



Vers une rupture technologique des procédés plasma pour la structuration de la matière avec une précision sub-nanométrique

Vincent Renaud

► To cite this version:

Vincent Renaud. Vers une rupture technologique des procédés plasma pour la structuration de la matière avec une précision sub-nanométrique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALT051 . tel-03143814

HAL Id: tel-03143814

<https://theses.hal.science/tel-03143814>

Submitted on 22 Mar 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 : **NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Vincent RENAUD

Thèse dirigée par **Erwine PARGON**, Directrice de Recherche,
LTM Grenoble,

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la
Microélectronique (LTM-CNRS)** et du **CEA-Leti**
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,
Automatisme et Traitement du Signal (EEATS)**

Vers une rupture technologique des procédés plasma pour la structuration de la matière avec une précision sub- nanométrique

Thèse soutenue publiquement le **05 Novembre 2020**,
devant le jury composé de :

M. Olivier JOUBERT

Directeur de Recherche CNRS, LTM Grenoble, Président du jury

M. Christophe CARDINAUD

Directeur de Recherche CNRS, IMN Nantes, Rapporteur

M. Rémi DUSSART

Professeur, GREMI Orléans, Rapporteur

Mme Marceline BONVALOT

Maître de Conférences CNRS, LTM Grenoble, Examinatrice

M. Patrice RAYNAUD

Directeur de Recherche CNRS, LAPLACE Toulouse, Examineur

Mme Cécile JENNY

Ingénieur docteur, STMicroelectronics, Crolles, Examinatrice

Mme Erwine PARGON

Directrice de recherche CNRS, LTM Grenoble, Directrice de thèse

Mme Camille PETIT-ETIENNE

Ingénieur chercheuse, LTM Grenoble, Invitée Encadrante de thèse

M. Jean-Paul BARNES

Ingénieur chercheur, CEA-Leti Grenoble, Invité Encadrant de thèse



Titre : Vers une rupture technologique des procédés plasma pour la structuration de la matière avec une précision sub-nanométrique

Résumé :

Depuis une dizaine d'années, l'industrie du semi-conducteur fait face à un défi sans précédent : structurer la matière dans des gammes de dimensions nanométriques avec des facteurs d'aspect toujours plus grands et avec une précision atomique. Or, les technologies plasmas conventionnelles reposant sur l'utilisation de réacteur plasma basse pression à source inductive (ICP) ou capacitive (CCP) ne répondent plus aux exigences de la miniaturisation des dispositifs avancés de la microélectronique. En 2013, le Leti/CEA et le LTM proposèrent un nouveau concept de gravure aux résultats intéressants pour faire de la gravure sélective anisotrope d'espaceurs Si_3N_4 . Ce procédé repose sur deux étapes : une étape d'implantation d'ions légers qui modifie le matériau sur quelques nanomètres suivie d'une étape de retrait sélectif par gravure humide ou par plasma délocalisé en NH_3/NF_3 . Initialement, ce concept nécessitait deux équipements pour réaliser le procédé. Or en 2016, le LTM a acquis un prototype de réacteur permettant de réaliser ces deux étapes au sein d'une même enceinte grâce à un mode de fonctionnement standard CCP (pour l'implant), et un mode en plasma délocalisé permettant une gravure sélective à partir d'espèces neutres uniquement. Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux de thèse est de démontrer le potentiel de ce prototype de réacteur pour faire de la gravure anisotrope sélective et de l'appliquer aux procédés d'espaceurs Si_3N_4 . Pour atteindre cet objectif, il a fallu comprendre les mécanismes impliqués dans les deux étapes du procédé. L'étude des implantations à base de plasma d'He ou d' H_2 a montré que la profondeur de modification est contrôlée par le flux et l'énergie des ions. De plus, si le plasma d'He conduit essentiellement à la rupture de liaisons Si-N dans le matériau, l'hydrogène induit, lui, la création de liaisons Si-H et N-H. L'étude des cinétiques de gravure par ellipsométrie cinétique de Si_3N_4 et SiO_2 en plasma délocalisé de NH_3/NF_3 a montré que la gravure de ces films se fait via la formation d'une couche de sels $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et d'un temps d'incubation avant le début de la réaction. Le film est consommé lors de la formation de la couche de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et les espèces réactives diffusent au travers de la couche de sel fluoré causant un ralentissement de la vitesse de gravure. Des études des cinétiques de gravure en fonction de la température du substrat et des ratios de gaz ont montré que le temps d'incubation est dû à une compétition entre les mécanismes de chimisorption des espèces réactives physisorbées à la surface du film et de désorption de ces dernières sous l'effet de la température du substrat. Une augmentation de la température favorise la désorption des réactifs plutôt que la chimisorption, entraînant une augmentation du temps d'incubation et un ralentissement des cinétiques de gravure. En modifiant l'état de surface par une implantation He ou H_2 , nous avons montré qu'il est possible de réduire les temps d'incubation par rapport à un film non implanté en favorisant l'adsorption grâce à des terminaisons OH en surface. Cette réduction du temps d'incubation offre une fenêtre de procédé où le film implanté se grave avec une sélectivité infinie par rapport au film non implanté. Ce résultat est extrêmement intéressant pour le procédé de gravure d'espaceurs Si_3N_4 dans lequel la sélectivité des surfaces horizontales (implantées) par rapport aux surfaces verticales (non implantées) est capitale. Basé sur cette compréhension, nous avons développé un procédé cyclant une étape d'implantation suivie d'une étape de retrait par plasma délocalisé dont le temps a été ajusté pour être dans la fenêtre de procédé. Les résultats sont prometteurs puisque qu'il est possible d'atteindre une très bonne sélectivité par rapport au flanc des espaceurs non implantés et du substrat en silicium sous-jacent.

Mots-clés : Gravure d'espaceurs Si_3N_4 , technologie plasma en rupture, implantation d'ions légers, gravure en plasma délocalisé, procédé de gravure cyclé, microélectronique

Title : Towards a technological rupture in plasma processing for material patterning with sub-nm precision

Abstract :

For the past ten years, the semiconductor industry has faced an unprecedented challenge : to pattern materials presenting nanometric dimensions and high aspect ratio with an atomic precision. Unfortunately, conventional plasma technologies based on the use of low-pressure plasma reactor with inductive (ICP) or capacitive source (CCP) no longer meet the requirements of the miniaturization of advanced microelectronics devices. In 2013, Leti / CEA and LTM proposed a new etching concept with interesting results for selective anisotropic etching of Si_3N_4 spacers. This process is based on two steps : an implantation step with light ions that modifies the material over a few nanometers followed by a selective removal step using a wet etching or a NH_3/NF_3 remote plasma. Initially, this concept required at least the use of two different and separated equipment but in 2016, the LTM acquired a prototype of reactor that allows to do these two steps in the same reactor. The reactor has the capability to produce both a capacitive discharge that is used for the implantation step and a remote plasma discharge in which only neutral species are involved adapted the selective removal step. In this context, the objective of this thesis work was to demonstrate the potential of this prototype reactor to perform selective anisotropic etching and to apply it to the Si_3N_4 spacer processes. To achieve this goal, it was necessary to understand the mechanisms involved in the two steps of the process. The study of the modifications induced in a Si_3N_4 film by He or H_2 implantation has shown that the modification depth is controlled by the ion dose and energy. Moreover, if the He plasma essentially leads to the breaking of Si-N bonds in the material, the hydrogen induces the creation of Si-H and N-H bonds. The study of the etching kinetics with *in situ* kinetic ellipsometry of Si_3N_4 and SiO_2 in NH_3/NF_3 remote plasma has shown that the etching of these materials proceeds with the formation of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ salts on the surface and that an incubation time exists before the reaction starts. The film is consumed during the formation of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and the reactive species diffuse through the layer of fluorinated salt causing a decrease of the etch rate with increasing time. Studies of the etching kinetics with substrate temperature and gas ratios have shown that the incubation time is due to a competition between the mechanisms of chemisorption of physisorbed reactive species and their desorption from the surface of the material both phenomena driven by the effect of the temperature. An increase in temperature promotes desorption of the etching reactants rather than their chemisorption, leading to an increase of the incubation times and a decrease of the etching kinetics. By modifying the surface state with He or H_2 implantation, we have shown that it is possible to reduce the incubation times compared to a non-implanted film by promoting absorption thanks to OH surface groups. This reduction of the incubation time provides a process window in which the selectivity of the implanted film is infinite prior to a non-implanted film. This result is very interesting for the Si_3N_4 spacer etching process in which the selectivity between horizontal (implanted) and vertical surfaces (non implanted) is capital. Based on this understanding, we have developed a process cycling an implantation step followed by a remote plasma removal step whose time has been adjusted to be within the process window. The results are promising since it is possible to achieve a very good selectivity between the top and bottom of the spacers over both the non-implanted sidewalls and underlying silicon substrate.

Keywords : Si_3N_4 , spacer etching, innovative plasma technology, light ion implantation, remote plasma etching, cycled etching process, microelectronic

Remerciements

Je profite de ces quelques lignes pour adresser mes remerciements ainsi que mes amitiés à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail de thèse.

Je tiens avant tout à remercier tous les membres du jury. Merci à Christophe Cardinaud et Rémi Dussart qui ont bien voulu être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Marceline Bonvalot, Cécile Jenny et Patrice Raynaud pour leur lecture et leurs remarques sur ce manuscrit et qui m'ont permis de perfectionner ce travail. Enfin, je remercie Olivier Joubert qui a eu l'infinie gentillesse d'accepter de faire partie de mon jury à la dernière minute afin que ma soutenance puisse avoir lieu.

Je profite également de ces quelques lignes pour remercier ma directrice de thèse, Erwine Pargon, qui m'a toujours soutenu et qui a probablement offert autant d'énergie que moi à la finalisation de ce travail. J'espère pour autant que cette collaboration te laissera autant de bons souvenirs qu'elle m'en aura laissés à moi.

J'aimerais, dans le même esprit, exprimer toute ma reconnaissance à Camille Petit-Etienne qui a coencadré cette thèse et dont j'ai eu l'immense privilège d'être le premier thésard officiel. Merci pour ta patience, ta pédagogie et ta gentillesse.

Enfin, j'adresse ainsi un immense merci à Jean-Paul Barnes pour toute ton aide et tes explications lors de toutes nos sessions sur le ToF-SIMS. Toutes les matinées ou après-midi passées à la SMCP ont toujours été un vrai plaisir pour moi.

Le travail de thèse est loin d'être un travail isolé, il m'apparaît donc ici important de remercier toutes les personnes des laboratoires du LTM et du CEA-Leti qui m'ont accueilli et aidé durant cette thèse ainsi que le labex Minos qui a permis à cette thèse d'exister. S'il m'est impossible de dresser une liste exhaustive, ma mémoire n'est malheureusement pas infaillible, je souhaite tout de même nommer ici certaines de ces personnes tandis que je demanderai à ceux que j'ai oublié de me pardonner. Je remercie donc tous les experts de l'équipe de gravure du LTM : Laurent, Émilie, Gilles et Jérémie, pour leurs précieux conseils ainsi que leur accueil dans l'équipe. Je souhaite également remercier Sandrine et Sylvain pour toutes les analyses FIB-STEM, TEM et EDX qu'ils ont faites pour moi ; Névine pour m'avoir aidé lors de mes caractérisations FTIR et MIR-FTIR ; Nicolas pour ses mesures AFM et son aide lors de mes transferts sous vide ; Bernard et Seb pour m'avoir aidé pour l'XPS et Jean-Hervé pour m'avoir formé et aidé à développer mes modèles ellipsométriques lors de mes centaines d'heures de traitement de data... Je souhaite également remercier Malou, Sylvaine et Gaëlle pour toutes les fois où elles m'ont aidé à me sortir de mes misères administratives ou de mes "étourderies" !

Les thèses ne sont pas que faites pour apprendre et expérimenter et je souhaite également remercier ici tous ceux qui ont accompagné ce périple par d'autres soutiens. Je tiens ainsi à saluer Mathieu, Nicolas, Oleh, Maria, Gaspard, Salma, Laurène, Robert, Émilie, Florian, Cyril, Flo, Antoine et tous les thésards, stagiaires et postdocs de l'équipe gravure du LTM avec qui ça a toujours été un plaisir de travailler, manger, partager et de se disputer les créneaux de gravure et d'XPS. De manière plus générale, je salue aussi Pauline, Marie-Léonore, PV, Ludo, Sara, Oumaima et tous ceux "des équipes ennemies" du LTM avec qui j'ai toujours passé d'agréables moments durant cette thèse. Je n'oublie pas pour autant tous ceux du CEA qui m'ont accueilli comme un des leurs et sans qui la plupart de mes midis n'auraient pas été les mêmes : Andy, Philippe, Mathieu, Alan, Ugo, Damien, Yann et tous

les autres.. J'adresse ici une pensée spéciale à tous ceux qui étaient du voyage en Californie et qui se reconnaîtront. Plus beau voyage de ma vie !

Enfin, il y a tous ceux qui, non content de me supporter au travail, ont poussé le vice jusqu'à me côtoyer en dehors de celui-ci. Je remercie ici mes ami-e-s : Alicia, Antoine, Mathieu Quebec, Mathias, Sylvain, Virginie, Ronan (allez Rennes !!!), Stéphane, Thibault, Nico, Flo, Victor, Thib mais aussi tout le groupe des blind tests.. Ces quelques années passées sur Grenoble furent pour moi presque aussi enrichissantes que les 25 précédentes et c'est sans conteste grâce à vous !

J'adresse ici une mention toute particulière à Vincent et Samia qui ont ponctué cette thèse de leur omniprésence au travers de nos "un peu nombreuses mais pas trop trop quand même" pauses café. J'en profite du coup pour adresser mes plus amicales pensées à Rémi et Gauthier qui en plus d'avoir dû me supporter lors de ces cafés, ont eu la gentillesse de m'apprendre à rédiger sur Latex et de me faire des caractérisations TEM et EDX.

Je remercie Sana, pour toute son aide, son support et puis, le reste aussi.

Enfin, il y a ceux qui me connaissaient d'avant et qui ont assisté, parfois dubitatifs, à tous les changements que cette thèse a opérés sur moi. Je pense ici à mes amis de Montpellier : les frères Lousteau, Niyazi, Cel, Serena, Nico, Adel, Bru et Kev, Jean-noël et j'en passe mais également aux amis de très longue date : Ambroise, Etienne, Paul et, bien sûr, Adrian.

Bien sûr, je finirai ces remerciements par ceux pour qui on se montre rarement sous son meilleur jour mais qui pour autant nous aiment tout autant qu'on les aime ! Je remercie mon frère, Pascal, ma sœur, Jeanne, Mathieu et l'adorable petite Martha et, bien sûr, mes parents, sans qui, rien de tout cela n'aurait été possible.

Table des matières

1	Contexte de l'étude	1
1.1	Les enjeux de la micro-électronique	1
1.1.1	Les circuits intégrés à technologie CMOS	1
1.1.2	La course à la miniaturisation	3
1.1.2.1	Loi de Moore	3
1.1.2.2	Limites de la loi de Moore	3
1.1.2.3	More Than Moore	5
1.2	Étapes technologiques impliquées dans la fabrication des transistors et problématiques face à la miniaturisation	6
1.2.1	Les étapes de fabrication des transistors	6
1.2.2	La lithographie et ses limitations	7
1.2.3	La gravure par plasma et ses limitations	10
1.2.3.1	Le plasma	10
1.2.3.2	Les réacteurs	11
1.2.3.3	Les mécanismes de la gravure plasma	12
1.2.3.4	Les critères de gravure	16
1.2.3.5	Les limitations des technologies plasma	18
1.3	La gravure par couche atomique et les nouvelles technologies plasma	21
1.3.1	Principe de l'ALE	22
1.3.2	Les avantages de L'ALE	22
1.3.3	Mise en œuvre de L'ALE	23
1.3.4	Développement de technologies pour mettre en œuvre l'ALE	24
1.3.4.1	Les plasmas pulsés	24
1.3.4.2	Les plasmas à basse température électronique	26
1.4	Le procédé de gravure des espaceurs	26
1.4.1	Principe	26
1.4.2	État de l'art de la gravure des espaceurs	28
1.4.2.1	Par plasma continu dans des réacteurs ICP	28
1.4.2.2	Par plasma Pulsés synchronisés dans des réacteurs ICP	29
1.4.2.3	Smart Etch	29
1.4.3	Objectifs de thèse	32
2	Dispositifs expérimentaux	41
2.1	Description du réacteur de gravure	41
2.2	Présentation des échantillons	44
2.3	Techniques de caractérisation	47
2.3.1	Microscopie électronique	47
2.3.2	Réflectométrie par Rayon X	47
2.3.3	Microscopie à Force Atomique	49
2.3.4	Spectroscopie de photoélectrons X	49
2.3.4.1	Description de l'équipement AR-XPS	50
2.3.4.2	Analyse des échantillons	51
2.3.5	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	53

2.3.5.1	Dispositif expérimental	53
2.3.5.2	Caractérisation des échantillons	54
2.3.6	Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol	56
2.3.6.1	Principe de fonctionnement	56
2.3.6.2	Dispositif expérimental	59
2.3.6.3	Caractérisation des échantillons	60
2.3.7	Ellipsométrie	60
2.3.7.1	Dispositif expérimental	61
2.3.7.2	Lois de dispersion des matériaux étudiés	61
3	Modification de films de Si_3N_4 par implantations d'ions légers générés par plasma de H_2 ou de He	65
3.1	État de l'art d'une implantation d'ions légers faiblement énergétiques dans un film de nitrure de silicium	65
3.2	Caractérisation de la couche d'un Si_3N_4 LPCVD modifiée par l'implantation d'ions légers générés par un plasma H_2 ou de He	67
3.2.1	Conditions d'implantation	67
3.2.2	Détermination de la profondeur d'implantation des ions de He et de H_2 dans un Si_3N_4 implanté	68
3.2.2.1	Par STEM-EDX	68
3.2.2.2	Par XRR	70
3.2.3	Détermination de la composition chimique de la couche de Si_3N_4 implanté . . .	73
3.2.3.1	Par AR-XPS	73
3.2.3.2	Par ToF-SIMS	77
3.2.3.3	Par MIR-FTIR	83
3.2.4	Résumé sur l'impact d'une implantation He et H_2 sur un film de Si_3N_4	85
3.3	Impact des paramètres d'implantation	86
3.3.1	Influence de la dose implantée	86
3.3.2	Impact de l'énergie cinétique des ions	89
3.3.3	Impact d'une implantation en plasma de O_2	92
3.3.3.1	Épaisseur modifiée	92
3.3.3.2	Caractérisation physico-chimique	93
3.4	Conclusions	94
4	Mécanismes de gravure de matériaux à base de Si en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$	99
4.1	État de l'art sur la gravure de SiO_2 en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$	99
4.2	Caractérisation de la couche de sels fluorés formée sur les surfaces de SiO_2 et Si_3N_4 exposées à un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$	106
4.2.1	Difficultés rencontrées lors des caractérisations	106
4.2.1.1	Problèmes de caractérisation liés à l'équipement de gravure	106
4.2.1.2	Problèmes intrinsèques à certains équipements de caractérisation . . .	106
4.2.1.3	Problème de caractérisation liés à la remise à l'air	107
4.2.1.4	Protocole expérimental	107
4.2.2	Élaboration d'un modèle ellipsométrique pour les sels fluorés	107
4.2.2.1	Mesure d'épaisseur de la couche de sel fluoré par AFM	108

4.2.2.2	Mise au point de la loi de dispersion des sels fluorés pour le Si_3N_4 et le SiO_2	108
4.2.3	Caractérisation de la couche de sel fluoré formée sur un Si_3N_4 LPCVD	113
4.2.3.1	Caractérisation de la couche de sel fluoré par FTIR	114
4.2.3.2	Caractérisation de la couche de sel fluoré par ToF-SIMS	117
4.2.3.3	Résumé	120
4.3	Mécanismes de gravure du Si_3N_4 LPCVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$	120
4.3.1	Cinétique de gravure des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$	120
4.3.1.1	Méthodologie	120
4.3.1.2	Modélisation des cinétiques de gravure	121
4.3.1.3	Désorption des sels fluorés à 100 °C	124
4.3.1.4	Rôle de l'oxyde natif	126
4.3.1.5	Mécanismes de gravure du film de Si_3N_4 LPCVD	130
4.3.2	Impact de la température du substrat	137
4.3.2.1	Cinétiques de gravure en fonction de la température du substrat	138
4.3.2.2	Impact de la température sur le temps d'incubation	138
4.3.2.3	Impact de la température sur les vitesses de gravures	140
4.3.3	Impact des ratios de gaz	143
4.3.3.1	Étude à 100 °C	144
4.3.3.2	Étude à 60 °C	148
4.4	Mécanismes de gravure des matériaux à base de Si riche en H en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$	151
4.4.1	Cinétique de gravure des films de SiO_2 et de SiN_x PECVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 60 °C	151
4.4.2	Cinétique de gravure des films de SiO_2 et de SiN_x PECVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 100 °C	155
4.5	Conclusions sur les mécanismes de gravure d'un nitrure de silicium en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$	159
5	Mécanismes de gravure d'un film de Si_3N_4 implanté en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$	167
5.1	Cinétiques de gravure en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$	167
5.1.1	Cas de films de Si_3N_4 implantés par H_2 ou de He	167
5.1.1.1	Impact de l'implantation sur le temps d'incubation	169
5.1.1.2	Impact de l'implantation sur les cinétiques de gravure	172
5.1.2	Cas de films de Si_3N_4 implantés par des plasmas à base d'oxygène	175
5.2	Impact des paramètres d'implantation sur les cinétiques de gravure	177
5.2.1	Impact de la dose implantée	178
5.2.2	Impact de l'énergie ionique	181
5.2.2.1	Étude dans l'état quasi-stationnaire	181
5.3	Proposition d'une application pour la gravure d'espaces en nitrure de silicium	185

6	Procédé de gravure cyclique alternant étapes d'implantation et de plasma délocalisé	189
6.1	Gravure cyclique alternant une implantation par plasma de H_2 et un retrait par plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$	189
6.1.1	Cinétique de gravure par cycle d'un film de Si_3N_4	189
6.1.2	Évolution de l'état de surface du film de Si_3N_4 pendant le procédé de gravure cyclique	193
6.2	Arrêt sélectif de la gravure sur silicium et sur dioxyde de silicium	196
6.2.1	Arrêt sélectif de la gravure sur SiO_2	196
6.2.1.1	Cinétiques de gravure	196
6.2.1.2	État de surface post-gravure	197
6.2.2	Arrêt sélectif de la gravure sur Si	199
6.2.2.1	Protocole Expérimental	199
6.2.2.2	Application de 7 cycles de gravure	200
6.2.2.3	Application de 6 cycles et d'une sur-gravure	201
6.2.2.4	Nettoyage de la surface du silicium par une gravure humide HF . . .	205
6.3	Application du procédé cyclique à des échantillons de Si_3N_4 patternés	207
6.3.1	Espaceurs pour le multi-patterning	208
6.3.1.1	Description des échantillons	208
6.3.1.2	Résultats	208
6.3.2	Espaceurs de grille pour les technologies imageurs	211
6.3.2.1	Description des échantillons patternés	211
6.3.2.2	Résultats	212
6.4	Conclusions	214
	Conclusion Générale	219
	Annexes	225

Contexte de l'étude

Ce premier chapitre a pour objectif de contextualiser le travail de cette thèse dans le domaine de la micro-électronique et de définir les différentes problématiques qui en résultent. Ainsi, nous rappellerons succinctement dans un premier temps l'historique de la micro-électronique, le principe des transistors à effet de champs et leur rôle indispensable dans la conception des circuits intégrés. Nous verrons également pourquoi la micro-électronique maintient sa course effrénée vers la miniaturisation des dispositifs et de quelle manière le sujet de cette thèse s'inscrit dans cette dynamique. Dans un second temps, nous nous attarderons sur les notions élémentaires de la gravure par plasma ainsi que sur les difficultés causées par cette miniaturisation et par l'émergence de nouvelles architectures et de nouveaux matériaux de plus en plus complexes dans les dispositifs en micro-électronique. Ensuite, nous verrons comment de nouvelles solutions sont imaginées pour éluder les limitations des procédés conventionnellement utilisés pour graver la matière. Finalement, après un bref état de l'art sur le principe et les problématiques propres à la gravure des espaceurs en nitrure de silicium, nous présenterons le procédé de gravure séquentiel qui fait l'objet de ce sujet de thèse avant de définir les objectifs de notre travail.

1.1 Les enjeux de la micro-électronique

Depuis ces 50 dernières années, l'industrie des semi-conducteurs a envahi notre quotidien grâce à une amélioration des performances des circuits intégrés tout en diminuant les coûts de fabrication. Si bien qu'aujourd'hui, la micro-électronique est omniprésente dans les produits grand public tel que les ordinateurs portables, les téléphones mobiles ou les appareils électro-ménagers. Ainsi, peu à peu, l'industrie de la micro-électronique est devenu un acteur majeur dans les secteurs d'activités économiques et industriels mondiaux. L'essor très important de la micro-électronique de ces dernières années est basé sur la réduction en dimension de l'unité de base du circuit intégré : le transistor MOS. Or, la réduction d'échelle des transistors MOSFET s'accompagne forcément d'une réduction de toute l'architecture du circuit intégré (cf. Figs. 1.1 (a) et (b)). Afin de bien comprendre les tenants et les aboutissants, il est donc important de décrire brièvement le fonctionnement des transistors MOSFET et son intégration dans un circuit intégré.

1.1.1 Les circuits intégrés à technologie CMOS

Les transistors MOSFET peuvent être assimilés à un interrupteur qui laisse ou non passer le courant électrique. Ils permettent notamment de contrôler l'information numérique dans les dispositifs intégrés. Le transistor MOSFET est composé de 4 zones principales (3 électrodes et le substrat) qui peuvent être électriquement contrôlées : la **grille** qui joue le rôle d'interrupteur du courant entre la **source** et le **drain** et le **substrat** (cf. Fig.1.1 (b)). Le substrat est un semi-conducteur de type N (c-à-d présentant un excès d'électrons) ou P (c-à-d présentant un excès de trous) faiblement dopé. Dans ce substrat, deux zones sont fortement dopées de type inverse au substrat (par exemple N+ si le

substrat est de type P) qui deviendront la source et le drain. La grille est le matériau "métallique" de l'empilement MOS. Elle est séparée du substrat semi-conducteur par un oxyde de grille afin de former une capacité entre la grille et le substrat. Initialement la grille était un métal qui a ensuite été remplacé par du poly-silicium fortement dopé. L'empilement a depuis à nouveau évolué vers un empilement poly-Si dopé/métal. Les flancs de la grille sont protégés par des espaceurs isolants généralement en nitrure de silicium et dont le rôle sera plus amplement décrit dans la section 1.4. Le transistor MOSFET ne met en jeux qu'un seul type de porteur de charge (électrons ou trous). Le principe de fonctionnement du transistor est le suivant. Lorsqu'aucune tension n'est appliquée à la grille, aucun courant ne passe si on applique une tension entre la source et le drain (V_{DS}). On est dans l'état fermé. Si on applique un champ électrique sur la grille suffisamment important ($V_G > V_{Th}$), on observe la formation d'un canal de conduction entre la source et le drain qui permet au courant de circuler lorsque V_{DS} n'est pas nul. La longueur du canal de conduction dépend de la longueur de la grille.

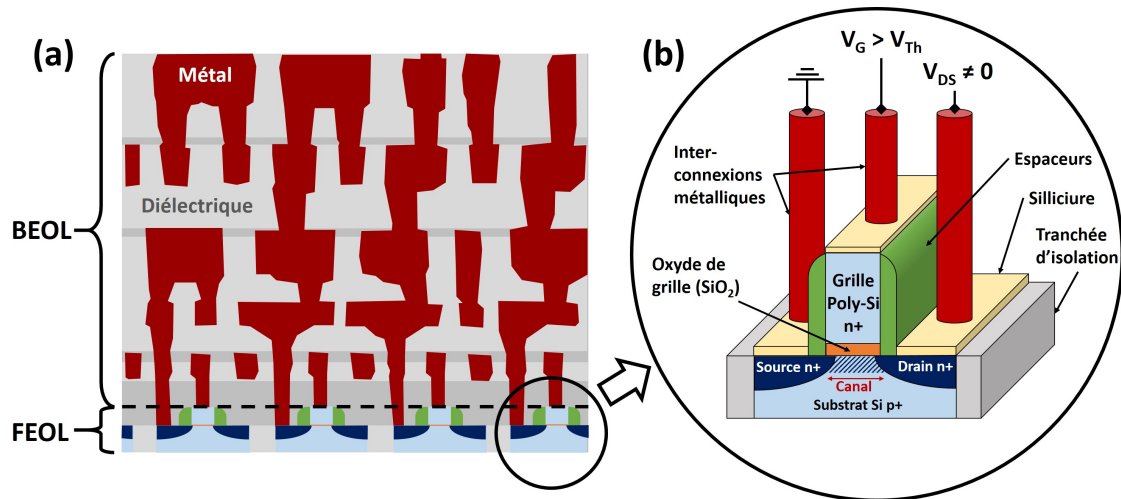


FIGURE 1.1 – (a) Illustration d'une vue en coupe d'un circuit intégré composé de transistor MOS et (b) représentation schématique d'un transistor planaire MOSFET de type n.

On appelle un n-MOSFET un transistor dans lequel les charges responsables de la conduction sont les électrons. Au contraire, si ce sont les trous qui sont responsables de la conduction, on parle de transistor p-MOSFET. Dans un dispositif *Complementary* MOS, les transistors n-MOSFET et p-MOSFET sont associés pour réaliser des fonctions électroniques élémentaires.

Le circuit intégré est l'association d'une puce et d'un boîtier (qui permet de protéger la puce). La puce est le cœur du circuit intégré qui réalise des fonctions complexes de calculs (contrairement à des composants discrets ou unitaires comme les résistances, les diodes, les condensateurs qui ne réalisent qu'une seule fonction). Elle est composée de plusieurs millions de composants élémentaires (essentiellement des transistors) qui sont intégrés sur le même substrat (souvent en silicium) et qui sont reliés entre eux de manière à constituer des fonctions logiques (inverseur, portes « et », « ou », etc.). Lors de la conception des circuits intégrés, on distingue les étapes appartenant au *Front-End* et celles appartenant au *Back-End* (cf. Fig.1.1 (a)). Le *Front-End* comprend toutes les étapes de fabrication des transistors. Lors des étapes *Front-End* (qui seront plus amplement décrites par la suite : cf. Sect.1.2), le contrôle dimensionnel des motifs est très important et les procédés de gravure,

en particulier la gravure des espaceurs en nitrure de silicium, sont considérés comme critiques pour l'élaboration des dispositifs. Le *Back-End*, quant à lui, comprend toutes les étapes de connexion des transistors entre eux (de l'élaboration des contacts métalliques du transistor à la dernière étape de fabrication du microprocesseur précédant la mise en boîtier de la puce).

1.1.2 La course à la miniaturisation

1.1.2.1 Loi de Moore

L'essor de la micro-électronique repose donc sur la miniaturisation du transistor MOS et de toute l'architecture du circuit intégré. En effet, dans les transistors MOSFETs, le transfert d'information entre la source et le drain se fait en agissant sur la polarisation de grille. L'intérêt de réduire la longueur de grille (et donc du canal de conduction) est facilement démontré par l'équation 1.1 qui montre que le temps de commutation du transistor τ est proportionnel à la capacité de grille C_G , à la tension de Drain (V_{DS}) et est inversement lié au courant débité dans le canal I_{ON} . Ainsi, plus la longueur de la grille sera courte, plus la vitesse de fonctionnement du transistor sera grande et plus le courant nécessaire à la commutation du transistor faible. En plus d'augmenter les performances du composant, diminuer la taille du canal permet grâce à la réduction d'échelle - qui implique une réduction de toutes les dimensions du transistor lorsque l'on réduit la longueur de grille - également d'augmenter la densité des transistors par plaquette et, de ce fait, d'augmenter la production. Cette diminution des transistors est donc économiquement favorable.

$$\tau = C_G \frac{V_{DS}}{I_{ON}} \quad (1.1)$$

Cette convergence des intérêts économiques et fonctionnels a poussé les acteurs de l'industrie à suivre dès l'année 1965 la loi de Moore. Cette loi empirique, énoncée par G. Moore, prédit que les performances des transistors doivent doubler chaque année [Moore 1965], ce qui oblige l'industrie de la micro-électronique à être en constante évolution. Cette estimation est revue à la baisse en 1975 où G. Moore estime que la densité de transistor doit doubler tous les deux ans [Moore 1975]. Pour suivre les prédictions de la Loi de Moore, les industriels se référaient depuis la fin des années 1990 à l'ITRS (pour *International Technology Roadmap for Semiconductors*) qui proposait régulièrement les objectifs à atteindre à court et moyen terme pour maintenir la progression de Moore.

1.1.2.2 Limites de la loi de Moore

Les intérêts de l'industrie de la micro-électronique sont alors clairs : il faut miniaturiser les transistors. Malheureusement, la réduction d'échelle de l'architecture planaire a introduit plusieurs effets parasites qui sont un frein à la poursuite de la loi de Moore dans les délais impartis (l'ITRS a aujourd'hui été abandonné pour l'IDRS et on parle de *More Moore* [IEEE 2016]). Pour s'affranchir de ces effets parasites, il a donc fallu introduire de nouveaux matériaux et de nouvelles architectures de grille (cf. Fig.1.2). Ainsi, la réduction d'échelle provoque une augmentation des courants de fuite au travers de l'oxyde de grille via des effets tunnels. Il a fallu introduire des matériaux à plus grande permittivité, dits *high-k*, que l'oxyde de silicium (utilisé jusqu'alors pour l'oxyde grille) afin d'obtenir une capacité d'oxyde identique pour une épaisseur d'oxyde de grille plus grande [Hoeneisen 1972]. De

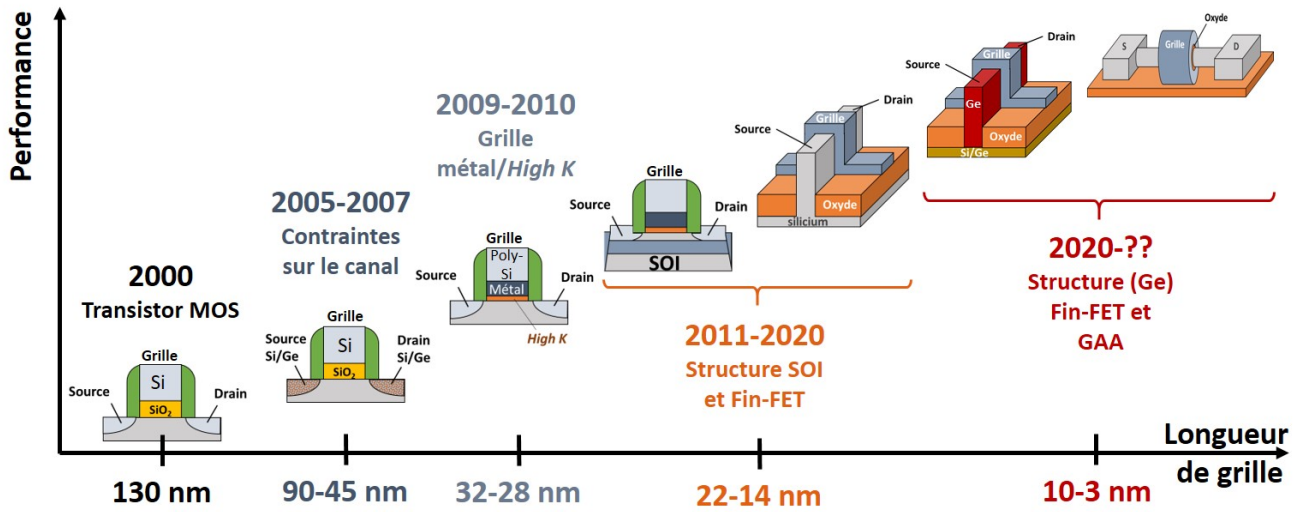


FIGURE 1.2 – Illustration de la complexification des architectures de grille de transistor MOS en fonction des nœuds technologiques.

même, la capacité de grille est également perturbée par la densité d'états limitée du semi-conducteur dopé utilisé pour la grille. En effet, une capacité parasite causée par l'appauvrissement des charges mobiles à l'interface grille/oxyde de grille (zone de déplétion) vient se placer en série avec la capacité de l'oxyde de grille et diminuer ainsi la capacité de grille totale, ce qui altère le courant de saturation du transistor [Skotnicki 2010, Gusev 2001]. Il est alors nécessaire de remplacer le poly-silicium par du métal dont la densité d'état est nettement plus élevée (cf. Fig.1.2). D'autres effets parasites apparaissent lorsque la longueur de grille diminue : les effets de canaux courts (ou SCE pour *Short Channel Effect*) [Young 1989] et de drain (ou DIBL pour *Drain Induced Barrier Lowering*) [Fikry 1994]. Lorsque les zones de charges d'espace des jonctions de source et de drain se recouvrent, la densité de porteur à l'interface isolant-semiconducteur ne dépend plus uniquement de la tension de grille et la barrière de potentiel nécessaire pour créer la zone d'inversion (tension de seuil) s'abaisse (cf. Fig.1.3). Un courant peut alors circuler entre la source et le drain même à l'état bloqué. Ce phénomène est amplifié si une tension de drain est appliquée puisque l'épaisseur des zones de charges d'espaces des jonctions de source et de drain augmente avec la tension source-drain. Pour éviter ces effets de canaux courts, il est alors nécessaire d'augmenter la capacité du diélectrique de grille. Il a alors fallu introduire de nouvelles architectures de grille tel que les structures FinFET (pour *Fin Field Effect Transistor*) où la zone active sous forme d'aileron possède 3 faces recouvertes par la grille [Hisamoto 1998] ou bien FDSOI (*Fully Depleted Silicon On Insulator*) qui conserve l'architecture planaire de grille sur des substrats SOI, ce qui permet de diminuer les capacités parasites entre la source et le drain [Fenouillet-Beranger 2009, Bruel 1997](cf. Fig.1.2). Ces deux solutions proposées respectivement par Intel et STMicroelectronics pour perpétuer la miniaturisation des transistors sont alors devenues deux voies qui ont déterminé l'avenir de la micro-électronique. Lorsque j'ai commencé cette thèse (en décembre 2016), le nœud technologique des transistors était de 14 nm pour des architectures de type FinFET ou FDSOI et une longueur de grille effective de 24 nm. Les grilles des FinFETs étaient alors en TiN et l'oxyde de grille en HfO₂. Le vrai défi était alors devenu technologique puisque la réalisation de transistors avec de tels empilements et architectures de grille se révélait alors être d'une complexité sans précédent. A cela s'ajoute que pour les nœuds technologiques à venir (sub-10 nm), de nouvelles

architectures sont encore envisagées telles que les architectures à grille enrobante, appelées GAA (*Gate All Around*), qui permettent un contrôle électrostatique extrêmement bon. Au vue de ces nouveaux défis technologiques et du coût extrêmement élevé de la mise en œuvre de ces nouvelles architectures, une voie alternative a également émergée : le *More than Moore*.

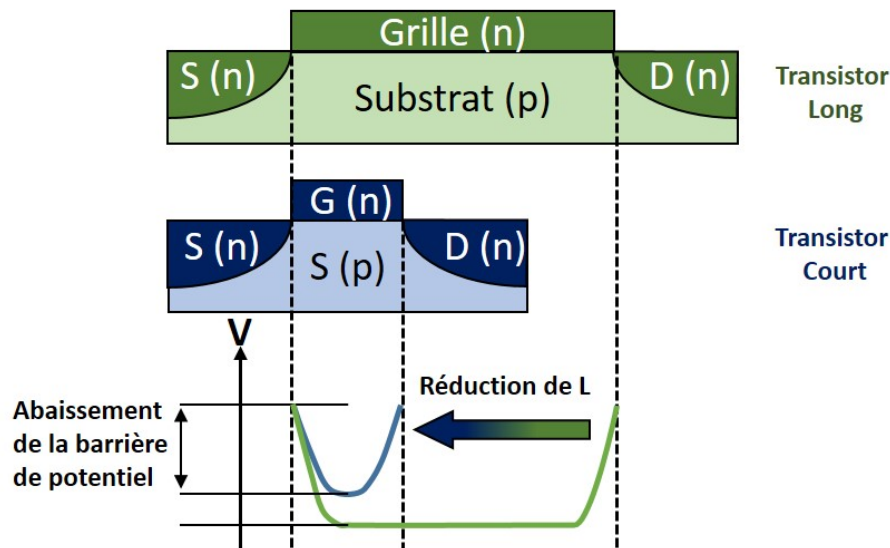


FIGURE 1.3 – Abaissement de la barrière de potentiel en fonction de la longueur du canal.

1.1.2.3 More Than Moore

Aujourd'hui, les industriels possèdent des pistes concrètes tant qu'à la fabrication des transistors pour les nœuds technologiques de 3 à 5 nm avec les architectures GAA. Cependant, on estime que d'ici 2030, les nœuds technologiques de 2-3 nm seront atteints et, avec eux, la fin de la miniaturisation des transistors sera actée. En effet, les lois de la physique démontrent qu'il ne sera alors plus possible de réduire les dimensions des transistors. De plus, à cette limitation physique s'ajoute des freins économiques puisque, de nos jours, la mise au point de chaque nouvelle génération technologique s'accompagne d'une hausse faramineuse des coûts de production et de recherche et développement. La rentabilité de la réduction des dimensions des transistors n'est alors plus garantie. C'est pour cela que depuis quelques années, la plupart des acteurs de l'industrie de la micro-électronique se tournent vers un nouveau champ d'innovation : le *More Than Moore*.

L'optique du *More Than Moore* est, plutôt que de miniaturiser les puces à tout prix, de miser sur la diversification de leurs fonctionnalités. Cela permet aux puces *More Than Moore* de couvrir de nombreuses applications et d'interagir en fonction de leur environnement. On parle alors de l'Internet des objets (ou IoF pour *Internet of Thing*). Pour cela, on peut ajouter à une puce CMOS des fonctionnalités non digitales tels que des dispositifs radiofréquence, des circuits analogiques, des mémoires embarquées ou encore des capteurs d'image qui permettent un enrichissement des fonctions des circuits. Les domaines d'applications visés par les technologies *More Than Moore* sont vastes et, parmi eux, on peut citer la télécommunication, les énergies propres ou encore les appareils du quotidien (téléphones portables, LEDs, etc.).

Les enjeux actuels de la recherche en micro-électronique autour des technologies *More Than Moore* portent principalement sur l'intégration des composants analogiques et numériques sur un même substrat. Il est par exemple indispensable que les dispositifs ne souffrent pas d'une consommation énergétique trop importante ou d'une dissipation thermique excessive. Les problématiques des technologies *More Than Moore* restent similaires à celle des technologies *More Moore* et il est crucial que les procédés de fabrication, et en particulier des procédés de gravure par plasma, soient totalement maîtrisés.

1.2 Étapes technologiques impliquées dans la fabrication des transistors et problématiques face à la miniaturisation

1.2.1 Les étapes de fabrication des transistors

Pour structurer la matière, on utilise la plupart du temps une approche dite *Top-Down* qui peut être résumée comme l'enchaînement d'étapes de dépôt de matériaux à structurer, de lithographie et de gravure par plasma. L'étape de lithographie permet l'impression de motifs dans une résine photosensible, qui sont ensuite transférés dans l'empilement de matériaux sous-jacents par gravure par plasma. Comme illustré en figure 1.4, c'est cette approche qui est utilisée pour définir la grille du transistor.

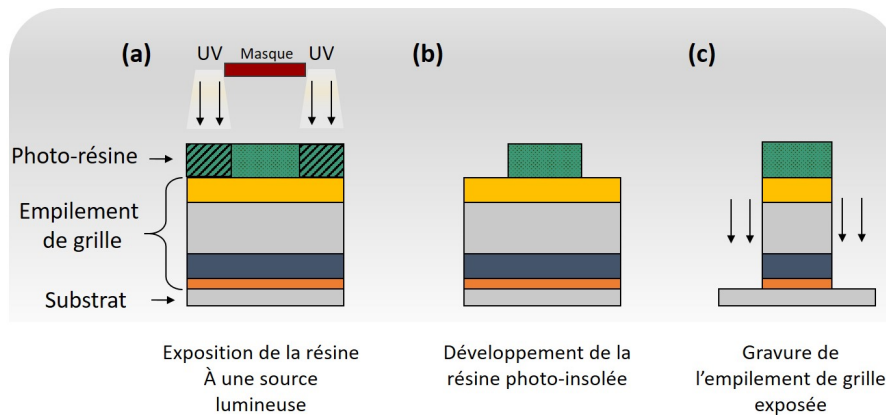


FIGURE 1.4 – Schéma de principe d'un transfert de motif d'un empilement de grille par photolithographie d'une résine photo-sensible positive suivie d'une gravure par plasma.

Une fois la grille définie, plusieurs étapes complètent la fabrication du transistor (cf. Figs.1.5) :

— Réalisation des espaceurs

Cette étape de fabrication comprend une étape de dépôt fin et conforme de nitrure de silicium réalisé par PEALD (*Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition*) sur les motifs de l'empilement de grille. Le nitrure de silicium est généralement choisi pour former les espaceurs puisqu'il s'agit d'un matériau dense, sans trous et sans amincissement local. Il est important que la stœchiométrie du film de nitrure soit très proche de Si_3N_4 et que le dépôt de nitrure soit uniforme afin de garantir sa robustesse. L'étape de dépôt est suivie d'une étape de gravure par plasma qui vise à retirer les

surfaces horizontales du dépôt d'espaceurs sélectivement aux surfaces verticales (cf. Fig.1.5 (a) et (b)). La gravure des espaceurs est suivie d'un nettoyage par bain HF 1 %. Les étapes de fabrication des espaceurs sont cruciales puisque ces derniers vont, d'une part, définir la longueur réelle du canal de conduction et, d'autre part, le rôle des espaceurs de grille est d'empêcher la formation d'un courant entre la grille et la source ou le drain. En effet, pour garantir l'efficacité du transistor, il est important que le délai d'interconnexion du transistor (τ_i) défini par l'équation $\tau_i = R_{ON} \cdot C_{overlap}$ (où R_{ON} correspond à la résistance du circuit et $C_{overlap}$ est donnée par la capacité entre l'espaceur et la source ou le drain) soit le plus faible possible [Mathieu 2009]. Ainsi, la forme des espaceurs doit délimiter les jonctions de source et de drain par rapport à la grille et garantir l'isolation électrique entre la grille et les futurs contacts de la source et du drain.

— Réalisation des jonctions source/drain

Initialement, les jonctions de source et de drain étaient réalisées par implantation directe des dopants dans la zone active pour former les caissons de source et de drain. La façon de faire a depuis évolué et les jonctions source drain sont aujourd'hui réalisées par épitaxie dopée (cf. Fig.1.5 (c)). Pour la fabrication des transistors N-MOS, l'étape d'épitaxie est dopée *in situ* avec du phosphore tandis qu'on utilise du bore pour la fabrication des transistors P-MOS. Les dopants vont ensuite diffuser vers le silicium du SOI (sous-jacent à la couche épitaxiée) grâce à un recuit thermique. Dans ce type d'intégration, les étapes de formation d'espaceurs et d'épitaxie sont intriquées.

— Formation des contacts métalliques

Une fois les jonctions de source et de drain réalisées, on établit les contacts électriques qui vont permettre de connecter le transistor aux lignes de métaux du *Back-End* (cf. Fig.1.5 (d)). Ce contact est établi par la formation d'un siliciure métallique produit par la réaction entre une couche mince de métal et la zone active des électrodes du transistor (source, drain ou grille).

Ainsi, la maîtrise des étapes de fabrication de la grille, des espaceurs, de la source et du drain et des contacts est impérative pour garantir le bon fonctionnement du transistor. Ce postulat est d'autant plus vrai que leurs conceptions se compliquent avec la miniaturisation des dispositifs et donc la complexification et l'intégration de nouveaux matériaux dans les architectures de grille. C'est pour cette raison que les technologies utilisées pour la gravure ou la lithographie doivent être les plus précises possibles. De nouvelles technologies ou de nouveaux concepts sont alors régulièrement mis au point pour permettre la réduction des dimensions et la complexification des architectures de grille et de leurs empilements.

1.2.2 La lithographie et ses limitations

La photo-lithographie, qui peut être définie comme la capacité à projeter des images claires par projection sur la plaquette, est limitée par la longueur d'onde de la source lumineuse utilisée et par les phénomènes de diffraction de la lumière (causés par le passage des ondes lumineuses à travers les fentes que constituent les masques). La résolution de la lithographie est donnée par la loi de Rayleigh (cf. Eq.1.2) :

$$R = K \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (1.2)$$

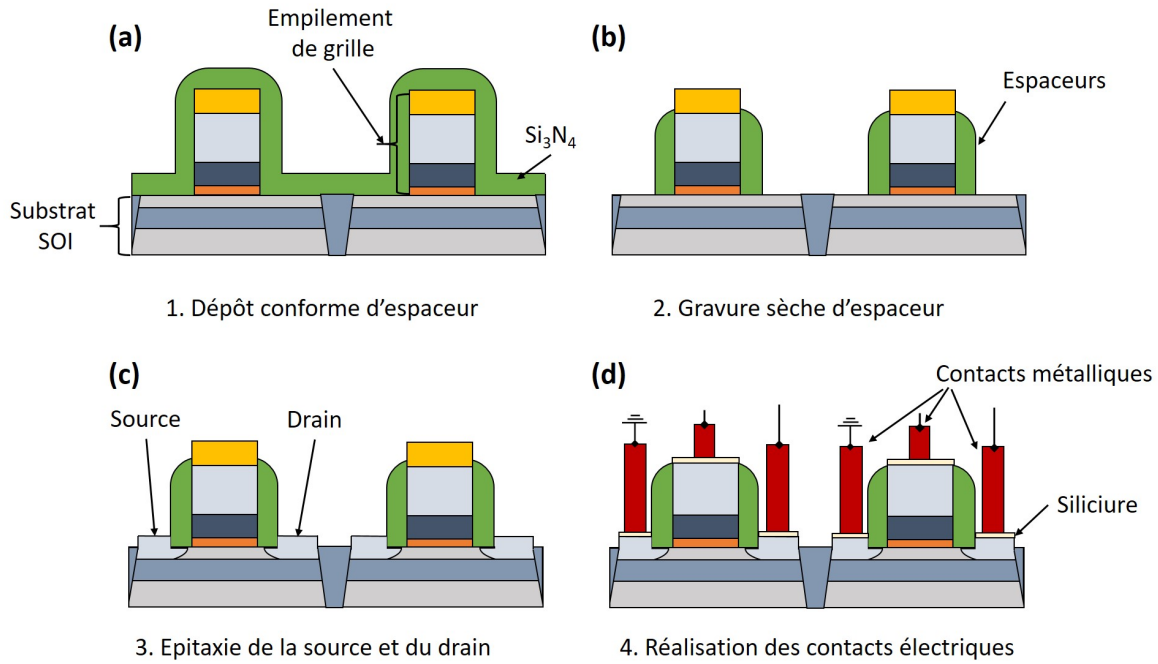


FIGURE 1.5 – Illustrations des étapes (a) de dépôts et (b) de gravure d'espaceurs, (c) de la reprise d'épitaxie de la source et du drain et (d) de la réalisation des contacts métalliques.

Où K est un paramètre défini par la résine et l'appareillage, λ est la longueur d'onde de la source et NA est l'ouverture numérique. Ainsi, d'après la relation de Rayleigh, pour diminuer la résolution en lithographie, il faut diminuer la longueur d'onde de la source lumineuse. Des générations de lithographie se sont alors succédées, passant de sources lumineuses de longueur d'ondes de 365 nm (pour une résolution de 500 nm), à 248 nm (250 nm) puis 193 nm (pour les nœuds technologiques de 90 à 60 nm) qui fut pendant longtemps la plus faible longueur d'onde utilisable pour la photolithographie. Pour améliorer encore la résolution, une solution consiste à appliquer de l'eau ($n = 1,33$) ou un autre milieu aqueux d'indice supérieur à l'air ($n = 1$) entre la plaquette de silicium et le rayonnement ultra-violet (ou bien à placer la plaquette ou tout le système dans le fluide). On parle alors de lithographie à immersion. Au début de ma thèse, la lithographie la plus utilisée était la lithographie 193 nm par immersion qui permet au mieux d'atteindre le nœud technologique de 14 nm. A cette époque, la lithographie Extrême Ultraviolet (EUV) est la solution attendue pour prendre le relais de la lithographie 193 nm à immersion mais cette dernière tarde à arriver à maturité et n'est alors pas encore industrialisable. C'est pour cette raison que des stratégies dites de multiple *patterning* ont été introduites pour surpasser les limitations en résolution des lithographies 193 nm à immersion.

Le multiple *patterning* est un concept qui permet de multiplier la densité de motifs préalablement imprimés par la lithographie 193 nm par immersion. On parle alors de double *patterning* lorsque la densité des motifs est doublée. Une des approches du multiple *patterning* est celle dite auto-alignée, ou SADP pour *Self-Aligned Double Patterning*. Un schéma de principe du concept de double *patterning* auto-aligné est illustré dans les figures 1.6 (a) - (d). Partant de motifs prédéfinis par une approche *Top-Down* et ayant une période T , un dépôt conforme d'espaceurs est réalisé sur ces motifs dits

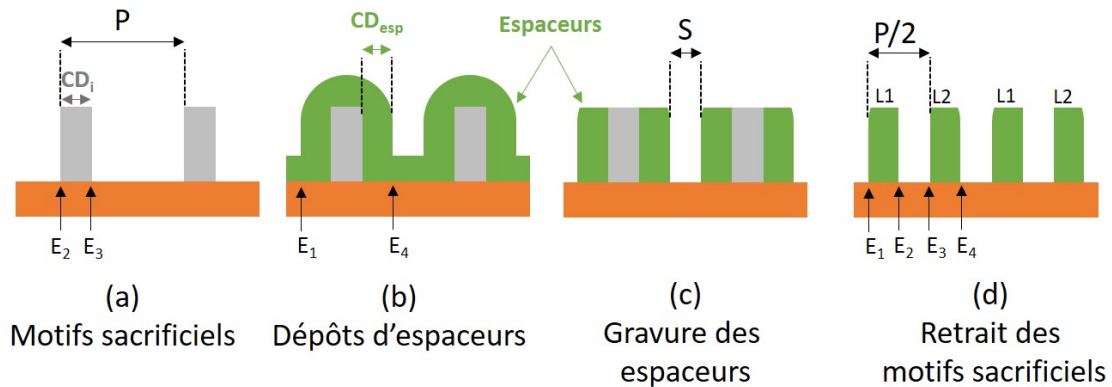


FIGURE 1.6 – Schéma séquentielle de l'approche de double patterning auto-alignée. La période P des motifs est divisée par deux.

"sacrificiels" (cf. Fig.1.6 (b)). Cette étape est suivie par une étape de gravure des espaceurs visant le retrait des surfaces horizontales du dépôt sélectivement aux surfaces verticales (cf. Fig.1.6 (c)). Il suffit ensuite de retirer les motifs sacrificiels afin de ne conserver que les espaceurs (cf. Fig.1.6 (d)). Ce procédé permet de doubler la densité par rapport aux motifs initiaux en divisant la période par deux. Les espaceurs peuvent alors servir de masques de gravure pour transférer les motifs sur les couches actives par plasma ou on peut réitérer l'opération de dépôt/gravure d'espaceurs pour faire du quadruple *patterning*.

Les espaceurs pour le multiple *patterning* sont donc destinés à servir de masque de gravure pour la définition des grilles de transistor. Les étapes de gravure menant à leurs élaborations sont donc particulièrement critiques puisque les espaceurs ne doivent pas être trop consommés verticalement (pour que leur utilisation comme masque de gravure soit efficace) et pas consommés latéralement pour éviter des problèmes d'*edge placement error*. La perte des dimensions latérales de l'espaceur entraînerait en effet une variation de la période entre les espaceurs de multiple patterning, ce qui est problématique puisque cela peut mener à des problèmes de placement des futures grilles et avoir de sérieuses conséquences lors de la connexion des contacts des niveaux supérieurs avec la grille.

Bien que le concept de multiple *patterning* ne devait être qu'une solution alternative pour poursuivre la miniaturisation en attendant la maturité de la lithographie EUV, ce dernier est encore utilisé aujourd'hui pour le nœud technologique de 14 nm. Selon Intel, il est également envisagé d'utiliser cette technologie pour le nœud technologique de 10 nm. De plus, le multiple *patterning* peut être utilisé en association avec la lithographie EUV pour augmenter encore plus la densité des motifs.

Au vu du principe de fonctionnement du multiple *patterning*, on comprend bien que la gravure des espaceurs - qui fait l'objet de cette thèse - est critique dans la fabrication des dispositifs CMOS puisqu'ils garantissent le contrôle dimensionnel des structures de grille.

1.2.3 La gravure par plasma et ses limitations

1.2.3.1 Le plasma

Le terme de plasma a été officiellement adopté par la communauté scientifique entre 1928 et 1929 [Langmuir 1928, Tonks 1929]. Il est utilisé pour définir la formation d'un gaz ionisé électriquement neutre composé d'ions, d'électrons et d'espèces neutres (molécules, radicaux, etc.) qui présentent un comportement collectif. Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière.

On distingue deux types de plasma en fonction de leur degré d'ionisation. D'une part, on trouve les plasmas chauds qui sont très fortement ionisés dans lesquels la température avoisine les 10^7 K. D'autre part, il y a les plasmas froids (10^4 K) dont la température et le degré d'ionisation sont beaucoup plus faibles.

Les plasmas généralement utilisés pour les gravures ou les dépôts sont constitués d'électrons (de densité n_e exprimée en $e^-.cm^{-3}$), d'ions positifs (de densité n_i exprimée en $ions.cm^{-3}$), d'ions négatifs (de densité n_- exprimée en $ions.cm^{-3}$) et de neutres (atomes, molécules) de concentration N_g $atomes.cm^{-3}$. Le plasma est quasi-neutre, ce qui signifie que la densité d'ions positifs est égale à la densité d'ions négatifs et d'électrons. Par contre, pour les plasmas de gravure et de dépôt, la densité de neutres est beaucoup plus importante que celles des ions positifs ou des électrons et le plasma possède donc un faible degré d'ionisation.

Les plasmas qui nous intéressent sont toujours entretenus par un champ électrique qui applique une force sur les charges positives et négatives du plasma. Cela génère une accélération différente pour les ions et les électrons (les électrons acquièrent une plus grande énergie cinétique) et les électrons et ions ne sont pas à l'équilibre thermodynamique entre eux. Le plasma, quasi-neutre, est dans notre cas souvent délimité par les parois conductrices du réacteur. Or, les électrons du plasma sont attirés vers les régions de potentiel positif. Ainsi, les électrons rapides ne sont pas confinés et le flux d'électrons perdu sur les parois à $t = 0$ est très supérieur au flux d'ions. Le plasma, pour conserver sa quasi-neutralité doit se protéger et on observe la formation de gaines de charges d'espace positives. Sous l'effet de cette gaine, les électrons rapides se retrouvent confinés dans le plasma tandis que les ions positifs sont accélérés vers les parois. En général, la chute de potentiel dans ces gaines est de l'ordre de quelque fois la température électronique, ce qui suffit à confiner la majeure partie des électrons dans le plasma. Au sens physique, les électrons traversant la gaine perdent de l'énergie cinétique qui est convertie en énergie potentielle pour charger la gaine. Au contraire, le champ E présent dans les gaines accélère les ions vers les parois du réacteur qui subissent donc un bombardement ionique énergétique et directionnel. On parle alors de "vitesse de Bohm".

L'utilisation des plasmas pour graver ou déposer la matière est très utile puisque ces derniers permettent de convertir l'énergie électrique en énergie chimique. Les électrons accélérés par le champ électrique permettent de dissocier des molécules (grâce à l'énergie cinétique des électrons) et ainsi d'engendrer, à température ambiante, des réactions chimiques qui devraient nécessiter des températures élevées (grâce, par exemple, aux ruptures de liaisons chimiques). De plus, toute surface exposée au plasma est soumise à un bombardement ionique énergétique et directionnel puisque le vecteur vitesse des ions est dirigé perpendiculairement au substrat.

1.2.3.2 Les réacteurs

Dans le domaine de la gravure ou du dépôt assisté par plasma en micro-électronique, les réacteurs plasma à basse pression (de 1 à 100 mTorr) les plus utilisés sont les réacteurs plasma radiofréquence (RF) dont la fréquence est généralement située entre 1 et 200 MHz (le standard industriel est de 13,56 MHz) [Chabert 2011]. Parmi ces réacteurs, on distingue plusieurs types de réacteurs en fonction de leur mode de couplage avec le plasma. En effet, ce couplage peut être capacitif, inductif ou électromagnétique propagatif. Les deux premières générations de réacteur que nous décrirons sont respectivement les réacteurs CCP (pour *Capacitively Coupled Plasma*) et les réacteurs ICP (pour *Inductively Coupled Plasma*). Un troisième type de réacteur sur lequel nous ne nous attarderons pas ici est le réacteur hélicon qui peut fonctionner dans les trois types de couplages (capacitif, inductif et électromagnétique propagatif). Pour finir, nous évoquerons les réacteurs permettant de réaliser les plasmas délocalisés.

Les réacteurs CCP

Les réacteurs CCP sont constitués de deux électrodes planes. Le substrat à traiter est alors posé sur l'électrode inférieure connecté à un générateur RF (13.56 MHz), l'autre électrode étant relié à la masse. Dans un réacteur plasma CCP de première génération, il est nécessaire de travailler dans des gammes de pression relativement élevée afin que la densité des ions et des radicaux soit suffisante (cf. Fig.1.7). Autrefois très largement utilisés, les réacteurs CCP de première génération possèdent un gros inconvénient puisqu'ils ne permettent pas un contrôle indépendant du flux d'ions et de leurs énergies (car ils ne possèdent qu'un générateur RF). Cela n'est plus totalement exacte aujourd'hui puisque, pour les réacteurs CCP de dernière génération, il est possible de travailler dans un mode multifréquence où deux générateurs RF sont utilisés au lieu d'un. L'objectif est alors d'atteindre un contrôle quasi-indépendant de l'énergie et du flux des ions grâce à un générateur basse fréquence (permettant de contrôler l'énergie des ions) et un générateur haute fréquence (permettant de contrôler le flux des ions).

Les réacteurs ICP

Les réacteurs plasmas de seconde génération sont les réacteurs ICP qui sont équipés de deux générateurs RF, l'un couplé inductivement avec le plasma (électrode supérieure), l'autre capacitivement (électrode inférieure), le substrat étant positionné sur l'électrode inférieure. Dans ce type de réacteurs, le courant circulant dans une antenne externe au plasma induit un champ électromagnétique B dans le gaz dont les oscillations induisent un champ électrique E azimutal dans le plasma. Au contraire des réacteurs plasmas CCP, le couplage inductif permet d'obtenir un plasma dense à basse pression (cf. Fig.1.7). Lorsque l'on introduit l'électrode couplé capacitivement (alimenté en puissance RF), une autopoléarisation va se former comme dans les réacteurs CCP. Cependant, le plasma étant déjà dense grâce au couplage inductif, le couplage capacitif n'ionise que très peu le gaz et sert surtout à accélérer les ions déjà existant vers le substrat ($V_{bias} + V_{plasma}$). Ainsi, en comparaison avec les réacteurs CCP de première génération (d'une seule fréquence), les réacteurs ICP permettent généralement un meilleur contrôle des paramètres du plasma et une meilleure uniformité de ce dernier [Lieberman 2005].

Les réacteurs pour plasma délocalisé

Les plasmas délocalisés sont des plasmas qui sont générés par source inductive, capacitive ou grâce à un générateur micro-onde et qui sont séparés du substrat. Dans ce type de plasma, seules les espèces neutres (radicaux, molécules, etc.) peuvent atteindre le substrat grâce à un filtrage des ions [kaa 2013].

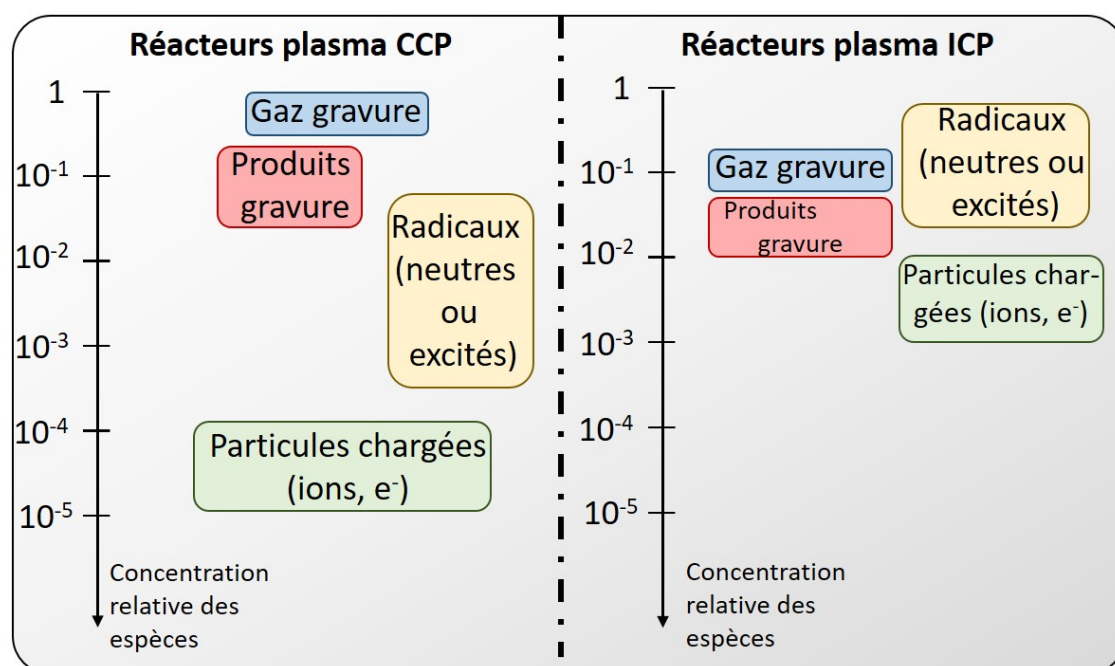


FIGURE 1.7 – Concentration relative des espèces présentes dans les réacteurs plasma CCP et ICP.

Le filtrage des ions peut se faire de deux manières. Premièrement, il est possible d'utiliser un tube de transport qui sépare le générateur du plasma et la chambre de gravure. La durée de transport entre le plasma et le substrat doit alors être suffisamment longue pour que tous les ions et les électrons (dont la durée de vie est relativement courte) soient recombinaisonnés par des réactions ions-ions ou ions-électrons aux parois du tube ou dans la phase gazeuse. Dans les plasmas délocalisés, au contraire des plasmas CCP ou ICP, on évolue donc à des pressions importantes afin de favoriser la formation de nouvelles molécules par recombinaisons moléculaire ou par collision molécule/radicaux. Ainsi, seules les espèces neutres dont la durée de vie est plus longue atteignent la surface du substrat et la gravure se fait alors en post-décharge du plasma délocalisé [Economou 2000]. Il est alors important que le matériau utilisé pour le tube de transfert ait un taux de recombinaison avec les espèces du plasma le plus faible possible afin qu'une concentration suffisante de radicaux ou molécules atteignent le substrat. D'autre part, il est également possible d'utiliser un filtre à ions entre la source et le substrat qui ne permet que le passage des espèces neutres du plasma (cf. Chap.2). Dans un cas comme dans l'autre, on utilise des douches de diffusions afin d'uniformiser le flux de neutres au-dessus du substrat.

Les plasmas délocalisés sont surtout utilisés pour réaliser des étapes de nettoyage en remplacement de gravure humide ou pour retirer les masques de résines ou encore pour réaliser des gravures totalement isotropes et très sélectives comme par exemple pour le retrait sélectif du Si_3N_4 sélectivement par rapport au SiO_2 [Kastenmeier 1998]. Lors de nos travaux de thèse, c'est ce mode de plasma qui sera principalement utilisé.

1.2.3.3 Les mécanismes de la gravure plasma

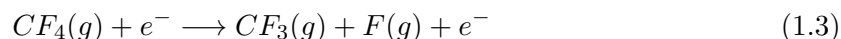
Lors de la gravure par plasma (et à l'exception des plasmas délocalisés), les deux types d'espèces utilisées sont donc les espèces neutres réactives et les ions. Ces deux types d'espèces sont intéressants

puisqu'ils permettent tous les deux de graver la matière. Les espèces neutres réactives permettent de procéder à des gravures chimiques tandis que les ions permettent de réaliser des gravures physiques. La gravure par plasma est la synergie de ces deux types de gravure.

La gravure chimique

Lorsque les radicaux générés dans le plasma atteignent la surface, ces derniers peuvent réagir avec elle pour former des espèces volatiles [Coburn 1979b, Winters 1983]. On parle alors de gravure spontanée qui n'est possible que si la réaction est thermodynamiquement stable. La gravure chimique peut être décomposée en quatre étapes : la création des espèces réactives, leurs adsorptions à la surface, leurs réactions et enfin la désorption des produits de réaction. Pour illustrer le mécanisme de gravure chimique, nous prendrons l'exemple de la gravure du silicium par un plasma de CF_4 (dans lequel l'effet des ions est omis).

- Dans la première étape, les espèces réactives vont être créées dans le plasma à la suite de collision entre les espèces présentes.



Où l'indice (g) signifie l'état gazeux des espèces.

- Une fois les atomes de fluor au contact de la surface du substrat en silicium, ces derniers vont diffuser dans la matrice de silicium (ce qui est obligatoire pour que la gravure chimique ait lieu) et briser les liaisons Si-Si pour former des liaisons Si-F sur quelques nanomètres de profondeur. On dit alors que les espèces réactives sont adsorbées à la surface du substrat.



Où l'indice (s) signifie l'état solide des espèces.

- Ces fluorinations successives vont conduire à la formation de produits volatils. Il s'agit de l'étape de réaction des espèces réactives avec le substrat.



- Dans la dernière étape, les espèces volatiles ainsi formées vont simplement désorber spontanément de la surface pour retourner à l'état gazeux. Ils sont alors évacués du réacteur par pompage.

Lors d'une gravure chimique, il est primordial de choisir une chimie adaptée au matériau à graver de sorte que les produits de gravure formés soient volatils et stables. La gravure chimique fonctionne grâce aux affinités chimiques entre le matériau à graver et les espèces réactives formées dans le plasma, ce qui lui confère une très grande sélectivité par rapport aux autres matériaux en présence en fonction de la chimie choisie. Cependant, la gravure chimique est également isotrope et n'est pas adaptée au transfert de motifs.

Parmi les procédés de gravure purement chimique, on trouve généralement les procédés de gravure humide mais aussi les procédés de gravure en post-décharge de plasma délocalisé. Dans ces derniers -

tel que le procédé de gravure par NF_3/NH_3 que nous utiliserons dans cette thèse - et contrairement à la plupart des procédés plasmas classiques, seules les espèces neutres du plasma atteignent la surface à graver. Les espèces réactives qui atteignent la surface à graver sont principalement composées de molécules et un peu de radicaux. De ce fait, les mécanismes de gravure dans les procédés de gravure en post-décharge de plasma délocalisé suivent les quatre étapes décrites ci-dessus et reposent principalement sur la thermodynamique des réactions.

Le procédé de gravure par plasma délocalisé (cf. Sect.1.2.3.2) de NF_3/NH_3 le plus connu est le procédé Siconi développé par Applied Materials pour retirer l'oxyde natif présent sur le silicium sélectivement au Si et sans générer de défauts sur ce dernier [Nishino 1993, Ogawa 2002]. Dans les procédés Siconi, les espèces réactives créées à partir des gaz réactifs de NH_3 et de NF_3 sont séparées du substrat. Il est possible de diluer les gaz réactifs dans un flux d'hélium qui est un gaz plasmagène et qui permet de conserver le plasma allumé [Langan 1996]. Une fois formés, les ions sont bloqués par un filtre tandis que les espèces neutres diffusent à travers une douche de distribution pour aller réagir avec le substrat (en l'occurrence l'oxyde natif) à une température ambiante. A cette température, la réaction des espèces réactives avec le dioxyde de silicium entraîne la formation d'une couche de produits de gravure non volatils dont les propriétés chimiques et les mécanismes de formation seront discutés dans le chapitre 4. Dans les procédés Siconi, le retrait de cette couche se fait dans un second temps grâce à un chauffage de la plaque au-dessus de 100 °C qui permet de sublimer cette dernière et de finaliser le procédé de gravure.

D'autres procédés fonctionnant sur des mécanismes de gravure similaires ont, par la suite, vu le jour. Il existe par exemple des procédés dont les chimies utilisées sont à base de NF_3 associé à du H_2 [Kao 2010] ou bien des mélanges $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ [Kikuchi 1994, Kikuchi 1996]. Il est également possible de coupler du NH_3 à du HF gazeux [Hagimoto 2007, Saito 2009]. Bien que les chimies utilisées et les puissances des plasmas délocalisés soient différentes, tous les procédés cités ci-dessus permettent de graver le SiO_2 grâce à, dans un premier temps, la formation d'une couche de sel fluoré non-volatile puis, dans un second temps, la sublimation de la couche de produit de gravure formée à haute température.

L'avantage du procédé de gravure Siconi ou de ces consorts est que la surface à graver ne subit pas de bombardement des ions qui, comme nous le verrons par la suite (cf. Sect.1.2.3.5), peuvent engendrer des défauts à la surface de l'échantillon.

La gravure physique

La gravure physique est basée sur la pulvérisation de la surface d'un matériau grâce à un bombardement ionique. Les ions positifs, accélérés dans la zone de charge d'espace, impactent la surface de l'échantillon avec une énergie incidente E_i . Si cette énergie est importante, il est possible qu'il y ait une pulvérisation des atomes de la surface lors du transfert d'énergie par impact ionique. L'énergie de seuil pour laquelle la pulvérisation d'un matériau se produit est propre aux propriétés de ce dernier.

Lorsqu'un ion bombarde la surface du matériau, il se produit une cascade collisionnelle et, à chaque impact de l'ion avec un atome, il y a un transfert d'énergie [Sigmund 1969]. En fonction de l'énergie transférée, le phénomène mis en jeu est différent. La résultante du bombardement peut alors aller de la simple migration d'atomes adsorbés au déplacement des atomes de la surface voire, à leur pulvérisation si l'énergie est très importante.

La gravure par pulvérisation présente l'avantage d'être relativement anisotrope puisque les ions accélérés par la tension d'auto-polarisation sont directs. La gravure physique ne permet cependant pas de différencier les différentes couches lors de la gravure et n'est donc que très peu sélective.

La gravure par plasma : une synergie ions/neutres

Comme nous venons de le voir, il est possible de graver la matière grâce à l'effet des ions (gravure physique) ou à ceux des radicaux (gravure chimique). En utilisant l'un ou l'autre de ces deux mécanismes, la vitesse de gravure reste toutefois relativement faible (quelques nanomètres par minute). Mais si les effets des ions et des radicaux sont utilisés ensemble, il est possible de grandement améliorer le taux de gravure. C'est le principe de la gravure plasma. L'avantage d'utiliser les ions et les radicaux a été démontrée par Coburn et Winters en 1979 lorsque ces derniers ont montré qu'une vitesse de gravure de 20 à 30 fois supérieure pouvait être atteinte (cf. Fig.1.8) [Coburn 1979a, Coburn 1979b]. En plus de présenter des cinétiques de gravure beaucoup plus importantes, utiliser la synergie ions/neutres permet de cumuler les avantages des gravures physiques et chimiques : la gravure est à la fois sélective et anisotrope. Il existe deux types de gravure basés sur la synergie des ions et des neutres.

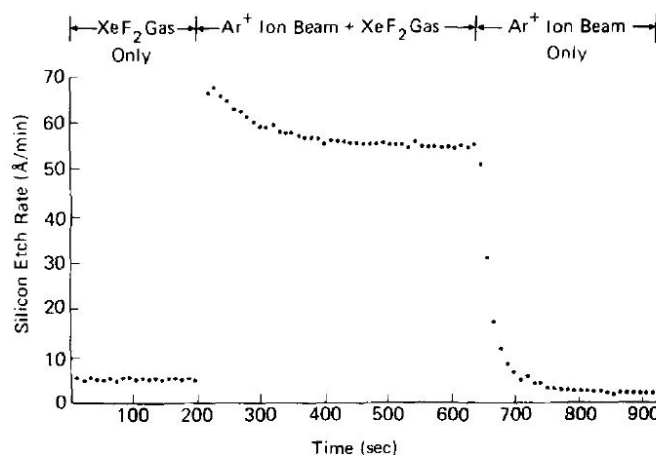


FIGURE 1.8 – Mise en évidence de la synergie ions/neutres des gravures plasma [Coburn 1979a].

— La gravure chimique assistée par les ions

A l'instar de la gravure chimique, les mécanismes de gravure chimique assistée par les ions se composent de trois phases : l'adsorption, la réaction et la désorption [Winters 1983]. La principale différence avec les procédés purement chimiques est due à l'ajout d'un bombardement ionique. Ce bombardement favorise la création de liaisons pendantes à la surface du substrat, ce qui facilite la dissociation des neutres à la surface ainsi que l'incorporation des espèces réactives (en augmentant le nombre de sites d'adsorptions). Les réactions chimiques au sein du matériau sont également facilitées par les migrations des atomes adsorbés et l'activation des espèces en surface par le bombardement ionique. Pour finir, le flux d'ions stimule également la désorption des produits de réaction et élimine les espèces pouvant freiner la gravure (tel que les précurseurs de dépôt ou les espèces inhibitrices) [Mauer 1978].

