium libérant ainsi les deux nanofils de SiGe est bien mis en évidence sur l'image MEB tiltée (image tiltée de 52°) de la Figure IV-4.

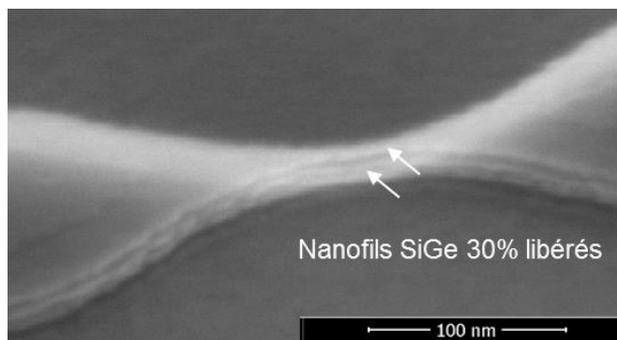


Figure IV-4 Image MEB d'un motif isolé après traitement oxydant à 350 °C suivi par le retrait sélectif de Si par rapport à SiGe.

Mesure d'épaisseur et analyse de surface

Nous nous intéressons maintenant à la variation de l'épaisseur des nanofils de SiGe après application du procédé de gravure. Pour cela, nous avons travaillé sur des motifs isolés de taille (CD) plus importante afin d'avoir un retrait partiel des nanofils de Si et pouvoir ainsi estimer l'épaisseur de SiGe consommée lors de la gravure. Des analyses TEM des motifs ont été donc réalisées avant et après gravure.

Les Figure IV-5 a et b présentent respectivement les images TEM d'un motif isolé avant gravure latérale et après désoxydation suivi par le procédé de gravure (200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C). Le temps de gravure appliqué correspond à 20 nm consommés de silicium (10 nm retirés de chaque côté du motif).

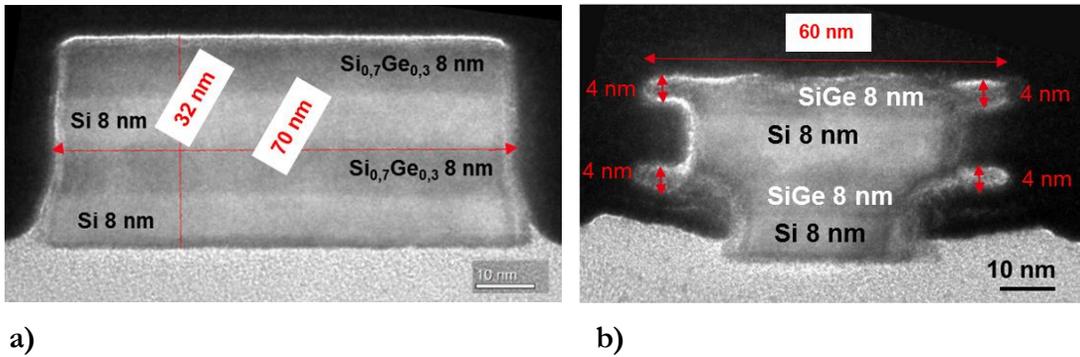


Figure IV-5. Image TEM a) d'un motif isolé non gravé et b) Image TEM d'un motif isolé après désoxydation suivie par le procédé de gravure.

Les caractérisations par microscopie électronique en transmission du motif après gravure montrent des profils des nanofils de SiGe partiellement libérés mais aussi attaqués par la chimie de gravure. En effet l'épaisseur des nanofils SiGe après gravure est d'environ 4 nm soit la moitié de leur épaisseur initiale (8 nm), par conséquent la sélectivité (Si/SiGe) est très médiocre et ne dépasse pas 2.5. Ce résultat est clairement visible sur l'image EDX présenté dans la Figure IV-6. Elle illustre également la présence d'une fine couche riche en oxygène sur le Silicium et le SiGe exposés à la chimie de gravure.

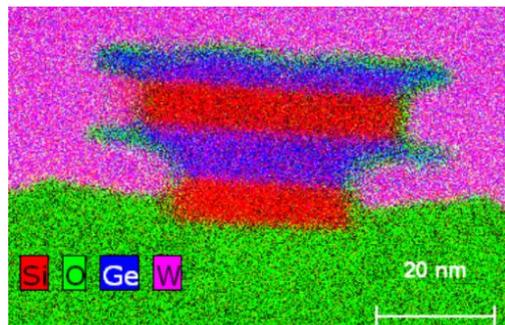


Figure IV-6 Image EDX d'un motif isolé après désoxydation suivi par le procédé de gravure de retrait Silicium.

A la suite de ces résultats, nous avons testé l'application du prétraitement oxydant plasma à 350 °C, avant la gravure des motifs. La Figure IV-7 présente l'image TEM du motif pré-oxydé et ensuite gravé.

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

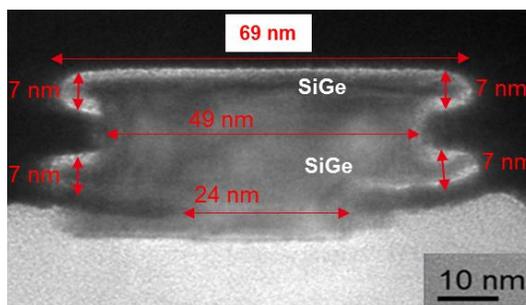


Figure IV-7. Image TEM d'un motif isolé après traitement oxydant plasma à 350 °C suivi par le procédé de gravure.

Cette figure montre des profils des nanofils SiGe partiellement libérés nettement améliorés par rapport au résultat obtenu pour des gravures directement appliquées après une désoxydation des motifs. L'épaisseur des nanofils SiGe partiellement libérés est ici de l'ordre de 7 nm soit une différence de 1 nm par rapport à l'épaisseur initiale des nanofils SiGe de l'empilement non gravé. Le prétraitement oxydant plasma à 350 °C permet donc d'améliorer la sélectivité du procédé de gravure et atteindre une sélectivité de l'ordre de 20. En effet, comme expliqué dans le chapitre précédent, l'oxyde formé sur le SiGe (après application du prétraitement oxydant plasma à 350 °C) limite la consommation de la couche SiGe lors du retrait sélectif de Si et améliore ainsi les profils des nanofils de SiGe partiellement libérés.

Les résultats obtenus dans cette première partie du chapitre indiquent que la libération des nanofils Si_{0.7}Ge_{0.3} nécessite l'intégration du prétraitement oxydant plasma à 350 °C dans le procédé de gravure de Si sélectivement au SiGe. En effet avec ce procédé on a réussi à libérer les deux nanofils de SiGe de CD de 20 nm et d'épaisseur de 8 nm tout en respectant le cahier de charge défini dans le chapitre I (une consommation de SiGe limité à 1 nm).

Au vu de ces derniers résultats morphologiques, il faut aussi envisager que le mécanisme de gravure du Si dans l'empilement étudié soit différent de celui défini précédemment pour la gravure des pleines plaques) de silicium. En effet, l'analyse EDX (Figure IV-6) des motifs gravés montre la présence d'une fine couche modifiée riche en oxyde (<2 nm) sur les nanofils de silicium gravés. Cette couche modifiée est 4 fois moins importante que celle observée sur le silicium pleine plaque après gravure (cf. Chap.III). Ceci peut être expliqué par un effet de confinement des espèces gravantes dans le tunnel.

Par ailleurs, nous constatons sur toutes les images TEM (Figure IV-5 et Figure IV-7) des motifs gravés, une consommation de Si du nanofils inférieur (du côté BOX) légèrement plus importante que celle observée pour le nanofils Si supérieur. Par souci de comparaison, nous avons alors appliqué le procédé de gravure sur des motifs ayant un CD plus grand à différents temps de gravure.

La Figure IV-8 présente les images MEB de 3 motifs avec un CD >>20 nm, gravés à différents temps de gravure : 25, 40 et 120 secondes.

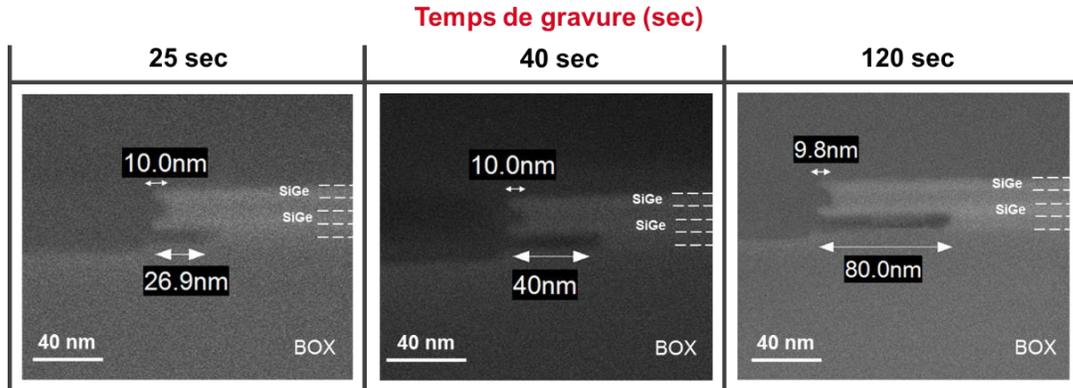


Figure IV-8. Images MEB de 3 échantillons avec motif [(Si 8 nm/SiGe 8 nm) x 2] à différents temps de gravure du procédé (200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C).

On observe sur ces images MEB que le retrait sélectif du nanofil Si du bas augmente avec le temps de gravure. A contrario, le retrait du nanofil Si du haut est bloqué à 10 nm quel que soit le temps de gravure appliqué. Nous qualifierons par la suite le phénomène ici observé d'arrêt de gravure. La suite de ce chapitre s'est donc orientée vers la compréhension de ce phénomène d'arrêt de la gravure.

Pour différencier les nanofils de silicium dans le motif, nous allons par la suite utiliser les appellations suivantes :

- Premier nanofil de Si : correspond au nanofil Si du bas qui est enterré entre la couche du BOX et le premier nanofil de Si_{0,7}Ge_{0,3}.
- Deuxième nanofil de Si : correspond au nanofil Si du haut qui est enterré entre les deux nanofils de Si_{0,7}Ge_{0,3}.

IV.2 Etude du phénomène d'arrêt de gravure

IV.2.1 Influence de l'état d'oxydation de la surface gravée

Afin de comprendre le phénomène d'arrêt de gravure observé pour le premier nanofil de Si, on va d'abord vérifier l'influence de la couche d'oxyde formée sur le silicium après gravure et observée précédemment avec l'analyse EDX (Figure IV-6) sur le retrait du Si. Pour cela nous avons alterné des séquences de gravure et de désoxydation HF 1%.

Les essais ont été menés de la façon suivante : le procédé de gravure a été d'abord appliqué sur des multicouches Si/SiGe pendant 25 secondes. Les motifs gravés ont été ensuite désoxydés pendant 60 seconde dans une solution HF 1% et ont immédiatement subit une deuxième gravure. Pour cette dernière étape deux temps de gravure ont été étudiés (7 et 15 secondes). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-9 :

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

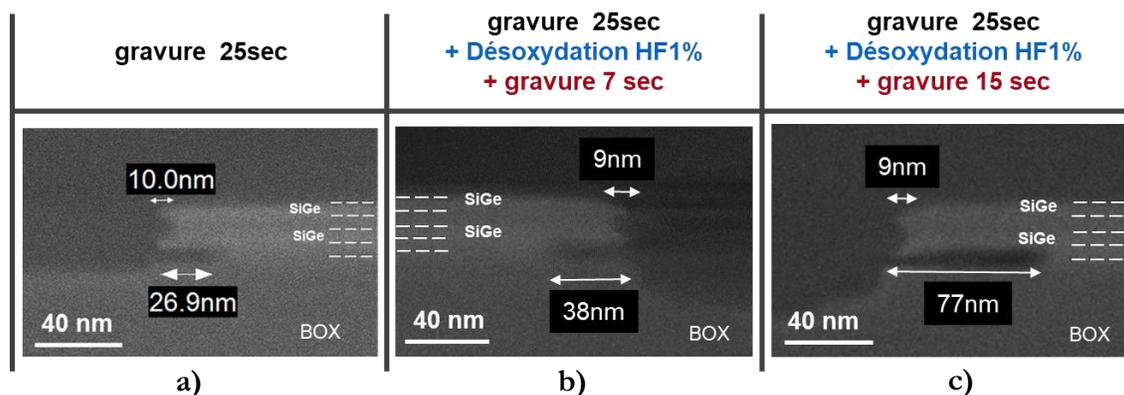


Figure IV-9. Images MEB de trois motifs [(Si 8 nm/SiGe 30 % 8 nm) x2] après : a) gravure à 25 secondes (avec prétraitement oxydant à 350°C) ; b) gravure 25 secondes+ désoxydation HF 1 %+ gravure à 7 secondes ; c) gravure 25 secondes+ désoxydation HF 1 %+ gravure à 15 secondes.

L'ensemble des images MEB montre un retrait du premier nanofil de silicium qui augmente avec le temps de gravure. Cependant, pour le deuxième nanofil de silicium on retrouve la même tendance que précédemment (la gravure est bloquée après 10 nm de silicium consommé).

Ce phénomène d'arrêt de gravure ne peut pas être associé à la couche d'oxyde formée pendant la gravure car si c'était le cas, on aurait dû constater un retrait plus important sur le 2^{ème} nanofil suite à la séquence de désoxydation puis la deuxième gravure.

IV.2.2 Influence de la nature du substrat

Une deuxième hypothèse pour expliquer ce comportement d'arrêt de gravure au niveau du deuxième nanofil de Si peut être en relation à la nature des matériaux au voisinage du Si à retirer. En effet, le premier nanofil de silicium est enterré entre le box et un nanofil de Si_{0.7}Ge_{0.3} tandis que le deuxième est situé entre deux couches de SiGe.

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons donc mené une expérience pour comparer le comportement du retrait du premier nanofil de Si suivant la nature des matériaux au voisinage. Pour cela nous avons d'abord réalisé l'empilement (Si 8 nm/ Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm) sur les deux substrats suivant :

- Un substrat en **silicium (Si Bulk)**
- Un substrat composé de : SOI (Si + BOX 145 nm + Si 16nm) + **Si_{0.7}Ge_{0.3}**

Les empilements réalisés ont été ensuite gravés à différents temps de gravure (25 et 40 secondes). La Figure IV-10 résume l'ensemble des images MEB obtenus en fonction de la nature du substrat et du temps de gravure.

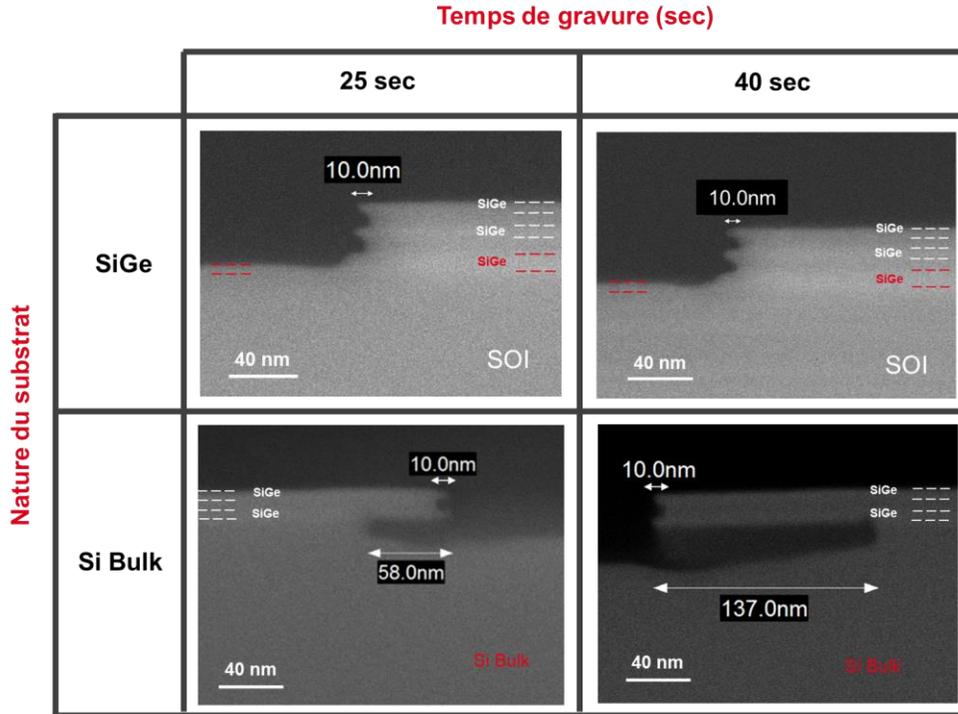


Figure IV-10. Images MEB de 4 échantillons avec motif [(Si 8 nm/SiGe 8 nm) x2] sur différents substrat et à différents temps de gravure.

Dans le cas du substrat en silicium, les images MEB montrent que le phénomène d'arrêt de gravure n'apparaît qu'au niveau du deuxième nanofil de Si alors que le retrait du premier nanofil augmente avec le temps de gravure. A noter que des mesures CD ont été également évaluées et ne montraient pas de consommation du SiGe.

Par ailleurs, dans le cas d'un substrat SiGe, on observe que le phénomène d'arrêt de gravure est présent non seulement au niveau du deuxième nanofil de Si mais aussi sur le premier nanofil de Si. Cela indique qu'en la présence de deux couches de SiGe enterrant un nanofil de silicium, la gravure de ce dernier se bloque après 10 nm de consommé. La présence de l'alliage SiGe semble donc réduire la gravure du Si au voisinage et peut provoquer le phénomène d'arrêt de gravure du Si dans le cas où le Si en est entouré.

Pour tenter d'apporter des éléments d'explications à ces observations, nous avons examiné un certain nombre de paramètres. Pour commencer, nous avons fait varier la concentration en Ge des nanofils à libérer (dans l'empilement de base) comme présenté dans la section suivante.

IV2.3 Influence de la composition de l'alliage SiGe

Pour cette étude, seuls les résultats liés à une augmentation de Ge dans l'alliage SiGe seront présentés. En effet, à faible concentration du Ge dans l'alliage (< 20 %) il est difficile d'obtenir des profondeurs de gravure importante du silicium sans consommer totalement le SiGe environnant.

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

Le procédé de gravure a donc été appliqué sur l'empilement de base où nous avons augmenté la concentration du Ge à 50 % dans l'alliage SiGe. La Figure IV-11 présente les images MEB des motifs obtenues après gravure à différents temps d'exposition à la chimie de gravure (25 et 40 secondes).

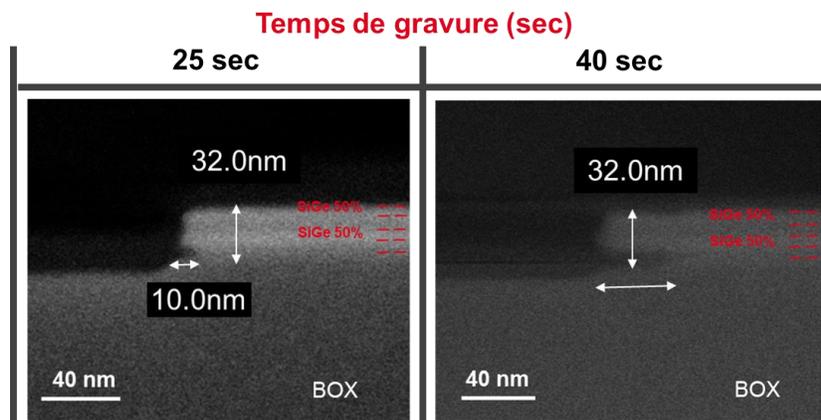


Figure IV-11. Images MEB de 2 échantillons avec motif (Si 8 nm / SiGe 50 % 8 nm) x 2 et à différents temps de gravure.

Ces images montrent que la profondeur au niveau du premier nanofil de silicium, enterré entre le BOX et la couche de Si_{0.5}Ge_{0.5}, augmente avec le temps de gravure. On constate également que sa vitesse du retrait est, dans ce cas, plus faible (24 nm.min⁻¹) que celle observée pour le premier nanofil de Si dans l'empilement standard (65 nm.min⁻¹).

En ce qui concerne la gravure du deuxième nanofil de silicium, enterré entre les deux nanocouches de Si_{0.5}Ge_{0.5}, aucun retrait apparent du silicium n'est visible sur les images MEB. La gravure du silicium ne semble pas démarrer ni évoluer en augmentant le temps de gravure.

Ces observations tendent donc à suggérer qu'il y a une influence directe de la présence du SiGe sur la gravure du silicium, qui s'accroît avec l'augmentation du taux de germanium dans l'alliage SiGe situé au voisinage.

L'ensemble de ces résultats nous mène à la nécessité de vérifier la composition des couches du motif étudié. En effet, l'apparition d'arrêt de gravure et la dépendance observée de la vitesse de gravure du silicium avec la composition des matériaux au voisinage pourrait être liées à une diffusion du germanium dans les couches de silicium.

Des analyses TOF-SIMS ont été donc menées sur l'empilement de base avant et après application du procédé de gravure. La Figure IV-12 présente les profils de variation du pourcentage atomique de germanium en fonction du temps d'abrasion de l'empilement de base (Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm) x 2.

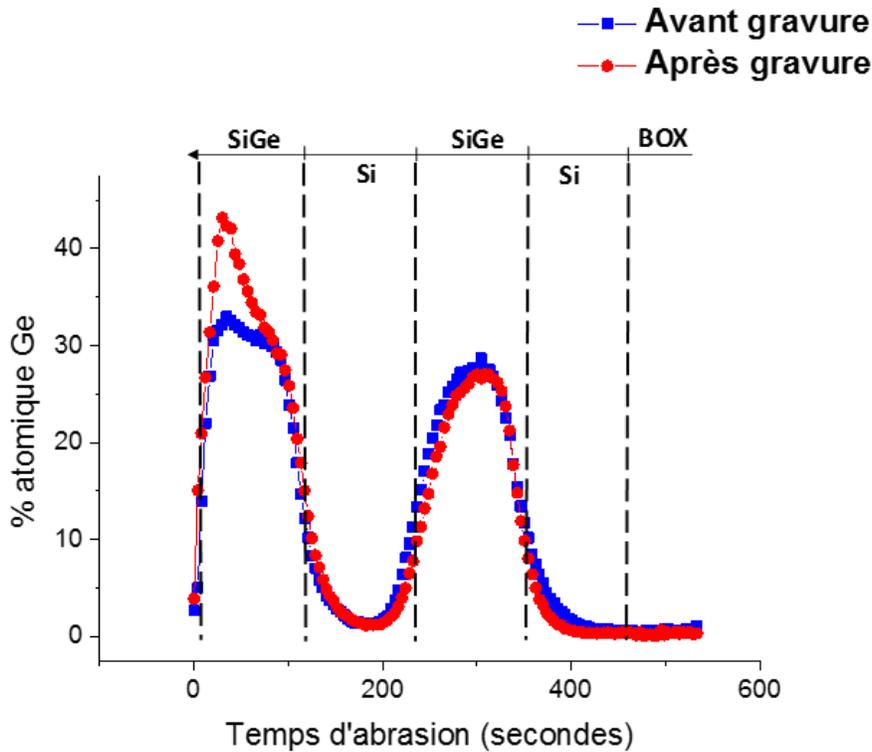


Figure IV-12. Spectre TOF-SIMS donnant l'évolution de la concentration atomique du Ge en fonction du temps d'abrasion de l'empilement (Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8nm) x 2 avant et après gravure de l'empilement.

Il est visible sur le profil TOF-SIMS que la transition en germanium entre la couche de silicium et la couche de Si_{0.7}Ge_{0.3} n'a lieu que sur une interface Si/Si_{0.7}Ge_{0.3} inférieure à 3 nm (avec une précision de mesure de l'ordre de 1 nm) après le dépôt par épitaxie.

D'après les tendances de vitesse de gravure observées précédemment au niveau du deuxième nano-fils de Si, il est encore difficile d'expliquer l'impact de la couche d'interdiffusion entre le Si et le SiGe sur la présence du phénomène d'arrêt de gravure.

Tous les résultats présentés jusqu'à maintenant ont mis en évidence le fait que lorsque le Si est en contact avec le SiGe, il existe un effet de ralentissement de vitesse de gravure de Si qui peut aller jusqu'à l'arrêt de sa gravure dans le tunnel. Cet effet est amplifié avec la concentration du germanium présente dans l'alliage SiGe. Toutefois, toutes ces expériences ont été réalisées pour une épaisseur de couche donnée. Celle-ci est fixée à 8 nm pour correspondre aux spécifications fixées par le cahier de charge présenté dans le chapitre I, mais cette grandeur peut aussi avoir un effet sur le retrait de la couche de silicium. La section suivante présente alors l'évolution du retrait du silicium pour différentes épaisseurs.