— La gravure ionique réactive ou RIE (*Reactive Ionic Etching*).

Le deuxième mécanisme de gravure basé sur la synergie des ions réactifs (ex : Cl⁺) est plutôt focalisé sur l'effet des ions lors de la gravure. Cependant, à l'effet strictement physique de la pulvérisation se rajoute deux phénomènes de réaction chimique des ions. Tout d'abord, les cations peuvent

réagir directement avec la surface. Cette réaction reste toutefois plutôt rare puisque les ions, qui sont en déficit d'électrons, ne sont pas particulièrement réactifs avec les matériaux semi-conducteurs. Sinon, les ions peuvent réagir avec des électrons libres au voisinage de la surface pour former des radicaux hautement énergétiques qui peuvent participer à la gravure [Hagstrum 1961].

Pour la gravure de surface plane, les mécanismes de gravure sont entièrement pilotés par la synergie ions/neutres. Lors de la gravure de motifs néanmoins, les mécanismes de gravure sur les flancs (surfaces verticales) sont différents de ceux des surfaces horizontales. En effet, les flancs des motifs sont principalement bombardés par les radicaux (dont la distribution est isotrope) et par un faible flux d'ions en incidence rasante (cf. Fig.1.9). Ces deux phénomènes peuvent conduire à une gravure latérale des motifs.

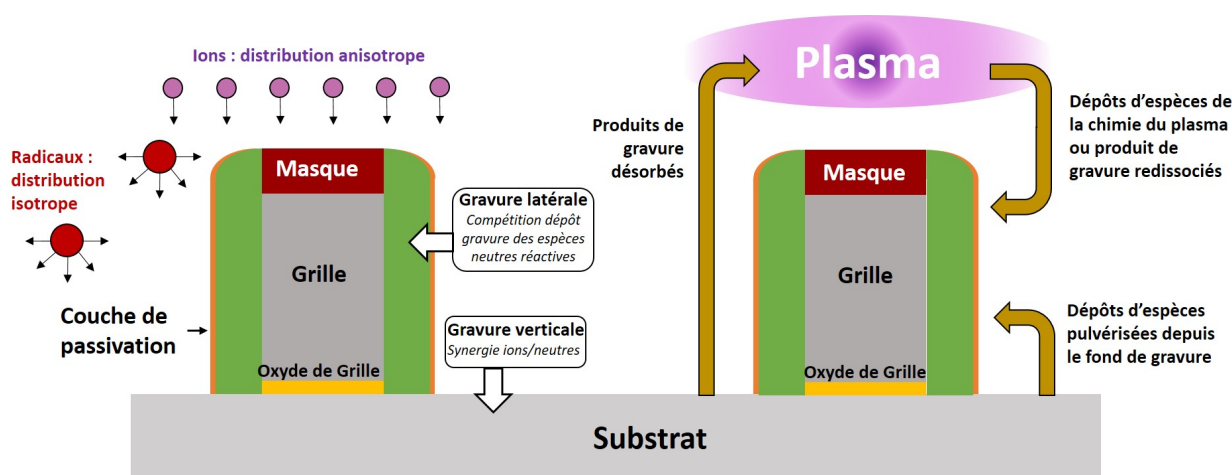


FIGURE 1.9 – Mécanismes de gravure et de passivation des flancs des motifs lors des procédés de gravure par plasma.

Les surfaces verticales des motifs voient également la formation de couche de passivation. Ces dernières peuvent provenir d'un dépôt des espèces pulvérisées depuis le fond des structures ou bien des produits de gravure volatils éjectés dans la phase gazeuse puis redissociés avant d'être déposés sur les flancs et de s'y coller. Ces couches de passivations peuvent être utiles puisqu'elles permettent de limiter la gravure latérale des motifs [Desvoivres 2001, Flamm 1981, Oehrlein 1990]. Il faut cependant éviter qu'elles ne soient trop importantes car elles peuvent introduire des pentes dans le profil de gravure et entraîner une perte du contrôle des dimensions critiques des dispositifs.

1.2.3.4 Les critères de gravure

Lorsque l'on procède à la gravure d'échantillons avec des motifs, il est impératif que le procédé de gravure respecte plusieurs critères. En effet, lors de la gravure des échantillons, il est important que le procédé plasma propose une bonne sélectivité, anisotropie et uniformité pour les motifs de toutes les puces gravées sur la plaque. Les paragraphes suivants ont pour but de résumer ces principaux critères de gravure.

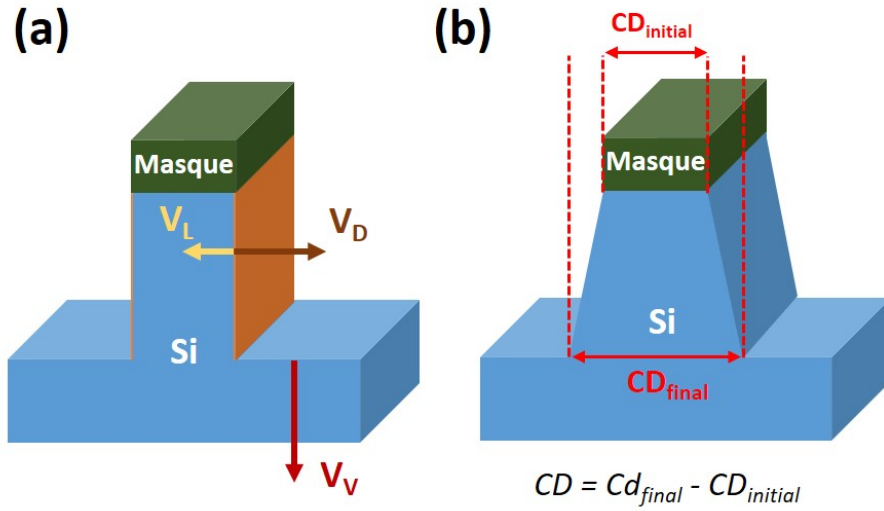


FIGURE 1.10 – Illustrations des critères de gravure : (a) différents paramètres définissant l'anisotropie et (b) illustration du CD_{bias} .

L'anisotropie

Pour qu'une gravure soit considérée comme anisotrope, il faut que la vitesse de gravure verticale soit beaucoup plus importante que la vitesse de gravure latérale. L'anisotropie (A) est donnée par la relation 1.6 :

$$A = 1 - \frac{V_L}{V_V} \quad (1.6)$$

Où l'on discerne la vitesse de gravure verticale V_V , la vitesse de gravure latérale V_L (ou horizontale) et la vitesse de formation de la couche de passivation V_D (cf. Fig.1.10 (a)). Si A est proche de 1, la vitesse de gravure verticale est beaucoup plus importante et la gravure est considérée comme anisotrope. Au contraire, si A est proche de 0, la gravure est dite isotrope.

La sélectivité

Le procédé de gravure doit également être sélectif. Cela signifie que les chimies du procédé de gravure doivent permettre de graver le matériau désiré sans graver - ou du moins, le moins possible - les autres matériaux en présence. La sélectivité s'exprime sous la forme d'un rapport de vitesse entre les différents matériaux mis en jeu :

$$S = \frac{V_{materiaugraver}}{V_{materiaunepasgraver}} \quad (1.7)$$

Plus la valeur de S est importante, plus la sélectivité est grande. Dans la plupart des procédés de gravure, il est important que S soit le plus grand possible ($S \gg 1$).

Le contrôle dimensionnel

Lors de la gravure des motifs, il est également très important de garantir le contrôle dimensionnel. Pour chaque étape technologique, des dérives contribuent à l'introduction de défauts dans les structures microscopiques et on observe le plus souvent une différence entre la dimension souhaitée ($CD_{initial}$) et celle obtenue (CD_{final}). On parle alors de CD_{Bias} (cf. Fig.1.10 (b)). Pour qu'un procédé soit considéré comme acceptable, il faut que son CD_{Bias} soit inférieur à 10 % du CD visé. Cependant, aux nœuds technologiques actuels, un tel seuil de tolérance signifie une erreur de l'ordre du nanomètre, ce qui est très difficile à atteindre.

De même, le procédé de gravure doit démontrer une certaine uniformité, qu'elle soit macroscopique (la gravure doit être uniforme d'une puce à l'autre sur l'ensemble de la plaquette 300 mm) ou microscopique (la gravure des motifs doit être uniforme indépendamment de leurs densités ou de leurs facteurs de forme). Pour finir, il est également nécessaire que le procédé de gravure soit reproductible. Lors des procédés de gravure, le plasma interagit beaucoup sur les parois du réacteur. En effet, les espèces du plasma peuvent se recombinaison avec les parois, s'y coller ou même les graver. Ces phénomènes ont pour conséquences d'influencer la chimie du plasma et, à terme, de mener à des dérives du procédé de gravure [Constantine 1992]. Afin d'éviter ce phénomène, on applique généralement des procédés de nettoyage et/ou de conditionnement entre les procédés de gravure afin d'avoir des parois toujours identiques.

De manière générale, toutes les variations de CD qu'elles soient locales (d'un motif à l'autre), macroscopique (sur toute la plaque) ou d'une plaque à l'autre ou d'un lot à l'autre doivent être inférieures à 10 % pour assurer un contrôle dimensionnel parfait et une stabilité et une reproductibilité parfaite des procédés.

1.2.3.5 Les limitations des technologies plasma

Pendant longtemps, la gravure plasma s'est reposée sur les couplages inductifs (ICP) pour structurer la matière. Ces techniques permettaient en effet de structurer la matière en garantissant anisotropie, sélectivité et un taux de gravure élevé. Cependant, la synergie ions/neutres, brique essentielle sur laquelle repose le principe de la gravure plasma, est aujourd'hui le facteur limitant pour atteindre la précision sub-nanométrique. En effet, l'utilisation combinée du bombardement ionique et du flux de radicaux génère la formation d'une couche réactive. Cette couche réactive est nécessaire à la gravure mais, selon son épaisseur, elle peut également endommager les couches sous-jacentes [Coburn 1979a, Brichon 2014, Brichon 2015a, Yabumoto 1981, Oehrlein 1984, Oehrlein 1989]. L'épaisseur de la couche réactive dépend de notamment de l'énergie des ions tandis que sa nature est définie par le rapport " flux d'ions énergétiques / flux de radicaux " incident sur la surface. Des études de simulation en dynamique moléculaire de la gravure d'une grille en silicium en plasma de Cl_2 réalisées au sein du laboratoire du LTM permettent de bien illustrer ce phénomène (cf. Figs.1.11 (a) et (b)) [Brichon 2015b]. L'objectif de la gravure par plasma Cl_2 est ici de s'arrêter sur l'oxyde de grille en SiO_2 épais de 1 nm sans endommager le silicium sous-jacent. Cependant, les simulations de dynamique moléculaire montrent que, dans le cas réel, la couche réactive de $SiCl_x$ formée lors de la gravure du Si mène à un endommagement du substrat en silicium sous-jacent à la couche de SiO_2 sur plusieurs nanomètres. Dans un cas de gravure idéal, la couche réactive n'est épaisse que d'un nanomètre, ce qui permet l'arrêt de la gravure sur le SiO_2 sans l'endommager.

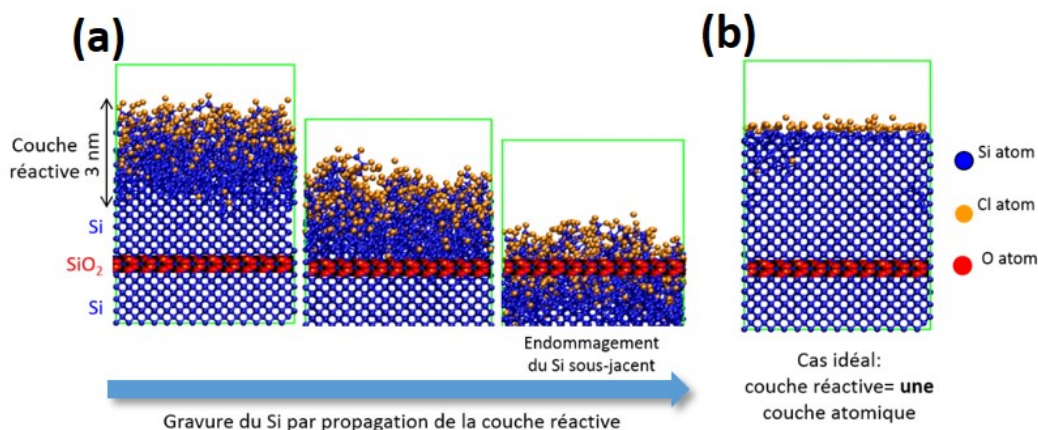


FIGURE 1.11 – Simulation par dynamique moléculaire de la gravure d'une grille en silicium cristallin via un plasma de Cl_2 dont les ions ont une énergie de 50 eV avec pour objectif l'arrêt sur une couche ultra-mince de SiO_2 (1 nm) [Brichon 2015b]. (a) Dans le cas réel, on observe la formation d'une couche réactive de SiCl_x épaisse qui mène à la détérioration du substrat en silicium sur plusieurs nanomètres. (b) Dans le cas idéal, la couche réactive n'est épaisse que d'une couche atomique.

La première problématique des procédés plasma actuels est donc de réduire la taille de cette couche réactive. Or, l'énergie minimale des ions incidents est définie par le potentiel plasma et est d'environ 15 eV. Cette énergie entraîne la formation d'une couche épaisse d'au moins 2 nm [Brichon 2015b]. Ainsi, lorsque l'on grave des couches d'épaisseurs de l'ordre du nanomètre, les défauts induits dans la couche et les couches sous-jacentes deviennent critiques [Kim 2013b]. Comme nous le verrons plus tard, ce phénomène est particulièrement gênant lors de la gravure des espaceurs de grille puisqu'il conduit au *Si Recess* (c'est-à-dire la consommation du silicium sur les zones actives de la source et du drain). Il apparaît donc crucial de contrôler avec précision l'épaisseur de la couche réactive en la réduisant au minimum (cf. Fig.1.11 (b) : idéalement à l'équivalent d'une couche atomique). L'épaisseur de la couche réactive étant définie par l'énergie des ions bombardant la surface, il est nécessaire de réduire cette énergie en dessous de la valeur imposée par le potentiel plasma pour atteindre cette précision sub-nanométrique. Il apparaît alors impératif de développer de nouvelles technologies plasma permettant d'atteindre ces faibles énergies.

Un second défaut induit par la synergie ions/neutres est qu'il n'y a pas de contrôle indépendant des flux d'espèces réactives radicalaires et ioniques qui bombardent la surface. Ainsi, le flux d'ions ou d'espèces réactives peut varier en fonction de la forme des motifs à graver, de leurs densités ou de leurs positions sur la plaque. Ce phénomène peut alors introduire une non-uniformité de la gravure, qu'elle soit macroscopique (bord/centre de la plaquette) ou microscopique (à l'échelle des motifs). Au niveau microscopique, on distingue d'une part les variations locales de la vitesse de gravure en fonction du facteur de forme des motifs, également nommés ARDE (pour *Aspect ratio dependent etching*) [Shaqfeh 1989]. Le phénomène d'ARDE, illustré dans la figure 1.12 (a), montre que la vitesse de gravure chute avec des facteurs de forme grandissant. Il est principalement causé par des effets de conductances des neutres (probabilité pour les neutres d'être perdus aux parois des motifs et donc de ne pas atteindre le fond des tranchés) [Gottscho 1992], les effets d'ombrages des neutres (le flux de neutres atteignant le fond d'une structure dépend de l'angle de collection de cette dernière) [Giapis 1990] et la perte des ions sur les flancs (cela minimise l'effet des ions sur la gravure dans

le fond des tranchés) [Shaqfeh 1989]. On peut également distinguer les effets de *microloading* qui correspondent à une différence d'épaisseur des couches de passivation selon la densité des motifs (cf. Fig.1.12 (b)). En général, les épaisseurs des couches sont plus importantes pour les motifs isolés que denses car l'angle de collection (plus grand) compromet le contrôle dimensionnel entre les réseaux denses et isolés. Pour finir, on parle de *loading effect* lorsque la vitesse de gravure dépend de la densité des motifs [Hedlund 1994]. Ces problèmes de non-uniformité du plasma (qu'ils soient macroscopiques ou microscopiques) sont tous dus au fait que les flux d'ions et de radicaux arrivants sur la surface ne sont pas des paramètres indépendants et varient au cours du temps en fonction de l'évolution de la forme du motif et de son environnement local et chimique. Les deux flux dépendent en effet de la même distribution en énergie des électrons. Malheureusement, ces défauts compromettent le contrôle de la gravure à l'échelle atomique et il est nécessaire de mettre au point des techniques de gravure qui permettent de contrôler de manière indépendante les flux d'ions et de radicaux.

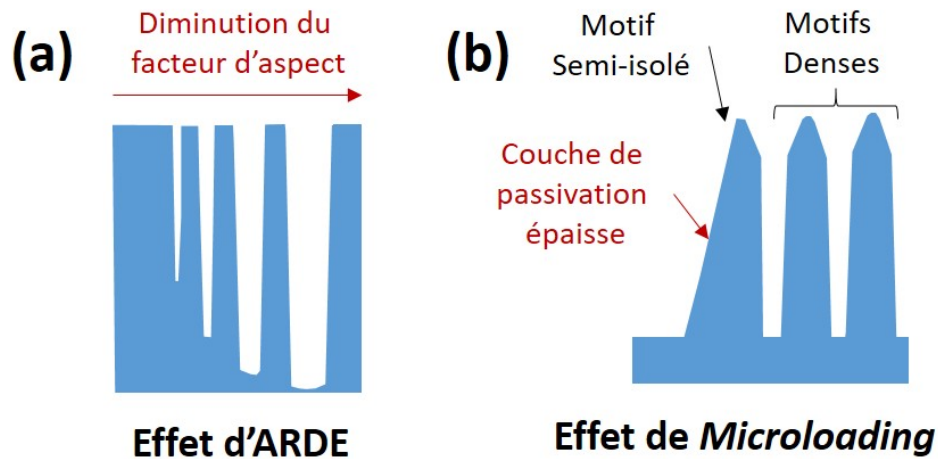


FIGURE 1.12 – Illustration des phénomènes (a) d'ARDE et (b) de microloading dus au non-contrôle indépendant des flux d'ions et de radicaux.

Un dernier défaut des plasmas à couplages inductifs et capacitifs est causé par les effets de charge qui apparaissent lors de la gravure de matériaux isolants et qui gêne également le contrôle à l'échelle nanométrique de la gravure. Lors des gravures par plasma, les espèces qui bombardent la surface sont effectivement constituées d'ions chargés positivement ayant une distribution anisotrope (perpendiculaire à la surface) et d'électrons chargés négativement qui ont une distribution isotrope. Lorsque ces espèces arrivent sur des motifs ayant des fort facteurs d'aspect, il s'ensuit un phénomène de charge du matériau à graver où le sommet des motifs se chargent négativement tandis que le fond des tranchés se charge positivement. Cela a notamment pour conséquence de former un champ électrique local qui dévie la trajectoire des ions vers les flancs des motifs. Plus cet effet est important et plus la gravure latérale des motifs sera importante. Les effets de charges sont notamment responsables :

- Du *bowing* qui correspond à une large attaque des flancs. Le profil de ces derniers devient alors courbé (cf. Fig.1.13 (a)).
- Du *notching* qui est une attaque latérale localisée sur le fond des tranchées lorsqu'une couche d'arrêt de gravure est présente (cf. Fig.1.13 (b)) [Giapis 1998, Nozawa 1995, Hashimoto 1994].

On notera que d'autres hypothèses existent pour expliquer le *notching*, comme par exemple la concentration trop élevée de réactifs au pied des motifs une fois la couche d'arrêt atteinte [Cunge 2003, Cunge 2005] ou bien une accumulation des contraintes au pied des motifs [Chang 2001].

- Du *microtrenching* qui correspond à une augmentation de la vitesse de gravure au pied des motifs de par la focalisation d'ions à cet endroit après réflexion sur les flancs (cf. Fig.1.13 (c)) [Mahorowala 2002, Schaepekens 1998].

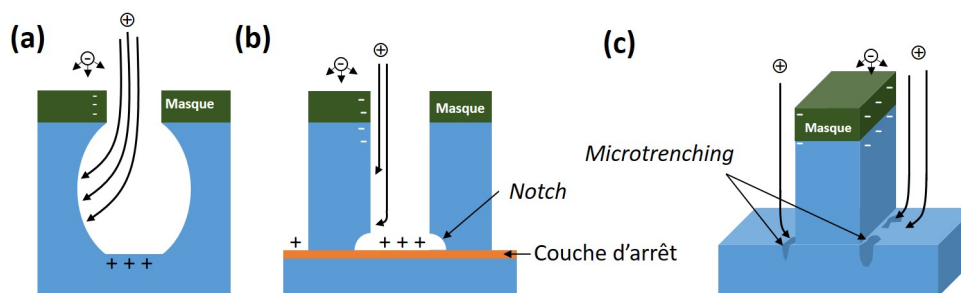


FIGURE 1.13 – Illustration de la formation (a) du bowing, (b) du notching et (c) du microtrenching par effet de charges.

Pour résumer, les procédés de gravure par plasma conventionnels souffrent de trop nombreux défauts. Que ce soit dû à une énergie de bombardement des ions trop importante, au non-contrôle indépendant des flux d'ions et de radicaux ou bien à des effets de charges, les procédés de gravure par plasma endommagent les surfaces lors des gravures (non-respect des stœchiométries des matériaux, rugosité de surface, création de défauts) et ne permettent pas le contrôle dimensionnel à l'échelle atomique. Or, ce sont bien ces deux critères qui sont indispensables pour assurer le passage aux nœuds technologiques des futures générations et la gravure des couches ultra-minces. Il est donc aujourd'hui impératif d'introduire de nouveaux concepts de gravure qui nécessitent de nouvelles technologies plasmas.

1.3 La gravure par couche atomique et les nouvelles technologies plasma

D'après les paragraphes précédents, il est aujourd'hui nécessaire d'introduire de nouveaux concepts et de nouvelles technologies plasma qui permettent à la fois de découpler l'effet des ions et celui des neutres et de minimiser l'énergie des ions. Parmi ces concepts, on peut notamment évoquer le concept d'*Atomic Layer Etching* (ALE) - ou gravure par couche atomique en français - qui fut proposé à la fin des années 80 [Yoder 1988] et qui, depuis peu, a refait surface au sein de la communauté scientifique. Depuis son retour, les équipementiers s'efforcent de développer de nouvelles technologies qui peuvent s'approcher de ce concept de gravure ou le mettre en œuvre. On peut par exemple citer les technologies de plasmas pulsés ou bien les plasmas à basse température électronique. Chacune de ces technologies s'efforcent de surpasser les limitations des procédés de plasma conventionnels.

1.3.1 Principe de l'ALE

Le principe de la gravure par couche atomique est de séparer le procédé de gravure en deux étapes séquentielles introduisant chacune des réactions auto-limitées qui permettent de ne graver idéalement qu'une seule et unique couche atomique. Il suffit alors de répéter ces deux étapes pour assurer un contrôle de la gravure couche par couche (cf. Fig.1.14). Les deux étapes auto-limitées de la gravure par couche atomique sont les suivantes :

1. Une étape de formation d'une couche modifiée. Le matériau est exposé à un environnement réactif qui va conduire à la modification de sa surface via la formation d'une fine couche réactive. Il est alors nécessaire que l'épaisseur de la couche modifiée et que la transition entre les compositions de la couche modifiée et de la couche sous-jacente soient bien définies. L'étape doit également être auto-limitée. Ceci implique que la formation de la couche modifiée se stoppe une fois que la couche réactive a recouvert tout le substrat.
2. Une étape de retrait de la couche modifiée. Dans cette seconde étape, l'objectif est de retirer la couche préalablement modifiée sans endommager la couche non modifiée. En principe, la modification permet de baisser l'énergie d'activation de la couche formée en extrême surface en dessous de celle de la couche non modifiée [Agarwal 2009]. Lors de la gravure, il suffit alors de n'apporter que l'énergie nécessaire à la désorption de la couche modifiée. L'avantage d'utiliser cette méthode est qu'une fois que tous les réactifs fournis par la première étape sont retirés, il n'est plus possible de former de nouveaux produits de gravure avec la couche non modifiée. Ainsi, cette étape est également auto-limitée et la surface initiale du matériau avant gravure est retrouvée. Le cycle est ainsi réitéré pour retirer l'épaisseur de matériau voulu.

1.3.2 Les avantages de L'ALE

En théorie donc, le concept d'*Atomic Layer Etching* possède toutes les caractéristiques qui permettent d'outrepasser les limitations des procédés de gravure standards.

Tout d'abord, pour qu'un procédé de gravure soit considéré comme un procédé d'ALE, il est nécessaire que les étapes de modification et de retrait soient auto-limitées. Cela signifie qu'en théorie la réaction de la première étape s'arrête d'elle-même lorsque la totalité de la couche atomique en surface est convertie. De même l'étape de retrait s'arrête quand la couche modifiée a été entièrement retirée. A la fin d'un cycle, on retrouve notre surface intacte, telle qu'elle était avant la gravure. En pratique, il est très compliqué de modifier une seule et unique couche atomique, et l'on converti souvent un nombre légèrement plus important de couches atomiques. Cependant, si le nombre de couches atomiques converti est le même à chaque étape de modification, le contrôle de la gravure reste à l'échelle atomique. L'important pour permettre la gravure à l'échelle sub-nanométrique n'est donc pas de ne modifier qu'une seule couche atomique pendant l'étape de modification mais plutôt d'avoir un contrôle total sur le nombre de couches converties.

Secondement, un concept d'ALE permet également de contourner les limitations des procédés plasma. Du fait que les réactions soient auto-limitées, il est possible de contrôler tous les phénomènes dépendant du facteur de forme. En effet, dans l'étape 1, les espèces auront le temps de modifier toutes les surfaces de manière uniforme et identique. De même, pendant la seconde étape, les épaisseurs

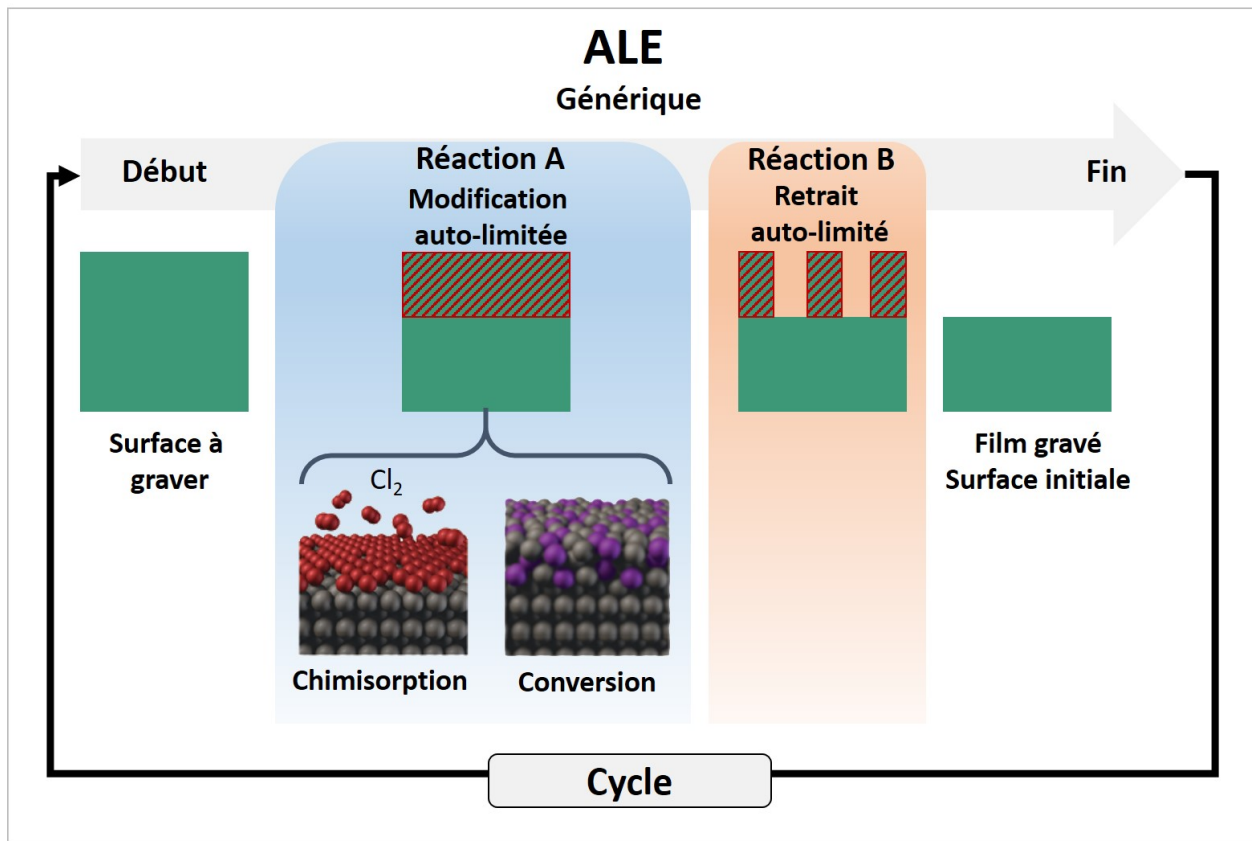


FIGURE 1.14 – Schéma de principe de l'ALE générique pour les méthodes de chimisorption et de conversion [Kanarik 2015].

modifiées seront retirées de manière identique quel que soit le facteur de forme. Ainsi, la gravure est uniformisée tant à l'échelle microscopique que macroscopique.

1.3.3 Mise en œuvre de L'ALE

Durant ces trente dernières années, le concept général d'ALE a été très largement étudié en laboratoire. En fonction des chimies de gravure, de la source des réactants (plasma, gaz, chimie humide, etc.) et de la nature des réactions des deux étapes, les procédés ALE peuvent être anisotropes ou isotropes. Les seuls critères pour qu'un procédé de gravure soit considéré de la famille de l'ALE sont la séparation en séquence des réactions impliquées dans le procédé de gravure et le fait que les deux étapes de gravure soient auto-limitées. Ainsi, de nombreux matériaux allant du silicium aux matériaux III-V en passant par les oxydes métalliques ou encore le graphène ont été testés et l'ALE a été mis en œuvre sous différentes formes [Kanarik 2015]. Notamment, deux approches ont été proposées pour réaliser la première étape de modification de la surface du matériau : la chimisorption ou la conversion (cf. Fig.1.14 (a)).

L'approche via la chimisorption (cf. Fig.1.14), très largement utilisée pour la gravure du silicium [Matsuura 1993, Athavale 1996, Kanarik 2013, Sakaue 1990, Imai 1995], consiste en la fonctionnalisation de la surface par des radicaux réactifs. Ces derniers proviennent généralement d'un plasma, malgré

le risque de gravure du matériau (au lieu de le modifier) ou de générer une couche réactive trop épaisse (comme par exemple la chloration du Si par un plasma de chlore). Pour l'étape de retrait, on utilise généralement un faisceau de neutres ou d'ions chimiquement inertes (gaz noble) pour réaliser l'étape de retrait. C'est par exemple le cas lorsque l'étape de modification est réalisée par un plasma Cl_2 pour former des liaisons Si-Cl qui sont ensuite retirées par un faisceau d'Ar [Athavale 1996, Matsuura 1993].

La seconde approche, dite de conversion, consiste en une modification physicochimique auto-limitée de la surface sur quelques nanomètres. Avec cette approche, il est important que la transition entre la couche modifiée et celle non-modifiée soit abrupte. Cette méthode a particulièrement été utilisée pour la gravure des matériaux III-V via des techniques d'oxydation de la surface par voie humide ou voie sèche [Cardinaud 2000, Alian 2012, Buttari 2002]. Plus récemment, un autre mode de conversion a été proposé par Posseme *et al.* : le *Smart Etch Concept* [Posseme 2013, Posseme 2014]. Ce concept de gravure, qui fait l'objet de cette thèse et qui sera décrit plus en profondeur par la suite (cf. Sect.1.4.2.3), repose en effet sur la conversion d'un film de Si_3N_4 grâce à un plasma d'ions légers d'hydrogène ou d'hélium. Le retrait peut se faire par voie liquide ou également grâce à des plasmas délocalisés qui ne font intervenir que des radicaux réactifs.

Aujourd'hui, le vrai défi de l'ALE est de s'adapter aux besoins de l'industrie. En effet, jusqu'à maintenant, les taux de gravure extrêmement lents en comparaison avec les vitesses de gravure des procédés conventionnels ont représenté un frein majeur au développement industriel de l'ALE. Cependant, la miniaturisation des dispositifs nous a conduit à un point tel que la structuration de la matière à l'échelle atomique est aujourd'hui aussi importante que le rendement de production. Ainsi, le concept a, ces dernières années, été remis au goût du jour par les industriels et de nouveaux réacteurs ont été développés afin de s'approcher au maximum d'une gravure de type ALE mais en accélérée [Kanarik 2018, Park 2005, Kim 2013a]. Pour cela, il est alors nécessaire de diminuer l'énergie des ions et de découpler les flux des ions et des neutres.

1.3.4 Développement de technologies pour mettre en œuvre l'ALE

1.3.4.1 Les plasmas pulsés

Les technologies de plasmas pulsés, qui sont apparues au début des années 90, consistent à moduler en impulsions courtes la puissance RF (13,56 MHz) injectée dans le plasma et la puissance RF (13,56 MHz) de polarisation appliquée au substrat (dans le cas d'ICP). La modulation des deux générateurs peut être indépendante (on parle de source pulsée ou bias pulsé) ou synchronisée (plasma synchronisé pulsé) [Banna 2012, Economou 2014]. Cette évolution des réacteurs ICP nous procure deux nouveaux paramètres, qui sont présentés dans la figure 1.15, pour contrôler les paramètres du plasma et donc le procédé de gravure : la fréquence d'impulsion, f (100 Hz - 10 kHz) et le rapport de cycle, RC (qui correspond au rapport du temps où le plasma est allumé sur la période totale, pouvant varier de 10 % à 90 %).

Les principaux modes de pulsation pour moduler les plasmas en impulsions courtes sont présentés dans la figure 1.16. Ces modes de fonctionnement permettent alors de contrôler de manière plus flexible les flux et les énergies des espèces réactives. Le paramètre ayant le plus d'impact sur le plasma pour ces technologies est le rapport cyclique (RC) qui permet, d'une part, d'apporter une modulation des flux et de l'énergie des ions, et d'autre part, de modifier la chimie du plasma en diminuant sa réactivité (le plasma est alors plus moléculaire qu'atomique). Notamment, grâce au RC , il est

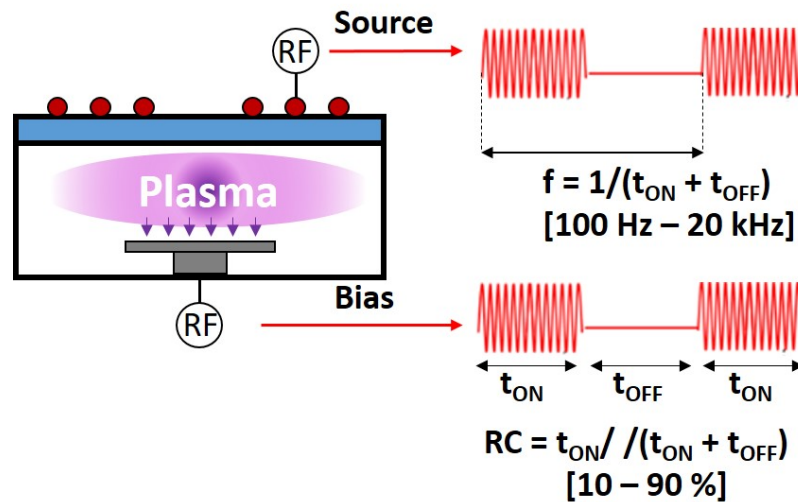


FIGURE 1.15 – Principe de la technologie de plasma à impulsion.

possible de développer des procédés plasmas moins réactifs chimiquement et dont l'énergie des ions est minimisée par rapport au mode de plasma continu (où l'énergie minimal est définie par le potentiel plasma). C'est notamment le cas pour les plasmas à source pulsée et bias nul qui possèdent un certain potentiel pour réaliser des gravures avec une précision sub-nanométrique puisque les dommages générés par la couche réactive sont considérablement réduits. De plus, d'autres études ont montré qu'utiliser des plasmas pulsés pouvait permettre de diminuer les effets de charge au fond des motifs [Samukawa 1996a, Samukawa 1996b, Yokozawa 1996]. Quoiqu'il en soit, malgré la diminution des dommages générés par la gravure et l'amélioration des profils obtenus par rapport aux procédés continus, les procédés de plasma pulsés ne permettent pas de respecter les critères de gravure des nœuds technologiques actuels [Banna 2012, Petit-Etienne 2010, Petit-Etienne 2012].

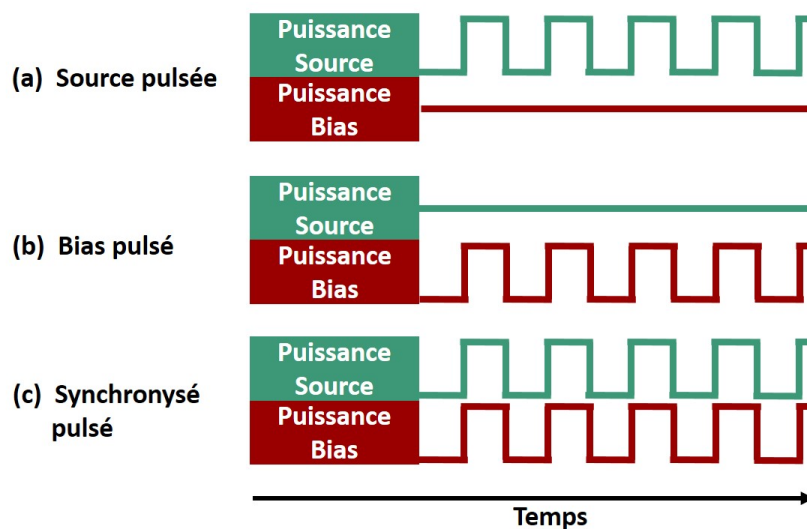


FIGURE 1.16 – Principaux modes de pulsation du plasma.

1.3.4.2 Les plasmas à basse température électronique

Les procédés plasmas à basse température électronique (ou *Low Te*) se caractérise par la formation de deux régions distinctes dans le réacteur. Il y a tout d'abord la zone source à haute température électronique (≈ 2 eV) et la zone de diffusion dans laquelle la température est beaucoup plus faible (< 1 eV) située juste au-dessus du substrat. La région à basse température électronique peut être obtenue grâce à une grille chargée négativement et placée à quelques centimètres au-dessus du substrat dans le réacteur [Bai 2001, Ikada 2004]. La diminution de la température électronique permet notamment de diminuer l'énergie des ions en dessous de la valeur habituelle du potentiel plasma (15 eV) et donc de diminuer les dégâts induits par le bombardement ionique (via une diminution de l'épaisseur de la couche réactive). La polarisation négative de la grille permet, en outre, d'augmenter la densité électronique du plasma [Bai 2001].

Cependant, ce qui fait la force des plasmas à basse température électronique en fait également sa faiblesse. La diminution des dommages causés par les ions s'accompagne d'une réduction de l'anisotropie de gravure du fait de la distribution angulaire plus étendue, d'une plus faible uniformité de gravure et du fait qu'il n'y a quasiment plus de radicaux et une chute considérable des vitesses de gravure [Tian 2006].

1.4 Le procédé de gravure des espaceurs

1.4.1 Principe

Le procédé d'espaceur est un procédé courant dans la fabrication des transistors. Comme nous l'avons vu, il est notamment utilisé dans la définition des espaceurs d'une grille qui permettent de définir les régions d'implantation ou d'épitaxie en pied de la grille de la source et du drain (cf. Sect.1.2.1) ou dans les stratégies de multiple *patterning* décrits dans la section 1.2.2. Dans un cas comme dans l'autre, l'élaboration de ces espaceurs est particulièrement critique pour le bon fonctionnement des transistors, en particulier avec la réduction des dimensions de ces derniers. Ainsi, le contrôle à l'échelle atomique des technologies de gravure utilisées pour la formation de ces espaceurs est également crucial. Comme cela est visible sur les figures 1.5 et 1.6, l'objectif des procédés de gravure des espaceurs est de venir graver les surfaces horizontales d'un dépôt conforme réalisé sur un motif sans graver les surfaces verticales. Il existe plusieurs critères de gravure qui sont plus ou moins capitaux en fonction du rôle des espaceurs formés.

Tout d'abord, la gravure du nitrure de silicium doit être sélective chimiquement par rapport aux autres matériaux en présence et topographiquement par rapport au matériau lui-même en fonction de la direction de la gravure. En d'autres mots, il est capital que la gravure des espaceurs soit sélective afin que les couches sous-jacentes au dépôt des espaceurs de grille (empilement de grille et substrat) ou de *multi-patterning* (mandrin et substrat) ne soient pas consommées ni endommagées par le procédé de gravure. De même, la gravure doit être complètement anisotrope afin que la consommation latérale des flancs soit nulle (ou minimale). Comme nous l'avons déjà évoqué, une consommation latérale des espaceurs pourrait mener à une diminution de l'isolation électrique des espaceurs de grille ou bien à des erreurs d'*edge placement* pour les espaceurs de multiple *patterning*.

La figure 1.17 présente les trois principaux défauts présents lors de la gravure des espaceurs en nitrure de silicium (le schéma présente les espaceurs d'un transistor mais le raisonnement est identique pour les espaceurs de multiples expositions). Lors de la gravure des espaceurs, il est important que le

facettage des angles au sommet des espaceurs soit le plus faible possible. Ce facettage est généralement causé par le bombardement des ions pendant les procédés de gravure plasma. Un facettage trop important des espaceurs de grille peut mener à une mauvaise isolation électrique entre les contacts de la source et/ou du drain et la grille puisque l'épaisseur des espaceurs n'est plus aussi importante. Il existe alors un risque de court-circuitage du transistor. Dans le cas des espaceurs pour le multiple *patterning*, le facettage est également dommageable puisque cela entraîne une augmentation de l'angle solide du côté où le motif est facetté. Cela peut ensuite mener à des phénomènes de gravure dépendant du facteur de forme et donc compromettre le contrôle dimensionnel des futures grilles. Ce phénomène est d'autant plus critique que la gamme de dimension dans laquelle on évolue est inférieure à 20 nm. Il faut donc tenter, autant que possible, d'obtenir des profils carrés des espaceurs.

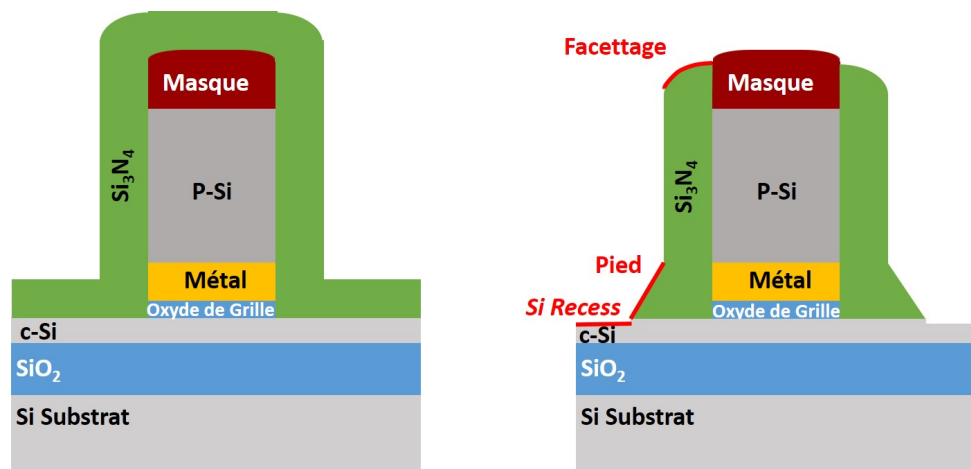


FIGURE 1.17 – Schéma des principaux défauts rencontrés lors de la gravure par plasma des espaceurs en Si_3N_4 de grille.

Lors des gravures plasma des espaceurs, on observe (quelquefois) la formation d'un pied à la base de l'espaceur. La présence de ce pied est rédhibitoire pour les espaceurs de multiples expositions puisqu'il compromet le contrôle dimensionnel des prochaines étapes. Pour les espaceurs de grille, la formation de ce pied est également néfaste puisqu'elle conduit à une augmentation de la longueur de grille, ce qui réduit les performances électriques du transistor [Gottscho 2008]. Il est possible de diminuer la taille de ce pied en augmentant l'énergie cinétique des ions dans le plasma mais cela a souvent pour conséquence d'endommager le silicium cristallin ou le SiGe sous-jacent.

De plus, on peut trouver des conditions plasma permettant que le procédé de gravure d'espaceur soit extrêmement sélectif vis-à-vis de la couche de Si (ou de SiGe) sous-jacente, généralement en introduisant de l'oxygène. Cependant il conduit tout de même à des endommagements de ces couches. Un exemple typique est le *silicon recess* qui est illustré dans la figure 1.17. Lorsque le silicium est découvert, bien que la chimie utilisée pour graver le nitrure ne grave pas le silicium, on constate la transformation du Si sur plusieurs nanomètres. Typiquement, il s'agit d'une oxydation qui peut être causée par des chemins de diffusion générés par le bombardement ionique [Petit-Etienne 2010]. Or, cet oxyde est retiré lors de l'étape de gravure humide qui suit l'étape de gravure sèche de l'espaceur, conduisant alors à une consommation du silicium. Quoiqu'il en soit, si le silicium cristallin du canal est consommé en trop grande quantité, la reprise épitaxiale de la source et du drain est compromise.

et le courant de fuite et la tension de seuil du canal à l'état fermé augmentent considérablement [Eriguchi 2009]. De même, une rugosité de surface du Si (ou SiGe) trop importante complique la reprise d'épitaxie [Ono 2017]. Il est alors souvent nécessaire de trouver un compromis entre la largeur de pied et le *Si Recess*.

1.4.2 État de l'art de la gravure des espaceurs

D'après la section précédente, il apparaît évident que l'étape de gravure d'espaceur est critique et présente de nombreux défis à relever. Ces défis sont d'autant plus difficiles avec les exigences de contrôle dimensionnel à l'échelle sub-nanométrique imposées par la miniaturisation. Comme conséquence, les technologies plasma conventionnelles basées sur des plasmas ICP ne permettent plus de répondre à ce contrôle sub-nanométrique de la gravure et de nouvelles voies ont dû être envisagées comme cela sera décrit ci-après.

1.4.2.1 Par plasma continu dans des réacteurs ICP

La gravure des espaceurs en nitrure de silicium a, dans un premier temps, été réalisée grâce à des procédés plasmas continus de type fluorocarbonnés (C_xF_y) développés dans des réacteurs ICP. La gravure du Si_3N_4 se fait alors par la formation de liaisons C-N et Si-F. Si ce procédé permet bien de consommer le nitrure de silicium, il ne propose cependant aucune sélectivité par rapport au silicium ou au SiO_2 qui composent souvent les couches sous-jacentes au dépôt d'espaceur. C'est pour cette raison qu'a été proposé de rajouter au mélange de gaz de l' O_2 qui permet d'atteindre cette sélectivité par rapport au Si et au SiO_2 . La gravure principale se fait alors avec un mélange de CH_3F/He (pour consommer le gros du nitrure de silicium) et on termine le procédé par une sur-gravure avec un mélange de $CH_3F/O_2/He$ [Kastenmeier 1999, Lee 2010, Xu 2013]. L'utilisation de cette combinaison gravure/sur-gravure permet d'avoir une gravure anisotrope, avec un fort taux de gravure, et sélective par rapport aux couches sous-jacentes.

Si cette stratégie de gravure est encore utilisée pour les nœuds technologiques de 14 nm, cette dernière reste particulièrement néfaste en terme de *silicon Recess* [Blanc 2013]. Bien que des solutions aient été proposées pour diminuer le *Si Recess*, cela se fait souvent au dépend d'autres critères de gravure. Ainsi, en optimisant les concentrations des gaz réactifs O_2 et CH_3F , il est possible de diminuer l'épaisseur de la couche réactive de SiO_xF_y qui est responsable du *Si Recess*. Cependant, si la consommation du Si est diminuée en utilisant un mélange plus riche en carbone, cela se fait au détriment du respect de l'intégrité de la couche de Si. En effet, des chimies trop riches en carbone conduisent à plus de rugosité de surface et également à une implantation de carbone dans le Si qui sont néfastes pour la reprise d'épitaxie de la source et du drain [Blanc 2014b, Ono 2017]. Les procédés de gravure conventionnels ne suffisent donc plus pour assurer la gravure des espaceurs en nitrure de silicium aux nœuds technologiques actuels.

A cela s'ajoute en plus la nécessité d'ajouter de nouveaux matériaux dans les futurs dispositifs en micro-électronique. Par exemple, l'implémentation d'un canal en SiGe cristallin pour améliorer la mobilité des porteurs de charges est problématique puisque l'alliage de $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ est gravé deux fois plus rapidement que le Si pur par les procédés $CH_3F/O_2/He$ [Oehrlein 1991]. Il est donc primordial pour l'industrie de la micro-électronique de se tourner vers de nouvelles solutions technologiques.

1.4.2.2 Par plasma Pulsés synchronisés dans des réacteurs ICP

Il y a quelques années, Blanc *et al.* ont démontré l'intérêt d'utiliser des plasmas pulsés synchronisés de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ plutôt que des procédés continus pour graver les espaceurs en nitrure de silicium [Blanc 2014a].

Comme cela a été décrit plus tôt (cf. Sect.1.3.4), les plasmas pulsés permettent de grandement diminuer l'endommagement généré par le bombardement ionique du plasma en réduisant l'épaisseur de la couche réactive. Or, nous avons vu que les plasmas continus de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ entraînent soit la formation d'une couche réactive de SiO_xF_y trop épaisse (qui conduit à la gravure du Si) soit à une implantation d'espèces carbonées dans le Si qui gêne la reprise d'épitaxie de la source et du drain. Lorsque le plasma de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ est pulsé, la concentration de carbone implanté est diminuée par 2 et il est ainsi possible de diminuer l'endommagement de la surface du Si lorsque les ratios de fluor sont élevés. L'utilisation des plasmas pulsés permet notamment de diminuer le *Si Recess* de 1,5 nm à 0,5 nm. De plus, utiliser des plasmas pulsés permet une fenêtre de sélectivité élargie entre le Si_3N_4 et le Si par rapport aux plasma continus et un meilleur profil des espaceurs en Si_3N_4 .

Les plasmas pulsés possèdent de nombreux avantages qui en font de très bon candidats à la gravure des espaceurs en nitrure de silicium. Toutefois, les procédés plasmas pulsés ne peuvent pas encore être qualifiés d'optimaux. En effet, bien que ces derniers permettent une réduction importante du *Si Recess*, les procédés ne sont pas complètement sélectifs par rapport au silicium [Blanc 2014a]. C'est pourquoi récemment, le procédé *Smart Etch* - spécialement conçu pour la gravure des espaceurs en Si_3N_4 - a été développé au sein du LTM et du CEA-Leti [Posseme 2013].

1.4.2.3 Smart Etch

Le procédé de gravure *Smart Etch* a été développé en 2013 par N. Posseme, O. Joubert et L. Vallier [Posseme 2013, Posseme 2014]. Comme évoqué plus tôt, cette technologie a été développée spécialement pour la gravure des espaceurs de grille ou de *multi-patterning* en nitrure de silicium dans le but de pallier aux limitations des autres procédés de gravure.

Le procédé *Smart Etch* est apparenté à la famille des procédés de gravure ALE. Le procédé consiste en deux étapes séquentielles qui permettent de découpler l'action des ions et des neutres. Le fonctionnement du procédé *Smart Etch* est schématisé dans la figure 1.18. Le dépôt de Si_3N_4 est dans un premier temps modifié grâce à un bombardement d'ions légers. Le matériau modifié est ensuite retiré sélectivement par rapport au matériau non modifié et aux autres matériaux en présence grâce à une gravure strictement chimique et sélective. Le procédé *Smart Etch* a notamment montré de très bons résultats quant à sa sélectivité par rapport au silicium du canal sous-jacent et au profils des espaceurs obtenus [Posseme 2014, Posseme 2016].

Lors de la première étape, le film de Si_3N_4 est soumis à un bombardement d'ions légers de type H_2 ou He [Posseme 2014, Posseme 2016, Ah-Leung 2017, Dubois 2016, Chambettaz 2017]. Comme dans les procédés de gravure ALE classique, cette implantation permet de modifier la surface du matériau sur quelques nanomètres (cf. Fig.1.14 : mécanisme de conversion). De plus, cette modification ne s'applique qu'aux surfaces horizontales grâce à l'anisotropie des ions. L'utilisation d'ions légers tels que l'hydrogène ou l'hélium permet d'une part de limiter la gravure par pulvérisation et, d'autre part, de modifier la matière sur une épaisseur contrôlable (de 1-2 nm à plusieurs nanomètres) dépendant

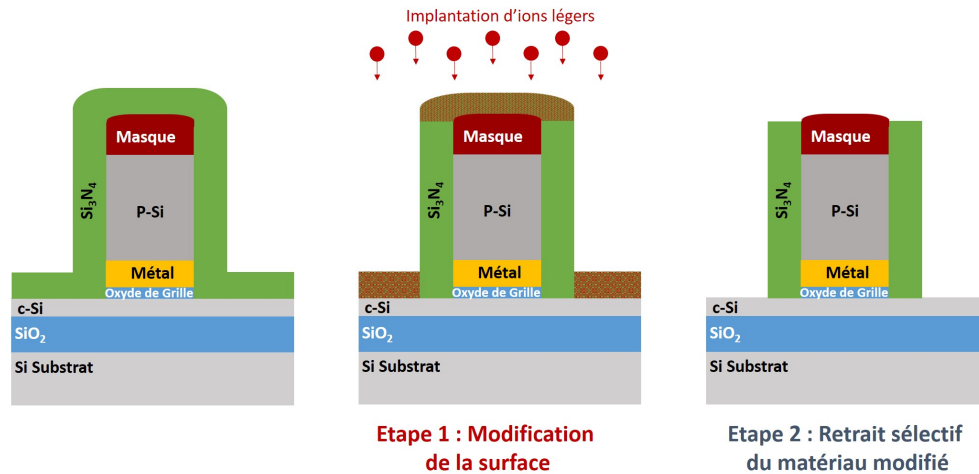


FIGURE 1.18 – Schéma de principe du procédé de gravure *Smart Etch* alternant une étape de modification de la surface par l'implantation d'ions légers et une étape de retrait sélectif par une gravure chimique humide ou sèche.

de la dose et de l'énergie des ions. Dans le procédé *Smart Etch*, l'objectif est de modifier l'intégralité du Si₃N₄ à retirer afin que celle-ci soit ensuite entièrement retirée lors de l'étape de retrait suivante. L'étape d'implantation ionique peut être réalisée dans un réacteur CCP ou dans un réacteur ICP.

Lors de la seconde étape du procédé, le retrait de la couche modifiée peut être réalisé grâce à un procédé humide [Posseme 2014] ou sec [Pollet 2016, Ah-Leung 2017] à base de HF ou grâce à un plasma délocalisé de NH₃/NF₃ suivi d'une étape de recuit (aussi appelé procédé Ziconi) [Posseme 2016]. Pour toutes ces méthodes de retrait, la gravure du film de Si₃N₄ se fait via la formation d'une couche présumée être de l'ammonium hexafluorosilicate (NH₄)₂SiF₆. Ces sels fluorés peuvent être dissouts dans l'eau ou sublimés lors du recuit (pour le retrait par plasma délocalisé de NH₃/NF₃). Les études réalisées au CEA-Leti par Posseme *et al.* ont notamment montré qu'il n'était pas possible d'obtenir une sélectivité par rapport au SiO₂ en appliquant un retrait par chimie humide HF ou par plasma délocalisé de NH₃/NF₃. Au contraire, il est possible d'obtenir cette sélectivité par rapport au SiO₂ en procédant via un retrait par HF gazeux. Cependant, l'utilisation de plusieurs machines pour réaliser la gravure du nitrure de silicium et le retrait de la couche de sel fluoré formée, entraîne l'apparition de résidus difficiles à enlever en plus d'augmenter considérablement le temps de gravure total.

Les preuves de faisabilités du concept ont été obtenues pour les différentes méthodes citées ci-dessus pour l'étape de retrait du Si₃N₄ modifié. L'ordre de grandeur de l'épaisseur du dépôt conforme de Si₃N₄ PEALD est de 10 nm environ. Comme le montre la figure 1.19, le procédé *Smart Etch* via un retrait réalisé par gravure humide permet d'obtenir des profils des espaceurs sans facettage (profil relativement carré) et des flancs droits. On notera que sur cette image, on ne peut pas juger de la sélectivité du procédé puisque la reprise d'épitaxie a déjà eu lieu mais que cela signifie au moins que la consommation du silicium n'est pas totale puisque la reprise épitaxiale sur substrat SOI est possible.

Le procédé de gravure proposé par Posseme *et al.* possède donc deux limitations : les deux étapes du procédé se font dans au moins deux réacteurs différents impliquant une remise à l'air des échantillons

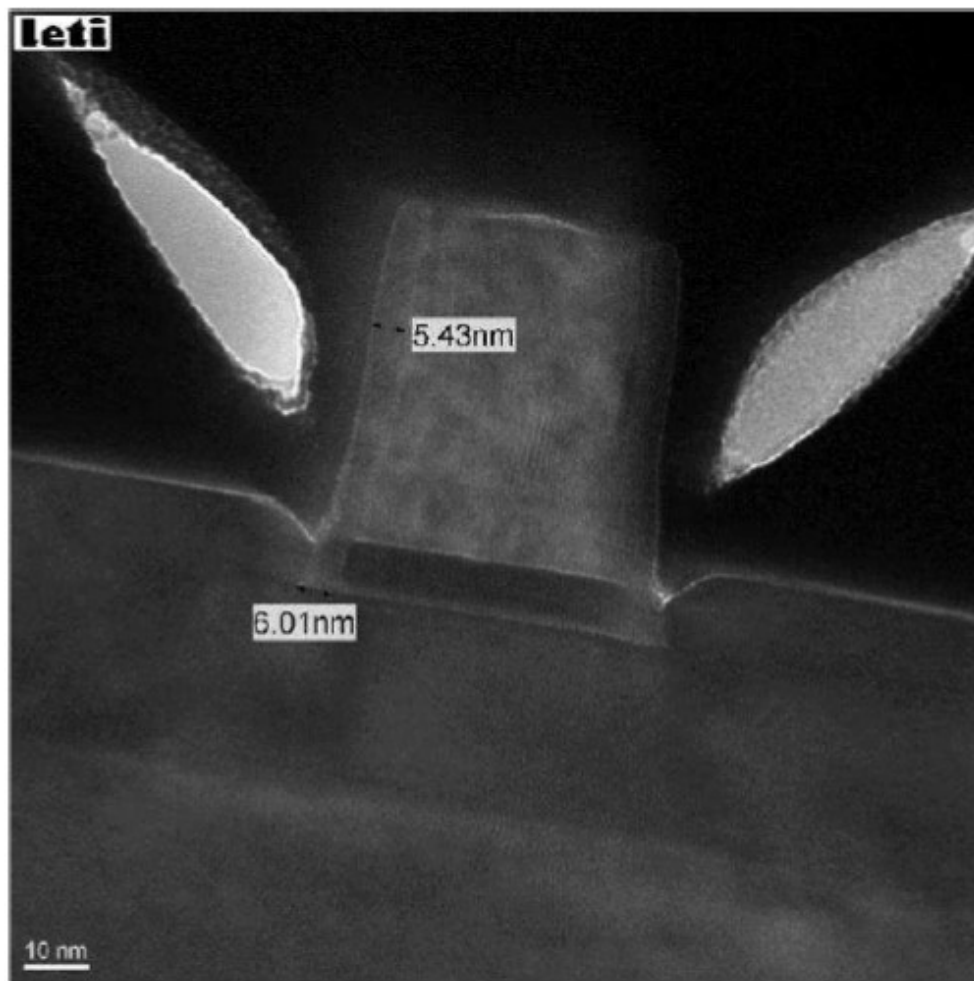


FIGURE 1.19 – Coupe TEM d'un transistor dont les espaceurs ont été gravés par le procédé *Smart Etch* alternant une implantation par plasma de H_2 suivi d'un retrait par plasma délocalisé de NH_3/NF_3 et dont la source et le drain ont vu une épitaxie $SiGe$ [Posseme 2014].

et l'étape de modification doit permettre de convertir en une fois la couche de Si_3N_4 restante à graver sans générer de défauts dans le matériau sous-jacent.

Une des complexités du procédé *Smart Etch* est en effet que l'épaisseur du matériau à graver est contrôlée par l'étape d'implantation ionique. Cela signifie que la profondeur de la modification de la première étape doit être particulièrement bien calibrée afin de garantir un retrait complet de la couche de Si_3N_4 , et ne pas endommager la couche sous-jacente par une implantation trop profonde. Une solution pour s'affranchir de cette limitation serait de limiter la modification par implantation sur quelques nanomètres seulement et de répéter les deux étapes de procédé plusieurs fois afin d'atteindre l'épaisseur totale à retirer. Cependant, l'application d'un tel procédé cyclique nécessite que les deux étapes soient réalisées au sein d'un seul et même réacteur ou équipement de gravure.

Cette approche a été proposée dernièrement par Sherpa *et al.* Dans leurs études, ces derniers proposent d'utiliser un réacteur CCP pour réaliser l'étape d'implantation par H_2 et l'étape de retrait par un plasma fluoré à base de NF_3 ou de SiF_6 à haute pression [Sherpa 2017a, Sherpa 2017b]. Dans leurs études, ils ont ajusté les conditions plasma de l'étape de retrait pour minimiser au maximum

l'impact du bombardement ionique en opérant à haute pression (> 500 mTorr) afin d'être dans un régime de gravure essentiellement piloté par les radicaux. Dans leur cas, la gravure du Si_3N_4 est alors dirigée par la réactivité du fluor atomique avec les liaisons Si-N, Si-H et N-H en fonction des considérations thermodynamiques. Ce procédé permet notamment d'obtenir une très bonne sélectivité du Si_3N_4 implanté par H_2 par rapport au Si_3N_4 non modifié et au SiO_2 , ce qui prouve que les effets des ions dans le plasma haute pression sont négligeables. Cependant, dans leurs travaux, ils annoncent que ce procédé est également sélectif vis-à-vis du Si sans montrer de résultats, ce qui paraît étonnant quand on connaît la réactivité du silicium avec les radicaux de fluor même assistés que d'un très faible bombardement ionique.

Quand je suis arrivé au laboratoire en décembre 2016, un prototype de réacteur de la société AMAT venait d'être installé sur la plateforme de gravure du LTM (2016). Ce réacteur, qui sera décrit plus loin dans cette thèse propose deux modes de fonctionnement indépendants : un mode de plasma capacitif et un mode de plasma délocalisé. Ces deux modes sont tout à fait adaptés pour mettre en œuvre le concept *Smart Etch* de manière cyclée. Ils offrent un découplage quasi-total des flux d'ions et de neutres tant recherché pour mettre en œuvre un procédé de type ALE. Ainsi le mode CCP pourra être employé pour réaliser l'étape de modification par les ions, alors que le plasma délocalisé pourra servir pour réaliser le retrait sélectif en post-décharge de la couche modifiée par l'action de neutres réactifs uniquement. A mon arrivée au laboratoire, l'étape d'implantation avait déjà longuement été étudiée par d'autres thèses réalisées au laboratoire dans le réacteur ICP de la plateforme de gravure du LTM [Dubois 2016, Martirosyan 2017]. En revanche, l'étape de retrait sélectif de la couche modifiée par post-décharge du plasma délocalisé n'avait que très peu été abordée avant mon arrivée [Chambettaz 2017, Mourey 2017].

1.4.3 Objectifs de thèse

Ainsi, l'objectif de ma thèse est le développement d'un procédé cyclé de deux étapes "implantation et retrait" réalisées au sein d'une même enceinte pour la gravure d'espaces en nitrure de silicium. Pour atteindre cet objectif, il a fallu identifier les modifications engendrées dans le Si_3N_4 après implantations, et également apporter une compréhension des mécanismes de gravure en post-décharge de plasma délocalisé de différents matériaux à base de silicium (Si_3N_4 , SiO_2 , Si) implantés ou non pour mieux appréhender les mécanismes régissant les sélectivités dans ce type de plasma.

Mon manuscrit de thèse est ainsi découpé de la manière suivante :

Dans le second chapitre de cette thèse, le réacteur de gravure prototype conçu par Applied Materials que nous avons utilisé pour les deux étapes du procédé de gravure ainsi que les différentes techniques de caractérisations dont nous nous sommes servis durant cette thèse seront décrits (Cf. Chap2).

Dans le chapitre 3, les modifications apportées par des plasmas de H_2 et de He dans un substrat de nitrure de silicium seront revisitées et comparées aux résultats préalablement obtenus expérimentalement dans d'autres réacteurs et théoriquement par dynamique moléculaire au laboratoire. Nous discuterons alors de la nature des modifications physico-chimiques apportées par l'étape d'implantation.

Dans le chapitre 4, nous nous intéresserons aux mécanismes de gravure d'un nitrure de silicium et de différents matériaux à base de silicium en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ en

fonction de leurs propriétés chimiques. Nous nous intéresserons également à l'impact des paramètres du procédé sur les cinétiques de gravure de ces matériaux tels que le temps de procédé, la température du substrat ou encore les ratios de gaz réactif.

Suite à la compréhension des mécanismes de gravure des différents matériaux non modifiés en post-décharge du plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$, le chapitre 5 portera sur les mécanismes de gravure d'un film de nitrure de silicium préalablement modifié par l'étape d'implantation par H_2 ou He . Les différents phénomènes qui mènent à une sélectivité entre un film de Si_3N_4 modifié et un film non modifié y seront investigués.

Enfin, dans le chapitre 6, nous nous intéresserons à l'élaboration d'un procédé cyclique alternant une étape d'implantation par plasma de H_2 et un retrait court par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ pour la gravure des espaceurs en nitrure de silicium. Ce procédé de gravure cyclique sera également appliqué à des échantillons patternés pour la formation d'espaceurs de grille et de *multi-patterning*.

Pour finir, les résultats de cette thèse seront résumés et discutés afin de faire un point sur les mécanismes impliqués dans le procédé de gravure cyclé et de déterminer quels sont ses avantages, ses limites et ses perspectives en vue de son application à la gravure des espaceurs dans le domaine de la micro-électronique.

Bibliographie

- [Agarwal 2009] Ankur Agarwal et Mark J. Kushner. *Plasma Atomic Layer Etching Using Conventional Plasma Equipment*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 27, no. 1, pages 37–50, Janvier 2009.
- [Ah-Leung 2017] Vincent Ah-Leung, Olivier Pollet, Nicolas Possémé, Maxime Garcia Barros, Névine Rochat, Cyril Guedj, Guillaume Audoit et Sébastien Barnola. *Understanding of a New Approach for Silicon Nitride Spacer Etching Using Gaseous Hydrofluoric Acid after Hydrogen Ion Implantation*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 35, no. 2, page 021408, Mars 2017.
- [Alian 2012] Alireza Alian, Clement Merckling, Guy Brammertz, Marc Meuris, Marc Heyns et Kristin De Meyer. *InGaAs MOS Transistors Fabricated through a Digital-Etch Gate-Recess Process and the Influence of Forming Gas Anneal on Their Electrical Behavior*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, vol. 1, no. 6, pages P310–P314, 2012.
- [Athavale 1996] Satish D. Athavale. *Realization of Atomic Layer Etching of Silicon*. Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 14, no. 6, page 3702, Novembre 1996.
- [Bai 2001] K. H. Bai, J. I. Hong, S. J. You et H. Y. Chang. *Effects of Substrate Bias Voltage on Plasma Parameters in Temperature Control Using a Grid System*. Physics of Plasmas, vol. 8, no. 9, pages 4246–4250, Septembre 2001.
- [Banna 2012] Samer Banna, Ankur Agarwal, Gilles Cunge, Maxime Darnon, Erwine Pargon et Olivier Joubert. *Pulsed High-Density Plasmas for Advanced Dry Etching Processes*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 30, no. 4, page 040801, Juillet 2012.
- [Blanc 2013] Romuald Blanc, François Leverd, Thibaut David et Olivier Joubert. *Patterning of Silicon Nitride for CMOS Gate Spacer Technology. I. Mechanisms Involved in the Silicon Consumption in $CH_3F/O_2/He$ High Density Plasmas*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, vol. 31, no. 5, page 051801, Septembre 2013.
- [Blanc 2014a] Romuald Blanc. *Développement et Caractérisation de Procédés de Gravure Des Espaces Si_3N_4 Pour Les Technologies FDSOI*. PhD thesis, UGA, Grenoble, Juin 2014.
- [Blanc 2014b] Romuald Blanc, Cécile Jenny, Sébastien Lagrasta, François Leverd et Olivier Joubert. *Patterning of Silicon Nitride for CMOS Gate Spacer Technology. II. Impact of Subsilicon Surface Carbon Implantation on Epitaxial Regrowth*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, vol. 32, no. 2, page 021806, Mars 2014.
- [Brichon 2014] Paulin Brichon, Emilie Despiau-Pujo et Olivier Joubert. *MD Simulations of Low Energy Cl_x^+ Ions Interaction with Ultrathin Silicon Layers for Advanced Etch Processes*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 32, no. 2, page 021301, Mars 2014.
- [Brichon 2015a] P. Brichon, E. Despiau-Pujo, O. Mourey et O. Joubert. *Key Plasma Parameters for Nanometric Precision Etching of Si Films in Chlorine Discharges*. Journal of Applied Physics, vol. 118, no. 5, page 053303, Août 2015.
- [Brichon 2015b] Paulin Brichon. *Vers une gravure plasma de précision nanométrique : simulations de dynamique moléculaire en chimie Si-Cl*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2015.

- [Brueel 1997] Michel Brueel, Bernard Aspar et Andre-Jacques Auberton-Hervé. *Smart-Cut : A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding*^{*1}. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 36, no. Part 1, No. 3B, pages 1636–1641, Mars 1997.
- [Buttari 2002] D. Buttari, S. Heikman, S. Keller et U.K. Mishra. *Digital Etching for Highly Reproducible Low Damage Gate Recessing on AlGaN/GaN HEMTs*. In Proceedings. IEEE Lester Eastman Conference on High Performance Devices, pages 461–469, Newark, DE, USA, 2002. IEEE.
- [Cardinaud 2000] Christophe Cardinaud, Marie-Claude Peignon et Pierre-Yves Tessier. *Plasma Etching : Principles, Mechanisms, Application to Micro- and Nano-Technologies*. Applied Surface Science, vol. 164, no. 1-4, pages 72–83, Septembre 2000.
- [Chabert 2011] Pascal Chabert et Nicholas Braithwaite. *Physics of Radio-Frequency Plasmas*. Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [Chambettaz 2017] Florentin Chambettaz. *Caractérisation et développement d'un procédé de gravure séquentiel contrôlé à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2017.
- [Chang 2001] Jane P. Chang et Herbert H. Sawin. *Notch Formation by Stress Enhanced Spontaneous Etching of Polysilicon*. Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 19, no. 5, page 1870, 2001.
- [Coburn 1979a] J. W. Coburn et Harold F. Winters. *Ion- and Electron-assisted Gas-surface Chemistry—An Important Effect in Plasma Etching*. Journal of Applied Physics, vol. 50, no. 5, pages 3189–3196, Mai 1979.
- [Coburn 1979b] J. W. Coburn et Harold F. Winters. *Plasma Etching—A Discussion of Mechanisms*. Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 16, no. 2, pages 391–403, Mars 1979.
- [Constantine 1992] C. Constantine, C. Barratt, S. J. Pearton, F. Ren et J. R. Lothian. *Smooth, Low-bias Plasma Etching of InP in Microwave Cl₂/CH₄/H₂ Mixtures*. Applied Physics Letters, vol. 61, no. 24, pages 2899–2901, D cembre 1992.
- [Cunge 2003] G. Cunge, O. Joubert et N. Sadeghi. *Enhancement of the Recombination Rate of Br Atoms by CF₄ Addition and Resist Etching in HBr/Cl₂/O₂ Plasmas*. Journal of Applied Physics, vol. 94, no. 10, pages 6285–6290, Novembre 2003.
- [Cunge 2005] G Cunge, M Kogelschatz, O Joubert et N Sadeghi. *Plasma–Wall Interactions during Silicon Etching Processes in High-Density HBr/Cl₂/O₂ Plasmas*. Plasma Sources Science and Technology, vol. 14, no. 2, pages S42–S52, Mai 2005.
- [Desvoivres 2001] L. Desvoivres, L. Vallier et O. Joubert. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Sidewall Passivation Films Formed during Gate Etch Processes*. Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 19, no. 2, page 420, 2001.
- [Dubois 2016] Jérôme Dubois. *Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2016.
- [Economou 2000] Demetre J Economou. *Modeling and Simulation of Plasma Etching Reactors for Microelectronics*. Thin Solid Films, vol. 365, no. 2, pages 348–367, Avril 2000.
- [Economou 2014] Demetre J Economou. *Pulsed Plasma Etching for Semiconductor Manufacturing*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 47, no. 30, page 303001, Juillet 2014.
- [Eriguchi 2009] K. Eriguchi, A. Matsuda, Y. Nakakubo, M. Kamei, H. Ohta et K. Ono. *Effects of Plasma-Induced Si Recess Structure on n-MOSFET Performance Degradation*. IEEE Electron Device Letters, vol. 30, no. 7, pages 712–714, Juillet 2009.

- [Fenouillet-Beranger 2009] C. Fenouillet-Beranger, S. Denorme, P. Perreau, C. Buj, O. Faynot, F. Andrieu, L. Tosti, S. Barnola, T. Salvetat, X. Garros, M. Cassé, F. Allain, N. Loubet, L. Pham-Nguyen, E. Deloffre, M. Gros-Jean, R. Beneyton, C. Laviron, M. Marin, C. Leyris, S. Haendler, F. Leverd, P. Gouraud, P. Scheiblin, L. Clement, R. Pantel, S. Deleonibus et T. Skotnicki. *FDSOI Devices with Thin BOX and Ground Plane Integration for 32nm Node and Below*. Solid-State Electronics, vol. 53, no. 7, pages 730–734, Juillet 2009.
- [Fikry 1994] W. Fikry, G. Ghibaudo et M. Dutoit. *Temperature Dependence of Drain-Induced Barrier Lowering in Deep Submicrometre MOSFETs*. Electronics Letters, vol. 30, no. 11, page 911, 1994.
- [Flamm 1981] Daniel L. Flamm et Vincent M. Donnelly. *The Design of Plasma Etchants*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. 1, no. 4, pages 317–363, D cembre 1981.
- [Giapis 1990] Konstantinos P. Giapis, Geoffrey R. Scheller, Richard A. Gottscho, William S. Hobson et Yong H. Lee. *Microscopic and Macroscopic Uniformity Control in Plasma Etching*. Applied Physics Letters, vol. 57, no. 10, pages 983–985, Septembre 1990.
- [Giapis 1998] Konstantinos P. Giapis et Gyeong S. Hwang. *Pattern-Dependent Charging and the Role of Electron Tunneling*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 37, no. Part 1, No. 4B, pages 2281–2290, Avril 1998.
- [Gottscho 1992] Richard A. Gottscho. *Microscopic Uniformity in Plasma Etching*. Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 10, no. 5, page 2133, Septembre 1992.
- [Gottscho 2008] Richard A. Gottscho, K. Nojiri et J. LaCara. *Challenges in Etch : What's New ? Thin Solid Films*, vol. 516, no. 11, pages 3493–3496, Avril 2008.
- [Gusev 2001] E.P Gusev, E Cartier, D.A Buchanan, M Gribelyuk, M Copel, H Okorn-Schmidt et C D'Emic. *Ultrathin High-K Metal Oxides on Silicon : Processing, Characterization and Integration Issues*. Microelectronic Engineering, vol. 59, no. 1-4, pages 341–349, Novembre 2001.
- [Hagimoto 2007] Yoshiya Hagimoto, Hajime Ugajin, Daisuke Miyakoshi, Hayato Iwamoto, Yusuke Muraki et Takehiko Orii. *Evaluation of the Plasmaless Gaseous Etching Process*. Solid State Phenomena, vol. 134, pages 7–10, Novembre 2007.
- [Hagstrum 1961] Homer D. Hagstrum. *Theory of Auger Neutralization of Ions at the Surface of a Diamond-Type Semiconductor*. Physical Review, vol. 122, no. 1, pages 83–113, Avril 1961.
- [Hashimoto 1994] Koichi Hashimoto. *Charge Damage Caused by Electron Shading Effect*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 33, no. Part 1, No. 10, pages 6013–6018, Octobre 1994.
- [Hedlund 1994] C. Hedlund, H.-O. Blom et S. Berg. *Microloading Effect in Reactive Ion Etching*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 12, no. 4, pages 1962–1965, Juillet 1994.
- [Hisamoto 1998] D. Hisamoto, Wen-Chin Lee, J. Kedzierski, E. Anderson, H. Takeuchi, K. Asano, Tsu-Jae King, J. Bokor et Chenming Hu. *A Folded-Channel MOSFET for Deep-Sub-Tenth Micron Era*. In International Electron Devices Meeting 1998. Technical Digest (Cat. No.98CH36217), pages 1032–1034, San Francisco, CA, USA, 1998. IEEE.
- [Hoeneisen 1972] B. Hoeneisen et C.A. Mead. *Fundamental Limitations in Microelectronics—I. MOS Technology*. Solid-State Electronics, vol. 15, no. 7, pages 819–829, Juillet 1972.
- [IEEE 2016] IEEE. *IRDS*. <https://irds.ieee.org/>, 2016.
- [Ikada 2004] Reijiro Ikada, Gouki Nishimura, Kohgi Kato et Satoru Iizuka. *Production of High Density and Low Electron-Temperature Plasma by a Modified Grid-Biasing Method Using Inductively Coupled RF Discharge*. Thin Solid Films, vol. 457, no. 1, pages 55–58, Juin 2004.