IV2.4 Influence des épaisseurs de l'empilement

Pour cette étude, nous avons préparé trois empilements constitués d'un multicouche [Si/ Si_{0.7}Ge_{0.3}] x 2 avec différentes épaisseurs de silicium sacrificiel : 12, 16 et 24 nm. Le procédé de gravure est donc

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

appliqué à ces trois empilements à différent temps de gravure (25 et 40 secondes). La Figure IV-13 présente alors les résultats MEB des motifs gravés en fonction de l'épaisseur du silicium à retirer et du temps de gravure appliqué.

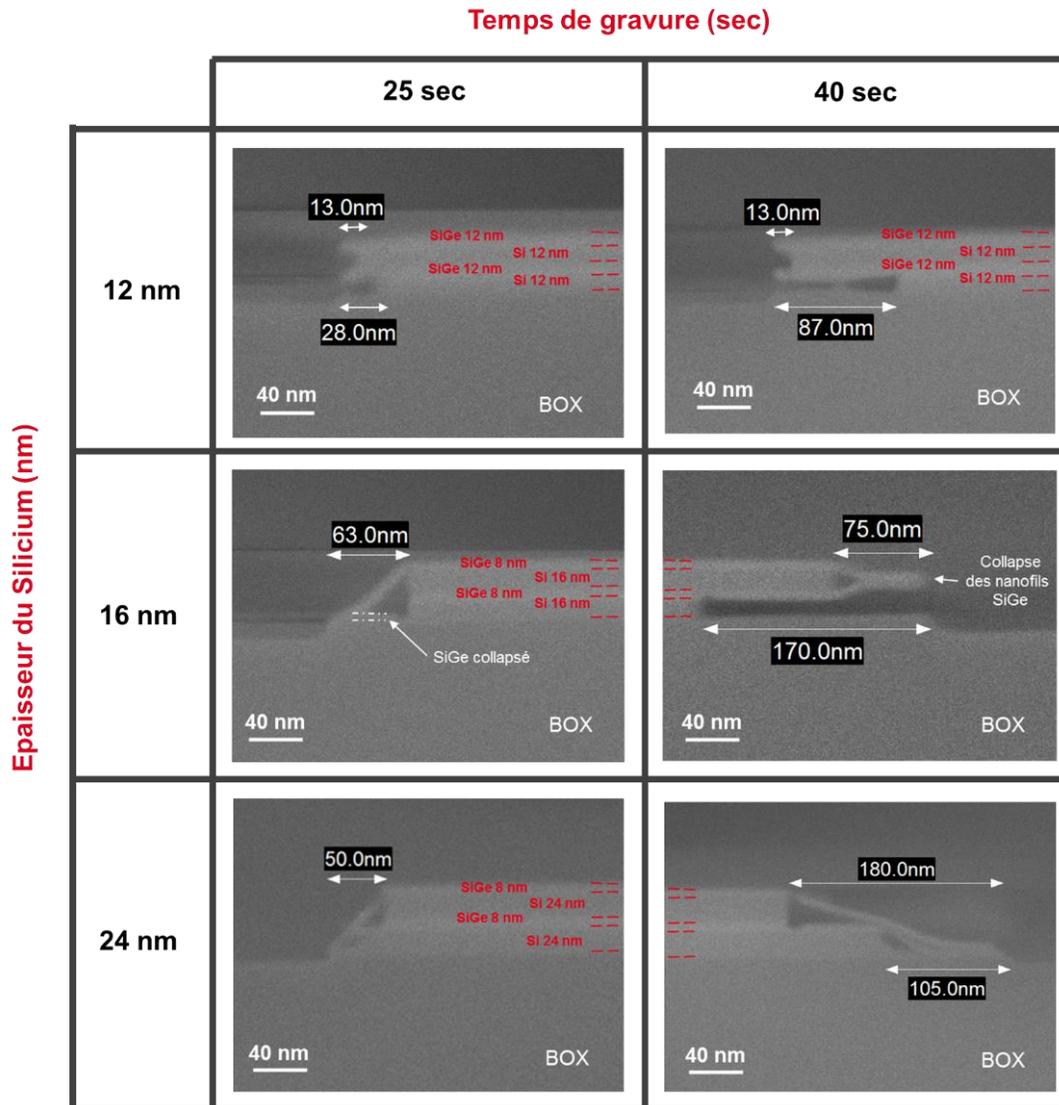


Figure IV-13. Images MEB des empilements multicouches de Si et SiGe en fonction de l'épaisseur de Si à graver et du temps de gravure appliqué.

Le premier résultat de ces expériences concerne la différence de vitesse de gravure silicium (du premier nanofil Si enterré entre le BOX et la couche de SiGe) entre les différentes épaisseurs des couches du silicium à retirer. Au-delà d'une épaisseur de 16 nm des couches enterrées de Si, la vitesse de gravure de ce dernier est quasiment le double de celle obtenue à des plus faibles épaisseurs de Si (<12 nm). Ceci suggère que la vitesse de gravure du silicium est probablement dépendante du facteur de forme de la structure à graver, et s'apparente à ce qu'on appelle l'effet ARDE (Aspect Ratio

Depending Etching) [102], [103]. En effet, le transport des espèces réactives et des produits de réaction se fait plus facilement dans le tunnel ayant une épaisseur plus grande.

Le deuxième résultat que l'on peut observer ici concerne le phénomène d'arrêt de gravure au niveau du deuxième nanofil (enterré entre deux couches de SiGe) de silicium qui n'est plus visible dans le cas où l'épaisseur de la couche de silicium à retirer est supérieure à 16 nm.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la présence du phénomène d'arrêt de gravure qui intervient seulement au niveau du deuxième nanofil de Si et comprendre son évolution avec l'épaisseur du silicium sacrificiel :

- La première est relative à la différence d'état de contrainte entre le premier et le deuxième nanofil du silicium. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'hétéroépitaxie de Si et de SiGe permet de faire croître des couches sous contrainte en imposant le paramètre de maille du substrat (BOX + Si). Pour un empilement constitué d'un multicouche Si/SiGe, ces contraintes évoluent avec l'épaisseur et la position des couches dans l'empilement.
- La deuxième hypothèse concerne la modification possible du régime de gravure du Si perturbé par la présence de SiGe en fonction de la profondeur de retrait. En effet les vitesses de gravure du Si sont ralenties en présence de SiGe voire arrêtées (à partir d'une certaine profondeur) dans le cas où le Si est entouré par deux nano-fils de SiGe. Cela indique que le SiGe dont la surface en présence augmente avec la profondeur du retrait, modifierait localement la composition gazeuse et de fait les concentrations des espèces réactives responsables de la gravure du silicium. Cet effet local n'est plus visible dans le cas où les dimensions du tunnel sont assez importantes.

Dans la section suivante, nous analyserons donc plus en détail la première hypothèse émise et pour cela essayer de comprendre comment se présentent les contraintes appliquées sur les nanofil Si et SiGe dans l'empilement multicouche.

IV2.5 Etude par simulation des contraintes appliquées sur l'empilement étudié

Dans cette partie nous présentons les simulations des contraintes appliquées sur les couches épitaxiées de Si sur $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ et vice versa. Pour cela, on a effectué des simulations des empilements par élément finis (COMSOL) avec le logiciel COMSOL Multiphysics [104], [105]. Ces simulations sont basées sur la théorie élastique linéaire décrit en détail dans la thèse de Florian Hue [106].

Comme l'objectif de cette partie est d'établir le lien possible entre les contraintes appliquées sur les couches de Si et le phénomène d'arrêt de gravure selon l'axe du tunnel (l'axe X) au niveau du deuxième nanofil de Si, seules les contraintes selon l'axe X seront présentées en détails par la suite. En effet, les contraintes selon l'axe Y ne se situent que sur l'extrême surface (< 1 nm) des bords des nanofils de Si (voir la

Figure IV-14) et non en profondeur, ce qui les exonère d'une quelconque influence pour le phénomène étudié.

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

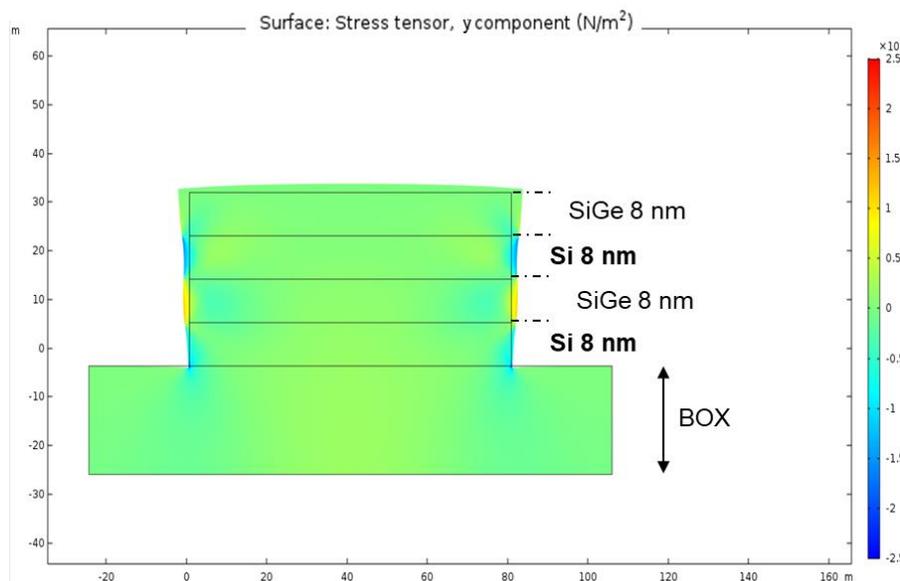


Figure IV-14. Simulation des contraintes selon y de l'empilement (Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm) \times 2.

Les simulations réalisées sur l'empilement standard (Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm) \times 2 montrent le comportement de la déformation en X des couches virtuelles en fonction de la nature de la couche et sa position dans l'empilement comme illustré sur la Figure IV-15.

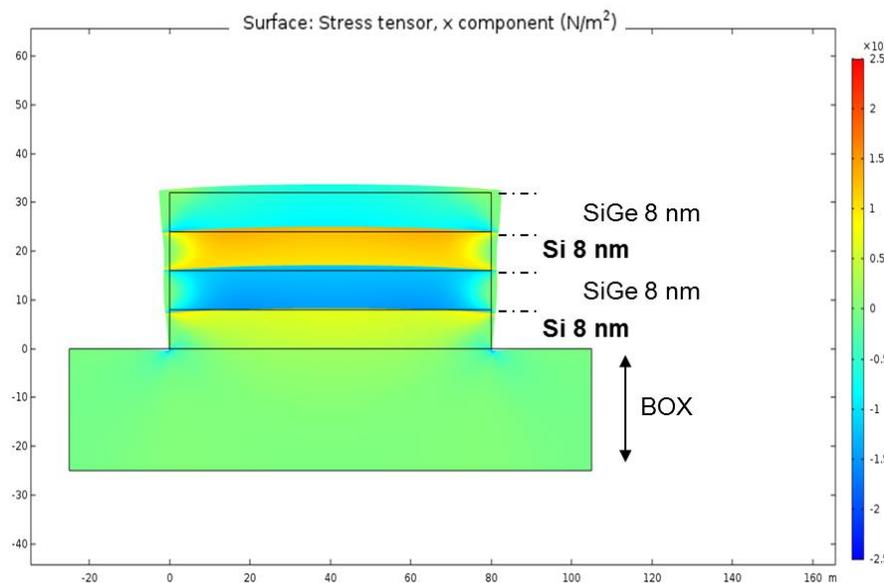


Figure IV-15. Simulation des contraintes (« stress tensor ») selon x de l'empilement (Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm) \times 2.

Ces résultats montrent une contrainte (« stress tensor ») suivant x qui est négative (matériau en compression) pour le SiGe et positif pour le silicium (matériau en tension). Nous observons également que ces contraintes de tension ou de compression sont quasiment nulles sur les deux premiers nanomètres de chaque bord des nanofil du motif. A contrario, loin des bords, on observe que l'évolution des contraintes simulées est fonction de la position des couches dans l'empilement et présente des comportements différents qui sont liés à la nature du matériau :

- Dans le cas de SiGe : la deuxième couche de SiGe subit moins de contrainte en compression que la première. En effet, le paramètre de maille de la couche de SiGe supérieur à celui du substrat Si, va adopter le même paramètre que celui imposé par le substrat dans le plan de croissance. Perpendiculairement au plan de croissance, le paramètre de maille de la couche SiGe va donc s'allonger de manière à conserver un volume de maille à peu près constant impliquant ainsi des contraintes en compression de la couche SiGe. Plus l'épaisseur de cette couche va être grande, plus la surface va avoir tendance à légèrement onduler pour permettre une relaxation élastique partielle des contraintes. Cette relaxation partielle est plus visible dans le cas où aucune reprise d'épitaxie d'un matériau de paramètre de maille plus petit (dans notre cas c'est le deuxième nanofil de Si) n'est effectuée. La croissance de la couche de silicium sur la couche de SiGe contrainte empêchera donc la relaxation partielle de cette dernière, expliquant ainsi la différence de contrainte observée entre le premier nanofil de SiGe enterré entre deux couches de Si, et le deuxième qui n'a qu'une seule interface commune avec le Si.
- Dans le cas du Silicium : les simulations montrent aussi une différence de contrainte calculée entre le premier et le deuxième nanofil de silicium.

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{xx} &= \varepsilon_{xx(2\text{ème nanofil de Si})} - \varepsilon_{xx(1\text{er nanofil de Si})} \\ &= (0.6 \times 10^9 - 1.4 \times 10^9) \text{ N.m}^{-2} = 0.8 \times 10^9 \text{ N.m}^{-2}. \end{aligned}$$

Comme expliqué plus haut, le SiGe épitaxié sur la couche du silicium emmagasine une énergie élastique. Cette dernière se traduit par une relaxation partielle mais aussi par une contrainte en tension appliquée sur la couche de silicium. Ainsi de façon similaire, la contrainte appliquée sur une couche de silicium enterrée entre deux couches de SiGe en compression est plus importante que celle du silicium n'ayant qu'une seule interface partagée avec une couche de SiGe en compression.

Au vu de ces seuls résultats, il est encore difficile d'associer le phénomène d'arrêt de gravure à la différence de contrainte obtenue par les simulations entre le premier et le deuxième nanofil de silicium. Aussi, à titre de comparaison, nous reportons sur la Figure IV-16 les simulations de contraintes réalisées sur un motif (Si 16 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm) × 2. On rappelle que sur ce dernier le phénomène d'arrêt de gravure n'est pas présent.

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

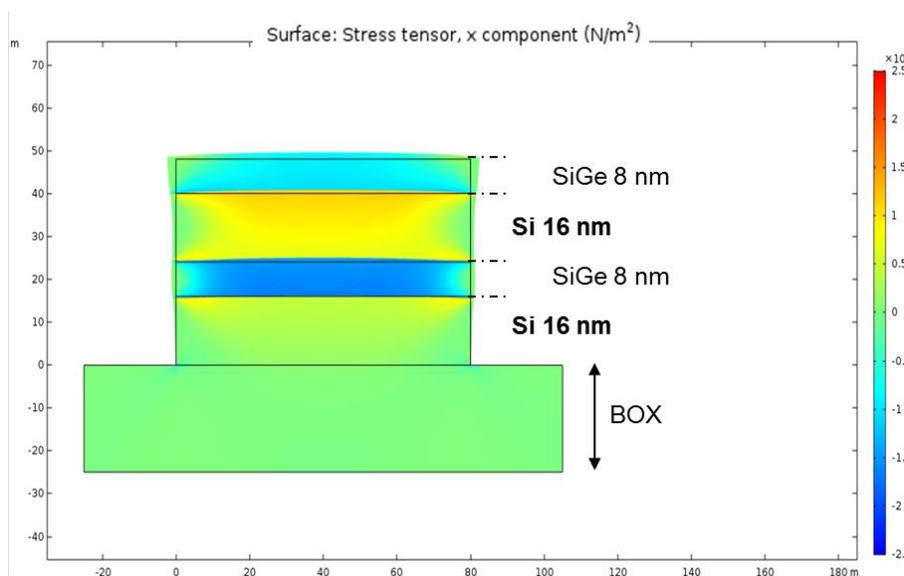


Figure IV-16. Simulation des contraintes selon x de l'empilement (Si 16 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm) × 2.

Nous voyons sur la Figure IV-16, que le comportement des contraintes suivant l'axe X et en fonction de la position des couches dans l'empilement est le même que celui observé pour l'empilement standard. Ces simulations montrent en effet une contrainte en tension au niveau du deuxième nanofil de Si 16 nm d'environ 1.3×10^9 N/m², soit 0.4×10^9 N/m² plus faible que celle obtenue pour le deuxième nanofil de Si 8 nm présenté précédemment.

Afin de vérifier qu'une telle différence de contrainte a un effet avéré sur la gravure du nanofil de Si nous avons mené l'étude suivante : Un empilement constitué de 8 couches Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm a été d'abord réalisé. Ce multicouche permet d'avoir des contraintes en tension variées au niveau du nanofil de Si. Ceci a été vérifié par la simulation de contrainte suivant X présenté sur la Figure IV-17 .

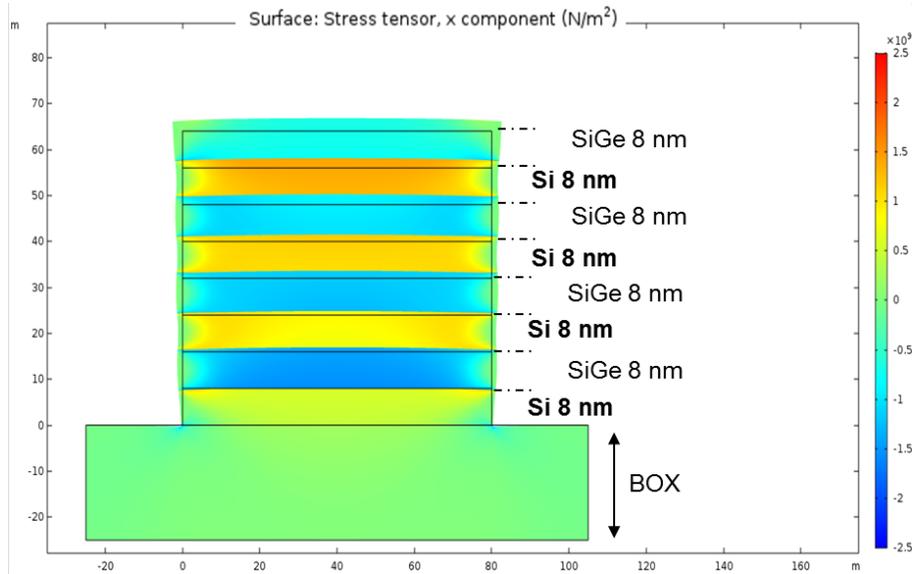


Figure IV-17. Simulation des contraintes selon x de l'empilement $(\text{Si } 8 \text{ nm} / \text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3} 8 \text{ nm}) \times 4$.

Ces simulations montrent clairement une évolution de la contrainte en tension des couches de silicium enterrées entre les nanofils de SiGe, qui varie de $0.9 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ à $1.5 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ en fonction de la position de la couche de Si dans l'empilement. A noter que dans cet empilement on retrouve une contrainte appliquée sur un nanofil de Si 8 nm (2^{ème} nanofil dans l'empilement $(\text{Si } 8 \text{ nm} / \text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3} 8 \text{ nm}) \times 4$) égale à celle simulée pour un nanofil de Si 16 nm (2^{ème} nanofil dans l'empilement $(\text{Si } 16 \text{ nm} / \text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3} 8 \text{ nm}) \times 2$) dans la Figure IV-16.

L'évolution du phénomène d'arrêt de gravure avec la variation des contraintes en tension au niveau des couches de Si a été également vérifié en appliquant le procédé de gravure précédent (200 sccm CF_4 / 200 sccm N_2 / 500 sccm O_2 à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C). La Figure IV-18 présente les résultats obtenus pour deux temps de gravure (25 et 40 secondes) :

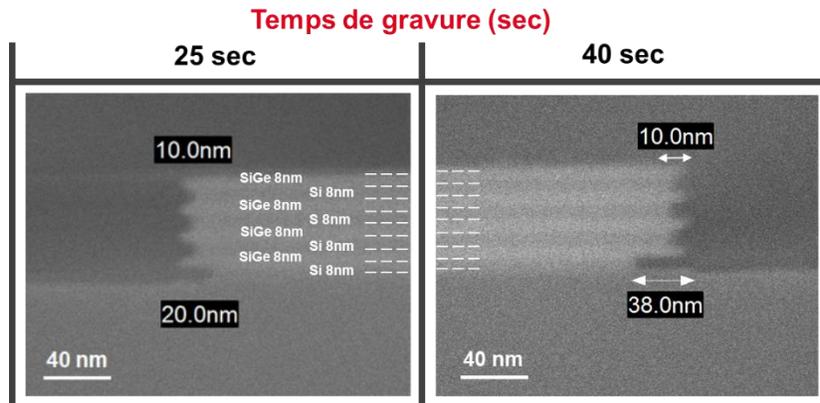


Figure IV-18. Images MEB de l'empilement $(\text{Si } 8 \text{ nm} / \text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3} 8 \text{ nm}) \times 4$ après gravure à deux temps d'exposition à la chimie de gravure.

Nous voyons que le phénomène d'arrêt de gravure est présent et quasi identique au niveau de tous les nanofils de silicium enterrés entre les couches de SiGe. Après un retrait de 10 nm de silicium, la consommation du silicium n'évolue plus avec le temps de gravure.

Partant de cela, l'hypothèse d'une relation étroite entre la vitesse de gravure de Si et l'état de contrainte de la couche ne paraît pas proposable pour expliquer l'arrêt de la gravure du silicium au niveau des nanofils enterrés entre les couches de SiGe dans les empilements étudiés. En effet, dans l'affirmative, nous aurions dû avoir sur les images MEB de la Figure IV-18 un arrêt de gravure de Si à des profondeurs différentes en lien à la variation de la contrainte appliquée sur le Si (Figure IV.18).

A l'issue de l'ensemble de ces résultats, le phénomène d'arrêt de gravure ne pourrait pas être attribué à l'état de contrainte appliqué par les interfaces du SiGe. Ainsi, par voie de conséquence, nous allons maintenant explorer la deuxième hypothèse avancée dans la partie IV.2.3, pour tenter d'expliquer ce phénomène d'arrêt de gravure. Pour rappel, l'hypothèse est que la présence de deux interfaces SiGe (proches du silicium) modifierait localement la composition de la phase gazeuse et donc des espèces réactives en présence, nécessaires pour la gravure du silicium. Les études menées pour vérifier cette hypothèse sont présentées en détail dans la section suivante

IV2.6 Influence des paramètres de gravure

IV2.6-A Variation indépendantes des paramètres

Il s'agit dans un premier temps de faire varier indépendamment les paramètres de gravure, l'effet recherché étant d'augmenter le taux d'espèces gravantes (Fluor et NO) dans la chimie de gravure et donc dans le tunnel (en formation pendant le retrait de Si) sans pour autant altérer la sélectivité du procédé de gravure de Si par rapport au SiGe. Pour cela on part du procédé de gravure de base (200 sccm CF₄/ 200 sccm N₂/ 500 sccm O₂ à 400 W, 700 mTorr et à 25 °C) et l'on va étudier les paramètres suivant : la température de la plaque, le débit de CF₄, le débit de N₂ et la pression. L'évolution du retrait du silicium est ensuite évaluée à partir des images MEB des motifs de base gravés à différents temps d'exposition à la chimie de gravure.

Etude de la variation de température

Cette première étude a pour but de préciser l'influence de la température de la plaque sur la réactivité des couches dans l'empilement. Ceci nous permettra également d'évaluer l'impact de la température sur la quantité d'espèces gravantes consommées par le SiGe et conséquemment celles disponibles pour la gravure du silicium. Ainsi, nous avons mené la gravure des motifs à différentes températures : 10, 25 et 60 °C. La Figure IV-19 présente les images MEB des motifs obtenues après des temps de gravure de 25 et 40 secondes.

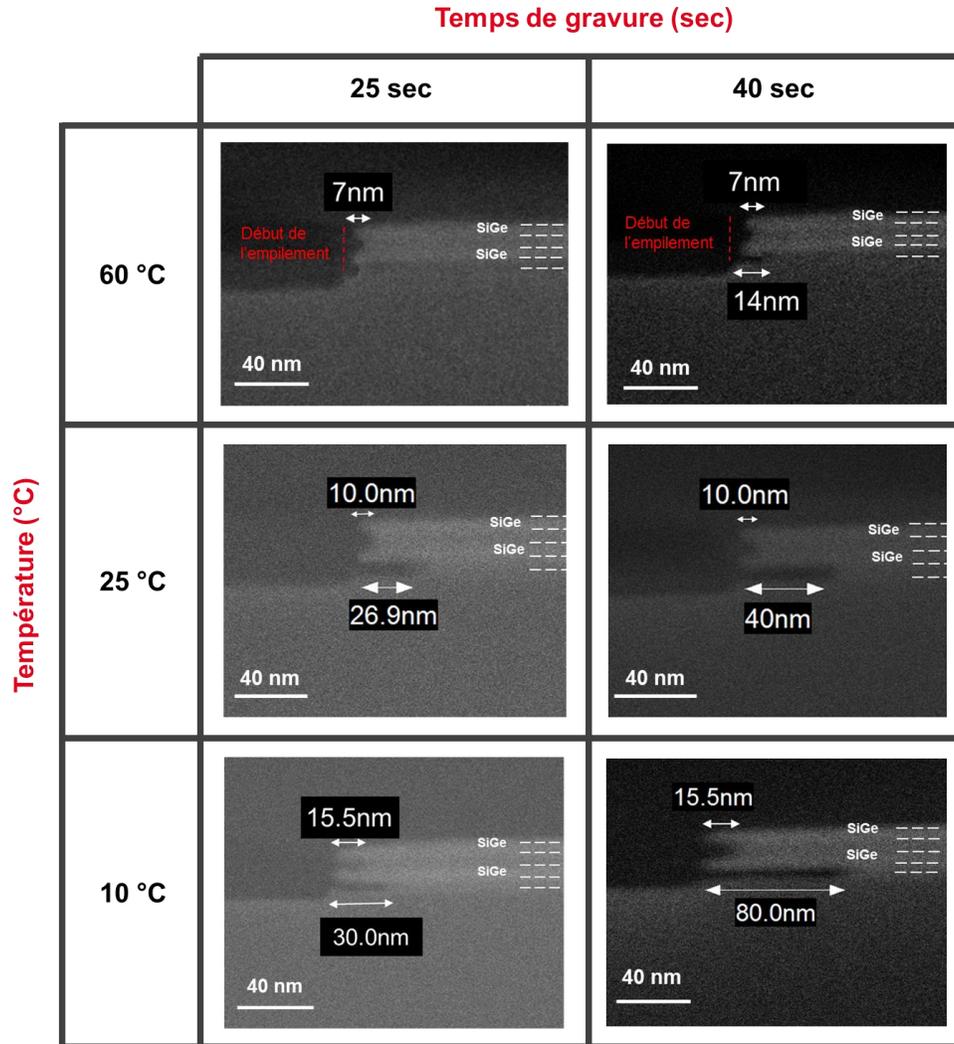


Figure IV-19. Images MEB d'échantillons avec motif à différents temps de gravure et en variant la température du procédé de gravure.

Au-delà de 25 °C, il apparaît sur les images MEB un retrait latéral (< 10 nm) de l'ensemble des nanofils par rapport à la limite du recess présente dans le BOX (cette limite, .i.e. début du stack, est indiquée sur les images MEB). Ceci indique que les nanofils de SiGe partiellement libérés sont également consommés lors du procédé de gravure. Relativement au SiGe, on remarque que la vitesse de gravure du silicium chute sensiblement, au niveau du premier nanofil de Si et que l'arrêt de gravure du deuxième nanofil de Si semble également se situer à une plus faible profondeur évaluée à environ 7 nm. Ces observations montrent une faible sélectivité du procédé de gravure de Si par rapport au SiGe à des températures supérieures à 25 °C.

Cependant, à plus basse température (10 °C), le SiGe n'est plus consommé tandis que la vitesse de gravure du premier nanofil de Si augmente et que l'arrêt de la gravure du deuxième nanofil apparaît après un retrait de Si plus important d'environ 15 nm.

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

Ces observations illustrent la forte sensibilité des vitesses du retrait de SiGe et du silicium à la température de la plaque (dans la gamme étudiée 10 - 60 °C) pendant la gravure. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent (cf. Chap.III.2) que la gravure du silicium pleine plaque ne varie que très peu en fonction de la température contrairement au SiGe pleine plaque (le SiGe se grave plus rapidement à plus haute température). Cette différence de comportement a été associée à la différence d'énergie d'activation entre le Si et le SiGe (cf. Chap.III.2).

Nous en concluons donc que la température (dans la gamme étudiée 10 - 60 °C) agit essentiellement sur la réactivité du SiGe dans l'empilement étudié. Ainsi, lors de la gravure des motifs, la consommation des espèces réactives dans le tunnel par le SiGe est augmentée avec la température. Il en résulte alors une diminution de la concentration des espèces réactives disponibles pour la gravure du Si. Ceci se traduit par une diminution de la vitesse de gravure du premier nanofil de Si (qui voit une seule interface SiGe) et par une profondeur d'arrêt de gravure du deuxième nanofil de Si (enterré entre deux couches de SiGe) qui semble légèrement décroître avec la température.

Ainsi, il est possible d'attribuer ce phénomène d'arrêt de gravure au manque d'espèce gravantes, consommées par les deux interfaces réactives SiGe, au fond du tunnel. De ce fait, l'objet des parties suivantes est de déterminer précisément la nature des espèces réactives et voire les mécanismes qui peuvent être impliqués dans la limitation de la gravure du silicium au fond du tunnel entouré par les deux interfaces de SiGe.

Etude de la variation du débit de CF₄

Dans cette partie, le débit de CF₄ est augmenté à 400 sccm dans le procédé de gravure de base. La Figure IV-20 présentes les images MEB des empilements après 25 et 40 secondes de gravure.

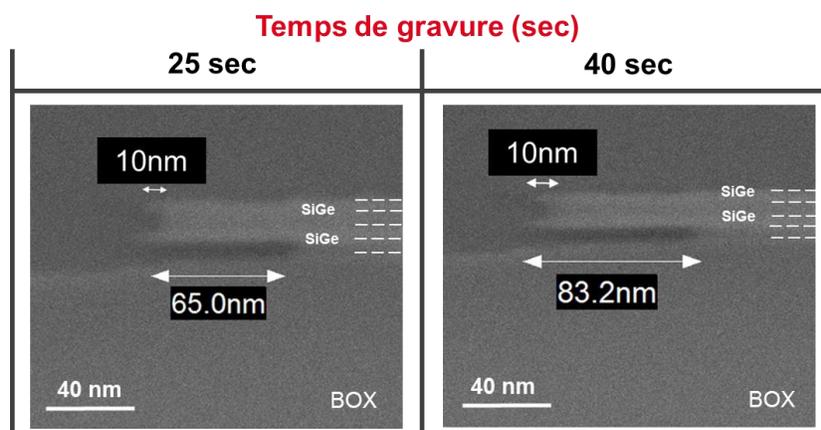


Figure IV-20. Images MEB de 2 échantillons avec motif à différents temps de gravure avec la chimie [400 sccm CF₄/500 sccm O₂/200 sccm N₂].

Ces images MEB indiquent une vitesse de gravure du premier nanofil de silicium de l'ordre de 156 nm/min. Cette dernière est environ 2.4 fois plus importante que celle obtenue précédemment par le procédé de gravure de base (voir partie IV.1). On observe également qu'à haut débit injecté de CF₄, les

nanofils de SiGe partiellement libérés sont affinés indiquant ainsi une consommation du SiGe. Ceci est confirmé par la vue de dessus (tiltée à 20 °) de l'empilement gravé à deux débits de CF₄ ajoutés dans la chimie de gravure, comme visible dans la Figure IV-21. Sur ces images MEB, nous voyons bien que la couche de SiGe, qui constitue le top de l'empilement, est attaquée à plus haut débit injecté de CF₄. L'ensemble de ces observations montrent donc que la densité d'espèces fluorées gravantes a probablement augmenté au niveau de la décharge à 400 sccm injecté de CF₄.

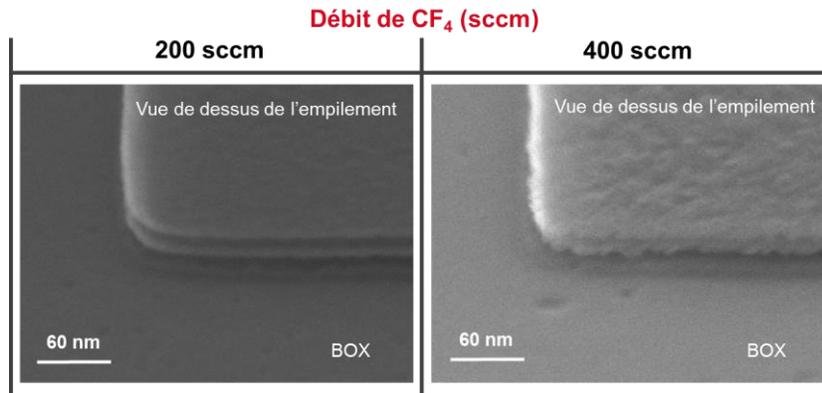


Figure IV-21. Images MEB vue de dessus (tiltée à 20 °) de l'empilement gravé à deux débits de CF₄ ajouté (200 sccm et 400 sccm) dans la chimie de gravure avec un temps de gravure de 25 secondes.

Pour ce même débit de CF₄ et concernant le deuxième nanofil de silicium, l'arrêt de gravure de Si est toujours estimée à une profondeur dans le tunnel de 10 nm (relative au SiGe présent) pour les deux temps de gravure étudiés.

Au regard de ces résultats, le phénomène d'arrêt de gravure ne nous paraît pas directement imputable à un déficit de l'espèce fluorée gravante à l'intérieur du tunnel. En effet, l'augmentation des espèces fluorées gravantes associée à l'augmentation du débit de CF₄ dans la chimie de gravure n'atténue pas le phénomène d'etch-stop avec une profondeur de retrait du Si qui reste inchangé et ne dépasse pas les 10 nm.

Nous avons également vérifié l'effet indépendant de l'addition de l'azote et la variation de la pression sur les vitesses de gravure du Si au sein des nanostructures. Les résultats obtenus sont donc présentés dans la partie suivante.

Etude de la variation du débit de N₂

Les images MEB présentées en Figure IV-22 montrent l'influence de l'augmentation du débit de N₂ injecté dans la chimie de gravure sur le retrait des nanofils de silicium à deux temps de gravure de 25 et 40 secondes.

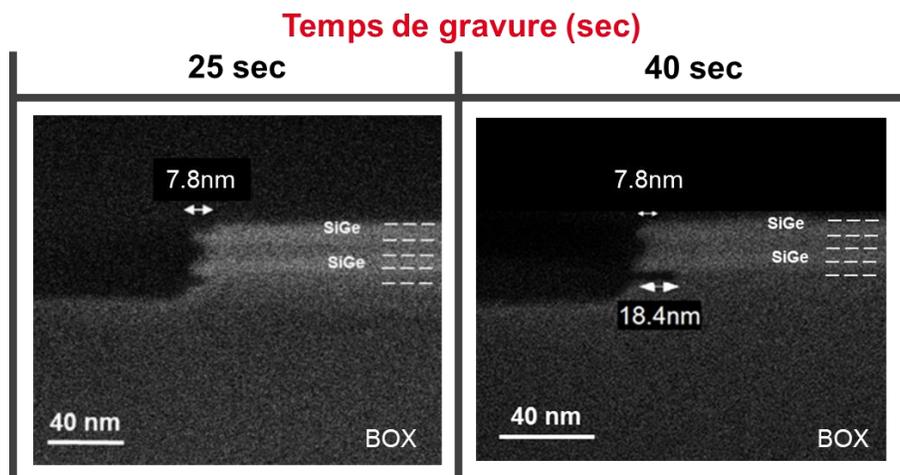
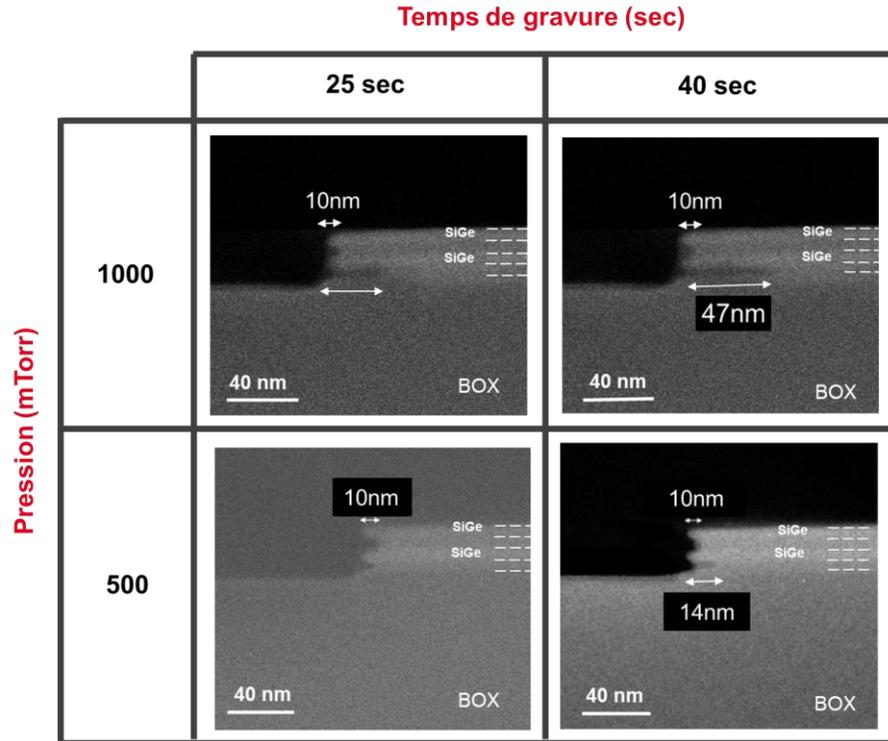


Figure IV-22 : Images MEB de 2 échantillons avec motif à différents temps de gravure avec la chimie [200 sccm CF₄ / 500 sccm O₂ / 400 sccm N₂].

Nous voyons qu'en augmentant le débit de N₂ à 400 sscm dans la chimie de gravure, la vitesse de gravure du premier nanofil de silicium est ralentie par rapport à ce qu'on a obtenu précédemment avec le procédé de gravure de base à 200 sccm de N₂. On constate aussi que le phénomène d'arrêt de gravure est toujours présent au niveau du deuxième nanofil de silicium après un retrait d'environ 7 nm. De ces observations, il est difficile de tirer des conclusions sur l'évolution des concentrations des espèces gravantes (molécule NO) dans la chambre de gravure en fonction de la quantité de N₂ injecté dans le réacteur. En effet la formation des espèces NO dépend à la fois du ratio N₂/O₂ et fortement de la pression du travail [107], [108].

Etude de la variation de la pression

La Figure IV-23 présente l'impact de la variation de la pression dans le réacteur sur le retrait des nanofils de silicium. Deux pressions ont été donc inspectées, 500 mTorr et 1000 mTorr, à deux temps de gravure 25 et 40 secondes.



*Figure IV-23. Images MEB des échantillons avec motif à différents temps de gravure et pour deux pressions de **1000 mTorr** et **500 mTorr**.*

Les images MEB montrent que les vitesses de gravure du premier nanofil de Si augmentent avec la pression. Ces résultats pourraient indiquer que l'augmentation de la pression s'est accompagnée d'une augmentation des espèces radicalaires gravantes. Cela peut être le résultat de nombreuses collisions des espèces (neutres et/ou ionisés) présentes dans la décharge plasma favorisant la création des espèces réactives [109]. Il faut aussi noter qu'à plus haute pression le temps de résidences de ces espèces réactives dans la chambre de gravure est augmenté [110], [111]. Les espèces gravantes réagissent donc plus longtemps avec le Si en augmentant ainsi sa vitesse de gravure.

En revanche, on n'observe aucune évolution apparente du phénomène d'arrêt de gravure, au niveau du deuxième nanofil de Si, avec la variation de la pression. La gravure de ce nanofil s'arrête après un retrait de silicium d'environ 10 nm sur toute la gamme de pression explorée [500- 1000] mTorr.

En faisant varier indépendamment le débit de N₂ et la pression, le phénomène d'arrêt de gravure est toujours présent au niveau du deuxième nanofil du silicium mais à des profondeurs qui s'avèrent être légèrement modifiées par ces paramètres de gravure. Cela peut être associé à une variation de la concentration des molécules NO (nécessaire aussi pour la gravure du silicium dans notre chimie de gravure) formées dans le plasma et transportées jusqu'à la chambre de gravure. Cependant la variation indépendante des paramètres de gravure ne permet pas d'obtenir la concentration optimum de ces molécules au niveau des plaques à graver. D'où l'intérêt de réaliser un plan d'expérience (DOE) permettant la variation combinée des paramètres de gravure. En effet, la formation des espèces NO

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

dépend des débits des gaz injectés dans le réacteur, la pression et la puissance du réacteur. Cette étude sera donc présentée dans la partie qui suit.

IV2.6-B Plan d'expérience(DOE)

Un plan d'expérience est une méthode qui permet en un minimum d'essai d'identifier les valeurs des paramètres des procédés pour obtenir l'optimum d'un effet (on parle aussi de réponse) recherché. Elle permet la manipulation de plusieurs variables indépendantes également appelées facteurs afin d'évaluer le poids de chacun d'entre eux ainsi que de leur interaction dans l'atteinte de la réponse. Pour notre étude, le but est de prédire la profondeur du retrait du silicium dans l'empilement de base quand on introduit une modification des paramètres de gravure. A l'aide d'un plan factoriel complet nous avons donc défini (Figure IV-24) [112]–[114]:

- Les facteurs et niveaux : nous avons choisis de faire varier cinq variables d'entrée (pression, puissance, flux d'O₂, flux de N₂ et flux de CF₄) sur deux niveaux « maximum » et « minimum ». La température des plaques est ici fixée à 10 °C. En effet, la production des espèces réactives au niveau de la décharge plasma ne dépend pas de cette grandeur. Le temps de gravure est aussi fixé à 50 secondes.
- Les réponses : le retrait du premier et du deuxième nanofil de Si.

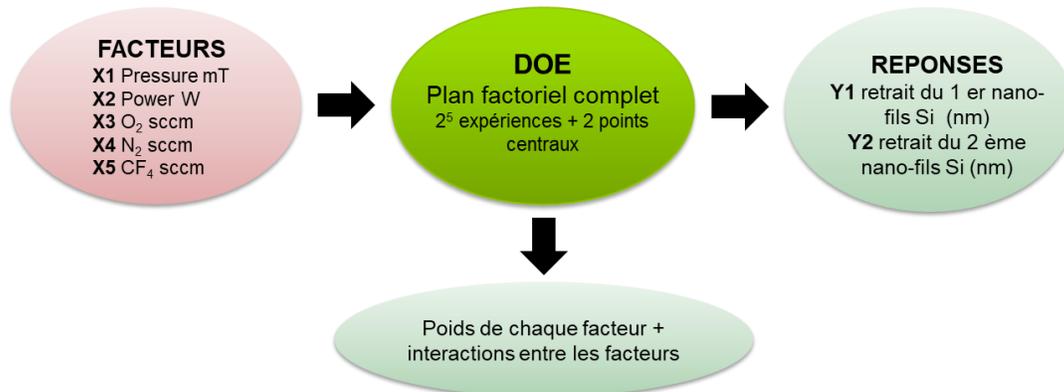


Figure IV-24. Schéma expliquant le principe d'un plan d'expérience.

35 expériences sont donc effectuées en plus de deux points centraux. Une fois le plan d'expérience effectué, les résultats des retraits du premier et du deuxième nanofil de silicium sont recueillis pour chaque série d'expérience et sont reportés dans le *Tableau IV-1* ci-dessous.

Tableau IV-1 Résumé des données expérimentales du plan d'expérience.

	X1	X2	X3	X4	X5	Y1	Y2
	pression (mTorr)	puissance (W)	O ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	CF ₄ (sccm)	retrait du 1 ^{er} nano- fils Si (nm)	retrait du 2 ^{ème} nano- fils Si (nm)
1	300	300	250	100	400	72	7
2	300	300	250	400	100	0	0
3	900	700	500	100	400	5	0
4	900	700	250	400	400	0	0
5	300	700	500	400	400	12	12
6	900	700	500	100	100	20	3
7	300	300	250	400	400	0	0
8	900	300	250	400	100	35	8
9	300	700	250	100	400	8	8
10	900	300	250	100	100	6	2
11	300	700	250	400	400	8	8
12	300	700	500	100	100	4	4
13	900	700	500	400	400	73	10
14	300	300	250	100	100	18	8
15	300	300	500	100	100	0	0
16	900	700	250	100	400	0	0
17	300	700	500	400	100	0	0
18	300	700	250	100	100	8	8
19	300	300	500	400	100	0	0
20	900	300	500	100	100	108	13
21	900	700	250	400	100	40	0
22	300	300	500	400	400	0	0
23	900	300	500	400	100	74	25
24	300	300	500	100	400	0	0
25	900	300	250	100	400	0	0
26	900	300	500	400	400	100	10
27	900	300	250	400	400	31	0
28	900	700	250	100	100	8	4
29	300	700	250	400	100	0	0
30	900	700	500	400	100	54	8
31	300	700	500	100	400	8	8
32	900	300	500	100	400	8	0
33	600	500	375	250	250	88	10
34	600	500	375	250	250	83	10

Les données collectées après le déroulement des expériences sont ensuite analysées à l'aide du logiciel JUMP afin d'évaluer et de quantifier l'effet de chacun des facteurs sur la réponse. La Figure IV-25 représente les principaux effets des facteurs étudiés ainsi que toutes les interactions à deux facteurs obtenus après analyse des données expérimentales.

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

Source	LogWorth	P-value
X1 *X3	2,668	0,00215
X1 *X5	2,471	0,00338
X1 *X2	2,471	0,00338
X1 *X4	2,275	0,00531
X3 *X4	2,081	0,00830
X2 *X5	2,081	0,00830
X3 (250,500)	1,253	0,05580
X1 (300,900)	0,495	0,32017
X5 (100,400)	0,495	0,32017
X4 *X5	0,432	0,36969
X4 (100,400)	0,373	0,42413
X2 *X4	0,211	0,61545
X2 *X3	0,118	0,76259
X3 *X5	0,118	0,76259
X2 (300,700)	0,000	1,00000

Figure IV-25 Résumé des effets. « Source » : Liste des effets du modèle, triés par valeurs p croissantes. « LogWorth » : défini comme $-\log_{10}(p\text{-value})$, cette transformation ajuste les valeurs p pour fournir une échelle appropriée pour le graphisme. « P-value » : représente la probabilité de faire une erreur de type 1, ou de rejeter l'hypothèse nulle si elle est vraie (Plus la valeur de p est petite, plus la probabilité de faire une erreur en rejetant l'hypothèse nulle est faible [118]).

Cette première exploitation des données permet de définir les facteurs significatifs qui influencent la réponse (le retrait du premier et du deuxième nanofil du silicium) lorsque leurs valeurs sont modifiées. Les facteurs dont la valeur de P-value est inférieure à 0.05 sont statistiquement significatifs. Les facteurs significatifs pour notre étude sont donc les suivants : la pression et son interaction avec le reste des paramètres de gravure, l'interaction de la variable débit de N₂ avec la variable d'O₂ et l'interaction de la variable puissance et débit de CF₄.

Un modèle de prédiction des moindres carrés standard a été ensuite utilisé. Ce modèle permet d'analyser tous les facteurs de manière interactive, d'identifier ceux qui ont une incidence sur les réponses et de trouver les paramètres optimaux pour une ou plusieurs réponses à l'aide des fonctions de désirabilité. Pour notre étude les réponses désirées sont d'avoir un retrait maximal au niveau du premier et du deuxième nanofil du Silicium. Sur la base du modèle choisi et du profileur JUMP de prévision, le point d'exploitation viable est alors identifié visuellement comme présenté sur la Figure IV-26.

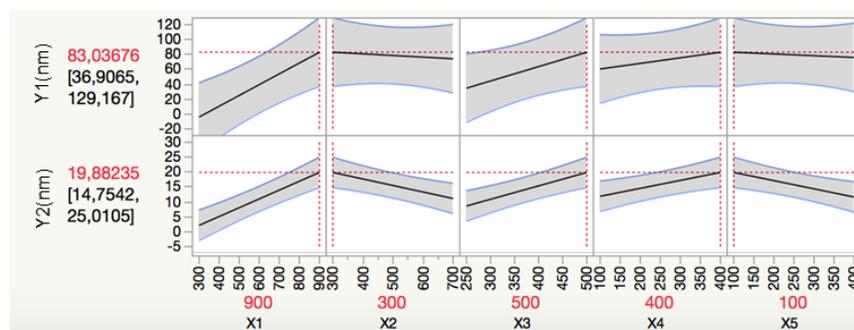


Figure IV-26 Profileur de prévision.

Les paramètres de gravure déterminés par le profileur de prévision sont les suivants : 900 mT – 300 W – 500 O₂ – 400 N₂ – 100 CF₄. Ce point de procédé permet d’avoir la plage de réponses souhaitées dont les valeurs sont déterminées par la position des poignées supérieure et inférieure. Nous avons alors testé expérimentalement le point de prévision sur l’empilement étudié. Le résultat obtenu est représentés sur la Figure IV-27.