- [Imai 1995] Shigeru Imai, Takeo Haga, Osamu Matsuzaki, Takeo Hattori et Masakiyo Matsumura. *Atomic Layer Etching of Silicon by Thermal Desorption Method*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 34, no. Part 1, No. 9A, pages 5049–5053, Septembre 1995.
- [kaa 2013] Fundamentals of Atomic Layer Deposition, pages 1–31. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, Mai 2013.
- [Kanarik 2013] Keren J. Kanarik. *Moving Atomic Layer Etch from Lab to Fab*. Solid State Technology, vol. 56, no. 8, pages 14–17, D cembre 2013.
- [Kanarik 2015] Keren J. Kanarik, Thorsten Lill, Eric A. Hudson, Saravanapriyan Sriraman, Samantha Tan, Jeffrey Marks, Vahid Vahedi et Richard A. Gottscho. *Overview of Atomic Layer Etching in the Semiconductor Industry*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 33, no. 2, page 020802, Mars 2015.
- [Kanarik 2018] Keren J. Kanarik, Samantha Tan et Richard A. Gottscho. *Atomic Layer Etching : Rethinking the Art of Etch*. The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 9, no. 16, pages 4814–4821, Ao t 2018.
- [Kao 2010] Chien-Teh Kao, Xinliang Lu, Haichun Yang, Zhenbin Ge, David T. Or et Mei Chang. *Nf₃/H₂ Remote Plasma Process with High Etch Selectivity of Psg/Bpsg over Thermal Oxide and Low Density Surface Defects*, Avril 2010.
- [Kastenmeier 1998] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, G. S. Oehrlein et J. G. Langan. *Remote Plasma Etching of Silicon Nitride and Silicon Dioxide Using NF₃/O₂ Gas Mixtures*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 16, no. 4, pages 2047–2056, Juillet 1998.
- [Kastenmeier 1999] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo et G. S. Oehrlein. *Highly Selective Etching of Silicon Nitride over Silicon and Silicon Dioxide*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 17, no. 6, pages 3179–3184, Novembre 1999.
- [Kikuchi 1994] Jun Kikuchi, Masao Iga, Shuzo Fujimura et Hiroshi Yano. *Native Oxide Removal on Si Surface by NF₃-Added Hydrogen Plasma Downstream Treatment*. In James A. Bondur, Kiefer Elliott, John R. Hauser, Dim-Lee Kwong et Asit K. Ray, editeurs, Microelectronic Processing '93, page 154, Monterey, CA, F vrier 1994.
- [Kikuchi 1996] Jun Kikuchi, Mitsuaki Nagasaka, Shuzo Fujimura, Hiroshi Yano et Yasuhiro Horiike. *Cleaning of Silicon Surfaces by N F₃ -Added Hydrogen and Water-Vapor Plasma Downstream Treatment*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 35, no. Part 1, No. 2B, pages 1022–1026, F vrier 1996.
- [Kim 2013a] Jong Kyu Kim, Sung Il Cho, Sung Ho Lee, Chan Kyu Kim, Kyung Suk Min, Seung Hyun Kang et Geun Young Yeom. *Damaged Silicon Contact Layer Removal Using Atomic Layer Etching for Deep-Nanoscale Semiconductor Devices*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 31, no. 6, page 061310, Novembre 2013.
- [Kim 2013b] Jong Kyu Kim, Sung Il Cho, Sung Ho Lee, Chan Kyu Kim, Kyung Suk Min et Geun Young Yeom. *Atomic Layer Etching Removal of Damaged Layers in a Contact Hole for Low Sheet Resistance*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 31, no. 6, page 061302, Novembre 2013.
- [Langan 1996] J. G. Langan, S. E. Beck, B. S. Felker et S. W. Rynders. *The Role of Diluents in Electronegative Fluorinated Gas Discharges*. Journal of Applied Physics, vol. 79, no. 8, page 3886, 1996.
- [Langmuir 1928] Irving Langmuir. *Oscillations in Ionized Gases*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 14, no. 8, pages 627–637, Ao t 1928.

- [Lee 2010] Sunghoon Lee, Jinho Oh, Kyumin Lee et Hyunchul Sohn. *Ultrahigh Selective Etching of Si_3N_4 Films over SiO_2 Films for Silicon Nitride Gate Spacer Etching*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, vol. 28, no. 1, pages 131–137, Janvier 2010.
- [Lieberman 2005] Michael A. Lieberman et Allan J. Lichtenberg. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing : Lieberman/Plasma 2e. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, Avril 2005.
- [Mahorowala 2002] Arpan P. Mahorowala et Herbert H. Sawin. *Etching of Polysilicon in Inductively Coupled Cl[Sub 2] and HBr Discharges. III. Photoresist Mask Faceting, Sidewall Deposition, and Microtrenching*. Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 20, no. 3, page 1077, 2002.
- [Martirosyan 2017] Vahagn Martirosyan. *PhD Dissertation : Atomistic Simulations of H_2 and He Plasmas Modification of Thin-Films Materials for Advanced Etch Processes* (<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01803013>). PhD thesis, UGA, 2017.
- [Mathieu 2009] Henry Mathieu et Hervé Fanet. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques cours et exercices corrigés. Dunod, Paris, 2009.
- [Matsuura 1993] Takashi Matsuura, Junichi Murota, Yasuji Sawada et Tadahiro Ohmi. *Self-limited Layer-by-layer Etching of Si by Alternated Chlorine Adsorption and Ar^+ Ion Irradiation*. Applied Physics Letters, vol. 63, no. 20, pages 2803–2805, Novembre 1993.
- [Mauer 1978] J. L. Mauer, J. S. Logan, L. B. Zielinski et G. C. Schwartz. *Mechanism of Silicon Etching by a CF_4 Plasma*. Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 15, no. 5, pages 1734–1738, Septembre 1978.
- [Moore 1965] G.E. Moore. *Cramming More Components Onto Integrated Circuits*. Electronics, vol. 38, no. 19, page 114, Avril 1965.
- [Moore 1975] Gordon E Moore. *Gordon_Moore_1975_Speech.Pdf*. International Electron Devices Meeting, IEEE, pages 11–13, 1975.
- [Mourey 2017] Odile Mourey. *Développement de nouvelles technologies de gravure : mise en évidence de la stochasticité du bombardement ionique lors de procédés plasma industriels*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2017.
- [Nishino 1993] H. Nishino, N. Hayasaka et H. Okano. *Damage-free Selective Etching of Si Native Oxides Using NH_3/NF_3 and $\text{SF}_6/\text{H}_2\text{O}$ Down-flow Etching*. Journal of Applied Physics, vol. 74, no. 2, pages 1345–1348, Juillet 1993.
- [Nozawa 1995] Toshihisa Nozawa, Takashi Kinoshita, Tetsuya Nishizuka, Akira Narai, Takayoshi Inoue et Akimitsu Nakae. *The Electron Charging Effects of Plasma on Notch Profile Defects*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 34, no. Part 1, No. 4B, pages 2107–2113, Avril 1995.
- [Oehrlein 1984] G. S. Oehrlein, R. M. Tromp, Y. H. Lee et E. J. Petrillo. *Study of Silicon Contamination and Near-surface Damage Caused by CF_4/H_2 Reactive Ion Etching*. Applied Physics Letters, vol. 45, no. 4, pages 420–422, Août 1984.
- [Oehrlein 1989] Gottlieb S. Oehrlein. *Dry Etching Damage of Silicon : A Review*. Materials Science and Engineering : B, vol. 4, no. 1-4, pages 441–450, Octobre 1989.
- [Oehrlein 1990] G. S. Oehrlein. *Study of Sidewall Passivation and Microscopic Silicon Roughness Phenomena in Chlorine-Based Reactive Ion Etching of Silicon Trenches*. Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 8, no. 6, page 1199, Novembre 1990.

- [Oehrlein 1991] G. S. Oehrlein, Y. Zhang, G. M. W. Kroesen, E. de Frésart et T. D. Bestwick. *Interactive Effects in the Reactive Ion Etching of SiGe Alloys*. Applied Physics Letters, vol. 58, no. 20, pages 2252–2254, Mai 1991.
- [Ogawa 2002] Hiroki Ogawa, Tomoharu Arai, Michihiko Yanagisawa, Takanori Ichiki et Yasuhiro Horiike. *Dry Cleaning Technology for Removal of Silicon Native Oxide Employing Hot NH_3/NF_3 Exposure*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 41, no. Part 1, No. 8, pages 5349–5358, Août 2002.
- [Ono 2017] Kouichi Ono, Nobuya Nakazaki, Hirotaka Tsuda, Yoshinori Takao et Koji Eriguchi. *Surface Morphology Evolution during Plasma Etching of Silicon : Roughening, Smoothing and Ripple Formation*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 50, no. 41, page 414001, Octobre 2017.
- [Park 2005] S. D. Park, D. H. Lee et G. Y. Yeom. *Atomic Layer Etching of Si(100) and Si(111) Using $\text{Cl}/\text{Sub 2}$ and Ar Neutral Beam*. Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 8, no. 8, page C106, 2005.
- [Petit-Etienne 2010] Camille Petit-Etienne, Maxime Darnon, Laurent Vallier, Erwine Pargon, Gilles Cunge, François Boulard, Olivier Joubert, Samer Banna et Thorsten Lill. *Reducing Damage to Si Substrates during Gate Etching Processes by Synchronous Plasma Pulsing*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, vol. 28, no. 5, pages 926–934, Septembre 2010.
- [Petit-Etienne 2012] Camille Petit-Etienne, Erwine Pargon, Sylvain David, Maxime Darnon, Laurent Vallier, Olivier Joubert et Samer Banna. *Silicon Recess Minimization during Gate Patterning Using Synchronous Plasma Pulsing*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, vol. 30, no. 4, page 040604, Juillet 2012.
- [Pollet 2016] Olivier Pollet, Nicolas Possémé, Vincent Ah-Leung et Maxime Garcia Barros. *Thin Layer Etching of Silicon Nitride : Comparison of Downstream Plasma, Liquid HF and Gaseous HF Processes for Selective Removal after Light Ion Implantation*. Solid State Phenomena, vol. 255, pages 69–74, Septembre 2016.
- [Posseme 2013] Nicolas Posseme, Olivier Joubert et Laurent Vallier. *Microelectronic Method for Etching a Layer*, Décembre 2013.
- [Posseme 2014] N. Posseme, O. Pollet et S. Barnola. *Alternative Process for Thin Layer Etching : Application to Nitride Spacer Etching Stopping on Silicon Germanium*. Applied Physics Letters, vol. 105, no. 5, page 051605, Août 2014.
- [Posseme 2016] N. Posseme, V. Ah-Leung, O. Pollet, C. Arvet et M. Garcia-Barros. *Thin Layer Etching of Silicon Nitride : A Comprehensive Study of Selective Removal Using NH_3/NF_3 Remote Plasma*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 34, no. 6, page 061301, Novembre 2016.
- [Saito 2009] Suguru Saito, Yoshiya Hagimoto, Hayato Iwamoto et Yusuke Muraki. *Mechanism of Plasma-Less Gaseous Etching Process for Damaged Oxides from the Ion Implantation Process*. Solid State Phenomena, vol. 145-146, pages 227–230, Janvier 2009.
- [Sakaue 1990] Hiroyuki Sakaue, Seiji Iseda, Kazushi Asami, Jirou Yamamoto, Masataka Hirose et Yasuhiro Horiike. *Atomic Layer Controlled Digital Etching of Silicon*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 29, no. Part 1, No. 11, pages 2648–2652, Novembre 1990.

- [Samukawa 1996a] Seiji Samukawa et Tetsu Mieno. *Pulse-Time Modulated Plasma Discharge for Highly Selective, Highly Anisotropic and Charge-Free Etching*. Plasma Sources Science and Technology, vol. 5, no. 2, pages 132–138, Mai 1996.
- [Samukawa 1996b] Seiji Samukawa, Hiroto Ohtake et Tetsu Mieno. *Pulse-Time-modulated Electron Cyclotron Resonance Plasma Discharge for Highly Selective, Highly Anisotropic, and Charge-free Etching*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 14, no. 6, pages 3049–3058, Novembre 1996.
- [Schaepekens 1998] Marc Schaepekens et Gottlieb S. Oehrlein. *Asymmetric Microtrenching during Inductively Coupled Plasma Oxide Etching in the Presence of a Weak Magnetic Field*. Applied Physics Letters, vol. 72, no. 11, pages 1293–1295, Mars 1998.
- [Shaqfeh 1989] Eric S. G. Shaqfeh et Charles W. Jurgensen. *Simulation of Reactive Ion Etching Pattern Transfer*. Journal of Applied Physics, vol. 66, no. 10, pages 4664–4675, Novembre 1989.
- [Sherpa 2017a] Sonam D. Sherpa et Alok Ranjan. *Quasi-Atomic Layer Etching of Silicon Nitride*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 35, no. 1, page 01A102, Janvier 2017.
- [Sherpa 2017b] Sonam D. Sherpa, Peter L. G. Ventzek et Alok Ranjan. *Quasiatomic Layer Etching of Silicon Nitride with Independent Control of Directionality and Selectivity*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 35, no. 5, page 05C310, Septembre 2017.
- [Sigmund 1969] Peter Sigmund. *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Physical Review, vol. 184, no. 2, pages 383–416, Août 1969.
- [Skotnicki 2010] Thomas Skotnicki. *Transistor MOS et sa technologie de fabrication*. Technique de l'ingénieur, page 2430, 2010.
- [Tian 2006] C. Tian, T. Nozawa, K. Ishibasi, H. Kameyama et T. Morimoto. *Characteristics of Large-Diameter Plasma Using a Radial-Line Slot Antenna*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 24, no. 4, pages 1421–1424, Juillet 2006.
- [Tonks 1929] Lewi Tonks et Irving Langmuir. *Oscillations in Ionized Gases*. Physical Review, vol. 33, no. 2, pages 195–210, Février 1929.
- [Winters 1983] Harold F. Winters. *Surface Processes in Plasma-Assisted Etching Environments*. Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 1, no. 2, page 469, 1983.
- [Xu 2013] Liqing Xu, Liqun Hu, Kaiyun Chen, Erzhong Li et Tianpeng Ma. *Sawtooth Behavior in Reversed Toroidal Magnetic Field Plasma in the EAST Tokamak*. Physica Scripta, vol. 88, no. 3, page 035505, Septembre 2013.
- [Yabumoto 1981] Norikuni Yabumoto, Masaharu Oshima, Osamu Michikami et Shizuka Yoshii. *Surface Damage on Si Substrates Caused by Reactive Sputter Etching*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 20, no. 5, pages 893–900, Mai 1981.
- [Yoder 1988] Max Yoder. *Atomic Layer Etching*, Juillet 1988.
- [Yokozawa 1996] Ayumi Yokozawa, Hiroto Ohtake et Seiji Samukawa. *Simulation of a Pulse Time-Modulated Bulk Plasma in C_{12}* . Japanese Journal of Applied Physics, vol. 35, no. Part 1, No. 4B, pages 2433–2439, Avril 1996.
- [Young 1989] K.K. Young. *Short-Channel Effect in Fully Depleted SOI MOSFETs*. IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 36, no. 2, pages 399–402, Feb./1989.

Dispositifs expérimentaux

Durant cette thèse, plusieurs outils de mesure et de caractérisation ont été utilisés. Ils sont décrits dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous décrirons le fonctionnement du réacteur de gravure utilisé pour le procédé *Smart Etch* (cf. Sect.2.1). Ensuite, nous décrirons les différents types d'échantillons que nous avons utilisés (cf. Sect.2.2). Pour finir, les techniques de caractérisation physico-chimiques seront décrites dans la section 2.3.

2.1 Description du réacteur de gravure

Les travaux de cette thèse ont été réalisés sur une plateforme industrielle Centura® de chez Applied Materials, conçue pour des substrats 300 mm de diamètre (cf. Fig.2.1). Cette plateforme a été modifiée afin de recevoir des outils de caractérisation permettant l'analyse *in situ* ou quasi-*in situ* de nos procédés de gravure. Elle se constitue :

- De deux ports de chargement, permettant de charger et décharger jusqu'à 25 plaquettes de silicium de 300 mm de diamètre.
- D'un sas de transfert, à la pression atmosphérique, constitué d'un bras robotisé permettant de récupérer les plaquettes sur les ports de chargement et de les amener dans le sas de chargement. Ce sas atmosphérique permet aussi de les aligner si l'on souhaite les rentrer selon une orientation choisie.
- D'un sas de chargement, faisant le lien entre le sas de transfert atmosphérique et la chambre de transfert sous vide, pouvant accueillir deux plaquettes à la fois.
- D'une chambre de transfert sous vide constituée de deux bras robotisés permettant le transfert des plaquettes vers deux réacteurs de gravure et un XPS.
- D'un réacteur de gravure ADVANTEDGE™ MESA™ : équipée d'une source à couplage inductif (ICP) et du système Pulsync™, qui offre des fonctionnalités complètes de modulation du plasma dans des gammes de fréquences comprises entre 10 Hz et 20 kHz, avec des rapports cycliques compris entre 10 % et 90 %. Le système est capable de pulser à la fois la source et/ou la polarisation indépendamment ou de manière totalement synchronisée.
- D'un prototype de réacteur qui a servi pour ces travaux de thèse et qui sera décrit en détail ci-après.
- D'une chambre d'analyse de surface par XPS angulaire parallèle Theta 300 de la société ThermoFisher Scientific™ (cf. Sect.2.3.4), qui est reliée à la chambre de transfert du bâti par une seconde chambre robotisée sous vide de chez Alliance Concept. Ceci permet des caractérisations quasi-*in situ*, sans remise à l'air, ce qui constitue un atout fondamental pour nos études.
- Un module avec valise Pfeiffer/Adixen permettant le transport sous vide des substrats vers les différents équipements de caractérisation de la plateforme IMPACT constituée de 3 modules (un module XPS, un module optique, un module boîte à gants pour accéder de manière quasi-*in situ* aux équipements de caractérisation de la PFNC). Je me suis notamment servi

du module boîte à gants pour faire des caractérisations ToF-SIMS de manière quasi-*in situ* (cf. Sect.2.3.6).

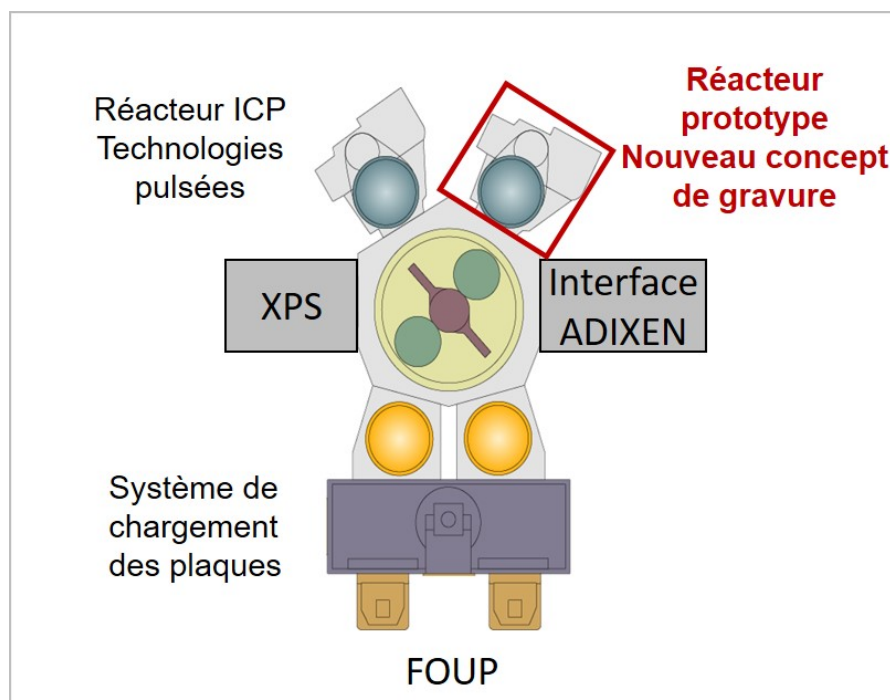


FIGURE 2.1 – Schéma de la plateforme industrielle Centura® de chez Applied Materials.

Nos études ont été réalisées dans le prototype de réacteur. Ce réacteur de gravure est constitué de deux sources à couplage capacitif (dit CCP pour *Capacitive Coupled Plasma*) étant utilisées indépendamment l'une de l'autre et permettant alors deux modes de fonctionnement suivant la source utilisée. Le premier mode fonctionne comme un réacteur CCP classique (de type RIE pour *Reactive-Ion Etching*). La source est située en bas du réacteur et le porte-substrat est couplé capacitivement à un générateur radiofréquence à 13,56 MHz. C'est ce mode de fonctionnement qui sera utilisé pour réaliser les étapes de modification par implants de plasma de H_2 ou de He. La seconde source est quant à elle située en haut du réacteur et permet de générer un plasma délocalisé qui sera utilisé pour l'étape de retrait sélectif du procédé *Smart Etch*. Des schémas des deux modes de fonctionnement du réacteur prototype sont présentés dans les figures 2.2 (a) et (b). Afin de décrire ces deux modes, il est nécessaire de décrire brièvement le fonctionnement d'un réacteur CCP classique.

Usuellement, les réacteurs à couplage capacitif sont constitués de deux électrodes planes dont l'une est connectée à un générateur RF, l'autre étant reliée à la masse. Le substrat est placé sur l'électrode inférieure qui est connectée au générateur. Les électrons sont accélérés par le champ alternatif créé, ce qui permet d'ioniser les atomes des gaz réactifs. La densité électronique va alors être augmentée par avalanche de collisions et les ions formés à proximité de la cathode vont être accélérés vers celle-ci grâce à la formation de la gaine du plasma. L'accélération des ions dans le plasma dépend du champ électrique RF appliqué aux électrodes. Ainsi, dans un plasma CCP, le flux et l'énergie des ions sont couplés et dépendent de la tension RF appliquée aux électrodes. Généralement, l'énergie des ions dans

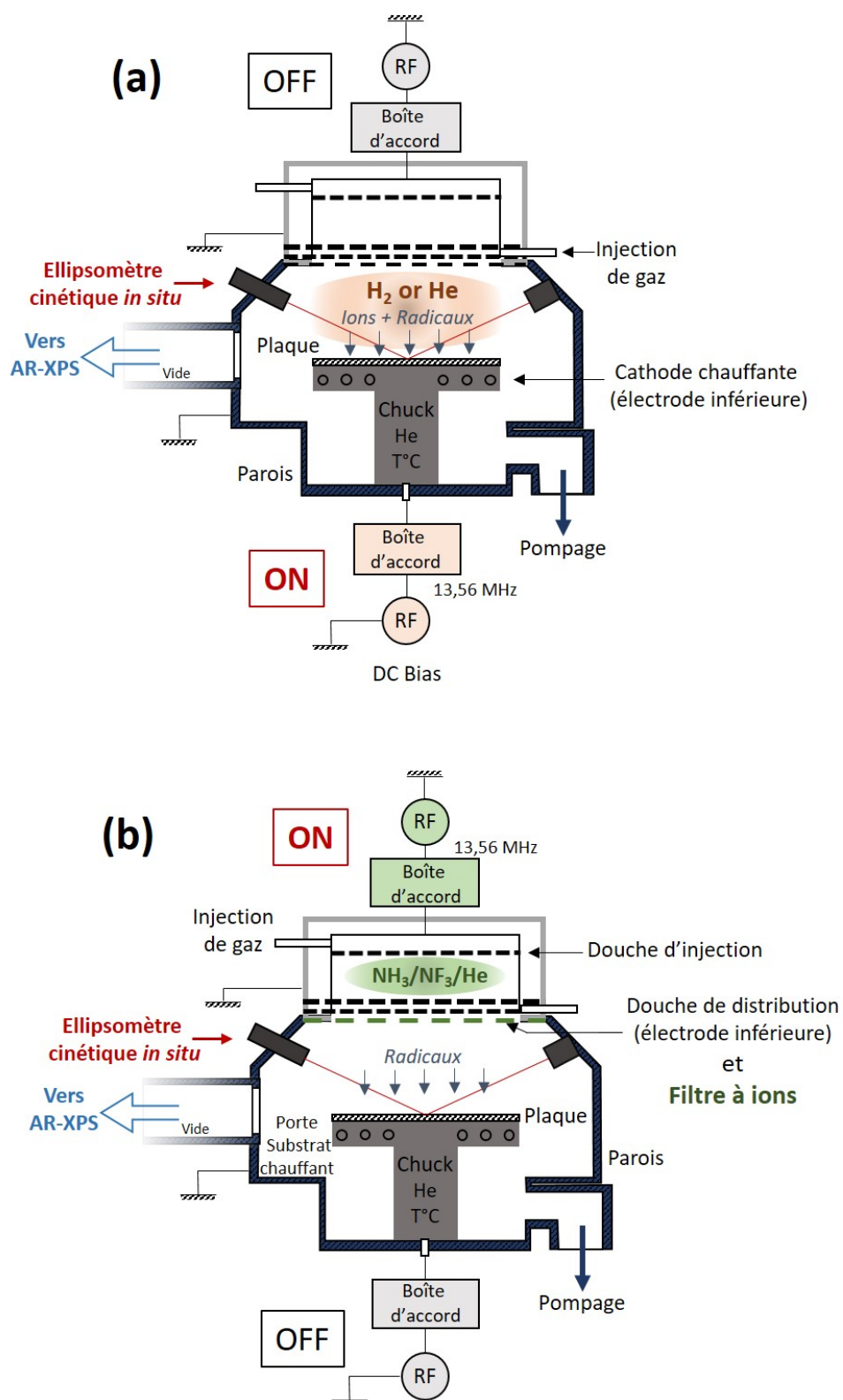


FIGURE 2.2 – Schéma des modes de fonctionnement du réacteur prototype de Applied Materials (a) lors d'un plasma CCP et (b) lors d'un plasma délocalisé.

les réacteurs CCP est de l'ordre de quelques centaines d'électronvolts. La gamme de pression se situe entre 30 et 300 mTorr et la densité du plasma est faible (entre 10^9 et 10^{10} cm⁻³).

En ce qui concerne notre réacteur, lorsque l'on se trouve dans le premier mode de fonctionnement (mode CCP), la source de plasma allumée se situe au niveau du porte-substrat (cf. Fig.2.2 (a)). Le plasma est en contact direct avec le substrat. Le réacteur est pompé via une pompe turbomoléculaire et la pression est régulée via une vanne TGV (pour *Throttle Gate Valve*) permettant de travailler à des pressions fixes durant les procédés (dans des gammes allant du mTorr à la centaine de mTorr). Les gaz sont injectés via une douche de distribution en haut de la chambre et évacués par le bas de la chambre. Dans notre cas de figure, les gaz injectés sont de l'hélium ou du dihydrogène. L'utilisation de ces gaz relativement inertes génère un bombardement ionique sans réaction chimique avec le substrat (ou de manière limitée). Ce mode de fonctionnement permet en théorie une modification anisotrope du substrat sans générer de gravure ou d'endommagement de sa surface. La décharge capacitive permettant le plasma est créée via un générateur haute fréquence à 13,56 MHz qui délivre une puissance maximale de 300 W.

Dans le second mode de fonctionnement (mode plasma délocalisé), la source plasma CCP allumée est délocalisée (cf. Fig.2.2 (b)). Le plasma est généré dans un volume réduit (d'une hauteur de quelques millimètres) situé en haut du réacteur et n'est plus au contact du substrat. Le plasma est séparé du substrat par une douche de distribution et un filtre à ions chauffés à 130 °C. L'utilisation du filtre à ions et des douches de distribution permet à la fois de stopper les ions provenant du plasma et de laisser diffuser de manière homogène les espèces neutres vers le bas du réacteur et, donc, vers le substrat. Ce dispositif permet une gravure uniquement chimique par voie sèche dite en post-décharge plasma. Dans ce mode de fonctionnement, le réacteur évolue dans un régime de pression situé entre 1 et 3 Torr permis par une seconde vanne de régulation : une vanne papillon située à l'entrée du système de pompage primaire. Les gaz réactifs à notre disposition sont NH₃, NF₃, H₂, He, O₂, N₂, N₂O, Ar et CF₄. Ces derniers sont injectés par le haut du réacteur via une douche d'injection. Le plasma délocalisé est créé grâce à une décharge capacitive via un générateur RF à 13,56 MHz et la puissance délivrée peut atteindre au maximum 300 W. L'électrode inférieure de cette seconde source plasma se situe au niveau de la douche de distribution et est reliée à la masse.

Pour les deux modes de fonctionnement, le substrat repose sur un porte-substrat (dit *Chuck*) dont la température peut varier de 40 à 250 °C. La température du substrat est alors contrôlée grâce à un flux d'hélium (qui est un très bon caloporteur). Les parois du réacteur sont en oxyde d'yttrium (Y₂O₃). La température de ces dernières est maintenue à 80 °C. On notera que les deux sources ne sont jamais allumées simultanément puisqu'il s'agit de deux modes de fonctionnement indépendants.

Le réacteur de gravure a été modifié afin d'accueillir des outils de diagnostics dont notamment un ellipsomètre cinétique afin de contrôler en temps réel les cinétiques de gravure (cf. Sect.2.3.7).

2.2 Présentation des échantillons

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la gravure de matériaux à base de Si tel que le nitrure et l'oxyde de silicium qui peuvent servir de matériaux d'espaceurs. Ces matériaux peuvent être obtenus par différentes techniques de dépôts qui n'aboutissent pas aux mêmes propriétés. Au cours de nos études, nous avons étudié les cinétiques de gravure ou d'implantation de cinq matériaux : deux oxyde de silicium, un obtenu par oxydation thermique et un par dépôt PECVD (pour *Plasma-Enhanced*

Chemical Vapor Deposition); deux nitrures de silicium, un obtenu par dépôt LPCVD (pour *Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*) et un par dépôt PECVD et un silicium cristallin. L'oxydation thermique du silicium est un traitement de surface qui permet d'obtenir une couche de dioxyde de silicium via la transformation du silicium en SiO_2 . L'oxyde thermique utilisé a été réalisé dans un four à une température de 950 °C en présence d'oxygène. La technique de dépôt LPCVD est un procédé réalisé à une pression inférieure à la pression atmosphérique et à haute température dans lequel le substrat est exposé à un ou plusieurs gaz précurseurs qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour former le dépôt souhaité. L'utilisation d'un procédé LPCVD permet d'obtenir des dépôts de Si_3N_4 de bonne qualité et uniformité grâce à la faible pression (qui réduit les réactions en phase gazeuse) et la forte température (700 °C dans notre cas) [van Zeijl 2005]. Enfin, le dépôt PECVD est un procédé de dépôt à partir d'un état gazeux dans lequel un plasma est utilisé pour augmenter le taux de réaction des précurseurs. L'utilisation de ce procédé permet de réaliser des dépôts à une température plus faible (à 400 °C et 350 °C pour nos films de nitrure et d'oxyde de silicium respectivement). Pour nos films de nitrure de silicium déposé par plasma, les gaz utilisés sont de l'ammoniac et du silane. On notera qu'il est très difficile d'obtenir un nitrure de silicium pur avec un dépôt plasma puisqu'une grande quantité d'hydrogène est incorporé au nitrure via la formation de liaisons Si-H ou N-H. Cet hydrogène impacte notamment la conductivité électrique, le stress mécanique, l'absorption UV et la stabilité du nitrure de silicium. De même, l'oxyde de silicium PECVD étudié est déposé à partir de tétraéthoxysilane (TEOS) dans un plasma oxygène, ce qui peut mener à une contamination significative du SiO_2 en hydrogène ou en carbone.

Les échantillons utilisés pour les cinq matériaux étudiés possèdent des empilements et des épaisseurs de couche différents. Ces échantillons ainsi que les principales caractéristiques de la couche du matériau à graver sont présentés dans les figures 2.3 (a) - (e). Tous les dépôts ou oxydation ont été réalisés sur des plaques de 300 mm de diamètre. Les épaisseurs ont été mesurées par ellipsométrie et les densités des films par XRR. La concentration en hydrogène de nos nitrures et oxydes ont été mesurées par ToF-SIMS, les valeurs étant répertoriées dans le tableau 2.1. Le SiN_x :H PECVD contient 5 fois plus d'hydrogène que notre Si_3N_4 LPCVD. Le SiO_2 :H PECVD contient 18 fois plus d'hydrogène que le SiO_2 thermique et 10 fois moins que le SiN_x :H PECVD.

	Concentration en hydrogène (at.cm^{-3})
SiO_2 Thermique	$0,2 \cdot 10^{21}$
Si_3N_4 LPCVD	$0,7 \cdot 10^{22}$
SiO_2 :H PECVD	$3,6 \cdot 10^{21}$
SiN_x :H PECVD	$3,7 \cdot 10^{22}$

TABLE 2.1 – Concentrations atomiques en hydrogène mesurée par ToF-SIMS pour les matériaux de SiO_2 Thermique, Si_3N_4 LPCVD, SiO_2 :H PECVD et SiN_x :H PECVD.

On notera par ailleurs que les échantillons patternés utilisés dans le chapitre 6) ne seront présentées que dans ce dernier.

Au cours de nos expériences et selon les cas d'études, deux types de protocole expérimental ont été utilisés pour graver les échantillons. Pour chaque expérience, le protocole expérimental sera précisé dans le manuscrit. Les expériences sont soit réalisées sur pleine plaque soit réalisées sur coupons collés sur une plaque servant de porte-substrat. Les échantillons préparés en coupons sont clivés sous la

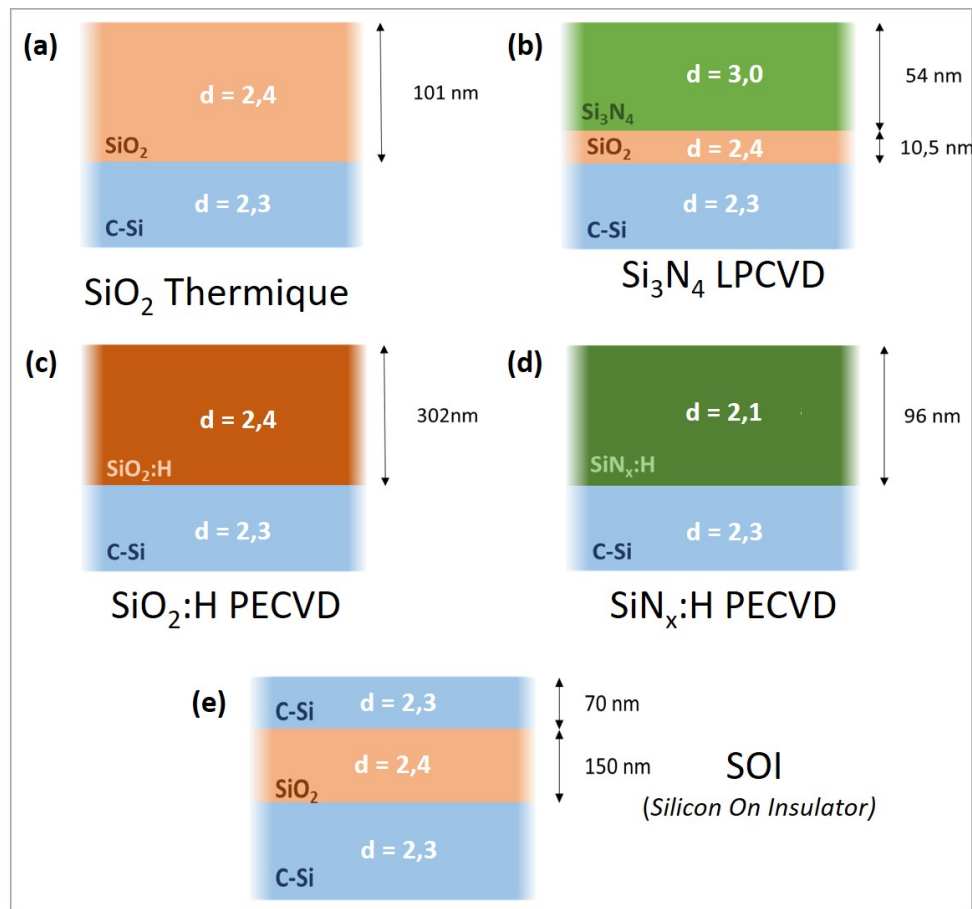


FIGURE 2.3 – Schéma des empilements de couche des échantillons de (a) SiO₂ Thermique, (b) Si₃N₄ LPCVD, (c) SiO₂:H PECVD, (d) SiN_x:H PECVD et de (e) Si cristallin utilisés au cours de nos études.

forme de carrés d'une surface de 4 cm × 4 cm à l'exception des coupons réalisés pour des analyses ToF-SIMS via un transfert en condition quasi-*in situ* qui n'accepte que des échantillons de 1 cm × 1 cm au maximum. Les coupons sont ensuite collés sur une plaque de Si cristallin de 300 mm grâce à du scotch Kapton® (afin d'éviter que l'échantillon ne bouge lors des mouvements de plaque) et à de la pâte thermique de Zinc de l'entreprise Techspray® (qui permet d'assurer la conduction thermique). Une représentation schématique de la plaque de Si et du coupon est présenté dans la figure 2.4. Les coupons sont collés au centre de la plaque de silicium afin de permettre les analyses en temps réel par ellipsométrie (cf. Sect.2.3.7).

Nous avons mené des études afin de vérifier l'impact de ce protocole expérimental (coupons vs pleines plaques) sur les procédés d'implantation et de retrait par plasma délocalisé de NH₃/NF₃/He pour tous les matériaux. Si ce protocole n'impacte pas l'étape d'implantation, nous avons constaté une gravure systématiquement plus importante pour des gravures sur coupons dans le plasma délocalisé (et pour tous les matériaux). Les procédés de gravures par plasma délocalisés étant pilotés par les espèces neutres, l'efficacité de ces dernières est très sensible à la quantité de matière à graver et l'on observe un effet de *macroloading*. Plus il y a de la matière à graver, plus les cinétiques sont lentes. Or, comme nous le verrons dans le chapitre 4, les chimies utilisées ne gravent pas le porte-substrat en

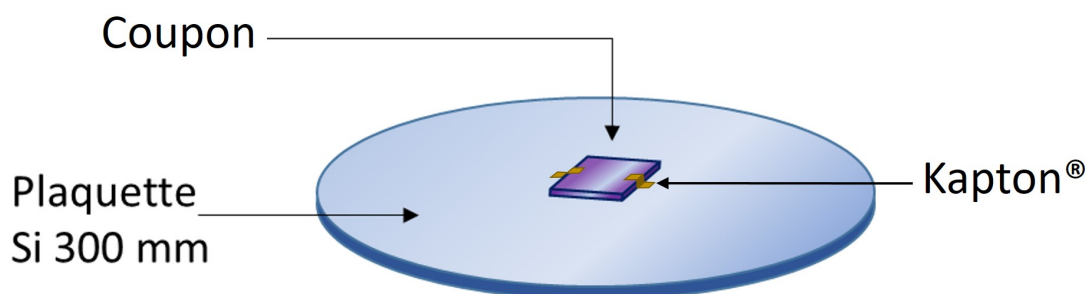


FIGURE 2.4 – Schéma de la plaque de Si cristallin de 300 mm et d'un coupon collé grâce à du scotch Kapton® en son centre.

silicium et les cinétiques sur coupon sont donc plus importantes que sur plaque entière.

2.3 Techniques de caractérisation

Au cours de cette thèse, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser les propriétés physiques et chimiques de nos échantillons après les étapes d'implantation ou de gravure par post-décharge de plasma délocalisé. Celles-ci sont brièvement présentées dans cette section et plus amplement décrites dans l'Annexe 1. Parmi toutes les techniques de caractérisation utilisées, seules les techniques de microscopie en transmission (FIB, STEM et TEM) et de MIR FTIR ont été entreprises par les équipes responsables de ces outils. Toutes les mesures, traitements de données et développements de modèles (si nécessaire) des autres équipements (ToF-SIMS, ellipsométrie, AFM, XRR, XPS et FTIR) ont été réalisés par moi-même, grâce à l'aide et aux conseils des personnes responsables des équipements.

2.3.1 Microscopie électronique

Afin de déterminer les épaisseur des couches modifiées générées par l'étape d'implantation et d'obtenir un profil des échantillons patternés après gravure, nous avons utilisé un équipement FIB STEM permettant de réaliser des images en transmission de nos échantillons. Cette équipement nous a également permis de réaliser des mesures EDX afin de déterminer les éléments chimiques présent dans la couche modifiée. Le principe du STEM [Hartel 1996] et de l'EDX [Williams 2009] sont plus amplement décrit dans l'Annexe 1. Les images STEM ainsi que la préparation des lames sont réalisées dans l'équipement FIB-STEM Helios NanoLab de la société FEI. La résolution spatiale de l'équipement est de l'ordre de 1 nm. La tension d'accélération des électrons est de 29 kV. La prise en charge des échantillons a été faite par les responsables de l'équipement.

2.3.2 Réflectométrie par Rayon X

Des mesures XRR ont été réalisées pour déterminer les épaisseurs, densités et rugosités des couches modifiés après les implants He et H₂ (cf. Annexe 1) [Holy' 1993, Daillant 2009]. L'équipement

XRR utilisé est un J VX5200T construit par Jordan Valley. La source utilisée pour le faisceau X est en cuivre avec une émission Cu-K α à une longueur d'onde de 0,154 nm. Pendant les mesures, l'angle θ varie entre 0 et 3,3 °.

L'échantillon de Si₃N₄ LPCVD a été analysé par XRR. Le film de nitrure de silicium n'a pas été préalablement désoxydé et possède un oxyde natif. Le spectre obtenu par XRR est représenté dans la figure 2.5 :

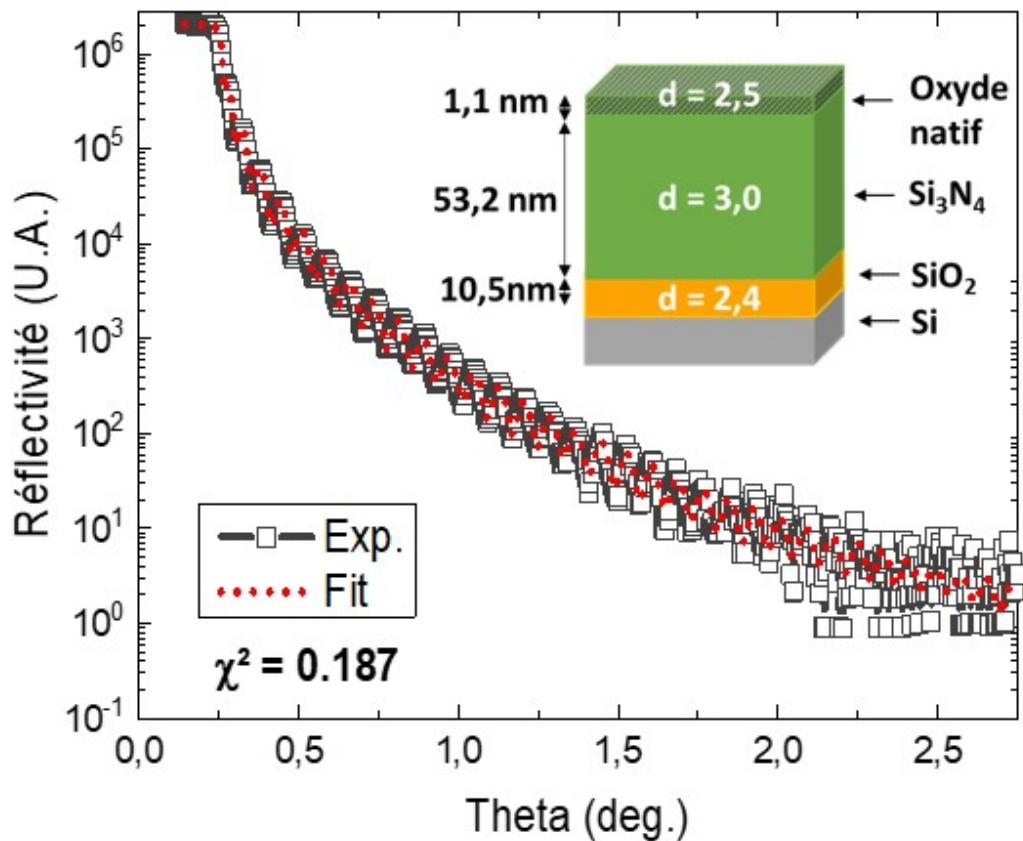


FIGURE 2.5 – *Mesure expérimentale XRR et courbe modélisée pour un film de Si₃N₄ LPCVD.*

Les données obtenues par XRR sont traitées grâce à l'utilisation du logiciel J VXRR v2.7. La courbe modélisée (représentée en pointillé rouge sur la figure 2.5) a été obtenue en faisant varier les épaisseurs, les densités et la rugosité des couches de SiO₂ LPCVD, de Si₃N₄ LPCVD et de l'oxyde natif. La densité du substrat ainsi que sa rugosité ont également été modélisées. L'adéquation entre la courbe modélisée et les points mesurés est estimée grâce au χ^2 donné par le logiciel de traitement. Les épaisseurs et les densités des couches de Si₃N₄ LPCVD (54 nm ; 3,0) et de SiO₂ LPCVD (10,5 nm ; 2,4) corroborent les caractéristiques données par le cahier des charges des équipes ayant réalisé les dépôts des couches. L'épaisseur de l'oxyde natif est estimé à 1,1 nm pour une densité de 2,5. Les échantillons de SiO₂ Thermique, SiN_x :H PECVD et SiO₂ :H PECVD ont également été caractérisés par XRR.

La méthodologie étant la même et les caractéristiques des échantillons ayant déjà été présentés dans la figure 2.3 de la section 2.2, les spectres XRR ne seront pas présentés ici.

2.3.3 Microscopie à Force Atomique

Pour déterminer la topographie des surfaces étudiées après les étapes d'implantation et de gravure par plasma délocalisé, nous avons également utilisé l'AFM (cf. Annexe. 1) [Binnig 1986]. L'AFM utilisé dans cette étude est un modèle Fastscan commercialisé par la société Bruker. Les surfaces balayées sont de 1 et/ou 10 μm^2 acquis sur 512 lignes de balayage. Les images sont traitées avec le logiciel NanoScopeAnalysis de la société Bruker.

La rugosité de surface du film de Si_3N_4 LPCVD a été mesurée par AFM. L'image obtenue est présentée dans la figure 2.6 :

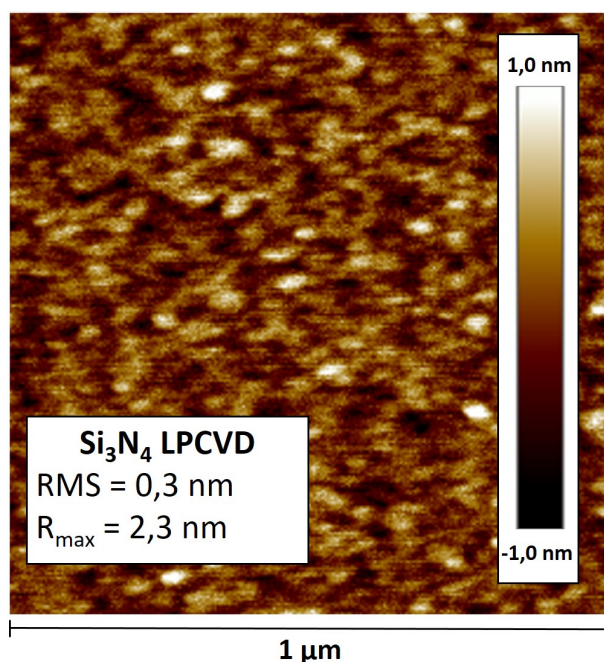


FIGURE 2.6 – Image AFM obtenue pour l'analyse d'une surface de 1 μm^2 de la surface du Si_3N_4 LPCVD avant gravure.

La rugosité de surface est donnée par la valeur moyenne quadratique de la rugosité (RMS). Le RMS du Si_3N_4 LPCVD est de 0,3 nm. L'amplitude maximale de la rugosité (R_{max}) est de 2,3 nm.

2.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X

L'XPS est une technique de caractérisation de surface permettant d'identifier les éléments chimiques présents à la surface d'un matériau (sur une dizaine de nanomètres) ainsi que leur environnement chimique. Elle permet également de remonter à une quantification relative des éléments

présents sur cette même surface. L'XPS ne permet cependant pas de détecter l'H et l'He (cf. Annexe 1)[Briggs 1983, Moulder 1995, Tran Minh 1998b, Tran Minh 1998a, Watts 2003, Scofield 1976].

2.3.4.1 Description de l'équipement AR-XPS

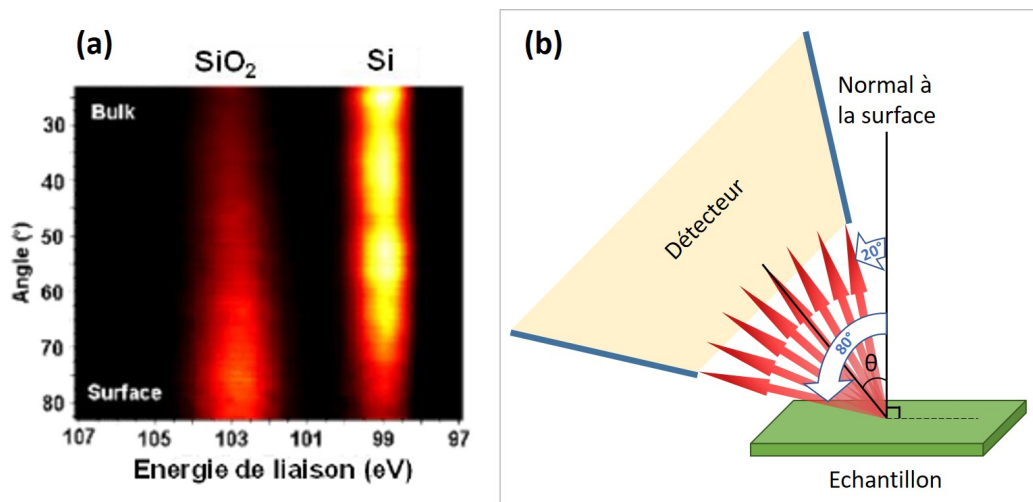


FIGURE 2.7 – (a) Image du signal collecté par le détecteur 2D de la surface d'un substrat de Si avec son oxyde natif. (b) Schéma de principe de l'AR-XPS.

Dans cette thèse, l'XPS utilisé est un modèle Theta 300 commercialisé par la société ThermoFischer. L'XPS est directement relié au réacteur de gravure via une plateforme de transfert 300 mm sous vide, ce qui nous permet de réaliser des analyses en condition quasi-*in situ* (sans remise à l'air de l'échantillon). La chambre XPS est équipée d'une source de rayon X monochromatique utilisant la raie $K\alpha$ de l'aluminium (à une énergie de 1486,6 eV). Les électrons de cœur de l'anode en aluminium sont arrachés grâce à un bombardement d'électrons fortement énergétiques (20 keV). Les photons X sont émis lors de la désexcitation des atomes d'aluminium. Lors de nos analyses, le diamètre du faisceau X est de 400 μm . Afin d'éviter les effets de charges sur nos échantillons de nitrure et d'oxyde de silicium (qui sont des isolants), nous avons utilisé un canon à électrons (dit *Flood Gun*). Le modèle Theta 300 permet de plus de réaliser des analyses angulaires (dites AR-XPS pour *Angle-Resolved XPS*) grâce à son détecteur bidimensionnel. En effet, la lentille de collection permet de collecter les photoélectrons pour des angles entre 20 et 80 ° par rapport à la normale à la surface en conservant leurs informations angulaires (cf. Fig.2.7). La relation A.8 (cf. Annexe 1) nous indique que les électrons détectés à des angles rasants par rapport à la surface (80 °) proviennent de l'extrême surface. De même, les photoélectrons détectés à la normale de la surface proviennent d'une épaisseur surfacique plus grande. L'utilisation de l'AR-XPS permet donc de localiser les contributions des différents éléments en fonction de la profondeur d'émission des photoélectrons (cf. Eq.A.8) [Seah 2001].

L'XPS Theta 300 peut être utilisé selon deux modes :

- Le mode angulaire qui permet de remonter à un profil en profondeur des éléments chimiques détectés. Pour ces expériences, les analyses sont effectuées sur 8 angles compris entre 23,75 et 76,25°.

- Le mode standard qui donne une information moyenne sur l'épaisseur sondée des concentrations relatives des éléments chimiques présents. Dans ce mode, les lignes de pixel du détecteur 2D (cf. Fig. 2.7 : correspondant à chaque angle) sont sommées pour n'avoir qu'un signal moyen sur tous les angles détectés.

2.3.4.2 Analyse des échantillons

Les quatre échantillons présentés ci-dessus ont été analysés par XPS et AR-XPS. Les concentrations atomiques des quatre échantillons ainsi que les spectres obtenus en mode standard sont présentés dans les figures 2.8 et 2.9 respectivement.

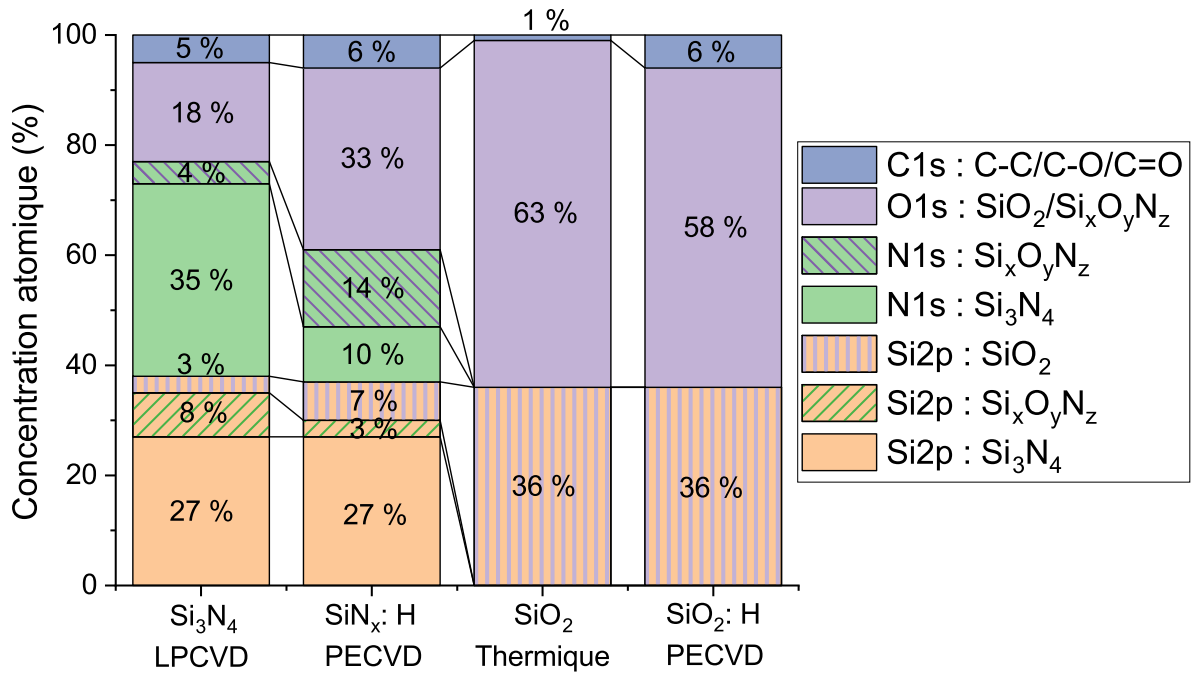


FIGURE 2.8 – Composition atomique des films de Si₃N₄ LPCVD, SiN_x:H PECVD, SiO₂ Thermique et SiO₂:H PECVD obtenue par XPS en mode standard.

Tous les échantillons possèdent des traces de carbone (entre 1 et 6%) qui sont visibles sur le spectre C1s [Finster 1990]. La majorité des contributions sur le spectre C1s est attribuée aux liaisons C-C (à 284,8 eV) et quelques-unes aux liaisons C-O (à 286 eV). Les couches d'oxydes (thermique, PECVD ou encore l'oxyde natif sur les films de nitrure) sont visibles sur les spectres O1s à 532,5 eV et sur le pic Si2p pour les liaisons SiO₂ à 103,6 eV. Pour les deux nitrures de silicium, on constate également la formation de liaisons Si_xN_yO_z visibles sur les spectres N1s (398,5 eV) et Si2p (102,8 eV). Il est fortement supposé que les contributions des liaisons Si_xN_yO_z des films de nitrures soient confondues avec celles des liaisons SiO₂ sur les spectres O1s. On constate que la concentration totale des contributions associées à des liaisons oxygène (visible soit grâce aux liaisons SiO₂ soit grâce aux liaisons de types Si_xN_yO_z de l'oxyde natif) sont très importantes pour les films de nitrures LPCVD

(33 %) et PECVD (42 %). Les contributions des liaisons de type Si-N sont observées sur les spectres N1s à 397,5 eV (35% pour le Si_3N_4 LPCVD et 23% pour le SiN_x :H PECVD) et Si2p à 101,7 eV (27 et 25 % pour les dépôts LPCVD et PECVD respectivement). En se basant sur les concentrations relatives des éléments et de leurs environnements chimiques (rapport des liaisons Si-N des spectres Si2p et N1s), on trouve une stœchiométrie de $\text{SiN}_{1,3}$ pour le film LPCVD (proche de Si_3N_4). Pour le dépôt de SiN_x :H PECVD, on trouve une stœchiométrie de $\text{SiN}_{0,9}$. Pour les deux oxydes de silicium, les stœchiométries sont estimées à $\text{SiO}_{1,8}$ pour l'oxydation thermique et $\text{SiO}_{1,6}$ pour le dépôt PECVD.

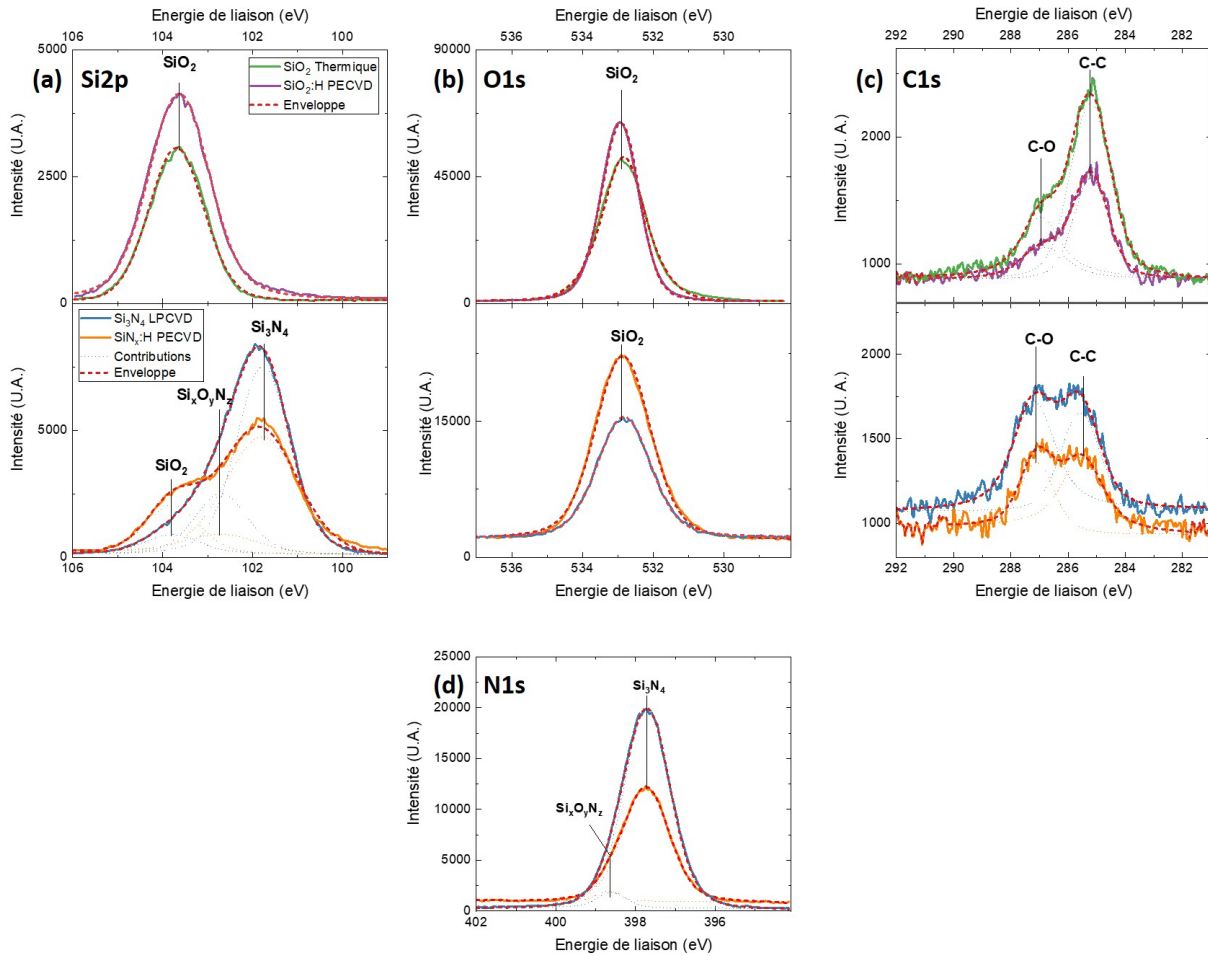


FIGURE 2.9 – Spectres des éléments (a) Si, (b) O, (c) C et (d) N détectés sur les films de Si_3N_4 LPCVD, SiN_x :H PECVD, SiO_2 Thermique et SiO_2 :H PECVD obtenue par XPS en mode standard.

Le spectre en profondeur de la composition atomique relative (en pourcentage) du film de Si_3N_4 LPCVD obtenu par AR-XPS est présenté dans la figure 2.10. On notera que l'échantillon n'a subi aucun traitement de surface et possède un oxyde natif. Les profils des spectres SiO_2 et $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ sur Si2p, O1s et N1s caractéristiques de l'oxyde natif sont présents sur environ 1 nm de profondeur. On observe également quelques traces de carbone en extrême surface (0,5 nm). Pour une profondeur supérieure à 1 nm, la stœchiométrie du Si_3N_4 est retrouvée.

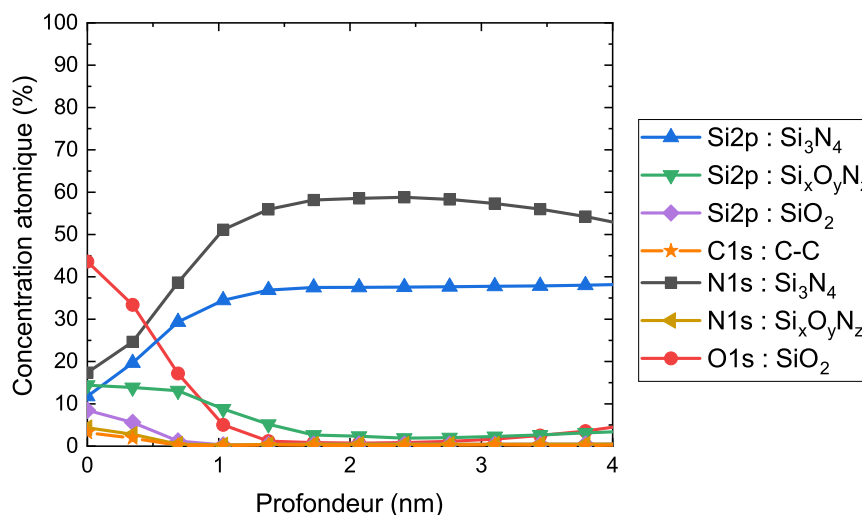


FIGURE 2.10 – Composition atomique du Si_3N_4 LPCVD avec son oxyde natif obtenu par AR-XPS.

2.3.5 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Le FTIR est une technique de caractérisation de volume qui permet d'identifier des liaisons chimiques présentes dans un matériau. Le principe du FTIR est plus amplement décrit en Annexe 1 [Tolstoy 2003, Barrow 1962].

2.3.5.1 Dispositif expérimental

Le dispositif du FTIR est composé d'une source infrarouge, d'un interféromètre de Michelson, d'un compartiment de mesure et d'un détecteur (cf. Fig.A.5). Le faisceau infrarouge est envoyé dans l'interféromètre de Michelson. Le faisceau est alors séparé en deux grâce à une lame séparatrice semi-réfléchissante. Le premier faisceau est envoyé sur un miroir fixe tandis que le second est envoyé sur un miroir mobile, permettant d'introduire une différence de marche entre les deux rayons. Cette différence de marche entre les deux faisceaux génère des interférences (soit destructives, soit constructives) lorsque les deux faisceaux sont recombinaés. Le faisceau recombinaé est ensuite envoyé sur l'échantillon, le traverse et est récolté sur un détecteur. L'interférogramme obtenu est finalement traité par transformée de Fourier pour remonter à l'intensité du signal transmis en fonction de la longueur d'onde.

Durant cette thèse, nous avons utilisés deux modes d'acquisition : en transmission et en MIR (pour *Multiple Internal Reflexions*) qui sont présentés dans la figure 2.11 [Olivier 2001]. Dans l'acquisition en MIR, le faisceau est réfléchi d'une surface à l'autre de l'échantillon. Ce procédé permet de multiplier l'intensité de l'absorption. La gamme de mesure du MIR-FTIR est comprise entre 5000 et 1600 cm^{-1} . Pour les deux modes d'acquisition, le signal reçu est la transmittance de l'échantillon qui est ensuite converti en absorbance.

Les spectromètres utilisés sont un Vertex 80v pour les mesures en transmission et un FTIR IFS-55 commercialisé par Bruker pour les mesures en MIR. Les mesures en transmission sont réalisées sous vide (de l'ordre de la dizaine de Torr) afin d'éliminer les bandes d'humidité. L'échantillon est également

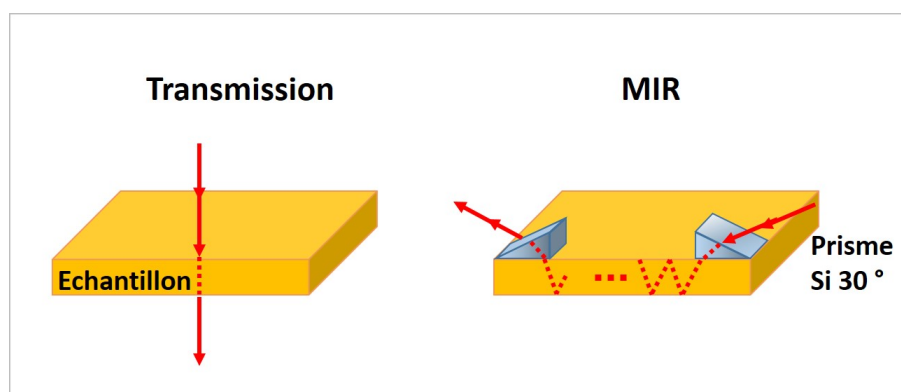


FIGURE 2.11 – Mode d'acquisition en transmission et en MIR de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

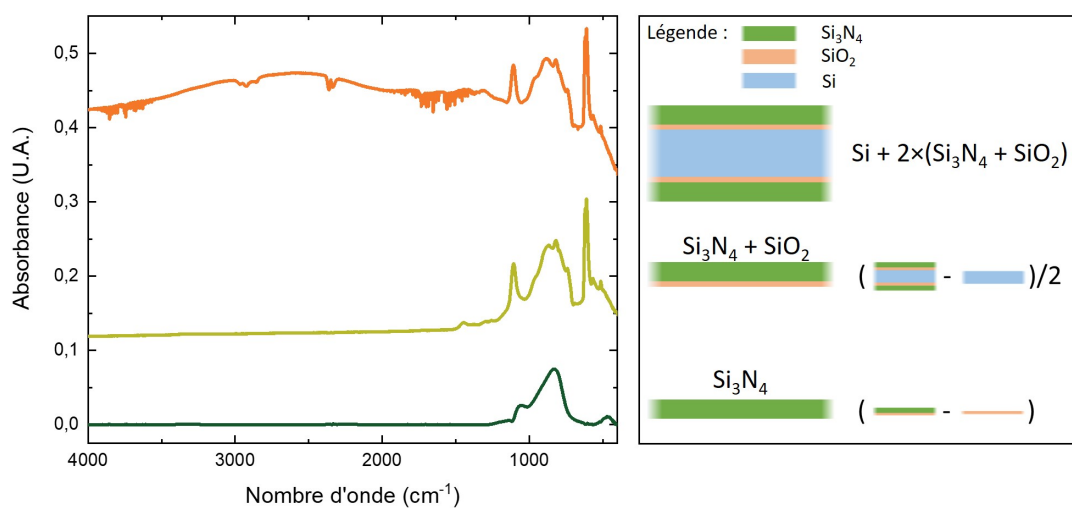
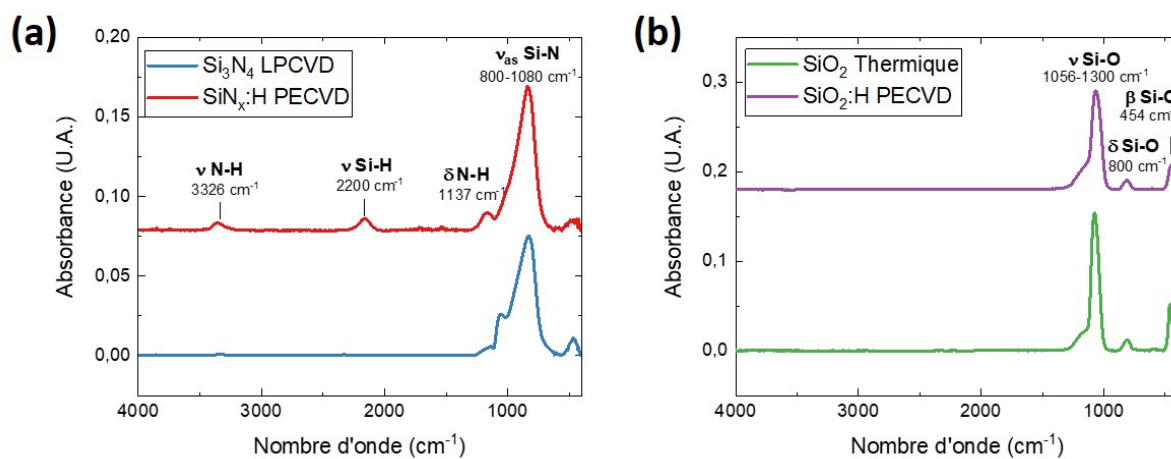
refroidi par cryogénie (5 K) lors des mesures par Vertex 80v. Les analyses FTIR en transmission et en MIR ont été utilisées pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques en profondeur des couches impactées pendant les étapes d'implantation et de retrait par plasma délocalisé.

2.3.5.2 Caractérisation des échantillons

Lors de l'acquisition en MIR ou en transmission, le spectre d'absorbance dépend de toutes les couches de l'échantillon mais aussi de l'atmosphère dans la chambre de mesure. Il convient alors de soustraire le signal de la chambre à notre signal (cette étape est automatique pour les FTIR que nous utilisons) ainsi que le signal des couches qui ne nous intéressent pas. Par exemple, dans le cas d'une analyse FTIR de Si_3N_4 LPCVD, il faudra soustraire les spectres du substrat en Si et de la couche de SiO_2 au spectre de notre échantillon (cf. Fig.2.12). Pour les dépôts thermiques (Si_3N_4 et SiO_2 LPCVD) il faut également prendre en compte les dépôts des faces arrières afin de ne conserver que la couche en face avant qui nous intéresse.

Les quatre échantillons (cf. Sect.2.2) ont été analysés par FTIR en transmission. Les spectres obtenus sont présentés dans les figures 2.13 (a) et (b). Les contributions visibles pour les deux films de nitrures de silicium sont dues aux vibrations d'élongation des liaisons Si-N ($\nu\text{Si-N}$: 800 - 1080 cm^{-1}), Si-H ($\nu\text{Si-H}$: 2200 cm^{-1}) et N-H ($\nu\text{N-H}$: 3326 cm^{-1}) et aux vibration en cisaillement N-H ($\delta\text{Si-H}$: 1137 cm^{-1}) [Tolstoy 2003]. On constate que, comme nous pouvions le présumer, le signal des liaisons Si-H et N-H est presque nul pour le film de Si_3N_4 LPCVD.

Pour les films de SiO_2 , on observe les vibrations d'élongation ($\nu\text{Si-O}$: 1056 - 1300 cm^{-1}), de balancement ($\beta\text{Si-O}$: 454 cm^{-1}) et de cisaillement ($\delta\text{Si-O}$: 800 cm^{-1}) des liaisons Si-O [Tolstoy 2003]. On notera cette fois qu'aucune distinction notable n'est visible entre les deux films de SiO_2 . En particulier, nous n'observons pas la présence des pics de Si-O-H à 3650 cm^{-1} et du H_2O associé au substrat en Si à 3350 cm^{-1} pour le film de SiO_2 :H qui sont pourtant caractéristiques d'un oxyde de silicium riche en hydrogène [Tolstoy 2003].

FIGURE 2.12 – Méthode d'acquisition du spectre de la couche de Si_3N_4 LPCVD.FIGURE 2.13 – Spectres FTIR en transmissions des couches (a) de Si_3N_4 LPCVD et de $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD et (b) des couches de SiO_2 Thermique et $\text{SiO}_2\text{:H}$ PECVD.

2.3.6 Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol

2.3.6.1 Principe de fonctionnement

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol, ou ToF-SIMS (pour *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*), est une technique de caractérisation de surface. Le procédé est destructif pour l'échantillon et permet une analyse chimique de ce dernier [Brown 1986]. Un faisceau incident d'ions primaires bombarde la surface d'un échantillon avec une énergie entre 0,1 et 30 keV. Lors de leur impact avec la surface, les ions primaires du faisceau transfèrent leur énergie et leur quantité de mouvement dans une cascade de collisions aux atomes de l'échantillon. Le phénomène de cascade de collision est illustré dans la figure 2.14. Lors de cette cascade de collisions, certains atomes et agrégats d'atomes (ou molécules) sont éjectés de la surface du film. Les atomes ou agrégats émis ont alors une chance d'être ionisés dans le processus ($\approx 1\%$). La dose d'ions primaires bombardant la surface est généralement très faible (entre 10^{12} et 10^{13} ions.cm $^{-2}$). Ainsi seule une très faible quantité d'ions secondaires est générée lors du bombardement de la couche supérieure de la surface de l'échantillon.

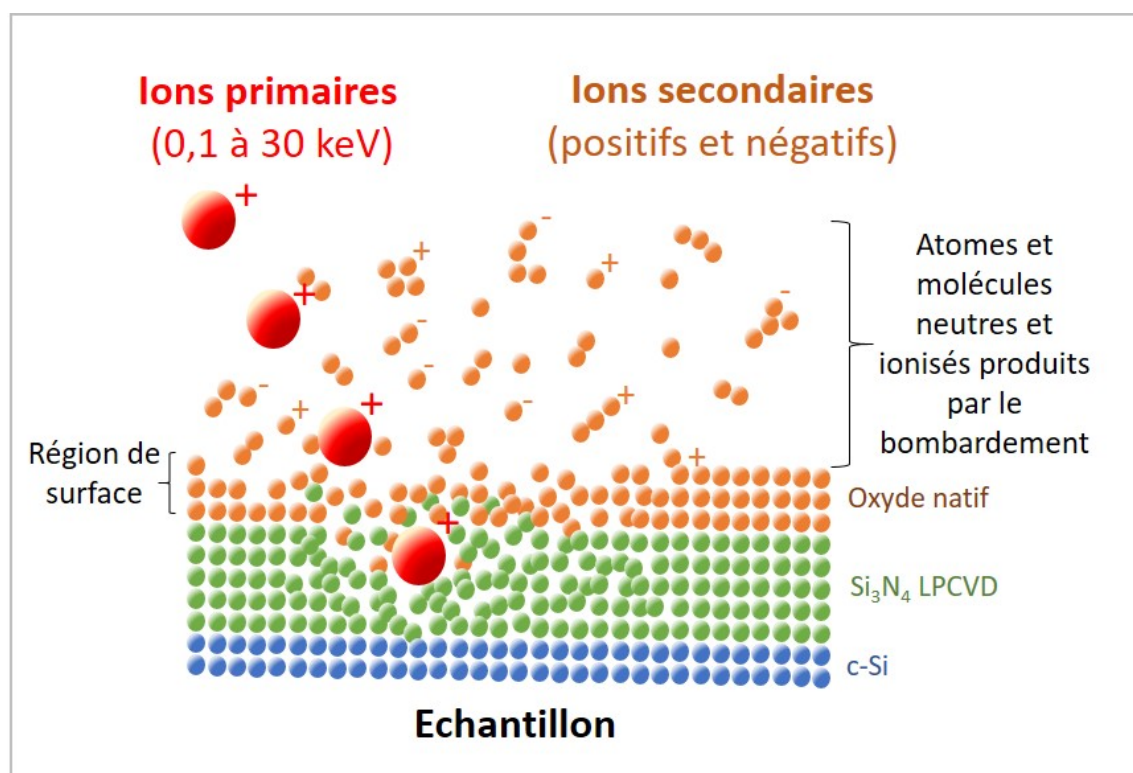


FIGURE 2.14 – Schéma du fonctionnement du SIMS. La surface est bombardée par un faisceau d'ions primaires, émettant des ions secondaires ionisés ou non par cascade de collisions.