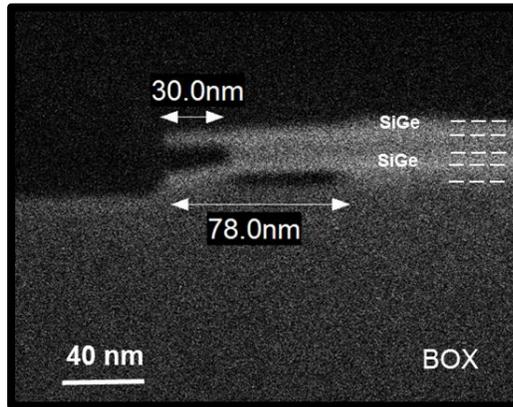


Figure IV-27 : Vérification du point de prévision : Image MEB d’un motif gravé à 50 secondes.

Cette image MEB montre une bonne correspondance du point de prévision avec les valeurs indiquées par le profileur de prévision. On obtient un retrait de 78 nm pour le premier nanofil de silicium et un retrait de 30 nm pour le deuxième nanofil de Si. Ces résultats montrent une consommation plus importante du premier nanofil de Si en comparaison avec le deuxième pour un même temps de gravure.

Ceci indique-t-il la présence du phénomène d’arrêt de gravure du Si enterré entre les deux couches de SiGe ?

Afin de répondre à cette question, nous avons appliqué le point de prévision à un temps de gravure plus faible que 50 secondes. La Figure IV-28 présente les images MEB obtenues après ces gravures.

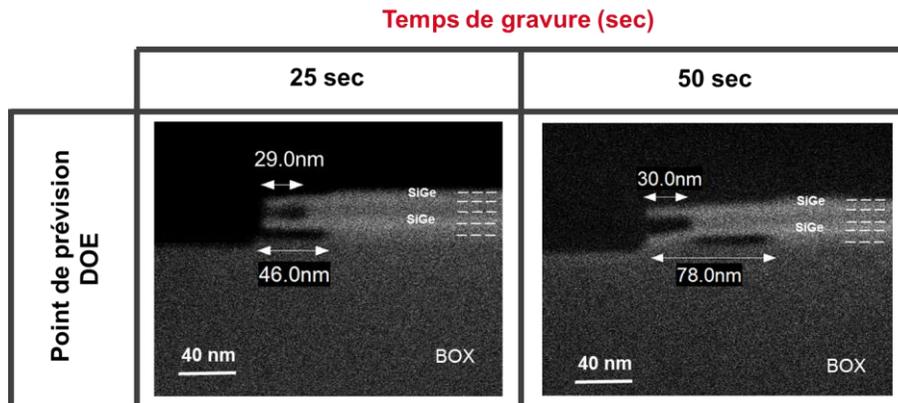


Figure IV-28 . Vérification du point de prévision DOE à différents temps de gravures.

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

Nous remarquons que le retrait du premier nanofil de silicium augmente avec le temps de gravure appliqué. Cependant, celui du deuxième nanofil de silicium est bloqué à 30 nm de Si consommé. Ces observations nous indiquent alors la présence d'un arrêt de gravure au niveau du deuxième nanofil de Si à partir de 30 nm de Si retiré.

Le plan d'expérience nous a donc permis de faire varier les paramètres de gravure de manière à graver plus en profondeur le deuxième nanofil de Si en comparaison avec le procédé de gravure de base. Pour tenter de comprendre ces variations, il est intéressant de comparer les paramètres de gravure du point de prévision avec ceux du procédé de base. Le Tableau IV-2 résume donc ces paramètres.

Tableau IV-2 : Récapitulatif des paramètres du procédé de gravure de base et celles du procédé de prévision.

	Débit CF ₄ (sccm)	Débit O ₂ (sccm)	Débit N ₂ (sccm)	Puissance (W)	Pression (mTorr)
Procédé de base	200	500	200	400	700
Point de prévision	100	500	400	300	900

La comparaison des deux procédés de gravure ci-dessus permet de constater que pour avoir un procédé présentant un maximum de Silicium retiré au niveau du deuxième nanofil de Si, il est nécessaire de travailler à des hautes pressions et à des valeurs de débit d'O₂ et N₂ injectés élevés. Intuitivement ces modifications de paramètres peuvent aboutir, en sus du temps de résidence, à une augmentation de concentration des espèces NO disponibles dans la chambre de gravure et au niveau des surfaces des matériaux à graver. Cette hypothèse n'est cependant pas démontrable faute de diagnostics plasma disponible pour ce travail de thèse.

En revanche, nous remarquons que le débit du fluor et la puissance du travail ont été diminués par rapport au procédé de base. Ce constat suggère que la gravure du deuxième nanofil de silicium n'est pas limitée au premier ordre par le flux de fluor en interaction avec les surfaces du tunnel. En effet, le point de prévision permet une gravure plus rapide du premier nanofil de Si et un retrait du deuxième nanofil de Si supérieurs à ce qui est obtenu à plus haute puissance de travail et à plus haut débit de CF₄ injecté dans le réacteur.

Tous ces faits conjugués, nous pensons donc que l'arrêt de gravure au niveau du deuxième nanofil de silicium semble être essentiellement corrélé au manque des radicaux NO* metastables au fond du tunnel. Ceux-ci seraient adsorbés et /ou consommés majoritairement par les deux surfaces réactives de SiGe constituant la surface intérieure du tunnel. En ce qui concerne la gravure du premier nanofil de silicium enterrée entre la couche de SiGe et le BOX (SiO₂), la concentration en NO au fond du

tunnel serait moins limitée par les réactions parallèles ayant lieu à la surface de la couche d SiGe (avec une énergie de liaison de Si–Ge de l'ordre de 3 eV) [115]. En effet, la couche d'interface BOX présente une surface stable et très peu réactive avec ces espèces gravantes. Les liaisons Si–O du BOX présentent en effet une énergie de liaison de l'ordre de 8 eV supérieure à celle des molécules de NO. Cette dernière est de l'ordre de 6 eV [108]. Ainsi, il en résulterait une concentration d'espèces NO plus importante et ainsi une gravure continue du premier nanofil de Si sans présence de phénomène d'arrêt de gravure.

Application du point de prévision à un motif de CD 60 nm

Au vue de ces résultats, le point procédé déterminé par le plan d'expérience doit nous permettre de libérer des nanofils de SiGe pour des motifs (Si 8 nm/ Si_{0.7}Ge_{0.3} 8nm) ×2 ayant des dimensions critiques allant jusqu'à 60 nm. La Figure IV-29 représente effectivement l'analyse TEM/EDX d'un motif de CD 60 nm caractérisé après gravure par le procédé du point de prévision. Pour cette analyse, l'encapsulation du motif lors de la préparation TEM a été réalisée par un dépôt d'oxyde de silicium.

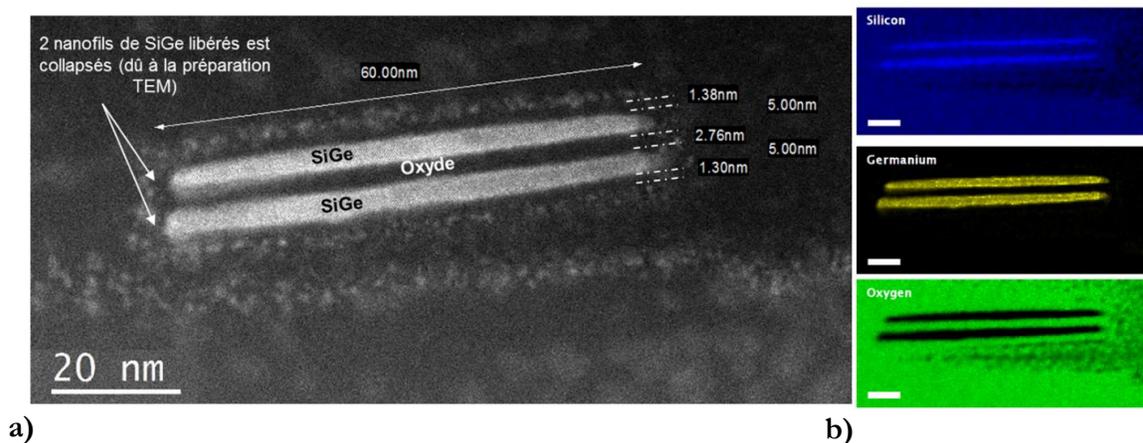


Figure IV-29. a) Image TEM et b) Image EDX d'un motif de CD 60 nm gravé avec le procédé de prévision à 25 secondes.

L'image TEM (Figure IV-29.a) montre que les deux nanofils de SiGe libérés ont collapsé lors de la coupe TEM. L'analyse EDX (Figure IV-29.b) associée à l'analyse TEM, révèle la présence d'une couche riche en oxyde et d'épaisseur d'environ ~1.3nm (d'une couleur légèrement plus prononcée que celle de l'oxyde d'encapsulation) à la surface des nanofils de SiGe libérés. Cette couche d'oxydation est à la fois associée au procédé de gravure et à la remise à l'air du motif pendant un temps supérieur à 15 jours.

IV.3 Conclusion du chapitre IV

Au cours de ce chapitre, nous avons d'abord mis en évidence que l'application du prétraitement oxydant, défini dans le chapitre précédant, avant la gravure est nécessaire pour la libération des nanofils de SiGe dans le motif de base (Si 8 nm/ Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm) ×2 avec un CD 20 nm. Nous avons pu vérifier la sélectivité du procédé de gravure de Si par rapport au SiGe en termes de CD et d'épaisseur des nanofils de SiGe à l'aide de différentes techniques de caractérisation : TEM, EDX et CD-SEM.

Etude du procédé de gravure plasma sélectif de Si versus Si_{0.7}Ge_{0.3} sur plaques patternées

L'intégration du prétraitement oxydant dans le procédé de gravure permet d'obtenir une sélectivité supérieure à 20.

Par la suite, nous avons également étudié l'application de ce procédé de gravure à des motifs de CD supérieur à 20 nm. Nous avons mis en évidence la présence du phénomène d'arrêt de gravure au niveau du Si entouré par les deux couches de SiGe à libérer. La gravure de ce nanofil est arrêtée après un retrait de 10 nm quel que soit le temps de gravure appliqué. En revanche, le nanofil du silicium situé entre la couche de SiGe et le BOX se grave sans arrêt de gravure.

L'étude de la compréhension du phénomène d'arrêt de gravure a ensuite été menée. Nous avons d'abord montré que ce comportement est lié à la présence des deux interfaces SiGe au voisinage du silicium. L'impact de ces deux interfaces s'accroît avec l'augmentation du taux de germanium dans l'alliage SiGe. Cet effet d'interface impliquant un phénomène d'arrêt de gravure n'a plus d'impact pour des épaisseurs de silicium à retirer supérieures à 16 nm.

A l'aide des analyses TOF-SIMS nous avons pu établir que ces tendances ne sont pas associées à une migration du Ge dans les nanofils de Si mais pourraient être associées à l'interface Si/SiGe (qui présente un gradient en germanium) qui réduit donc l'épaisseur nette du silicium à graver. En parallèle, les simulations des contraintes au niveau des couches à graver ont montré que le phénomène d'arrêt de gravure ne semble pas être attribué à la contrainte en tension appliquée sur le Si enterré entre les deux couches de SiGe. En effet la profondeur du silicium retirée avant l'arrêt de gravure n'évolue pas lorsque cette contrainte varie.

La discussion de ces résultats nous a amené à l'étude de l'influence de la variation des paramètres de gravure sur les vitesses de gravure du premier nanofil de Si et l'évolution du retrait du deuxième nanofil de Si avant son arrêt de gravure. Cette étude a été basée sur la vérification de l'hypothèse qui associe le phénomène d'arrêt de gravure à l'effet des interfaces de SiGe sur l'arrivée des espèces gravantes au fond du tunnel du Si.

La variation indépendante des paramètres de gravure a d'abord montré que le retrait de 10 nm du deuxième nanofil de Si est impacté par la variation de la température de la plaque. A basse température, l'arrêt de gravure apparaît après 15 nm de silicium consommé. En effet, en diminuant la température, la réactivité des interfaces SiGe décroît, diminuant ainsi la consommation des espèces gravantes dans le tunnel.

Par ailleurs, le phénomène d'arrêt de gravure du deuxième nanofil de Si ne semble pas évoluer avec la variation du débit de CF₄ injecté dans le réacteur. Ceci suggère que cet arrêt de gravure ne peut pas être corrélé à un manque d'espèces fluorées gravantes au fond du tunnel, dû à leur consommation au niveau des interfaces SiGe.

L'étude de la variation dépendante des paramètres de gravure sur le retrait des nanofils a ensuite révélé un maximum de 30 nm consommés du deuxième nanofil de Si à plus haute pression 900 mTorr et à plus hauts débits d'O₂ et de N₂ injectés. A l'inverse la puissance source et le débit de CF₄ ont été diminués pour ce point de retrait optimum par rapport à ceux du procédé de base. Cette tendance laisse suggérer que l'arrêt de gravure serait essentiellement attribué à un appauvrissement des espèces NO au fond du tunnel, qui serait lié à leurs consommations par les interfaces de SiGe en présence dans le tunnel.

Pour conclure ce chapitre, il faut noter que faute de caractérisation de la phase gazeuse en interaction avec la surface de nos dispositifs à libérer, il est difficile de confirmer cette conclusion. En effet une modification des paramètres et de l'environnement de gravure entraîne de nombreuses modifications sur les flux de radicaux qui ne sont pas forcément intuitifs.

Chapitre V- Gravure humide alcaline du Si sélectivement au Si_{0.7}Ge_{0.3}

Une autre voie pour réaliser la gravure isotrope de Si sélectivement au SiGe consiste à utiliser la gravure humide. Nous allons donc nous intéresser dans ce chapitre à l'étude de la gravure humide par chimie alcaline du Si (cf. Chapitre I). Pour notre application, une sélectivité de gravure élevée de Si par rapport au SiGe est nécessaire. Les chimies alcalines, dédiées à la gravure du silicium et disponibles au CEA LETI, que nous allons investiguer sont les suivantes : TMAH, NH₄OH et TEAH.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'analyse et la caractérisation de surface des substrats pleines plaques en Si et en SiGe après chaque gravure. Le mécanisme impliqué dans ces gravures sera ensuite établi. La chimie alcaline qui présentera la meilleure sélectivité sera par la suite appliquée aux multicouches (Si 8 nm /Si_{0.7}Ge_{0.3} 8nm) ×2 dans le but de réaliser des nanofils de SiGe suspendus avec un CD de 20 nm. Ce chapitre se terminera par une étude dont l'objectif est d'optimiser la sélectivité et l'isotropie de cette chimie alcaline.

V.1 Conditions expérimentales

Substrats

Pour la gravure du silicium pleine plaque, nous disposons de substrats monocristallins Si <100> de 300 nm de diamètre. Pour le Si_{0.7}Ge_{0.3}, nous avons des substrats SOI monocristallins <100> et de diamètre 300 mm avec en surface une couche épitaxiée de 30 nm de Si_{0.7}Ge_{0.3}

Chimies et conditions de gravure

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, ce travail consiste à étudier les chimies alcalines communément utilisées pour la gravure de Si : TMAH 25% et NH₄OH 4%. Les concentrations et les conditions étudiées (voir Tableau V-1) correspondent aux concentrations utilisées au CEA LETI qui permettent d'avoir des surfaces gravées non texturées. En effet dans certaines conditions des petites pyramides sont formées à la surface du silicium: par exemple le TMAH dilué présente des surfaces gravées de silicium recouvertes de pyramides [116].

Ces chimies alcalines présentent l'avantage d'être très sélectives par rapport à l'oxyde du substrat SOI (une sélectivité > 1000) [117]. Il est donc nécessaire de désoxyder les plaques Si et SiGe (dans une solution HF 1% pendant 30 secondes) avant chaque procédé de gravure.

Tableau V-1 Les chimies et les conditions de gravure humide.

Chimies et Conditions de gravure
TMAH 25% (dilué dans H ₂ O) - 50°C
TEAH 35% (dilué dans H ₂ O) - 50°C

TEAH 20% (dilué dans H ₂ O) - 50°C
NH ₄ OH 4% (dilué dans H ₂ O) - 70°C

A titre d'information, le Tableau V-2 présente une vue de l'ensemble des avantages et des inconvénients des chimies TMAH et NH₄OH étudiées :

Tableau V-2 Récapitulatif des avantages et des inconvénients des chimies TMAH et NH₄OH dans la microélectronique.

	TMAH	NH ₄ OH
Toxicité	Très toxique [118]–[121]	
Coût	20 Euro/L	2 Euro/L
Industrialisation en microélectronique	Interdite dans les machines industrielles (toxicité)	Disponible dans les machines industrielles pour les traitements humides
reproductibilité	++	+

La gravure à base de NH₄OH est peu toxique, économique et simple à réaliser mais présente comme principal inconvénient d'être moins reproductible que le reste des chimies alcalines comme il est difficile de contrôler sa réaction très rapide avec le silicium.

On note également qu'en microélectronique la chimie TMAH présente comme principal inconvénient d'être très toxique [118]–[121]. Parmi les solutions alternatives, le Tétréthyl Ammonium Hydroxide (TEAH) peut présenter de nombreux avantages. Cette chimie serait plus compatible avec le travail en salle blanche, peu toxique, facile à utiliser et permettrait de graver le silicium à une vitesse élevée. Cependant, la chimie TEAH coûte beaucoup plus cher que les chimies standard TMAH et NH₄OH (>> 20 Euro/L).

Ainsi, dans ce chapitre nous avons également investigué la chimie TEAH pour la gravure de Si sélectivement au SiGe. Deux concentrations ont été étudiées : TEAH 35 % (concentration commerciale) et TEAH 20 % (pour des raisons économiques et aussi à titre de comparaison avec la chimie TMAH 25%).

Vitesses de gravure

Les vitesses de gravure de chaque matériau sont déterminées par : pesée de plaque dans le cas du silicium et par mesure ellipsométrique dans le cas des couches de SiGe (cf. Chapitre II).

La mesure par pesée est basée sur la différence de masse de la plaque, avec une précision de $5 \cdot 10^{-4}$ g, avant et après gravure. Pour cela, nous utilisons la masse volumique du matériau massif

($\rho(\text{Si}) = 2.33 \text{ g.cm}^{-3}$) qui permet de déduire l'épaisseur du silicium consommée en un temps donné.

Nous avons utilisé pour les différentes analyses de surfaces, des échantillons de Si et de SiGe de tailles carrées de 3 cm de côté obtenus par clivage des plaques 300 mm de Si et de SiGe.

V.2 Investigation de plusieurs chimies de gravure alcalines

Le choix d'une chimie de gravure pour notre application est basé sur les différents critères de performance : sélectivité, rugosité et isotropie. Ces caractéristiques sont présentées en détail dans le chapitre I partie 4. Ainsi, une étude comparative des trois chimies de gravure alcalines, notées plus haut (TMAH, NH₄OH et TEAH), sera présentée dans cette partie.

V2.1 Cinétique et sélectivité de gravure

La Figure V-1 montre l'évolution de la consommation des matériaux étudiés en fonction du temps de gravure pour chacune des chimies de gravure.

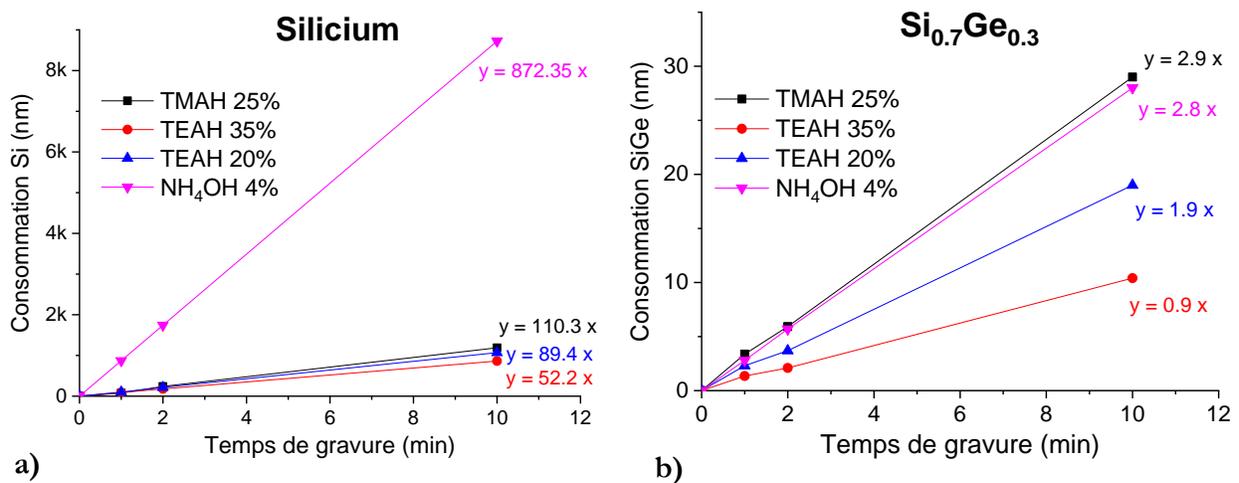


Figure V-1 : Evolution de la vitesse de gravure de a) Si b) SiGe gravés dans les différentes chimies de gravure en fonction du temps de gravure.

La Figure V-1.a montre la consommation de silicium pour les quatre chimies de gravure présentées dans le tableau 1. Celle-ci présente une évolution linéaire avec le temps de gravure pour toutes les chimies étudiées. Nous voyons aussi sur ce tracé que la chimie NH₄OH 4% présente une vitesse de gravure du silicium de l'ordre de 830 nm.min⁻¹, soit 8 à 9 fois environ supérieure à celles obtenues avec les autres chimies de gravure. Ceci peut être corrélé à la température élevée de la solution NH₄OH qui favorise la réactivité de la surface de silicium avec la chimie gravante et augmente ainsi la cinétique de gravure [122].

La consommation du SiGe présente la même évolution linéaire avec le temps de gravure que celle observée pour le substrat Si (Figure V-1.b). Les chimies de gravure TMAH 25%, NH₄OH 4%, TEAH 20% et TEAH 35% présentent des vitesses de gravure de l'ordre de 2.9 nm.min⁻¹, 2.8 nm.min⁻¹, 1.9 nm.min⁻¹ et 0.9 nm.min⁻¹ respectivement. Ces vitesses de gravure sont très faibles en comparaison avec celles obtenues pour le Si.

Concernant l'évolution des vitesses de gravure de Si et de SiGe avec la concentration de la chimie TEAH, nous constatons que celles-ci augmentent avec la diminution de cette concentration. Ce constat est cohérent avec les tendances observées pour la chimie TMAH dans le travail de Thong et al [123], [124]. En effet la vitesse de gravure du silicium augmente avec la diminution de la concentration de la chimie TMAH. Ceci peut être attribué au recouvrement important, à concentration élevée de la chimie TMAH, de la surface par les réactifs qui empêche donc la désorption des produits de gravure et ainsi réduit la vitesse de gravure du silicium.

Les sélectivités de Si par rapport au SiGe en fonction des chimies de gravure ont été calculées à partir des vitesses de gravure présentées précédemment. Ces sélectivités sont récapitulées dans le Tableau V-3. Nous constatons que le meilleur résultat en vue de la mise au point d'un procédé de gravure sélective Si/ SiGe est obtenu en chimie NH₄OH avec une sélectivité de 300.

Tableau V-3 : La sélectivité des chimies de gravure.

Chimie de gravure	Sélectivité
TMAH 25% - 50 °C	37
TEAH 35% - 50 °C	58
TEAH 20% - 50 °C	46
NH ₄ OH 4% - 70 °C	300

L'ensemble de ces résultats indique que le SiGe présente un comportement différent de celui du silicium lors de la gravure par les quatre chimies étudiées. Afin de mieux comprendre ces tendances, nous avons donc étudié l'impact de ces chimies de gravure (avec un temps de gravure équivalent à 20 nm consommé de silicium) sur l'état de surface des deux substrats Si et SiGe par spectroscopie à photoélectron X ex-situ. Il faut noter que le temps de remise à l'air entre la gravure et l'analyse XPS était de l'ordre de 15 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie qui suit.

V2.2 Analyses des surfaces après gravure

Le détail des liaisons des éléments de surfaces de Si et de SiGe détectés par l'analyse XPS après gravure (quelle que soit la chimie de gravure utilisée) est visible dans le Tableau V-4 et le Tableau V-5 respectivement.

Gravure humide alcaline du Si sélectivement au Si_{0.7}Ge_{0.3}

Tableau V-4 : Attribution des contributions aux distributions Si 2p, O 1s et C 1s détectées sur les substrats gravés Si par l'analyse XPS identique pour toute les chimies de gravure.

	Distribution	Energie de liaison (eV)	liaisons	Espèces
Silicium	Si 2p	99.5	Si-Si	Silicium
		102	Si (O _x -Si)	SiO _x
		103	Si ^{IV} (O ₂ -Si)	SiO ₂
	O 1s	534	O-Si	SiO _x
	C 1s	286	C-O-C	CO
	288.5	O-C=O		

Tableau V-5 : Attribution des contributions aux distributions Si 2p, Ge 3d, O 1s et C 1s détectées sur les substrats gravés SiGe par l'analyse XPS.