Les ions secondaires émis lors du bombardement par le faisceau d'ions primaires vont ensuite être caractérisés par un spectromètre de masse à temps de vol. La détection parallèle de masse de l'analyseur à temps de vol permet d'analyser tous les ions secondaires émis, qui comme nous l'avons évoqué ci-dessus, sont très peu nombreux. De plus, ce détecteur permet d'observer un très grand

nombre de pics sur le spectre de masse des échantillons analysés, ce qui est essentiel pour étudier nos matériaux.

Dans l'analyseur à temps de vol, les ions secondaires émis lors de la cascade de collisions sont extraits puis accélérés vers une chambre sous ultra-vide, appelée *field free*, grâce à une électrode d'extraction de potentiel U . La séparation des ions secondaires se fait alors en fonction de leur temps de vols. On notera que dans la chambre *field free*, la probabilité de collision entre les différents atomes est considérée comme nulle puisque cette dernière est sous ultra-vide. Le temps de vol des ions est directement relié au rapport masse/charge des ions. Il est donné par l'équation 2.1 suivante :

$$t_{ToF} \approx L \sqrt{\frac{m}{2zE_0}} \quad (2.1)$$

Où t_{ToF} est le temps de vol de l'ion, L la longueur de la chambre de détection, E_0 est l'énergie initiale de l'ion (après ionisation et avant extraction), z la charge de l'ion et m sa masse. Les paramètres t_{ToF} et L sont les paramètres connus.

Pour initialiser une mesure du temps de vol, on envoie un pulse d'ions primaires de courte durée sur la surface de l'échantillon. Les données brutes récoltées par le détecteur sont donc une intensité d'ions secondaire (en coups.s⁻¹) en fonction du temps de vol des ions. Ces données sont ensuite converties en fonction du rapport masse sur charge (m/z) grâce à l'équation 2.1 (cf. Figs.2.15 (a) - (c)). La résolution en masse $\frac{m}{\Delta m}$ est égale à $\frac{t_{ToF}}{\Delta t_{ToF}}$. t_{ToF} dépend de la largeur du pulse d'ions primaires émis et de la différence d'énergie cinétique pour des ions secondaires de même rapport masse sur charge (m/z). Ainsi, plus le temps de pulse d'ions primaires sera faible, meilleure sera la résolution en masse de la mesure.

Lors de notre étude, les analyses ToF-SIMS sont faites pour obtenir des profils en profondeurs des matériaux. Pour cela, nous utiliserons le mode *Dual beam* du ToF-SIMS. Dans ce mode d'analyse, deux faisceaux d'ions primaires provenant de deux canons distincts sont pulsés en alternance (cf. Fig.2.16 (a)) : le faisceau d'abrasion et le faisceau d'analyse. Ces deux faisceaux doivent être ajustés pour permettre l'analyse en profondeur de l'échantillon.

- Le faisceau d'abrasion est destiné à éroder l'échantillon. Pour permettre cette érosion et l'analyse de l'échantillon sur des profondeurs importantes (de la centaine de nm au μm), le courant ionique du faisceau doit être adapté et les particules utilisées doivent permettre un fort rendement de pulvérisation. On utilise généralement un faisceau d'ions primaires de Cs^+ ou d' O_2 à basse énergie (250 eV à 2 keV pour un courant variant entre 1 et 200 nA). De même, les temps de pulses du faisceau de pulvérisation sont généralement importants pour permettre la consommation des matériaux de l'échantillon (de l'ordre de la seconde). La surface du cratère générée par le faisceau de pulvérisation est relativement importante ($\approx 300 \mu\text{m}^2$).
- Le faisceau d'analyse sert à extraire les ions secondaires du substrat qui seront analysés par le détecteur du spectre de masse. La nature et les caractéristiques du faisceau dédié à l'analyse sont donc choisies pour garantir une bonne résolution spatiale de l'analyse. On utilise pour cela un faisceau de Bi_3^+ ou de Bi^+ à haute énergie (entre 15 et 30 keV pour un courant de 0,1 à 5 pA). Pour garantir une bonne résolution en masse, il est important que la durée du pulse

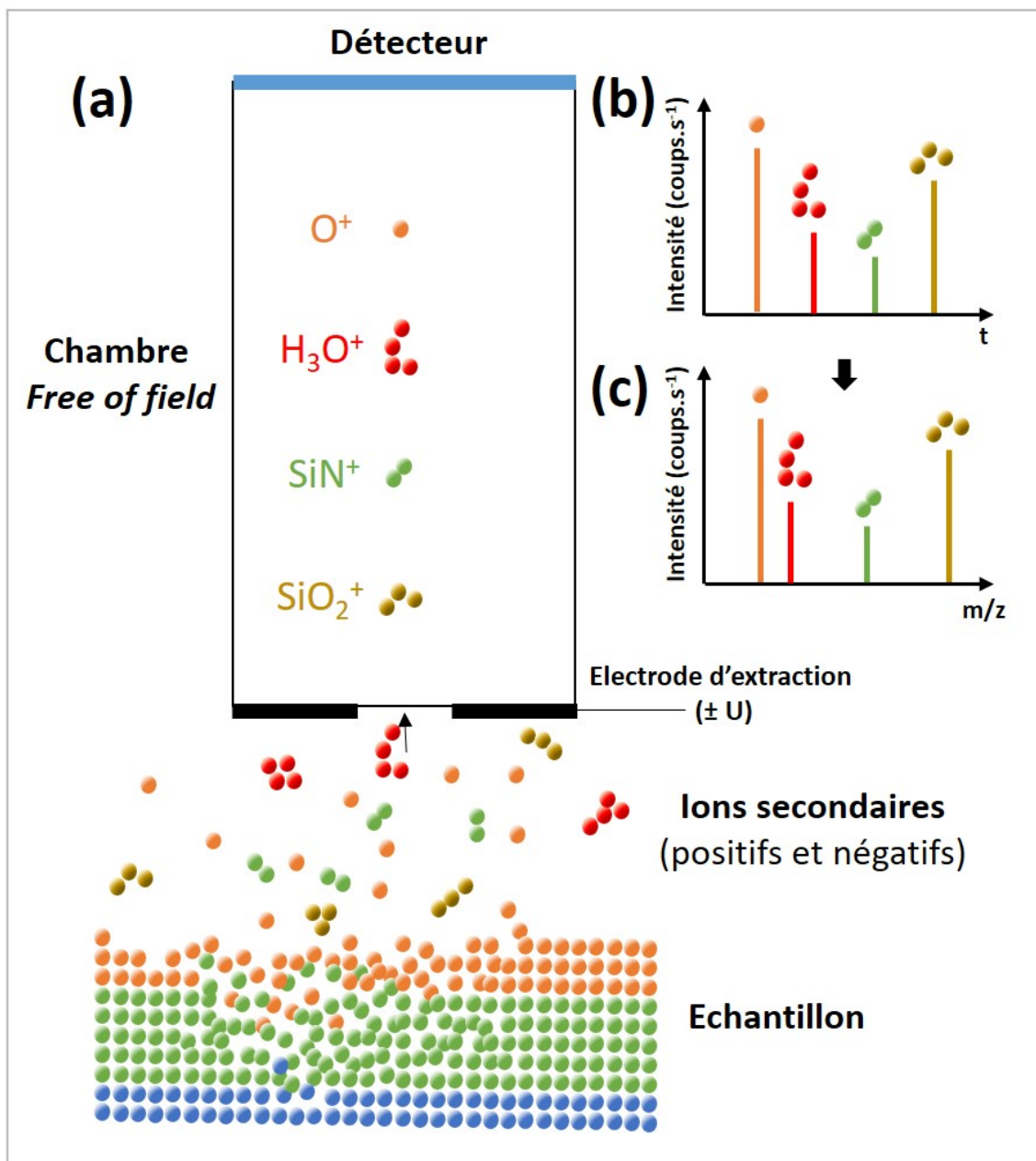


FIGURE 2.15 – (a) Les ions secondaires sont extraits puis accélérés vers la chambre field free. Ils sont alors séparés en fonction de leur temps de vol jusqu'au détecteur. On obtient ainsi un spectre des ions secondaires (b) en fonction de leurs temps de vols qu'il faut dans un second temps convertir (c) en fonction de leurs rapports m/z grâce à l'équation 2.1.

soit très faible (de l'ordre de 10 ns). Une fois le pulse d'ions primaire émis, il est nécessaire d'attendre environ 10 μ s pour que les ions secondaires aient le temps de traverser la chambre *field free* et d'atteindre le détecteur. La surface du cratère est généralement beaucoup plus faible que celle du faisceau d'abrasion ($\approx 90 \mu\text{m}^2$) afin que l'analyse ne soit pas faussée par des ions secondaires émis depuis les flancs du cratère du faisceau d'abrasion.

Lors des analyses ToF-SIMS, les pulses d'ions primaires des faisceaux d'analyse (comprenant le temps de vol des ions secondaires) et d'abrasion sont cyclés. Il est possible de générer successivement plusieurs pulses du faisceau d'analyse avant de passer au pulse du faisceau d'abrasion. On applique également un temps de pause entre le pulse du faisceau d'abrasion et celui du faisceau d'analyse afin que seuls les ions générés par le faisceau d'analyse ne soient observés. Ce mode d'acquisition cyclique est appelé mode "non entrelacé" et il est présenté dans la figure 2.16 (b). On notera qu'il est également possible de travailler en mode "entrelacé". Dans ce mode de fonctionnement, le faisceau d'abrasion est appliqué entre chaque pulse du faisceau primaire sans attendre le fin d'un cycle de balayage complet. Le mode entrelacé permet d'augmenter la vitesse de pulvérisation mais cela se fait au dépend de la sensibilité de la mesure car il y a plus de chance que les ions secondaires générés par le faisceaux d'abrasion soient détectés.

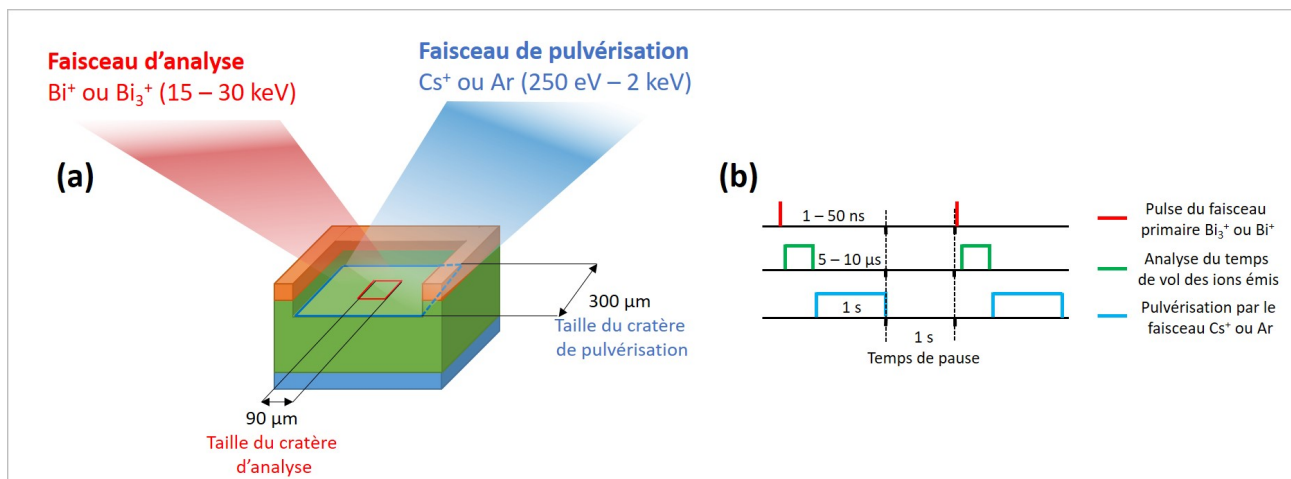


FIGURE 2.16 – (a) Mode d'analyse dit *Dual beam* dans lequel deux faisceaux d'ions primaires sont utilisés. (b) Mode d'acquisition cyclé dit "entrelacé".

Lors des analyses ToF-SIMS, il est possible d'utiliser un canon à électrons (dit *Flood gun*) afin de compenser les effets de charges du matériau étudié. L'utilisation du *Flood gun* est particulièrement recommandé lors de l'étude de matériaux isolants tel que le SiO_2 et le Si_3N_4 .

2.3.6.2 Dispositif expérimental

Le ToF-SIMS que nous avons utilisé dans cette thèse est un TOF-SIMS 5 de la société Ion-TOF. Pour le faisceau d'abrasion, nous avons utilisé soit du Cs^+ de 500 eV à 2 keV soit de l' Ar_{5000} à 5 keV. Le faisceau d'analyse est soit un faisceau de Bi_3^+ à une énergie de 30 keV soit un faisceau de Bi^+ à une énergie de 25 keV. Le cycle "non entrelacé" utilisé alterne 4 pulses du faisceau d'analyse et temps de

vols successifs pour une durée de $140 \mu\text{s}$ avec un pulse du faisceau d'abrasion de 1 s et une durée de pause de 1 s . Sur le détecteur, il est possible de détecter soit les ions secondaires positifs, soit négatifs. Le ToF-SIMS a été utilisé pour analyser la composition chimique de la couche modifiée par l'étape d'implantation et des couches de sels fluorés formées lors de l'étape de gravure par plasma délocalisé. Les résolutions spatiales latérales et verticales utilisées lors des mesures ToF-SIMS sont de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ et 1 nm respectivement. La sensibilité d'analyse élémentaire ($\frac{m}{\Delta m}$) est supérieure à 10000 pour une sensibilité de détection du détecteur de l'ordre du $\text{ppm}/\mu\text{m}^3$.

2.3.6.3 Caractérisation des échantillons

Dans cette section, nous ne nous focaliserons que sur les taux en hydrogène des différents matériaux. Les quatre échantillons présentés dans la section 2.2 ont été analysés et leurs compositions en hydrogène ont été comparées. Les figures 2.17 (a) et (b) représentent les taux en hydrogène atomique mesurés par ToF-SIMS pour les films de nitrure et d'oxyde de silicium respectivement pour une abrasion par Cs^+ (2 keV) et la détection des ions secondaires négatifs. On notera que l'empilement de l'échantillon de $\text{SiN}_x:\text{H}$ PECVD est différent de l'empilement présenté dans la section 2.2 (le film de $\text{SiN}_x:\text{H}$ PECVD est épais de 55 nm et est déposé sur une couche de SiO_2 LPCVD de $10,5 \text{ nm}$) mais que les caractéristiques du dépôt PECVD sont strictement identiques à celles du film de 96 nm décrit dans la section 2.2. Le spectre de masse est donné en coups. s^{-1} . On peut remonter au spectre de masse en concentration atomique en utilisant des échantillons de référence implantés avec une quantité connue de H dans le substrat en Si cristallin. On peut alors estimer le taux de H dans les couches de SiO_2 et de nitrure de silicium. Le film de $\text{SiN}_x:\text{H}$ PECVD possède une concentration atomique en H de $3,7 \cdot 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$. Pour le film de Si_3N_4 LPCVD, la concentration en H est de $0,7 \cdot 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ seulement. Pour les films de SiO_2 , on trouve une concentration en H de $3,6 \cdot 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ pour le film de $\text{SiO}_2:\text{H}$ PECVD et contre une concentration de $0,2 \cdot 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ pour le SiO_2 Thermique.

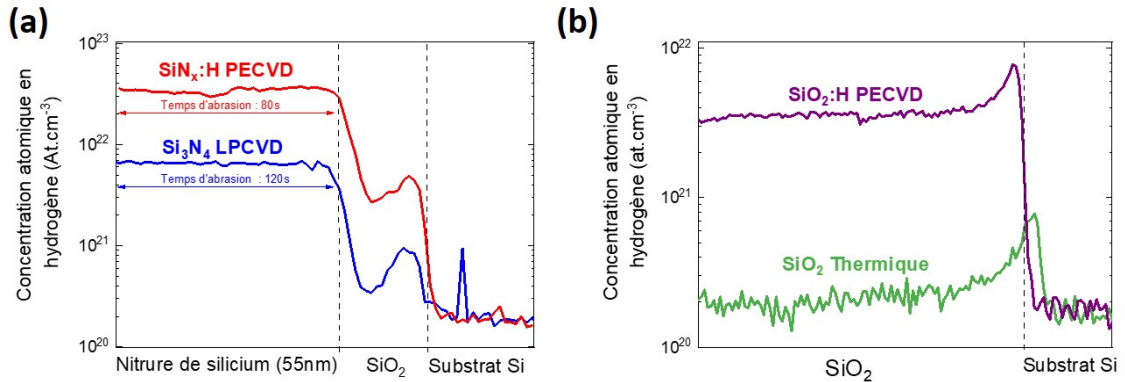


FIGURE 2.17 – Concentration atomique en hydrogène (a) des deux films de nitrure de silicium et (b) des deux films d'oxyde de silicium (Cs^+ 2 keV ; Bi^+ 25 keV).

2.3.7 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique permettant de remonter à l'épaisseur et aux indices optiques des matériaux (cf. Annexe 1) [Azzam 1977, Fujiwara 2007, Bernoux 2003].

2.3.7.1 Dispositif expérimental

Durant cette thèse, nous avons utilisés deux ellipsomètres Uvisel de Horiba/Jobin Yvon dont les caractéristiques sont strictement identiques, la seule différence étant que l'un est greffé sur le réacteur (cf. Figs.2.2 (a) et (b) : pour les mesures en condition *in situ*) et l'autre en dehors (mesures *ex situ*). La source de lumière de l'ellipsomètre est une lampe à arc Xénon d'une puissance de 75 W (pour une gamme spectrale de la lumière blanche entre 200 et 800 nm) et l'angle du faisceau incident est de 62 ° et 70 ° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon pour le système *in situ* et *ex situ* respectivement. Le polariseur et l'analyseur de l'ellipsomètre sont des prismes de type Glan dont le taux d'extinction est de 10^{-5} pour une précision angulaire de l'ordre de 10^{-2} degrés. Deux modes d'acquisition sont possibles. Tout d'abord, il y a l'acquisition "spectroscopique" où toute la gamme spectrale entre 1,5 et 6,2 eV de l'échantillon est analysée. La mesure spectroscopique possède un pas de mesure de 0,05 eV et un temps d'intégration de 200 ms. Le second mode d'acquisition, dit "cinétique", permet de réaliser des mesures de cinétique de gravure en temps réel. La mesure se fait sur 32 longueurs d'ondes en simultané (entre 1,5 et 6,2 eV) avec un pas de 500 ms entre chaque mesure. L'épaisseur et les indices optiques des couches analysées sont calculées grâce au logiciel DeltaPsi II développé par Horiba/Jobin Yvon.

2.3.7.2 Lois de dispersion des matériaux étudiés

Afin de déterminer l'épaisseur des couches des différents échantillons avant, pendant et après les différentes étapes du procédé de gravure, il est nécessaire de définir des modèles de dispersions pour les différents matériaux (l'indice optique n et le coefficient d'extinction k en fonction de λ).

Le modèle de dispersion utilisé pour le film de Si_3N_4 LPCVD est nommé *New Amorphous* [Gaillet b]. Ce modèle de dispersion est une dérivée de la loi de Forouhi-Bloomer [Forouhi 1986]. L'indice optique du Si_3N_4 LPCVD mesuré à 632,8 nm est de 2, ce qui est en accord avec les valeurs données dans la littérature [Gardeniers 1996]. Pour le film de SiN_x :H PECVD, le modèle de dispersion est un *Triple New Amorphous* dans lequel 3 oscillateurs sont utilisés (au lieu de 1 pour le modèle *New Amorphous*). L'indice optique du SiN_x :H PECVD à 632,8 nm est de 1,9. Pour finir, tous les films de SiO_2 (Thermique et PECVD) sont modélisés par un oscillateur de Lorentz [Gaillet a]. Les indices optiques des films de SiO_2 Thermique et SiO_2 :H PECVD sont de 1,5 et 1,4 eV à 632,8 nm respectivement.

Bibliographie

- [Azzam 1977] R. M. A. Azzam et N. M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland Pub. Co. ; sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier North-Holland, Amsterdam ; New York : New York, 1977.
- [Barrow 1962] Gordon M Barrow. *Introduction to molecular spectroscopy*. McGraw-Hill, Auckland ; London, 1962.
- [Bernoux 2003] Franck Bernoux. *Ellipsométrie : Théorie*. Techniques de l'Ingénieur, page 490, 2003.
- [Binnig 1986] G. Binnig, C. F. Quate et Ch. Gerber. *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, vol. 56, no. 9, pages 930–933, Mars 1986.
- [Briggs 1983] D. Briggs et M. P. Seah, éditeurs. *Practical surface analysis : By auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, Chichester ; New York, 1983.
- [Brown 1986] A. Brown et J. C. Vickerman. *A Comparison of Positive and Negative Ion Static SIMS Spectra of Polymer Surfaces*. Surface and Interface Analysis, vol. 8, no. 2, pages 75–81, Avril 1986.
- [Daillant 2009] J. Daillant et Alain Gibaud, éditeurs. *X-ray and neutron reflectivity : Principles and applications*. Numeéro 770 de Lecture Notes in Physics. Springer, Berlin, 2nd ed édition, 2009. Previous ed. : 1999.
- [Finster 1990] J. Finster, E.-D. Klinkenberg, J. Heeg et W. Braun. *ESCA and SEXAFS Investigations of Insulating Materials for ULSI Microelectronics*. Vacuum, vol. 41, no. 7-9, pages 1586–1589, Janvier 1990.
- [Forouhi 1986] A. R. Forouhi et I. Bloomer. *Optical Dispersion Relations for Amorphous Semiconductors and Amorphous Dielectrics*. Physical Review B, vol. 34, no. 10, pages 7018–7026, Novembre 1986.
- [Fujiwara 2007] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic ellipsometry : Principles and applications*. John Wiley & Sons, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2007.
- [Gaillet a] Melanie Gaillet. *Lorentz Dispersion Model Technical Note 08*.
- [Gaillet b] Melanie Gaillet. *New Amorphous Dispersion Formula Technical Note 12*.
- [Gardeniers 1996] J. G. E. Gardeniers, H. A. C. Tilmans et C. C. G. Visser. *LPCVD Silicon-rich Silicon Nitride Films for Applications in Micromechanics, Studied with Statistical Experimental Design**. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 14, no. 5, pages 2879–2892, Septembre 1996.
- [Hartel 1996] P. Hartel, H. Rose et C. Dinges. *Conditions and Reasons for Incoherent Imaging in STEM*. Ultramicroscopy, vol. 63, no. 2, pages 93–114, Juin 1996.
- [Holy´ 1993] V. Holy´, J. Kuběna, I. Ohlířdal, K. Lischka et W. Plotz. *X-Ray Reflection from Rough Layered Systems*. Physical Review B, vol. 47, no. 23, pages 15896–15903, Juin 1993.
- [Moulder 1995] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, Jill Chastain, Roger C. King Jr. et Incorporation Physical Electronics, éditeurs. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy : A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics, Eden Prairie, Minn., 1995.
- [Olivier 2001] M. Olivier, N. Rochat, A. Chabli, G. Lefeuvre et F. Conne. *Multiple Internal Reflection Spectroscopy : A Sensitive Non-Destructive Probe for Interfaces and Nanometric Layers*. Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 4, no. 1-3, pages 15–18, Fvrier 2001.

- [Scofield 1976] J.H. Scofield. *Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 8, no. 2, pages 129–137, Janvier 1976.
- [Seah 2001] 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*. Surface and Interface Analysis, vol. 31, no. 9, pages 835–846, Septembre 2001.
- [Tolstoy 2003] Valeri P. Tolstoy, Irina Chernyshova et Valeri A. Skryshevsky. Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films. Wiley-VCH, 1st edition édition, 2003.
- [Tran Minh 1998a] Duc Tran Minh. *Analyse de Surface Par ESCA : Analyse Élémentaire et Applications*. Techniques de l'Ingénieur, page 2626, 1998.
- [Tran Minh 1998b] Duc Tran Minh. *Analyse de surface par ESCA : Principe et instrumentation*. Techniques de l'Ingénieur, page 2625, 1998.
- [van Zeijl 2005] H W van Zeijl et L K Nanver. *LPCVD SILICON NITRIDE-ON-SILICON SPACER TECHNOLOGY*. The Electrochemical Society Inc., pages 153–162, 2005.
- [Watts 2003] John F. Watts et John Wolstenholme. An introduction to surface analysis by XPS and AES. J. Wiley, Chichester, West Sussex, England ; New York, 2003.
- [Williams 2009] David B. Williams et C. Barry Carter. Transmission electron microscopy : A textbook for materials science. Springer, New York, 2. ed édition, 2009. Literaturangaben
pt. 1. Basics – pt. 2. Diffraction – pt. 3. Imaging – pt. 4. Spectrometry.

Modification de films de Si_3N_4 par implantations d'ions légers générés par plasma de H_2 ou de He

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'objectif de ce travail de thèse est de comprendre les mécanismes physico-chimiques impliqués dans les deux étapes d'un nouveau procédé de gravure, qui sera développé dans notre réacteur prototype. Ce-dit concept de gravure, nommé le Smart Etch, est basé sur le découplage de l'action des ions et des radicaux. Le procédé est donc une méthode de gravure séquentielle composée de deux étapes avec, tout d'abord, une étape d'implantation anisotrope de la matière suivie d'une étape de retrait ultra-sélectif par plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ délocalisé. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à la compréhension de la première étape du *Smart Etch Concept* : l'étape d'implantation.

Au cours de ce chapitre, nous établirons dans un premier temps un bref état de l'art sur l'implantation d'ions légers produits par des plasmas de He ou de H_2 (cf. Sect.3.1). Nous nous concentrerons ensuite sur le diagnostic des modifications physico-chimiques apportées à un Si_3N_4 par l'implantation de He et de H_2 pour des paramètres d'implantations fixes, choisies sur la base d'études antérieures réalisées au laboratoire (cf. section.3.2), l'implantation étant réalisée dans notre réacteur prototype. Dans un troisième temps, nous étudierons l'influence des paramètres plasma (notamment le flux d'ions et l'énergie des ions) sur les modifications apportées à un film de Si_3N_4 LPCVD ainsi que l'implantation d'oxygène dans un film de Si_3N_4 (cf. section.3.3). Finalement, nous résumerons nos observations dans un court paragraphe et nous établirons pourquoi certaines conditions plasmas devront être privilégiées dans le cas de notre gravure des espaceurs en nitrure par procédé Smart Etch (cf. section.3.4).

3.1 État de l'art d'une implantation d'ions légers faiblement énergétiques dans un film de nitrure de silicium

L'implantation d'ions d'hydrogène ou d'hélium faiblement énergétiques (<300 eV) a, à ce jour, été très largement étudiée. En effet, comme cela a été évoqué dans le chapitre 1, la faible masse de ces deux éléments en fait de bons candidats au procédé Smart Etch développé par N. Posseme *et al.* [Posseme 2013]. En effet, l'étape de modification de la matière par plasma nécessite une implantation à la fois profonde, précise et anisotrope, le tout sans engendrer de pulvérisation pour garantir un respect des dimensions critiques des espaceurs en Si_3N_4 . Suite au développement du procédé Smart Etch, beaucoup d'études et de thèses menées au sein du CEA-Leti ou du laboratoire LTM se sont intéressées aux modifications physico-chimiques apportées par l'étape d'implantation par plasma de H_2 ou de He dans le film de nitrure de silicium. Jusqu'alors, et à l'exception des travaux de thèse de F. Chambettaz [Chambettaz 2017], les études portant sur l'étape d'implantation

n'ont pas été réalisées dans notre réacteur prototype possédant un mode CCP pour faire l'implantation. Les réacteurs utilisés pour générer l'implantation de He ou de H_2 sont alors soit des réacteurs CCP [Posseme 2014, Ah-Leung 2017, Sherpa 2017a, Sherpa 2017b, Mourey 2017, Chambettaz 2017] soit des réacteurs ICP [Posseme 2016, Pollet 2016, Dubois 2016]. On notera également qu'une thèse portant sur des modélisations de dynamique moléculaire des étapes d'implantation de H_2 et de He dans des substrats de Si ou de Si_3N_4 a été réalisée au laboratoire par V. Martirosyan [Martirosyan 2017]. Les modélisations faites dans cette thèse ont été corrélées aux études réalisées par J. Dubois dans notre réacteur ICP MESA [Dubois 2016].

Plusieurs outils de caractérisations ont pu être utilisés pour déterminer l'épaisseur modifiée de Si_3N_4 générée par les plasmas de H_2 ou de He tel que : l'ellipsométrie spectroscopique - l'épaisseur modifiée est estimée grâce au changement de vitesse de gravure du film modifié dans un bain de HF dilué (1 %) par rapport au Si_3N_4 non modifié - [Posseme 2014, Ah-Leung 2017, Posseme 2016, Pollet 2016, Dubois 2016, Mourey 2017, Chambettaz 2017] ; le TEM-EDX [Ah-Leung 2017] ; le ToF-SIMS [Sherpa 2017a, Sherpa 2017b] ou encore l'XRR [Chambettaz 2017]. Toutes les études menées sur l'impact des conditions des plasmas CCP ou ICP de He ou de H_2 s'accordent sur le fait que la profondeur atteinte par les ions est dirigée par l'énergie et la dose de ces derniers [Posseme 2014, Sherpa 2017a, Sherpa 2017b, Dubois 2016, Mourey 2017, Chambettaz 2017, Petrov 2016]. Ces études mettent également en évidence la présence d'un état stationnaire dépendant de la dose et de l'énergie des ions dans lequel l'épaisseur de la modification n'évolue plus. L'épaisseur de la couche modifiée dans l'état stationnaire dépend alors de l'énergie des ions. Ces résultats expérimentaux ont notamment été confirmés par des simulations de dynamique moléculaire pour les plasmas de He et de H_2 [Martirosyan 2017]. Les simulations de dynamique moléculaire ont par ailleurs permis de déterminer que, dans cet état stationnaire, le nombre d'atomes d'hydrogène ou d'hélium assimilés dans le film de Si_3N_4 n'évolue plus.

La nature des modifications physico-chimiques apportées par les plasmas de H_2 et de He a été étudiée grâce des mesures XPS [Posseme 2014, Mourey 2017, Chambettaz 2017], FTIR [Ah-Leung 2017, Posseme 2014, Posseme 2016, Pollet 2016, Dubois 2016, Chambettaz 2017], EDX [Ah-Leung 2017], ToF-SIMS [Sherpa 2017a, Dubois 2016, Sherpa 2017b, Chambettaz 2017] et via des caractérisations électriques [Chambettaz 2017]. Les études sur les modifications apportées par l'hydrogène tendent à montrer que, lors de l'implantation de H_2 , la quantité de liaisons Si-H et N-H augmente dans la couche modifiée. Les caractérisations électriques mettent également en évidence que plus la dose implantée est importante, plus la quantité de défauts générés dans la couche modifiée augmente. Les différents outils de caractérisations, utilisés en condition *ex situ* ou *in situ* font finalement état d'une oxydation importante de la surface lors de l'implantation par plasma de H_2 [Chambettaz 2017, Ah-Leung 2017]. Pour les implants de He, les études montrent que, contrairement aux plasmas de H_2 , les modifications introduites par le plasma de He ne sont pas de nature chimique mais favorise la cassure des liaisons Si-N dans le matériau [Petrov 2016]. Ces résultats corroborent les simulations de dynamique moléculaire réalisées par V. Martirosyan qui prédisent une diminution d'environ 7 % du nombre de liaisons Si-N dans le film de nitrure de silicium après des implants de He [Martirosyan 2018] ou de H_2 et la formation de liaisons Si-H et N-H pour une implantation de H_2 [Martirosyan 2017]. Finalement, des analyses AFM et TEM ont montrées que des conditions trop agressives de plasma pour l'étape d'implantation peuvent mener à un endommagement du Si_3N_4 voire à une gravure par pulvérisation [Mourey 2017].

J. Dubois a également caractérisé les plasmas de He et de H_2 utilisés pour l'étape d'implantation du procédé *Smart Etch* [Dubois 2016]. Ses recherches ont été réalisées dans notre réacteur ICP MESA

qu'il a utilisé selon deux modes : un mode ICP classique où les deux générateurs source et bias sont allumés et un mode type CCP où seule la puissance bias est allumée. La caractérisation des plasmas de He et de H_2 a notamment permis de remonter à la distribution en énergie des ions ainsi qu'aux flux ioniques en fonction des paramètres machine. Les travaux de J. Dubois montrent que, dans le plasma H_2 en mode CCP et ICP de la MESA, les ions potentiellement présents sont H^+ , H_2^+ , H_3^+ et H^- (pour une pression comprise entre 5 et 56 mTorr) et que les ions majoritaires sont les ions H_3^+ à 86 % [Dubois 2016, Sode 2013]. J. Dubois montre également que la distribution en énergie des ions d'hydrogènes est bimodale, que ce soit en mode CCP ou ICP. Dans le cas de plasma de He, il a montré que les ions étaient principalement des He^+ qui avaient une distribution bimodale en mode ICP et unimodal en mode CCP.

3.2 Caractérisation de la couche d'un Si_3N_4 LPCVD modifiée par l'implantation d'ions légers générés par un plasma H_2 ou de He

3.2.1 Conditions d'implantation

Le substrat utilisé pour étudier les effets des plasmas de He et de H_2 est le même que celui décrit dans le chapitre 2.2. Il s'agit d'un film de Si_3N_4 LPCVD d'une épaisseur de 53 nm déposé sur 10,5 nm d'oxyde de silicium, elle-même déposée sur une plaque de 300 mm de silicium cristallin.

Dans cette première partie, des échantillons de Si_3N_4 sont exposés aux conditions d'implantation données dans le tableau 3.1. L'énergie ainsi que la dose (puissance $\times$ temps) des ions implantés sont donc fixées dans cette section et seront étudiées dans la section suivante (cf Chap.3.3). Le temps de 60 s a été choisi pour atteindre l'état stationnaire comme montré dans la section suivante 3.3.1.

	Puissance RF (W)	Pression (mT)	Temps (s)	Flux de gaz (sccm)	V_{dc} (V)
H_2	50	50	60	500	130
He	50	50	60	1000	120

TABLE 3.1 – Conditions plasmas utilisées pour l'implantation du He et du H_2 dans le substrat en Si_3N_4 .

On notera que les valeurs des paramètres plasma tels que les doses ou les énergies des ions implantés sont toutes dans la gamme d'étude des travaux réalisés au sein du laboratoire pour les plasmas CCP (cf. Chap3.1). Je n'ai malheureusement pas eu le temps d'effectuer les mesures de flux et d'énergie d'ions dans des plasmas de H_2 et He produits dans le réacteur CCP prototype. Nous avons utilisé le paramètre machine de tension DC d'auto-polarisation du substrat (V_{dc}) comme indicateur de l'énergie moyenne des ions. J. Dubois a montré par ailleurs que c'était un bon indicateur de l'énergie moyenne des ions (de l'ordre de 10 %). Dans le cas de l'hélium, cela implique que, dans nos conditions, nous avons certainement un plasma d'ions He^+ avec une énergie moyenne centrée autour de 120 eV. Le cas du plasma H_2 est plus complexe puisque de nombreux ions (H_3^+ , H^+ , etc.) sont présents avec une répartition bimodale certainement centrée autour de 130 eV. Cela implique qu'il existe deux populations d'ions ayant une énergie supérieure et inférieure à 130 eV. De plus un ion H_3^+ de 120 eV qui arrive sur une surface se décomposera en 3 ions H^+ d'énergie 43 eV. Nous avons également choisi de fonctionner à une pression de 50 mTorr qui est plus élevée que celles adoptées

par O. Mourey et F. Chambettaz (10 et 20 mTorr respectivement). En effet, nous avons rencontré des problèmes d'instabilité du plasma à des pressions inférieures ou égales à 20 mTorr. La pression de 50 mTorr restera inchangée pour toutes les implantations réalisées dans ce chapitre.

3.2.2 Détermination de la profondeur d'implantation des ions de He et de H_2 dans un Si_3N_4 implanté

Dans cette section, nous avons évalué deux techniques de caractérisation qui pourraient permettre de remonter à l'épaisseur modifiée de Si_3N_4 par implantation He et H_2 : le STEM-EDX et l'XRR. L'ellipsométrie a également été envisagée puisque cette technique possède l'avantage d'être directement installée dans le réacteur de gravure mais il ne nous a malheureusement pas été possible de distinguer le nitrure modifié du nitrure non modifié.

3.2.2.1 Par STEM-EDX

Trois échantillons ont été préparés puis analysés au FIB STEM : un échantillon avant implantation et un après chaque implantation de H_2 et de He. L'interprétation des images seules obtenues par STEM ne nous a malheureusement pas permis de distinguer la couche de nitrure modifiée de celle non modifiée. On suppose que deux phénomènes complexifient la caractérisation de la couche modifiée par implantation. D'une part, les profondeurs d'implantation visées pour notre procédé sont très faibles (de l'ordre de la demi-dizaine de nanomètres) et sont donc proches de la limite de détection du STEM. D'autre part, la distinction d'une interface entre deux couches amorphes est très délicate, en particulier si la densité des deux couches est relativement proche. C'est malheureusement le cas de notre nitrure de silicium après implantation où le matériau reste très proche de celui qu'il était avant plasma à cause des faibles énergies d'implantation.

Pour déterminer l'épaisseur de la couche modifiée, nous nous sommes servis d'une des fonctions de notre STEM : l'analyse quantitative des éléments par spectroscopie des rayons X (EDX). La figure 3.1 présente les profils du Pt, du Si, du N et du O pour des substrats Si_3N_4 avant et après implantation par H_2 et He. La présence de platine au-dessus de la surface de l'échantillon est inhérente à la fabrication des lames fines et donc à la technique de caractérisation. Pour les trois échantillons, on retrouve la couche de SiO_2 de 10,5 nm sur laquelle sont déposés les 54 nm de Si_3N_4 . On remarque également que pour tous les échantillons, une fine couche riche en oxygène et pauvre en azote est présente en surface du Si_3N_4 . Tous les échantillons ont subi une remise à l'air lors du transfert vers le FIB STEM. Dans le cas de l'échantillon avant implantation (Cf. fig.3.1(a)), cette couche est épaisse d'environ 1,6 nm, et correspond à l'oxyde natif formé sur un nitrure de silicium (cf. Chap.2.3.4.2). Pour les échantillons implantés, on constate que la couche riche en oxygène et pauvre en azote est plus épaisse d'environ 5,3 nm pour l'échantillon implanté par H_2 (Cf. fig.3.1(b)) et de 3,6 pour l'implantation de He (Cf. fig.3.1(c)). Puisque l'épaisseur des couches surfaciques des films implantés est plus importante que l'oxyde natif, nous pouvons émettre l'hypothèse que ces dernières correspondent aux couches modifiées par l'implantation qui auraient subies une oxydation suite à la remise à l'air.

Des analyses XRR ont été conduites pour valider cette hypothèse.

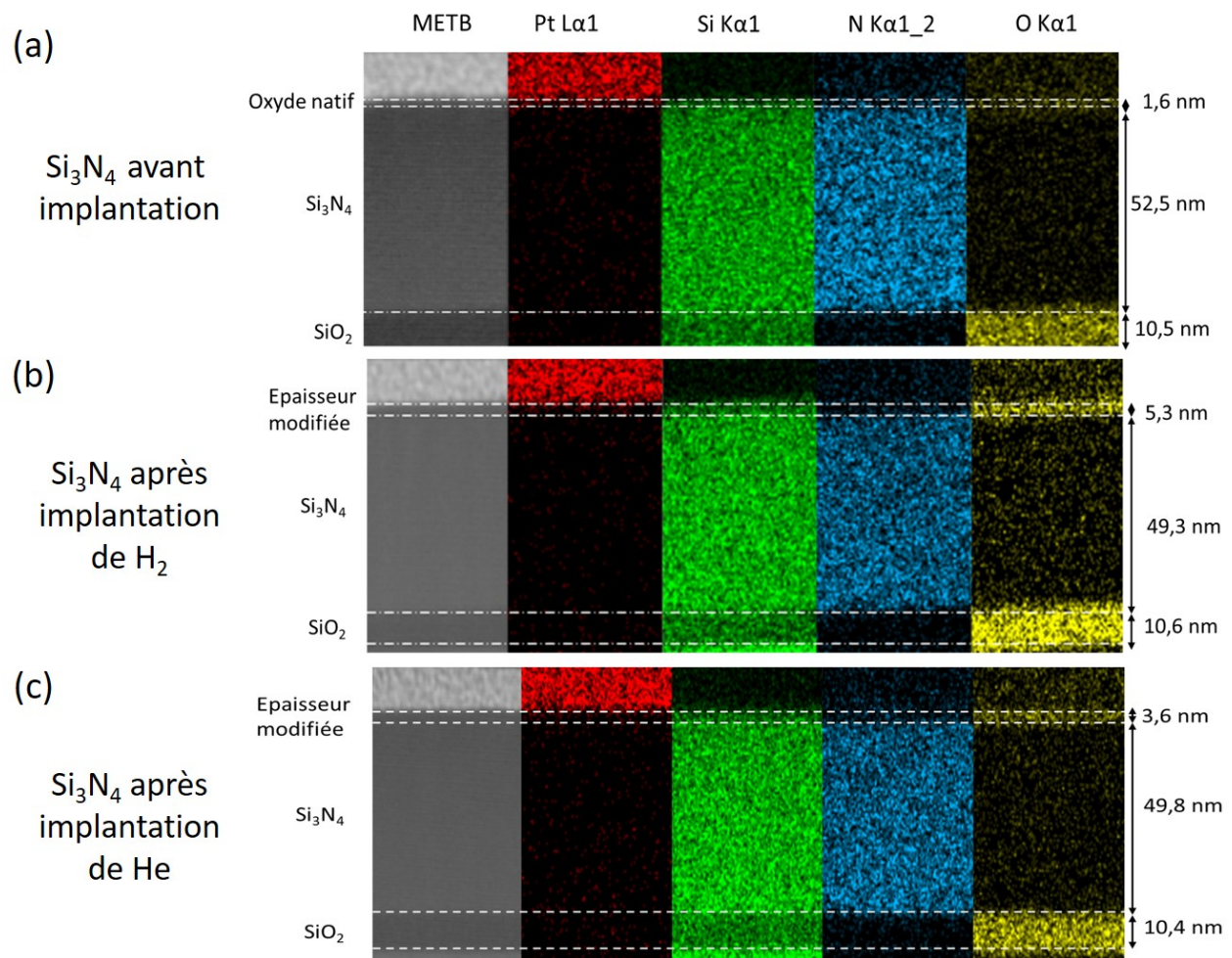


FIGURE 3.1 – Profils EDX de l'oxygène, de l'azote, du silicium et du platine d'un Si_3N_4 (a) avec son oxyde natif, (b) après une implantation de H_2 , (c) après une implantation de He.

3.2.2.2 Par XRR

Les figures 3.2(a), (b) et (c) présentent les mesures XRR des échantillons de Si_3N_4 avant et après des implantations de H_2 et de He dans les mêmes conditions que précédemment (Cf. tableau 3.1). Le spectre XRR du substrat Si_3N_4 avant implantation a été modélisé en utilisant un modèle tri-couche (Cf. fig.3.2(a)) : une couche de SiO_2 épaisse de 10,4 nm et d'une densité de 2,4 présente sur le substrat de Si, la couche de nitrure de silicium épais de 53,2 nm et d'une densité de 3,0 et, en surface, une couche de 1,1 nm d'oxyde natif avec une densité de 2,5. On remarquera que la valeur de l'épaisseur d'oxyde natif donnée par le fit XRR est cohérente avec celle mesurée par FIB STEM EDX. Cette analyse de la référence nous a permis de fixer les paramètres d'épaisseurs et de densité de la couche de SiO_2 ainsi que la densité de notre matériau de Si_3N_4 non implanté.

Pour modéliser nos films implantés, nous avons dans un premier temps considéré le nitrure de silicium implanté comme un bi-couche (c'est-à-dire le Si_3N_4 non modifié avec une densité de 3,0 et le Si_3N_4 modifié par implantation) reposant sur les 10,5 nm de la couche de SiO_2 et le substrat en Si. Dans le cas d'une implantation de H_2 , qui est représentée en figure 3.2(b), le nitrure de silicium possède alors une première couche en surface épaisse de 5,8 nm et d'une densité plus faible que le nitrure non modifié égale à 2,3. On retrouve en dessous de cette couche surfacique 48,2 nm de Si_3N_4 non modifié avec sa densité de 3,0. Dans le cas d'une implantation d'hélium, on constate que la couche modifiée du Si_3N_4 est moins épaisse (3,4 nm) et plus dense (2,5) que dans le cas d'une implantation d'hydrogène (Cf. Fig.3.2(c)). Les résultats obtenus par XRR montrent que les épaisseurs des couches modifiées sont très proches de celles obtenues par STEM EDX (qui étaient de 5,3 nm et de 3,8 nm pour les implantations d'hydrogène et d'hélium respectivement).

Les mesures précédentes ont été réalisées sur des films de nitrure de silicium avec leur oxyde natif. La présence de cette couche pourrait avoir un impact majeur sur la modification par plasma CCP étant donné les ordres de grandeur que nous ciblons. Nous avons donc réitéré l'expérience précédente mais nous avons cette fois préalablement désoxydé le film de nitrure à l'aide d'un bain HF dilué (HF 1 %). Il est à noter que ce transfert se fait dans des FOUP et que les échantillons sont donc soumis à une atmosphère non contrôlée (*ex situ*) pendant 2 minutes environ. Les spectres XRR ainsi que les résultats des simulations obtenues avec le modèle bi-couche pour les films implantés par H_2 et He sont présentés dans la figure 3.3. On constate que les profondeurs atteintes par les ions d'hélium et d'hydrogène diminuent lorsque le film de nitrure est préalablement désoxydé. En effet les épaisseurs sont respectivement de 4,9 et 3,0 nm pour les implants de H_2 et de He dans les films désoxydés contre 5,8 et 3,4 nm pour les films avec oxyde natif. On observe également une diminution de la densité de la couche modifiée pour les films désoxydés (2,1 et 2,0 pour les implants d' H_2 et de He respectivement). Ces résultats confirment donc que l'oxyde natif affecte l'impact des ions incidents de H_2 et de He sur le film de Si_3N_4 .

Afin d'estimer le taux de gravure par pulvérisation ou le gonflement des couches de Si_3N_4 après les implantations, nous nous sommes appuyés sur des mesures ellipsométriques réalisées *in situ* dans le réacteur au même endroit sur l'échantillon avant et après implantation. En effet, si l'ellipsométrie ne nous permet pas de distinguer les deux couches, cette technique est fiable pour estimer une variation totale d'épaisseur de couche. Nous n'avons pas utilisé l'XRR pour estimer cette variation d'épaisseur car nous n'avons pas mesuré de manière systématique le même substrat SiN avant et après implantation et que, malheureusement, il existe une variabilité d'épaisseur d'un substrat de Si_3N_4 à un autre de l'ordre de grandeur des modifications d'épaisseur durant l'implantation. Ainsi, pour les échantillons

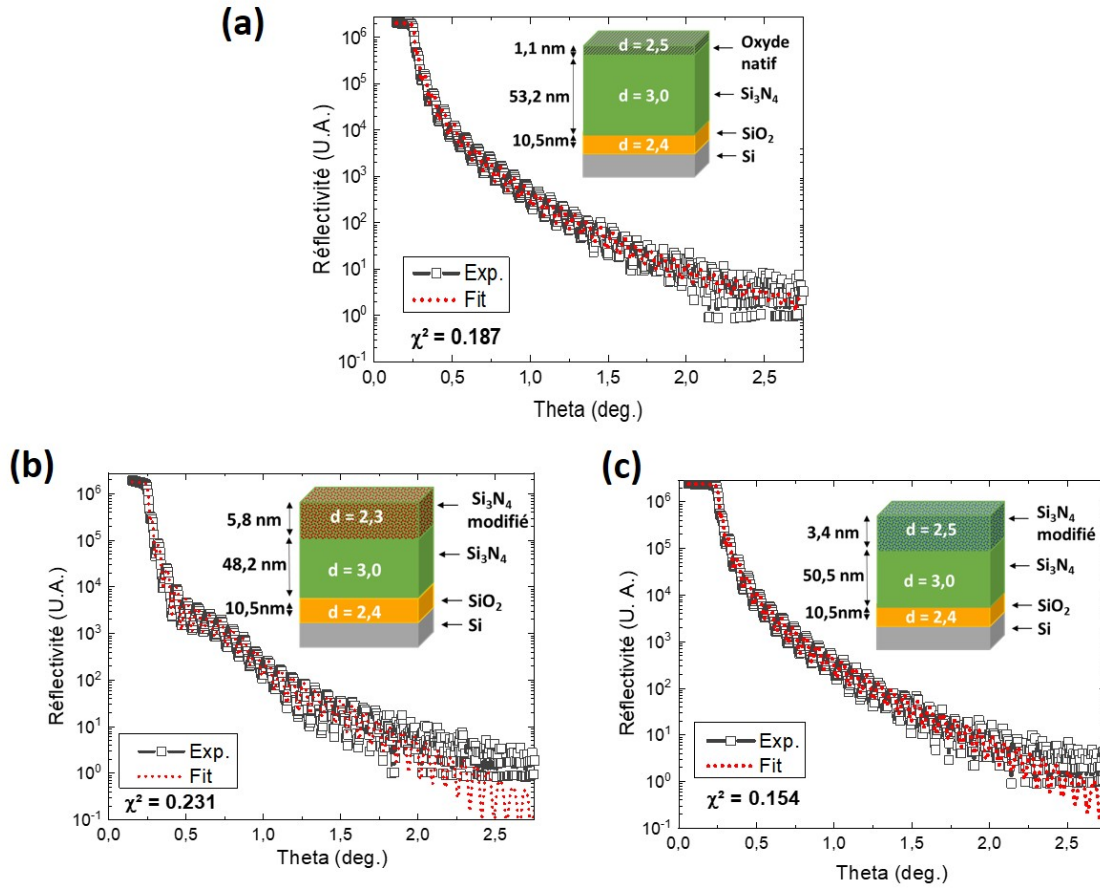


FIGURE 3.2 – Mesures expérimentales XRR et courbe modélisée en bi-couche (a) pour un Si_3N_4 et son oxyde natif, (b) pour un Si_3N_4 implanté par plasma de H_2 , (c) pour un Si_3N_4 implanté par plasma de He.

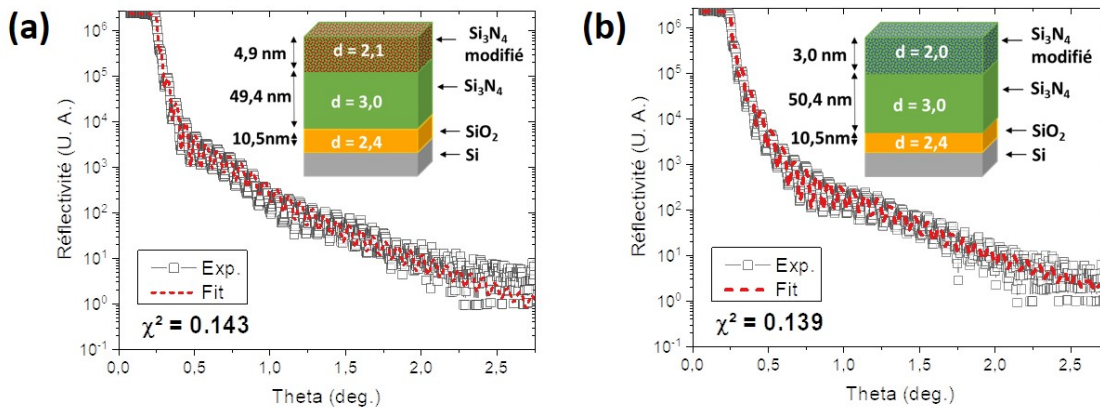


FIGURE 3.3 – Mesures expérimentales XRR et courbe modélisée en bi-couche pour un Si_3N_4 sans son oxyde natif implanté (a) par plasma de H_2 et (b) par plasma de He.

implantés par plasma d'hydrogène et d'hélium avec un oxyde natif, on observe un très léger gonflement de la surface ($\approx 0,4$ nm). Pour les échantillons préalablement désoxydés, les mesures ellipsométriques indiquent une pulvérisation de la couche de $0,7$ nm pour le plasma de H_2 et de $1,1$ nm pour le plasma de He. Nous pensons que la pulvérisation occasionnée lors de l'implantation lorsqu'il n'y a pas d'oxyde natif à la surface explique la différence d'épaisseur modifiée obtenue entre un Si_3N_4 oxydé et non oxydé.

Les résultats XRR (avec oxyde natif) corroborent ceux obtenus par STEM EDX. Cependant, on remarque tout de même que dans le cas des échantillons implantés non désoxydés, la courbe modélisée dérive de manière significative des résultats expérimentaux pour des angles d'incidence élevés ($\theta > 1,8^\circ$). Suite à cette observation, nous avons décidé de tenter une nouvelle approche de modélisation. La figure 3.4 présente les courbes obtenues en utilisant un modèle tri-couche pour le Si_3N_4 après implantation. On remarque qu'utiliser ce modèle plutôt que le modèle bi-couche permet d'augmenter considérablement l'adéquation entre la courbe modélisée et les points mesurés via une diminution du χ^2 . En effet, ce dernier passe de $0,231$ à $0,168$ dans le cas d'une implantation par hydrogène et de $0,154$ à $0,13$ pour une implantation d'hélium. Dans le modèle tri-couche, les conclusions restent sensiblement les mêmes que dans le cas du modèle bi-couche : l'épaisseur totale modifiée reste identique. Dans le cas d'une implantation par H_2 , cette épaisseur reste de $5,8$ nm tandis qu'elle augmente de $3,4$ nm pour le modèle bi-couche à 4 nm pour le modèle tri-couche pour une implantation de He. La principale différence entre les deux modèles vient finalement du fait que le modèle tri-couche suppose qu'une couche très fine et très peu dense est formée à l'extrême surface du Si_3N_4 . Cette couche est épaisse de $1,2$ nm dans le cas d'une implantation de H_2 et possède une densité de 2 . En dessous de cette couche, on trouve une couche épaisse de $4,6$ nm et d'une densité intermédiaire de $2,3$ comprise entre les densités de la couche surfacique et de la couche du Si_3N_4 non modifié. Dans le cas d'une implantation de He, la couche surfacique semble plus fine ($0,8$ nm) et encore moins dense ($1,3$). On remarque également que, si l'épaisseur de la couche intermédiaire est également plus fine, sa densité est au contraire plus élevée ($2,6$).

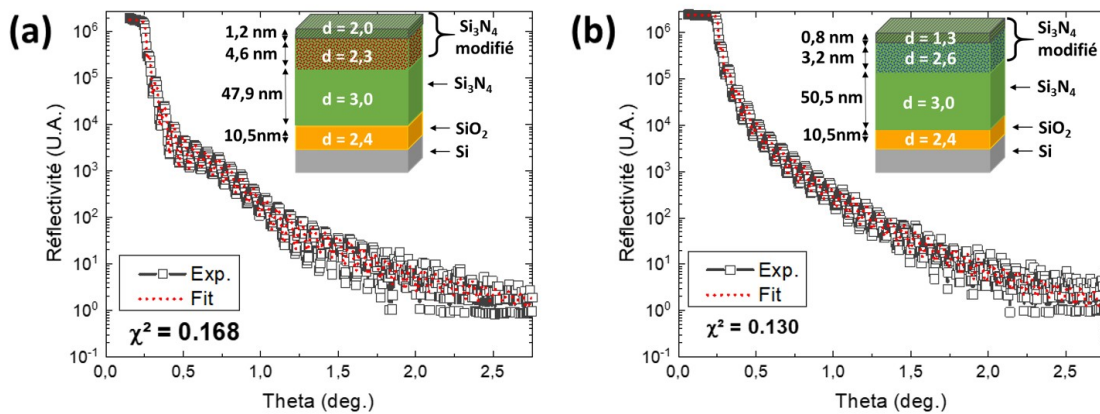


FIGURE 3.4 – Mesures expérimentales XRR et courbes modélisées en tri-couche (a) pour un Si_3N_4 implanté par un plasma de H_2 et (b) pour un Si_3N_4 implanté par un plasma de He.

Pour nous assurer que cette fine couche surfacique mesurée par XRR (dans le modèle tri-couche)

ne soit pas un artefact due à une éventuelle rugosité de surface acquise lors du procédé d'implantation, nous avons caractérisé les échantillons par AFM avant et après les implantations (cf. Figs.3.5(a), (b) et (c)). Le RMS (pour *Roughness Mean Square*) ainsi que le R_{max} des échantillons ont été mesurés sur une surface de $1\ \mu\text{m}^2$. Pour l'échantillon non implanté avec son oxyde natif, le RMS mesuré est de 0,3 nm pour un R_{max} de 2,3 nm. On constate que les RMS et les R_{max} restent globalement constant après les implantations de H_2 (RMS = 0,3 nm ; R_{max} = 2,7 nm) et de He (RMS = 0,2 nm ; R_{max} = 2,8 nm). Puisque le RMS et les R_{max} n'augmentent que très peu au cours des procédés d'implantation, nous pouvons éliminer l'hypothèse selon laquelle la couche mesurée proviendrait d'une incertitude due à la rugosité de surface des échantillons.

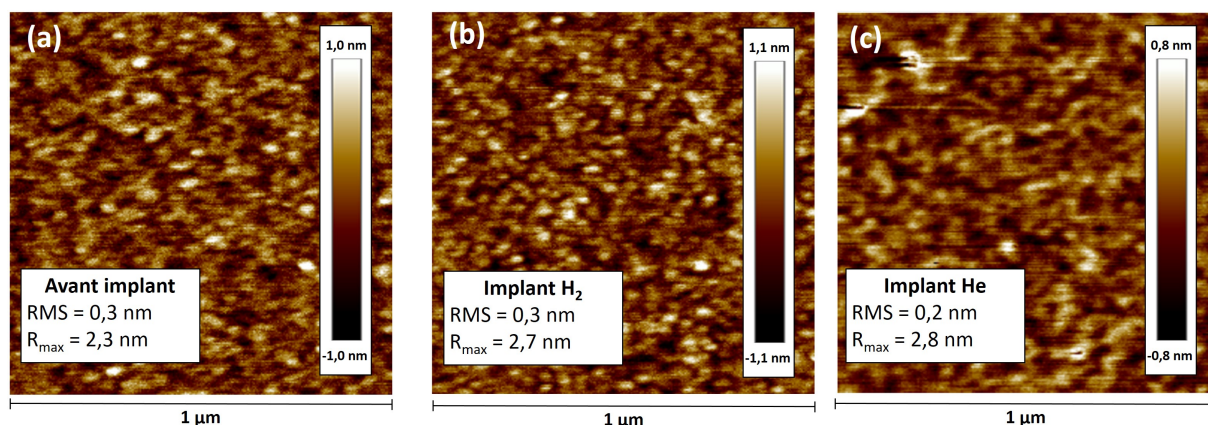


FIGURE 3.5 – Mesures AFM de la rugosité de surface d'un Si_3N_4 (a) avant implantation avec oxyde natif, (b) après implantation par plasma de H_2 , (c) après implantation par plasma de He.

Puisque les films de Si_3N_4 préalablement désoxydés sont modélisés par le modèle bi-couche (nitruure de silicium modifié et non modifié), il est fort probable que la couche surfacique modélisée pour le film non désoxydé corresponde à la couche d'oxyde natif présent à la surface avant implantation et qui a été modifié par l'implantation. Cette hypothèse semble cohérente avec les mesures AFM qui montrent que la couche surfacique du modèle tri-couche n'est pas due à la rugosité.

3.2.3 Détermination de la composition chimique de la couche de Si_3N_4 implanté

Dans cette partie, la technique d'AR-XPS a été utilisée pour caractériser de manière quasi-*in situ* (cf. Chap.2.3.4.2) les modifications surfaciques (10 nm) engendrées par les implantations de He et de H_2 . La résolution angulaire de l'XPS nous permet également de remonter à des profils de concentration atomique en profondeurs. L'XPS ne pouvant détecter les atomes d'hydrogène et d'hélium, nous avons utilisé un ToF-SIMS via un transfert quasi-*in situ* et un MIR-FTIR pour compléter les caractérisations chimiques des films implantés.

3.2.3.1 Par AR-XPS

Les spectres obtenus par XPS des échantillons de Si_3N_4 avant et après les implantations de H_2 et de He sont présentés en figure 3.6 (a). Il est important de noter que les films possèdent tous un oxyde natif avant l'étape d'implantation. Les éléments détectés ainsi que les compositions atomiques

(en pourcentage) des trois échantillons sont présentés dans la figure 3.6 (b). Sur le spectre du film de nitrure de référence (non-implanté), quatre éléments sont détectés : Si (40 %), N (36 %), O (19 %) et C (en très faible quantité : 5 %, qui vient de la contamination atmosphérique). Après les implantations d'hydrogène et d'hélium, les mêmes contributions sont observées sur les spectres et on constate en plus l'apparition d'un nouveau pic attribué au fluor. On constate que le taux de fluor à la surface du film est considérable (13 et 21 % pour les implants de H_2 et de He respectivement). De même, la quantité d'oxygène reste très importante après l'étape d'implantation. Afin de lever un doute sur un éventuel apport d'oxygène pendant l'implantation, nous avons décidé de réitérer l'expérience en enlevant l'oxyde natif du film de Si_3N_4 avant l'implantation. Nous avons effectué nos analyses XPS sur des échantillons préalablement désoxydés par chimie humide : HF 1 % pendant 60 s.

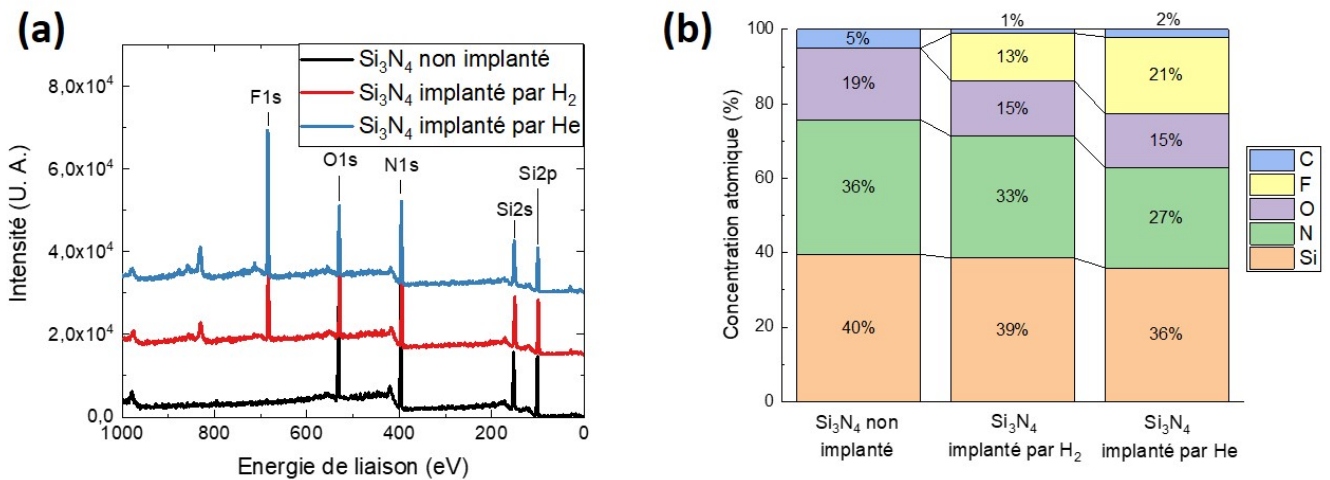


FIGURE 3.6 – (a) Spectres XPS des films de Si_3N_4 avec oxyde natif avant et après les implantations de H_2 et de He. (b) Compositions atomique des films de Si_3N_4 avec oxyde natif avant et après implantation de H_2 et de He obtenues en mode standard.

Sur le spectre XPS du film de Si_3N_4 LPCVD désoxydé et non implanté, l'analyse angulaire permet de détecter quatre éléments (cf. Figs.3.7(a)-(d)) : le silicium, l'azote, l'oxygène et le fluor. Les contributions des spectres N1s et Si2p relatives aux liaisons Si_3N_4 (respectivement N1s à 397,5 eV et Si2p à 101,7 eV) présentent un ratio N/Si de 1,5 identique à celui d'un nitrure de silicium de stœchiométrie Si_3N_4 . Malgré la désoxydation de l'échantillon par HF, on observe une légère contamination d'oxygène (visible sur les contributions $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ des spectres Si2p à 102,8 eV et O1s à 532,5 eV) et de fluor (visible sur le spectre F1s à 686,3 eV). On suppose que cette contamination est dû au transfert de la plaque dans un FOUP entre le bain HF et l'équipement de gravure. Quoiqu'il en soit, la contamination en O et F reste localisée à l'extrême surface et ne constitue que 10 % de la composition totale.

Nous avons dans un second temps caractérisé les spectres obtenus par AR-XPS pour les échantillons désoxydés après implantation de H_2 et de He. Pour les deux échantillons après implantation, on observe les mêmes éléments que pour l'échantillon désoxydé et non implanté de Si_3N_4 . Pour rappel, les éléments H et He ne sont pas détectables par XPS. Si on analyse les spectres de tous les éléments observés, on constate plusieurs différences entre l'échantillon de référence et ceux implantés (cf.

Figs.3.7(a)-(d)). Après implantation, on observe en effet la diminution de l'intensité des composantes dominantes (correspondant aux liaisons Si_3N_4) des spectres Si2p et N1s. Ce phénomène est accompagné par une augmentation des pics correspondant aux liaisons $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ et SiF_x (localisé à 103,9 eV pour le spectre Si2p) présents sur les quatre spectres XPS. Par ailleurs, le pic présent à 398,5 eV sur le spectre N1s et qui est déjà présent sur le film non implanté est associé à des atomes d'azote dans un environnement électronégatif riche en O et/ou en F. Ces résultats nous indiquent que la surface du film est contaminée par du fluor et de l'oxygène lors des étapes d'implantation de H_2 et de He. Les compositions atomiques relatives des atomes et des liaisons mesurées en mode standard sont présentées dans la figure 3.8. Les quantifications relatives suggèrent que l'implantation d'hélium apporte plus de contaminants que celle d'hydrogène. Ainsi, le pourcentage total de fluor mesuré dans la couche par XPS après une implantation de He est de 17 % contre 14 % pour une implantation d'hydrogène et 4 % seulement pour un échantillon non implanté. C'est encore plus visible dans le cas de l'oxygène où les pourcentages d'O sont de 13 % pour les échantillons implantés par He contre 6 % par H_2 et 3 % pour l'échantillon non implanté.

Les figures 3.9 (a) et (b) représentent respectivement les concentrations atomiques en O et en F des échantillons avant et après les implantations de H_2 et de He en fonction de la profondeur du film de Si_3N_4 obtenus par l'analyse angulaire XPS. Les profils montrent que l'oxygène comme le fluor sont implantés sur une profondeur de 1,5 (pour l'oxygène) et 2 nm (pour le fluor). On observe un maximum de concentration en oxygène de 15 % et de 25 % à une profondeur de 0,5 nm pour les implantations de H_2 et de He respectivement. Le maximum de concentration en fluor est identique pour les deux implantations (40 %) et est légèrement plus profond (0,8 nm). De ces analyses, nous pouvons en déduire que des contaminants O et F sont implantés lors de nos procédés d'implantation He et H_2 et qu'une surface riche de type SiOF est formée sur les 1 – 2 premiers nm.

L'hypothèse la plus probable pour la provenance de ces éléments est qu'ils proviennent des parois du réacteur en Y_2O_3 . En effet, de nombreux procédés fluorés sont utilisés dans ce réacteur et aucun procédés de nettoyage des parois ou de conditionnement n'ont pu être mis en place. Il est fort probable qu'une fine couche réactive de YOF_x se soit formée à la surface des parois relâchant alors, pendant les plasmas d'implantation de H_2 et de He, dans la phase gazeuse des espèces fluorées et oxygénées qui peuvent être ionisées dans le plasma et implantées dans le Si_3N_4 . Bizouerne *et al.*, qui ont travaillé sur l'implantation d'ions He dans des couches d'InGaAs, réalisée dans un réacteur inductif aux parois en Al_2O_3 ont également observé cette oxydation et fluorination de l'InGaAs après une implantation He par XPS quasi-*in situ* [Bizouerne 2018]. Ces derniers l'ont aussi attribué à de la contamination des parois. Ils ont expliqué que si de l'oxygène ou du fluor sont présents dans la phase gazeuse, ils auront une forte probabilité d'être ionisés puisque les potentiels d'ionisation du F (17,4 eV) et de O (13,6 eV) sont plus faibles que celui de l'hélium (24,6 eV) [NIST 2017]. Dans le cas du plasma de H_2 , les potentiels d'ionisation des éléments hydrogénés sont plus faibles (H : 13,6 eV [NIST 2017]; H_2 : 15,4 eV [Jeziorski 1969]; H_3 : 3,7 eV [Helm 1988]) que ceux des contaminants, mais ça n'exclue tout de même pas que les contaminants puissent être ionisés. J. Dubois *et al.* ont mis en évidence la présence d'ions plus lourds que les ions hydrogénés dans des plasma ICP de H_2 et dont la masse est comprise entre 20 et 30 uma [Dubois 2016]. Selon ces derniers, les espèces potentiellement présentes dans leur réacteur sont alors : H_3O^+ de masse 19, AlH_x^+ de masse $27+x$, ou SiH_x^+ de masse $28+x$ et ils attribuent cette masse préférentiellement aux ions H_3O^+ suite à réduction importante en oxygène de leur paroi en Al_2O_3 . On notera qu'il est également possible que les masses mesurées soient associées à du F^+ ou du HF (de masse 19 et 20 respectivement). Ah-Leung *et al.* ont également observé la présence

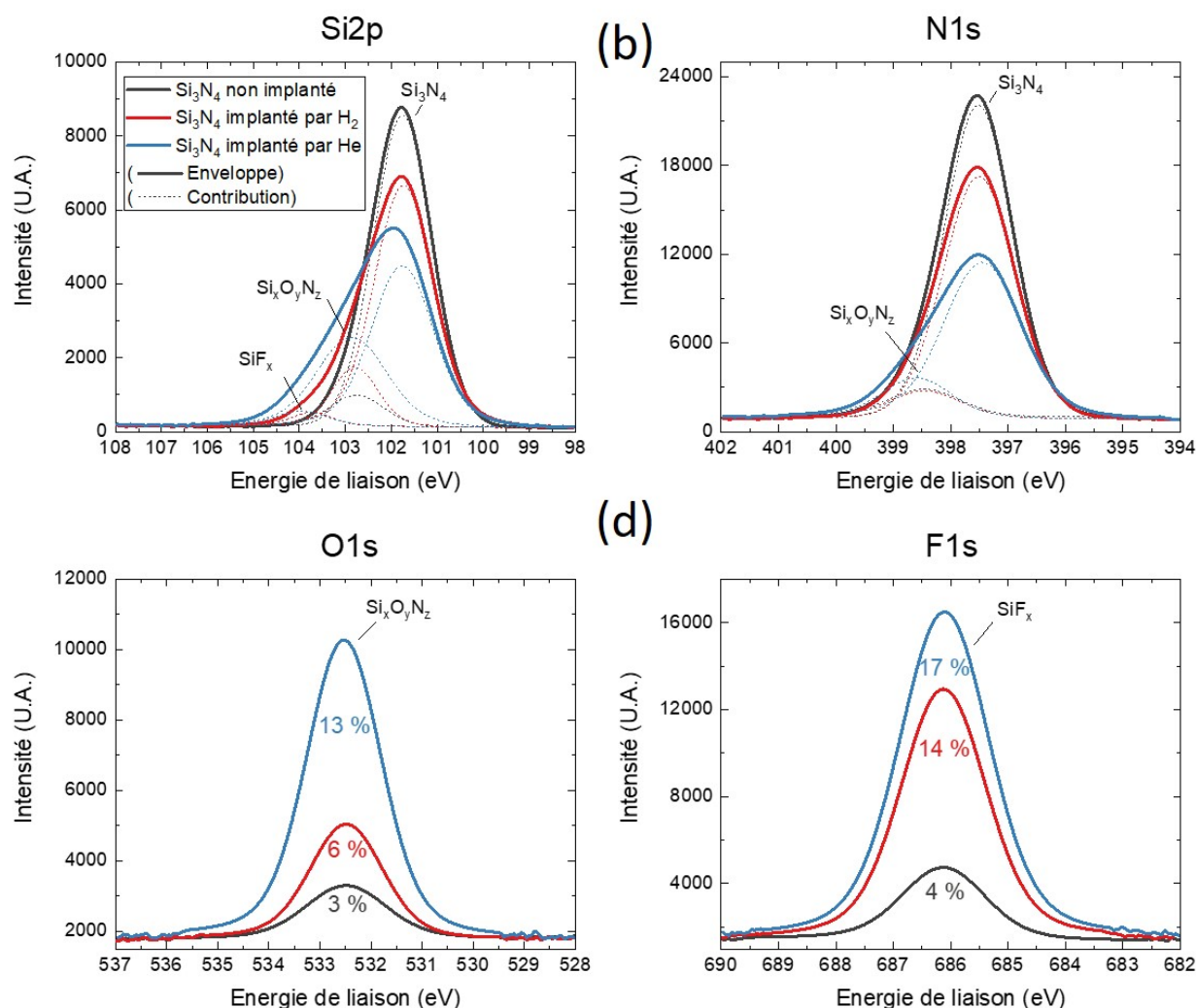


FIGURE 3.7 – Spectres XPS (a) $\text{Si}2p$, (b) $\text{N}1s$, (c) $\text{O}1s$ et (d) $\text{F}1s$ obtenus pour les échantillons de Si_3N_4 désoxydés non implanté et implantés par H_2 et He en standard.

d'oxygène sur toute l'épaisseur modifiée d'un film de Si_3N_4 implanté par plasma ICP de H_2 à 50 W et 120 mTorr (8 nm) mais par des caractérisations *ex situ* TEM-EDX [Ah-Leung 2017]. La provenance de cet oxygène n'est toutefois pas expliquée dans leur étude et il est difficile de savoir si l'oxygène provient de la contamination de leur paroi en SiO_x qui a été implantée sur toute la profondeur ou si sa présence est due à une remise à l'air pour l'observation TEM. D'après nos analyses, il peut être conclu que les implantations He et H_2 réalisées dans notre CCP incorporent de l'oxygène et du fluor sur les premiers 1 – 2 nm de la surface de Si_3N_4 .

Pour finir, les analyses XPS nous ont également permis de remonter aux stœchiométries de la zone implantée du film de Si_3N_4 . La figure 3.10 présente le rapport des contributions des liaisons Si_3N_4 du spectre $\text{N}1s$ sur $\text{Si}2p$ avant et après les implantations de H_2 et de He. On observe que le ratio N/Si reste quasiment constant à 1,5 pour un film non implanté. Pour les films implantés par H_2 et He, les profils sont relativement similaires. On observe en extrême surface une déplétion en azote (sur 1 nm) qui a été

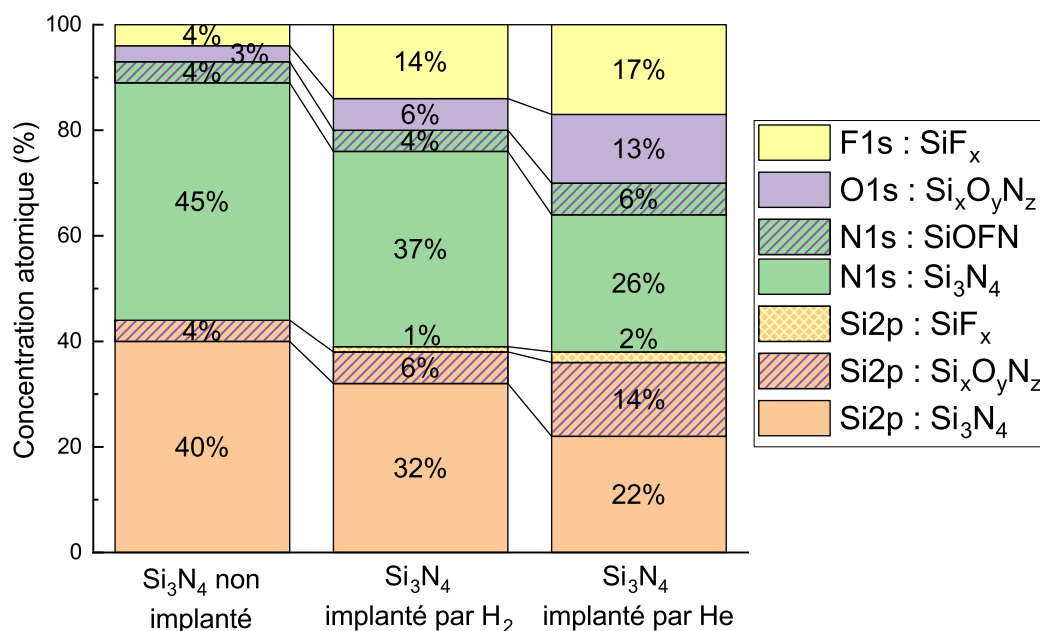


FIGURE 3.8 – Compositions atomiques relative des échantillons de Si_3N_4 désoxydés non implanté et implantés par H_2 et He en mode standard.

remplacé par l'oxygène. Cet appauvrissement est suivi par un enrichissement en azote entre 1 et 3 nm de profondeur avant que l'on ne retrouve le ratio d'un nitrure non implanté de 1, 5 (après 3 nm). Cette tendance semble cohérente avec les prédictions obtenues par dynamique moléculaire de Martirosyan *et al.* [Martirosyan 2018]. Ces derniers prédisent qu'une implantation d'hélium dans un substrat de Si_3N_4 entraîne un réarrangement des liaisons chimiques dans le matériau : la rupture des liaisons Si-N favorise la formation de liaisons Si-Si en extrême surface et celles de N-N plus en profondeur. Dans notre cas, nous n'observons pas la formation de liaisons Si-Si mais celles de liaisons Si-O et Si-F pendant l'implantation. La présence des contaminants O et F n'est pas prise en compte pour les simulations de dynamique moléculaire. Or, la formation de liaisons Si-O (452 kJ/mol) ou Si-F (565 kJ/mol) sont énergiquement plus favorables que la formation de liaison Si-Si (340 kJ/mol). Il semble donc logique que nous n'observons pas de liaisons Si-Si. Par ailleurs, on attribue l'appauvrissement des atomes d'azote sur le premier nanomètre à une pulvérisation plus importante du N par rapport au Si. On explique ce phénomène par une meilleure énergie de transfert de l'hélium et de l'hydrogène vers les atomes d'azote plutôt que ceux de silicium.