	Distribution	Energie de liaison (eV)	liaisons	Espèces
Si _{0.7} Ge _{0.3}	Si 2p	99.5	Si-Si	Silicium
		102	Si (O _x -Si)	SiO _x
		103	Si ^{IV} (O ₂ -Si)	Si ^{IV} (O ₂ -Si)
	Ge 3d	29.9	Ge-Ge	Germanium
		33.3	Ge ^{IV} (O _x -Ge)	GeO _x
	O 1s	533	O-Si	SiO _x
			O-Ge	GeO _x
	C 1s	286	C-O-C	CO
		288.5	O-C=O	

La décomposition des spectres Si 2p des substrats Si et SiGe gravés présente deux composantes principales. La première est caractéristique des liaisons Si-Si localisées à 99.5 eV. La deuxième composante est attribuée à l'oxyde du SiO₂ situé à 103 eV. Des composantes intermédiaires, présentes à des énergies de liaisons de l'ordre de 102 eV, correspondent à des sous-oxydes de type SiO_x [82].

Concernant la décomposition de la distribution Ge 3d, elle fait apparaître différentes contributions. La composante localisée à 29.9 eV est caractéristique de la liaison métallique Ge-Ge. Une autre

composante à 31.5 eV est attribuée aux sous-oxydes de type GeO_x . Le pic centré à 33 eV correspond à l'oxyde GeO_2 [82].

Ces oxydes détectés en surface des substrats Si et SiGe sont également identifiés sur le niveau O 1s dont le spectre est centré respectivement à 534 eV et 533 eV [82].

La composition chimique, en % atomique des composantes indiquées dans les tableaux ci-dessus, des surfaces de silicium et de SiGe exposées aux différentes chimies de gravure ainsi que celle des références avant gravure et désoxydées est présentée sur la Figure V-2.

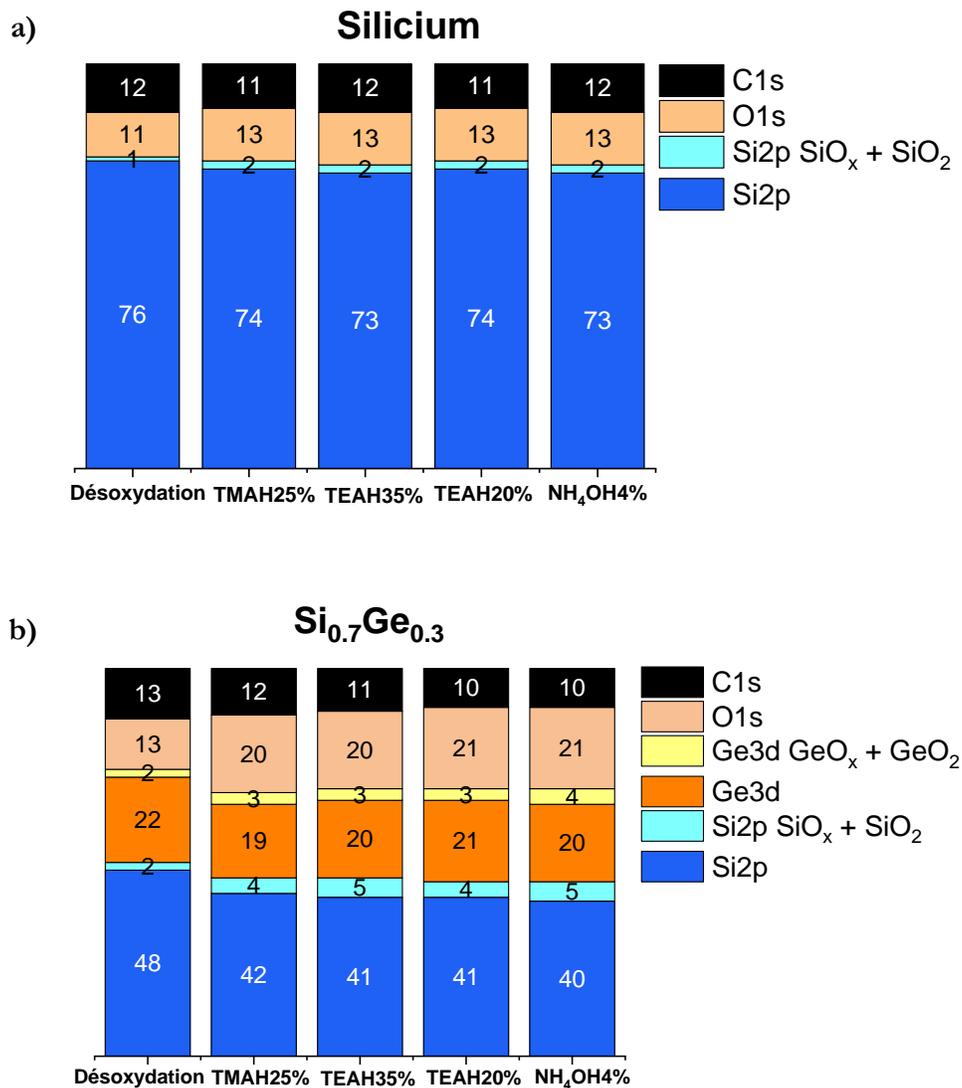


Figure V-2 : Composition chimique par XPS (angle 61°) des surfaces de a) Si et de b) SiGe après gravure par les différentes chimies de gravure.

Le carbone détecté sur les surfaces de Si et de SiGe est ici associé au carbone de contamination après remise à l'air.

La Figure V-2 montre la présence d'une fine couche d'oxyde formée sur les substrats de Si avant et après gravure. Cette couche ne varie que très peu entre l'état gravé et l'état non gravé des substrats. On suppose donc que cet oxygène provient principalement de la durée de remise à l'air obligatoire entre la gravure chimique et la mise sous vide dans la chambre d'analyse XPS.

Concernant le SiGe, quelle que soit la chimie de gravure utilisée, des quantités non négligeables d'oxygène sont détectées sur les surfaces de SiGe gravées. Contrairement au silicium, cette quantité d'oxygène augmente nettement (de 13 % à 20 %) entre les états désoxydé et gravé. Les temps d'exposition à l'air étant identiques dans les manipulations sur échantillons Si et SiGe, l'oxygène détecté sur les substrats SiGe post exposition aux chimies de gravure s'explique par une plus grande sensibilité des surfaces SiGe à la réoxydation durant à la fois les étapes de gravure, de rinçage et de remise à l'air. Il en résulte la formation d'une couche d'oxyde surfacique (avec 7 % d'oxygène détecté par XPS) composée d'un mélange des deux sous-oxydes SiO_x + GeO_x.

Afin de comprendre ces tendances et ces différences de comportement entre les matériaux Si et SiGe, il est important de présenter en détail le mécanisme de gravure de chaque matériau dans ces chimies alcalines.

V2.3 Mécanismes de la gravure alcaline

En se référant à la littérature, la gravure de Si et de SiGe dans les chimies étudiées est attribuée à la présence des molécules H₂O et des ions OH⁻ (issus de la dissociation $NH_4OH \rightarrow NH_4^+ + OH^-$) qui sont les espèces actives dans le procédé de dissolution des matériaux à graver [40].

Un modèle de gravure du silicium est présenté dans la Figure V-3 :

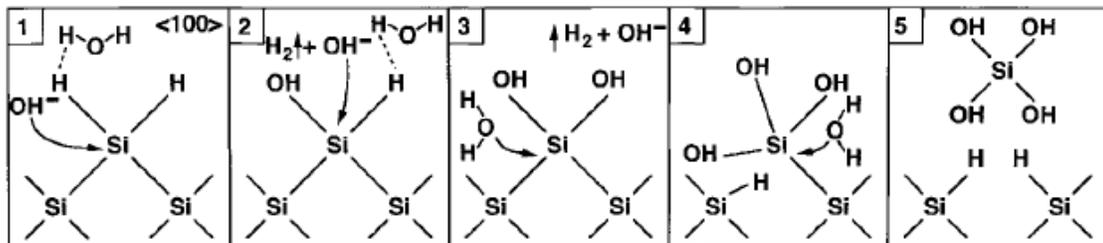


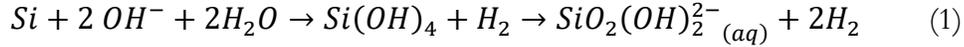
Figure V-3 : Schéma de réactions proposées pour la dissolution chimique de Si (100) dans les solutions alcalines [40].

La surface du silicium <100> désoxydée possède des terminaisons hydrogène. La dissolution du silicium dans la solution de gravure est initiée par l'attaque nucléophile de OH⁻ comme le montre l'étape 1 de la Figure V-3. Une liaison Si-OH est donc établie via la formation de H₂. Dans l'étape 2, la deuxième liaison Si-H de l'atome de surface Si est à son tour remplacée par une liaison Si-OH via la formation d'un autre H₂.

L'attraction des électrons par les ligands (liaisons avec OH) formés affaiblit les autres liaisons Si-Si («back-bonds») qui sont rompues par les molécules d'eau comme le montrent les étapes 3 et 4 de

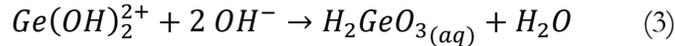
Figure V-3. Il en résulte la formation de la molécule $Si(OH)_4$ qui peut quitter la surface du solide sous la forme de $SiO_2(OH)_2^{2-}$ (le produit final de la gravure) et grâce à la formation d'hydrogène moléculaire volatil H_2 [125].

La réaction globale se déroulant lors de la gravure du Si est résumée par l'équation suivante :



Selon ce modèle de gravure, la surface du Silicium après gravure reste couverte de liaisons Si-H (étape 4). L'oxygène détecté par les analyses XPS peut être essentiellement attribué à la remise à l'air des plaques gravées (d'environ 30 min).

Concernant le substrat SiGe, sa gravure est attribuée à la dissolution simultanée du silicium et du germanium. Le mécanisme de gravure du Si dans l'alliage suit le même modèle que celui présenté pour le substrat Si <100>. Le Germanium, quant à lui, se dissout dans les chimies de gravure selon le cheminement réactionnel suivant [126]:



Chaque atome de surface de germanium nécessite deux ions OH^- pour former le complexe $Ge(OH)_2^{2+}$. La dissociation du germanium nécessite ensuite deux autres ions OH^- supplémentaires pour former le produit de réaction final $H_2GeO_{3(aq)}$ soluble dans le H_2O . Ceci met en évidence la forte dépendance du mécanisme de dissolution de Ge à la quantité des ions OH^- dans les solutions aqueuses de gravure.

En se basant uniquement sur ces mécanismes réactionnels, il est toutefois difficile d'expliquer les différences d'état d'oxydation et les différentes cinétiques de gravure entre le Si et le SiGe observées dans les paragraphes précédents. Nous avons en effet, montré que le Si se grave plus rapidement que le SiGe dans les chimies de gravures étudiées, permettant d'atteindre de très grands facteurs de sélectivité (jusqu'à 300). Ce même constat a été évoqué dans le travail de Yi Shi et al (1997) [127]. Une explication de ces résultats réside plus probablement dans la présence simultanée du Ge et du Si dans une même matrice (SiGe 30%). En effet, le germanium agit comme un agent catalytique qui favorise la formation des oxydes SiO_x et GeO_x lors de la gravure alcaline. On notera par ailleurs que cette oxydation ($SiO_x + GeO_x$) est visible sur les analyses XPS (cf. Figure V-2.b) des substrats SiGe après gravure. La formation de ces oxydes réduit donc la concentration des ions OH^- à la surface du SiGe. Il est ainsi possible que la déplétion des ions OH^- impacte considérablement le taux de gravure du SiGe qui dépend fortement de ces derniers (cf. réactions 2 et 3).

V2.4 Rugosité de surface après gravure

Dans la section précédente, les analyses XPS nous ont permis d'étudier l'impact des chimies de gravure sur la composition chimique des surfaces de Si et de SiGe en fonction des chimies de gravure étudiées (avec un temps de gravure équivalent à 20 nm de Si gravé). Afin de compléter cette étude de

Gravure humide alcaline du Si sélectivement au Si_{0.7}Ge_{0.3}

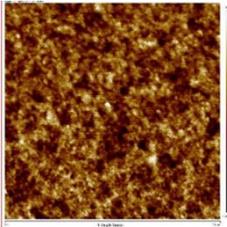
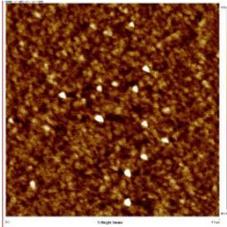
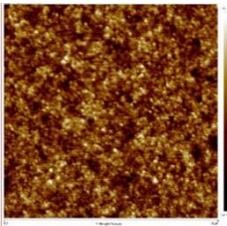
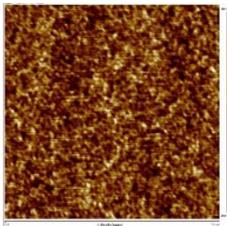
surface, nous allons maintenant présenter l'impact de ces procédés de gravure sur l'état de rugosité des substrats de Si et de SiGe.

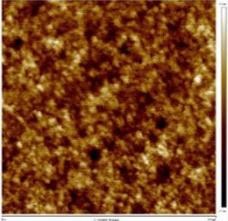
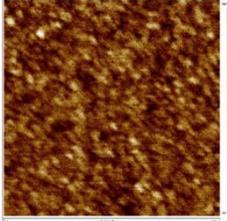
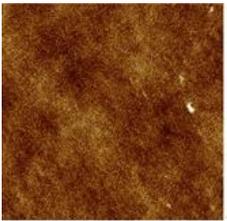
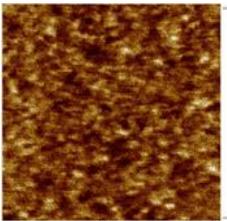
Les images AFM (1×1 μm) des surfaces de silicium et de SiGe exposées aux différentes chimies de gravure et les valeurs de rugosité sont rassemblées dans le Tableau V-6. Avant de commenter ces résultats, il faut noter que les substrats Si et SiGe désoxydés présentent des rugosités de l'ordre de 0.14 nm et de 0.15 nm respectivement.

Lorsque le silicium est gravé par les différentes chimies alcalines étudiées, la rugosité de la surface est légèrement augmentée ($\Delta R_q = 3 \text{ \AA}$) par rapport au Silicium désoxydé de référence mais reste inférieure à 1 nm. Concernant les substrats de SiGe gravés, la rugosité de surface mesurée après les gravures étudiées ne paraît pas varier par rapport à celle obtenue sur les substrats SiGe désoxydés de référence.

Nous concluons de ces analyses de rugosité de surface que les procédés de gravure alcalins (pour un temps d'exposition aux chimies de gravure équivalent à un retrait de 20 nm de Si) impactent très légèrement la rugosité de surface des substrats de Si <100> et de SiGe <100> et présentent des surfaces avec une rugosité < 0.4 nm après gravure.

Tableau V-6 : Images AFM 1×1 μm des surfaces de Si et de SiGe après gravure par les différentes chimies alcalines étudiées.

	Si	SiGe
TMAH 25%	 RMS = 0,38 nm	 RMS = 0,16 nm
TEAH 35%	 RMS = 0,31 nm	 RMS = 0,15 nm

TEAH 20%	 RMS = 0,32 nm	 RMS = 0,15 nm
NH₄OH 4%	 RMS = 0,39 nm	 RMS = 0,16 nm

V2.5 Anisotropie des chimies étudiées : caractérisation MEB des motifs

Cette partie est consacrée à l'étude de la gravure des motifs composés de l'empilement [Si 8 nm / Si_{0,7}Ge_{0,3} 8 nm] × 2. Pour atteindre les objectifs fixés en termes de retrait sélectif de Si par rapport au SiGe et d'état de surface de SiGe après gravure, nous avons sélectionné la chimie NH₄OH. En effet, cette dernière présente à la fois une surface lisse de SiGe après gravure et une meilleure sélectivité (de 300) en comparaison avec le reste des chimies de gravure étudiées.

La Figure V-4 présente les images MEB obtenues des motifs Si/SiGe après application du procédé de gravure à base de NH₄OH à différents temps de gravure.

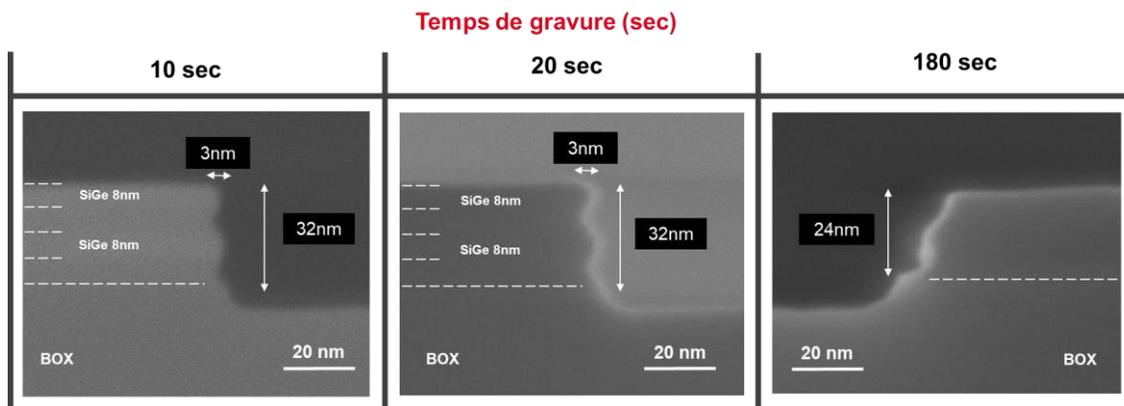


Figure V-4 : Images MEB de l'empilement Si/SiGe après gravure par la chimie NH₄OH 4% à différents temps de gravure.

Si après 10 secondes d'immersion de l'échantillon dans la chimie, un retrait de 3 nm est mesuré, les images MEB révèlent qu'une augmentation du temps de gravure n'induit aucun « recul »

Gravure humide alcaline du Si sélectivement au Si_{0.7}Ge_{0.3}

supplémentaire du fil de Si. Sur l'échantillon ayant subi 3 minutes d'immersion, la dégradation de la pente du motif révèle la gravure simultanée des deux matériaux.

Ces images MEB mettent clairement en évidence l'anisotropie de la gravure du silicium dans la chimie NH₄OH. Après le retrait d de 3 nm selon la direction cristalline <110> de Si, la gravure du silicium est fortement ralentie au niveau des plans cristallins <111> du Si qui sont visibles à l'angle de 54.7° par rapport au plan <110> de Si. La Figure V-5 présente le schéma représentatif des plans cristallins de Si et de l'angle d'anisotropie :

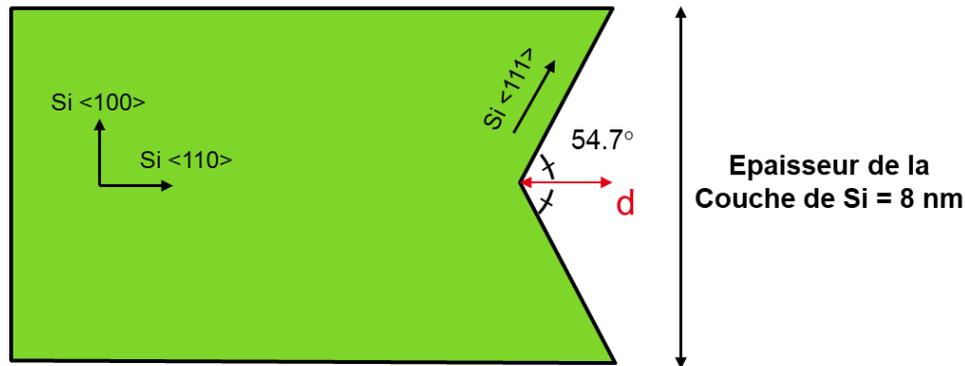


Figure V-5 : Représentation des plans cristallins dans la couche de Si et de l'angle d'anisotropie.

En augmentant le temps de gravure, les nanofils de SiGe apparaissent attaqués tandis que les couches de Si semblent gravées latéralement selon le plan cristallin <110> et <100> et ensuite limitées par la vitesse de gravure des plans <111>. Ceci corrobore les données de la littérature [40] selon lesquelles les plans <100> et <110> du silicium sont gravés beaucoup plus rapidement que les plans <111> : ceux-ci agissent donc comme un arrêt de gravure dans une structure de type « nanofils ». Les cinétiques d'attaque des plans <111> et celles des films de SiGe sont alors du même ordre de grandeur ce qui conduit donc à une chute de sélectivité.

Avant d'expliquer le mécanisme d'anisotropie du procédé de gravure alcalin, nous avons, à titre de comparaison, appliqué la chimie de gravure NH₄OH 4% sur des empilements avec différentes épaisseurs de couche sacrificielles de Si : [Si 16 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm] × 2 et [Si 24 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm] × 2. Les images MEB obtenues après la gravure de ces motifs sont présentées sur la figure suivante :

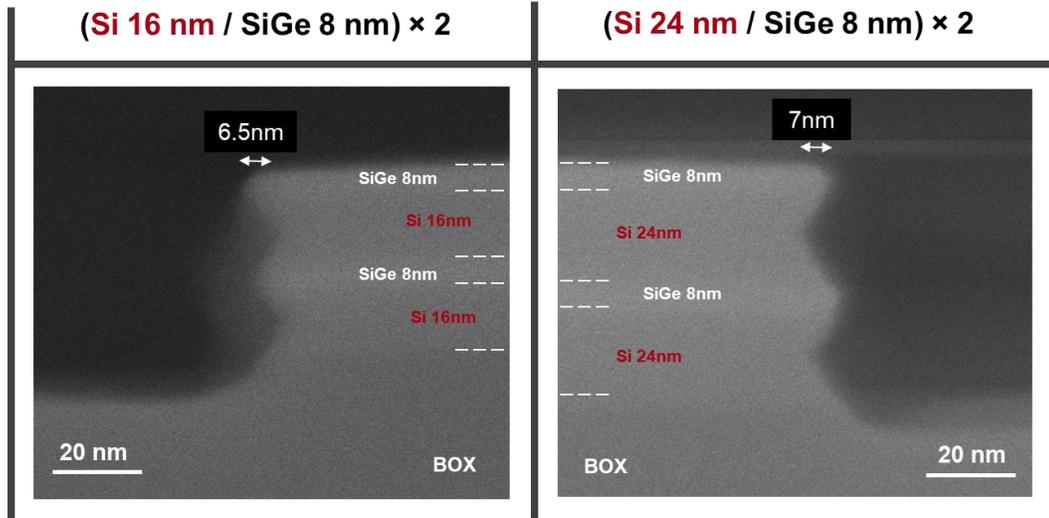


Figure V-6 : Images MEB des empilements a) Si 16 nm / SiGe 8 nm et b) Si 24 nm / SiGe 8 nm après gravure par la chimie NH₄OH à un temps de gravure équivalent 20 nm de gravé.

L'anisotropie de la chimie NH₄OH est également observée quelles que soient les épaisseurs des couches de silicium dans les empilements. En revanche nous constatons que le « recul » mesuré dans la couche de silicium augmente avec l'épaisseur des nanofils de Si. En effet l'évolution de ce retrait suit la loi trigonométrique suivante :

$$d = \frac{(\text{Épaisseur de la couche Si})/2}{\tan 54.7^\circ}$$

En se basant sur ces résultats et les travaux de K.Wostyn et al (2015), la gravure du silicium sélectivement au SiGe dans les motifs est corrélée au rapport $CD/\text{épaisseur}$ du nanofils de silicium [128]. En effet, suivant ce rapport on distingue deux cas de retrait sélectif des nanofils de Si (comme schématisé dans Figure V-7) :

- Dans le cas où $\text{Épaisseur Si} < \tan 54.7^\circ \times CD$: des pyramides inversées sont initialement formées à une vitesse définie par la vitesse de gravure des plans Si <110>. Une fois que ces pyramides sont complètement formées, la gravure latérale du nano-fils de Si s'effectue à la vitesse de gravure très lente (<< à la vitesse de gravure de SiGe 0.9 nm.min⁻¹) des plans Si <111> (voir Figure V-7.a). Des pyramides inversées sont formées des deux côtés du nanofil de Si. Une fois que ces pyramides se rencontrent au centre de la structure, ils se gravent rapidement avec une vitesse de gravure déterminée par les plans Si <100> de gravure rapide. La sélectivité de Si par rapport au SiGe est dans ce cas très médiocre. En effet, elle est évaluée en comparant la vitesse de gravure de SiGe à celle du plan Si <111> qui est très négligeable.
- Dans le cas où $\text{Épaisseur Si} > \tan 54.7^\circ \times CD$: les pyramides inversées se rencontrent avant d'être complètement formées. La gravure du nano-fils de Si se poursuit donc avec une vitesse de gravure très élevée définis par les plans Si <100> (voir Figure V-7.b). La sélectivité du procédé de gravure est alors évaluée en comparant la vitesse de gravure de SiGe avec celle du

plan Si <001> qui est très rapide (comme montré dans la partie 2.1). Ceci permet donc d'avoir une gravure totale et sélective de Si par rapport au SiGe.