3.2.3.2 Par ToF-SIMS

L'utilisation d'un ToF-SIMS pour caractériser nos échantillons possède l'avantage de détecter, en théorie, tous les éléments présents dans le film de Si_3N_4 , y compris les éléments très légers tels que l'hydrogène ou l'hélium. De plus, les analyses AR-XPS *in situ* semblent nous indiquer qu'une couche surfacique de faible densité composée de O et de F provenant des parois du réacteur se forme lors des implantations de H_2 et de He. L'utilisation du ToF-SIMS nous permet, d'une part, d'identifier les éléments en présence et, d'autre part, d'estimer les profondeurs maximales atteintes par les ions

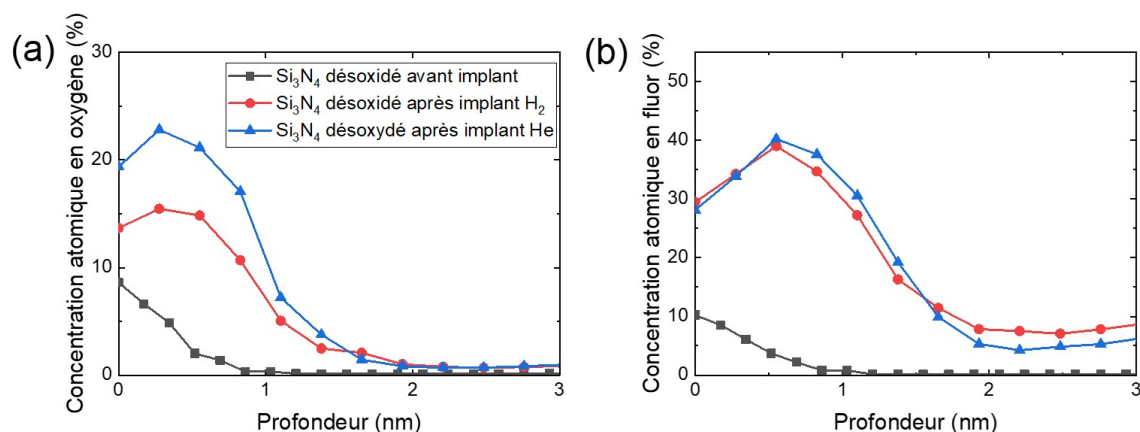


FIGURE 3.9 – Profils AR-XPS de la concentration atomique en profondeur (a) de l'oxygène et (b) du fluor des échantillons de Si_3N_4 désoxydés par chimie humide de HF (1 min ; 0.1 %) avant et après implantation de H_2 et de He .

incidents. Afin d'éviter au maximum toute contamination de nos échantillons après implantation, nous avons mis en place un protocole de transfert sous atmosphère contrôlée (cf. Fig.3.11). Les échantillons de Si_3N_4 , qui possèdent un oxyde natif, sont dans un premier temps préparés sous la forme de coupon de 1 cm^2 (pour les analyses ToF-SIMS) avant d'être collés sur une plaque de Si. Après l'implantation, la plaque et le coupon sont transférés du réacteur de gravure jusqu'à une boîte à gant de la plateforme IMPACT grâce à une valise et des interfaces ADIXEN. Le transfert dans la valise peut se faire sous vide (4.10^{-4} Torr) ou sous atmosphère contrôlée (N_2). Une fois dans la boîte à gant, le coupon est décollé de la plaque de Si (la boîte est remplie de N_2 à $1, 3.10^3$ Torr) et est transférée vers le ToF-SIMS dans une capsule hermétique.

Les analyses ToF-SIMS sont réalisées grâce à un faisceau d'abrasion de césium d'énergie 500 eV balayant une surface de $500 \mu\text{m}^2$. Le faisceau d'analyse (Bi_3^+ ; 50 keV ; 0, 5 nA) balaye une surface de $90 \mu\text{m}^2$. Les spectres ToF-SIMS nous donnent les intensités (en coups/s) en fonction du temps d'analyse. Afin d'obtenir l'intensité en fonction de la profondeur du film de nitrure, nous avons déterminé la vitesse d'abrasion du Si_3N_4 non implanté. On en déduit ensuite la vitesse d'abrasion du Si_3N_4 implanté pour en déterminer l'épaisseur de la modification.

La figure 3.12 présente les spectres de H^- , NH^- , SiH^- et $^{30}\text{SiN}^-$ obtenus en fonction de la profondeur pour l'échantillon de Si_3N_4 implanté par H_2 . Théoriquement, il est également possible de détecter l'hélium par ToF-SIMS. Cependant, l'hélium ayant une très haute énergie d'ionisation, la formation d'ions secondaires est malheureusement insuffisante pour que l'on puisse observer directement la modification du film de nitrure de silicium par plasma de He . Sur les profils de H^- , NH^- et SiH^- , on observe une augmentation de la quantité d'hydrogène dans le matériau sur environ 6 nm (la queue de distribution entre 6 et 10 nm est probablement dû à des molécules protonées et ionisées résidant dans l'enceinte du ToF-SIMS sous ultra-vide). Les trois profils sont coordonnés et cela présuppose que l'hydrogène se lie à la fois à l'azote et au silicium lors de son implantation dans le film. Au contraire, on constate que le spectre $^{30}\text{SiN}^-$ se stabilise autour de 5 - 6 nm de profondeur car la création de liaisons Si-H ou N-H se fait au dépend des liaisons Si-N. D'autres auteurs ont également observé la formation

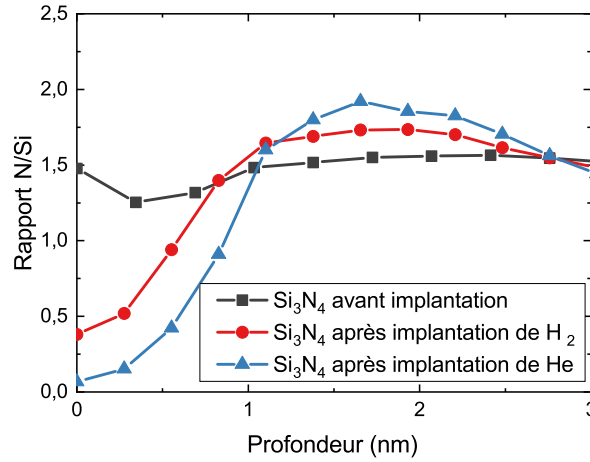


FIGURE 3.10 – Ratio N/Si en fonction de la profondeur mesurée par AR-XPS pour des échantillons de Si_3N_4 désoxydés avant et après implantation.

de liaisons N-H et Si-H par spectroscopie infrarouge (MIR, FTIR). On estime alors que le Si_3N_4 est modifié sur les 6 premiers nanomètres, en accord avec l'épaisseur modifiée totale estimée en XRR pour un Si_3N_4 avec son oxyde natif (5,8 nm) [Posseme 2016, Sherpa 2017b, Sherpa 2017a, Ah-Leung 2017].

L'hélium n'est pas directement observable par ToF-SIMS, mais on peut tout de même obtenir plusieurs informations en comparant les spectres obtenus après l'implantation de He en le comparant aux spectres obtenus sur un Si_3N_4 non implanté et le film implanté par H_2 (cf. Figs.3.13(a)-(c)). En comparant les profils de $^{30}\text{SiN}^-$, on constate que les spectres obtenus pour l'échantillon non implanté et l'échantillon implanté par He se superposent parfaitement (cf. Figs.3.13(a)). Cela signifie que, contrairement au Si_3N_4 implanté par H_2 , les liaisons Si-N sont majoritairement préservées après l'implantation par hélium. Il ne nous est donc pas possible de remonter à une épaisseur modifiée par ToF-SIMS pour les implants de He. Cependant, ces résultats sont cohérents avec les observations de J. Dubois [Dubois 2016] et les modélisations de dynamique moléculaire [Martirosyan 2017] qui prévoyaient qu'aucune réaction chimique ne devrait arriver lors d'une implantation de He. Cependant nous nous attendions tout de même à une diminution des liaisons Si-N sur les premiers nanomètres. Nous avons également comparé les profils obtenus pour l'oxygène (cf. Figs.3.13(b)) et le fluor (cf. Figs.3.13(c)) pour nos trois échantillons. On constate que l'intensité de l'oxygène obtenu pour les échantillons implantés est légèrement plus importante que pour l'échantillon non implanté (avec oxyde natif) et qu'il n'y a pas de fluor pour l'échantillon non implanté. De même, les profils de O et de F montrent que les implantations propagent ces deux éléments dans le matériau. On notera par ailleurs que le pic du fluor pour le Si_3N_4 implanté par H_2 est tronqué à une énergie maximale de 10^5 U.A. Cela est dû à un problème de saturation du détecteur lors de cette mesure. Quoiqu'il en soit, il reste difficile de déterminer qui de l'implantation de He ou de H_2 incorpore le plus de O ou de F.

Pour conclure l'interprétation de ces analyses ToF-SIMS, nous avons modélisé les profils des courbes H^- et O^- pour les implantations de H_2 . Les spectres ont été convertis en concentration atomique afin de remonter à la dose implantée. On peut remonter aux profils en concentration puisque

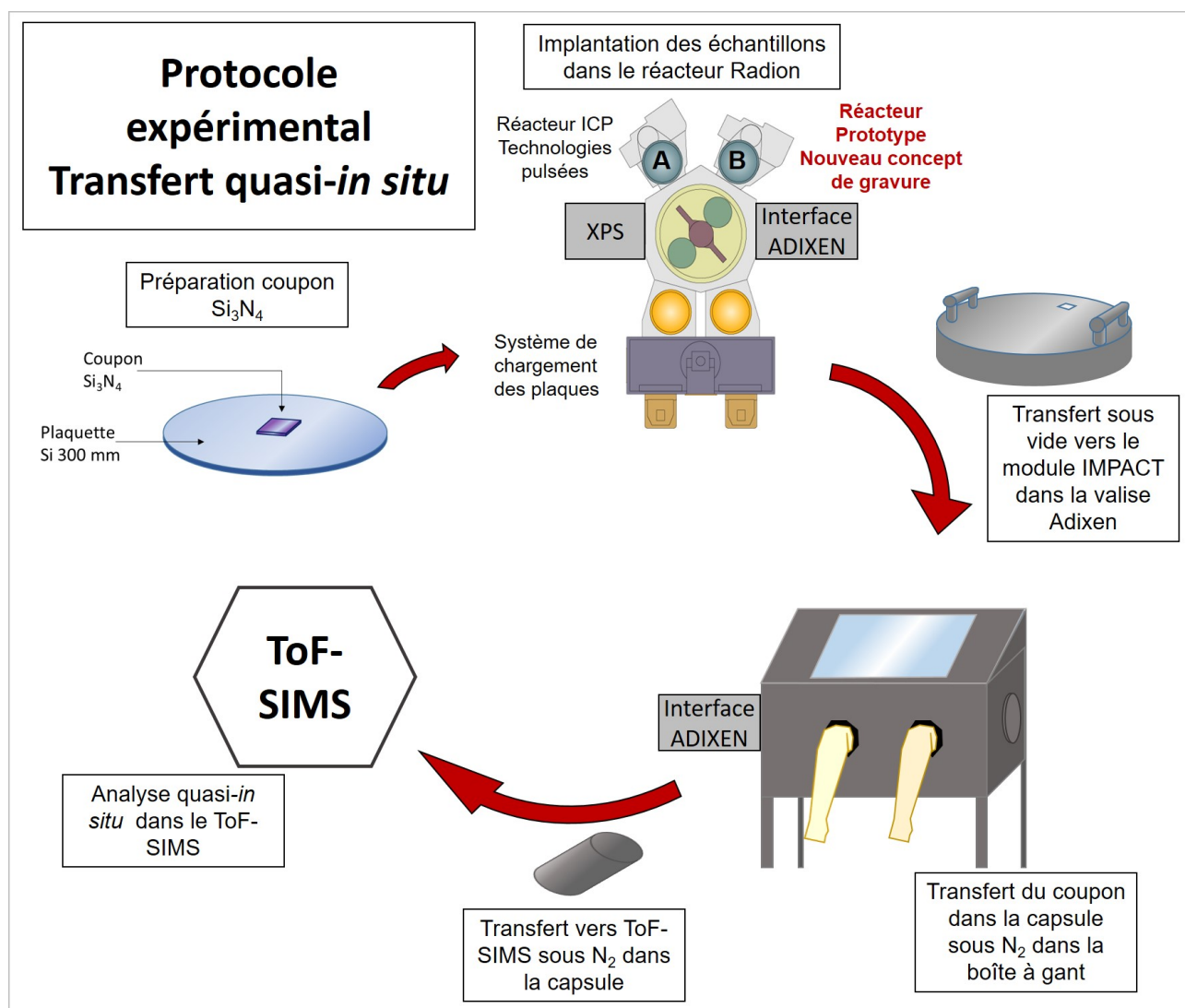


FIGURE 3.11 – *Protocole expérimental de transfert quasi-*in situ* du réacteur de gravure jusqu'au ToF-SIMS des échantillons de Si_3N_4 après implantation.*

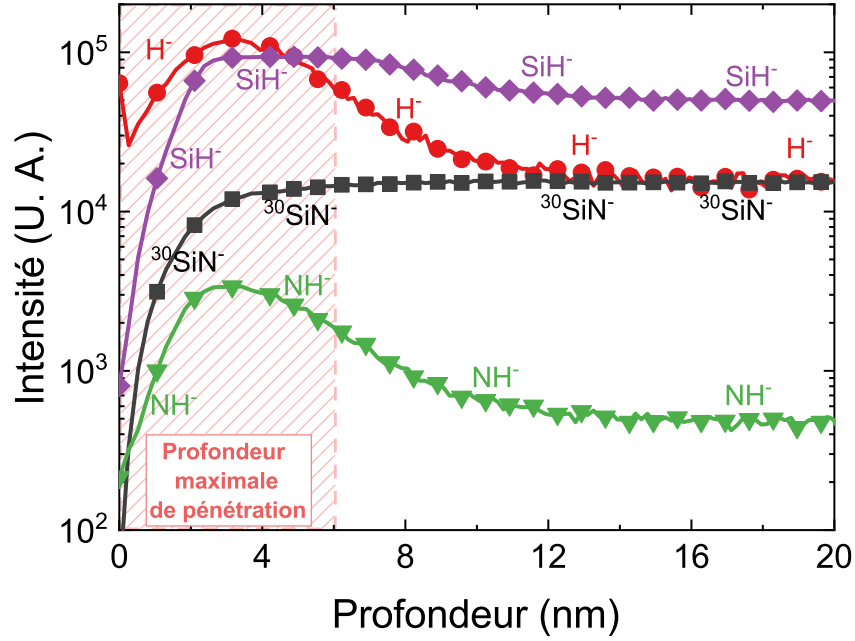


FIGURE 3.12 – Spectres ToF-SIMS en fonction de la profondeur obtenus pour l'échantillon de Si₃N₄ après une implantation de H₂.

l'on connaît la concentration atomique de l'oxygène et l'hydrogène dans des échantillons de référence implantés avec des quantités connues d'O et d'H dans du silicium cristallin.

La formule la plus simple utilisée pour exprimer une implantation dans un matériau est une distribution gaussienne [May 2004]. Cependant, les profils d'implantation sont en réalité souvent asymétriques et une modélisation de type gaussienne ne peut pas prendre en compte la queue de distribution présente sur les spectres. Plusieurs modèles ont donc été proposés pour obtenir un profil plus précis comme l'utilisation d'une queue de distribution de type exponentielle [Suzuki 1998] ou l'utilisation de deux demi-gaussiennes jointes [Gibbons 1973]. On explique l'asymétrie positive mesurée par le fait que la distribution en énergie dans un plasma CCP est souvent bimodale [Kushner 1985]. Pour modéliser les courbes obtenues par ToF-SIMS en figure 3.14, nous utiliserons le modèle joignant deux demi-gaussiennes (cf. Eq.3.1).

$$\begin{cases} n(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\Phi}{\sigma_{pb} + \sigma_{pm}} \exp\left[-\frac{(x-R_{pm})^2}{2\sigma_{pf}^2}\right] & \text{pour } x \leq R_{pm} \\ n(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\Phi}{\sigma_{pb} + \sigma_{pm}} \exp\left[-\frac{(x-R_{pm})^2}{2\sigma_{pb}^2}\right] & \text{pour } x > R_{pm} \end{cases} \quad (3.1)$$

Où $n(x)$ représente la concentration (en at.cm⁻³), Φ est la dose ionique, R_{pm} est le *projected range*, σ_{pf} est l'écart-type de la demi-gaussienne entre R_{pm} et la surface et σ_{pb} est l'écart-type de la demi-gaussienne en dessous de R_{pm} . Les valeurs obtenues pour les paramètres Φ , R_{pm} , σ_{pf} et σ_{pb} sont répertoriées dans le tableau 3.2.

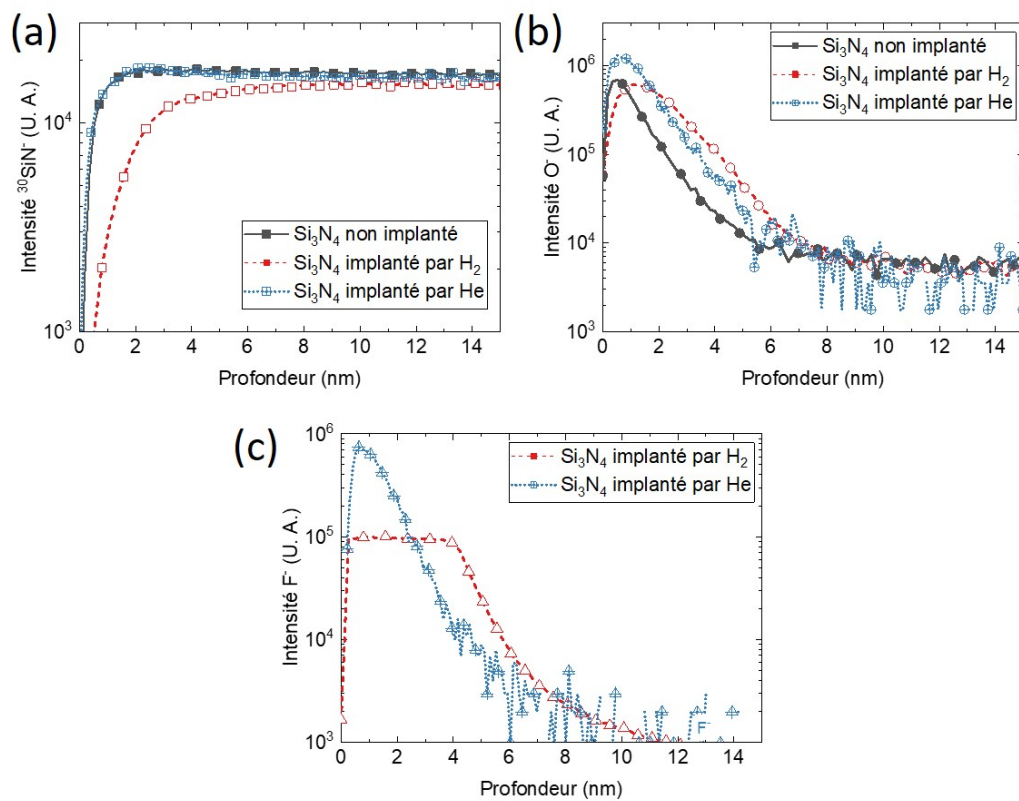


FIGURE 3.13 – Profils ToF-SIMS de la concentration atomique en profondeur des molécules (a) $^{30}\text{SiN}^-$, (b) O^- et (c) F^- pour des échantillons de Si_3N_4 non implanté et après implantation de H_2 et de He .

	R_{pm} (nm)	σ_{pf} (nm)	σ_{pb} (nm)	Φ (at.cm ⁻²)
O ⁻	0,9	0,4	1,6	$2,7 \cdot 10^{13}$
H ⁻	3	1,3	2,3	$8 \cdot 10^{13}$

TABLE 3.2 – Valeurs obtenues des paramètres Φ , R_{pm} , σ_{pf} et σ_{pb} grâce au modèle de demi-gaussienne utilisé pour modéliser les courbes des profils ToF-SIMS de O⁻ et de H⁻.

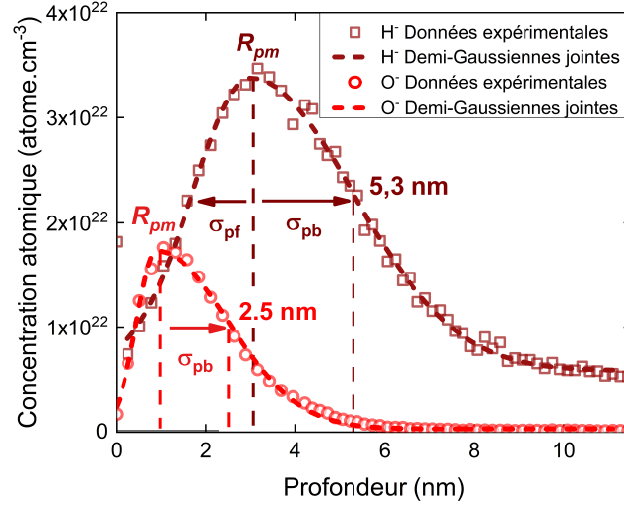


FIGURE 3.14 – Modélisation par deux demi-gaussiennes des profils ToF-SIMS de la concentration atomique en profondeur de l'oxygène et du fluor pour une implantation de H₂.

Comme cela est visible sur la figure 3.14, le modèle joignant deux demi-gaussienne marche très bien et confirme que les profils de O⁻ et H⁻ correspondent à des profils d'ions implantés. On peut alors estimer l'épaisseur de la modification en additionnant le *projected range* (R_{pm}) et l'écart-type de la demi-gaussienne en profondeur (σ_{pb}). On obtient ainsi une couche modifiée totale de 5,3 nm et une couche riche en oxygène de 2,5 nm. Il semblerait donc que l'épaisseur totale modifiée mesurée par XRR et STEM-EDX coïncide avec la profondeur de pénétration de l'hydrogène.

3.2.3.3 Par MIR-FTIR

Pour finir, les films de Si₃N₄ implantés par H₂ et He ont été mesurés par MIR-FTIR (cf. Fig.3.15). Les échantillons implantés possèdent un oxyde natif. Les spectres ont été soustraits à celui d'un film de Si₃N₄ non implanté afin de ne mettre en évidence que les liaisons générées par les plasmas CCP de H₂ et de He. Sur le graphique, on observe les pics d'élongation ν Si-H à 2230 cm⁻¹ et ν N-H à 3350 cm⁻¹ [Tolstoy 2003]. Des traces de contaminations liées au carbone (ν C-H₂ à 2853 et 2921 cm⁻¹ et ν C-H₃ à 2955 cm⁻¹) ainsi qu'à l'oxygène (large épaulement ν Si-O-H de 3400 à 3500 cm⁻¹ dû à l'adsorption de H₂O) sont également détectés [Tolstoy 2003, Pliskin 1977]. On notera également la présence d'un pic situé entre 3650 et 3670 cm⁻¹ associé à la présence de groupement silanols (Si-OH) isolés souvent observés pour des oxydes de silicium riches en hydrogène [Theil 1990, Haque 1997, Pliskin 1977].

Le pic de ν N-H est généralement fin et il est donc difficile d'estimer correctement la quantité de

liaisons N-H qui a été formée pendant l'implantation car ce pic se superpose à d'autres contributions telles que les liaisons O-H. Cependant, d'après la Figure 3.15, il apparaît clairement qu'après une implantation de H_2 , des liaisons N-H, Si-H et O-H sont formées, conformément à nos analyses ToF-SIMS (cf. Fig.3.12). Dans le cas de l'implantation d'hélium, on détecte également quelques liaisons Si-H, certainement dues à de la contamination hydrogène résiduelle pendant le plasma CCP de He. Il semble cependant difficile d'affirmer que des liaisons N-H sont formées puisque aucun pic n'apparaît clairement au milieu des autres contributions. En revanche, on observe clairement la formation de liaisons O-H dans le film après l'implantation de He.

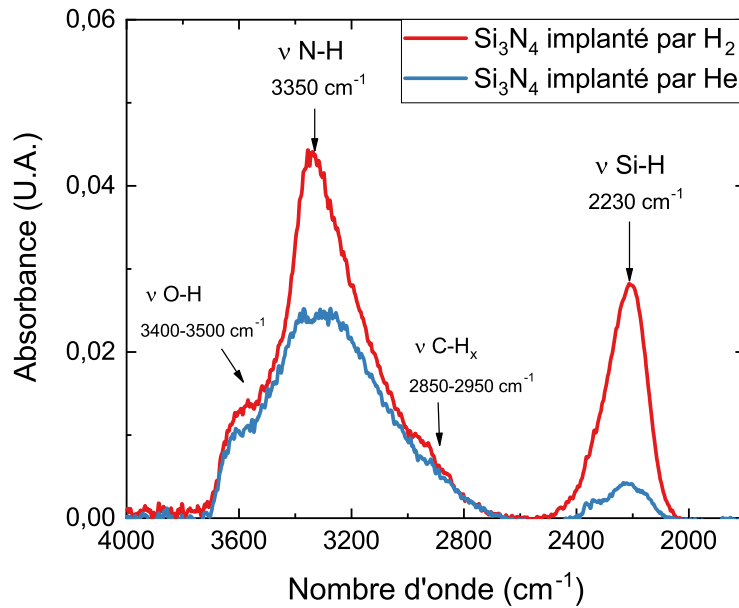


FIGURE 3.15 – Mesures MIR-FTIR des pics d'élongations N-H et Si-H après des implantations de He et de H_2 .

De plus, si le pic de ν N-H est généralement localisé à 3350 cm^{-1} , le pic ν Si-H (à 2230 cm^{-1} ici) est un peu décalé par rapport aux valeurs généralement répertoriées dans la littérature pour les films de Si_3N_4 LPCVD (de 2087 à 2140 cm^{-1}) [Tolstoy 2003]. Le film de Si_3N_4 implanté peut alors être comparé à un film de SiN_x PECVD riche en hydrogène qui est un matériau de faible densité et riche en oxygène. En effet, on retrouve pour le film implanté le pic ν Si-H d'un SiN_x PECVD qui possède trois composantes : ν Si-H à 2120 cm^{-1} , ν Si-H₂ à 2180 cm^{-1} et ν Si-H₃ à 2255 cm^{-1} [Bustarret 1988, Maeda 1985]. On notera également qu'il est possible que, comme cela a été proposé par F. Chambettaz, le décalage du pic Si-H du Si_3N_4 LPCVD vers des nombres d'onde plus élevés soit accentué par la présence d'éléments plus électronégatifs (du O et du F implantés par les plasmas CCP de H_2 et de He dans notre cas) dans le film de nitrure de silicium [Chambettaz 2017, Hasegawa 1987]. Quoiqu'il en soit, les mesures MIR-FTIR nous indiquent que le film de Si_3N_4 implanté par H_2 est majoritairement composé de liaisons Si-H₂, Si-H₃, N-H et également O-H. On observe dans une moindre mesure la présence de liaisons N-H et Si-H_x après une implantation de He mais de manière équivalente des liaisons O-H. Les liaisons O-H détectées confirment l'oxydation surfacique de notre film Si_3N_4 .

après les implantations.

3.2.4 Résumé sur l'impact d'une implantation He et H_2 sur un film de Si_3N_4

Pour résumer nos observations sur l'impact des implantations de H_2 et de He sur un film de Si_3N_4 , nous avons vu que l'exposition d'un substrat de Si_3N_4 à un plasma de H_2 ou de He y engendrait une modification surfacique. La mesure de l'épaisseur de la couche modifiée ainsi générée a pu être mesurée par EDX, XRR et ToF-SIMS. L'épaisseur de la couche modifiée est d'environ $5,8 \pm 0,5$ nm et de $4 \pm 0,5$ nm pour des implants de H_2 et de He sur un film de Si_3N_4 LPCVD avec un oxyde natif respectivement et dont les paramètres d'implantation sont décrits dans le tableau 3.1. On notera que pour un film de Si_3N_4 LPCVD préalablement désoxydé, la profondeur de modification est légèrement plus faible. Cette différence est attribuée à une légère pulvérisation du film pendant l'implantation lorsque le film ne possède pas d'oxyde natif. De plus, l'utilisation des techniques de caractérisation telles que l'XRR, l'AR-XPS le ToF-SIMS et le MIR-FTIR sur des films préalablement désoxydés ou non, nous ont permis de détecter la présence d'atomes d'oxygène et de fluor en extrême surface du film de Si_3N_4 et d'en quantifier la quantité apportée par les plasmas CCP de H_2 et de He. En corrélant toutes nos observations, on peut résumer notre matériau modifié tel qu'il suit :

- En extrême surface : les plasmas CCP de He et de H_2 génèrent une implantation de O et de F à l'extrême surface du film implanté (1 - 2 nm). De plus, les rapports N/Si obtenus grâce à la résolution angulaire de l'XPS montrent que cette région est appauvrie en azote. Selon les modélisations de dynamique moléculaire, ce phénomène est expliqué par la pulvérisation préférentielle des atomes d'azote (plus légers) plutôt que ceux de silicium [Martirosyan 2017]. On notera que, dans notre cas, on suppose que les liaisons pendantes du silicium se lient dans un second temps aux atomes d'oxygène ou de fluor présent en extrême surface. Ce phénomène n'a pu être prédit par dynamique moléculaire puisque la présence de O ou de F n'a pas été envisagée.
- Dans l'épaisseur modifiée : les modifications physico-chimiques du film de Si_3N_4 sont différentes pour les implantations de H_2 et de He. Dans le cas d'un plasma d'hydrogène, l'implantation va conduire à une rupture des liaisons Si-N et en parallèle à la formation de liaisons N-H, Si-H, Si-H-2 et Si-H₃ sur toute l'épaisseur modifiée. Les simulations de dynamique moléculaire réalisées par Martirosyan pour des implants de H_2 montrent que dans la couche modifiée, lorsque la concentration en H est à son maximum, les liaisons Si-H₃ sont dominantes tandis que les liaisons Si-H₂ sont les plus nombreuses sur l'ensemble de la couche [Martirosyan 2017]. Ils estiment également que le ratio H/ Si_3N_4 dans la couche modifiée est d'environ 0,4 et qu'il y a une baisse des liaisons Si-N de 7 %. Nos mesures XRR montrent que cette modification chimique du Si_3N_4 s'accompagne d'une diminution de la densité du matériau de 23 % environ. Pour l'implantation de He, nos caractérisations du film n'ont pas mis en évidence des modifications chimiques mise à part l'apparition de quelques liaisons Si-H et des liaisons O-H. Ces dernières sont certainement localisées en proche surface. Nous n'avons pas mis en évidence de rupture de liaisons Si-N. Nous avons seulement mis en évidence une diminution de la densité de 17 %. Les simulations de dynamique moléculaire de V. Martirosyan effectuée à 50 eV montrent de très faibles modifications de la couche de nitrure implantée : une baisse des liaisons Si-N de 7 % avec une incorporation assez faible de He (ratio He/ Si_3N_4 estimé à 0,12). V. Martirosyan voit des modifications essentiellement en extrême surface où l'azote a

été pulvérisé, et le nombre de liaison Si-N est diminué à la faveur de la formation de liaison Si-Si.

3.3 Impact des paramètres d'implantation

Il existe beaucoup de paramètres variables qui peuvent influencer la modification du film de Si_3N_4 durant l'étape d'implantation. Notre objectif est d'optimiser ces paramètres pour l'étape de retrait sélectif qui suivra l'étape d'implantation. Comme nous l'avons évoqué lors de l'état de l'art, les paramètres du plasma ayant le plus d'impact sont l'énergie cinétique des ions qui est contrôlée par la puissance RF et la dose implantée qui dépend du temps de plasma et de la puissance RF (cf. Chap.3.1) [Posseme 2016, Dubois 2016, Martirosyan 2017]. La pression dans le réacteur est fixée à 50 mTorr. Nous observerons également de quelle manière est modifié le film de nitrure de silicium lors d'un plasma CCP de O_2 . Dans cette section, toutes les gravures ont été effectuées sur des films de Si_3N_4 LPCVD avec un oxyde natif sauf si cela est mentionné dans le texte.

3.3.1 Influence de la dose implantée

Le premier paramètre que nous avons choisi de faire varier est la dose ionique implantée. Comme évoqué ci-dessus, la dose est directement dépendante de la puissance source et du temps d'exposition au plasma de H_2 ou de He. Les conditions d'implantation sont les mêmes que lors de la section précédente et nous faisons varier le temps de plasma de 10 à 120 s (cf. Tab.3.1). Lors de la suite de notre raisonnement, nous exprimerons nos données non pas en fonction du temps d'exposition au plasma de H_2 ou de He, mais en fonction de la dose ionique implantée. La conversion du temps de procédé en dose implantée se fait en suivant l'expression 3.2 suivante :

$$\Phi = \Gamma.t = \frac{P}{A.e.V_{dc}}.t \quad (3.2)$$

Où Γ correspond au flux ionique, t au temps de plasma, P à la puissance RF, A à la surface de la plaquette, e à la charge électronique et V_{dc} correspond à la tension de courant direct appliquée aux ions ($\propto$ l'énergie des ions). La dose ionique s'exprime en $[\text{ions.cm}^{-2}]$. A titre d'exemple, les implantations de 60 s à 50 W présentées dans la section précédente de ce chapitre correspondait à des doses de 20.10^{16} et 22.10^{16} pour les plasmas de H_2 ($V_{dc} = 130$ V) et de He ($V_{dc} = 120$ V) respectivement.

La figure 3.16 présente les épaisseurs totales de la couche modifiée mesurées par XRR en fonction de la dose implantée d'hydrogène ou d'hélium. Les résultats montrent que l'évolution de l'épaisseur de la couche générée par les plasmas de H_2 et de He peut être dissociée en deux régimes. Dans un premier temps, la profondeur d'implantation augmente rapidement avant de saturer. On estime que la dose ionique à partir de laquelle l'épaisseur de la couche modifiée sature est d'environ 20.10^{16} ions/ cm^2 pour les plasmas de H_2 et de He dans les conditions plasma choisies. L'épaisseur de la couche modifiée dans le régime saturé est d'environ 3,5 nm pour les plasmas de He et 5,5 nm pour les plasmas de H_2 à 50 W.

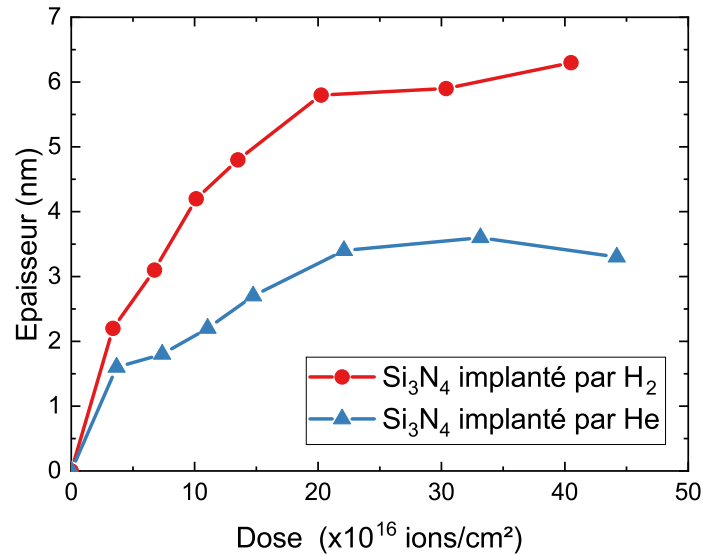


FIGURE 3.16 – Épaisseurs de la couche modifiée en fonction de la dose ionique après des implantations de H_2 et de He à 50 W.

Nous pouvons également noter que pour des doses ioniques inférieures à $10 \cdot 10^{16}$ ions/cm², il devient difficile de mesurer des épaisseurs par XRR, en particulier pour une implantation d'hélium. La modification du film semble en effet être trop faible pour être correctement détecté par XRR. Il convient donc de rester prudent quant à l'interprétation des résultats lorsque la dose implantée est faible.

Les mesures réalisées par XRR nous ont également permis de remonter à la densité de la couche générée par l'étape d'implantation (cf. Fig.3.17). La densité de 3 pour un temps nul de plasma correspond à la densité du film de Si_3N_4 LPCVD non implanté. Pour les plasmas d'hydrogène, la densité de la couche modifiée reste globalement constante autour de 2,3 même pour des temps de procédé très courts. Pour les plasmas d'hélium, la densité mesurée varie entre 2,3 et 2,6 et ne semble, à première vue, pas dépendre de la dose de He implantée. Cependant, lorsque l'on s'intéresse à la variation d'épaisseur du film de Si_3N_4 (cf. Fig.3.18), on s'aperçoit que cette diminution de la densité s'accompagne d'une pulvérisation du matériau. La variation d'épaisseur est calculée en faisant la différence entre les épaisseurs du film mesurées en un point par ellipsométrie spectroscopique avant et après les implantations. On constate que la couche de Si_3N_4 a tendance à gonfler pour des doses de H_2 importantes ($> 30 \cdot 10^{16}$ ions/cm²). Pour les implantations de He, le film de Si_3N_4 gonfle pour des doses faibles mais il est pulvérisé pour des doses supérieures à $30 \cdot 10^{16}$ ions/cm². L'apparition de cette pulvérisation pourrait expliquer la diminution de la densité mesurée puisque l'endommagement du film en extrême surface est plus important.

Pour finir, nous avons mesuré la rugosité de surface des films implantés par XRR et par AFM pour trois doses de He et de H_2 (cf. Fig.3.19). Les mesures de la rugosité de surface par AFM sont obtenues grâce à un balayage de $10 \mu m^2$. La rugosité de surface reste constante dans le cas d'une implantation

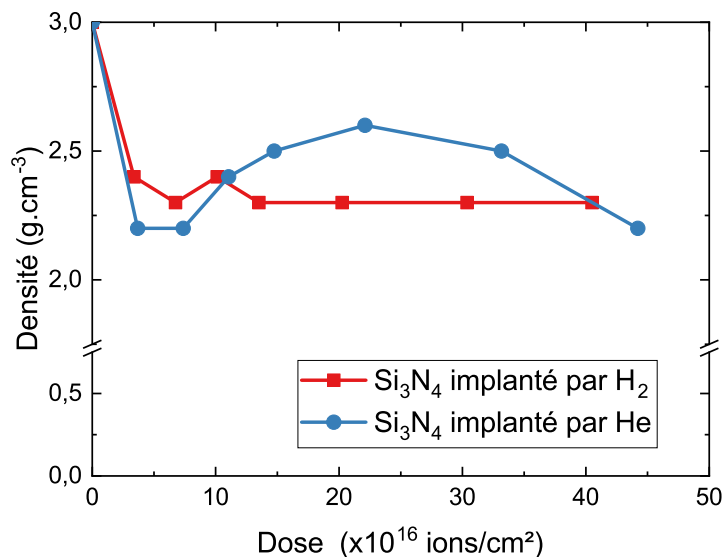


FIGURE 3.17 – Densité de la couche modifiée en fonction de la dose implantée de H_2 et de He à 50 W déterminée par XRR.

d'hydrogène et les deux méthodes de caractérisations corroborent une rugosité de surface d'environ 0,3 nm. A titre de comparaison, la rugosité de surface mesurée par AFM d'un nitrure de silicium non implanté est de 0,3 nm également. Pour les implantations de He, les mesures XRR et AFM montrent que la rugosité de surface augmente considérablement pour des doses supérieures à $30 \cdot 10^{16}$ ions/cm². Ces résultats sont cohérents avec une pulvérisation importante de la surface du nitrure de silicium pour des doses importantes de He.

Nous avons vu qu'il existait un régime stationnaire dépendant de la dose d'hydrogène ou d'hélium implantée. La dose critique pour les plasmas de H_2 et de He à 50 W est située dans notre étude aux alentours de $20 \cdot 10^{16}$ ions/cm². Pour des doses plus importantes l'épaisseur de la couche modifiée se stabilise. On notera que la présence d'un régime stationnaire a déjà été observée de manière expérimentale pour des implantations de H_2 dans la littérature [Posseme 2014, Sherpa 2017a] ainsi qu'au sein du laboratoire [Dubois 2016, Mourey 2017, Chambettaz 2017] et que ce régime stationnaire avait également été prédit par les simulations de dynamique moléculaire pour des plasmas de H_2 et de He par V. Martirosyan [Martirosyan 2017]. Il est à noter que dans les simulations, la dose pour laquelle l'épaisseur modifiée sature n'est pas considérée comme la dose de l'état stationnaire. En effet, comme montré dans le graphique de la figure 3.20 issu de la thèse de V. Martirosyan, l'hydrogène ou l'hélium continue d'être incorporé au film de nitrure de silicium bien que l'épaisseur du film n'évolue plus [Martirosyan 2017]. Dans leur étude, la dose correspondant à l'état stationnaire est celle pour laquelle la concentration de H ou de He dans le film n'évolue plus. Ainsi, les doses stationnaires données par Martirosyan sont supérieures à celle que nous observons expérimentalement ($45 \cdot 10^{16}$ ions/cm² pour des ions d'énergie environ 100 eV).

Nous avons également constaté que de fortes doses d'hélium implantées peuvent conduire à un

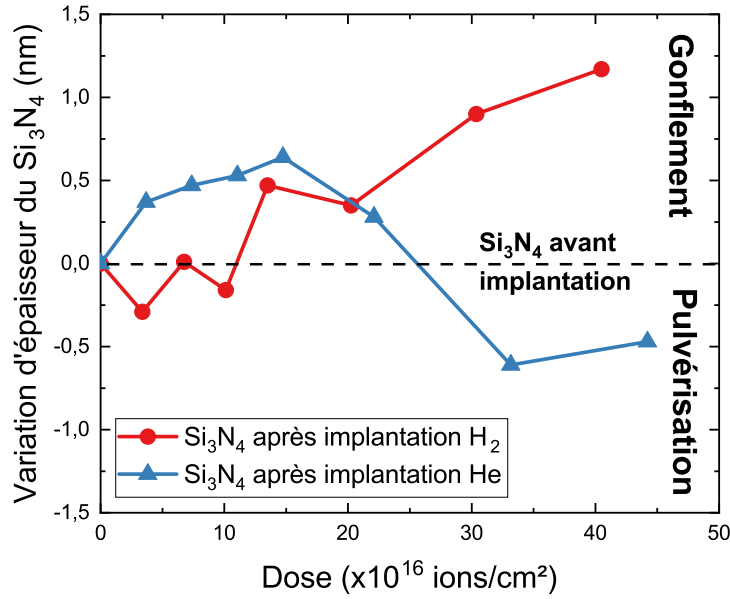


FIGURE 3.18 – Variation de l'épaisseur totale de la couche de Si_3N_4 mesurée par ellipsométrie en fonction de la dose ionique après des implantations de H_2 et de He à 50 W.

endommagement de la couche de Si_3N_4 qui se traduit par une pulvérisation de la surface du film. Ce phénomène n'est pas observé lors de l'implantation de doses importantes de H_2 . L'apparition d'une pulvérisation sur des substrats de Si_3N_4 désoxydés pour des temps de plasma ICP longs de He - mais pas pour les plasmas de H_2 - a notamment été observée par J. Dubois [Dubois 2016]. Son hypothèse pour expliquer ce phénomène est que les ions d'hélium sont plus massifs ($m_{\text{He}} = 4$ u) que ceux de H^+ ($m_{\text{H}^+} = 1$ u) ou même de H_3^+ ($m_{\text{H}_3^+} = 3$ u) qui sont majoritaires dans le plasma de H_2 [Sode 2013]. Les simulations de dynamique moléculaire montrent que la variation de l'épaisseur du film de Si_3N_4 repose sur une compétition entre les ions incidents adsorbés et les atomes expulsés à la surface du matériau [Martirosyan 2017]. Nous noterons toutefois que, dans les gammes d'énergie des ions étudiées, aucune pulvérisation du matériau causée par un bombardement strictement ionique n'est observée par dynamique moléculaire pour les plasma de H_2 et de He . En effet, les seuls cas de gravure du film de nitrure observés par simulation sont dus à la présence en très grande quantité de radicaux H qui favorisent la formation de molécules volatiles SiH_4 . Pour les procédés Smart Etch, nous privilégierons des conditions dans lesquelles la pulvérisation du film de nitrure de silicium est négligeable, soit pour des doses inférieures à $25 \cdot 10^{16}$ ions/cm² pour les plasmas de He .

3.3.2 Impact de l'énergie cinétique des ions

L'impact de l'énergie cinétique des ions d'hydrogène et d'hélium sur l'implantation a également été étudié. En addition de la puissance de 50 W étudiés précédemment, nous ajouterons deux puissances RF à notre étude : 10 et 100 W. Le temps de plasma varie de 10 à 120 s. Les tensions de polarisations V_{dc} (cf. Sect.3.2.1 : qui sont directement proportionnelles à l'énergie des ions) mesurées pour les plasmas d'hydrogène et d'hélium pour les puissances RF étudiées sont présentées dans le tableau 3.3.

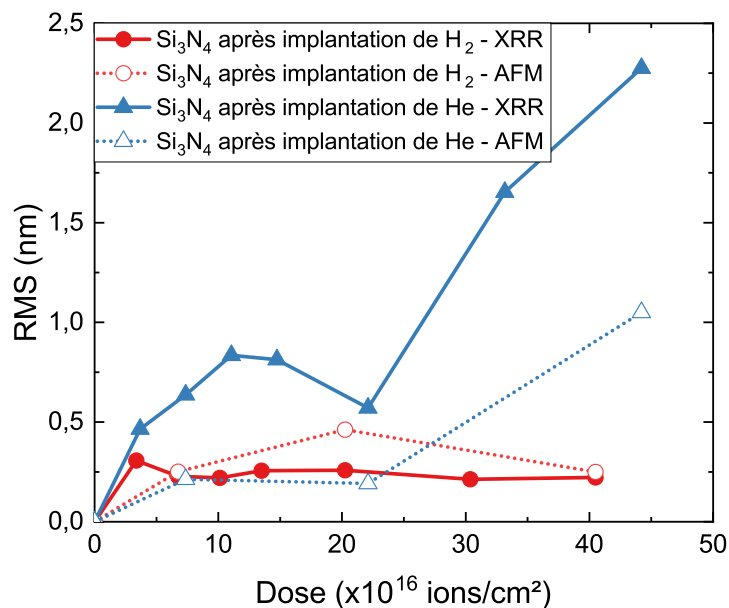


FIGURE 3.19 – Rugosité de surface de la couche de Si_3N_4 en fonction de la dose ionique après des implantations de H_2 et de He à 50 W.

	Puissance RF (W)	V_{dc} (V)
H_3^+	10	40
	50	130
	100	200
He	10	20
	50	120
	100	190

TABLE 3.3 – Puissance RF étudiées et les tensions de polarisations (proportionnelles à l'énergie des ions) mesurées pour les plasmas de H_2 et de He.

Les figures 3.21(a) et (b) représentent les épaisseurs des couches modifiées en fonction de la dose et de la puissance source du plasma. Une augmentation de la puissance source permettra d'augmenter l'énergie des ions (mais aussi le flux). On constate que l'épaisseur de la couche modifiée dépend à la fois de la dose et de l'énergie cinétique des ions. Pour les plasmas de H_2 comme pour ceux de He, l'épaisseur de la couche modifiée augmente rapidement jusqu'à saturer avec la dose et ce, quelle que soit l'énergie des ions. A l'état stationnaire, l'épaisseur de la couche modifiée est plus grande pour une puissance plasma plus importante. Elle évolue de 2 nm à 8 nm pour les implantations de H_2 , de 1,7 nm à 4 nm dans le cas de l'hélium pour une puissance source variant de 10 à 100 W. Il est à noter que nous avons des doutes sur la fiabilité du modèle XRR pour la puissance de plasma de 10 W et, donc, sur les épaisseurs déterminées à faible énergie des ions. L'épaisseur modifiée pour une puissance source donnée est plus grande avec le plasma de H_2 que de He. Les simulations de dynamique moléculaire prédisent par ailleurs que, à des énergies cinétiques des ions équivalentes, la profondeur de pénétration des ions hydrogène est toujours plus importante que celle des ions d'hélium.

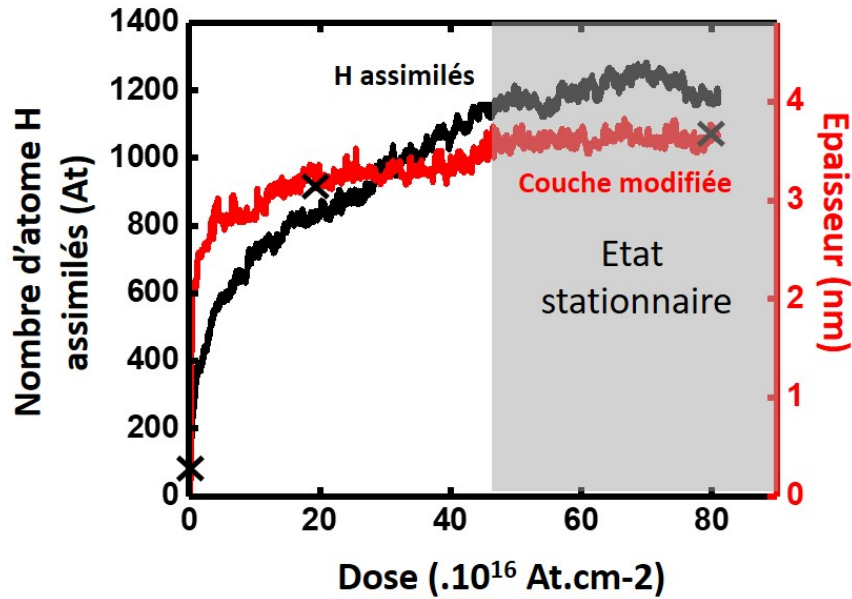


FIGURE 3.20 – Évolution du nombre d'atome d'hydrogène incorporé dans un film de Si_3N_4 LPCVD et épaisseur de la couche modifiée en fonction de la dose d'ion hydrogène à une énergie cinétique de 100 eV obtenues par des simulations de dynamique moléculaire. Les résultats proviennent de la thèse de V. Martirosyan [Martirosyan 2017].

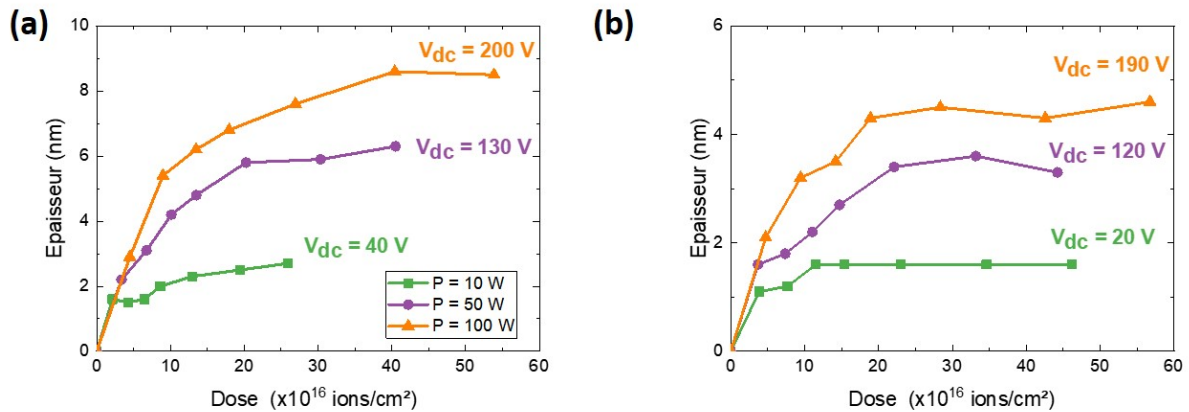


FIGURE 3.21 – Épaisseurs de la modification totale y compris de la couche surfacique riche en O et F en fonction de la dose ionique après des implantations de (a) H_2 et de (b) He à 10, 50 et 100 W.

Les figures 3.22 (a) et (b) représentent les variations d'épaisseur du film de Si_3N_4 en fonction de la puissance source et de la dose implantée. Pour les plasmas de H_2 , on observe un gonflement du film qui est d'autant plus important que l'énergie des ions est élevée (jusqu'à 1,5 nm pour une puissance de 100 W). Pour les plasmas de He, la pulvérisation importante du film de nitrure observée à 50 W est atteinte pour une dose encore plus faible ($25 \cdot 10^{16}$ ions/cm²) à une puissance de 100 W. On notera

que le gonflement du film précédant la pulvérisation du film est également observé à 100 W en He. On constate que, lorsque l'énergie des ions d'hélium est suffisamment faible (10 W) le nombre d'ions adsorbés est supérieur à celui des atomes expulsés et le film de Si_3N_4 gonfle. Ces résultats montrent qu'il est difficile de trouver des conditions permettant d'atteindre l'état stationnaire dans un plasma de He sans pulvériser la couche de Si_3N_4 .

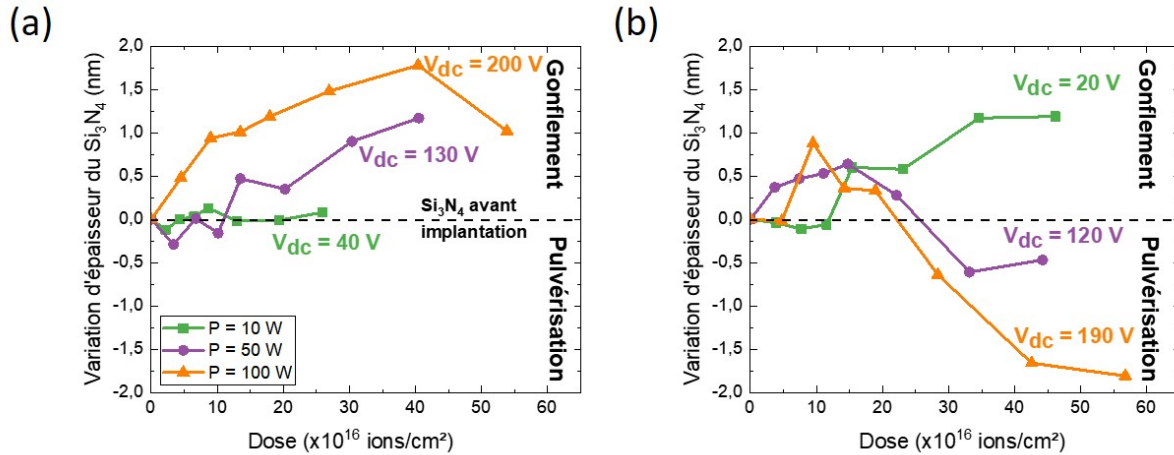


FIGURE 3.22 – Variation de l'épaisseur de la couche de Si_3N_4 en fonction de la dose ionique après des implantations de (a) H_2 et de (b) He à 10, 50 et 100 W.

Les densités mesurées par XRR pour les couches modifiées en fonction de l'énergie des ions ne varient pas en fonction de la dose implanté. La densité de la couche modifiée après un plasma de He est globalement de 2,5 tandis que celle obtenue après un plasma de H_2 est de 2,3. Ainsi, on n'observe pas de différence notable de densité entre les régimes transitoire et stationnaire.

3.3.3 Impact d'une implantation en plasma de O_2

Comme nous l'avons vu, tous nos procédés d'implantation He et H_2 génèrent une couche surfacique riche en oxygène. Il nous paraissait donc intéressant d'étudier des conditions d'implantations d' O_2 et de les comparer à nos implantations d'ion légers. Nous avons choisi dans un premier temps d'étudier la profondeur d'implantation pour deux puissances plasma différentes d' O_2 : 50 et 120 W. Puis, dans un second temps, de caractériser les modifications physico-chimiques par le plasma de O_2 à 120 W.

3.3.3.1 Épaisseur modifiée

Les conditions d'implantations sont les mêmes que celles utilisées pour les plasmas de H_2 et de He (60 s ; 50 mTorr). Les valeurs de la tension V_{dc} sont de 138 et 207 V pour les puissances de plasma de 50 et 120 W respectivement et nous donnent des informations quant aux énergie des ions d'oxygène dans le plasma. Le film de nitrure de silicium implanté par le plasma d' O_2 a été préalablement désoxydé. Les spectres obtenus par XRR ainsi que les résultats obtenus grâce au modèle bi-couche sont présentés

dans les figures 3.23 (a) et (b). Pour une puissance de 50 W, l'épaisseur modifiée mesurée par XRR est de 3,2 nm pour une densité de 2,2. Pour le plasma à 120 W, l'épaisseur de la couche augmente (4,5 nm) et la densité est également de 2,2. Pour ces deux conditions d'implantation, l'épaisseur de la couche totale ne varie que très peu (on observe un gonflement du film de $\approx 0,2$ nm). Le film de Si_3N_4 modifié par O_2 se modélise très bien avec le modèle bi-couche et la densité de la couche formée après implantation est proche de celle d'un SiO_2 (2,4). A l'instar des implantations de H_2 et de He , l'épaisseur de la couche modifiée augmente avec l'énergie des ions implantés. De plus, pour une énergie des ions donnée (supposée), l'épaisseur modifiée par le plasma d' O_2 est plus faible que celles mesurées pour les plasmas de H_2 et de He .

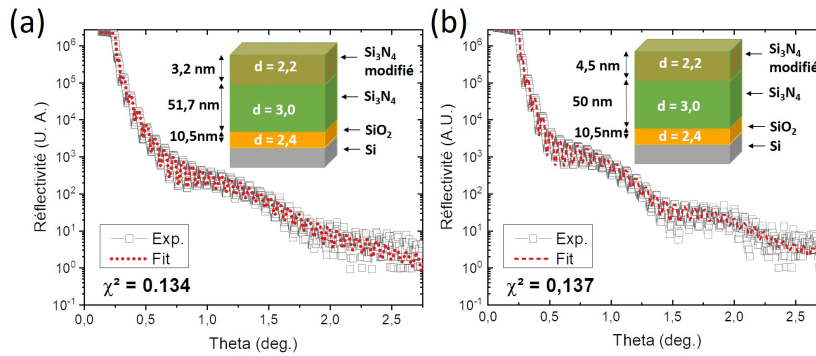


FIGURE 3.23 – Mesures expérimentales XRR et courbes modélisées en bi-couche pour un film de Si_3N_4 implantés par plasma de O_2 (a) à 50 W et (b) à 120 W (50 mTorr ; 60 s).

3.3.3.2 Caractérisation physico-chimique

Le film implanté par O_2 à une puissance de 120 W a été caractérisé par ARXPS (cf. Fig.3.24 (a)). L'épaisseur de la couche modifiée mesurée par AR-XPS est cohérente avec celle obtenue par XRR (4 nm). On observe quatre éléments : Si, N, O et F. Les mesures XPS nous indiquent que la couche modifiée est composée de dioxyde de silicium grâce aux contributions SiO_2 présentes sur les spectres $\text{O}1s$ (532,5 eV) et $\text{Si}2p$ (103,6 eV). La couche de SiO_2 est épaisse d'environ 4 nm et corrobore les mesures XRR. On notera que la contribution SiF_x n'est pas visible sur le spectre $\text{Si}2p$ puisque cette dernière est confondue avec le spectre de SiO_2 . On remarque que la quantité de F mesurée sur le spectre $\text{F}1s$ est beaucoup plus faible que celle mesurée pour les plasmas de H_2 et de He (5 % pour l'implantation de O_2 contre 13 et 21 % pour les plasmas de H_2 et de He respectivement). La couche de Si_3N_4 est ensuite retrouvée vers 4,5 nm et est visible grâce aux contributions $\text{N}1s$ (397,5 eV) et $\text{Si}2p$ (101,7 eV).

Pour finir, le film de Si_3N_4 implanté par O_2 à 120 W a également été caractérisé par MIR-FTIR (cf. Fig.3.24 (b)). Le spectre du film implanté par O_2 est globalement similaire à celui implanté par He . On observe quelques liaisons ν Si-H (2230 cm^{-1}) et ν N-H (3350 cm^{-1}) qui sont probablement dues à une contamination pendant le plasma CCP. On remarque également une forte contribution des liaisons ν O-H situées entre 3400 à 3500 cm^{-1} .

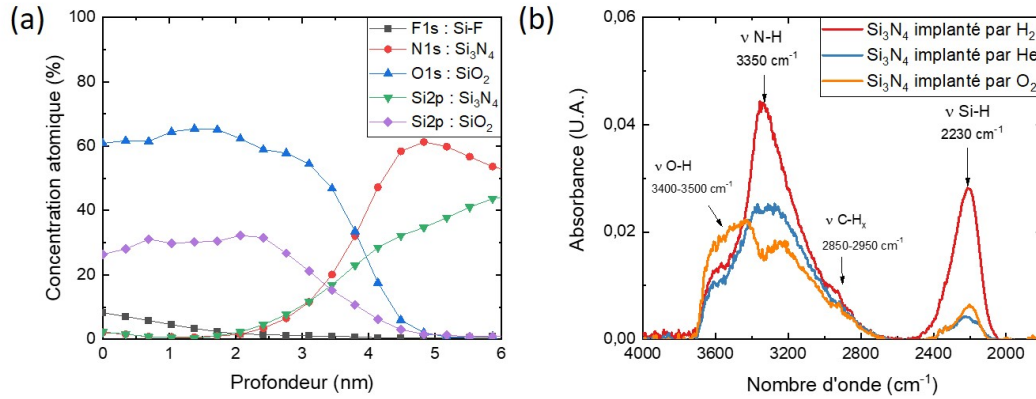


FIGURE 3.24 – (a) Concentration atomique en profondeur obtenu par XPS d'un film de Si_3N_4 désoxydé implanté par O_2 (120 W) et (b) spectres MIR-FTIR des films de Si_3N_4 implantés par O_2 (120 W ; 60 s ; 50 mTorr), H_2 (50 W ; 60 s ; 50 mTorr) et He (50 W ; 60 s ; 50 mTorr).

3.4 Conclusions

Comme déjà observé au laboratoire, nos résultats montrent que l'épaisseur modifiée par implantation est pilotée par l'énergie et la dose des ions. L'épaisseur modifiée augmente avec la dose jusqu'à atteindre une valeur stationnaire et ce, quelle que soit l'énergie des ions. Plus l'énergie des ions est grande, plus la valeur de l'épaisseur stationnaire l'est aussi. La présence de ce régime stationnaire avait déjà été observée aussi bien expérimentalement [Dubois 2016, Mourey 2017, Posseme 2014] que grâce à la dynamique moléculaire [Martirosyan 2017]. Pour une énergie d'ion donnée, l'épaisseur modifiée est plus grande après implantation de H_2 que de He. Nous avons constaté que l'implantation de H_2 conduisait dans la majorité des cas à un gonflement du film de Si_3N_4 alors que l'implantation de He génère facilement une gravure par pulvérisation du film dès que la dose ou l'énergie des ions deviennent importantes. Ainsi, en plasma de He, il est difficile de trouver une fenêtre de procédé qui nous permet d'atteindre la dose d'ions nécessaire pour être dans le régime stationnaire sans pulvériser le Si_3N_4 . Il est à noter que ces observations sont vraies dans le cas d'un Si_3N_4 ayant un oxyde natif. Dans le cas d'un Si_3N_4 désoxydé, il semblerait que les deux types d'implantation (H_2 et surtout He) conduisent à une pulvérisation du Si_3N_4 même dans des conditions peu agressives. Quoiqu'il en soit, les épaisseurs des couches modifiées ont pu être mesurées par XRR grâce à l'utilisation d'un modèle bicouche (pour le nitrure de silicium modifié et non modifié).

Nous nous sommes également intéressés à la composition chimique de la couche implantée par AR-XPS, ToF-SIMS et MIR-FTIR. Nous avons mis en évidence qu'après implantation de H_2 ou de He, des contaminants O et F provenant des parois du réacteur étaient implantés sur les 1 - 2 premiers nanomètres. De plus les plasmas de He génèrent une contamination de F et de O plus importante que les plasmas de H_2 . L'analyse du rapport N/Si par XPS a montré qu'une pulvérisation préférentielle de l'azote lors des plasmas était responsable d'une déplétion en N qui favorise la formation de liaisons Si-O et Si-F en extrême surface. Cette pulvérisation des atomes de N avait été prédite par les simulations de dynamique moléculaire mais, la contamination de O et de F n'ayant pas été envisagée, la simulation prévoyait plutôt la formation de liaisons Si-Si [Martirosyan 2017].

Sous cette couche surfacique, l'implantation génère une modification plus profonde. Les analyses

XRR indiquent une baisse de la densité de la couche de Si_3N_4 de 17 % et 23 % pour les implantations He et H_2 respectivement, et qui est légèrement plus importante pour les implantations H_2 . Dans le cas de l'hélium, nos caractérisations du film n'ont pas mis en évidence des modifications chimiques mise à part l'apparition de quelques liaisons Si-H et des liaisons O-H qui sont certainement localisées en proche surface. Nous n'avons pas mis en évidence de rupture de liaisons Si-N ou d'incorporation de He, qui sont pourtant prédits par les simulations de dynamique moléculaire. Dans le cas de l'implantation H_2 , nous avons mis en évidence la formation de liaisons Si-H, Si-H₂, Si-H₃, N-H et également O-H, qui explique probablement la chute de densité de la couche implantée.

Des caractérisations du film de Si_3N_4 après des implantations par plasma de O_2 ont montré que, pour des énergies des ions comparables, la couche modifiée générée est plus fine (4, 5 nm) que pour les implants de He ou de H_2 . Cette couche est principalement composée de SiO_2 et les mesures MIR-FTIR suggèrent que des liaisons Si-O-H sont également présentes dans la couche modifiée. Au contraire, la contamination en fluor semble réduite lorsque l'on fait une implantation de O_2 en comparaison aux implantations de H_2 et de He.

Maintenant que nous avons déterminé les profondeurs d'implantation et la nature des modifications chimiques apportées par l'étape d'implantation d'un film de Si_3N_4 LPCVD par plasma de H_2 et de He, il s'agit de déterminer comment la nature de ces modifications impacte la gravure du film en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (cf. Chap.5). Avant cela, il nous faudra dans un premier temps étudier les mécanismes de gravure d'un Si_3N_4 LPCVD non implanté en post-décharge du plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (cf. Chap.4).

Bibliographie

- [Ah-Leung 2017] Vincent Ah-Leung, Olivier Pollet, Nicolas Possémé, Maxime Garcia Barros, Névine Rochat, Cyril Guedj, Guillaume Audoit et Sébastien Barnola. *Understanding of a New Approach for Silicon Nitride Spacer Etching Using Gaseous Hydrofluoric Acid after Hydrogen Ion Implantation*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 35, no. 2, page 021408, Mars 2017.
- [Bizouerne 2018] Maxime Bizouerne, Erwine Pargon, Camille Petit-Etienne, Sébastien Labau, Sylvain David, Mickael Martin et Pauline Burtin. *Low Damage Patterning of In_{0.53}Ga_{0.47}As Film for Its Integration as n-Channel in a Fin Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor Architecture*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 36, no. 6, page 061305, Novembre 2018.
- [Bustarret 1988] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère, S. Poulin et S. C. Gujrahi. *Configurational Statistics in a - Si_xN_yH_z Alloys : A Quantitative Bonding Analysis*. Physical Review B, vol. 38, no. 12, pages 8171–8184, Octobre 1988.
- [Chambettaz 2017] Florentin Chambettaz. *Caractérisation et développement d'un procédé de gravure séquentiel contrôlé à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2017.
- [Dubois 2016] Jérôme Dubois. *Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2016.
- [Gibbons 1973] J.F. Gibbons et S. Mylroie. *Estimation of Impurity Profiles in Ion-implanted Amorphous Targets Using Joined Half-Gaussian Distributions*. Applied Physics Letters, vol. 22, no. 11, pages 568–569, Juin 1973.
- [Haque 1997] M. S. Haque, H. A. Naseem et W. D. Brown. *Correlation of Stress Behavior with Hydrogen-Related Impurities in Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Dioxide Films*. Journal of Applied Physics, vol. 82, no. 6, pages 2922–2932, Septembre 1997.
- [Hasegawa 1987] S. Hasegawa, M. Matuura, H. Anbutu et Y. Kurata. *Amorphous SiN_x : H Films with a Low Density of Si-H Bonds*. Philosophical Magazine B, vol. 56, no. 5, pages 633–640, Novembre 1987.
- [Helm 1988] Hanspeter Helm. *Measurement of the Ionization Potential of Triatomic Hydrogen*. Physical Review A, vol. 38, no. 7, pages 3425–3429, Octobre 1988.
- [Jeziorski 1969] B. Jeziorski et W. Kolos. *On the Ionization Potential of H₂*. Chemical Physics Letters, vol. 3, no. 9, pages 677–678, Septembre 1969.
- [Kushner 1985] M. J. Kushner. *Distribution of Ion Energies Incident on Electrodes in Capacitively Coupled Rf Discharges*. Journal of Applied Physics, vol. 58, no. 11, pages 4024–4031, Décembre 1985.
- [Maeda 1985] Masahiko Maeda et Hiroaki Nakamura. *Hydrogen Bonding Configurations in Silicon Nitride Films Prepared by Plasma-enhanced Deposition*. Journal of Applied Physics, vol. 58, no. 1, pages 484–489, Juillet 1985.
- [Martirosyan 2017] Vahagn Martirosyan. *PhD Dissertation : Atomistic Simulations of H₂ and He Plasmas Modification of Thin-Films Materials for Advanced Etch Processes (<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01803013>)*. PhD thesis, UGA, 2017.
- [Martirosyan 2018] Vahagn Martirosyan, Emilie Despiau-Pujo, Jerome Dubois, Gilles Cunge et Olivier Joubert. *Helium Plasma Modification of Si and Si₃N₄ Thin Films for Advanced Etch Processes*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 36, no. 4, page 041301, Juillet 2018.

- [May 2004] Gary S. May et S. M. Sze. Fundamentals of semiconductor fabrication. Wiley, New York, wiley international ed édition, 2004.
- [Mourey 2017] Odile Mourey. *Développement de nouvelles technologies de gravure : mise en évidence de la stochasticité du bombardement ionique lors de procédés plasma industriels*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2017.
- [NIST 2017] NIST. NIST. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>, 2017.
- [Petrov 2016] Yu. V. Petrov, T. V. Sharov et A. P. Baraban. *Helium Ion Beam Enhanced Local Etching of Silicon Nitride*. In MEDICAL PHYSICS : Fourteenth Mexican Symposium on Medical Physics, page 030004, México City, México, 2016.
- [Pliskin 1977] W. A. Pliskin. *Comparison of Properties of Dielectric Films Deposited by Various Methods*. Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 14, no. 5, pages 1064–1081, Septembre 1977.
- [Pollet 2016] Olivier Pollet, Nicolas Possémé, Vincent Ah-Leung et Maxime Garcia Barros. *Thin Layer Etching of Silicon Nitride : Comparison of Downstream Plasma, Liquid HF and Gaseous HF Processes for Selective Removal after Light Ion Implantation*. Solid State Phenomena, vol. 255, pages 69–74, Septembre 2016.
- [Posseme 2013] Nicolas Posseme, Olivier Joubert et Laurent Vallier. *Microelectronic Method for Etching a Layer*, D cembre 2013.
- [Posseme 2014] N. Posseme, O. Pollet et S. Barnola. *Alternative Process for Thin Layer Etching : Application to Nitride Spacer Etching Stopping on Silicon Germanium*. Applied Physics Letters, vol. 105, no. 5, page 051605, Ao t 2014.
- [Posseme 2016] N. Posseme, V. Ah-Leung, O. Pollet, C. Arvet et M. Garcia-Barros. *Thin Layer Etching of Silicon Nitride : A Comprehensive Study of Selective Removal Using NH_3/NF_3 Remote Plasma*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 34, no. 6, page 061301, Novembre 2016.
- [Sherpa 2017a] Sonam D. Sherpa et Alok Ranjan. *Quasi-Atomic Layer Etching of Silicon Nitride*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 35, no. 1, page 01A102, Janvier 2017.
- [Sherpa 2017b] Sonam D. Sherpa, Peter L. G. Ventzek et Alok Ranjan. *Quasiatomic Layer Etching of Silicon Nitride with Independent Control of Directionality and Selectivity*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 35, no. 5, page 05C310, Septembre 2017.
- [Sode 2013] M. Sode, T. Schwarz-Selinger et W. Jacob. *Quantitative Determination of Mass-Resolved Ion Densities in H_2 -Ar Inductively Coupled Radio Frequency Plasmas*. Journal of Applied Physics, vol. 113, no. 9, page 093304, Mars 2013.
- [Suzuki 1998] K. Suzuki, R Sudo et T Feudel. *Discussion*. Solid-State Electronics, vol. 42, no. 3, pages 463–465, Mars 1998.
- [Theil 1990] J. A. Theil, D. V. Tsu, M. W. Watkins, S. S. Kim et G. Lucovsky. *Local Bonding Environments of Si-OH Groups in SiO_2 Deposited by Remote Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition and Incorporated by Postdeposition Exposure to Water Vapor*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 8, no. 3, pages 1374–1381, Mai 1990.
- [Tolstoy 2003] Valeri P. Tolstoy, Irina Chernyshova et Valeri A. Skryshevsky. Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films. Wiley-VCH, 1st edition édition, 2003.

Mécanismes de gravure de matériaux à base de Si en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

Le chapitre précédent portait sur l'impact d'une étape d'implantation en plasmas de H_2 et de He, première étape d'un procédé *Smart Etch*, sur un film de Si_3N_4 . Ce chapitre est dédié à la seconde étape du procédé : la gravure des matériaux à base de Si (Si_3N_4 , SiO_2 , Si) en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. Dans ce chapitre, les matériaux étudiés n'ont pas été modifiés au préalable par une implantation. Cela fera l'objet du chapitre suivant.

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons dans un premier temps sur l'état de l'art de la gravure de film de SiO_2 par plasma délocalisé de NH_3/NF_3 (cf. Sect.4.1). Nous présenterons ensuite nos mesures de caractérisation de la couche de sel fluoré formée lors de la gravure des films de SiO_2 et de Si_3N_4 (cf. Sect.4.2). Nous verrons ensuite quelles sont les cinétiques et les mécanismes de gravure d'un film de Si_3N_4 LPCVD en post-décharge de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ comparé à un oxyde thermique (cf. Sect.4.3) puis nous verrons si des oxydes et des nitrures de silicium ayant une forte concentration en hydrogène sont gravés de la même manière que les films non riches en H (cf. Sect.4.4). Finalement, nous établirons une synthèse sur les résultats obtenus (cf. Sect.4.5).

4.1 État de l'art sur la gravure de SiO_2 en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

On peut recenser quelques études seulement portant sur la gravure de films de SiO_2 en plasma délocalisé de NH_3/NF_3 . Nishino *et al.* ont montré l'efficacité de ces plasmas pour désoxyder des surfaces de silicium tout en préservant celui-ci [Nishino 1993]. Plus tard, d'autres auteurs ont étudiés ces plasmas pour graver des films d'oxyde de silicium [Kim 2015, Ogawa 2002, Tavernier 2012, Oh 2014]. Plus récemment, la gravure par plasma délocalisé de NH_3/NF_3 s'est trouvée une nouvelle application via le développement du procédé *Smart Etch* [Posseme 2013] et les plasmas délocalisés de NH_3/NF_3 ont été utilisés pour graver des films de Si_3N_4 [Posseme 2016, Pollet 2016, Mourey 2017, Chambettaz 2017]. Cependant, dans ces études, les mécanismes de gravure impliqués, que ce soit pour le SiO_2 ou le Si_3N_4 , restent flous.

Dans la littérature, il a été montré que, dans certaines conditions de plasma délocalisé de NH_3/NF_3 (généralement riche en NH_3), la gravure d'un film de SiO_2 se fait via la formation d'une couche d'hexafluorosilicate d'ammonium de formule : $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Comme pour toute réaction purement chimique, la gravure du film de SiO_2 en post-décharge de plasma délocalisé de NH_3/NF_3 peut être schématisée en trois phases : la formation et l'adsorption des

espèces réactives, la réaction des espèces avec la surface et la désorption des produits de gravure qui sont représentées dans les figures 4.1 (a)-(c).

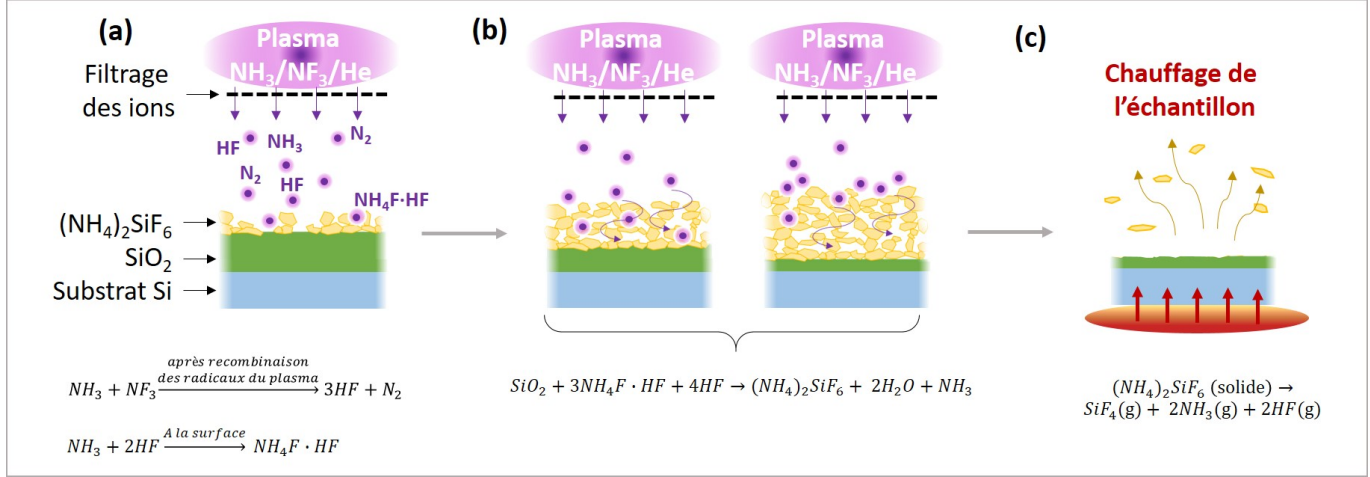
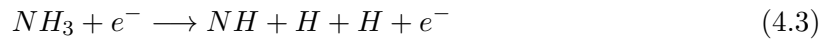


FIGURE 4.1 – Schéma du principe de gravure du SiO_2 en post-décharge d'un plasma délocalisé de NH_3/NF_3 comprenant (a) l'adsorption des agents de gravure, (b) la croissance de la couche de sels fluorés par consommation du SiO_2 et (c) la désorption de la couche réactive (ici thermiquement).

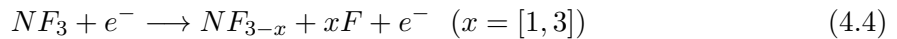
(a) Formation des espèces réactives

Selon Nishino *et al.*, les espèces réagissant avec le substrat de SiO_2 sont du HF , du NH_4F et du $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ (cf. Fig.4.1(a)) [Nishino 1993]. Ces espèces réactives sont formées à la suite de dissociations du tri-fluorure d'azote (NF_3) et de l'ammonium (NH_3) puis de recombinaisons des espèces libérées. Les dissociations moléculaires du NH_3 (cf. Eqs.4.1-4.3 [Rejoub 2001, Fridman 2008]) et du NF_3 (cf. Eq.4.4 et Eq.4.5 [Greenberg 1985, Konuma 1992, Ji 2004]) par impact électronique de premier ordre dans le plasma sont citées ci-dessous :

- Dissociation du NH_3 :



- Dissociation du NF_3 :

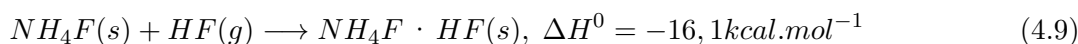
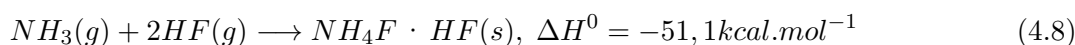
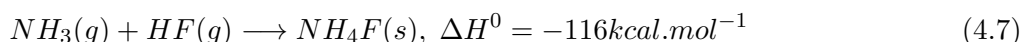


Ces dissociations moléculaires permettent dans un second temps de former les espèces réactives qui vont graver le SiO_2 . Les plasmas délocalisés opèrent dans des gammes de pression élevée (>1 Torr) qui favorisent les recombinaisons moléculaires [Bialecke 1958, Lieberman 2005]. On observe ainsi la formation de HF à l'état gazeux (cf. Eq.4.6) [Nishino 1993, Ogawa 2002, Oh 2014, Posseme 2014, Tavernier 2012, Soriano 2020] :

- Formation des espèces réactives de gravure :



Dans un plasma délocalisé, Nishino *et al.* ont émis l'hypothèse que les espèces réactives de NH₃ et de HF gazeux qui arrivent sur la surface du matériaux à graver se condensent pour former des sels de type NH₄F et, de manière plus favorable le NH₄F · HF ([NH₄][FHF]) - qui est plus stable - via les équations 4.8 - 4.9 [Nikolaev 1974, Ogawa 2002, Kim 2015, Nishino 1993, Weston 2003]. D'après Nikolaev *et al.*, ces sels peuvent se former selon les réactions suivantes avec les enthalpies de réaction associées [Nikolaev 1974] :



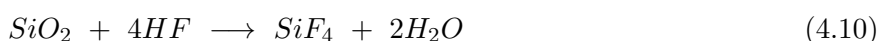
Ces sels sont des cristaux ioniques impliquant de très fortes liaisons hydrogènes, H₃N⁺H ··· F⁻ et H₃N⁺H ··· F⁻HF, dont la température de fusion est donnée à 100 °C et 125 °C respectivement. Quand ces cristaux sont chauffés, le NH₄F se décompose de ces gaz dont il est constitué NH₃ et HF alors que le NH₄F · HF peut se sublimer avant de se décomposer.

(b) Réactions des espèces réactives

Les espèces réactives ainsi formées possèdent la capacité de graver le SiO₂, notamment le NH₄F · HF (cf. Eq.4.11). En effet, il est communément admis dans la littérature que dans le cas d'une gravure par HF liquide, les espèces réactives qui réagissent avec le SiO₂ sont les ions HF₂⁻ (ou les dimères HF-HF), les ions F⁻ (ou le HF) étant moins favorables [Knotter 2000]. La gravure humide du SiO₂ en HF nécessite plusieurs réactions chimiques successives pour casser les quatre liaisons Si-O et les transformer en liaisons Si-F. Il a été montré que l'étape limitante est alors le clivage de la première liaison Si-O et qu'il est nécessaire pour que la réaction se fasse que l'oxygène soit protoné (terminaison SiOH ou SiOH₂⁺).

Les bi-fluorures sont plus efficaces que les fluorures pour casser cette liaison SiOH en interagissant avec la paire libre d'électrons de l'oxygène [Knotter 2000]. En effet, cette interaction polarise la liaison Si-O et, de manière plus importante, rapproche un des fluors de la molécule HF₂⁻ du Si (cf. Fig.4.2 (a)). Ainsi, en une seule étape, la liaison SiOH est brisée et est remplacée par la formation d'une liaison Si-F, ce qui n'est pas possible avec les mono-fluorures. Dans le cas d'une gravure par mono-fluorure, il faudrait effectivement passer par un état intermédiaire peu favorable de Si⁺ pour qu'il soit ensuite attaqué par le F⁻.

Une fois cette première substitution réalisée, les réactions peuvent se poursuivre rapidement selon le schéma présenté dans la figure 4.2 (b) [Knotter 2000]. Selon l'équation bilan 4.10, la gravure du SiO₂ par le HF produit du SiF₄ et de l'eau :



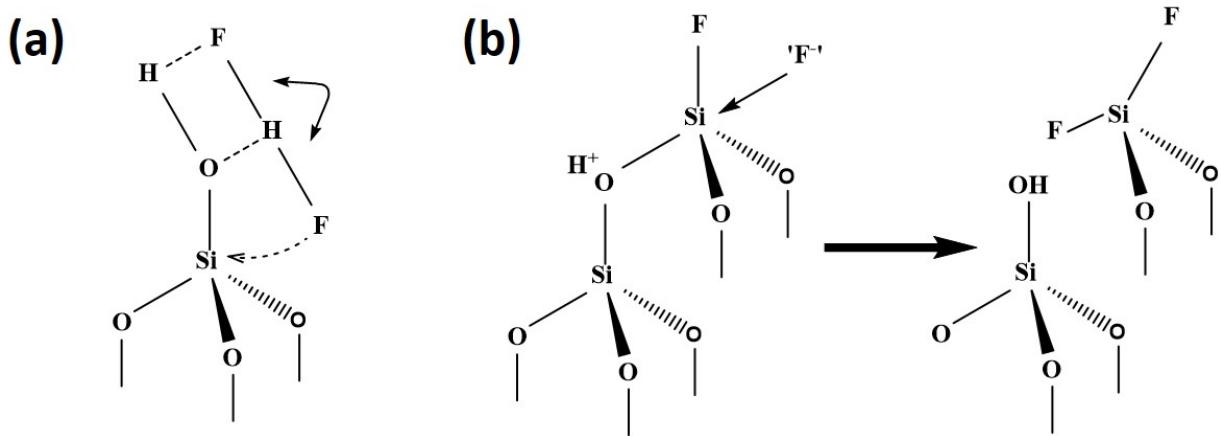
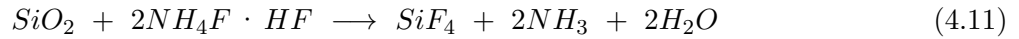
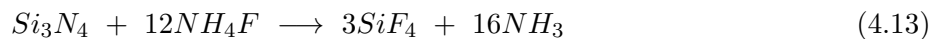


FIGURE 4.2 – (a) Schéma de principe de la gravure du SiO_2 assistée par HF_2^- : rupture de la première liaison. (b) Représentation schématisée de la substitution d'une liaison Si-O par une liaison Si-F une fois la première liaison Si-F formée. Les deux schémas sont inspirés des travaux de Knotter et al. [Knotter 2000].

Ainsi, si on se réfère à la littérature des mécanismes par voie liquide, on peut supposer que le $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ sera l'espèce gravante du SiO_2 plutôt que le NH_4F via l'équation 4.11 :



Si on continue ce parallèle avec la gravure en voie liquide, il a été montré que le F^- (ou le HF) est l'espèce qui grave principalement le Si_3N_4 [Knotter 2001]. Selon les recherches de Knotter *et al.*, dans la réaction entre le nitrure et le HF , les terminaisons (Si-NH_2) de la surface de nitrure doivent être remplacées par un groupe fluorure. L'étape clé de la gravure est alors de former un état Si^+ , qui est l'étape limitante, pour que ce dernier réagisse avec le fluor. Ce mécanisme nécessite plusieurs étapes : la protonation du Si-NH_2 en Si-NH_3^+ , la rupture de la liaison Si-N et l'élimination du NH_3 , suivi d'une addition de F^- ou HF au site de surface vacant pour former une liaison Si-F (cf. Fig.4.3). Toujours selon Knotter *et al.*, il est possible de graver directement le Si-NH_2 avec du bifluorure F-H-F . Le Si-NH_3^+ , lui, se grave facilement avec du fluor atomique (ou même avec du fluor). Enfin, les autres liaisons Si-N dans le réseau de nitrure de silicium sont brisées et les liaisons Si-F se forment via une substitution nucléophile dont l'énergie d'activation est plus faible. On peut alors penser que la gravure du Si_3N_4 se fera majoritairement par l'intermédiaire du HF ou du NH_4F pour produire du SiF_4 et NH_3 selon les équations 4.12 et 4.13.



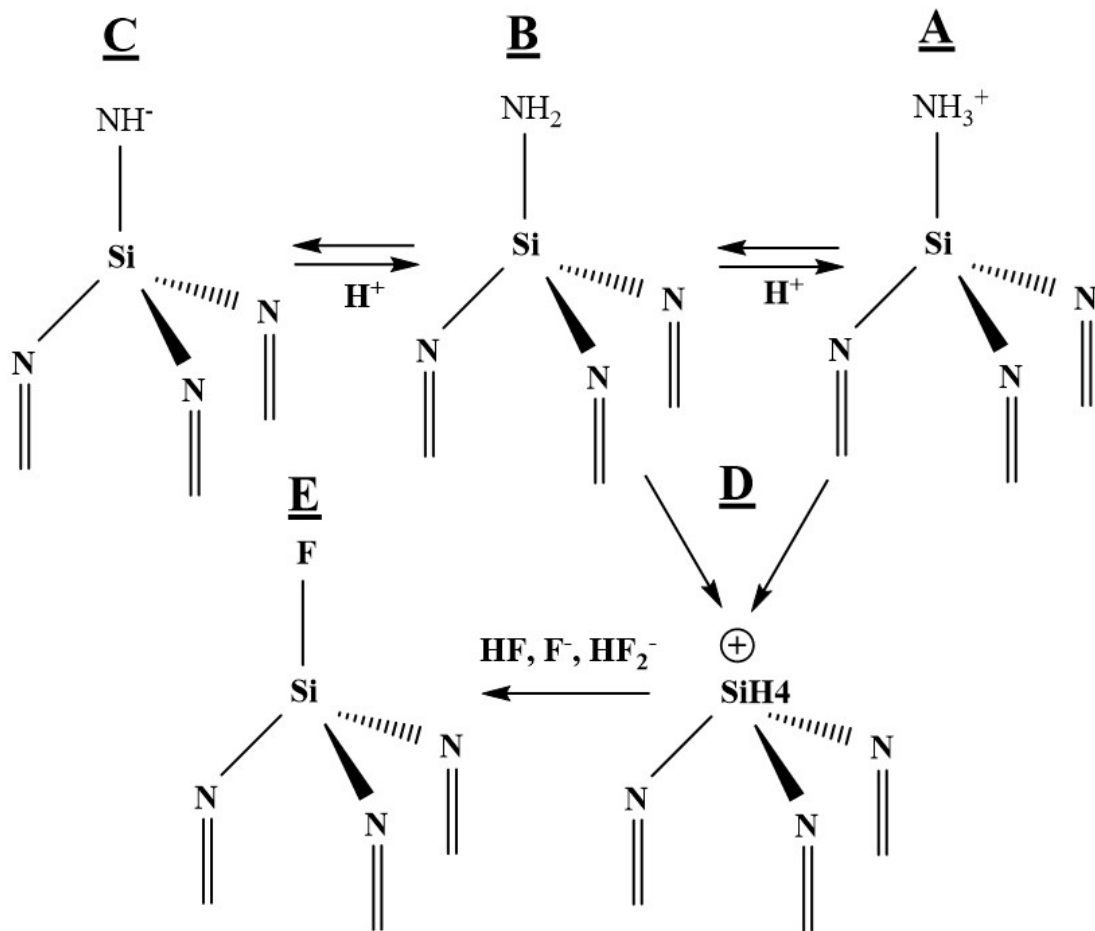
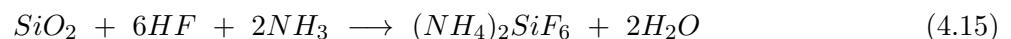
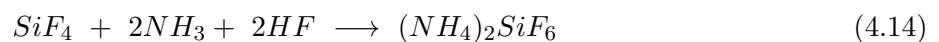
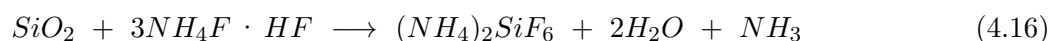


FIGURE 4.3 – Représentation schématique du processus réactionnel pour briser la première liaison Si-N et la remplacer par une liaison Si-F [Knotter 2001].

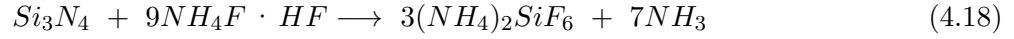
Le SiF₄, formé soit à partir des sels d'ammonium (cf. Eq.4.11) et éventuellement par l'exposition au HF formé dans la phase gazeuse (Eq.4.10), peut lui-même réagir avec le NH₃ et HF provenant de la phase gazeuse pour former les sels fluorés de (NH₄)₂SiF₆ tel que cela est décrit dans l'équation 4.14 [Kikyuama 1991, Nishino 1993, Oh 2014, Posseme 2014, Tavernier 2012]. L'équation globale étant donnée par l'équation 4.15.



Il est à noter que le SiO₂ peut également réagir directement avec le NH₄F · HF pour former les sels fluorés de (NH₄)₂SiF₆ [Burtsev 2019] :



Dans le cas du Si_3N_4 on peut imaginer que les transformations en sels se font selon les équations 4.17 et 4.18 :



Ces sels fluorés de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ sont solubles dans l'eau, mais peu d'informations thermodynamiques peuvent être trouvées sur ces sels. Leur température de fusion est donnée à 100 °C, et les auteurs disent que le sel se décompose à cette température. En contradiction, on peut trouver des publications qui traitent de la sublimation de ces sels pour des températures supérieures à 300 °C suggérant l'existence d'une phase gazeuse de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [Mel'nichenko 2006, Burtsev 2019].

Hayashi *et al.* suggèrent que les espèces réactives sont adsorbées à la surface du substrat - sur laquelle une phase condensée est formée - permettant ainsi la gravure du film par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ dans une phase liquide [Hayashi 2012]. C'est pourquoi la gravure par formation de sels fluorés est observée principalement à haute pression.

La couche de sels fluorés va ensuite grossir en consommant la couche sous-jacente de SiO_2 via un front de gravure (Cf. Fig.4.1(b)). Les espèces réactives doivent alors diffuser au travers de la couche réactive pour atteindre l'interface de la couche de SiO_2 (Cf. Fig.4.4) [Tavernier 2012, Nishino 1993].

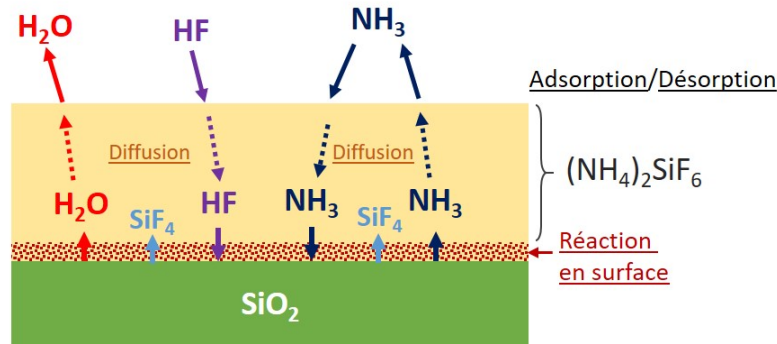


FIGURE 4.4 – Représentation schématique de la diffusion des espèces réactives de NH_3 et de HF et des produits de gravure de H_2O et NH_3 au travers de la couche de sels fluorés de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ pour pouvoir réagir à la surface du SiO_2 . Il existe un équilibre entre les pressions partielles de NH_3 et de HF qui arrivent et les concentrations de ces espèces dans la phase condensée.

Un des exemples parmi les plus connus pour illustrer ce phénomène est l'oxydation thermique d'un film de silicium. L'oxydation d'un cristal de Si se fait en trois étapes : le transport des agents oxydants jusqu'à la surface du SiO_2 , la diffusion des agents oxydants à travers l'oxyde et la réaction avec le silicium [Ligenza 1960, Jorgensen 1962]. Deal et Grove ont proposé un modèle pour décrire ces trois étapes dans lequel la vitesse globale de réaction dépend de plusieurs paramètres (type d'oxydation) et, en particulier de la température [Deal 1965]. Pour des temps courts, l'épaisseur d'oxydation varie linéairement avec le temps de procédé tandis que pour des temps importants, elle varie selon la racine

carrée du temps [Deal 1965, Joyce 1971]. De plus, il existe une relaxation de contrainte causée par les aspects volumétriques du Si cristallin et de la silice. On a donc une relation de proportionnalité donnée par le rapport volumétriques α . Pour l'oxydation du silicium, le rapport volumétrique est donné par l'équation 4.19 :

$$\alpha = \frac{x_{ox}}{x_{Si}} \quad (4.19)$$

Où x_{Si} correspond à l'épaisseur de Si consommé et x_{ox} à l'épaisseur d'oxyde formé (cf. Fig.4.5). La valeur de ce rapport volumétrique peut être déterminée théoriquement grâce aux densités atomiques du silicium (N_{Si}) et de l'oxyde de silicium formé lors de l'oxydation (N_{ox}) grâce à la relation 4.20 :

$$x_{Si} \cdot N_{Si} = x_{ox} \cdot N_{ox} \quad (4.20)$$

Or, la densité atomique d'un matériau i est définie par $N_i = N_A \cdot \frac{\rho_i}{m_i}$ où N_A est le nombre d'Avogadro, ρ_i est la densité du matériau i et m_i sa masse atomique.

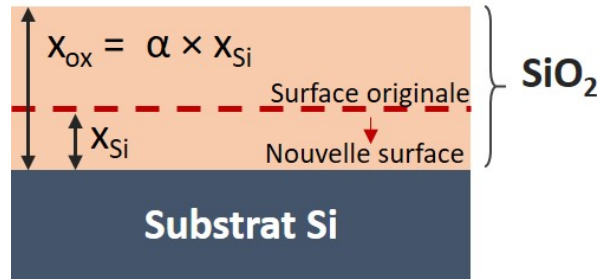


FIGURE 4.5 – Représentation schématique de la consommation du silicium lors de son oxydation.

(c) Désorption :

Une fois que le procédé est stoppé, la couche de sel fluoré peut être retirée en chauffant le substrat (Cf. Fig.4.1(c)). Pour des gammes de pressions dans la chambre du réacteur allant de 1 à 3 Torr, divers auteurs ont observés la décomposition des sels fluorés pour des températures comprises entre 70 et 100 °C [Ogawa 2002, Nishino 1993, Tavernier 2014]. Une méthode alternative pour retirer la couche de sel fluoré est de la diluer dans un liquide grâce à la très grande solubilité des sels fluorés [Frayret 2006]. Dans notre étude, il est possible de gérer directement la désorption des sels fluorés pendant la gravure grâce à la cathode chauffante sur laquelle le substrat repose (cf. Chap.2.1).

Dans le cadre de ce chapitre, l'objectif est d'étudier les mécanismes de gravure de films de Si₃N₄ exposés à la post-décharge d'un plasma délocalisé de NH₃/NF₃ généré dans notre réacteur prototype et de déterminer s'ils sont similaires à ceux rapportés dans la littérature pour le SiO₂. La principale différence de mise en œuvre de ce procédé de gravure par plasma délocalisé entre les études antérieures et cette étude est que le substrat peut être chauffé en même temps qu'il est exposé au plasma délocalisé,

ce qui permettrait potentiellement d'éliminer les sels formés au fur et à mesure qu'ils se forment afin d'éviter une étape supplémentaire de retrait des sels par chauffage (cf. Chap.1 : procédé Ziconi), ou rinçage. Pour étudier les mécanismes de gravure du Si_3N_4 dans notre réacteur, la méthode qui nous semble la plus adaptée est d'utiliser l'ellipsomètre greffé sur notre réacteur en mode cinétique afin de suivre en temps réel les cinétiques de gravure et de formation de la couche de sels fluorés. Cela a donc tout d'abord nécessité de caractériser chimiquement la couche de sels formées sur nos matériaux de Si_3N_4 et SiO_2 , et d'établir une loi de dispersion pour les sels formés, comme cela est décrit dans la section suivante.

4.2 Caractérisation de la couche de sels fluorés formée sur les surfaces de SiO_2 et Si_3N_4 exposées à un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

Notre premier objectif dans le cadre de cette thèse a été de trouver une méthode pertinente pour caractériser au mieux le dépôt formé sur le substrat de Si_3N_4 lors de son exposition à la post-décharge d'un plasma $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ délocalisé et de déterminer s'il s'agit d'un dépôt d'hexafluorosilicate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), identique à celui qui se forme sur des surfaces de SiO_2 thermique. Malheureusement, nous nous sommes heurtés à quelques difficultés pour caractériser le dépôt effectivement formé "*in situ*" lors de la gravure, comme expliqué ci-après.

4.2.1 Difficultés rencontrées lors des caractérisations

4.2.1.1 Problèmes de caractérisation liés à l'équipement de gravure

La première source de problème pour la caractérisation du film d'ammonium hexafluorosilicate est intrinsèque à la machine de gravure. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2, suite au procédé de plasma délocalisé opérant à 2, 5 Torr, il y a une étape d'évacuation des gaz pendant laquelle la pression de la chambre diminue en dessous du mTorr, puis une étape de *dechuck* pour déclamer la plaque. Nous avons constaté un dégazage du dépôt lors de la diminution de la pression, d'autant plus importante que la température du porte-substrat était élevée. De plus, nous avons également remarqué que l'étape de *dechuck* consistant en un plasma d'He pouvait contribuer à une certaine pulvérisation du dépôt. Ainsi, quelles que soit les conditions plasma et la température de porte-substrat utilisées, le dépôt formé *in situ* est dégradé en sortie de chambre du réacteur de manière plus ou moins importante selon la température du substrat utilisée pendant le procédé. Pour des températures de procédé supérieures à 60 °C, le substrat ressort de la machine sans la présence de dépôt. C'est pourquoi nous n'avons pu caractériser le dépôt formé que pour des températures inférieures ou égales à 60 °C.

4.2.1.2 Problèmes intrinsèques à certains équipements de caractérisation

Le dépôt formé est également très fragile et peut être endommagé par certaines techniques de caractérisation. Ainsi, les techniques de caractérisations qui utilisent des flux de particules - tel que le MEB et l'XPS - provoquent un échauffement local de la couche et, de ce fait, la sublimation de la couche de sels fluorés. L'effet du faisceau d'électrons d'un MEB a notamment été démontré dans les travaux de thèse de A. Tavernier lors des acquisitions d'image à fort grossissement [Tavernier 2014]. Les mesures XPS, quant à elles, montrent une évolution de la surface de la couche de sel fluoré au cours des analyses XPS. On observe en effet une variation de l'intensité des pics qui rendent

les analyses pas complètement exploitables. Ainsi pour déterminer la composition chimique de notre dépôt, nous nous sommes orientés vers des techniques de caractérisation infrarouge comme le FTIR et des caractérisations ToF-SIMS. Malheureusement ces deux techniques sont des caractérisations *ex situ* du dépôt, qui peuvent ne pas être représentatives du dépôt réellement formé *in situ* lors de la gravure.

4.2.1.3 Problème de caractérisation liés à la remise à l'air

La remise à l'air des dépôts de sels peut être problématique. Plusieurs auteurs ont montré que la couche de sels fluorés de (NH₄)₂SiF₆ formée après la gravure du SiO₂ est constituée de polycristaux et a un aspect poreux [Song 2018, Kim 2015]. Cette porosité laisse supposer une oxydation ou une contamination de la couche très importante lors de sa remise à l'air. Jusqu'alors, aucune étude ne s'est réellement consacrée à la caractérisation de la couche de (NH₄)₂SiF₆ en condition *in situ* et la modification des propriétés de la couche de sel fluoré lors d'une remise à l'air n'a pas été mise en évidence. Nous avons donc décidé d'alterner (lorsque nous le pouvions) des caractérisations en condition *ex situ* et quasi-*in situ* qui, comme nous le verrons, montrent effectivement un impact de la remise à l'air sur les propriétés du film d'ammonium hexafluorosilicate.

4.2.1.4 Protocole expérimental

Pour les raisons évoquées ci-dessus, nous avons donc réalisé la caractérisation du dépôt formé sur des surfaces de Si₃N₄ LPCVD et SiO₂ Thermique exposées à la post-décharge d'un plasma délocalisé de NH₃/NF₃/He pour une température de porte-substrat de 60 °C, afin de garantir la présence d'un dépôt en sortie de chambre. Les conditions plasma étudiées sont données dans le tableau 4.1. Dans ces conditions, aucune sublimation des sels fluorés n'est observée lors de l'étape d'évacuation des gaz et l'impact du *dechuck* a été évalué de 25 nm pour les deux matériaux et indépendamment de l'épaisseur du dépôt formé. Nous avons pu simuler l'impact du plasma de *dechuck* sur la pulvérisation des sels fluorés en exposant ceux-ci à un plasma utilisant les conditions de *dechuck*, soit un plasma capacitif de He à 60 °C et à une pression de 50 mTorr. Ainsi, la vitesse de pulvérisation des sels fluorés pendant le *dechuck* à 60 °C est estimée à 3 nm.s⁻¹.

Température (°C)	Puissance (W)	Pression (T)	Débit de NH ₃ /NF ₃ /He (sccm)
60	250	2,5	400/40/1400

TABLE 4.1 – Conditions du plasma délocalisé de NH₃/NF₃/He utilisées pour la caractérisation de la couche de sels fluorés par AFM.

Dans les paragraphes suivants, seul le temps d'exposition au plasma a été modifié. Partant de ces conditions, nous avons déterminé une loi de dispersion pour les dépôts formés respectivement sur Si₃N₄ et SiO₂, puis caractérisé chimiquement ce dépôt par des analyses FTIR et ToF-SIMS.

4.2.2 Élaboration d'un modèle ellipsométrique pour les sels fluorés

Lors de l'analyse d'un nouveau matériau par ellipsométrie, le nombre total d'inconnues est de 3 : l'épaisseur et les indices optiques réels et imaginaires du matériau. Ainsi pour limiter le nombre de

paramètres variables et remonter à une valeur plus robuste des indices optiques, il convient de déterminer au préalable l'épaisseur du matériau. Nous avons utilisé l'AFM pour déterminer une épaisseur de sels formés après gravure.

4.2.2.1 Mesure d'épaisseur de la couche de sel fluoré par AFM

L'AFM Fastscan dont nous disposons permet de faire des mesures sous atmosphère contrôlée de N_2 (qui est un gaz très peu réactif). Nous avons donc caractérisé deux échantillons : un échantillon de Si_3N_4 transféré en condition quasi-*in situ* sous atmosphère contrôlée de N_2 (cf. Chap.3.2.3.2) et un transféré avec une remise à l'air (condition *ex situ*). Le temps d'exposition à la post-décharge du plasma des deux échantillons est identique et est de 200 s. Ce temps de procédé nous permet d'obtenir une couche de sel fluoré suffisamment épaisse sur le Si_3N_4 . On notera que l'échantillon ayant été transféré sous atmosphère d'azote a été préparé sur coupon tandis que l'échantillon analysé en condition *ex situ* a été réalisé sur pleine plaque.

Les figures 4.6 (a)-(d) présentent les images de la couche de sel fluoré obtenues pour des balayages de 1×1 et $10 \times 10 \mu\text{m}$ par AFM Fastscan. Les analyses AFM montrent une différence entre le profil des sels fluorés obtenu pour un transfert sous atmosphère de N_2 (quasi-*in situ*) et celui obtenu après une remise à l'air de l'échantillon (transfert *ex situ*). Dans le cas d'un transfert quasi-*in situ* (cf. Fig.4.6(a) et (b)), la couche de sels fluorés possède une rugosité de surface ($\text{RMS} = 22 \text{ nm}$) et une rugosité maximale ($R_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$) très importantes. Les mesures AFM montrent que la couche est formée de polycristaux d'un diamètre pouvant varier de 50 à 200 nm environ (cf. Fig.4.6(a)). Les analyses pour un balayage plus important montrent que la surface de la couche de sel fluoré est homogène (cf. Fig.4.6(b)). La rugosité de surface mesurée en *ex situ* est plus faible que celle mesurée en *in situ* si on la regarde sur une petite échelle ($1 \mu\text{m}^2$). La taille des polycristaux ne semble pas avoir évolué mais la porosité entre ces derniers a grandement diminué. En revanche sur une plus grande échelle, les valeurs du R_{max} et du RMS *in situ* et *ex situ* sont du même ordre de grandeur mais ne présente pas du tout la même morphologie. En effet, les mesures *ex situ* révèlent la formation de crevasses/failles dans la couche de sel fluoré.

Pour déterminer l'épaisseur de la couche de sel fluoré formée pendant l'exposition à la post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$, nous avons gratté la couche de sel fluoré à l'aide d'une pointe afin de faire apparaître la couche de nitrure sous-jacente. Les figures 4.7 présentent les images AFM ainsi que le profil en section de la couche de sel après grattage de la surface pour les échantillons transférés en condition quasi-*in situ* et *ex situ*. Ainsi, on mesure une épaisseur de $223 \pm 2 \text{ nm}$ pour l'échantillon transféré sous atmosphère contrôlée de N_2 et $162 \pm 2 \text{ nm}$ pour celui transféré avec une remise à l'air (condition *ex situ*). On notera que la différence d'épaisseur des sels fluorés entre les deux échantillons pour des conditions identiques de gravure peut être due à des cinétiques de gravure moins importantes pour les films de Si_3N_4 ou de SiO_2 sur une pleine plaque que sur un coupon de petite taille ($\approx 3 \text{ cm}^2$), ce qui nous conduit également à une épaisseur de sel fluorés moins importante (comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre).

4.2.2.2 Mise au point de la loi de dispersion des sels fluorés pour le Si_3N_4 et le SiO_2

Acquisition en mode spectroscopique

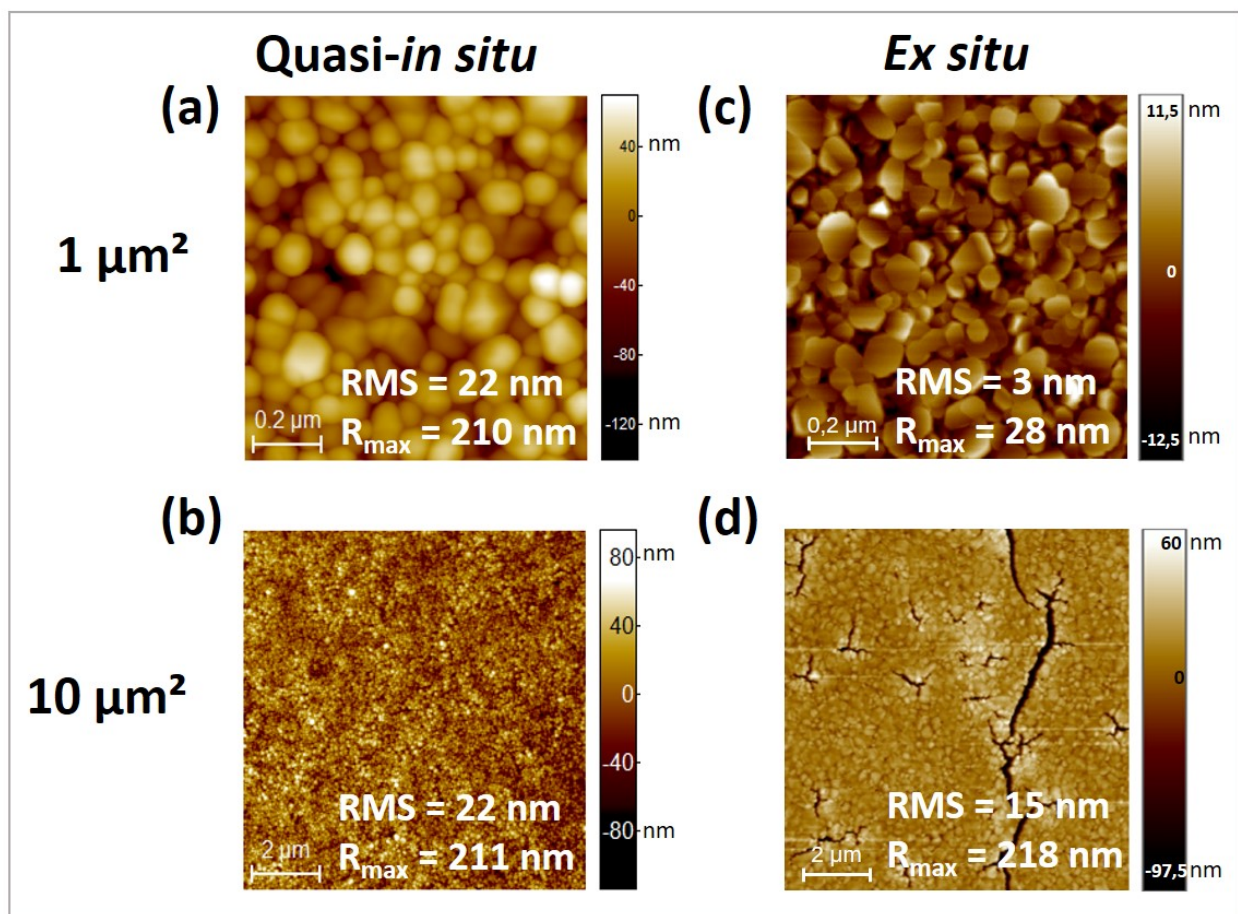


FIGURE 4.6 – Image AFM de la couche de sel fluoré formée sur un substrat de Si_3N_4 LPCVD obtenue (a) sous atmosphère contrôlée de N_2 et (b) avec remise à l'air de l'échantillon.

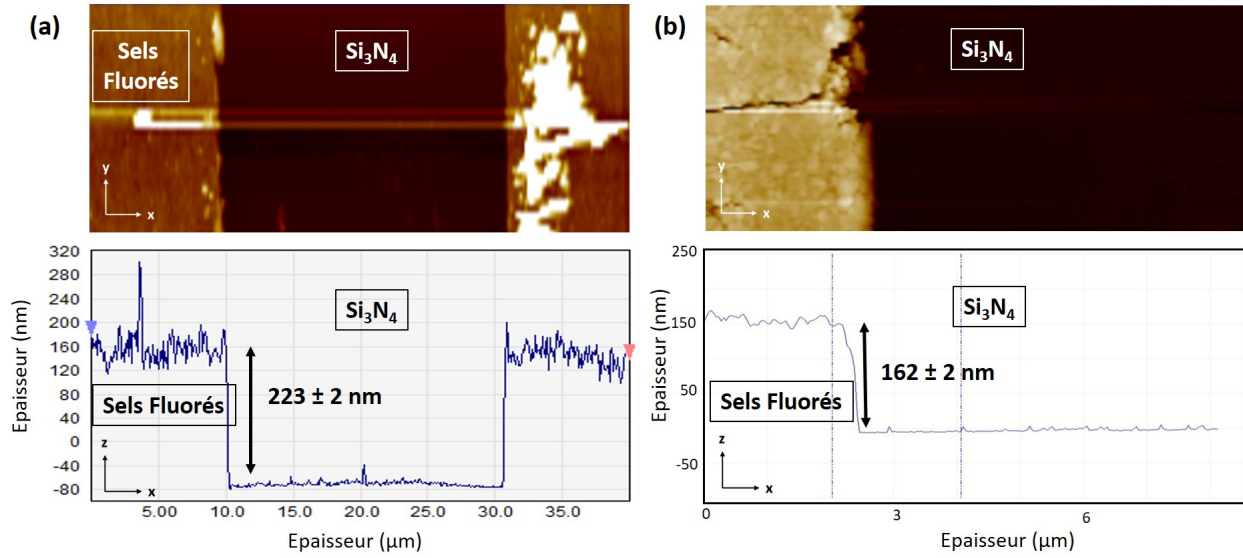


FIGURE 4.7 – Mesure de l'épaisseur de la couche de sel fluoré après grattage de l'échantillon et (a) suite à un transfert et des mesures AFM sous atmosphère de N_2 ou (b) suite à une remise à l'air de l'échantillon.

- Loi pour le Si_3N_4

Une mesure ellipsométrique spectroscopique a été réalisée *in situ* sur l'échantillons de Si_3N_4 après son exposition de 200 s à la post-décharge du plasma délocalisé. D'après les analyses AFM, nous connaissons désormais l'épaisseur de la couche formée ($d = 223$ nm), et l'épaisseur de Si_3N_4 restant après gravure est facilement mesurable par ellipsométrie. Le substrat de Si_3N_4 après exposition au plasma délocalisé est modélisé par un bicouche : une couche de sel fluoré sur le film de Si_3N_4 LPCVD.

La couche de sel fluoré a été modélisée par une loi de Cauchy transparent - dont l'équation est décrite ci-dessous (cf. Eq.4.21) - tel que cela avait déjà été réalisé par A. Tavernier pour modéliser la couche de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ formée sur un film de SiO_2 thermique [Tavernier 2014] alors que la loi de dispersion du film de Si_3N_4 de référence a été déterminée au chapitre 2 (cf. Chap.2.3.7).

$$\{n(\lambda) = A + \frac{B \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{C \cdot 10^9}{\lambda^4} ; k(\lambda) = 0\} \quad (4.21)$$

Où n , k et λ correspondent respectivement aux indices optiques du matériau et à la longueur d'onde.

Le résultat de la modélisation nous donne les valeurs des 3 paramètres A, B, C de la loi de Cauchy modélisant les sels fluorés, les valeurs étant répertoriées dans le tableau 4.2 ci-dessous. L'épaisseur de la couche de sels fluorés estimée par ellipsométrie est de 220 nm et est en accord avec la mesure AFM de 223 nm.

A	B	C
1,349	0,066	0

TABLE 4.2 – Valeurs des trois paramètres de la loi de Cauchy transparent des sels fluorés pour des mesures en conditions *in situ* du film de Si_3N_4 LPCVD après le procédé de gravure.

Le modèle théorique proposé semble être en bon accord avec les data ellipsométriques expérimentales de I_s et I_c , comme le montre la figure 4.8 (a). L'indice optique n de la loi des sels fluorés en fonction de la longueur d'onde est représenté dans la figure 4.8 (b). A 633 nm, n vaut 1,35.

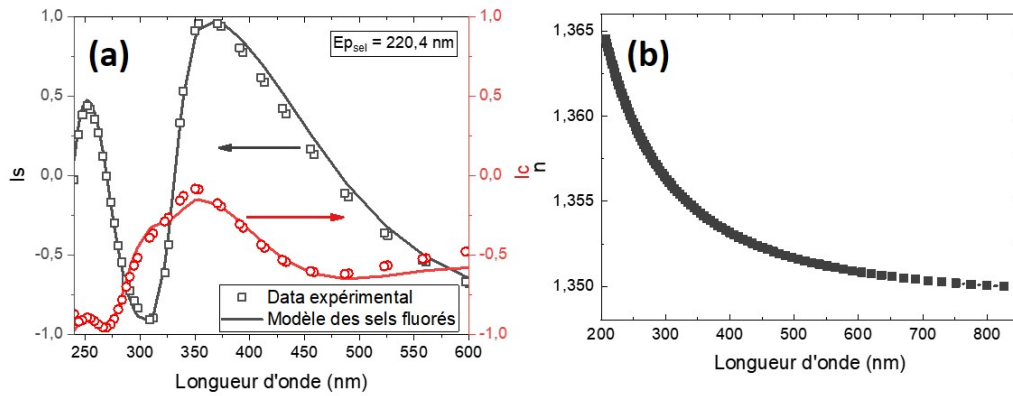


FIGURE 4.8 – (a) Comparaison de la mesure expérimentale *in situ* de I_s et I_c d'un film de Si_3N_4 LPCVD après exposition au plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (200 s; 60 °C; 2,5 Torr) et de l'ajustement théorique utilisant un modèle bicouche : 220 nm de sels fluorés présentant une loi de Cauchy sur 45,3 nm de Si_3N_4 LPCVD. (b) Indice optique réel, n , de la couche de sels en fonction de la longueur d'onde.

La loi de dispersion des sels formés sur le nitrure LPCVD utilisant les paramètres A, B, C du tableau 4.2 que nous venons de déterminer a été fixée dans la suite de ce chapitre et les chapitres suivants. Elle a servi pour modéliser les données ellipsométriques spectroscopiques mais également cinétiques acquises lors de la gravure de Si_3N_4 exposé aux post-décharges de plasmas délocalisés de NH_3/NF_3 et ce, quelles que soit les conditions plasma et de température de substrat utilisées. Cette loi a également été utilisée lors de la gravure de Si_3N_4 PECVD par plasma délocalisé (cf. Sect.4.4).

L'ajustement des données ellipsométriques acquises sur Si_3N_4 avec le modèle bicouche - sels fluorés utilisant la loi de Cauchy + Si_3N_4 de référence - a été satisfaisant dans la plupart des cas. Cependant dans certains cas où la rugosité de la couche de sels fluorés devenait trop importante, il a fallu modifier légèrement le modèle en un modèle tricouche faisant intervenir une couche surfacique de rugosité modélisée par 50 % de vide et 50 % de sels avec la loi de Cauchy déterminée plus haut (cf. Fig.4.9). L'utilisation d'un modèle tricouche sera mentionnée le cas échéant.

- Loi pour le SiO_2

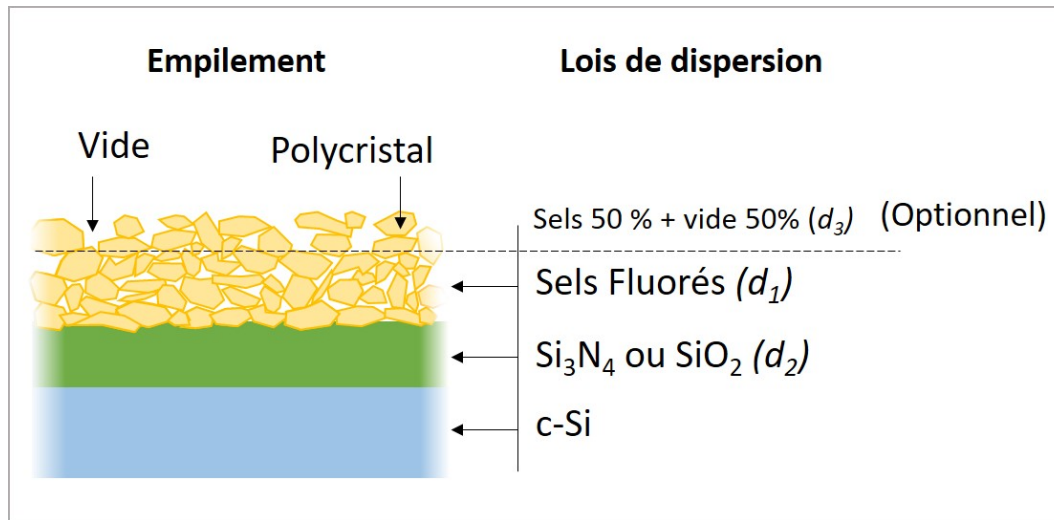


FIGURE 4.9 – Schéma de l'empilement de couche utilisé pour modéliser les sels fluorés formés sur SiO_2 ou Si_3N_4 .

Le même protocole a été utilisé pour déterminer la loi de dispersion des sels formés sur le SiO_2 Thermique. Le résultat de la modélisation a donné les valeurs A, B et C de la loi de Cauchy des sels répertoriées dans le tableau 4.3. La figure 4.10 représente l'évolution de n en fonction de la longueur d'onde.

A	B	C
1,358	0,147	0

TABLE 4.3 – Valeurs des trois paramètres de la loi de Cauchy transparente des sels fluorés pour des mesures en conditions *in situ* du film de SiO_2 Thermique après le procédé de gravure.

D'après les résultats expérimentaux, l'indice optique à la longueur d'onde de 633 nm est de 1,36 conformément aux valeurs répertoriées dans la littérature pour une couche de sels de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [Batsanov 2016, Tavernier 2014]. Notons que l'indice optique obtenu pour les sels fluorés formés sur Si_3N_4 (cf. Fig.4.8 (b)) est très proche de celui établi pour les sels fluorés formés sur SiO_2 (cf. Fig.4.10). Cela suggère une certaine similarité entre les dépôts formés. Il faut cependant souligner que nous avons essayé d'ajuster les données ellipsométriques acquises sur Si_3N_4 en utilisant le modèle de sels fluorés obtenus sur SiO_2 , mais que l'ajustement était nettement moins bon.

La loi de Cauchy établie pour les sels fluorés formées sur SiO_2 a été utilisée pour modéliser toutes les acquisitions ellipsométriques spectroscopiques réalisées lors de la gravure des films d'oxyde de silicium Thermique et PECVD par plasmas délocalisés de NH_3/NF_3 .

Cependant, nous avons rencontré quelques difficultés lors des mesures en mode cinétique. Dans ce mode, nous ne pouvons obtenir que 32 points de mesure (32 longueurs d'onde) pour un temps de procédé donné (contre 80 points de mesures en mode spectroscopique), ce qui donne des spectres ellipsométriques très peu résolus. La conséquence est que le modèle ellipsométrique bicouche proposé

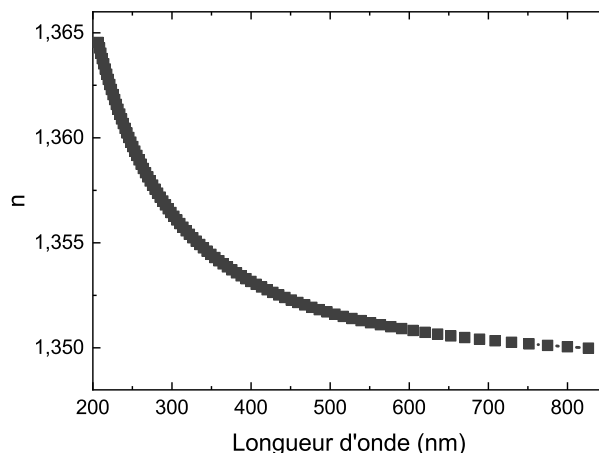


FIGURE 4.10 – Indice optique n des sels fluorés formés sur SiO_2 en fonction de la longueur d'onde.

pour ajuster les données expérimentales semble montrer des limites lorsque les épaisseurs de sels sont fines (< 20 nm). Nous supposons que ce phénomène est dû à une différence d'indice optique trop faible entre le SiO_2 ($n = 1,45$) et les sels fluorés ($n = 1,36$ en théorie). Ainsi, en début de gravure, lorsque la couche de sels fluorés est encore fine, l'ajustement des données ellipsométriques cinétique en utilisant un modèle bicouche conduit à des valeurs d'épaisseurs de sels fluorés et de SiO_2 non cohérentes. En revanche, l'épaisseur totale (SiO_2 + Sels fluorés) obtenue par le modèle bicouche est identique à celle obtenue si l'empilement était modélisé par une seule couche de SiO_2 .

Dans sa thèse, A. Tavernier a montré que le rapport volumétrique du SiO_2 (c'est-à-dire l'épaisseur de sel fluoré formé sur l'épaisseur de SiO_2 consommé) n'évolue pas en fonction du temps de plasma [Tavernier 2014]. Or, nous pouvons mesurer le rapport volumétrique du SiO_2 pour des temps de procédé importants. Sur la base de ces observations, nous avons développé une méthodologie afin de remonter aux épaisseurs de SiO_2 et de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ en mode cinétique pour des temps de procédé courts. En effet, pour les temps courts, il est possible de modéliser les deux couches de SiO_2 et de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ comme une seule couche (en utilisant la loi de dispersion du SiO_2 Thermique par exemple) et dont l'épaisseur mesurée est égale à la somme des épaisseurs des deux couches. En connaissant l'épaisseur totale des deux couches et le rapport volumétrique, il est alors possible de déterminer les épaisseurs des deux couches pour toutes les acquisitions faites en mode cinétique. Cette méthodologie est plus amplement décrite dans l'Annexe 2.

4.2.3 Caractérisation de la couche de sel fluoré formée sur un Si_3N_4 LPCVD

Dans cette section, nous avons utilisé le FTIR et le ToF-SIMS pour obtenir une information chimique des dépôts formés sur un Si_3N_4 LPCVD et un SiO_2 Thermique exposé à la post-décharge d'un plasma délocalisé de NH_3/NF_3 à 60°C .

4.2.3.1 Caractérisation de la couche de sel fluoré par FTIR

Des analyses FTIR ont été menées sur des échantillons de Si_3N_4 et de SiO_2 gravés par plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. Les temps d'exposition au plasma délocalisé sont de 60 s pour le film de nitrure de silicium et de 30 s pour le film de SiO_2 . Les épaisseurs des couches formées lors des gravures des films de Si_3N_4 et de SiO_2 sont respectivement de 55 et 105 nm. Les transferts de la machine de gravure ont été effectués en condition *ex situ*. Les mesures ont été réalisées sous vide (75 mTorr) afin d'éviter la présence de vapeur d'eau et les échantillons ont été refroidis par azote liquide (10 K) pour éviter la dégradation de la couche de sel fluoré lors de la mesure.

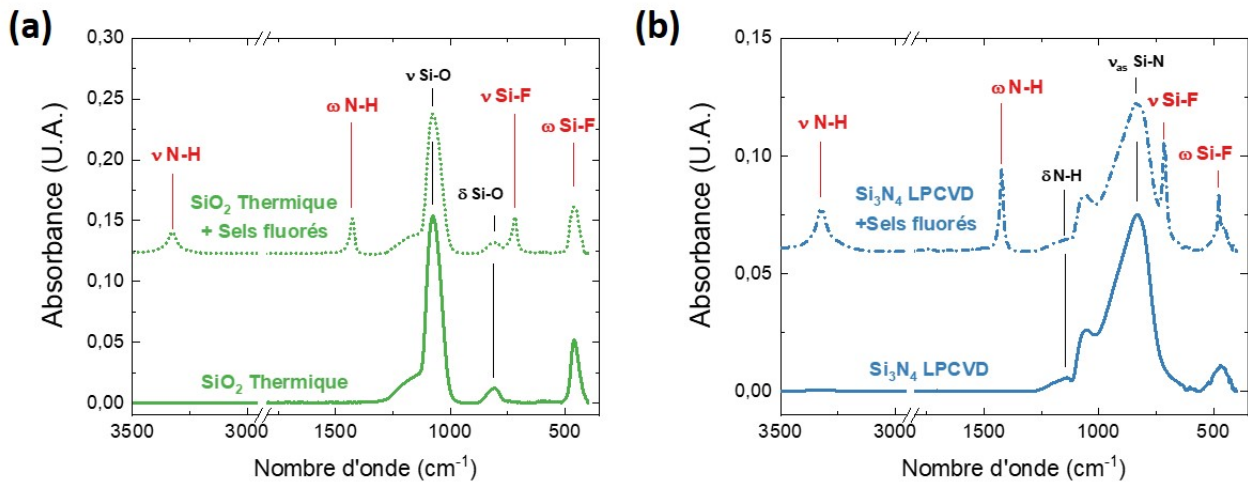


FIGURE 4.11 – Spectres FTIR des films de (a) SiO_2 thermique et de (b) Si_3N_4 LPCVD avant (traits pleins) et après gravure (pointillés) dans un plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ délocalisé (30 s SiO_2 et 60 s Si_3N_4 ; 2,5 Torr ; 250 W).

Les figures 4.11 (a) et (b) présentent les spectres FTIR obtenus avant et après exposition des matériaux SiO_2 et Si_3N_4 à la post-décharge du plasma délocalisé (la contribution du substrat Si sur lequel repose les matériaux a été soustraite). Pour les deux substrats, on constate l'apparition sur le spectre après gravure de 4 pics attribués à la présence de liaisons Si-F (balancement ω Si-F, allongement ν Si-F) et N-H (ω N-H et ν N-H), traduisant l'apparition d'un dépôt fluoré sur les surfaces de SiO_2 et Si_3N_4 . Nous reviendrons sur les positions exactes de ces pics un peu plus loin dans le texte. On constate également une diminution des intensités des pics caractéristiques du substrat (la vibration d'allongement de la liaison Si-O entre 1056 et 1300 cm^{-1} pour le SiO_2 et la vibration d'allongement de la liaison Si-N entre 800 et 1080 cm^{-1} pour le substrat Si_3N_4) qui traduisent une consommation du Si_3N_4 et SiO_2 .

Pour examiner de plus près la composition chimique de ces sels fluorés, et la différence entre ceux formés sur le Si_3N_4 et le SiO_2 , la contribution des films de SiO_2 et Si_3N_4 a été soustraite pour ne prendre en compte que les pics appartenant au dépôt. Pour cela, connaissant l'épaisseur de SiO_2 et Si_3N_4 restante après gravure par des mesures ellipsométriques, on peut déduire le spectre d'absorbance correspondant à ces épaisseurs en appliquant une règle de 3 et en utilisant les spectres de ces matériaux avant gravure dont l'épaisseur est connue. Les spectres de SiO_2 et Si_3N_4 ainsi obtenus sont soustraits

des spectres après gravure des figures 4.12 (a) - (d) pour obtenir le spectre des sels fluorés seuls. Les spectres de la couche de sel fluoré formée sur SiO_2 et Si_3N_4 sont finalement normalisés par l'épaisseur respective des sels fluorés mesurée sur chaque matériau afin d'être comparés sur le même graphique (cf. Figs.4.12 (a) - (d)).

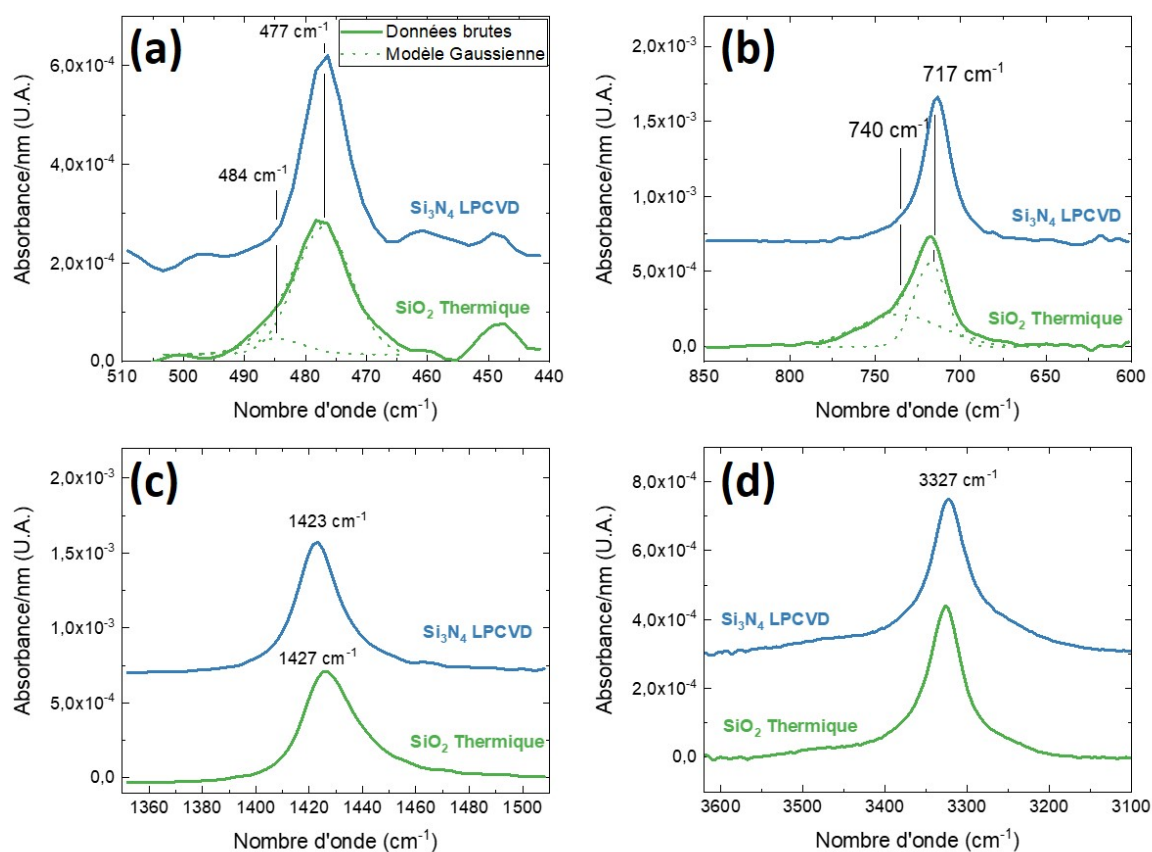


FIGURE 4.12 – Spectres d'absorbance normalisés en épaisseur des sels fluorés formés sur SiO_2 Thermique et Si_3N_4 LPCVD après exposition à la post-décharge d'un plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ délocalisé à 60 °C (30/60 s ; 2,5 Torr ; 250 W). (a) Région ω Si-F, (b) région ν Si-F, (c) région ω N-H et (d) région ν N-H.

Les positions des contributions observées sur les spectres sont répertoriées dans le tableau 4.4 ci-dessous. Les quatre principales contributions des sels fluorés sont observées aux mêmes nombres d'onde pour les deux matériaux. Il s'agit du pic de balancement (noté ω Si-F, à 477 cm^{-1}) et d'allongement (noté ν Si-F, à 717 cm^{-1}) de l'anion SiF_6^{2-} , et des pics de balancement (noté ω N-H, à 1427 cm^{-1}) et d'allongement (noté ν N-H, à 3326 cm^{-1}) du cation NH_4^+ . Les positions des pics sont caractéristiques d'une couche de cristaux de sels de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ formée suite à une gravure du SiO_2 par plasma délocalisé ou de résidus de sels présents après gravure humide ou gazeuse du SiO_2 en HF ou NH_4F [Kalem 2004, Tavernier 2014]. Ces positions de pics ont également été observées suite à la gravure de Si_3N_4 par plasma délocalisé à base de chimie fluorée [Posseme 2014, Ah-Leung 2017, Knolle 1988].

Échantillon	ω Si-F (cm^{-1})	ν Si-F (cm^{-1})	ω N-H (cm^{-1})	ν N-H (cm^{-1})	Rapport d'aire $\frac{\nu\text{Si-F}}{\omega\text{N-H}}$
SiO_2 Thermique	477	717	1427	3326	1,33
Si_3N_4 LPCVD	476	714	1423	3323	1,05

TABLE 4.4 – Position des 4 pics observés pour la couche de sels fluorés formée après la gravure de Si_3N_4 et de SiO_2 par FTIR. Les références bibliographiques de ces pics sont citées dans le texte. Le rapport d'aire des pics d'allongement Si-F et de balancement N-H des deux matériaux est également présenté.

Selon la littérature, l'hexafluorosilicate d'ammonium possède trois structures atomique possible : une structure cubique (cf. Fig.4.13 : dite cryptohalite), une structure trigonale (dite bararite) et une structure hexagonale [Schlemper 1966, Boldyreva 2007]. Les deux premières formes du $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ sont notamment stables, même à température et pression ambiante. Des mesures XRD de la couche de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ formée sur un substrat de SiO_2 (ou de silicium gravé par un plasma oxygéné) montrent que la structure de ces derniers est systématiquement cubique [Roberts 1990, Kalem 2004, Tavernier 2014, Saadoun 2003, Heimann 1984]. On notera cependant qu'aucune étude XRD n'a été menée sur la structure des sels fluorés formés sur Si_3N_4 . Dans la structure cubique des sels fluorés, les anions SiF_6^{2-} ont une structure octaédrique et les NH_4^+ une structure tétraédrique.

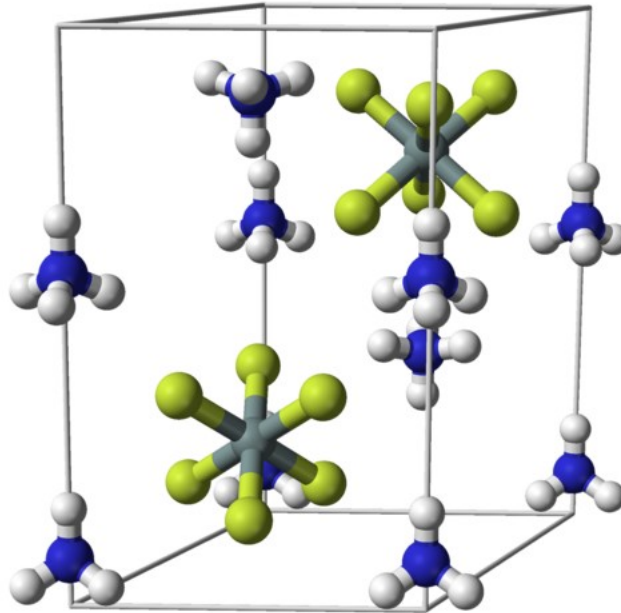


FIGURE 4.13 – Structure cubique du $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [Mills 2009].

Concernant les pics attribués aux vibrations de la liaison Si-F dans l'anion SiF_6^{2-} , il semblerait qu'il y ait une légère différence entre les sels formés sur SiO_2 et ceux formés sur Si_3N_4 . En effet, les pics du SiO_2 présentent un épaulement à 484 cm^{-1} et 740 cm^{-1} respectivement pour les pics de balancement et d'allongement (cf. Fig.4.12 (a) et (b)), qui n'est pas présent sur les spectres des sels du Si_3N_4 . Kalem *et al.*, qui ont synthétisé des sels de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ en exposant un substrat de

Si à des vapeurs de HF et HNO₃ mentionnent également la présence de deux pics pour la vibration d'allongement positionnés à 717 cm⁻¹ et 740 cm⁻¹ comme dans notre étude. D'après la littérature, quand l'anion SiF₆²⁻ a une symétrie parfaitement octaédrique, les fréquences fondamentales de la liaison Si-F sont données à environ 487 cm⁻¹ et 744 cm⁻¹, et ce quel que soit le cristal dans le lequel il se trouve impliqué (comme par exemple, Na₂SiF₆, K₂SiF₆ et même (NH₄)₂SiF₆ [Badachhape 1966]). Cela semblerait indiqué que de manière majoritaire dans les sels formés sur Si₃N₄ et SiO₂, l'anion SiF₆²⁻ n'a pas une symétrie parfaitement octaédrique (pic 717 et 477 cm⁻¹). Dans le cas du SiO₂, une partie des sels formés présente cette symétrie. Des études de gravure HF liquide ou vapeur parlent de formation de résidus Si(OH)_xF_y après gravure. Ceci peut être une autre hypothèse pour les épaulements que nous voyons dans le cas du SiO₂.

Concernant les liaisons N-H, il n'y a pas de différence significative entre les sels fluorés formés sur SiO₂ et Si₃N₄. Il est à noter que les valeurs des fréquences fondamentales observées pour le cation NH₄⁺ dans un sel de (NH₄)₂SiF₆ sont plus élevées que celles d'un cation NH₄⁺ dans des sels plus simples comme le NH₄Cl et le NH₄Br (rapportées à 1397 et 3134 cm⁻¹) qui sont aussi de structure cubique [Bovey 1951, Couture-Mathieu 1952]. Couture Mathieu *et al.* expliquent cela du fait que la distance azote-halogène dans les sels simples est plus faible que dans les sels complexes. Ils pensent que l'ion NH₄⁺ est relativement peu perturbé par son entourage dans le fluorosilicate et que les fréquences observées dans ce composé se rapprochent de celles de l'ion NH₄⁺ libre.

En revanche, dans un sel de NH₄F qui a une structure wurtzite de type hexagonal, les fréquences fondamentales de l'ion NH₄⁺ sont observées à 2820 et 1489 cm⁻¹. Selon Knolle *et al.*, ce phénomène est dû au fait que, les distances entre les atomes d'azote et de fluor sont plus faibles dans la structure hexagonale, ce qui conduit à des liaisons hydrogènes très fortes entre le F et les H du NH₄. Cela conduit à un blocage des liaisons de balancement (et augmente la contribution à 1489 cm⁻¹) et qui favorise l'allongement des liaisons (2820 cm⁻¹). Par ailleurs, d'autres auteurs confirment que, de manière générale, il n'y a pas ou peu de liaisons hydrogène dans les autres sels fluorés [Cox 1954, Burrows 1990].

Pour finir, on constate un épaulement vers 3450 cm⁻¹ pour le pic de ν N-H sur les deux films étudiés. Cet épaulement est principalement attribué au pic d'allongement ν N-H₂ [Soh 2005, Tavernier 2014]. Il est toutefois possible que des contributions ν O-H (3100 - 3500 cm⁻¹) soient également présentes suite à une oxydation des sels fluorés [Tolstoy 2003, Theil 1990, Haque 1997, Pliskin 1977].

Les mesures FTIR montrent que les liaisons chimiques de la couche formée lors de la gravure de Si₃N₄ sont les mêmes que celles du (NH₄)₂SiF₆ formées sur le SiO₂ dans les mêmes conditions de gravure. Afin de déterminer si la composition chimique des sels fluorés reste similaire, nous avons évalué les rapports des aires des pics ν Si-F et ω N-H de la couche de sel fluoré formée sur les deux matériaux (cf. Tab.4.4). Les rapports d'aires des deux films montrent toutefois que les sels fluorés formés sur SiO₂ sont plus riches en anion SiF₆²⁻ qu'en cation NH₄⁺ que ceux formés sur Si₃N₄.

4.2.3.2 Caractérisation de la couche de sel fluoré par ToF-SIMS

Nous avons également utilisé le ToF-SIMS pour caractériser la couche de sels formée sur les deux oxydes et nitrures de silicium, et ce de manière quasi-*in situ* et *ex situ*. Le protocole de transfert quasi-*in situ* des échantillons exposés à la post-décharge du plasma de NH₃/NF₃/He du réacteur à l'analyseur ToF-SIMS est présenté au chapitre 3, section 3.2.3.2. Afin d'optimiser nos analyses

ToF-SIMS, plusieurs conditions d'abrasion ont été étudiées (abrasion par faisceau de Cs^+ ou de Ar, variation de l'énergie des faisceaux abrasifs, cryogénie des échantillons). Les conditions retenues sont : une abrasion par faisceau d'argon qui permet une abrasion lente de la couche de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (2 keV, balayage $500 \mu\text{m}^2$) ; un faisceau d'analyse de Bi_1 (30 keV, balayage $90 \mu\text{m}^2$) pour la détection des ions secondaires positifs et négatifs ; un rapport cyclique de $60 \mu\text{s}$ (1 s abrasion, 1 s pause) ; pas de cryogénie. Les temps de gravure sont de 150 s pour les films de Si_3N_4 LPCVD et de SiO_2 Thermique. Les épaisseurs de sels fluorés formées sur le SiO_2 (241 nm) et le Si_3N_4 (171 nm) ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique. Les profils obtenus par la détection des ions secondaires positifs et négatifs pour les deux échantillons sont présentés dans la figure 4.14. Dans les deux cas, la couche de sels fluorés formée pendant la gravure est détectable grâce aux mêmes ions : SiF_3^- , SiF_2^- , H^+ et NH_4^+ . On distingue la couche de SiO_2 Thermique grâce aux ions SiO^+ , Si^+ et O^- et celle de Si_3N_4 grâce aux ions SiN^- , Si^+ et Si_2N^+ .

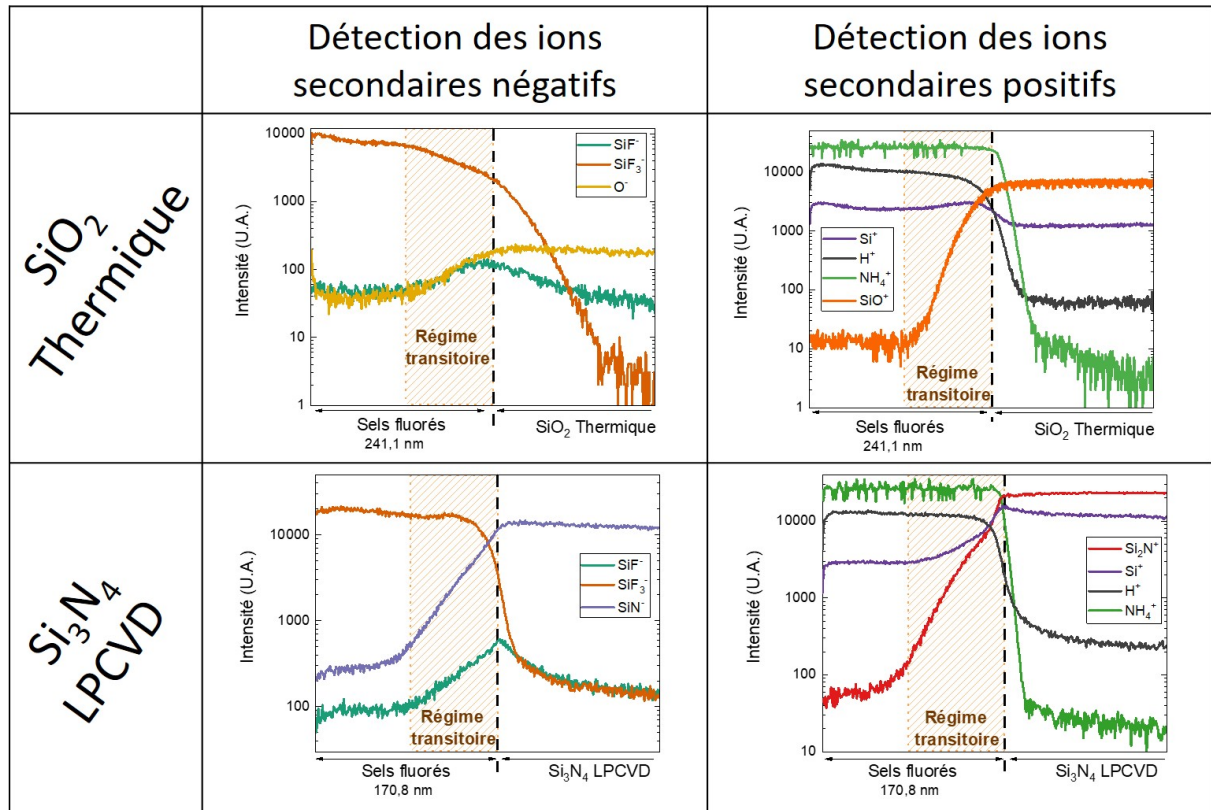


FIGURE 4.14 – Spectres des ions secondaires positifs et négatifs obtenus après la gravure des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD dans la post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (60°C ; 150 s ; 2,5 Torr ; 250 W) après un transfert en condition quasi-in situ.

On notera qu'il n'est pas possible d'obtenir l'intensité des spectres en fonction de la profondeur des matériaux. En effet, puisque nous ne pouvons pas connaître l'uniformité de la couche de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, nous ne pouvons pas considérer la vitesse d'abrasion de cette dernière comme constante. Les épaisseurs des sels fluorés mesurée par ellipsométrie sur les substrats de SiO_2 et de Si_3N_4 sont toutefois représentées sur la figure. De manière similaire, l'abrasion des couches d'oxyde et de nitrure

de silicium est trop lente avec le faisceau d'argon et nous n'avons pas pu gravé ces couches entièrement. Il ne nous est donc pas possible de remonter à la vitesse d'abrasion du SiO₂ et du Si₃N₄.

Les analyses ToF-SIMS montrent qu'il existe une zone de transition entre la couche de sels fluorés formée sur le SiO₂ et le Si₃N₄ et les substrats. Dans cette région, on observe une augmentation des pics SiF⁻, Si⁺ et Si₂N⁺ suggérant que la stœchiométrie des sels fluorés est différente à l'interface et plus riche en Si qu'en fluor. On notera également que les analyses ToF-SIMS ne montrent pas de réelles différences de composition chimique des sels détectés sur SiO₂ et Si₃N₄, les ions détectés étant similaires.

L'analyse ToF-SIMS a été réitérée après une remise à l'air des échantillons. Les figures 4.15 (a) et (b) comparent les ions secondaires négatifs et positifs obtenus dans les couches de sels fluorés par abrasion d'Ar en condition *in situ* et *ex situ*. Pour les deux expérimentations, on ne constate pas de réelles différences. Les principaux ions caractéristiques des sels fluorés SiF₃⁻, SiF⁻ et NH₄⁺ présentent la même évolution et concentration. La seule différence que nous avons détectée concerne le signal de l'ion O⁻ qui est effectivement plus intense après les remises à l'air des échantillons. Cette augmentation de l'intensité est également visible pour les pics OH⁻, NO₃⁻ (non montrés ici sur les graphiques). Nous n'avons cependant pas détecté d'augmentation du pic SiO⁺ après remise à l'air qui aurait pu suggérer une oxydation des liaisons SiF présentes dans les sels. On constate également que les temps d'abrasion de la couche de sel fluoré varient légèrement entre les différentes conditions d'analyses (*in situ*, *ex situ*, ions secondaires positifs ou négatifs), en particulier pour les sels fluorés formés sur Si₃N₄. Cette variation du temps d'abrasion est attribuée à une porosité ou une épaisseur de la couche de sel fluoré plus ou moins importante selon la zone analysée.

Ces analyses ToF-SIMS semblent confirmer que la couche de sels formée est similaire sur SiO₂ et Si₃N₄ conformément aux analyses FTIR. De plus, ils semblent suggérer qu'une remise à l'air ne conduit pas à une oxydation des sels et à la formation de liaisons SiO, mais plutôt à une hydratation de ceux-ci.

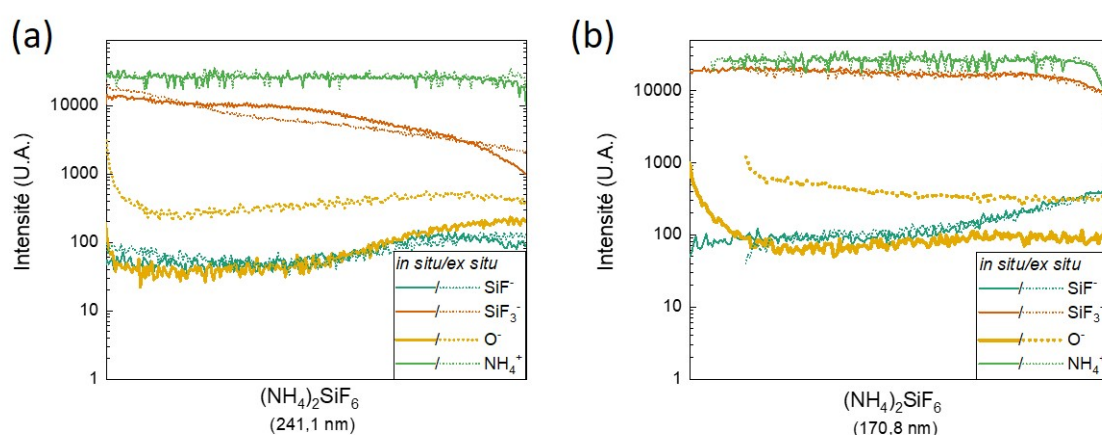


FIGURE 4.15 – Spectres des ions secondaires de la couche de sel fluoré formée après la gravure d'un film (a) de SiO₂ Thermique (b) d'un Si₃N₄ LPCVD par plasma délocalisé de NH₃/NF₃/He (60 °C ; 150 s ; 2,5 Torr ; 250 W) avec et sans remise à l'air de la couche de sel fluoré.