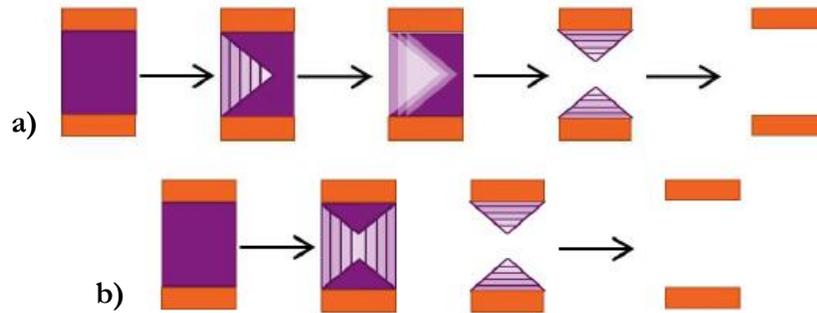


Figure V-7 : Description schématique illustrant l'évolution des nanofils de Si au cours de sa gravure sélective par rapport au SiGe suivant deux cas : a) Epaisseur Si < $\tan 54.7^\circ \times CD$ et b) Epaisseur Si > $\tan 54.7^\circ \times CD$.

Ainsi, dans le cadre de notre étude, afin de libérer des nanofils de Si_{0.7}Ge_{0.3} avec une épaisseur de 8 nm et un CD de 20 nm par la chimie alcaline, il est nécessaire d'avoir des couches sacrificielles de silicium ayant des épaisseurs supérieures à $\sqrt{2} \times CD = 28 \text{ nm}$.

Mécanisme d'anisotropie de la gravure alcaline

L'anisotropie des chimies de gravure alcaline selon les plans cristallins <111> du Silicium est expliquée par le modèle suivant (Figure V-8) [129]:

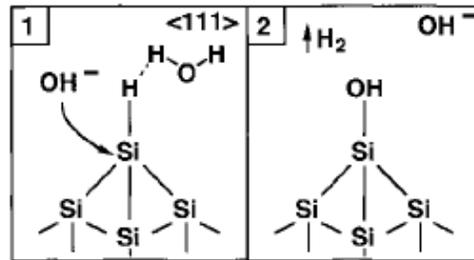


Figure V-8 : Schéma du modèle d'anisotropie des chimies alcalines : la vitesse de dissolution chimique des surfaces de silicium orientées <111> est négligeable en raison d'une polarisation insuffisante des liaisons arrière Si-Si (« backbonds ») par un seul groupement OH (Si-OH).

Ce modèle de gravure montre que la faible vitesse de gravure des plans <111> du silicium peut être corrélée à une polarisation (c'est-à-dire, quand les charges sont réparties de façon asymétrique) insuffisante des trois backbonds Si-Si du silicium. En effet, comme représenté dans la Figure V-8, ces derniers n'ont qu'une seule liaison de surface Si-OH établie sur la surface mono-hydrure de silicium (une seule liaison Si-H). Cette faible polarisation des liaisons Si-Si, induite par un seul groupement Si-OH, la rend peu réactive et réduit donc fortement l'attaque nucléophile de ces backbonds Si-Si [129].

Afin d'initier la réaction de gravure des backbonds Si-Si, il serait nécessaire d'activer d'avantage la polarisation de ces liaisons. Cette activation peut se faire par l'addition d'un agent oxydant dans la chimie de gravure alcaline [40][130].

La suite de ce chapitre sera donc dédiée à l'étude de l'impact de l'addition de l'agent oxydant H_2O_2 (peroxyde) dans la chimie NH_4OH 4 % sur la sélectivité du procédé de gravure et sur l'anisotropie de la chimie alcaline.

V.3 Impact de l'addition d'un agent oxydant sur l'isotropie de la chimie NH_4OH

Pour cette étude, l'impact de l'ajout du peroxyde H_2O_2 30 % à la chimie NH_4OH 4% (préalablement préparée et chauffée à 70 °C) sera dans un premier temps évalué, en termes de vitesses de gravure, de compositions chimiques et de rugosité de surfaces sur des couches de Si et de SiGe épitaxié. Le mélange $H_2O_2+NH_4OH$ sera ensuite testé sur des plaques « patternées » afin d'évaluer l'impact sur l'anisotropie de cette solution de gravure.

V3.1 Cinétique et sélectivité de gravure

La Figure V-9 présente l'évolution des vitesses de gravure de silicium et de SiGe en fonction de la quantité ajoutée du H_2O_2 dans la chimie NH_4OH .

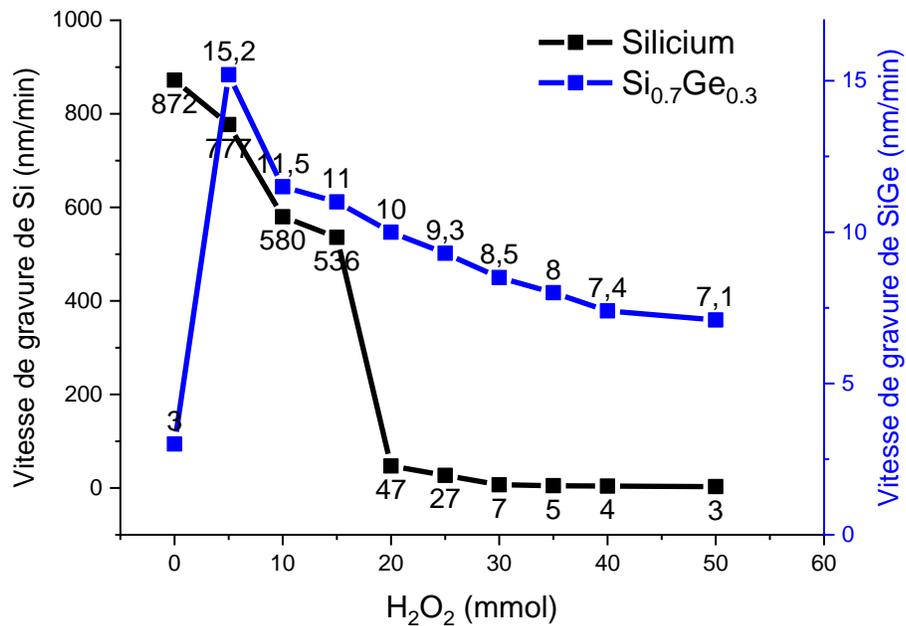


Figure V-9 : Vitesses de gravure de Si et de SiGe en fonction la quantité ajoutée du H_2O_2 dans la chimie NH_4OH 4%.

Nous distinguons sur cette figure deux comportements différents entre le silicium et le substrat SiGe.

La vitesse de gravure du silicium chute de façon monotone avec l'augmentation de la quantité ajoutée dans la chimie NH₄OH. Elle passe de 872 nm.min⁻¹ pour 0 mmol ajouté à 3 nm.min⁻¹ pour 50 mmol ajouté.

En revanche, la vitesse de gravure du SiGe présente deux régimes de gravure en fonction de la quantité ajoutée de H₂O₂. Jusqu'à 5 mmol ajouté de H₂O₂ dans le mélange alcalin, la vitesse de gravure de SiGe augmente et atteint son maximum de 15.2 nm.min⁻¹. Au-delà de 5 mmol, la vitesse de gravure de SiGe diminue avec l'addition du peroxyde dans la chimie NH₄OH.

La sélectivité de gravure du Si par rapport au SiGe en fonction de l'addition de H₂O₂ a été ensuite calculée à partir des vitesses de gravure présentées précédemment. Le tracé obtenu met en évidence une chute de sélectivité avec la quantité du peroxyde dans le mélange de gravure, comme visible sur la Figure V-10.

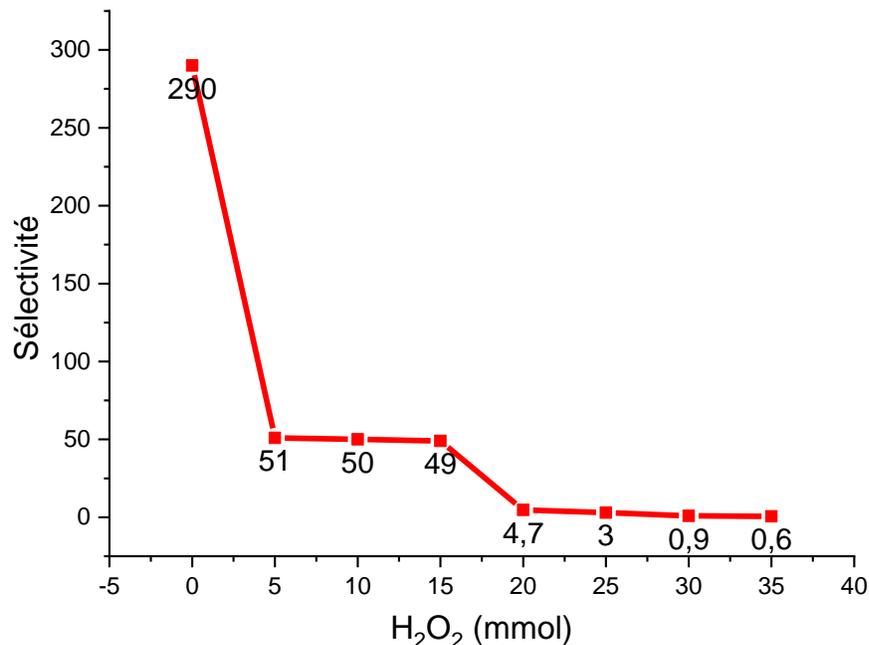


Figure V-10 : Sélectivité de gravure du Si par rapport à SiGe en fonction de la quantité de H₂O₂ ajoutée à la chimie NH₄OH 4%.

Afin de mieux comprendre ces résultats, des analyses de surface par XPS ont été réalisées sur des échantillons de Si et de SiGe gravés pour différentes quantités de peroxyde ajouté. Les résultats obtenus sont présentés en détail dans la section suivante.

V3.2 Analyses des surfaces après gravure

Substrat Si

Les spectres Si 2p et les quantifications des éléments et des liaisons chimiques détectés en surface du silicium après gravure et en fonction de la quantité ajoutée de H₂O₂ dans la chimie NH₄OH sont présentés sur les Figure V-11 et Figure V-12 respectivement.

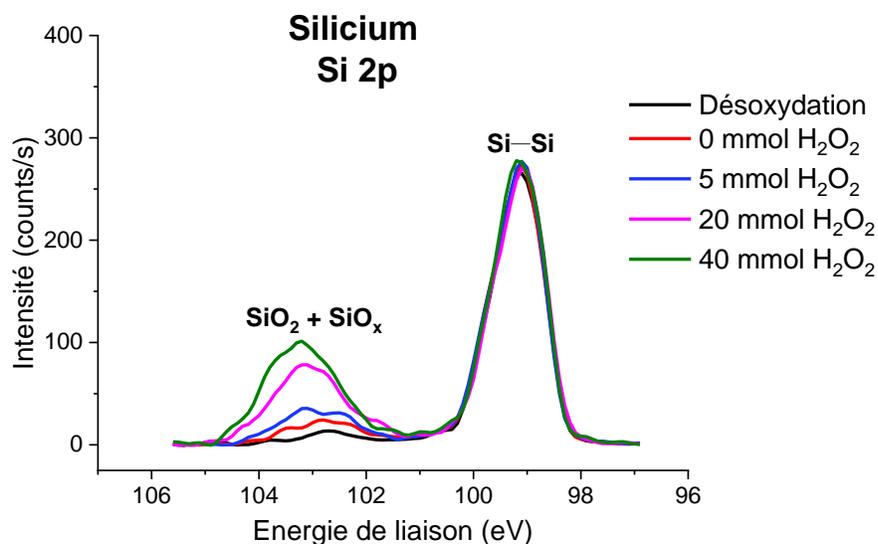


Figure V-11 : Spectres Si 2p des substrats Si pour différentes quantités ajoutées de H₂O₂ dans la chimie de gravure.

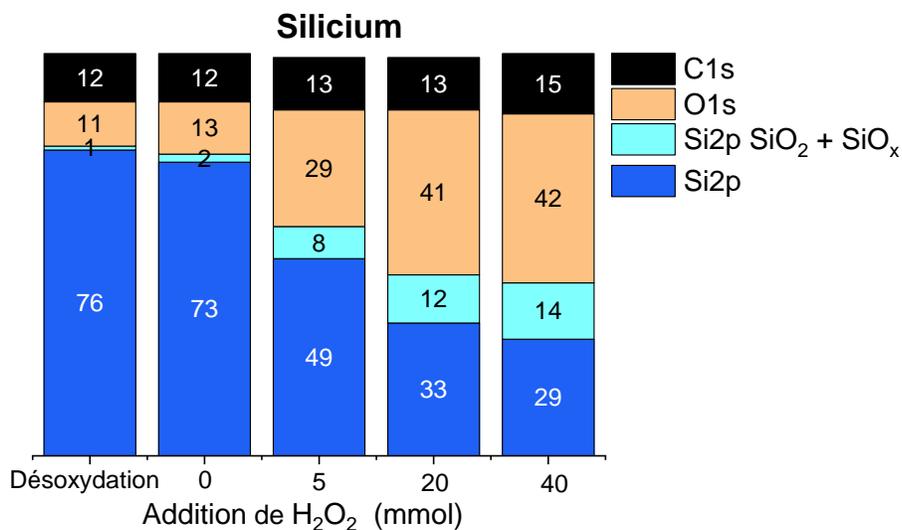


Figure V-12 : Composition des surfaces par XPS (angle 61°) de Si après gravure à différentes quantités ajoutées de H₂O₂ dans la chimie NH₄OH 4%.

Les résultats des analyses XPS, Figure V-12, montrent la présence d'une couche riche en oxyde sur les substrats de silicium gravés. Nous constatons que la quantité d'oxygène détecté sur cette couche surfacique de Si gravé augmente avec l'addition du peroxyde dans la chimie de gravure. Egalement, le

spectre Si2p des siliciums gravés (Figure V-11) met clairement en évidence l'évolution croissante des composantes centrées à 102.3 eV (SiO_x) et à 103.7 eV (SiO₂) avec la quantité de H₂O₂ ajoutée. L'addition de peroxyde dans la chimie de gravure induit l'oxydation du silicium surfacique et une passivation de la surface du silicium lors du procédé de gravure. Ceci est bien cohérent avec la diminution des vitesses de gravure de silicium observée quand nous ajoutons du H₂O₂ dans la chimie NH₄OH (comme présenté dans la partie précédente).

Substrat SiGe

Concernant le SiGe, nous avons de même étudié les spectres Si 2p (Figure V-13) et Ge 2p (Figure V-14) et quantifié les espèces chimiques présentes en surface après gravure et en fonction de la quantité ajoutée du peroxyde dans la chimie de gravure, comme montre la Figure V-15.

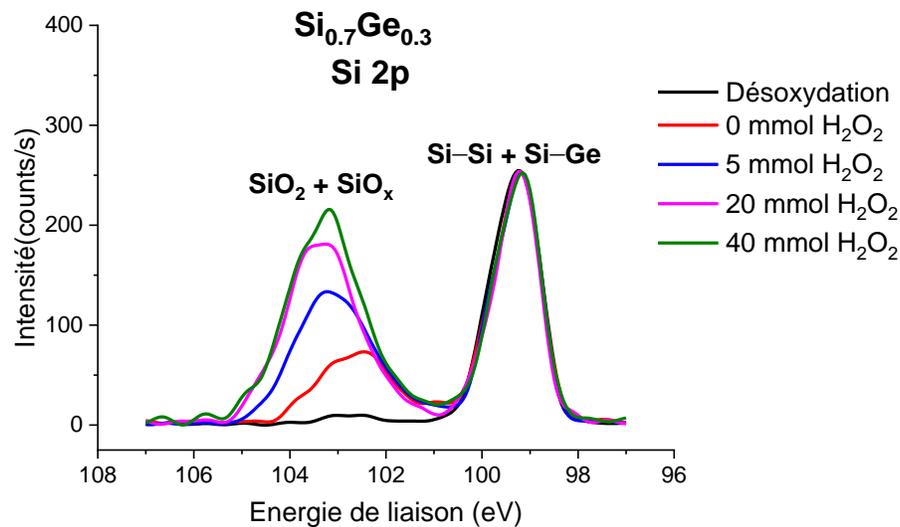


Figure V-13 : Spectres Si 2p des substrats SiGe pour différentes quantités ajoutées de H₂O₂ dans la chimie de gravure.

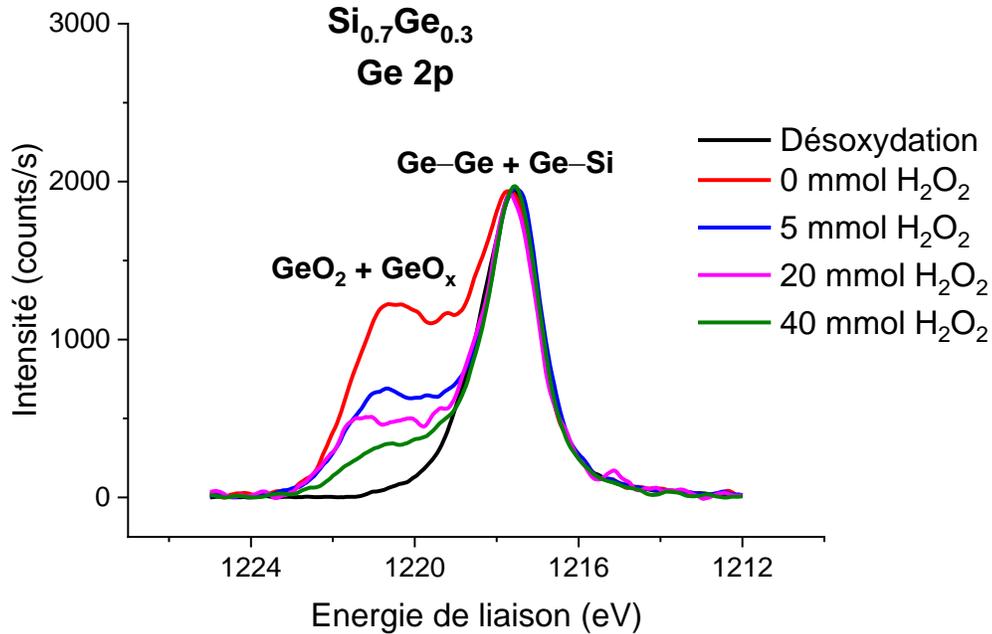


Figure V-14 : Spectres Ge 2p des substrats SiGe pour différentes quantités ajoutées de H₂O₂ dans la chimie de gravure.

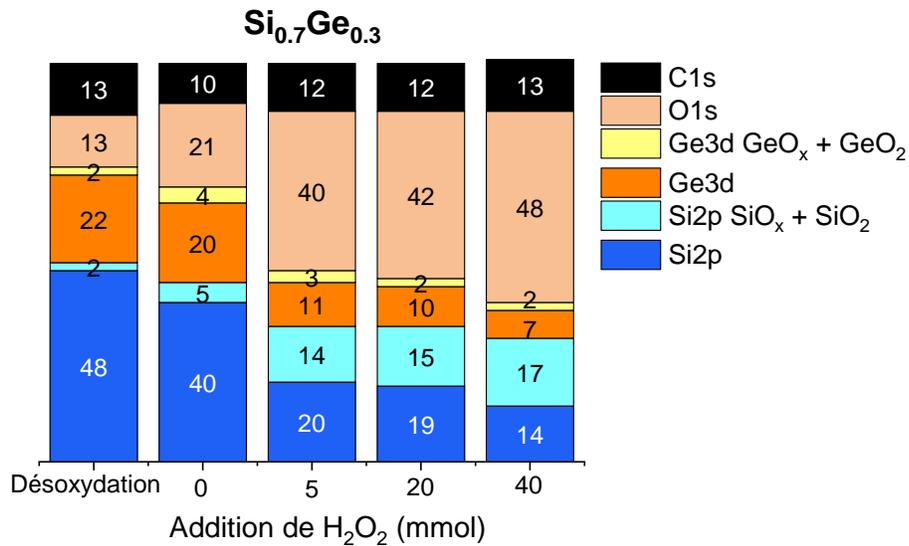


Figure V-15 : Composition des surfaces de SiGe après gravure à différentes quantités ajoutées de H₂O₂ dans la chimie NH₄OH 4%.

Ces données montrent une couche surfacique de SiGe (après gravure) riche en oxyde et dont la quantité d'oxygène augmente avec l'addition de H₂O₂ dans la chimie NH₄OH. Par ailleurs, nous voyons qu'en augmentant la quantité du peroxyde dans la chimie de gravure, les composantes [SiO_x + SiO₂] et [GeO_x + GeO₂], détectées en surface des substrats SiGe gravés, évoluent de manière différente. En effet, comme identifié clairement sur les niveaux Si2p et Ge2p (voir la Figure V-13 et la Figure V-14)

les composantes oxydées du silicium (SiO_x et SiO₂) augmentent avec l'addition de H₂O₂ tandis que les composantes oxydées du germanium situées vers 1220 eV (GeO_x) et 1221 eV (GeO₂) suivent une évolution inverse [131].

Il faut noter qu'au niveau des spectres Ge3d il est difficile de distinguer visuellement les faibles variations d'oxyde formé en extrême surface des substrats SiGe. D'où l'intérêt d'avoir présenté les niveaux Ge2p qui, quant à eux, sont sensibles aux variations de la composition des extrêmes surfaces [131].

L'interprétation de l'ensemble de ces résultats XPS ainsi que les différences de comportement entre le Si et le SiGe en présence de H₂O₂ dans la chimie NH₄OH nécessitent la compréhension des mécanismes d'oxydation et de gravures mis en jeu. La partie suivante sera donc consacrée à la présentation de ces mécanismes.

V3.3 Mécanismes de gravure :

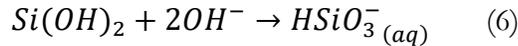
Substrat Si

Le mécanisme réactionnel pour la gravure des substrats Si <100> dans la solution alcaline NH₄OH contenant du peroxyde est basé sur les étapes suivantes [132]–[134] :

- L'oxydation du silicium par les molécules HO₂⁻ (réaction 5) qui proviennent de la décomposition du peroxyde H₂O₂ selon la réaction présentée dans la réaction 4:

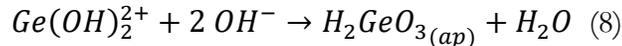


- La dissolution de l'oxyde formé est ensuite assurée par les ions OH⁻ suivant la réaction suivante :



Substrat SiGe

En ce qui concerne le substrat SiGe, le silicium dans la matrice de l'alliage se grave selon le mécanisme réactionnel présenté ci-dessus pour les substrats Si (réactions 4,5 et 6). Par ailleurs, le germanium présent dans le substrat SiGe se dissout dans la chimie de gravure suivant les réactions chimiques suivantes [135]:



La réaction 7 représente l'oxydation du germanium suivie par la réaction 8, correspondant à la dissolution des produits d'oxydation.

Lorsque les ions HO₂⁻ diffusent à la surface du germanium, ils se fixent aux atomes de germanium surfaciques en formant deux liaisons –OOH avec chaque atome surfacique de germanium. Ces groupements affaiblissent les liaisons backbonds Ge–Ge de sorte qu'elle se cassent facilement, entraînant la formation du complexe Ge(OH)₂²⁺ et de deux radicaux OH⁻ qui réagissent très

rapidement avec les deux radicaux Ge (issus de la rupture des backbonds). Un modèle schématique de ces étapes est présenté dans la Figure V-16:

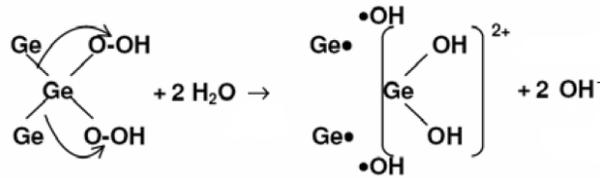


Figure V-16 : Modèle de l'oxydation du germanium dans la chimie $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Le complexe de surface $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$ réagit ensuite avec deux ions OH^- pour former le complexe $\text{Ge}(\text{OH})_4$ selon la réaction montrée dans l'équation 8. Enfin, les molécules $\text{Ge}(\text{OH})_4$ sont transformées en l'espèce H_2GeO_3 stable et soluble dans la solution de gravure (la réaction 8).

A base de ces mécanismes réactionnels, nous en concluons que la gravure du silicium et du SiGe dans le mélange $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ est assurée grâce à un équilibre entre la croissance et la dissolution de l'oxyde formé par l'agent oxydant. La vitesse de gravure de ces matériaux dépend donc, à la fois, du taux d'oxydation des substrats étudiés et de la vitesse de dissociation de l'oxyde formé.