4.2.3.3 Résumé

Les résultats des caractérisations ellipsométriques, FTIR et ToF-SIMS suggèrent que la couche de sel fluoré formée sur les deux substrats (à une température de 60 °C) semble être chimiquement très similaires. Les analyses FTIR semblent confirmer que ce sont des sels de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Par ailleurs, l'indice optique trouvé de 1,35 - 1,36 est cohérent avec les chiffres donnés par la littérature. Selon la littérature, les sels fluorés possèdent vraisemblablement une structure cubique très stable à l'air libre. On note une légère différence sur la symétrie des anions SiF_6^{2-} qui présente deux géométries dans le cas du SiO_2 et une seule dans le cas du Si_3N_4 . De plus, les sels fluorés formés sur SiO_2 sont peut-être plus riches en SiF_6^{2-} que ceux formés sur Si_3N_4 . Les cations NH_4^+ adoptent, eux, une symétrie tétraédrique pour les deux matériaux. Après une remise à l'air, les sels fluorés ne semblent pas être impactés chimiquement. Les mesures ToF-SIMS semblent toutefois indiquer une hydratation de la couche de sels fluorés au contact de l'air. De son côté, l'AFM montre la formation de craquelure à la surface des sels fluorés qui sont probablement dues à la génération de contrainte provoquées par la remise à l'air.

4.3 Mécanismes de gravure du Si_3N_4 LPCVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

4.3.1 Cinétique de gravure des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

4.3.1.1 Méthodologie

L'observation des cinétiques de gravure des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD en post-décharge d'un plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ se fait en temps réel grâce à un ellipsomètre cinétique *in situ* de 32 longueurs d'onde. Le temps entre deux acquisitions de l'ellipsomètre est de 500 ms. Comme cela a été décrit dans la section 4.2.2, la modélisation de l'empilement de couche pendant la gravure se fait en jouant sur deux variables : l'épaisseur de la couche gravée et l'épaisseur de la couche de sel fluoré avec la loi de dispersion des sels établie dans la section 4.2.2. Afin de pouvoir modéliser correctement les données extraites par ellipsométrie, chaque temps de procédé analysé nécessite d'être extrait du fichier cinétique puis modélisé sur les trois variables manuellement (tel un fichier spectroscopique). Le temps de traitement de chaque point sur les courbes étant relativement important (conversion des données, application des contraintes et retranscription des données) et les temps de gravure extrêmement longs (> 1000 s pour deux acquisition par seconde), seul un spectre sur dix environ est traité.

Afin de comprendre les mécanismes de gravure d'un Si_3N_4 LPCVD, nous comparerons ses cinétiques de gravure en post-décharge d'un plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à celles du SiO_2 Thermique. Les conditions initiales de plasma sont les suivantes : une température du substrat de 100 °C, une pression de 2,5 Torr, une puissance de 250 W et un débit de gaz de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ de 400/40/1400 sccm. Ces conditions ont été choisies sur la base d'une étude antérieure réalisée au laboratoire dans le cadre de la thèse d'Odile Mourey qui a établi les conditions optimales de retrait par plasma délocalisé de NH_3/NF_3 pour limiter la rugosité de surface du Si_3N_4 . Pour cette expérience, les échantillons de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD sont préparés sur coupons collés sur une plaque de Si (cf. Sect.2.2). Les échantillons n'ont pas subi de traitements préalables.

4.3.1.2 Modélisation des cinétiques de gravure

Les figures 4.16 (a) et (c) présentent les épaisseurs des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD consommées ainsi que les épaisseurs des couches de sel fluoré formées en fonction du temps de gravure.

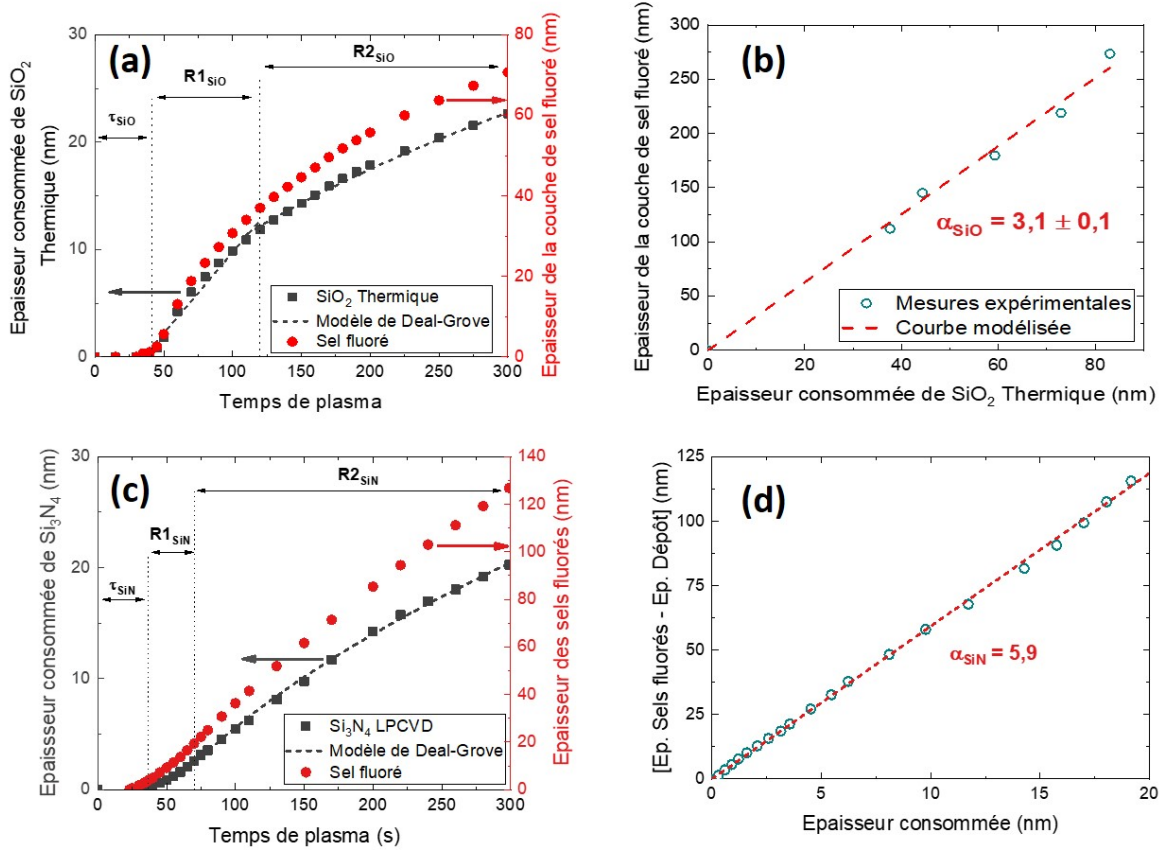


FIGURE 4.16 – Épaisseur consommée et épaisseur de sel fluoré formé pour (a) un film de SiO_2 et (c) un film de Si_3N_4 en fonction du temps d'exposition au plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (1000 s ; 100 °C ; 2,5 Torr). Relation de proportionnalité entre l'épaisseur de la couche de sel fluoré formée et l'épaisseur de matériau consommé (b) du SiO_2 et (d) du Si_3N_4 .

Pour le film de SiO_2 comme pour celui de Si_3N_4 , on constate que les cinétiques de gravure peuvent être séparées en trois régimes de gravure :

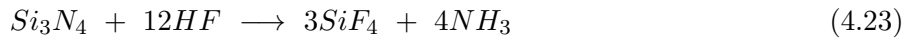
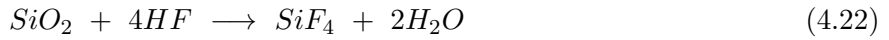
1. A l'allumage du plasma, il existe un temps durant lequel aucune consommation de matériau ne se produit. On parlera de temps d'incubation, τ .
2. Lorsque la gravure démarre, la cinétique de gravure est dans un premier temps linéaire, $R1$, et relativement rapide pour les deux matériaux.

3. Dans un troisième temps, on entre dans un régime de gravure où la vitesse de consommation diminue avec le temps de gravure, $R2$.

Le temps d'incubation correspond au temps nécessaire pour que les espèces réactives de la phase gazeuse s'adsorbent sur les surfaces. D'après les analyses ellipsométriques, cela se fait en deux temps (cf. Fig.4.17 (a)) :

- Une première phase où aucune variation du signal ellipsométrique n'est détectée et qui pourrait correspondre à une adsorption (sub-)monocouche des réactants sur la surface.
- Une deuxième phase où l'on détecte la formation d'un dépôt sur la surface sans qu'il n'y ait de consommation des matériaux et qui pourrait correspondre à une adsorption multicouche des réactants.

Les durées des deux régimes d'adsorption observés par ellipsométrie sont représentées dans la figure 4.17 (b) pour les films de Si_3N_4 et de SiO_2 . Le temps d'incubation correspond donc au temps critique nécessaire pour recouvrir la surface avec une concentration critique de réactants HF et NH_3 qui vont permettre le démarrage de la gravure. On peut supposer que le temps d'incubation correspond au temps nécessaire pour fournir la quantité de HF exigée pour que les équations 4.22 et 4.23 démarrent. Ce temps d'incubation est légèrement plus grand sur le SiO_2 (44 s) que sur le Si_3N_4 (36 s) dans les conditions utilisées dans cette expérience.



Une fois que la réaction démarre, les cinétiques de gravure présentent dans un premier temps un régime linéaire. Dans ce régime, la vitesse de gravure est certainement pilotée par la concentration des espèces réactives provenant du plasma et, donc, par la pression partielle de HF et de NH_3 .

Lorsque la vitesse de gravure sature, on entre dans un régime "parabolique" qui semble, lui, piloté par des phénomènes de transports d'espèces au travers de la couche de sels fluorés vers la surface et hors de la surface.

Dans les deux régimes où le Si_3N_4 et le SiO_2 sont consommés, la gravure s'opère avec la formation d'une couche de sels fluorés sur la surface que nous pensons être du $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ même si nous n'avons pas pu le démontrer à 100 °C. Il existe une relation de proportionnalité entre les épaisseurs consommées de SiO_2 et de Si_3N_4 et les couches de sels fluorés respectives formées (cf. Fig.4.16 (b) et (d)). Grâce à ces relations de proportionnalité, on peut remonter au rapport volumétrique (α) des films de SiO_2 et de Si_3N_4 à 100 °C qui est égal à l'épaisseur de sels fluorés formés sur l'épaisseur de matériau consommée. Ces derniers valent respectivement 3, 1 et 5, 9 pour les films de SiO_2 et de Si_3N_4 .

En connaissant les densités atomiques des matériaux consommés et des sels fluorés, il est possible de calculer la valeur théorique des rapports volumétriques du SiO_2 et du Si_3N_4 (cf. Eqs.4.24 et 4.25 respectivement) :

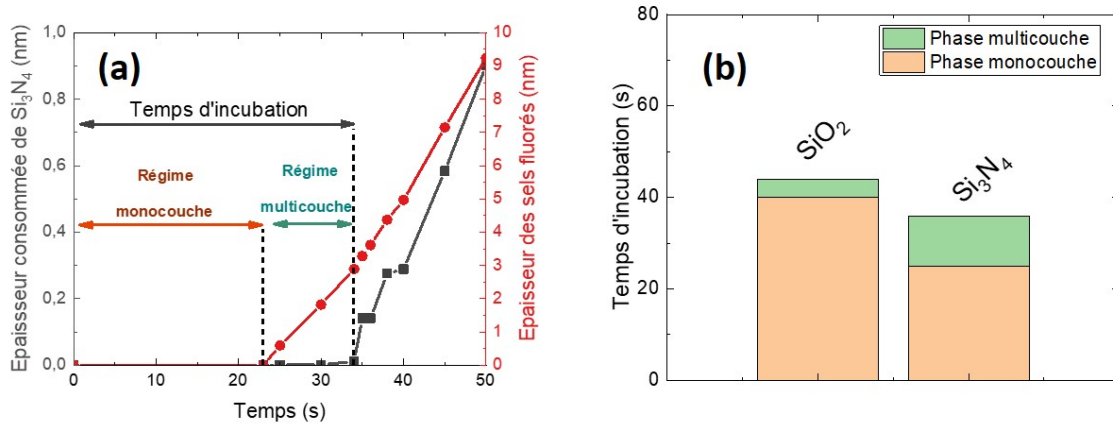


FIGURE 4.17 – (a) Grossissement sur le temps d'incubation des cinétiques de gravure et de sels fluorés du film de Si_3N_4 dans le plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. (b) Temps de la phase d'adsorption monocouche et de la phase d'adsorption multicouche qui composent les temps d'incubations totaux des films de SiO_2 et de Si_3N_4 .

$$\frac{x_{sel}}{x_{\text{SiO}}} = \frac{N_{\text{SiO}}}{N_{sel}} = \frac{N_A \cdot \rho_{\text{SiO}} / m_{\text{SiO}}}{N_A \cdot \rho_{sel} / m_{sel}} = \frac{2,4 / (28 + 1,8 \times 16)}{2,0 / 178} = 3,76 \quad (4.24)$$

$$\frac{x_{sel}}{x_{\text{SiN}}} = \frac{N_{\text{SiN}}}{N_{sel}} = \frac{N_A \cdot \rho_{\text{SiN}} / m_{\text{SiN}}}{N_A \cdot \rho_{sel} / m_{sel}} = \frac{3 / (28 + 1,3 \times 14)}{2,0 / 178} = 5,77 \quad (4.25)$$

Où N_i est la densité atomique d'un matériau i , ρ_i sa densité, m_i sa masse molaire et x_i son épaisseur consommée ou formée dans le cas des sels fluorés. Les densités des films de SiO_2 (2,4) et de Si_3N_4 (3,0) proviennent des mesures XRR (cf. Chap.2.2). La densité des sels fluorés est de 2,0, conformément à la littérature. La masse volumique des matériaux a été calculée en se basant sur les stœchiométries mesurées par XPS sur les matériaux de références (cf. Chap.2.3.4 : $\text{SiO}_{1,8}$ Thermique et $\text{SiN}_{1,3}$ LPCVD).

Les rapports volumétriques calculés sont relativement proches de ceux que nous avons obtenus par ellipsométrie. On notera toutefois que nous n'obtenons pas exactement les valeurs théoriques des rapports volumétriques d'un film de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ sur SiO_2 ou Si_3N_4 . Une hypothèse pour expliquer cette différence pourrait être que la densité des sels formés n'est pas exactement celle trouvée dans la littérature. Une différence de 5 % sur la densité des sels fluorés entraîne une incertitude de $\pm 0,2$ sur le rapport volumétrique. et il est possible que la densité des sels fluorés varie légèrement autour de 2,0 en fonction du matériau consommé. Ainsi, pour retrouver les rapports volumétriques expérimentaux avec les équations 4.24 et 4.25, la densité des sels fluorés serait de 2,43 sur SiO_2 et 1,96 sur Si_3N_4 . Une densité de sels plus importante sur SiO_2 serait cohérente avec un ratio de liaisons $\text{SiF}_6^{2-} / \text{NH}_4^+$ plus grand dans le cas du SiO_2 comme déterminé précédemment par les analyses FTIR (cf. Sect.4.2.3.1).

Les mécanismes rencontrés semblent relativement complexes puisqu'ils font intervenir des cinétiques de réaction en surface et des phénomènes de transport d'espèces. Nous avons tout de même tenté

de modéliser les cinétiques de gravures dans les régimes $R1$ et $R2$. Nous nous sommes pour cela inspirés du modèle de diffusion de Deal et Grove originellement adapté à la croissance des oxydes thermiques sur silicium et qui prend en compte les phénomènes de transport d'espèces dans le régime de vitesse de gravure saturée [Deal 1965]. Le régime de gravure $R1$ est modélisé linéairement en fonction du temps t ($a + b \times t$) tandis que le régime $R2$ est modélisé en fonction de la racine du temps ($A + \sqrt{B \times t}$). Ainsi, les paramètres b et B - où B correspond à la constante parabolique et est exprimé en $\text{nm}^2.\text{s}^{-1}$ - permettent d'estimer la consommation de SiO_2 ou Si_3N_4 dans les régimes $R1$ et $R2$ respectivement tandis que les paramètres a et A sont dus au temps d'incubation du matériau. Il convient toutefois de noter que cette manière de modéliser ne permet pas de prendre en compte tous les phénomènes de diffusions des différentes espèces réactives impliquées dans la gravure des matériaux et n'est utilisée ici que pour estimer les vitesses de gravure.

Les modélisations des cinétiques de consommation des films de SiO_2 et de Si_3N_4 à 100 °C sont représentées sur les figures 4.16 (a) et (c) tandis que les valeurs des coefficients b et B sont résumés dans le tableau 4.5. On constate que, à 100 °C, la vitesse de gravure du film de SiO_2 Thermique ($0,18 \text{ nm.s}^{-1}$) est plus importante dans le régime linéaire que celle du Si_3N_4 LPCVD ($0,08 \text{ nm.s}^{-1}$). Cependant, une fois dans le second régime, le Si_3N_4 ($B = 4,20 \text{ nm}^2.\text{s}^{-1}$) se grave plus vite que le SiO_2 ($B = 1,85 \text{ nm}^2.\text{s}^{-1}$).

Échantillon	b (nm.s^{-1})	B ($\text{nm}^2.\text{s}^{-1}$)
SiO_2	$0,18 \pm 11.10^{-3}$	$1,85 \pm 4.10^{-2}$
Si_3N_4	$0,08 \pm 4.10^{-3}$	$4,20 \pm 9.10^{-2}$

TABLE 4.5 – Valeurs du coefficient directeur b du régime linéaire ($R1$) et de la constante parabolique B du régime parabolique ($R2$) obtenue lors de la modélisation des cinétiques de gravure.

4.3.1.3 Désorption des sels fluorés à 100 °C

A la fin de notre procédé, plusieurs étapes sont nécessaires pour dé-clamper la plaque. Une fois la fin de la gravure, tous les gaz sont arrêtés et la vanne de la pompe primaire est d'abord ouverte à 30% pendant 30 s puis à 100% pendant 10 s afin de faire doucement redescendre la pression aux alentours de 100 mTorr (pression à laquelle on peut passer en pompage turbomoléculaire). La vanne de la pompe turbo va ensuite s'ouvrir afin de ramener le réacteur de gravure à son état initial (avec une pression inférieure au mTorr). Une fois sous vide, un plasma CCP d'hélium à 50 mTorr d'environ 8 secondes nommé *dechuck* est généré afin de au dé-clamper la plaque du porte-substrat. La figure 4.18 illustre l'évolution de la couche de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ formée lors de la gravure d'une pleine plaque de Si_3N_4 LPCVD lors des étapes précédant le *dechuck*. Le temps de gravure est de 150 s, la pression est fixée à 2,5 Torr et la température du substrat est de 100 °C. Lorsque le plasma est allumé, on observe un temps d'incubation de 70 s (contre 36 s sur coupon) puis la consommation de 4 nm de Si_3N_4 pour 27 nm de sels fluorés formés. Une fois le plasma éteint, on constate que l'épaisseur de la couche de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ formée lors de la gravure reste constante pendant l'étape d'évacuation des gaz jusqu'à ce que la pression dans le réacteur passe en dessous de la dizaine de mTorr, pression pour laquelle les sels fluorés désorbent complètement. En effet, pendant la gravure, la couche de sels fluorés sous forme solide (ou liquide) est en équilibre avec sa phase vapeur constituée de NH_3 , HF et SiF_4 . Lors de l'évacuation des gaz, la pression partielle de NH_3 , HF et SiF_4 chute brutalement, l'équilibre est rompu et les sels fluorés se subliment.

On notera que, dans le but de mettre en évidence l'impact de la pression sur la sublimation des sels fluorés à 100 °C, un temps de stabilisation plus long (60 s) que celui nécessaire (20 s) sous pompage de la Turbo (<1 mTorr) a été opéré (zone hachuré grise sur le graphique) avant le *dechuck*. Le *dechuck* impacte également la couche de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Comme estimé dans la partie 4.2.1, celui-ci conduit à une pulvérisation d'environ 15 nm de sels fluorés. Ainsi, lorsqu'on travaille à 100 °C, même s'il reste une fine couche de sels fluorés après la chute en pression, ceux-ci sont pulvérisés pendant le *dechuck*.

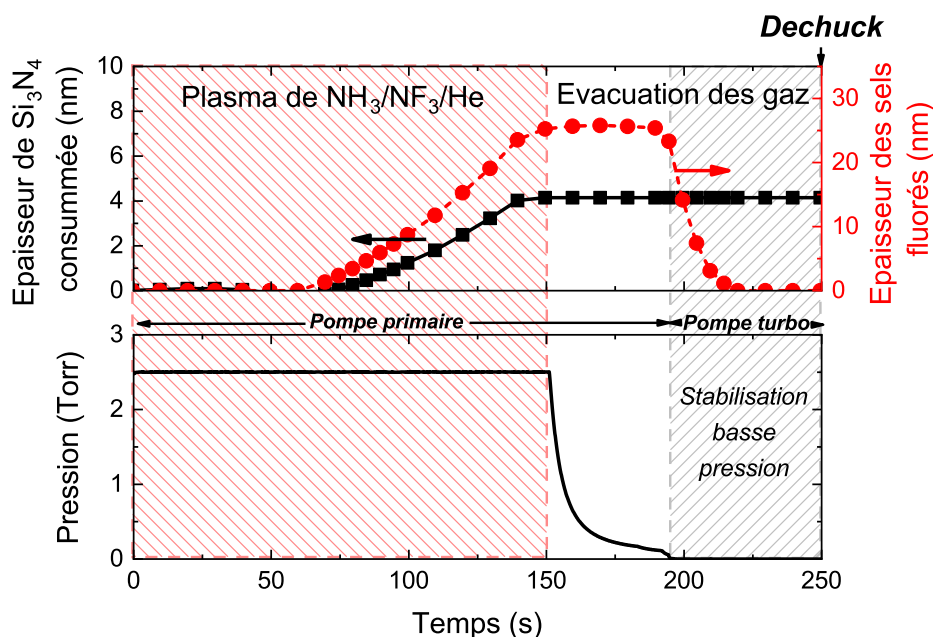


FIGURE 4.18 – Évolution de la couche de sel fluoré pendant la gravure et pendant les étapes de diminution de la pression précédant le *dechuck*. Gravure d'un film de Si_3N_4 LPCVD en post-décharge d'un plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (150 s ; 100 °C ; 2,5 Torr). La pression dans le réacteur est également représentée.

Des analyses XPS et AFM ont été réalisées après la gravure de 4 nm du film de Si_3N_4 LPCVD à 100 °C (150 s ; 2,5 Torr). Les concentrations atomiques des éléments chimiques mesurées par XPS en mode standard avant et après la gravure ainsi que la rugosité de surface mesurée par AFM après gravure sont présentées dans les figures 4.19 (a) et (b). Les mesures XPS montre que la surface du Si_3N_4 LPCVD est presque complètement désoxydée (<1 %) après la gravure. Au contraire, on observe des traces importantes de fluor (14 %) sur l'échantillon après gravure. Le rapport des contributions des liaisons Si_3N_4 sur les spectres $\text{Si}2p$ et $\text{N}1s$ montrent que la surface du nitrure de silicium est plus riche en azote après la gravure. En effet, le rapport $\text{N}1s/\text{Si}2p$ passe de 1,3 avant gravure à près de 1,6 après la gravure. D'autre part, les mesures de rugosité de surface du film gravé à 100 °C montrent que la surface du nitrure est relativement lisse avec un RMS de 0,5 nm et un R_{max} de 4,2 nm comparé au film gravé à 60 °C (cf. Fig.4.6 (a) : 22 nm de RMS). Cette rugosité est légèrement plus importante que celle d'un nitrure de silicium avant gravure (RMS = 0,3 nm ; R_{max} = 2,3 nm).

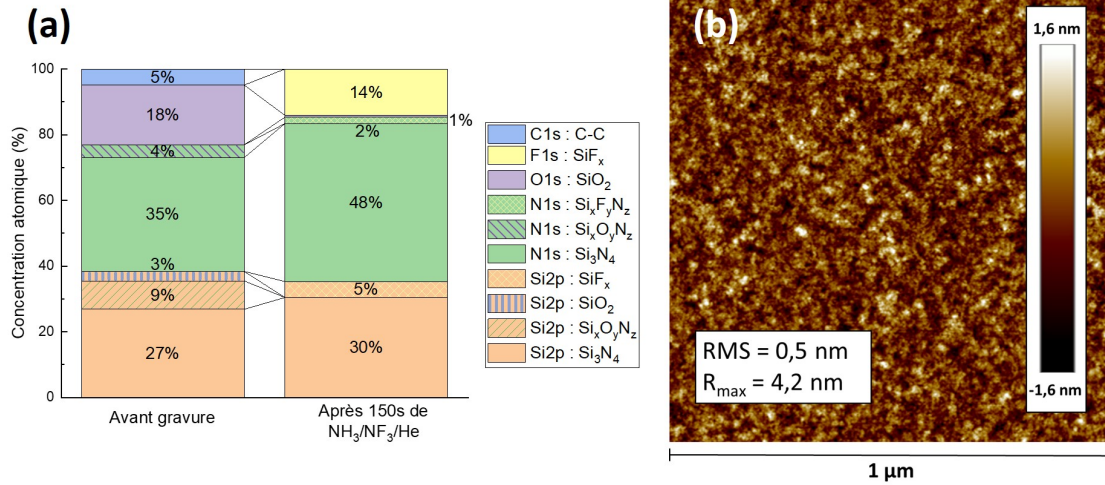


FIGURE 4.19 – **(a)** Composition atomique mesurée par XPS d'un échantillon de Si_3N_4 LPCVD avant et après avoir été gravé à 100 °C (150 s ; 2,5 Torr). Une image AFM du film de Si_3N_4 LPCVD après gravure est présentée en **(b)**. La rugosité de surface (RMS) d'un film de Si_3N_4 LPCVD non gravé est de 0,3 nm ($R_{\text{max}} = 2,3 \text{ nm}$).

Les spectres des quatre éléments détectés sur le film de Si_3N_4 après la gravure sont présentés sur les figures 4.20 (a) - (d). Hormis les contributions du Si_3N_4 , on observe un pic mesuré sur le spectre F1s à une énergie de liaison de 686,6 eV. On observe également des contributions sur les spectres N1s et Si2p localisées à 397,5 et 102,5 eV. Toutes ces contributions sont associées à des liaisons de types $\text{Si}_x\text{F}_y\text{N}_z$ restées à la surface après la désorption des sels fluorés. On ne détecte pas de résidus de sels de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ dont les positions des pics XPS sont donnés dans la littérature à 104 eV pour la liaison Si-F, 402,7 eV pour la liaison N-H, 686,6 eV pour la liaison F-Si [Tavernier 2014].

4.3.1.4 Rôle de l'oxyde natif

Le film de Si_3N_4 LPCVD possède une couche d'oxyde natif. Afin de vérifier si cette oxyde natif pouvait jouer un rôle nous avons étudié la gravure d'un nitrure de silicium désoxydé. La figure 4.21 (a) compare les cinétiques de gravure d'une pleine plaque d'un film de nitrure de silicium avec son oxyde natif et d'un film préalablement désoxydé par une chimie humide de HF (1 % ; 60 s). Les conditions de gravure sont les mêmes que pour le paragraphe précédent mais les gravures sont réalisées sur des pleines plaques (cf. Fig.4.16 (a)).

Les résultats montrent que dans le cas d'un film désoxydé, aucune gravure du Si_3N_4 LPCVD n'est observée, même après 300 s d'exposition à la post-décharge du plasma. On notera qu'aucune formation de sels fluorés n'est observée mais qu'une très fine couche de dépôt se forme à la surface du film (de l'ordre de 0,2 nm) après une cinquantaine de secondes. Pour le film avec oxyde natif, la gravure du nitrure de silicium démarre après un temps d'incubation de 70 secondes. On constate que le temps d'incubation est plus important sur pleine plaque que sur coupon (36 s), ce que nous supposons être dû à un effet de *loading* des espèces de gravure. Hormis pour les temps d'incubation, les cinétiques de gravure sont relativement similaires sur coupon et sur pleine plaque. Quoiqu'il en

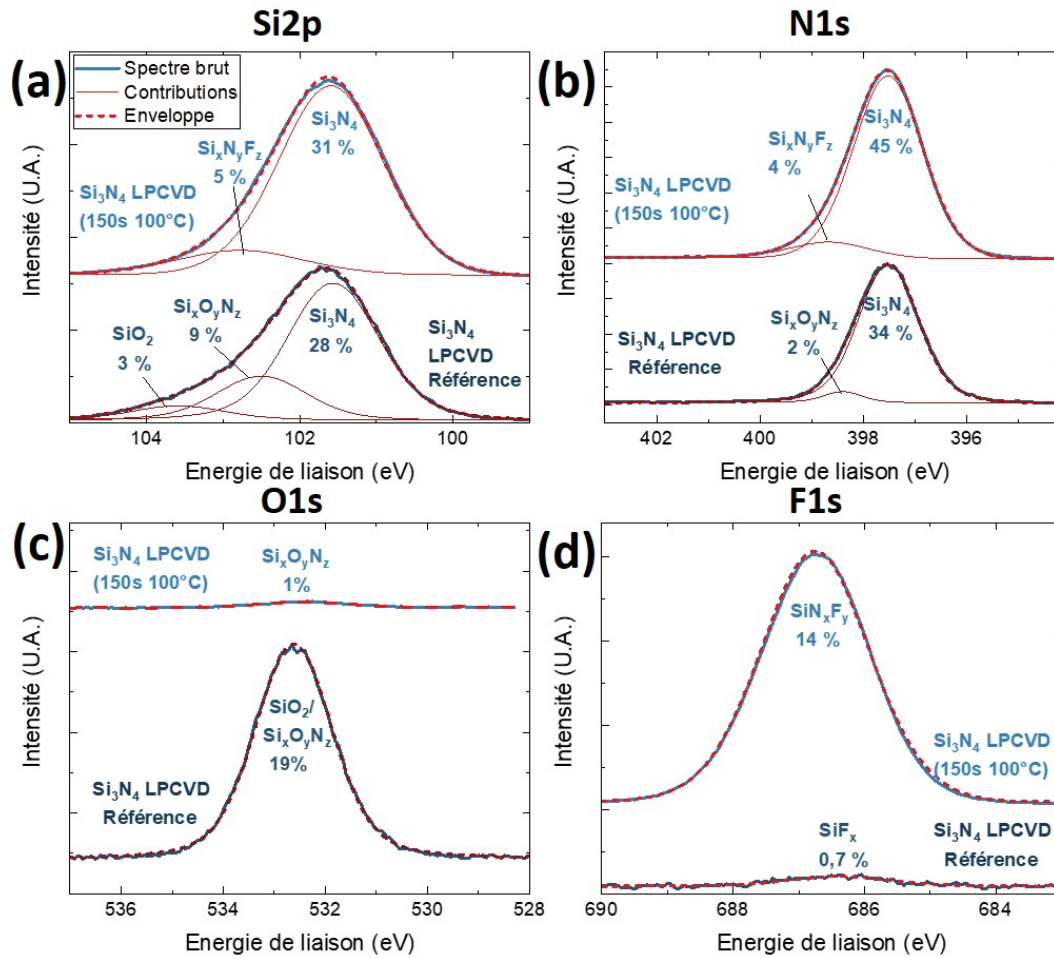


FIGURE 4.20 – Spectres XPS des éléments (a) Si, (b) N, (c) O et (d) F pour des échantillons de Si_3N_4 LPCVD gravé à 100 °C (150 s ; 100 °C ; 2,5 Torr) et non gravé obtenus en mode standard.

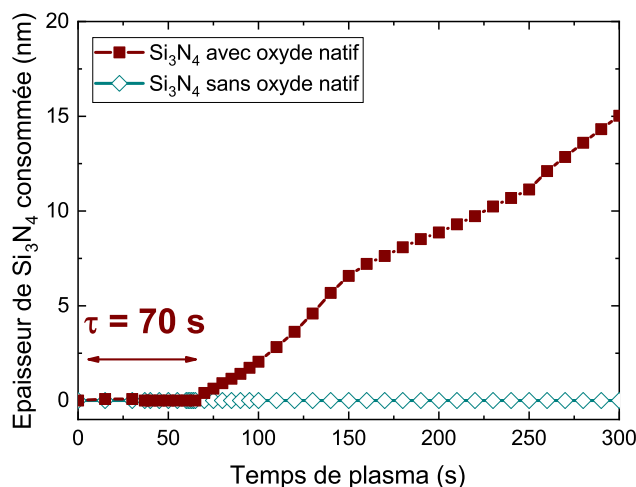


FIGURE 4.21 – Cinétiques de gravure d'un film de Si_3N_4 avec son oxyde natif et d'un film préalablement désoxydé en HF humide en fonction du temps d'exposition à la post-décharge d'un plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (pleine plaque ; 300 s ; 100 °C ; 2,5 Torr).

soit, ces résultats semblent suggérer que la présence d'oxygène, et plus précisément des liaisons Si-O, est nécessaire pour que la réaction démarre sur un échantillon de nitrure de silicium à 100 °C. Il est à noter que la gravure du film de nitrure oxydé ne se limite pas à la partie oxydée du film (l'oxyde est épais de 1 – 2 nm) et que la réaction, une fois amorcée, n'a pas besoin d'oxygène pour se poursuivre.

Aux vues de ces résultats, nous avons décidé de réaliser deux nouvelles expériences afin de vérifier le rôle de l'oxygène sur la gravure d'un nitrure de silicium. Dans la première expérience, qui est présentée en figure 4.22 (a), les gaz sont introduits et la pression est stabilisée à 2,5 Torr puis on réalise une première gravure par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ de 150 s sur un film de Si_3N_4 LPCVD avec son oxyde natif (Phase 1). Dans la seconde phase, les gaz sont évacués et la pression diminue à quelques mTorr pendant 30 s (Phase 2). Finalement, la phase 3 est identique à la phase 1. Les gaz sont réinjectés, la pression stabilisée à 2,5 Torr et on allume à nouveau le plasma pendant 150 s (Phase 3). La température du substrat est maintenue à 100 °C pendant tout le procédé.

Dans la phase 1, la gravure du film de Si_3N_4 démarre après un temps d'incubation de 70 s (cf. Fig.4.21). La gravure du film est estimée à 4 nm - et est donc supérieure à l'épaisseur de l'oxyde natif - pour une épaisseur de sels fluorés de 25 nm. Dans la phase 2, la couche de sel fluoré est entièrement évacuée lors du pompage de la chambre. Ainsi, au début de la phase 3, la surface de Si_3N_4 est désoxydée et dépourvue de sels. Dans la phase 3, aucune gravure ni formation de sels fluorés ne sont observées lorsque l'on rallume le plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$, le film de Si_3N_4 se comporte comme un film de Si_3N_4 désoxydé par HF (cf. Fig.4.21). Ces résultats sont cohérents avec les mesures XPS du Si_3N_4 après la gravure à 100 °C qui montre que la surface du matériau est désoxydée (cf. Figs.4.19 et 4.20).

Dans la seconde expérience, les phases 1 et 3 sont identiques à celles de la première expérience. En revanche, l'évacuation des gaz de la phase 2 de la première expérience est remplacée par une stabilisation de la pression à 2,5 Torr grâce à un flux d'hélium (cf. Fig.4.22(b) : phase 2). Les cinétiques

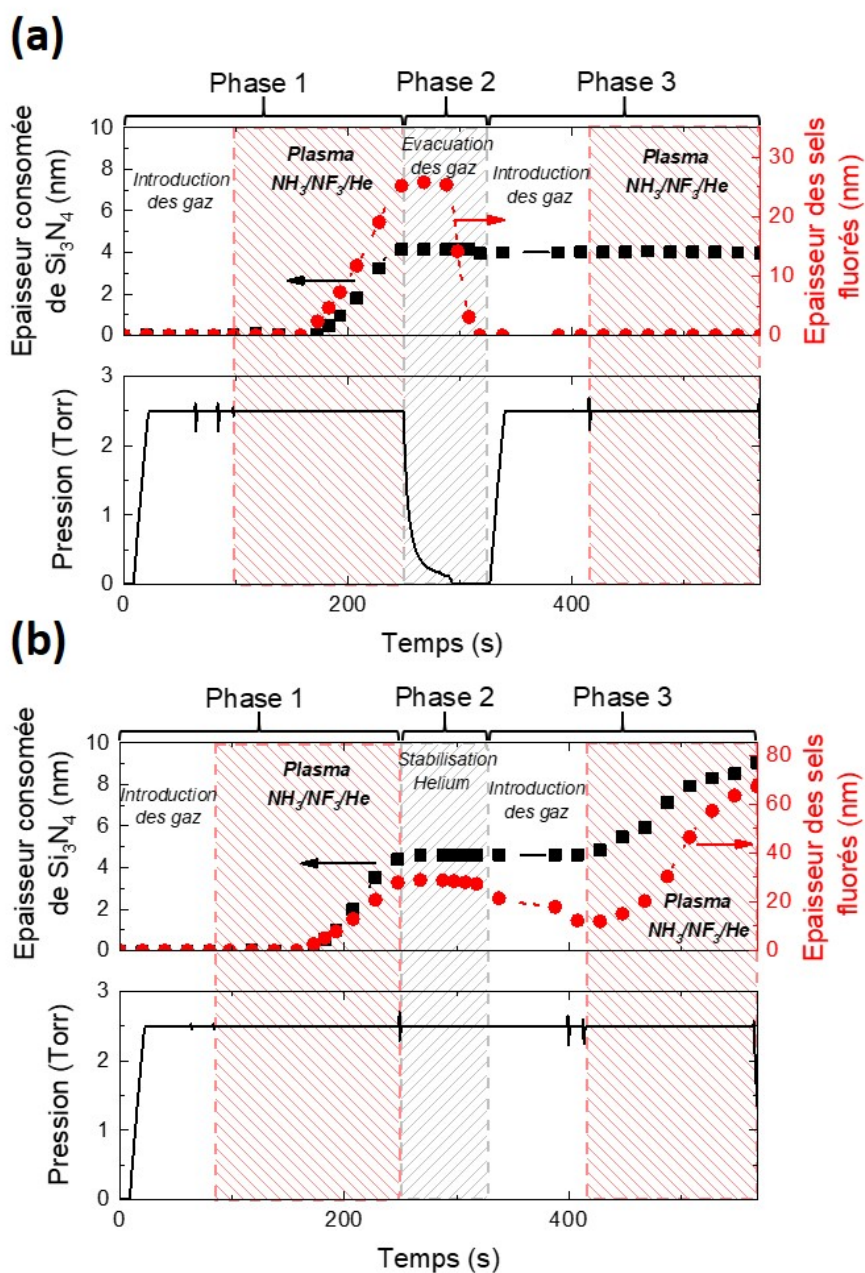


FIGURE 4.22 – Cinétique de gravure et de la formation de la couche de sel fluoré d'un film de Si_3N_4 LPCVD avec son oxyde natif pendant un procédé de trois phases. Les phases 1 et 3 sont identiques et correspondent à l'introduction des gaz du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ et à la stabilisation de la pression à 2,5 Torr (zone blanche) puis à la gravure par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (zone hachurée rouge : 150 s ; 2,5 Torr). La phase 2 (zone hachurée grise) correspond (a) à une étape d'évacuation des gaz ($P < 1$ mTorr), (b) à une étape de stabilisation par flux d'hélium (2,5 Torr). Pour les deux figures, la pression dans le réacteur est également représentée. La température du substrat est maintenue à 100 °C pendant tout le procédé.

de gravure du film de Si_3N_4 et de la formation des sels fluorés de la phase 1 sont les mêmes que pour la première expérience. Dans la phase 2, la couche de sel fluoré n'est cette fois ci pas totalement évacuée grâce au maintien de la pression à 2,5 Torr (1500 sccm). Une légère diminution de la couche de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ est tout de même observée pendant la phase 2. Ceci indique que la sublimation de la couche de sel fluoré n'est pas nulle à 2,5 Torr mais que la vitesse de sublimation est grandement réduite. Finalement, lorsque l'on redémarre le plasma, aucun temps d'incubation n'est observé et la gravure reprend instantanément (Phase 3). La comparaison des deux expériences met en évidence que la présence de sels à la surface du nitrure permet d'initier la gravure, comme s'il constituait un réservoir de réactants.

4.3.1.5 Mécanismes de gravure du film de Si_3N_4 LPCVD

En nous basant sur les cinétiques de gravure des films de SiO_2 et de Si_3N_4 obtenues au cours des expériences précédentes, nous pouvons proposer des mécanismes pour expliquer les temps d'incubation et les régimes de gravure linéaire et parabolique en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$.

a) Temps d'incubation :

Comme nous l'avons montré, les cinétiques des films de Si_3N_4 et de SiO_2 dans le plasma délocalisé se font via un temps d'incubation qui précède la gravure liée à l'adsorption des espèces réactives sur la surface. Ce temps d'incubation peut être divisé en deux régimes : une phase d'adsorption (sub-)monocouche et une phase d'adsorption multicouche observable par ellipsométrie. Nous pensons que ce que nous voyons par ellipsométrie sont les espèces NH_3 et HF qui s'adsorbent et forment les sels d'ammonium NH_4F et $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$.

De plus, nous avons montré qu'à 100 °C, ce temps d'incubation dépend de l'état de surface puisqu'il est différent selon le matériau exposé Si_3N_4 ou SiO_2 , et également que la présence de liaisons Si-O (de par la présence d'un oxyde natif) sur la surface du nitrure favorise l'adsorption. Ce dernier point est cohérent avec les observations de Knolle *et al.* qui ont montré que la formation de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ à la surface d'un film de Si_3N_4 (et, par conséquent, la gravure du film) lors de son exposition à la post-décharge d'un plasma délocalisé de CF_4 (ICP) n'apparaît que si cette dernière est hydrogénée et oxydée [Knolle 1988].

De manière très simpliste, en s'inspirant des travaux de Langmuir qui a formalisé la théorie de cinétique d'adsorption et de désorption d'espèces, on peut décrire l'évolution du taux de recouvrement, θ , d'une surface en espèces réactives en fonction du temps [Langmuir 1918]. Le taux de recouvrement des espèces réactives est défini par le rapport entre le nombre d'atomes (ou molécules) adsorbés, N_a , et le nombre de site disponibles, N , à la surface de l'échantillon gravé (cf. Eq.4.26) :

$$\theta = \frac{N_a}{N} \quad (4.26)$$

Ce taux de recouvrement va évoluer en fonction du flux d'espèces provenant de la phase gazeuse qui va coller à la surface avec une probabilité s sur les sites disponibles (coefficient de collage) et du flux d'espèces qui va désorber libérant ainsi un site. L'évolution du taux de recouvrement en fonction du temps est alors définie par l'équation 4.27 :

$$\frac{d\theta}{dt} = r_a - r_d \quad (4.27)$$

Où r_a et r_d correspondent respectivement aux vitesses d'adsorption et de désorption des molécules. La vitesse d'adsorption r_a est définie par :

$$r_a = s_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \times f(\theta) \times F \times A \quad (4.28)$$

Où $s_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} = k_a$ avec k_a la probabilité d'adsorption par unité de temps et de surface et $s_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \times f(\theta) = s$. s est défini comme le coefficient de collage avec s_0 le coefficient de collage à recouvrement nul ; $e^{\frac{-E_a}{kT}}$ signifie la dépendance en température de type Boltzman pour l'adsorption et E_a est l'énergie d'activation pour l'adsorption des molécules. $f(\theta)$ correspond à la dépendance du coefficient de collage avec le recouvrement. Dans le cas d'une adsorption moléculaire sans dissociation, $f(\theta) = 1 - \theta$ tandis que $f(\theta) = (1 - \theta)^2$ lors d'un cas avec dissociation des espèces du plasma à la surface. A correspond à l'aire de la surface considérée et F au nombre de collisions moléculaires par unité de surface et de temps. F est défini par la relation de Hertz Knudsen 4.29 :

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (4.29)$$

Avec P la pression du gaz, T la température du gaz et m est la masse d'une molécule.

De son côté, la vitesse de désorption est définie par :

$$r_d = k_d \theta^n \times A \quad (4.30)$$

Où $n = 1$ dans un cas non dissociatif et $n = 2$ dans un cas dissociatif et :

$$k_d = k_0 e^{\frac{-E_d}{kT}} \quad (4.31)$$

Où E_d est l'énergie d'activation pour la désorption d'une molécule et k_d une probabilité de désorption par unité de temps et de surface.

Dans le cas d'une adsorption non dissociative, l'équation 4.27 devient :

$$\frac{d\theta}{dt} = A k_a F (1 - \theta) - k_d A \theta \quad (4.32)$$

On obtient l'équation différentielle :

$$\frac{d\theta(t)}{dt} + A(k_a F + k_d)\theta = Ak_a F \quad (4.33)$$

En résolvant cette équation différentielle, on obtient :

$$\theta(t) = \frac{k_a F}{k_a F + k_d} (1 - e^{-A(k_a F + k_d)t}) \quad (4.34)$$

Grâce à cette équation, il est possible de savoir de quelle manière le recouvrement θ évolue en fonction du temps (cf. Fig.4.23). A l'équilibre, quand les vitesses d'absorption et de désorption se compensent, on a un taux de recouvrement à l'équilibre θ_{eq} donné par l'équation 4.35.

$$\theta_{eq} = \frac{k_a F}{k_a F + k_d} = \frac{\frac{k_a}{k_d} F}{\frac{k_a}{k_d} F + 1} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (4.35)$$

Où K correspond à une constante d'équilibre et est défini par l'équation suivante :

$$K = \frac{s_0 e^{Q/kT}}{\sqrt{2\pi m kT} \times k_0} \quad (4.36)$$

Q est l'enthalpie d'adsorption et vaut $Q = E_d - E_a$.

Si on imagine un cas où, pour démarrer la gravure il faut un recouvrement minimum θ_c , alors le temps d'incubation τ est égal au temps nécessaire pour atteindre ce recouvrement θ_c , soit t_c (cf. Fig.4.23).

Ainsi, dans un cas de Langmuir de premier ordre et à pression et température constante, le temps d'incubation va dépendre des constantes d'adsorption k_a et de désorption k_d pour chaque matériau et également du taux de recouvrement critique nécessaire au démarrage des réactions.

Miki *et al.* ont montré que lors de la gravure de SiO₂ en HF/H₂O vapeur, il y a une concentration critique de réactants à atteindre qui est différente selon la nature du SiO₂ [Miki 1990]. Une surface hydratée tel qu'un oxyde natif ou un "Wet Oxide" va nécessiter des pressions partielles de HF seuils plus faibles que des oxydes thermiques. De ce fait, la réaction sur les oxydes natifs est plus favorable que sur des oxydes thermiques. Il a également été montré que du HF vapeur seul ne peut pas graver du SiO₂ thermique. Pour que la réaction se déclenche, il faut une molécule polaire soit sur le substrat (Si-OH) soit dans la phase gazeuse (comme de l'H₂O ajouté) pour diminuer la barrière énergétique d'adsorption. Ceci pourrait expliquer les différents temps d'incubation observés sur les surfaces de Si₃N₄ avec et sans oxyde natif, et les surfaces de SiO₂. De plus, Knotter *et al.* ont montré que, dans un environnement HF liquide, lorsqu'une terminaison OH est créée en surface d'un substrat Si₃N₄ (sans

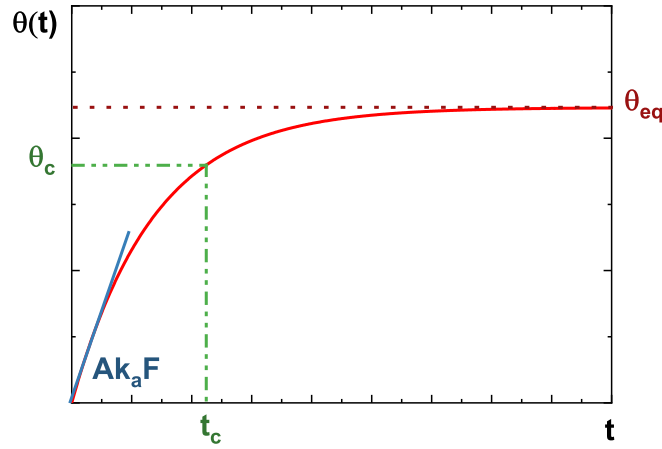


FIGURE 4.23 – Évolution du taux de recouvrement θ en fonction du temps dans un cas de Langmuir de premier ordre.

oxyde natif), cela permet un nouveau cheminement de réaction du fluor avec le Si dans lequel ni la formation de l'état Si^+ ni la cassure de la liaison Si-O ne sont nécessaires [Knotter 2001]. La formation de terminaison OH en extrême surface est donc cruciale pour les deux matériaux puisqu'elle permet de diminuer l'énergie d'activation de la réaction chimique. On peut émettre l'hypothèse que la quantité de terminaisons SiOH est plus grande sur Si_3N_4 avec oxyde natif, puis sur SiO_2 thermique puis sur le Si_3N_4 désoxydé. Ces terminaisons SiOH permettraient de diminuer l'énergie d'activation d'adsorption et on aurait $E_a(\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ oxyde natif}) < E_a(\text{SiO}_2) < E_a(\text{Si}_3\text{N}_4)$. Par conséquent, l'enthalpie d'adsorption Q évoluerait $Q(\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ oxyde natif}) > Q(\text{SiO}_2) > Q(\text{Si}_3\text{N}_4)$ et donc $\theta_{eq \text{ SiN natif}} > \theta_{eq \text{ SiO}} > \theta_{eq \text{ SiN}}$. La figure 4.24 illustre l'évolution du taux de recouvrement dans le cas où $E_a(\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ oxyde natif}) < E_a(\text{SiO}_2)$ avec des constantes de désorption identiques. On constate que le taux de recouvrement critique sera atteint plus vite dans le cas du Si_3N_4 avec oxyde natif.

Comme nous venons de le voir, l'utilisation de l'isotherme de Langmuir au premier ordre nous permet de visualiser de manière simplifiée la façon dont les mécanismes d'adsorption et de désorption influent sur le temps d'incubation d'un matériau. En réalité cependant, les mécanismes sont beaucoup plus compliqués. En effet, le modèle de Langmuir du premier ordre ne prend en compte que les adsorptions non dissociatives et qu'une seule espèce réactive, et ne tient donc pas compte des effets d'interaction latérales entre les molécules. Dans notre cas, au moins deux espèces réactives se disputent les sites d'adsorption et les adsorptions sont probablement dissociatives. Il faudrait alors utiliser l'isotherme de Langmuir du second ordre pour lequel la dépendance du coefficient de collage avec le recouvrement n'évolue plus en $1 - \theta$ mais en $(1 - \theta)^2$. Le recouvrement à l'équilibre s'écrit alors de la forme [Ranke 2002] :

$$\theta_{eq} = \frac{\sqrt{K_2 P}}{1 + \sqrt{K_2 P}} \quad (4.37)$$

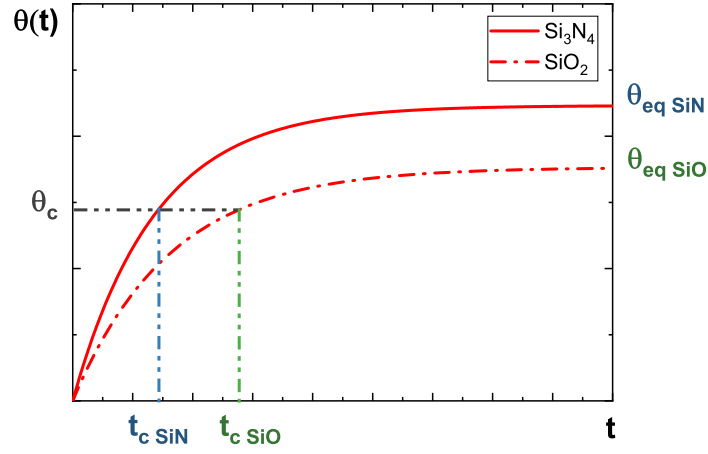


FIGURE 4.24 – Évolution du taux de recouvrement θ pour un film de SiO_2 et pour un film de Si_3N_4 avec oxyde natif en fonction du temps dans un cas de Langmuir de premier ordre en faisant l'hypothèse que $E_a(\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ oxyde natif}) < E_a(\text{SiO}_2)$.

Où $K_2 = \frac{s_0 e^{Q/kT}}{\nu_2 \times \sigma_A^2 \sqrt{2\pi m k T} \times k_0}$ avec ν_2 le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius à l'ordre 2 et σ_A la densité de site d'adsorption.

Le formalisme de Langmuir est valable pour une monocouche d'adsorbat, soit notre première phase de notre temps d'incubation. Or, d'après les analyses ellipsométriques, il semblerait que l'on rentre dans un régime d'adsorption multicouches. Dans ce régime d'adsorption, le modèle le plus réaliste est celui suggéré par Brunauer, Emmett, et Teller, nommé le modèle BET et qui est un modèle dérivé des équations de Langmuir [Brunauer 1938, Lee 1996, Han 1999, Oura 2003]. A l'équilibre, le taux de recouvrement est défini par :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{C_B x_B}{(1 - x_B)(1 + (C_B - 1)x_B)} \quad (4.38)$$

Où

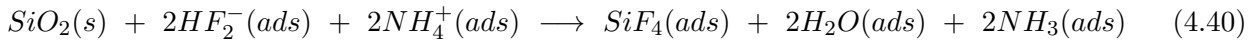
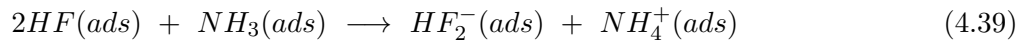
- V est le volume total de gaz adsorbé et V_m est le volume de gaz adsorbés sur la première couche (monocouche).
- $x_B = P/P_{sat}$ avec P_{sat} la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience.
- C_B est une constante exponentielle de la forme $ae^{-\Delta E/RT}$ avec $\Delta E = E_a - E_l$ la différence entre les enthalpies d'adsorption et de liquéfaction, R la constante des gaz parfait et a est une constante.

b) Régime de gravure linéaire :

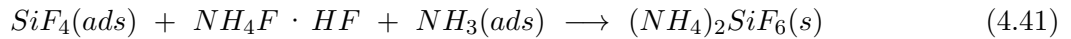
Lorsque la réaction démarre, les cinétiques de gravure des films de SiO_2 et de Si_3N_4 présentent dans un premier temps un régime de gravure linéaire, le SiO_2 étant gravé plus vite que le Si_3N_4 . Cette

tendance n'est pas surprenante si on considère la littérature sur la gravure du SiO_2 et du Si_3N_4 en chimie liquide HF. Dans quasiment toutes les conditions de dilution, de pH et de température, le SiO_2 est gravé plus vite que le Si_3N_4 . Comme déjà mentionné, le SiO_2 est gravé de manière préférentielle par les ions HF_2^- mais les réactions sont possibles avec F^- , alors que dans le cas du Si_3N_4 , F^- est l'espèce gravante dominante et les réactions avec les ions HF_2^- sont très lentes. Pour inverser la tendance, il faut être dans des conditions qui favorisent les ions F^- comme espèces majoritaires de la solution (forte dilution, et haute température). Ainsi, nous sommes vraisemblablement dans un cas où la formation de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ sur les surfaces de Si_3N_4 et SiO_2 est favorisée par rapport à celle du NH_4F , expliquant cette différence de cinétique de gravure entre le SiO_2 et le Si_3N_4 .

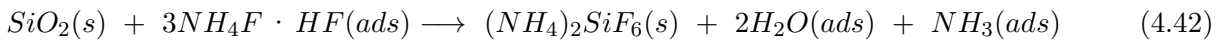
Dans ce régime de gravure linéaire, les cinétiques de gravure vont être pilotées par les concentrations de NH_3 et de HF adsorbées (condensées sur la surface) permettant de former le $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ et qui sont en équilibre avec les pressions partielles des gaz de NH_3 et HF. En s'inspirant des mécanismes proposés par Lee *et al.*, qui ont étudié la gravure du SiO_2 en HF/ CH_3OH vapeur, on peut proposer la suite de réaction suivante pour les mécanismes de gravure du SiO_2 avec les conditions plasma de cette section (Cf. Eqs.4.39 et 4.40) [Lee 1996] :



Le SiF_4 est dans un second temps transformés en sels de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:



Où le $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ est formé grâce à 2 HF et un NH_3 adsorbés. Ainsi, on obtient une équation globale de la transformation du SiO_2 en sels fluorés de la forme :



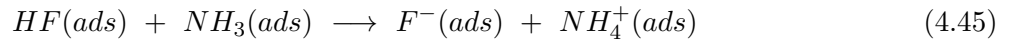
L'eau et le NH_3 produits peuvent ensuite désorber dans la phase gazeuse ou bien rester dans le film et participer aux réactions ultérieures. La vitesse de gravure est ainsi limitée par les espèces réactives mises à disposition pour réagir avec la surface, c'est-à-dire les espèces réactives adsorbées dans la phase gazeuse multicouche. Dans notre cas, la réaction limitante est donc fournie par l'équation 4.39. La vitesse de gravure ER peut alors être exprimée selon l'équation 4.43 où θ_{HF} et θ_{NH_3} sont fournis par le modèle de BET (cf. Eq.4.38) et où K_s est une constante de réaction.

$$ER = K_s \theta_{\text{HF}}^2 \theta_{\text{NH}_3} \quad (4.43)$$

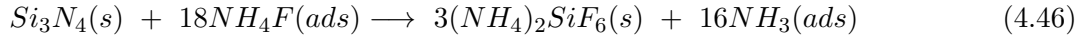
Dans le cas d'un film de Si_3N_4 , si on considère que les espèces gravant le nitrure de silicium sont identiques à celles qui gravent le SiO_2 (cf. Eq.4.39), on obtient une transformation du Si_3N_4 en sels de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ donnée par l'équation globale 4.44 :



On peut également envisager une réaction parallèle faisant intervenir des ions F^- :



Ce qui nous donne alors l'équation bilan suivante :



Dans le cas où la réaction est donnée par l'équation 4.45, les vitesses de gravure du Si_3N_4 seront données par la relation 4.47 :

$$ER = K_s \theta_{\text{HF}} \theta_{\text{NH}_3} \quad (4.47)$$

Il est cependant difficile d'affirmer quelle réaction entre 4.44 et 4.46 prédomine. Si nous ne sommes pas limités par la pression partielle du HF, alors il est vraisemblable que le $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ sera formé de manière préférentielle au NH_4F et que la transformation en $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ se fasse via l'équation 4.44. Dans le cas contraire, ce sera l'équation 4.46.

Il est intéressant de souligner que lors de la gravure d'un Si_3N_4 avec son oxyde natif, les réactions mises en jeu seront similaires à 4.42, ce qui signifie que de l'eau sera créée comme produit de réaction. Il est possible que cette eau puisse jouer un rôle auto-catalyseur en venant oxyder le Si_3N_4 et permettre ensuite la réaction 4.42 de s'entretenir (cf. Fig.4.25).

c) Régime de gravure parabolique :

Dans le second régime de gravure, les cinétiques de gravure ne sont plus limitées par l'adsorption des espèces réactives à la surface mais plutôt par des phénomènes de transfert de masse des espèces réactives de la phase gazeuse vers la surface (où elles se condensent) ou par le transport des produits de gravure de la phase d'adsorption multicouche vers la phase gazeuse. Dans ce régime, la vitesse de gravure du Si_3N_4 est plus importante que celle du SiO_2 . Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette inversion des tendances.

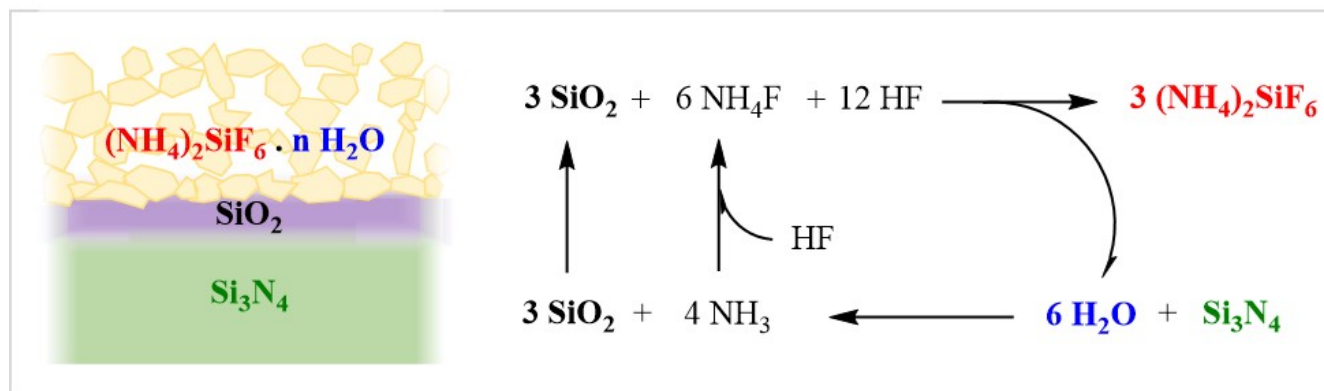


FIGURE 4.25 – Cheminement réactionnel de la gravure d'un film de Si_3N_4 en post-décharge d'un plasma de NH_3/NF_3 .

Tout d'abord, il est possible que, dans le régime parabolique, la diffusion des espèces de gravure au travers de la couche de sel fluoré est plus rapide pour le film de Si_3N_4 que pour celui de SiO_2 . En effet, lors de la diffusion des espèces réactives au travers d'une couche, on distingue trois vitesses de diffusion distinctes pour le NH_3 et le HF qui dépendent de la dimension et de la réactivité des espèces de gravure. La première est la vitesse de diffusion dans le vide D_s et qui est due à la probable porosité des sels fluorés. La seconde est la vitesse de diffusion aux joints de grain D_g tandis que la troisième est la vitesse de diffusion au travers des polycristaux de sel fluoré (D_v). Une illustration des trois régimes de diffusion du NH_3 et du HF au travers de la couche de sel fluoré est proposée dans la figure 4.26. Généralement, la vitesse de diffusion est la plus importante dans le vide et la plus faible dans les polycristaux ($D_s > D_g > D_v$) [Mehrer 2007]. Or, lorsque nous avons calculé les rapports volumétriques théoriques des sels fluorés formés sur SiO_2 et Si_3N_4 , nous avons vu qu'il était possible que la densité des sels fluorés formés sur SiO_2 soit de 2,43 contre 1,96 pour ceux formés sur Si_3N_4 . Une telle différence de densité pourrait alors expliquer une diffusion plus rapide du HF et du NH_3 au travers des sels fluorés formés sur Si_3N_4 .

De même, il est possible que la diffusion du F^- soit plus favorable au travers de la couche de sels fluorés que celle du HF_2^- nécessaire pour graver le SiO_2 .

Enfin, pour le Si_3N_4 , on libère du NH_3 lors de la gravure du Si_3N_4 avec le HF pour former du SiF_4 . Le NH_3 est donc présent dans l'adsorbat pour permettre des réactions ultérieures avec le SiF_4 et on est donc moins limité par l'apport et la diffusion du NH_3 depuis la phase gazeuse jusqu'à l'adsorbat.

4.3.2 Impact de la température du substrat

L'impact de la température sur les cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 LPCVD et SiO_2 Thermique en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ a également été étudié. Les expériences présentées dans cette section ont été réalisées sur des coupons de Si_3N_4 et de SiO_2 collés sur des plaques de silicium (cf. Chap.2). L'oxyde natif est toujours présent sur les films de nitrure de silicium sauf s'il est mentionné dans le texte qu'il a été retiré.

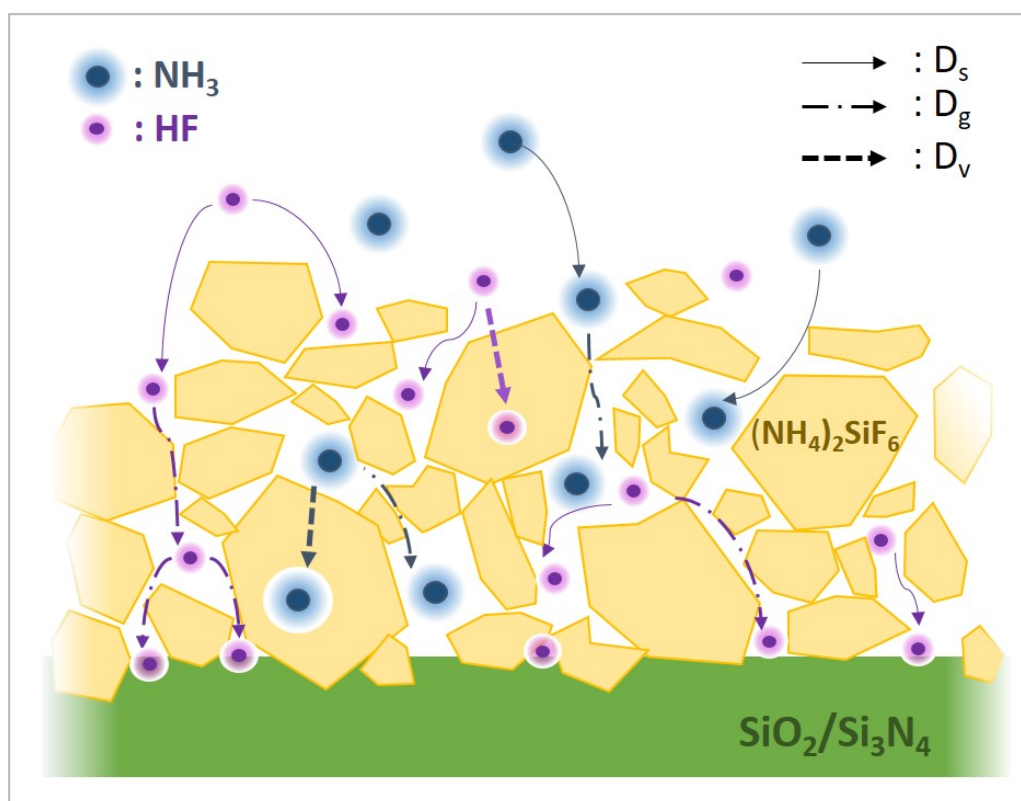


FIGURE 4.26 – Illustration des trois régimes de diffusions observés dans la couche poreuse de sel fluoré formée sur SiO_2 ou Si_3N_4 . D_s , D_g et D_v correspondent respectivement aux vitesses de diffusion dans le vide, aux joints de grains et dans un polycristal.

4.3.2.1 Cinétiques de gravure en fonction de la température du substrat

Les échantillons de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD avec oxyde natif ont été exposés aux mêmes conditions plasma que précédemment (1000 s ; 250 W ; 2,5 Torr ; $\text{NH}_3 = 400$ sccm ; $\text{NF}_3 = 40$ sccm ; He = 1400 sccm) avec des températures d'échantillon variant de 60 °C à 120 °C.

Les figures 4.27 (a) et (b) présentent les cinétiques de gravure des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD en fonction de la température du substrat en post-décharge d'un plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ par ellipsométrie. Pour toutes les températures de procédé étudiées, lorsqu'une consommation du matériau est observée, la gravure se fait via la formation d'une couche de sel fluoré. Pour le film de Si_3N_4 LPCVD à 120 °C, ni formation de sel fluoré ni consommation du matériau n'est observée. On constate que la température du substrat impacte à la fois les vitesses de consommation du SiO_2 et du Si_3N_4 mais aussi la durée des temps d'incubations.

4.3.2.2 Impact de la température sur le temps d'incubation

La figure 4.28 illustre l'évolution du temps d'incubation totale avec la température pour les deux matériaux. On constate clairement une augmentation du temps d'incubation avec la température, notamment via une augmentation du temps nécessaire pour greffer la première monocouche. A 120

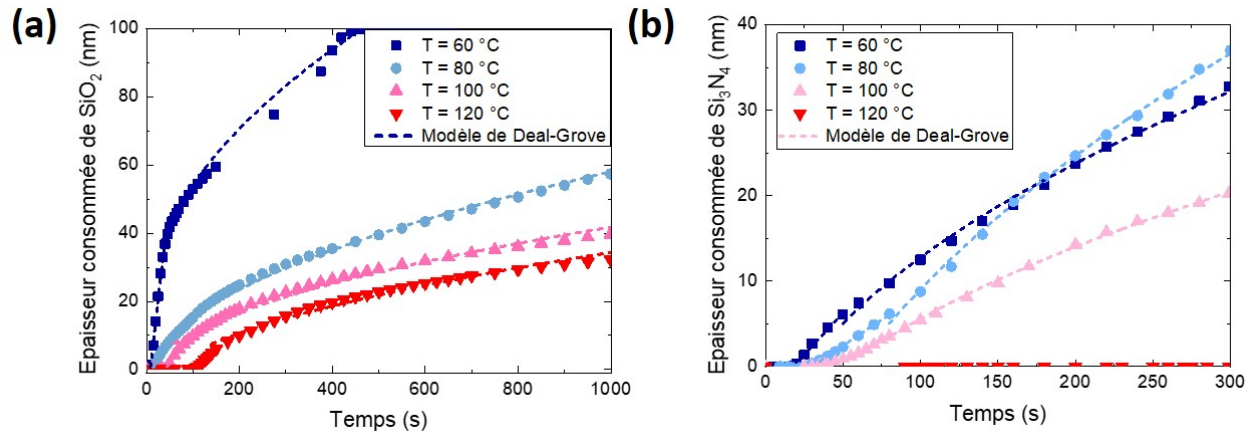


FIGURE 4.27 – Cinétiques de gravure des films de (a) SiO_2 Thermique et (b) Si_3N_4 LPCVD en fonction de la température de l'échantillon en post-décharge d'un plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (1000 s ; 250 W ; 2,5 Torr ; $\text{NH}_3 = 400$ sccm ; $\text{NF}_3 = 40$ sccm ; $\text{He} = 1400$ sccm). Les cinétiques de gravure des deux matériaux sont modélisées avec le modèle de Deal-Grove.

SiO_2			
Température	b (nm.s ⁻¹)	B (nm ² .s ⁻¹)	S $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (R1)
60 °C	$1,18 \pm 4.10^{-2}$	$15,76 \pm 48.10^{-2}$	6,2
80 °C	$0,26 \pm 4.10^{-3}$	$3,92 \pm 4.10^{-2}$	2,2
100 °C	$0,18 \pm 11.10^{-3}$	$1,84 \pm 4.10^{-2}$	2,3
120 °C	$0,12 \pm 4.10^{-3}$	$1,84 \pm 8.10^{-2}$	∞
Si_3N_4			
Température	b (nm.s ⁻¹)	B (nm ² .s ⁻¹)	-
60 °C	$0,19 \pm 8.10^{-3}$	$6,76 \pm 12.10^{-2}$	-
80 °C	$0,12 \pm 2.10^{-3}$	$14,21 \pm 12.10^{-2}$	-
100 °C	$0,08 \pm 4.10^{-3}$	$4,16 \pm 6.10^{-2}$	-

TABLE 4.6 – Valeurs du coefficient directeur b du régime linéaire (R1) et de la constante parabolique B du régime parabolique (R2) pour les films de SiO_2 et de Si_3N_4 en fonction de la température. La sélectivité (S) du SiO_2 par rapport au Si_3N_4 obtenue dans le régime linéaire est également représentée.

°C, ce temps est infini sur Si_3N_4 , les espèces n'arrivent pas à s'adsorber et la gravure ne démarre pas. Comme mentionné dans la section 4.3.1.5, l'évolution du taux de recouvrement d'une surface en fonction du temps résulte d'une compétition entre les vitesses d'adsorption et de désorption qui sont toutes les deux activées thermiquement. Nos résultats suggèrent que dans notre système, une augmentation de température favorise la désorption. On va donc mettre plus de temps pour atteindre le taux de recouvrement critique et les temps d'incubation augmentent.

On a également constaté que l'épaisseur d'absorbat multicouche mesurée au moment de commencer la gravure (à la fin du temps d'incubation) est du même ordre de grandeur pour les deux substrats et varie de 6 nm à 3 nm quand la température augmente de 60 °C à 100 °C, confirmant que l'adsorption des espèces est favorisée à plus basse température.

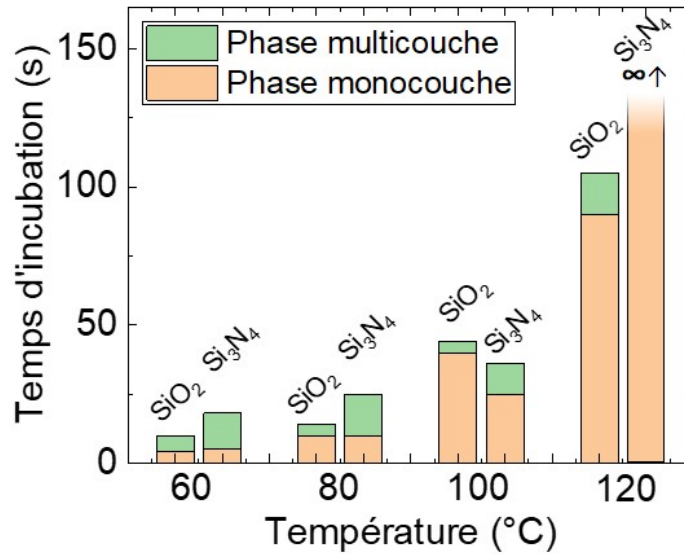


FIGURE 4.28 – Temps d'incubation des films de SiO_2 Thermique et Si_3N_4 LPCVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ en fonction de la température du substrat.

Il est intéressant de remarquer que les temps d'incubation sont toujours plus faibles sur SiO_2 que sur Si_3N_4 sauf à 100 °C, qui était le cas d'étude de la section précédente. Ce résultat est reproductible et a été observé pour d'autres conditions de débit de gaz (cf. section suivante). Une hypothèse est la suivante. D'après les températures d'ébullition de NH_3 et de HF dans les conditions standards, le NH_3 ($T_{eb} = -33,5$ °C) est plus volatil que le HF ($T_{eb} = 19,5$ °C). On peut alors penser que l'adsorption de NH_3 est moins favorable que celle du HF . Nous avons dit que nous ne voyions pas de gravure dans les temps d'incubation mais il existe peut-être une gravure dans le régime dit de multi-absorption des premières monocouches (< 1 nm) du SiO_2 ou Si_3N_4 qui conduit à la formation de SiF_4 (gravure difficile à évaluer par ellipsométrie). Dans le cas du Si_3N_4 , cette gravure s'accompagne également d'une formation de NH_3 . Il est alors possible qu'à 100 °C, la gravure du Si_3N_4 est suffisante pour apporter le NH_3 nécessaire pour que l'adsorbat se forme plus vite que sur SiO_2 .

4.3.2.3 Impact de la température sur les vitesses de gravures

Pour les deux matériaux, l'épaisseur consommée a été modélisée grâce au modèle de diffusion de Deal et Grove [Deal 1965]. Les paramètres de modélisation du modèle de Deal-Grove en fonction de la température pour les deux matériaux sont résumés dans le tableau 4.6. Pour toutes les conditions où une gravure se produit, celle-ci s'opère via la formation de sels $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Nous avons constaté que le rapport volumétrique augmente légèrement pour la température de 60 °C, pour les deux matériaux. Cela peut être dû au fait que l'épaisseur de dépôt mesurée correspond non seulement à une épaisseur de sels $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ formés mais également à une condensation plus importante de NH_3 et HF pour former les sels réactifs NH_4F et $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ (cf. Fig.4.29 (a)).

Si on s'intéresse dans un premier temps aux valeurs des constantes de vitesse de gravure obtenues pour les régimes linéaire (R1), on constate que la vitesse de réaction des deux matériaux diminue

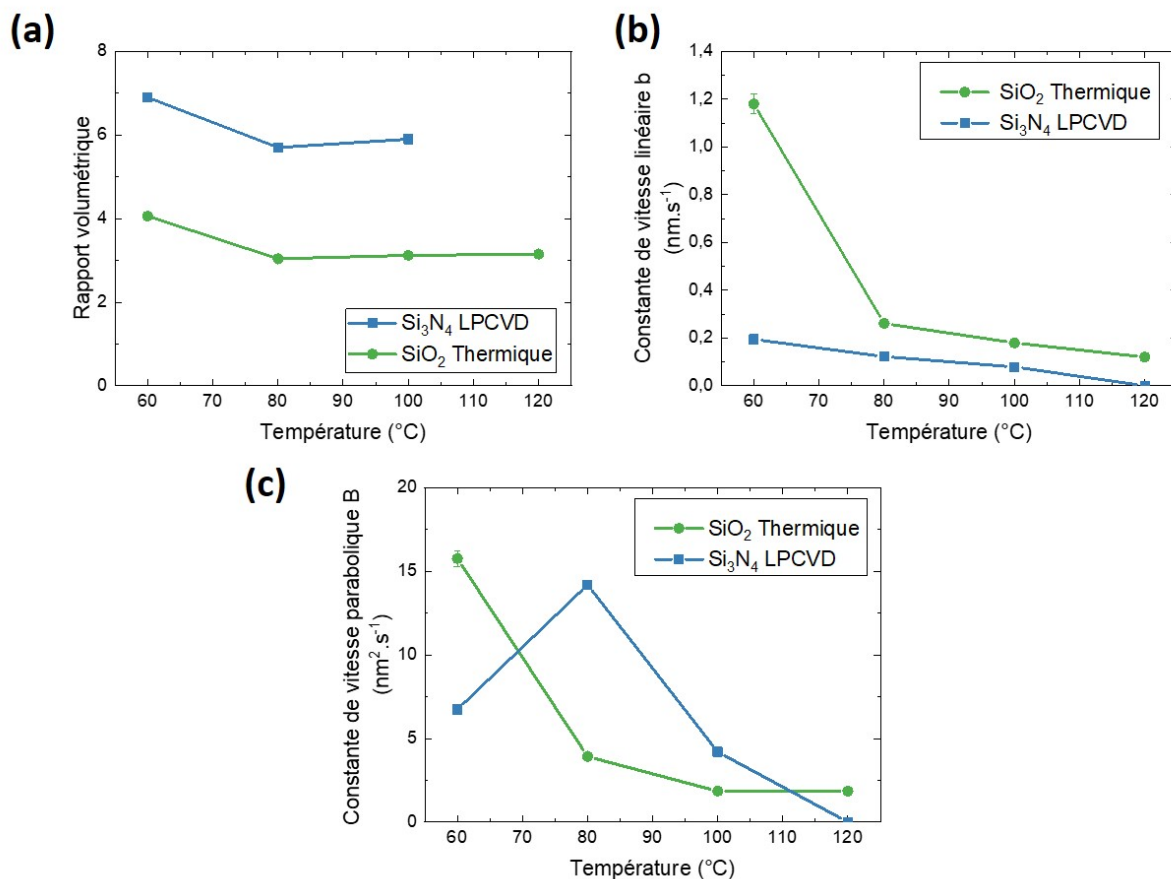


FIGURE 4.29 – (a) Rapports volumétriques des films de SiO_2 Thermique et Si_3N_4 LPCVD en fonction de la température de l'échantillon. Valeurs des constantes de vitesse de gravure obtenues pour les régimes (b) linéaire (R1) et (c) parabolique (R2) pour les films de Si_3N_4 LPCVD et SiO_2 Thermique en fonction de la température.

lorsque la température du substrat augmente (cf. Fig.4.29 (b)). Le SiO_2 est consommé plus vite que le Si_3N_4 pour toutes les températures. L'augmentation de la température a surtout un impact sur le SiO_2 , où on constate une chute de 78 % de la vitesse de consommation de SiO_2 en passant de 60 °C à 100 °C.