Nous interprétons alors les résultats XPS liés à l'augmentation de l'oxydes du silicium (que ça soit pour un substrat Si ou SiGe) avec l'addition du peroxyde dans la chimie NH_4OH comme étant dus à l'augmentation du taux d'oxydation du silicium en comparaison avec la dissociation de l'oxyde formé, i.e. la dissolution des $\text{Si}(\text{OH})_2$ en surface devient trop lente pour suivre sa formation. En effet, comme expliqué dans les travaux de S.Petitdidier et al. (2005), l'addition du peroxyde augmente les espèces oxydantes HO^\cdot ce qui conduit à la croissance rapide d'une couche d'oxyde de passivation par une condensation des liaisons hydroxyles ($\text{Si}-\text{OH}$) en formant des ponts $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [136]. Les propriétés protectrices de cet oxyde passivant ralentissent la vitesse de dissolution du silicium dans la chimie de gravure (comme nous l'avons vu dans la partie 3.1).

Concernant le germanium du substrat SiGe, les analyses XPS ont montré une évolution décroissante de la quantité d'oxyde de germanium avec l'addition du H_2O_2 . Pour expliquer ces résultats nous pensons que l'oxyde de germanium formé se dissout rapidement dans la chimie de gravure (réaction 8). Ceci peut également expliquer l'augmentation de la vitesse de gravure du SiGe après l'ajout d'une faible quantité du peroxyde dans la chimie NH_4OH comme montré dans la partie 3.1. La diminution de cette vitesse de gravure à des plus fortes quantités ajoutées de H_2O_2 peut être corrélée à l'augmentation du taux d'oxydation du silicium de l'alliage par rapport à sa dissociation comme expliqué dans le cas d'un substrat Si (paragraphe précédent).

V3.4 Rugosité de surface après gravure

Afin d'observer l'évolution de l'état de surface en fonction de la composition de la chimie de gravure, des analyses AFM ont été effectuées sur des échantillons traités à différentes quantités de H_2O_2 ajoutées dans la chimie NH_4OH pendant des durées définies pour graver une épaisseur de 20 nm de silicium. Nous représentons dans le Tableau V-7 les résultats obtenus pour les substrats silicium et les substrats SiGe. La taille de la zone scannée est de $1 \times 1 \mu\text{m}$.

Gravure humide alcaline du Si sélectivement au Si_{0.7}Ge_{0.3}

Dans le cas des substrats Si, Il semblerait que la rugosité de surface tende à diminuer avec l'addition du peroxyde dans la chimie de gravure alcaline. Cependant les variations de rugosité mesurées sont relativement faibles (< 0.2 nm) et d'autres mesures devraient être faibles (avec des concentrations de 30 et 50 mmol par exemple) pour confirmer cette tendance. Les analyses effectuées sur les échantillons gravés de SiGe montrent des surfaces avec une faible rugosité qui ne varie que très légèrement avec l'addition du peroxyde.

En conclusion l'addition de l'agent oxydant H₂O₂ dans la chimie de gravure ne dégrade pas la rugosité de surface des substrats gravés.

Tableau V-7 : Images AFM 1×1 μm des surfaces de Si et de SiGe après gravure pour différentes quantité ajoutée de H₂O₂ dans la chimie NH₄OH.

	RMS (« Root Mean Square »)	
	Si	SiGe
NH ₄ OH+ 0 mmol H ₂ O ₂	0,39 nm	0,16 nm
NH ₄ OH+ 5 mmol H ₂ O ₂	0,38 nm	0,24 nm
NH ₄ OH+ 20 mmol H ₂ O ₂	0,37 nm	0,17 nm
NH ₄ OH+ 40 mmol H ₂ O ₂	0,2 nm	0,17 nm

V3.5 Gravure des motifs

A partir de l'ensemble des résultats (cinétique de gravure, sélectivité Si/SiGe, composition de surface et rugosité) associés à l'addition du H₂O₂ dans du NH₄OH et obtenues dans les paragraphes précédents, nous investiguons dans cette section l'évolution de l'anisotropie de la gravure alcaline de Si avec l'ajout du peroxyde. Pour cela, nous avons gravé l'empilement [Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm] × 2 avec le mélange chimique [NH₄OH+ 15 mmol H₂O₂]. Le choix de se limiter à une addition de 15 mmol de H₂O₂ est lié à la contrainte de sélectivité. En effet, comme vue dans la partie 3.1, la sélectivité est fortement dégradée au-delà de 15 mmol de H₂O₂ ajouté dans la chimie NH₄OH.

La Figure V-17 présente les images MEB de l'empilement gravé avec NH₄OH+ 15 mmol H₂O₂ à deux temps appliqués : 6 et 15 secondes.

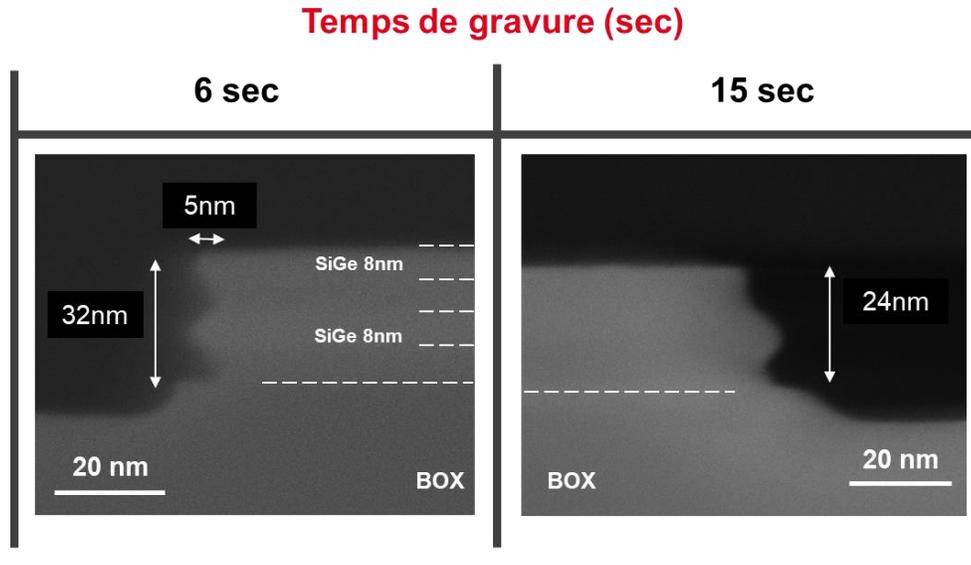


Figure V-17 : Images MEB de l'empilement Si/SiGe après gravure par la chimie NH_4OH + 15 mmol H_2O_2 à différents temps de gravure.

Cette figure montre que la chimie NH_4OH + 15 mmol est aussi anisotrope par rapport au retrait du silicium selon la direction cristalline $\langle 111 \rangle$. En effet, à partir des images MEB nous pouvons estimer une consommation du silicium bloquée à 5 nm et qui induit par la suite une chute de sélectivité de gravure de Si par rapport au SiGe avec le temps de gravure (comme nous le constatons sur l'image MEB obtenu après 15 secondes de gravure, où le SiGe est visiblement consommé).

Les images MEB présentent également un gain de retrait (évalué à environ ~ 2 nm) du Si avec la chimie [NH_4OH + 15 mmol H_2O_2] en comparaison avec ce qu'on avait obtenue par la chimie NH_4OH (cf. Partie 2.5). La vitesse de gravure de silicium étant essentiellement associée à la vitesse du retrait de ces plans cristallins de direction $\langle 111 \rangle$, nous pouvons conclure que l'addition du H_2O_2 dans la chimie NH_4OH a donc induit une augmentation de la vitesse du retrait de ces plans cristallins.

D'après les travaux de P.Allongue et al (1993), l'augmentation de la vitesse de gravure du Si $\langle 111 \rangle$ dans la chimie [NH_4OH + 15 mmol H_2O_2] est associée une contrainte dans la structure de liaison du substrat Si provoqué par la croissance des hydroxyles en présence de l'agent oxydant H_2O_2 [137]. Ceci affaiblit les backbonds Si-Si de Si $\langle 111 \rangle$ et améliore ainsi leurs réactivités avec les espèces gravantes dans la chimie de gravure.

Finalement, l'optimisation de l'isotropie de la chimie alcaline de gravure n'est pas aisée ; en effet, nous avons pu observer que lors de l'ajout d'une forte quantité de l'agent oxydant H_2O_2 dans la solution alcaline NH_4OH il y a une extrême dégradation des nanofils de SiGe et donc de la sélectivité Si/SiGe du procédé de gravure.

V.4 Conclusion du chapitre V

Dans ce chapitre, nous avons exploré la gravure du silicium sélectivement au Si_{0.7}Ge_{0.3} par plusieurs chimies alcalines, pour leurs applications à la libération des nano-fils de SiGe dans les motifs multicouches [Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm] × 2.

Nous avons pu observer que le procédé de gravure par les chimies alcalines, appliqué aux substrats blanket Si et SiGe, permet d'avoir des sélectivités de Si par rapport au SiGe supérieures à 50. On a ensuite pu caractériser les surfaces de Si et de SiGe gravés à l'aide des techniques de caractérisation de couches minces : AFM et XPS. Il a été ainsi mis en évidence à l'issue de cette première étude, la présence d'une surface lisse, de rugosité inférieure à 0.5 nm, composée d'oxyde natif. Cet oxyde est inhérent à la remise à l'air des échantillons post-gravure chimique. En ce qui concerne le SiGe, la présence d'oxygène est associée à une plus grande réactivité de ces surfaces à la réoxydation pendant les étapes de gravure, rinçage à l'EDI et à de remise à l'air. Ainsi, nous expliquons la différence de vitesse de gravure entre le Si et le SiGe.

La chimie NH₄OH étant celle qui représente la meilleure sélectivité Si/SiGe (de l'ordre de 300), nous l'avons testée sur l'empilement d'intérêt [Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm] × 2. Il est apparu que la chimie alcaline est anisotrope dans la direction cristalline <111> de silicium avec un retrait de silicium d'environ 3 nm avant perte de sélectivité par rapport au SiGe. Ceci est corrélé à la vitesse de gravure de Si <111> qui est très faible par rapport à celle des Si <100>, Si <110> et SiGe. En effet, les backbonds Si-Si du Si <111> sont faiblement polarisés par la présence d'un seul groupement OH au niveau de l'atome Si de surface. Avec la chimie alcaline, il n'est donc possible de libérer (dans l'empilement [Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm] × 2) que des nanofils de SiGe ayant un CD inférieur à 6 nm. Viser des CD plus grands nécessite des empilements Si/SiGe avec des épaisseurs des couches sacrificielles de Si supérieures à $\sqrt{2}$ CD.

Réduire l'anisotropie de la chimie NH₄OH par ajout du H₂O₂ a pu être également exploré. Comme précédemment, cette étude a été d'abord effectuée sur des substrats blanket Si et SiGe et ensuite sur les motifs multicouches Si/SiGe. Les études menées sur des pleines plaques Si et SiGe ont montré que la sélectivité de la gravure du Si par rapport au SiGe diminue avec l'ajout du peroxyde dans la chimie alcaline. Au-delà de 15 mmol de H₂O₂ ajouté, la sélectivité chute de 50 à des valeurs quasi nulles. Les analyses XPS ont montré que cette diminution de sélectivité, qui se traduit essentiellement par une chute de vitesse de gravure de Si, est due à une oxydation de la surface de Si qui est plus rapide que la dissolution de cet oxyde formé. L'application du mélange de gravure [NH₄OH + 15 mmol H₂O₂] aux motifs a révélé un retrait des nanofils de silicium plus important (de l'ordre de 5 nm) que celui obtenu avec la chimie NH₄OH sans ajout de H₂O₂. L'addition de l'agent oxydant dans la chimie alcaline active la réactivité des backbonds Si-Si du Si <111> ce qui améliore le retrait de Si dans la direction cristalline <111>. Enfin, nous pouvons noter qu'avec le mélange chimique [NH₄OH + 15 mmol H₂O₂] il est possible de libérer des nanofils de SiGe (dans l'empilement étudié) ayant un CD de 10 nm et des épaisseurs de 8 nm avec une sélectivité de 50.



Conclusion Générale

Les travaux de cette thèse portaient sur la réalisation des structures CMOS GAA avec des nanocanaux de $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ suspendus, par gravure isotrope et sélective du silicium par rapport au SiGe. Cette étude était motivée par la nécessité d'intégrer de nouvelles architectures et de nouveaux matériaux pour les futurs nœuds technologiques (au-delà de 10 nm) CMOS, afin d'améliorer les performances des transistors. Les dimensions agressives de ce nœud technologique requièrent une précision de gravure nanométrique et nécessite le développement de procédés sélectifs (par rapport au SiGe) et ne générant pas de défauts sur la surface des canaux SiGe. Ainsi, dans le but de fabriquer des nanocanaux en SiGe (avec une épaisseur de 8 nm et un CD de 20 nm), nous avons investigué différents procédés de gravure isotropes par voie sèche et par voie humide du Silicium sélectivement au SiGe. En guise de conclusion, voici un résumé des résultats marquants obtenus durant ces trois années de doctorat, suivi des perspectives auxquelles conduisent ces travaux.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de la gravure isotrope par voie sèche du silicium sélectivement au SiGe avec la chimie $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$. En effet, le fluor atomique présente une réactivité importante vis-à-vis du silicium et du SiGe avec lequel ils forment spontanément des produits de gravure volatils de la forme SiF_4 et GeF_4 . L'étude comparative de la gravure de Si et du SiGe (pleines plaques) avec cette chimie de gravure, a permis d'établir un procédé de référence, sur des échantillons non désoxydés avec une sélectivité Si : SiGe de 8. La caractérisation par des techniques d'analyses de surface, comme l'ellipsométrie, l'EDX, le ToF-SIMS mais surtout la spectrométrie de photoélectron (XPS), nous ont permis de tirer des informations sur les mécanismes de gravure de Si et de SiGe par la chimie $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$:

- Pour le Silicium, les analyses de surfaces ont montré que sa consommation se produit à travers une couche réactive qui croit pour atteindre une épaisseur de 8 nm, soit un régime stable de gravure. La gravure de cette couche, composée du groupement oxyfluoré SiO_xF_y , est expliquée par l'interaction à la fois des atomes du fluor et des molécules NO.
- Pour le SiGe, les caractérisations de surface ont révélé la présence d'une couche de passivation constante d'environ 3 nm après exposition à la chimie de gravure $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$. Cette couche est composée du mélange oxyfluoré SiO_xF_y et GeO_xF_y avec un enrichissement de 10 % en Ge de la surface. Cet enrichissement est expliqué par la substitution sélective de l'oxygène des liaisons Si—O par le fluor. La gravure limitée du SiGe à travers cette couche de passivation, suggère que la coexistence de nombreuses liaisons Ge—O et Si—O dans la couche de passivation, montrées par XPS, diminuerait la réactivité du fluor avec la surface.

Par la suite, ces résultats ont été exploités pour l'amélioration de la sélectivité du procédé de gravure sèche (appliqué sur pleines plaques). En effet, une passivation préalable à la gravure a permis une optimisation de la sélectivité du procédé de gravure. Nous avons obtenu la meilleure sélectivité de 10 en appliquant un prétraitement oxydant plasma à 350 °C.

L'application du procédé de gravure aux motifs d'intérêts ((Si 8 nm/ $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 8 nm) $\times 2$ avec un CD 20 nm) a mis en évidence la nécessité de l'application du prétraitement oxydant avant la libération des nanofils en SiGe. Les analyses TEM, EDX et CD-SEM nous ont permis de vérifier la libération et

la sélectivité du procédé de gravure au niveau du motif étudié : une sélectivité supérieure à 20 a été obtenue.

Nous avons également appliqué le procédé de gravure à des motifs de CD supérieur à 20 nm. Les analyses MEB ont montré la présence du phénomène d'arrêt de gravure, après un retrait de 10 nm (et quel que soit le temps de gravure), au niveau du silicium entouré par deux couches de SiGe à libérer. Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation du taux de germanium dans l'alliage SiGe et disparaît à des épaisseurs de silicium à retirer supérieures à 16 nm.

Les études de compréhension de ce phénomène par analyse TOF-SIMS et simulation des contraintes ont démontré que l'arrêt de gravure du silicium n'est pas associé à la contrainte en tension appliquée sur le silicium enterré entre les deux nanofils de SiGe. Ces résultats ont amené par la suite à la vérification de l'hypothèse qui lie le phénomène d'arrêt de gravure à l'effet des interfaces de SiGe sur l'arrivée des espèces gravantes au fond du tunnel. Nous avons donc étudié l'influence de la variation indépendante et dépendante des paramètres de gravure sur les vitesses de gravure des nanofils de silicium. Les résultats de cette étude suggèrent que ce phénomène d'arrêt de gravure ne peut pas être attribué à un manque d'espèces fluorées gravantes au fond du tunnel, mais serait essentiellement corrélé à un appauvrissement des espèces NO au fond du tunnel, dû à leur consommation au niveau des interfaces SiGe. Grâce à ces résultats, nous avons également pu établir et valider (par analyse TEM) un nouveau point de procédé de gravure qui permet la libération totale de motifs (Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm) × 2 ayant un CD de 60 nm.

L'ensemble de ces études ont montré que le procédé de gravure isotrope par voie sèche du silicium sélectivement au SiGe est très sensible aux conditions environnantes aussi bien d'un point de vue des paramètres du plasma que de la nature des matériaux en présence. Ces résultats ont aussi montré que le procédé est performant en terme de gravure totale de silicium (pour des motifs ayant des CD allant jusqu'à 60 nm) et de faible consommation des canaux en SiGe (<2 nm soit une perte de CD <4 nm).

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons exploré la mise en œuvre et la compréhension de la gravure sélective de Si par rapport au SiGe par voie humide. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude des chimies de gravure alcalines (TMAH, NH₄OH et TEAH) pour leur application à la libération des nanofils de SiGe dans les motifs multicouches [Si 8 nm / Si_{0.7}Ge_{0.3} 8 nm] × 2 de CD 20 nm. Les résultats préliminaires sur les chimies alcalines appliquées aux substrats pleines plaques Si et SiGe ont montré la possibilité d'obtenir des sélectivités Si vs Si_{0.7}Ge_{0.3} supérieures à 50. En effet, les techniques de caractérisation de surface AFM et XPS ont mis en évidence la présence d'une surface gravée de SiGe lisse (RMS < 0.5 nm) composée d'oxyde natif associé non seulement au rinçage à l'EDI et à la remise à l'air mais aussi à la chimie de gravure alcaline.

En utilisant les chimies alcalines sur des échantillons intégrant les motifs d'intérêt, il est apparu que ces chimies sont anisotropes dans la direction cristalline <111> de silicium avec un retrait de silicium d'environ 3 nm avant perte de sélectivité par rapport au SiGe. En effet la vitesse de gravure du Si sur ses plans cristallins <111> est très faible par rapport à celle des plans <100>, Si <110> et SiGe. Ces chimies alcalines ne permettent donc que la libération des nanofils de SiGe ayant un CD inférieur à 6 nm. Libérer des CD de l'ordre de 20 nm, nécessite des empilements Si/SiGe avec des épaisseurs des couches sacrificielles de Si supérieures à environ $\sqrt{2}CD$ (28 nm).

Enfin à partir de la chimie NH_4OH qui représente la meilleure sélectivité Si/SiGe (de l'ordre de 300), nous avons mené une étude dont l'objectif était de réduire l'anisotropie de la chimie alcaline par ajout de l'agent oxydant H_2O_2 . Les résultats menés sur les substrats pleines plaques Si et SiGe ont montrés qu'au-delà 15 mmol ajouté de H_2O_2 la sélectivité chute de 50 à environ 4. En effet, l'ajout d'une forte quantité de H_2O_2 à la chimie NH_4OH oxyde la surface de Si et réduit donc considérablement la sélectivité de gravure. Nous avons donc appliqué le mélange de gravure [$\text{NH}_4\text{OH} + 15 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2$] aux motifs multicouches. Les analyses MEB ont montré un retrait des nanofils de silicium plus important (de l'ordre de 5 nm) que celui obtenu avec la chimie NH_4OH sans ajout de H_2O_2 . En effet l'addition du peroxyde dans la chimie NH_4OH active la réactivité des backbonds Si-Si du Si $\langle 111 \rangle$.

Les résultats de cette dernière étude ont permis d'améliorer légèrement l'anisotropie de la chimie alcaline et ont montré la possibilité de libérer des nanofils de SiGe (dans l'empilement étudié) ayant un CD de 10 nm et des épaisseurs de 8 nm avec une sélectivité de 50.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons donc défini des procédés de gravure dédiés à la réalisation des nanocanaux en $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ pour les transistors CMOS GAA sub 10 nm. Nous avons aussi pu préciser les mécanismes d'interaction entre les chimies de gravure et les matériaux d'intérêt, le silicium et le SiGe. Ainsi, nous avons vu que le principal challenge de la gravure par voie sèche réside dans la gravure isotrope de Si sans la consommation du $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$. Concernant la gravure par voie humide, nous avons mis en évidence que la réduction de l'anisotropie des chimies alcalines est un enjeu crucial qui devient très important avec la réduction des tailles des couches sacrificielles en Si.

A partir de l'ensemble des résultats de cette thèse, de nombreux champs d'investigation restent encore à explorer :

- le procédé de gravure par voie sèche devrait être validé en termes d'uniformité et de reproductibilité plaque à plaque. Il serait également intéressant d'appliquer ce procédé de gravure sur un lot électrique complet afin de réaliser des tests électriques permettant de vérifier les caractéristiques électriques des transistors GAA en $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$: capacité parasite entre la grille et les contacts, résistance d'accès, courant de fuite ...
- Il serait aussi intéressant d'explorer un procédé cyclique où on alterne des étapes courtes d'oxydation et de gravure pour améliorer le procédé de gravure par voie sèche. En effet nous avons montré qu'une étape d'oxydation préalable à la gravure optimise la sélectivité du procédé de gravure.
- Une autre voie pour améliorer le procédé de gravure par voie sèche de Si/SiGe serait de tester des prétraitements qui permettraient d'accélérer la gravure du silicium sans altérer celle du SiGe. Un traitement de nitruration serait une possibilité. En effet, dans l'étude préliminaire des prétraitements (que nous n'avons pas présentée dans cette thèse), nous avons trouvé que l'application d'un prétraitement à base de N_2H_2 double la vitesse de gravure du silicium sans impacter de manière significative la vitesse de gravure de SiGe.
- Enfin, le procédé de gravure par voie humide devrait être validé par des caractérisations TEM et EDX et ensuite appliqué sur des dispositifs fonctionnels afin de valider l'uniformité, la reproductibilité plaque à plaque et les performances électriques du dispositif final.



Bibliographie

- [1] J. E. Lilienfeld, « Method and apparatus for controlling electric currents », US1745175, 1929.
- [2] B. Gilbert, « Introduction To" The Transistor-A New Semiconductor Amplifier" », *Proc. IEEE*, vol. 87, n° 8, p. 1385, 1999.
- [3] J. A. Hoerni, « Method of manufacturing semiconductor devices », US1745175, 1926.
- [4] J.-P. Dauvin, J. Olliver, et D. Coulon, *Les composants électroniques et leur industrie*. Paris: Presses universitaires de France, 1995.
- [5] Wajsburt et Pétrot, « Circuits intégrés ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/circuits-integres/>.
- [6] Matherat, Philippe, « Une histoire de la microélectronique ».
- [7] H. Mathieu et H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques: cours et exercices corrigés*. Paris: Dunod, 2009.
- [8] ITRS, « International Technology Roadmap For Semiconductors 2.0 2015 Edition Executive Report », 2015.
- [9] R. BENSEGUENI, « Contribution à l'étude du transport électrique à travers des oxydes très minces (< 10nm) dans des structures MOS », 2016.
- [10] W. Fikry, G. Ghibaudo, et M. Dutoit, « Temperature dependence of drain-induced barrier in deep MOSFETs », 1994.
- [11] T. Skotnicki *et al.*, « Innovative Materials, Devices, and CMOS Technologies for Low-Power Mobile Multimedia », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 55, n° 1, p. 96-130, janv. 2008, doi: 10.1109/TED.2007.911338.
- [12] S.Manuel, « Evaluation des futures technologies CMOS (<50nm) au niveau circuit », Université de Provence, 2011.
- [13] E. P. Gusev *et al.*, « Ultrathin high-K metal oxides on silicon: processing, characterization and integration issues », *Microelectron. Eng.*, vol. 59, n° 1-4, p. 341-349, nov. 2001, doi: 10.1016/S0167-9317(01)00667-0.
- [14] J. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul, et J. Rodriguez, « Proposed universal relationship between dielectric breakdown and dielectric constant », in *Digest. International Electron Devices Meeting*, 2002, p. 633–636.
- [15] B. Cheng *et al.*, « The impact of high- κ /gate dielectrics and metal gate electrodes on sub-100 nm MOSFETs », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 46, n° 7, p. 1537–1544, 1999.
- [16] M. Gutowski *et al.*, « Thermodynamic stability of high- K dielectric metal oxides ZrO₂ and HfO₂ in contact with Si and SiO₂ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 11, p. 1897-1899, mars 2002, doi: 10.1063/1.1458692.
- [17] J. L. Hoyt *et al.*, « Strained silicon MOSFET technology », in *Digest. International Electron Devices Meeting*, 2002, p. 23–26.
- [18] K. Rim *et al.*, « Strained Si NMOSFETs for high performance CMOS technology », in *2001 Symposium on VLSI Technology. Digest of Technical Papers (IEEE Cat. No. 01 CH37184)*, 2001, p. 59–60.

-
- [19] H. Irie, K. Kita, K. Kyuno, et A. Toriumi, « In-plane mobility anisotropy and universality under uni-axial strains in nand p-MOS inversion layers on (100),[110], and (111) Si », in *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting, 2004.*, 2004, p. 225–228.
- [20] L. Chang, M. Leong, M. Yang, L. Chang, M. Leong, et M. Yang, « CMOS Circuit Performance Enhancement by Surface Orientation Optimization », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 51, n° 10, p. 1621-1627, oct. 2004, doi: 10.1109/TED.2004.834912.
- [21] J.-P. Colinge, *Silicon-on-Insulator Technology: Materials to VLSI*. 2004.
- [22] J. Widiez *et al.*, « Experimental Evaluation of Gate Architecture Influence on DG SOI MOSFETs Performance », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 52, n° 8, p. 1772-1779, août 2005, doi: 10.1109/TED.2005.851824.
- [23] J. Widiez *et al.*, « Experimental gate misalignment analysis on double gate SOI MOSFETs », in *2004 IEEE International SOI Conference (IEEE Cat. No. 04CH37573)*, 2004, p. 185–186.
- [24] B. Doyle *et al.*, « Tri-Gate fully-depleted CMOS transistors: fabrication, design and layout », in *2003 Symposium on VLSI Technology. Digest of Technical Papers (IEEE Cat. No.03CH37407)*, Kyoto, Japan, 2003, p. 133-134, doi: 10.1109/VLSIT.2003.1221121.
- [25] J.-P. Colinge, M.-H. Gao, A. Romano, H. Maes, et C. Claeys, « Silicon-on-insulator “gate-all-around” MOS device », in *1990 IEEE SOS/SOI Technology Conference. Proceedings*, Key West, FL, USA, 1990, p. 137-138, doi: 10.1109/SOSSOI.1990.145749.
- [26] S.-Y. Lee *et al.*, « Three-Dimensional MBCFET as an Ultimate Transistor », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 25, n° 4, p. 217-219, avr. 2004, doi: 10.1109/LED.2004.825199.
- [27] T. Ernst *et al.*, « Novel 3D integration process for highly scalable Nano-Beam stacked-channels GAA (NBG) FinFETs with HfO₂/TiN gate stack », in *2006 International Electron Devices Meeting*, San Francisco, CA, USA, 2006, p. 1-4, doi: 10.1109/IEDM.2006.346955.
- [28] J. W. Coburn et H. F. Winters, « Plasma etching - a discussion of mechanisms », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 10, n° 2, p. 119-141, mai 1981, doi: 10.1080/10408438108243630.
- [29] J. W. Coburn et H. F. Winters, « Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching », *J. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 5, p. 3189-3196, mai 1979, doi: 10.1063/1.326355.
- [30] G. S. Oehrlein, « Selective Dry Etching of Germanium with Respect to Silicon and Vice Versa », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, n° 5, p. 1443, 1991, doi: 10.1149/1.2085804.
- [31] G. S. Oehrlein, G. M. W. Kroesen, E. de Frésart, Y. Zhang, et T. D. Bestwick, « Studies of the reactive ion etching of SiGe alloys », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 9, n° 3, p. 768-774, mai 1991, doi: 10.1116/1.577359.
- [32] G. S. Oehrlein *et al.*, « Study of plasma-surface interactions: chemical dry etching and high-density plasma etching », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 5, n° 2, p. 193, 1996.
- [33] P. J. Matsuo, B. E. E. Kastenmeier, G. S. Oehrlein, et J. G. Langan, « Silicon etching in NF₃/O₂ remote microwave plasmas », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 17, n° 5, p. 2431-2437, sept. 1999, doi: 10.1116/1.581979.
- [34] S. Borel, C. Arvet, J. Bilde, V. Caubet, et D. Louis, « Control of Selectivity between SiGe and Si in isotropic etching processes », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 6S, p. 3964, 2004.

- [35] V. Caubet, C. Beylier, S. Borel, et O. Renault, « Mechanisms of isotropic and selective etching between SiGe and Si », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 24, n° 6, p. 2748, 2006, doi: 10.1116/1.2393244.
- [36] A. Abbadie, J.-M. Hartmann, et F. Brunier, « A Review of Different and Promising Defect Etching Techniques: from Si to Ge », in *ECS Transactions*, Munich, Germany, 2007, vol. 10, p. 3-19, doi: 10.1149/1.2773972.
- [37] M. Kramkowska et I. Zubel, « Silicon anisotropic etching in KOH and TMAH with modified surface tension », *Procedia Chem.*, vol. 1, n° 1, p. 774-777, sept. 2009, doi: 10.1016/j.proche.2009.07.193.
- [38] I. Zubel, M. Kramkowska, et K. Rola, « Silicon anisotropic etching in TMAH solutions containing alcohol and surfactant additives », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 178, p. 126-135, mai 2012, doi: 10.1016/j.sna.2012.02.018.
- [39] K. Wostyn *et al.*, « (Invited) Selective Etch of Si and SiGe for Gate All-Around Device Architecture », *ECS Trans.*, vol. 69, n° 8, p. 147-152, oct. 2015, doi: 10.1149/06908.0147ecst.
- [40] V. Lehmann, *The electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [41] P. E. Tomaszewski, « Jan Czochralski—father of the Czochralski method », *J. Cryst. Growth*, vol. 236, n° 1-3, p. 1-4, 2002.
- [42] H. Stöhr et W. Klemm, « Über zweistoffsysteme mit germanium. i. germanium/aluminium, germanium/zinn und germanium/silicium », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 241, n° 4, p. 305-323, 1939.
- [43] F. Brossard, « Epitaxies Si/SiGe (C) pour transistors bipolaires avancés », PhD Thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [44] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, et R. J. Paff, « Lattice parameter and density in germanium-silicon alloys1 », *J. Phys. Chem.*, vol. 68, n° 10, p. 3021-3027, 1964.
- [45] E. P. O'Reilly, « Valence band engineering in strained-layer structures », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 4, n° 3, p. 121, 1989.
- [46] T. Nishinga et T. F. Kuech, *Thin films and epitaxy*. 2015.
- [47] R. People et J. C. Bean, « Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge x Si1-x/Si strained-layer heterostructures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, n° 3, p. 322-324, 1985.
- [48] J. M. Hartmann, F. Bertin, G. Rolland, F. Laugier, et M. N. Séméria, « Selective epitaxial growth of Si and SiGe for metal oxide semiconductor transistors », *J. Cryst. Growth*, vol. 259, n° 4, p. 419-427, déc. 2003, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2003.07.024.
- [49] A.-M. Pointu, J. Perrin, et J. Jolly, *Plasmas froids de décharge*. Ed. Techniques Ingénieur, 1992.
- [50] R. J. Shul et S. J. Pearton, Éd., *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [51] D. L. FLAMM et V. M. DONNELLY, « The Design of Plasma Etchants », vol. 1, n° 4, p. 317-363, 1981.
- [52] E. Meeks, S. R. Vosen, J. W. Shon, R. S. Larson, C. A. Fox, et Buchenauer, « Results from modeling and simulation of chemical downstream etch systems », SAND--96-8241, 239323, mai 1996. doi: 10.2172/239323.
- [53] F. Bernoux *et al.*, *Ellipsométrie - Théorie*. Ed. Techniques Ingénieur, 2003.

-
- [54] J.-C. RIVOL et C. FRETIGNY, *Microscopie à force atomique (AFM)*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [55] Digital Instruments et Veeco Metrology Group, « Scanning Probe Microscopy Training Notebook ». 2000.
- [56] « Roughness exponents A paradox resolved.pdf », *Phys. Rev. E*, vol. 48, n° 2, p. 1576-1578, 1993.
- [57] B. B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*. San Francisco: W.H. Freeman, 1982.
- [58] M. KARLIK et B. JOUFFREY, *Étude des métaux par microscopie en transmission MET-formation des images*. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
- [59] F. LOUCHET, J.-L. VERGER-GAUGRY, J. THIBAUT-DESSEAUX, et P. GUYOT, *Microscopie électronique en transmission Transmission conventionnelle et balayage en transmission.pdf*. Ed. Techniques Ingénieur, 1988.
- [60] D. Briggs et M. P. Seah, Éd., *Practical surface analysis: by auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester ; New York: Wiley, 1983.
- [61] S. Hofmann, *Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide*. Heidelberg ; New York: Springer, 2013.
- [62] G. HOLLINGER, *Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS.pdf*. Ed. Techniques Ingénieur, 1986.
- [63] J. H. SCOFIELD, « HARTREE-SLATER SUBSHELL PHOTOIONIZATION CROSS-SECTIONS AT 1254 AND 1487 eV », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1975.
- [64] I. S. TILININ, A. JABLONSKI, et S. M. WERNER, « Quantitative surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy.pdf », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 52, n° 4, p. 193-335, 1996.
- [65] C. J. POWELL, « Inelastic interactions of electrons with surfaces: application to Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy », *Surf. Sci.*, p. 34-38, 1993.
- [66] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, et E. L. Garfunkel, « Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 5, p. 2057-2121, sept. 2001, doi: 10.1063/1.1385803.
- [67] M. P. Seah et I. S. Gilmore, « Simplified equations for correction parameters for elastic scattering effects in AES and XPS for Q, λ and attenuation lengths », *Surf. Interface Anal.*, vol. 31, n° 9, p. 835-846, sept. 2001, doi: 10.1002/sia.1113.
- [68] Thermo Scientific, « Angle Resolved XPS ». [En ligne]. Disponible sur: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Application-Notes/D16069~.pdf>.
- [69] J. F. Watts et J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Chichester, West Sussex, England ; New York: J. Wiley, 2003.
- [70] C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, et S. å. L. Bergström, « Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 4, n° 2, p. 93-137, janv. 1974, doi: 10.1016/0368-2048(74)90001-2.
- [71] E. DARQUE-CERETTI, M. AUCOUTURIER, et P. LEHUEDE, « Spectrométrie de masse d'ions secondaires SIMS et ToF-SIMS- Procédures d'analyse et performances.pdf ». Ed. Techniques Ingénieur, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42383210-analyses-de-surface-et-de-materiaux/download/p2619/spectrometrie-de-masse-d-ions-secondaires-sims-et-tof-sims.html>.

- [72] J. C. Vickerman, D. Briggs, et SurfaceSpectra Ltd, Éd., *ToF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry*. Chichester: IM, 2001.
- [73] C. W. Magee, R. S. Hockett, T. H. Büyüklımanlı, I. Abdelrehim, et J. W. Marino, « SIMS analyses of ultra-low-energy B ion implants in Si: Evaluation of profile shape and dose accuracy », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 261, n° 1-2, p. 594-599, août 2007, doi: 10.1016/j.nimb.2007.04.296.
- [74] R. Knizikevičius, « Simulation of Si and SiO₂ etching in CF₄ plasma », *Vacuum*, vol. 82, n° 11, p. 1191-1193, juin 2008, doi: 10.1016/j.vacuum.2008.01.047.
- [75] J. D. Cressler, Éd., *Silicon heterostructure handbook: materials, fabrication, devices, circuits, and applications of SiGe and Si strained-layer epitaxy*. Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis, 2006.
- [76] C. J. Mogab, A. C. Adams, et D. L. Flamm, « Plasma etching of Si and SiO₂ —The effect of oxygen additions to CF₄ plasmas », *J. Appl. Phys.*, vol. 49, n° 7, p. 3796-3803, juill. 1978, doi: 10.1063/1.325382.
- [77] C. J. Hoffman, H. S. Gutowsky, W. C. Schumb, et D. W. Breck, « Silicon Tetrafluoride », in *Inorganic Syntheses*, J. C. Bailar, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007, p. 145-147.
- [78] G. Brauer, R. F. Riley, et inc Scripta Technica, *Handbook of preparative inorganic chemistry Volume 1 Volume 1*. New York: Academic Press, 1963.
- [79] P. J. Matsuo, B. E. E. Kastenmeier, J. J. Beulens, et G. S. Oehrlein, « Role of N₂ addition on CF₄/O₂ remote plasma chemical dry etching of polycrystalline silicon », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 15, n° 4, p. 1801-1813, juill. 1997, doi: 10.1116/1.580795.
- [80] V. Premachandran, « Enhanced etching of silicon in CF₄-O₂-N₂ plasma », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, n° 7, p. 678-679, août 1990, doi: 10.1063/1.103589.
- [81] R. Alfonsetti, « XPS studies on SiO₂ thin films », p. 4.
- [82] J. F. Moulder et J. Chastain, Éd., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Update. Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [83] G. S. Oehrlein, G. M. W. Kroesen, E. de Frésart, Y. Zhang, et T. D. Bestwick, « Studies of the reactive ion etching of SiGe alloys », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 9, n° 3, p. 768-774, mai 1991, doi: 10.1116/1.577359.
- [84] A. Campo, « Comparison of etching processes of silicon and germanium in SF₆-O₂ radio-frequency plasma », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 13, n° 2, p. 235, mars 1995, doi: 10.1116/1.588357.
- [85] Ch. Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban, et B. Grolleau, « Analyse XPS des surfaces de Si et SiO₂ exposées aux plasmas de CHF₃ et CHF₃-C₂F₆. Polymérisation et gravure », *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 24, n° 3, p. 309-321, 1989, doi: 10.1051/rphysap:01989002403030900.
- [86] A. Campo, C. Cardinaud, et G. Turban, « Investigation of Si and Ge etching mechanisms in radiofrequency CF₂-O₂ plasma based on surface reactivities », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 4, n° 3, p. 398, 1995.
- [87] J. Pereira *et al.*, « *In situ* x-ray photoelectron spectroscopy analysis of SiO_xF_y passivation layer obtained in a SF₆/O₂ cryoetching process », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 7, p. 071501, févr. 2009, doi: 10.1063/1.3085957.

-
- [88] J. Amouroux, S. Cavvadias, et D. Rapakoulias, « Réacteur de synthèse et de trempe dans un plasma hors d'équilibre : application à la synthèse des oxydes d'azote », *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 14, n° 12, p. 969-976, 1979, doi: 10.1051/rphysap:019790014012096900.
- [89] M. G. Blain, T. L. Meisenheimer, et J. E. Stevens, « Role of nitrogen in the downstream etching of silicon nitride », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 14, n° 4, p. 2151-2157, juill. 1996, doi: 10.1116/1.580039.
- [90] T. Allison, « JANAF Thermochemical Tables, NIST Standard Reference Database 13 ». National Institute of Standards and Technology, 1996, doi: 10.18434/T42S31.
- [91] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Lieberman/Plasma 2e*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [92] J. C. Martz, D. W. Hess, et W. E. Anderson, « A mass spectrometric analysis of CF₄/O₂ plasmas: Effect of oxygen concentration and plasma power », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 10, n° 2, p. 261-275, juin 1990, doi: 10.1007/BF01447130.
- [93] M. Koo, « Effets de température dans les procédés de gravure plasma: Aspects fondamentaux et applications », p. 140.
- [94] C. F. Ahles, J. Y. Choi, S. Wolf, et A. C. Kummel, « Selective Etching of Silicon in Preference to Germanium and Si_{0.5}Ge_{0.5} », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 24, p. 20947-20954, juin 2017, doi: 10.1021/acsami.7b02060.
- [95] R. E. Novak, J. Ruzylo, et Electrochemical Society, Éd., *Proceedings of the Fourth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1996.
- [96] C. Krzeminski, G. Larrieu, J. Penaud, E. Lampin, et E. Dubois, « Silicon dry oxidation kinetics at low temperature in the nanometric range: Modeling and experiment », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 6, p. 064908, mars 2007, doi: 10.1063/1.2711764.
- [97] S. D. Wolter, T. Tyler, et N. M. Jokerst, « Surface characterization of oxide growth on porous germanium films oxidized in air », *Thin Solid Films*, vol. 522, p. 217-222, nov. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.09.041.
- [98] A. Abbadie, J. M. Hartmann, C. D. Nardo, T. Billon, Y. Campidelli, et P. Besson, « An efficient wet-cleaning of SiGe virtual substrates and of thick, pure Ge layers on Si(001) after a chemical mechanical planarization step », *Microelectron. Eng.*, vol. 83, n° 10, p. 1986-1993, oct. 2006, doi: 10.1016/j.mee.2006.02.018.
- [99] V. A. Medvedev, J. D. Cox, et D. D. Wagman, *CODATA key values for thermodynamics*. Hemisphere Publishing Corporation New York, 1989.
- [100] Y.-R. Luo et Y.-R. Luo, *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [101] I. M. Huygens, W. P. Gomes, et K. Strubbe, « Etching of Germanium in Hydrogenperoxide Solutions », in *ECS Transactions*, Chicago, Illinois, 2007, vol. 6, p. 375-386, doi: 10.1149/1.2731205.
- [102] C. M. Huard, Y. Zhang, S. Sriraman, A. Paterson, et M. J. Kushner, « Role of neutral transport in aspect ratio dependent plasma etching of three-dimensional features », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 35, n° 5, p. 05C301, sept. 2017, doi: 10.1116/1.4973953.
- [103] D. Li, Éd., « Aspect Ratio Dependent Etching », in *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, Boston, MA: Springer US, 2008, p. 56-56.

- [104] A. Nardi, A. Idiart, P. Trincherro, L. M. de Vries, et J. Molinero, « Interface COMSOL-PHREEQC (iCP), an efficient numerical framework for the solution of coupled multiphysics and geochemistry », *Comput. Geosci.*, vol. 69, p. 10-21, août 2014, doi: 10.1016/j.cageo.2014.04.011.
- [105] COMSOL, « Structural Mechanics Module UsersGuide ». <https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.sme/StructuralMechanicsModuleUsersGuide.pdf> (consulté le oct. 28, 2019).
- [106] F. Hue, « Mesures de déformations dans des dispositifs de la microélectronique par microscopie électronique en transmission en haute résolution et holographie en champ sombre », 2008.
- [107] J. Amouroux, S. Cavvadias, et D. Rapakoulias, « Réacteur de synthèse et de trempe dans un plasma hors d'équilibre : application à la synthèse des oxydes d'azote », *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 14, n° 12, p. 969-976, 1979, doi: 10.1051/rphysap:019790014012096900.
- [108] J. Amouroux, « Caractéristiques des sources à plasmas nécessaires aux processus chimiques », *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 12, n° 8, p. 1149-1161, 1977, doi: 10.1051/rphysap:019770012080114900.
- [109] B. Petit et J. Pelletier, « Mécanismes d'anisotropie dans la gravure du silicium en plasma SF6. Modèle de gravure », *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 21, n° 6, p. 377-399, 1986, doi: 10.1051/rphysap:01986002106037700.
- [110] X. Mellhaoui, « Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium », p. 197.
- [111] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Lieberman/Plasma 2e*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [112] C. Daniel, *Applications of statistics to industrial experimentation*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 1976.
- [113] J. L. Goupy, « Étude comparative de divers plans d'expériences », p. 41.
- [114] J. Goupy, « Plan d'expériences ». JMP, [En ligne]. Disponible sur: http://jacques.goupy.pagesperso-orange.fr/Manuel_JMP_V9_1.pdf.
- [115] W. M. Haynes et D. R. Lide, Éd., *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 96. ed., 2015-2016. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2015.
- [116] D. Iencinella, E. Centurioni, R. Rizzoli, et F. Zignani, « An optimized texturing process for silicon solar cell substrates using TMAH », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 87, n° 1-4, p. 725-732, mai 2005, doi: 10.1016/j.solmat.2004.09.020.
- [117] K. A. Reinhardt et R. F. Reidy, Éd., *Handbook of cleaning for semiconductor manufacturing: fundamentals and applications*. Salem, Mass. : Scrivener ; Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc, 2011.
- [118] J. Walker et J. Johnston, « C.—Tetramethylammonium hydroxide », *J Chem Soc Trans*, vol. 87, n° 0, p. 955-961, 1905, doi: 10.1039/CT9058700955.
- [119] C.-C. Lin, C.-C. Yang, J. Ger, J.-F. Deng, et D.-Z. Hung, « Tetramethylammonium hydroxide poisoning », *Clin. Toxicol.*, vol. 48, n° 3, p. 213-217, mars 2010, doi: 10.3109/15563651003627777.
- [120] « Tetraethylammonium hydroxide - toxicity ». <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/10763/6/2/8> (consulté le nov. 19, 2019).
- [121] C. Wu, S. Su, J. Chen, H. Lin, et H. Guo, « Mortality from Dermal Exposure to Tetramethylammonium Hydroxide », *J. Occup. Health*, vol. 50, n° 2, p. 99-102, mars 2008, doi: 10.1539/joh.X7001.

-
- [122] A. J. Nijdam, J. van Suchtelen, J. W. Berenschot, J. G. E. Gardeniers, et M. Elwenspoek, « Etching of silicon in alkaline solutions: a critical look at the {111} minimum », *J. Cryst. Growth*, vol. 198-199, p. 430-434, mars 1999, doi: 10.1016/S0022-0248(98)01032-X.
- [123] J. T. L. Thong, W. K. Choi, et C. W. Chong, « TMAH etching of silicon and the interaction of etching parameters », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 63, n° 3, p. 243-249, déc. 1997, doi: 10.1016/S0924-4247(97)80511-0.
- [124] M. Kramkowska et I. Zubeł, « Silicon anisotropic etching in KOH and TMAH with modified surface tension », *Procedia Chem.*, vol. 1, n° 1, p. 774-777, sept. 2009, doi: 10.1016/j.proche.2009.07.193.
- [125] H. Seidel, « Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions », *J Electrochem Soc*, vol. 137, n° 11, p. 15, 1990.
- [126] N. Cerniglia et P. Wang, « Dissolution of Germanium in Aqueous Hydrogen Peroxide Solution », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 109, n° 6, p. 508, 1962, doi: 10.1149/1.2425457.
- [127] Y. Shi, J. Liu, Y. Lu, et S. Gu, « Highly Selective Chemical Etching of Si vs. Si₃Ge », p. 3.
- [128] K. Wostyn *et al.*, « (Invited) Selective Etch of Si and SiGe for Gate All-Around Device Architecture », *ECS Trans.*, vol. 69, n° 8, p. 147-152, oct. 2015, doi: 10.1149/06908.0147ecst.
- [129] W. B. Jensen, « The Origin of the “Delta” Symbol for Fractional Charges », *J. Chem. Educ.*, vol. 86, n° 5, p. 545, mai 2009, doi: 10.1021/ed086p545.
- [130] É. Vázquez, C. Dücső, et Á. Pekker, « Characterization of the anisotropic etching of silicon in two-component alkaline solution », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, n° 9, p. 1916-1922, sept. 2007, doi: 10.1088/0960-1317/17/9/021.
- [131] N. A. Tabet, M. A. Salim, et A. L. Al-Oteibi, « XPS study of the growth kinetics of thin films obtained by thermal oxidation of germanium substrates », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 101-103, p. 233-238, juin 1999, doi: 10.1016/S0368-2048(98)00451-4.
- [132] S. Franssila, *Introduction to microfabrication*. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ: J. Wiley, 2004.
- [133] D. Sinha, « Evaluation of Etch Behavior of Doped Silicon Wafer in Wet Cleaning Process », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 4, p. H228, 2008, doi: 10.1149/1.2835209.
- [134] C. Féliers, L. Patria, J. Morvan, et A. Laplanche, « Le peroxyde d'hydrogène en désodorisation physico-chimique : Rôle de la composition de la solution de lavage dans le mécanisme d'action », *Rev. Sci. Eau*, vol. 14, n° 1, p. 3-20, avr. 2005, doi: 10.7202/705405ar.
- [135] I. M. Huygens, W. P. Gomes, et K. Strubbe, « Etching of Germanium in Hydrogenperoxide Solutions », in *ECS Transactions*, Chicago, Illinois, 2007, vol. 6, p. 375-386, doi: 10.1149/1.2731205.
- [136] S. Petitdidier *et al.*, « Growth mechanism and characterization of chemical oxide films produced in peroxide mixtures on Si(100) surfaces », *Thin Solid Films*, vol. 476, n° 1, p. 51-58, avr. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.09.008.
- [137] P. Allongue et V. Costa-Kieling, « Etching of Silicon in NaOH Solutions », *J Electrochem Soc*, vol. 140, n° 4, p. 9, 1993.