Cette diminution des vitesses de consommation des matériaux avec la température est contre-intuitive si on ne considère uniquement que des mécanismes pilotés par une réaction chimique activée thermiquement. Cela voudrait dire que l'énergie d'activation des réactions chimiques 4.42 et 4.46 pour le SiO_2 et le Si_3N_4 respectivement est négative, comme le montre la figure 4.30 qui représente le logarithme de la vitesse de gravure linéaire en fonction de $1/T$. A partir de ces courbes, nous avons déterminé une énergie d'activation apparente de -22 et -23 kJ.mol^{-1} pour le SiO_2 et pour le Si_3N_4 respectivement. Cette régression linéaire a été réalisée sur la plage de température 60 - 100 °C pour le Si_3N_4 et la plage 80 - 120 °C pour le SiO_2 . Cette tendance montre bien l'importance de la présence d'un adsorbat sur la surface qui constitue le réservoir de produits réactifs. Or, comme nous l'avons vu pour le temps d'incubation, ce réservoir est fortement dépeuplé quand on augmente la température. D'après l'équation 4.43, la cinétique de gravure des matériaux est proportionnelle à une constante de réaction K_s dépendant de la température et des concentrations de NH_3 et HF dans l'adsorbat, et plus précisément dans la première monocouche. On peut supposer que, au premier ordre, ces concentrations (taux de recouvrement) sont proportionnelles aux pressions partielles de HF (P_{HF}) et de NH_3 (P_{NH_3}). Par conséquent, elles peuvent être représentées par les équations 4.48 et 4.49 :

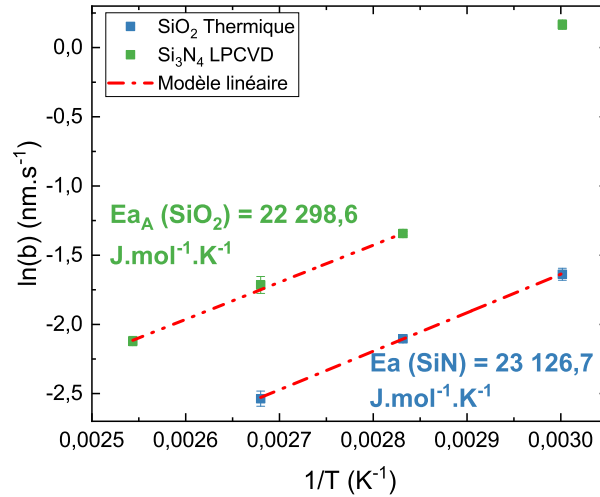


FIGURE 4.30 – Évolution du logarithme népérien des constantes de vitesses b (dans le régime linéaire) en fonction de l'inverse de la température. Les énergies d'activations sont obtenues grâce à la fonction d'Arrhenius qui stipule que le coefficient de la droite du modèle linéaire est égale à $\frac{-E_a}{R}$.

$$\theta_{\text{HF}} = K_{\text{HF}} P_{\text{HF}} \quad (4.48)$$

$$\theta_{\text{NH}_3} = K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} \quad (4.49)$$

Où K_{HF} et K_{NH_3} sont des constantes d'équilibre pour l'adsorption du HF et du NH₃. On peut alors exprimer les cinétiques de gravure sur SiO₂ et sur Si₃N₄ données par les équations 4.43 et 4.47 plus haut par les équations 4.50 et 4.51 respectivement :

$$ER(SiO_2) = K_{s\ SiO} K_{HF}^2 K_{NH_3} P_{HF}^2 P_{NH_3} \quad (4.50)$$

$$ER(Si_3N_4) = K_{s\ SiN} K_{HF} K_{NH_3} P_{HF} P_{NH_3} \quad (4.51)$$

Les énergies d'activation apparente des réactions 4.42 et 4.46 peuvent alors être exprimées de manière très simpliste par la somme de l'énergie d'activation chimique de la réaction et des enthalpies de condensation du HF et du NH₃ selon les équations 4.52 et 4.53 :

$$E_a(SiO_2) = E_{s\ SiO} + 2\Delta H_{HF} + \Delta H_{NH_3} \quad (4.52)$$

$$E_a(Si_3N_4) = E_{s\ SiN} + \Delta H_{HF} + \Delta H_{NH_3} \quad (4.53)$$

Où E_s correspond à l'énergie d'activation de la réaction chimique des équations 4.42 et 4.46 (qui est positive) et ΔH_{HF} et ΔH_{NH_3} correspondent aux enthalpies de condensation du HF et du NH₃ respectivement, et qui sont des termes négatifs. Une énergie d'activation apparente négative impliquerait donc que l'énergie d'activation de la réaction est inférieure en valeur absolue aux sommes des enthalpies de condensation du HF et NH₃ dans notre système aux pressions et températures considérées.

Il faut souligner que dans le cas du SiO₂, il y a clairement une transition vers un autre régime de gravure quand on diminue la température en dessous de 60 °C (cf Fig.4.30). Il est possible que sur la plage de température 80 - 120 °C, les cinétiques de réactions du SiO₂ soient limitées par l'apport des espèces NH₃ et HF et que ce ne soit plus le cas à 60 °C.

Pour le régime parabolique (R2), la vitesse de consommation du SiO₂ diminue en fonction de la température du substrat tandis que l'évolution pour le Si₃N₄ n'est pas linéaire avec la température : elle augmente entre 60 et 80 °C puis diminue à plus haute température (cf. Fig.4.29 (c)). La tendance pour le SiO₂ peut se comprendre. Si on dépeuple en espèces réactives l'adsorbat par une augmentation de température, on aura forcément moins d'espèces qui vont diffuser à travers l'adsorbat et atteindre la surface pour réagir. Nous n'avons pas d'explication pour l'augmentation des cinétiques du Si₃N₄ à 80 °C dans le régime parabolique.

4.3.3 Impact des ratios de gaz

L'impact de la chimie des gaz sur les cinétiques de gravure des films de SiO₂ Thermique et de Si₃N₄ a également été étudié. Nous avons fait varier les ratios de gaz de NH₃ et NF₃ pour deux températures de procédé : 60 et 100 °C en gardant le débit total constant. Ces deux températures

correspondent respectivement à la température utilisée pour caractériser la couche de sels fluorés et la seconde à notre température de fonctionnement pour le procédé *Smart Etch*.

Avec du recul, les expériences à mener auraient été de faire varier la pression partielle de NF_3 (ou respectivement NH_3) en gardant la pression partielle de NH_3 (respectivement NF_3) constante, ce qui nous aurait plus guider dans la compréhension des mécanismes. Les résultats obtenus seront tout de même présentés ici.

Le ratio de gaz que nous avons utilisé depuis le début de nos expériences est de 400 sccm de NH_3 , 40 sccm de NF_3 et 1400 sccm de He. Ce ratio R peut être défini par l'équation 4.54 suivante :

$$R = \frac{\text{NF}_3}{\text{NH}_3} = \frac{40}{400} = 0,1 \quad (4.54)$$

La pression est de 2,5 Torr, la puissance 250 W et le flux total est maintenu constant à 1840 sccm afin que les espèces réactives aient toutes le même temps de résidence. Le tableau 4.7 résume les valeurs des débits volumiques des gaz des ratios que nous étudierons dans cette section. Dans un souci de simplicité, nous nommerons les ratios par la valeur de R défini dans l'équation 4.54. Ainsi pour des ratios inférieurs à 1, le mélange sera riche en NH_3 et inversement pour des ratios supérieurs à 1, le mélange sera riche en NF_3 .

	NF_3		NH_3		He	
R	D_{NF_3} (sccm)	P_{NF_3} (mTorr)	D_{NH_3} (sccm)	P_{NH_3} (mTorr)	D_{He} (sccm)	P_{He} (Torr)
0,1	40	54	400	543	1400	1,9
0,47	140	190	300	408	1400	1,9
1	200	272	200	272	1440	2,0
4	200	272	50	68	1590	2,2

TABLE 4.7 – Débits volumiques (D_i) et pressions partielles (P_i) des gaz réactifs de NH_3 , NF_3 et He pour les ratio R étudiés.

4.3.3.1 Étude à 100 °C

Les figures 4.31 (a) et (b) présentent les cinétiques de gravure des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD en fonction des ratios R pour une température d'échantillon de 100 °C.

Pour le ratio 4, les films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD sont gravés sans la formation de sels fluorés et sans temps d'incubation, le Si_3N_4 étant gravé plus vite que le SiO_2 . Des expérimentations d'absorption VUV réalisées au laboratoire dans le même équipement [Soriano 2020] ont montré que tout le fluor libéré de la dissociation de NF_3 formait une molécule HF à partir du moment où il y avait assez d'hydrogène disponible issu de la dissociation du NH_3 . Dans des conditions déficitaires en hydrogène (typiquement des ratios $R > 1$), ils ont détecté la présence de fluor radicalaire dans la phase gazeuse. Ainsi, pour le ratio $R = 4$, la gravure du SiO_2 et du Si_3N_4 est probablement pilotée

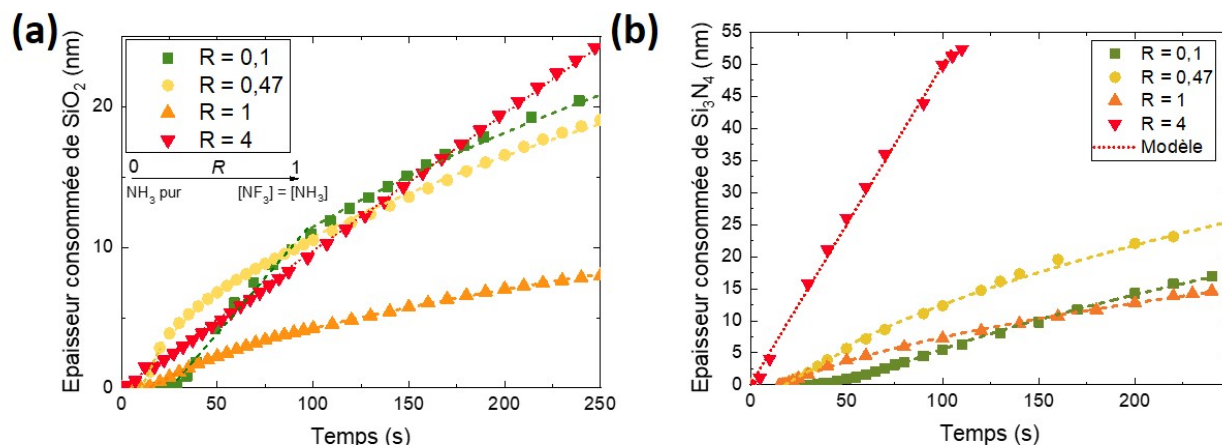


FIGURE 4.31 – Cinétiques de gravure des films (a) de SiO_2 Thermique et (b) de Si_3N_4 LPCVD en fonction des ratios de gaz du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 100 °C.

SiO_2			
Ratio	$b \text{ (nm.s}^{-1}\text{)}$	$B \text{ (nm}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$	Sélectivité $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ (R1)}$
0,1	$0,18 \pm 11.10^{-3}$	$1,85 \pm 4.10^{-2}$	2,3
0,47	$0,29 \pm 3.10^{-2}$	$1,93 \pm 2.10^{-2}$	1,7
1	$0,07 \pm 3.10^{-3}$	$0,45 \pm 1.10^{-2}$	0,5
4	$0,10 \pm 1.10^{-3}$	-	2.5
Si_3N_4			
	$b \text{ (nm.s}^{-1}\text{)}$	$B \text{ (nm}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$	-
0,1	$0,08 \pm 4.10^{-3}$	$4,2 \pm 6.10^{-2}$	-
0,47	$0,17 \pm 5.10^{-3}$	$5,01 \pm 14.10^{-2}$	-
1	$0,13 \pm 4.10^{-3}$	$1,66 \pm 2.10^{-2}$	-
4	$0,04 \pm 1.10^{-3}$	-	-

TABLE 4.8 – Valeurs du coefficient directeur b du régime linéaire ($R1$), de la constante parabolique B du régime parabolique ($R2$) pour les films de SiO_2 et de Si_3N_4 et de la sélectivité du SiO_2 par rapport au Si_3N_4 obtenue dans $R1$ en fonction des ratios de gaz à 100 °C.

par le fluor radicalaire présent sans formation d'adsorbat, comme dans un procédé de gravure par plasma conventionnel en chimie fluorée. La vitesse de gravure évolue linéairement avec le temps sans phénomène de transport d'espèces. Conformément avec la littérature concernant la gravure de Si_3N_4 et SiO_2 en chimie de plasma fluoré, le Si_3N_4 se grave plus vite que le SiO_2 [Pankratiev 2019]. D'autres expériences (non montrées ici) ont montré que dès un ratio de l'ordre de 2, la gravure du SiO_2 et du Si_3N_4 se fait sans la formation de sels et que les cinétiques du Si_3N_4 sont plus importantes que celles du SiO_2 .

Quand les ratios deviennent inférieurs à 1, la gravure des films d'oxyde et de nitrure de silicium se fait via la formation d'une couche de sel fluoré avec un temps d'incubation. Pour les deux matériaux, nous n'avons pas constaté d'évolution du rapport volumétrique avec le ratio de gaz. Des analyses FTIR (non montrées ici) ont donné des spectres similaires pour les sels fluorés formés sur SiO_2 et Si_3N_4 à 60 °C quel que soit le ratio utilisé.

Comme déjà constaté, à 100 °C, nous obtenons des temps d'incubation plus grands sur SiO_2 que sur Si_3N_4 et ce, quel que soit le ratio (cf. Fig.4.32). Pour les deux matériaux, le temps d'incubation diminue quand on augmente le ratio de 0,1 à 0,5 puis n'évolue pas quand le ratio augmente à 1. Nous pensons que cette évolution n'est pas directement liée au ratio NF_3/NH_3 mais plutôt à la pression partielle de NF_3 . Soriano *et al.* ont effectivement montré que la production du HF est limitée par la dissociation de NF_3 plutôt que celle de NH_3 [Soriano 2020]. Or, pour le ratio 0,1, la pression partielle de NF_3 est très faible par rapport aux deux autres ratios de 0,47 et 1. Ainsi, nous pensons que le temps d'incubation plus long observé pour le ratio de 0,1 pourrait être dû à un trop faible flux de HF arrivant sur les surfaces.

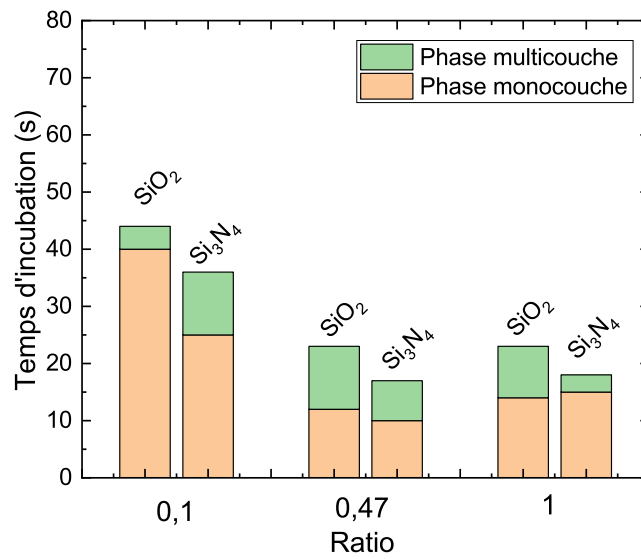


FIGURE 4.32 – Temps d'incubation des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD en fonction des ratios de gaz du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 100 °C.

Les cinétiques de gravure sont modélisées grâce au modèle de Deal-Grove (cf. Tab.4.8). Concernant le régime linéaire, on constate que les vitesses de gravure ne sont pas linéaires avec le ratio et présentent un maximum pour le ratio de 0,47, et ce, pour les deux matériaux. L'augmentation du ratio NF_3/NH_3 après le maximum n'a pas le même impact sur les vitesses de SiO_2 et Si_3N_4 . La vitesse de gravure du SiO_2 chute alors que celle du Si_3N_4 diminue légèrement. La conséquence est une inversion de la sélectivité de gravure $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ pour un ratio compris entre 0,47 et 1.

D'après les études d'absorption VUV de Soriano (réalisées à 250 W et 1 Torr), lorsqu'ils ajoutent du NH_3 à un mélange NF_3/He dont ils conservent les débits, ils détectent la formation de HF (cf. Fig.4.33) [Soriano 2020]. Ainsi, la pression partielle de HF augmente avec le débit de NH_3 ajoutée jusqu'à atteindre un maximum pour $R = 1$ puis décroît avec l'augmentation du débit de NH_3 dans la réacteur (soit pour les ratios < 1).

Ils ont également observé que pour les ratios inférieurs à 1, la décroissance de la pression partielle de HF s'accompagne d'une perte de NH_3 . Les auteurs suggèrent donc que le HF et le NH_3 réagissent pour former des sels d'ammonium selon les réactions 4.55 et 4.56 :

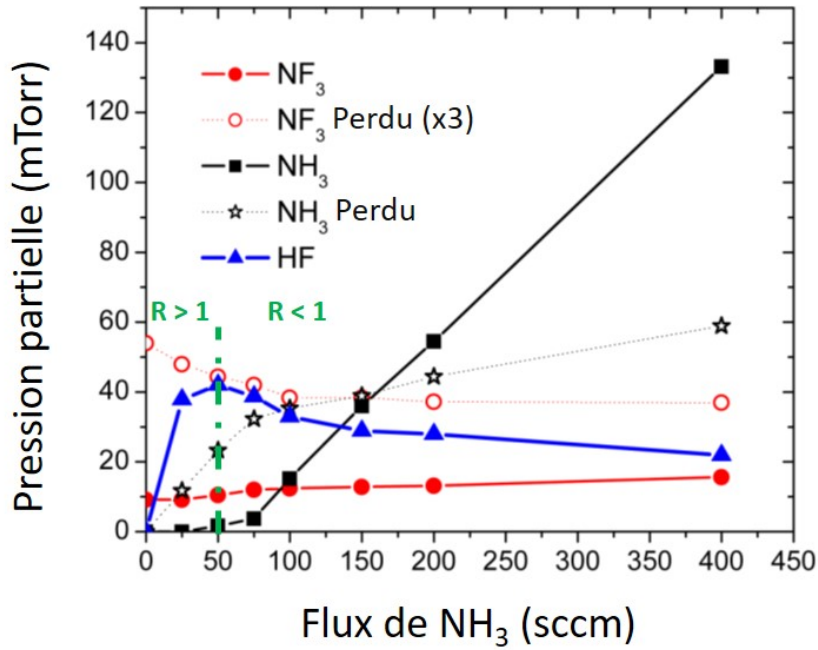
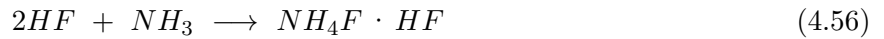


FIGURE 4.33 – Impact du flux de NH_3 dans un mélange NF_3 (50 sccm)/He sur les densités de NF_3 , NH_3 et HF et sur les quantités de NH_3 et NF_3 perdues quand le plasma est allumé (250 W) [Soriano 2020].



En se basant sur leur étude, on peut définir des zones d'espèces majoritaires dans la phase gazeuse du plasma délocalisé (cf. Fig.4.34) :

- Pour des ratios $R > 1$, le HF est l'espèce majoritaire et du fluor atomique est présent dans la phase gazeuse. Le NH_3 en faible quantité gêne peu l'adsorption du fluor.
- Pour des ratios compris entre 0,5 et 1, la pression partielle de HF est au moins deux fois supérieure à celle de NH_3 . La production de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ est alors possible.
- Pour des ratios entre 0,33 et 0,5, on a $P_{\text{NH}_3} < P_{\text{HF}} < 2 \times P_{\text{NH}_3}$ et les deux réactions 4.55 et 4.56 sont en compétition pour produire des sels de NH_4F et $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. On notera que, dans ce régime, même s'il n'est pas stoechiométriquement possible de produire du $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ via l'équation 4.56 par manque de HF , le $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ peut toujours être produit par la réaction 4.57, qui est plus favorable.



- Pour des ratios $R < 0,33$, on a $P_{\text{NH}_3} \gg P_{\text{HF}}$. Les réactions 4.55 et 4.57 sont favorisées mais la quantité importante de NH_3 laisse supposer que l'adsorption du HF est probablement gênée à la surface du matériau.

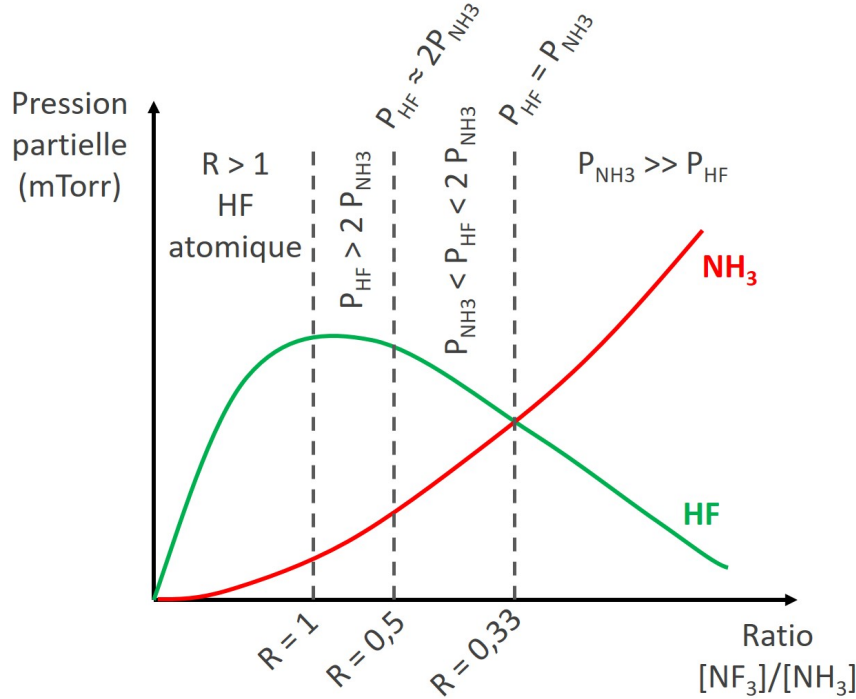


FIGURE 4.34 – Évolution des zones d'espèces majoritaires dans la phase gazeuse du plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ en fonction des ratios de gaz.

Concernant la gravure du SiO_2 , on observe donc une augmentation de la vitesse de gravure quand le ratio passe de 1 à 0,5 grâce à la formation d'espèces du type HF_2^- ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) qui sont favorables à la gravure du SiO_2 . La cinétique de gravure diminue avec l'ajout de NH_3 puisque cela favorise la formation de NH_4F (dont l'environnement est semblable à du F^-) pour lequel la gravure du SiO_2 est moins efficace. On notera qu'il existe probablement un ratio de gaz optimal qui doit favoriser la formation de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ (et donc la gravure du SiO_2), mais nous n'avons malheureusement pas assez d'expérimentations pour localiser précisément ce ratio.

Pour le Si_3N_4 , les variations des cinétiques linéaires avec le ratio sont moins prononcées, bien qu'il existe probablement un ratio de gaz optimal correspondant à la concentration de NH_4F optimale pour réagir avec le Si_3N_4 .

4.3.3.2 Étude à 60 °C

Les figures 4.35 (a) et (b) présentent les cinétiques de gravure des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD en fonction des ratios R pour une température d'échantillon de 60 °C.

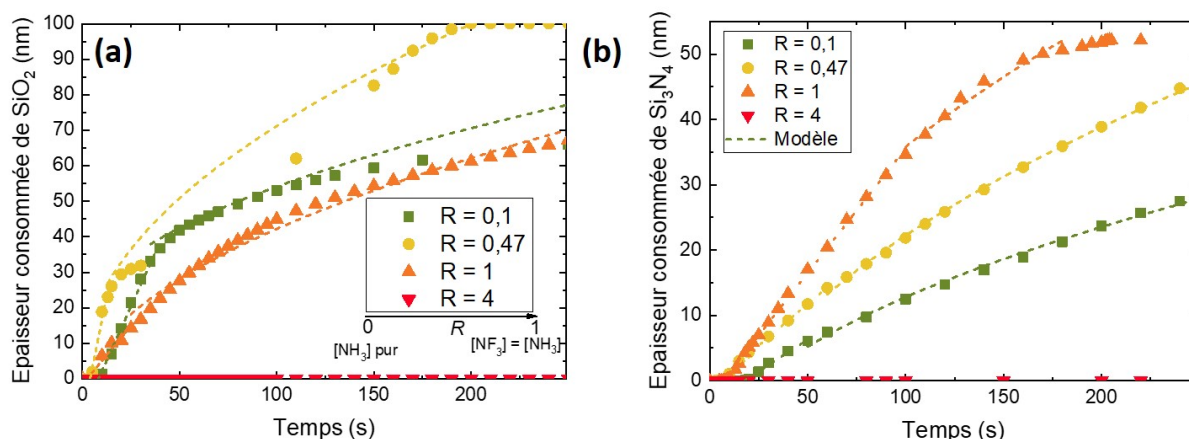


FIGURE 4.35 – Cinétiques de gravure des films (a) de SiO_2 Thermique et (b) de Si_3N_4 LPCVD en fonction des ratios de gaz du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 60 °C.

SiO_2			
Ratio	$b \text{ (nm.s}^{-1}\text{)}$	$B \text{ (nm}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$	Sélectivité $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ (R1)}$
0,1	$1,18 \pm 4.10^{-2}$	$15,8 \pm 0,4$	6,2
0,47	$2,72 \pm 29.10^{-2}$	$48,2 \pm 0,4$	10,5
1	$0,66 \pm 11.10^{-2}$	$23,1 \pm 0,2$	1,7
Si_3N_4			
	$b \text{ (nm.s}^{-1}\text{)}$	$B \text{ (nm}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$	-
0,1	$0,19 \pm 8.10^{-3}$	$6,8 \pm 0,1$	-
0,47	$0,26 \pm 6.10^{-3}$	$16,3 \pm 0,1$	-
1	$0,38 \pm 4.10^{-3}$	$22,8 \pm 0,6$	-

TABLE 4.9 – Valeurs du coefficient directeur b du régime linéaire (R1) et de la constante parabolique B du régime parabolique (R2) pour les films de SiO_2 et de Si_3N_4 en fonction des ratios de gaz à 60 °C. Pour un ratio de 4 à 60 °C, le SiO_2 et le Si_3N_4 ne sont pas gravés. La sélectivité du SiO_2 par rapport au Si_3N_4 obtenue dans le régime linéaire est également représentée.

On constate que pour le ratio de 4, aucune gravure ne se produit pour les deux matériaux. Nous n'avons aucune explication pour cette tendance. A cette température, il n'y a normalement pas de problème de collage d'espèces (ou de désorption excessive des espèces réactives). Par ailleurs, les résultats de la section précédente ont montré que, pour ce ratio à 100 °C, la gravure démarre sans temps d'incubation pour les deux matériaux. De même, à 100 °C, on observait des cinétiques de gravure relativement élevées et linéaires en fonction du temps, tendance cohérente avec la présence de fluor atomique dans la phase gazeuse et une gravure pilotée par le fluor. On notera que la réaction du fluor avec le Si est une réaction activée thermiquement, ce qui signifie que les cinétiques diminuent lorsque la température diminue. Il reste cependant surprenant que pour une température de 60 °C, aucune gravure ne soit observée.

Pour les ratios inférieurs à 1, nous observons pour les deux matériaux une gravure qui procède via la présence d'un temps d'incubation et la formation de sels fluorés. Nous n'avons pas vu d'impact

du rapport volumétrique en fonction du ratio à 60 °C. Concernant les temps d'incubations, nous retrouvons la tendance observée dans la section précédente à 100°C, à savoir une diminution du temps d'incubation avec l'augmentation du ratio qui peut être expliquée par une augmentation de la pression partielle en NF_3 et, donc, en HF (cf. Fig.4.36). On retrouve également le fait qu'à 60 °C, les temps d'incubation sont plus faibles pour le SiO_2 que pour le Si_3N_4 .

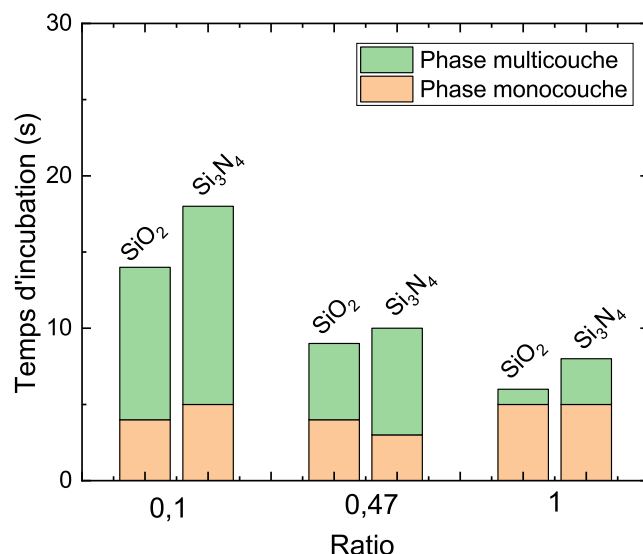


FIGURE 4.36 – Temps d'incubation des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD en fonction des ratios de gaz du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 60 °C.

Les cinétiques de gravure des ratios inférieurs à 1 ont été modélisées par le modèle de Deal-Grove dont les paramètres sont résumés dans le tableau 4.9. On constate que les cinétiques de gravure du régime linéaire sont augmentées en diminuant la température de 100 °C à 60 °C, et ce, quel que soit le ratio ou le matériau considéré, tendance systématique quand on grave à travers un adsorbat. On retrouve une cinétique de gravure du SiO_2 qui évolue de manière non linéaire avec le ratio de gaz avec un maximum à un ratio autour de 0,47, qui doit correspondre à une concentration optimale d'ions HF_2^- (sous forme de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) dans la phase gazeuse. En revanche, pour le Si_3N_4 , les cinétiques de gravure augmentent clairement avec l'augmentation du ratio entre 0,1 et 1. Ce phénomène pourrait être corrélé à l'augmentation de la pression partielle de HF quand on augmente le ratio de 0,1 à 1. Il reste cependant curieux que, à 100 °C, la cinétique de gravure soit optimale pour des ratios de l'ordre de 0,5.

Bien que ces expériences apportent quelques éléments de réponses, il faudrait, pour bien comprendre ces cinétiques, mener des études complémentaires en fonction de la pression partielle de chaque gaz apporté, combinées à des études de la phase gazeuse par adsorption VUV.

4.4 Mécanismes de gravure des matériaux à base de Si riche en H en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

Nous nous sommes pour finir intéressés au rôle de l'hydrogène sur les mécanismes de gravure lorsque ce dernier est déjà présent dans les matériaux exposés à la post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ délocalisé. Pour cela, nous avons choisi des films de nitrure ($\text{SiN}_x:\text{H}$) et d'oxyde de silicium ($\text{SiO}_2:\text{H}$) déposé par PECVD dont la concentration en hydrogène est plus importante que celle des échantillons de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD étudiés jusqu'ici (cf. Chap.2.2). Les cinétiques de gravure du silicium en post-décharge du plasma ont également été étudiées grâce à un échantillon de type SOI (pour *Silicon on Insulator*) qui permet de mesurer les variations d'épaisseur du Si cristallin par ellipsométrie *in situ*. Les cinétiques de gravure des cinq matériaux qui seront présentées ici ont été réalisées à des température de 60 et 100 °C et un ratio de gaz de 0,1. La pression est gardée constante à 2,5 Torr, le temps de procédé est de 300 s et la puissance est fixée à 250 W. Toutes les gravures sont réalisées sur des coupons et les deux nitrures de silicium possèdent un oxyde natif. D'autres expérimentations ont été réalisées pour ces 5 matériaux (en fonction des températures de substrat et des ratios de gaz) mais l'exploitation et l'analyse des données n'ont pas été approfondies par manque de temps. Les graphiques sont mis en Annexe 3 pour le lecteur intéressé par d'autres tendances.

4.4.1 Cinétique de gravure des films de SiO_2 et de SiN_x PECVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 60 °C

Les cinétiques de gravure des cinq matériaux obtenues pour une température de 60 °C sont comparés dans la figure 4.37 :

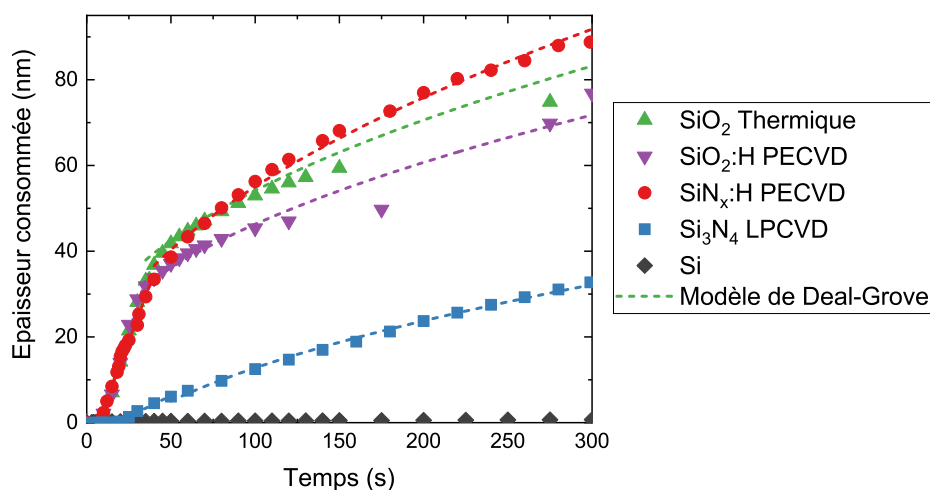


FIGURE 4.37 – Cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 LPCVD, $\text{SiN}_x:\text{H}$ PECVD, SiO_2 Thermique, $\text{SiO}_2:\text{H}$ PECVD et Si dans un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 60 °C ($R = 0,1$; 2,5 Torr ; 300 s ; 250 W).

Échantillon	b (nm.s^{-1})	B ($\text{nm}^2.\text{s}^{-1}$)	Rapport volumétrique
SiO_2 Thermique	$1,18 \pm 4.10^{-2}$	$15,8 \pm 0,5$	4,1
Si_3N_4 LPCVD	$0,19 \pm 8.10^{-3}$	$6,8 \pm 0,1$	6,9
SiO_2 :H PECVD	$1,24 \pm 7.10^{-2}$	$12,1 \pm 0,4$	3,7
SiN_x :H PECVD	$1,05 \pm 3.10^{-2}$	$25,2 \pm 0,2$	5,9

TABLE 4.10 – Paramètres b et B du modèle de Deal-Grove utilisé pour modéliser les cinétiques de gravure du SiO_2 Thermique, du SiO_2 :H PECVD, du Si_3N_4 LPCVD et du SiN_x :H PECVD à 60 °C. Les rapports volumétriques des quatre matériaux sont également représentés dans le tableau.

Pour les deux oxydes et les deux nitrures de silicium, on observe le même comportement avec la présence d'un temps d'incubation, d'un régime de gravure linéaire puis d'un régime parabolique. Dans le cas du Si, seul l'oxyde natif du silicium cristallin est consommé (1,5 nm) et le silicium n'est pas gravé. Cette observation est cohérente avec plusieurs études qui montrent que le silicium ne se grave pas dans les milieux liquide ou gazeux de HF [Williams 1996, Takagahara 2012, van der Heide 1989, Knolle 1988] et de NH_4F [Knolle 1988].

Pour les films de SiO_2 et Si_3N_4 qui sont consommés, la gravure procède par la formation d'une couche de sels fluorés. Des analyses FTIR confirment que les sels fluorés formés sur les quatre matériaux sont les mêmes. Les figures 4.38 (a) - (d) présentent les spectres des quatre pics caractéristiques des sels fluorés : ω Si-F, ν Si-F, ω N-H et ν N-H. La position des pics ainsi que le rapport entre les aires des pics ν Si-F et ω N-H sont résumés dans le tableau 4.11.

Échantillon	ω Si-F (cm^{-1})	ν Si-F (cm^{-1})	ω N-H (cm^{-1})	ν N-H (cm^{-1})	Rapport d'aire $\frac{\nu\text{Si-F}}{\omega\text{N-H}}$
SiO_2 Thermique	477	717	1427	3326	1,33
SiO_2 :H PECVD	477	716	1425	3325	1,15
Si_3N_4 LPCVD	476	714	1423	3323	1,05
SiN_x :H PECVD	476	714	1423	3325	1,11

TABLE 4.11 – Position des 4 pics observés pour la couche de sels fluorés formée sur les films de SiO_2 Thermique, SiO_2 :H PECVD, Si_3N_4 LPCVD et SiN_x :H PECVD par FTIR après une gravure à 60 °C. Le rapport d'aire des pics d'allongement Si-F et de balancement N-H des quatre matériaux est également présenté.

A l'instar des films de SiO_2 Thermique et de Si_3N_4 LPCVD étudiés précédemment, on observe ainsi l'apparition des contributions des ions SiF_6^{2-} et NH_4^+ aux mêmes nombres d'onde. De plus, les épaulements observés pour l'oxyde de silicium à 744 et 487 cm^{-1} sont également observés pour le film de SiO_2 :H PECVD et ce de manière plus prononcée. Cette observation nous fait pencher pour l'hypothèse de résidus de type $\text{Si}(\text{OH})_x\text{F}_y$ - (qui peuvent aussi s'associer à des ions ammonium sous forme de sels) présents sur SiO_2 et pas sur Si_3N_4 . Les rapports d'aire des pics ν Si-F et de ω N-H des couches de sels fluorés formées sur les quatre matériaux confirment une tendance de sels fluorés plus riches en ions SiF_6^{2-} qu'en ions NH_4^+ sur SiO_2 comparé à un film de Si_3N_4 . Un enrichissement du matériau en hydrogène tend à augmenter le ratio $\text{SiF}_6^{2-}/\text{NH}_4^+$ pour le Si_3N_4 et à le diminuer pour le SiO_2 .

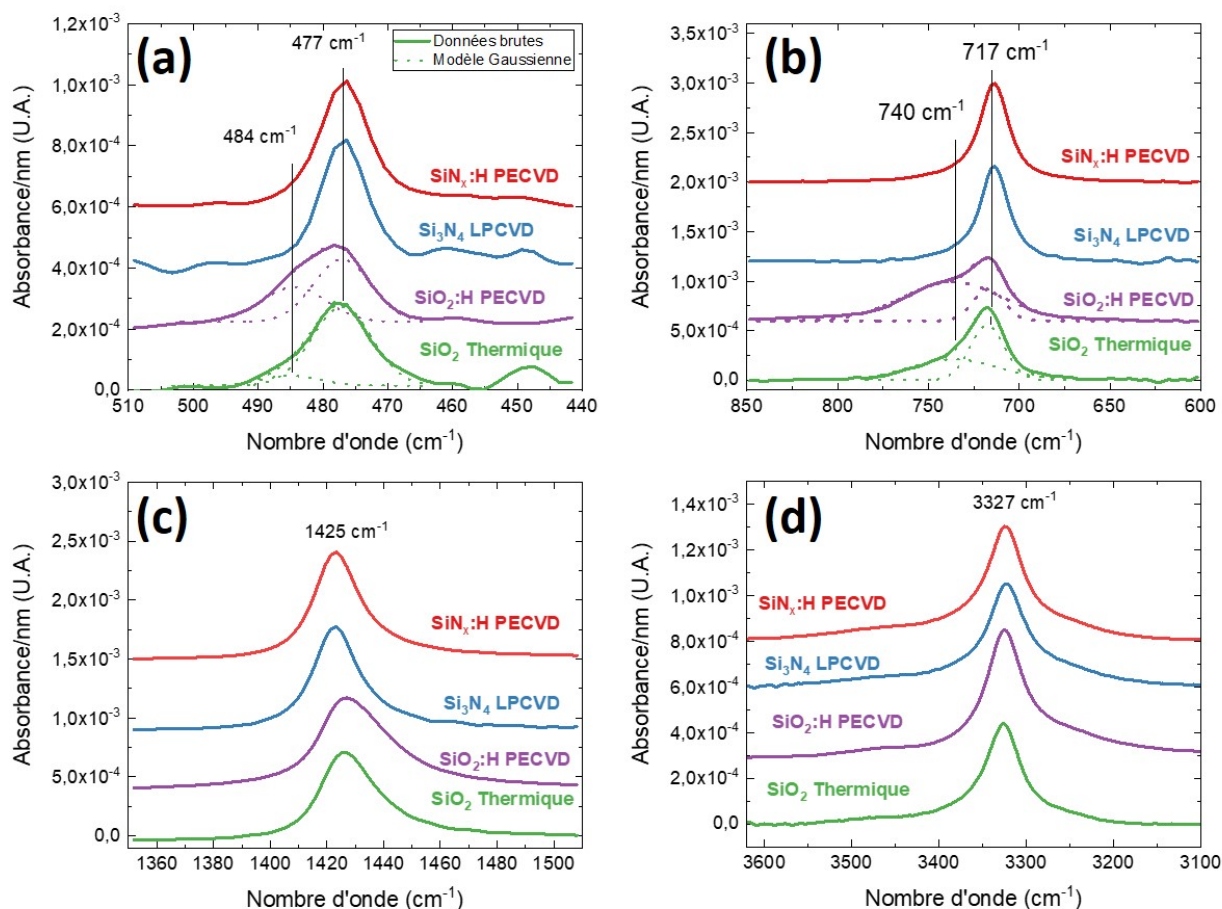


FIGURE 4.38 – Spectres d'absorbance normalisés en épaisseur des sels fluorés formés sur SiO_2 Thermique, $\text{SiO}_2\text{:H}$ PECVD, Si_3N_4 LPCVD et $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD après exposition à la post-décharge d'un plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ délocalisé à 60 °C (30/60 s; 2,5 Torr; 250 W). (a) Région ω Si-F, (b) région ν Si-F, (c) région ω N-H et (d) région ν N-H.

D'autre part, les rapports volumétriques obtenus pour les films enrichis en hydrogène de $\text{SiO}_2\text{:H}$ PECVD (3,7) et de $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD (5,9) (cf. Tab.4.10) sont légèrement plus faibles que ceux des matériaux non hydrogénés de SiO_2 Thermique : 4,1 et Si_3N_4 LPCVD : 6,9 respectivement. Nous commenterons ces ratios dans la section suivante car à 60 °C nous avons vu que l'épaisseur des sels fluorés mesurée pouvait correspondre aux sels de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ formés mais aussi à la condensation d'espèces réactive à la surface des films. La conséquence est que le rapport volumétrique augmente à 60 °C.

La figure 4.39 présente les temps d'incubation des quatre matériaux gravés en post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. On constate que pour les deux oxydes et les deux nitrures, les durées des régimes d'adsorption monocouche sont légèrement plus courtes sur les films de SiO_2 (4 s) que sur les films de nitrure. Mais la grosse différence sur le temps d'incubation total vient des durées des régimes d'adsorption multicouches. Cette durée est très courte pour le $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD, un peu plus longue pour les oxydes, et beaucoup plus longue pour le Si_3N_4 LPCVD (avec son oxyde natif).

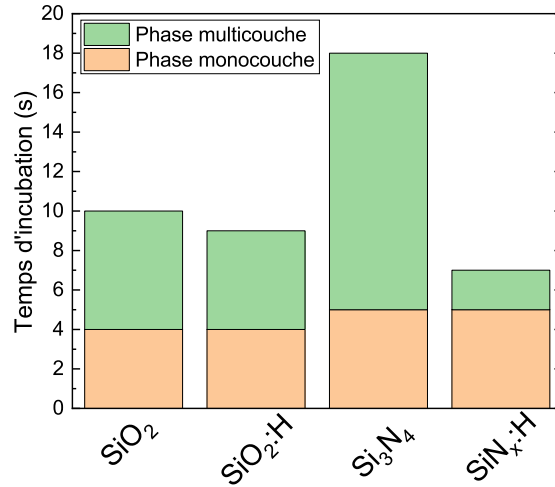


FIGURE 4.39 – Temps d'incubation des films de Si_3N_4 LPCVD, $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD, SiO_2 Thermique et $\text{SiO}_2\text{:H}$ PECVD dans un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 60 °C ($R = 0,1 ; 2,5$ Torr ; 300 s ; 250 W).

Dans la section 4.3.1.5, nous avons émis l'hypothèse que les temps d'incubation sont dépendants de la quantité de terminaison Si-OH présentes à la surface des matériaux. Cette hypothèse semble se vérifier également ici, puisque nous constatons un temps d'incubation inférieur pour un film riche en hydrogène comparé à son équivalent sans hydrogène. Des analyses XPS du spectre O1s réalisées en mode standard sur un $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD avant la gravure confirment effectivement la présence de liaisons Si-OH localisées à une énergie de liaisons de 533,6 eV en plus des liaisons Si-O₂ (532,2 eV) [Liu 2015, Heo 2007]. On notera que la quantité de liaisons Si-OH pour le film de $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD doit être relativement importante puisque cette contribution n'est visible pour aucun autre matériau avec une acquisition en mode standard.

Pour les quatre matériaux gravés, l'épaisseur consommée a été modélisée grâce au modèle de Deal-Grove (cf. Tab.4.10). Les cinétiques de gravure des deux oxydes sont relativement similaires. On note tout de même des cinétiques dans le régime linéaire légèrement plus importantes pour le SiO_2 PECVD. Ce résultat est cohérent avec la littérature concernant la gravure d'oxyde en milieu HF liquide. La présence de liaisons Si-OH dans le volume du matériau est favorable aux cinétiques de réaction. Pour les nitrures de silicium, on observe une augmentation importante des cinétiques de gravure dans les deux régimes de gravure. Le $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD se grave quasiment aussi vite - voire plus vite dans le régime parabolique - que les deux films de SiO_2 .

Pour expliquer ces tendances, on peut se tourner vers les travaux de Knotter *et al.* qui ont montré que la réaction d'un film de $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD dans un environnement de HF (gazeux ou liquide) est la même que celle d'un film de Si_3N_4 LPCVD mais que la vitesse du procédé est près de 35 fois supérieure [Knotter 2001]. Selon ces derniers, ce phénomène est dû à une diminution de la concentration des groupes de $\text{Si}(\text{NSi}_2)_4$ dans la couche de Si_3N_4 au profit de groupes de $\text{Si}(\text{NSi}_2)_3(\text{H})$. En d'autres termes, un film de $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD possède moins de liaisons Si-N à casser puisque ces dernières sont remplacées par des liaisons Si-H ou N-H. De plus, la présence de H dans le substrat forme

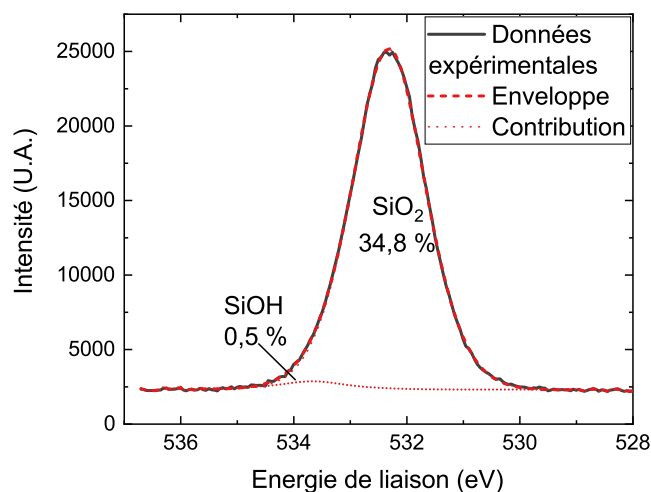


FIGURE 4.40 – Spectre XPS (en standard) d'un film de $\text{SiN}_x:\text{H}$ PECVD avec un oxyde natif et avant gravure.

des groupements de type Si-NH-Si ou Si-NH_2 où l'azote est déjà protoné, ce qui est particulièrement favorable aux cinétiques de réaction du Si_3N_4 avec le HF (cf. Fig.4.3) qui prévoient plusieurs étapes de protonation de l'azote avant que le fluor puisse attaquer le silicium. De plus, des sites présentant des liaisons Si-H peuvent facilement réagir avec le HF pour donner des ions Si^+ par élimination du H par le fluor, ces ions Si^+ constituant des sites d'attaques favorables pour le fluor. Ainsi, on suppose que dans nos conditions de plasmas délocalisés, les mécanismes qui permettent d'augmenter les vitesses de gravure sont les mêmes. Plus la concentration en hydrogène est importante dans le film de Si_3N_4 et plus la vitesse de gravure du Si_3N_4 dans le plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ sera rapide.

En comparant les cinétiques de gravure obtenues dans le régime linéaire à 60°C , on peut remonter aux sélectivités entre les différents matériaux étudiés. Outre la sélectivité infinie de tous les matériaux vis-à-vis du silicium (qui ne se grave pas) les sélectivités des matériaux entre-eux sont résumées dans le tableau 4.12. On constate que, dans ces conditions de gravure, seule la sélectivité de tous les matériaux (excepté le Si) vis-à-vis du Si_3N_4 LPCVD est réellement importante et est comprise entre 5,5 et 6,5 selon les matériaux. Si on considère toutefois les temps d'incubation de chaque matériau, on s'aperçoit qu'il peut exister une fenêtre de procédé durant laquelle la sélectivité entre les matériaux est infinie et dont la durée est définie par la différence entre les temps d'incubation des matériaux A et B : $\Delta\tau = \tau_A - \tau_B$. Il est alors possible d'atteindre des sélectivités globales beaucoup plus importantes, notamment vis-à-vis du film de Si_3N_4 LPCVD qui possède le temps d'incubation le plus long en ajustant le temps de procédé pour être dans cette fenêtre de procédé.

4.4.2 Cinétique de gravure des films de SiO_2 et de SiN_x PECVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 100°C

La figure 4.41 présente les cinétiques de gravure des cinq mêmes matériaux que précédemment pour une température de 100°C :

Échantillon	SiO_2 Thermique	SiN_x :H PECVD	Si_3N_4 LPCVD
SiO_2 :H PECVD	1,1	1,2	6,5
SiO_2 Thermique		1,1	6,2
SiN_x :H PECVD			5,5

TABLE 4.12 – Sélectivités obtenues entre les matériaux de SiO_2 Thermique, SiO_2 :H PECVD, Si_3N_4 LPCVD et SiN_x :H PECVD dans le régime de gravure linéaire (R1) pour une température de 60 °C.

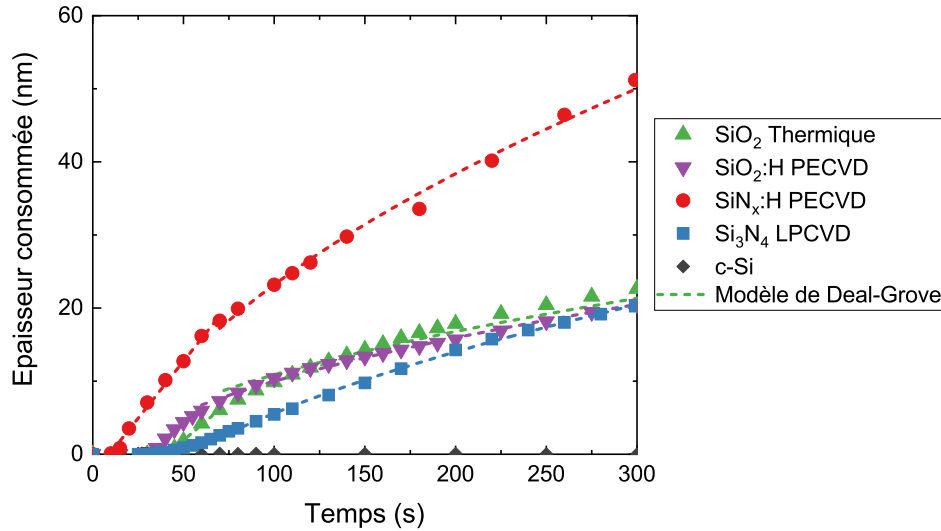


FIGURE 4.41 – Cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 LPCVD, SiN_x :H PECVD, SiO_2 Thermique, SiO_2 :H PECVD et Si dans un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 100 °C ($R = 0,1 ; 2,5$ Torr ; 300 s ; 250 W).

Échantillon	b (nm.s^{-1})	B ($\text{nm}^2.\text{s}^{-1}$)	Rapport volumétrique	
			Exp.	Th.
SiO_2 Thermique	$0,18 \pm 11.10^{-3}$	$1,85 \pm 4.10^{-2}$	3,1	3,8
Si_3N_4 LPCVD	$0,08 \pm 4.10^{-3}$	$4,16 \pm 6.10^{-2}$	5,9	5,8
SiO_2 :H PECVD	$0,22 \pm 8.10^{-3}$	$2,16 \pm 6.10^{-2}$	3	3,8
SiN_x :H PECVD	$0,31 \pm 4.10^{-3}$	$13,43 \pm 4.10^{-2}$	4,9	4,6

TABLE 4.13 – Paramètres b et B du modèle de Deal-Grove utilisé pour modéliser les cinétiques de gravure du SiO_2 Thermique, du SiO_2 :H PECVD, du Si_3N_4 LPCVD et du SiN_x :H PECVD à 100 °C. Les rapports volumétriques expérimentaux et théoriques des quatre matériaux sont également représentés.

A l'instar des mesures réalisées à 60 °C, les deux oxydes et les deux nitrures de silicium sont gravés à 100 °C via la présence d'un temps d'incubation et d'une formation de sels fluorés. Les cinétiques de gravure comprennent un régime de gravure linéaire puis un régime parabolique. Le silicium cristallin n'est toujours pas gravé dans ces conditions de gravure.

Les rapports volumétriques expérimentaux des quatre matériaux consommés par la formation d'une couche de sels fluorés ont été mesurés (cf. Tab.4.13). On constate qu'une nouvelle fois, les rapports volumétriques sont plus faibles pour les matériaux riches en H de SiO_2 :H PECVD (3,0) et

de SiN_x:H PECVD (4,9) que pour les matériaux non hydrogénés de SiO₂ Thermique (3,1) et Si₃N₄ LPCVD (5,9) (cf. Tab.4.10). Ces rapports sont également plus faibles que ceux déterminés à 60 °C. Les rapports volumétriques théoriques des matériaux SiO₂:H PECVD et SiN_x:H PECVD ont été calculés (cf. Eqs.4.58 et 4.59) en se basant sur les densités des matériaux déterminées par XRR (cf. Chap.2.2). La masse molaire du film de SiO₂:H PECVD a été considérée comme identique à celle du SiO₂ thermique (cf. Chap.2.3.4 : bien qu'une contamination légèrement plus importante en C soit détectée par XPS pour le SiO₂ PECVD). La stœchiométrie du film de nitrure de silicium PECVD utilisée pour définir la masse molaire du matériau a été déterminée par XPS (cf. Chap.2.3.4 : SiN_{0,9}:H PECVD). Pour les deux films riches en H, les masses des hydrogènes ne sont pas comptabilisées (on notera que cette démarche peut éventuellement fausser le résultat des calculs si le taux de H impacte fortement sur les masses molaires des matériaux).

$$\frac{x_{sel}}{x_{SiO:H}} = \frac{N_A \cdot \rho_{SiO:H} / m_{SiO:H}}{N_A \cdot \rho_{sel} / m_{sel}} = \frac{2,4 / (28 + 1,8 \times 16)}{2,0 / 178} = 3,76 \quad (4.58)$$

$$\frac{x_{sel}}{x_{SiN:H}} = \frac{N_A \cdot \rho_{SiN:H} / m_{SiN:H}}{N_A \cdot \rho_{sel} / m_{sel}} = \frac{2,1 / (28 + 0,9 \times 14)}{2,0 / 178} = 4,60 \quad (4.59)$$

Avec nos hypothèses sur les masses molaires, le SiO₂:H PECVD présente un rapport volumétrique identique au SiO₂ Thermique puisque l'XRR nous donne la même densité pour ces matériaux. La valeur de 3,0 est inférieure à la valeur de 3,8 attendue théoriquement mais nous avons suggéré que les sels fluorés formés sur SiO₂ ont une densité peut-être plus grande que la densité de 2,0 utilisée pour le calcul, ce qui pourrait expliquer cette différence.

Dans le cas du SiN_x:H PECVD, le rapport volumétrique obtenue théoriquement est plus faible que celui du LPCVD, ce qui était attendu aux vues des densités différentes des deux matériaux. Cela confirme donc nos tendances expérimentales. La valeur obtenue expérimentalement pour le rapport volumétrique est légèrement plus importante que celle obtenue de manière théorique, ce qui peut également s'expliquer par une variation de la densité des sels fluorés.

La figure 4.42 présente les temps d'incubation obtenus pour les matériaux de Si₃N₄ LPCVD, SiN_x:H PECVD, SiO₂ Thermique, SiO₂:H PECVD dans le plasma délocalisé pour une température de 100 °C. Les temps d'incubation obtenus à 100 °C sont plus importants que ceux obtenus à 60 °C, conformément aux résultats déjà présentés dans la section 4.3.2.2. On remarque que, à cette température également, les temps d'incubation sont plus courts pour les matériaux riches en H comparés à leurs homologues, et notamment dans le cas des nitrures de silicium où le temps d'incubation passe de 36 s pour un film de Si₃N₄ LPCVD à 10 s pour un film de SiN_x:H PECVD, confirmant une fois de plus l'importance de terminaisons Si-OH ou SiNH₂ pour l'adsorption des espèces.

On constate également que, dans le cas du SiN_x:H PECVD, nous n'avons pas détecté de régime d'adsorption multicouche et le temps d'incubation est le plus faible parmi les quatre matériaux. La réaction a démarré directement et très rapidement sans adsorbat. Nous pensons que cela va dans le sens de l'hypothèse formulée plus haut (cf. Sect.4.3.2.2) : nous pensons que le NH₃ colle moins facilement à la surface que le HF à une température de 100 °C et que le NH₃ (et SiF₄) relâché par la gravure des premières monocouches de Si₃N₄ (non visible par ellipsométrie) aide à faire condenser les sels d'hexafluorosilicate instantanément sans avoir besoin de faire croître un réservoir d'espèces réactives. Il est fort possible que la surface du SiN_x:H PECVD soit très riche en liaisons NH₂ qui

peuvent facilement et rapidement être transformées en NH_3 et ainsi augmenter localement la pression partielle de NH_3 .

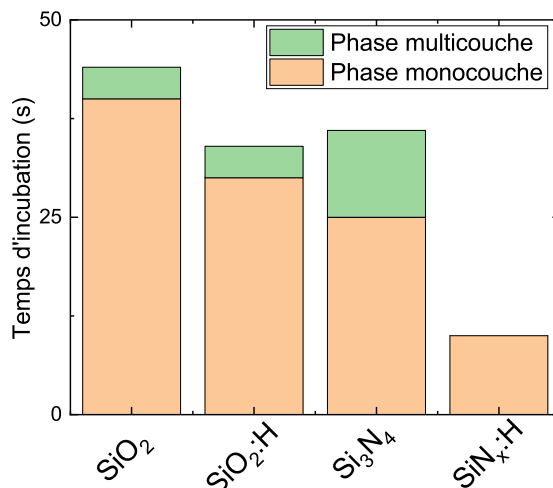


FIGURE 4.42 – Temps d'incubation des films de Si_3N_4 LPCVD, $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD, SiO_2 Thermique et $\text{SiO}_2\text{:H}$ PECVD dans un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 100 °C ($R = 0,1 ; 2,5$ Torr ; 300 s ; 250 W).

Les cinétiques de gravure dans les régimes linéaire et parabolique ont été modélisées grâce au modèle de Deal-Grove dont les valeurs des paramètres b et B sont présentées dans le tableau 4.13. Les cinétiques de gravure à 100 °C sont plus faibles qu'à 60 °C comme attendu. Le $\text{SiO}_2\text{:H}$ PECVD se grave légèrement plus rapidement que le SiO_2 Thermique dans les deux régimes linéaires et paraboliques. Cela est cohérent avec la nécessité d'avoir une protonation de l'oxygène pour que le fluor puisse attaquer plus aisément le Si.

Pour les films de nitrure de silicium, les mêmes tendances sont observées à 100 °C qu'à 60 °C. La vitesse de gravure du film de $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD est améliorée par la plus faible quantité de liaison Si-N à briser dans le matériau et la présence de sites d'attaque favorables tels que le SiNH_2 , Si-NH-Si , etc.

Les sélectivités obtenues entre les quatre matériaux à 100 °C sont présentées dans le tableau 4.14. On constate que, de manière générale, les sélectivités vis-à-vis du film de Si_3N_4 LPCVD ont toutes diminuées par rapport aux sélectivités obtenues à 60 °C. En revanche les sélectivités du $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD par rapport aux deux oxydes de silicium est augmentée à plus haute température. En effet, une augmentation de la température diminue les vitesses de gravure de tous les matériaux mais l'impact est beaucoup plus prononcé sur les oxydes que sur les nitrures de silicium, d'où l'impact sur les sélectivités. Comme déjà mentionné, il est possible que le NH_3 soit l'espèce la plus impactée par une augmentation de la température du substrat, et que ce déficit de NH_3 provenant de la phase gazeuse peut être comblé dans le cas des nitrures par un apport provenant de la réaction chimique qui libère le NH_3 . La meilleure sélectivité obtenue est pour le $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD par rapport au film de Si_3N_4 LPCVD et est de 3,9 seulement. Cependant, bien que la variation des vitesses de gravures dans le régime linéaire entre les matériaux ait diminuée, la fenêtre de procédé où la sélectivité entre

le SiN_x :H PECVD et le Si_3N_4 LPCVD est infinie reste conséquente en considérant le très grand $\Delta\tau$ (25 s) entre les deux matériaux.

Échantillon	SiO_2 :H PECVD	SiO_2 Thermique	Si_3N_4 LPCVD
SiN_x :H PECVD	1,4	1,7	3,9
SiO_2 :H PECVD		1,2	2,8
SiO_2 Thermique			2,3

TABLE 4.14 – *Sélectivités obtenues entre les matériaux de SiO_2 Thermique, SiO_2 :H PECVD, Si_3N_4 LPCVD et SiN_x :H PECVD dans le régime de gravure linéaire (R1) pour une température de 100 °C.*

4.5 Conclusions sur les mécanismes de gravure d'un nitrure de silicium en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

Au cours de ce chapitre, nous avons vu comment les cinétiques de gravure d'un film de Si_3N_4 LPCVD évoluent en fonction de diverses conditions de gravure par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. La comparaison des cinétiques de gravure du film de nitrure de silicium avec celles d'un film de SiO_2 Thermique nous a permis de comprendre les mécanismes impliqués lors de la gravure de ces deux matériaux. De plus, l'étude des cinétiques de gravure des films de SiN_x :H et de SiO_2 :H PECVD nous a permis de mettre en évidence le rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de gravure.

Ainsi, pour les quatre matériaux et pour la plupart des conditions de plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$, la gravure se fait via la croissance d'une couche de poly-cristaux de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ - qui a pu être caractérisée grâce à des mesures AFM, FTIR et ToF-SIMS - et d'un temps d'incubation au cours duquel les espèces réactives de HF et de NH_3 du plasma condensent sur les surfaces probablement en formant des sels d'ammonium (NH_4F et $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$). Ce temps d'incubation dépend notamment d'une compétition entre les mécanismes de chimisorption et de désorption des espèces réactives physisorbées à la surface du matériau à graver. Ainsi, le temps d'incubation va dépendre des pressions partielles de NH_3 et HF arrivant sur le substrat, de la température du substrat et également de l'état de surface du substrat. Nous avons vu que la présence de terminaisons Si-OH et Si-NH₂ à la surface des matériaux étaient favorables à l'adsorption des espèces expliquant pourquoi les temps d'incubation étaient réduits dans le cas de matériaux riches en hydrogène en comparaison à leur homologues. Un autre paramètre jouant sur les temps d'incubation est la température. En augmentant la température, on favorise effectivement la désorption des espèces réactives de HF et de NH_3 , ce qui tend à augmenter les temps d'incubation et ce, quel que soit le matériau. Ainsi nous avons observé qu'à une température de 100 °C, le temps d'incubation est infini sur un Si_3N_4 désoxydé par HF (présentant peu ou pas de liaisons SiOH), la gravure ne démarre pas.

Une fois que la réaction est amorcée, la cinétique de réaction dépend d'une part de cette compétition entre les mécanismes de chimisorption et de désorption des espèces réactives provenant du plasma mais aussi du temps de diffusion de ces dernières au travers de la couche de sel fluoré. Les cinétiques de gravure peuvent alors être modélisées par le modèle de Deal-Grove dans lequel les cinétiques évoluent linéairement avec le temps de procédé puis de manière parabolique pour prendre en compte les phénomènes de transport de matière vers et hors de l'interface adsorbat/matériau.

Les oxydes de silicium se gravent plus rapidement que les nitrures lorsque les mécanismes de gravure sont pilotés par la formation de sels fluorés. En revanche, dans des conditions riches en fluor atomique (beaucoup de NF_3 introduit dans le réacteur par rapport au NH_3), les cinétiques sont inversées et le Si_3N_4 se grave plus vite que le SiO_2 . Une augmentation de la température conduit à une diminution des cinétiques de gravure. Nous pensons que ceci est dû au fait que l'augmentation de la température dépeuple l'adsorbat en espèces réactives. L'impact de la température sur les cinétiques de gravure est beaucoup plus prononcé sur les oxydes que sur les nitrures de silicium. Les matériaux enrichis en hydrogène se gravent plus vite que leur homologue sans hydrogène, en particulier dans le cas du Si_3N_4 . Cela s'explique par une quantité de liaisons Si-N moins importante dans un nitrure PECVD, et également de sites d'attaque plus favorables comme des groupements SiNH_3 , SiNH_2 ou SiH dont les réactions avec le HF ont des énergies d'activation plus faibles qu'une liaison Si-N.

La présence d'un temps d'incubation précédant la gravure du Si_3N_4 ou du SiO_2 est un phénomène très intéressant pour obtenir des sélectivités de gravure élevées d'un matériau par rapport à un autre, notamment à 100 °C où le substrat de Si_3N_4 désoxydé ne se grave pas. Ce temps d'incubation dépend, comme nous l'avons vu, de l'état de surface, qui a priori peut être modifié par une étape d'implantation réalisée avant l'étape de gravure de plasma délocalisé comme dans notre procédé *Smart Etch*. Ainsi, dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'impact d'une implantation sur les temps d'incubation et les cinétiques d'un film de Si_3N_4 .

Bibliographie

- [Ah-Leung 2017] Vincent Ah-Leung, Olivier Pollet, Nicolas Possémé, Maxime Garcia Barros, Névine Rochat, Cyril Guedj, Guillaume Audoit et Sébastien Barnola. *Understanding of a New Approach for Silicon Nitride Spacer Etching Using Gaseous Hydrofluoric Acid after Hydrogen Ion Implantation*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 35, no. 2, page 021408, Mars 2017.
- [Badachhape 1966] R. B. Badachhape, G. Hunter, L. D. McCorry et J. L. Margrave. *Infrared Absorption Spectra of Inorganic Solids. IV. Hexafluorosilicates. Raman Spectra of Aqueous SiF_6^{2-}* . Inorganic Chemistry, vol. 5, no. 5, pages 929–931, Mai 1966.
- [Batsanov 2016] Stepan S. Batsanov, Evgeny D. Ruchkin et Inga A. Poroshina. *Refractive Indices of Solids*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Springer Singapore, Singapore, 2016.
- [Bialecke 1958] E. P. Bialecke et A. A. Dougal. *Pressure and Temperature Variation of the Electron-Ion Recombination Coefficient in Nitrogen*. Journal of Geophysical Research, vol. 63, no. 3, pages 539–546, Septembre 1958.
- [Boldyreva 2007] Elena V. Boldyreva, Tatyana P. Shakhmshneider, Heidrun Sowa et Hans Ahsbahs. *Effect of Hydrostatic Pressure up to 6 GPa on the Crystal Structures of Ammonium and Sodium Hexafluorosilicates, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and Na_2SiF_6 ; a Phase Transition in $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ at 0.2–0.3 GPa*. Zeitschrift für Kristallographie, vol. 222, no. 1, Janvier 2007.
- [Bovey 1951] L. F. H. Bovey. *Reflection and Transmission Infrared Cells for Use at Liquid Air Temperatures*. Journal of the Optical Society of America, vol. 41, no. 6, page 381, Juin 1951.
- [Brunauer 1938] Stephen Brunauer, P. H. Emmett et Edward Teller. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, vol. 60, no. 2, pages 309–319, Février 1938.
- [Burrows 1990] V.A. Burrows et J. Yota. *A Surface Ir Study of Inorganic Film Formation GaAs, Silicon and Germanium by Aqueous NH_4F , and HF* . Thin Solid Films, vol. 193-194, pages 371–381, Janvier 1990.
- [Burtsev 2019] I. Burtsev, I. Perovskiy et D. Kuzmin. *Application of Fluoride Technology for Processing of Off-Grade Aluminum Raw Materials*. In Sergey Glagolev, éditeur, 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019), pages 41–44. Springer International Publishing, Cham, 2019.
- [Chambettaz 2017] Florentin Chambettaz. *Caractérisation et développement d'un procédé de gravure séquentiel contrôlé à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2017.
- [Couture-Mathieu 1952] Lucienne Couture-Mathieu et Jean-Paul Mathieu. *Spectres de Vibration de Sels d'ammonium Cristallisés*. Journal de Chimie Physique, vol. 49, pages 226–237, 1952.
- [Cox 1954] B. Cox et A. G. Sharpe. *Complex Fluorides. Part II. Studies on Fluoroferrates and on Hydrogen Bonding in Complex Fluorides*. Journal of the Chemical Society (Resumed), page 1798, 1954.
- [Deal 1965] B. E. Deal et A. S. Grove. *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon*. Journal of Applied Physics, vol. 36, no. 12, pages 3770–3778, Décembre 1965.
- [Frayret 2006] Jérôme Frayret, Alain Castetbon, Gérard Trouve et Martine Potin-Gautier. *Solubility of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 in Acidic Solutions*. Chemical Physics Letters, vol. 427, no. 4-6, pages 356–364, Août 2006.

- [Fridman 2008] Alexander Fridman. *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [Greenberg 1985] K. E. Greenberg et J. T. Verdeyen. *Kinetic Processes of NF_3 Etchant Gas Discharges*. Journal of Applied Physics, vol. 57, no. 5, pages 1596–1601, Mars 1985.
- [Han 1999] Yong-Pil Han. *HF Vapor Etching and Cleaning of Silicon Wafer Surfaces*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Seoul, 1999.
- [Haque 1997] M. S. Haque, H. A. Naseem et W. D. Brown. *Correlation of Stress Behavior with Hydrogen-Related Impurities in Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Dioxide Films*. Journal of Applied Physics, vol. 82, no. 6, pages 2922–2932, Septembre 1997.
- [Hayashi 2012] Toshio Hayashi, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Masaru Hori, Akihiro Kono et Koukou Suu. *Quantum Chemical Investigation for Chemical Dry Etching of SiO_2 by Flowing NF_3 into H_2 Downflow Plasma*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 51, no. 1, page 016201, Janvier 2012.
- [Heimann 1984] R.B. Heimann, M.B. Ives et N.S. McIntyre. *The Effect of Deposition Mechanism on the Composition of Surface Films on Silicon*. Thin Solid Films, vol. 112, no. 4, pages 329–348, Fvrier 1984.
- [Heo 2007] Jaeyeong Heo et Hyeong Joon Kim. *Effects of Annealing Condition on Low- k a - $SiOC:H$ Thin Films*. Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 10, no. 4, page G11, 2007.
- [Ji 2004] Bing Ji, James H. Yang, Peter R. Badowski et Eugene J. Karwacki. *Optimization and Analysis of NF_3 in Situ Chamber Cleaning Plasmas*. Journal of Applied Physics, vol. 95, no. 8, pages 4452–4462, Avril 2004.
- [Jorgensen 1962] Paul J. Jorgensen. *Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation*. The Journal of Chemical Physics, vol. 37, no. 4, pages 874–877, Ao t 1962.
- [Joyce 1971] B.A. Joyce et J.H. Neave. *An Investigation of Silicon-Oxygen Interactions Using Auger Electron Spectroscopy*. Surface Science, vol. 27, no. 3, pages 499–515, Octobre 1971.
- [Kalem 2004] Seref Kalem. *Synthesis of Ammonium Silicon Fluoride Cryptocrystals on Silicon by Dry Etching*. Applied Surface Science, vol. 236, no. 1-4, pages 336–341, Septembre 2004.
- [Kikyuama 1991] H. Kikyuama, N. Miki, K. Saka, J. Takano, I. Kawanabe, M. Miyashita et T. Ohmi. *Principles of Wet Chemical Processing in ULSI Microfabrication*. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, vol. 4, no. 1, pages 26–35, Feb./1991.
- [Kim 2015] Hyun-Tae Kim, Jung-Soo Lim, Min-Su Kim, Hoon-Jung Oh, Dae-Hong Ko, Gyoo-Dong Kim, Woo-Gon Shin et Jin-Goo Park. *Investigation of Oxide Layer Removal Mechanism Using Reactive Gases*. Microelectronic Engineering, vol. 135, pages 17–22, Mars 2015.
- [Knolle 1988] W. R. Knolle et R. D. Huttemann. *Ammonium Hexafluorosilicate Formation during Plasma Etching of Silicon Nitride*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, vol. 135, no. 10, page 2574, Octobre 1988.
- [Knotter 2000] D. Martin Knotter. *Etching Mechanism of Vitreous Silicon Dioxide in HF-Based Solutions*. Journal of the American Chemical Society, vol. 122, no. 18, pages 4345–4351, Mai 2000.
- [Knotter 2001] D. Martin Knotter et T. J. J. Dee Denteneer. *Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 148, no. 3, page F43, 2001.
- [Konuma 1992] M. Konuma et E. Bauser. *NF_3 Plasma Generation by Commercial 50 Hz Alternating Current Discharge for Dry Etching*. Applied Physics Letters, vol. 61, no. 18, pages 2159–2161, Novembre 1992.

- [Langmuir 1918] Irving Langmuir. *THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM*. Journal of the American Chemical Society, vol. 40, no. 9, pages 1361–1403, Septembre 1918.
- [Lee 1996] Chun Su Lee, Jong Tae Baek, Hyung Joun Yoo et Seong Ihl Woo. *Modeling and Characterization of Gas-Phase Etching of Thermal Oxide and TEOS Oxide Using Anhydrous HF and CH₃ OH*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 143, no. 3, pages 1099–1103, Mars 1996.
- [Lieberman 2005] Michael A. Lieberman et Allan J. Lichtenberg. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing : Lieberman/Plasma 2e. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, Avril 2005.
- [Ligenza 1960] J.R. Ligenza et W.G. Spitzer. *The Mechanisms for Silicon Oxidation in Steam and Oxygen*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 14, pages 131–136, Juillet 1960.
- [Liu 2015] Neng Liu, Khalid Moumanis et Jan J. Dubowski. *Selective Area Modification of Silicon Surface Wettability by Pulsed UV Laser Irradiation in Liquid Environment*. Journal of Visualized Experiments, no. 105, page 52720, Novembre 2015.
- [Mehrer 2007] Helmut Mehrer. Diffusion in solids : Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Numeéro 155 de Springer Series in Solid State Science. Springer, Berlin ; New York, 2007.
- [Mel'nichenko 2006] E. I. Mel'nichenko, G. F. Krysenko et M. N. Mel'nichenko. *(NH₄)₂SiF₆ Evaporation in the Presence of SiO₂*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, vol. 51, no. 1, pages 27–31, Janvier 2006.
- [Miki 1990] N. Miki, H. Kikuyama, I. Kawanabe, M. Miyashita et T. Ohmi. *Gas-Phase Selective Etching of Native Oxide*. IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 37, no. 1, pages 107–115, Jan./1990.
- [Mills 2009] Ben Mills. *Diammonium-Hexafluorosilicate-Unit-Cell-3D-Balls-A*, Mars 2009.
- [Mourey 2017] Odile Mourey. *Développement de nouvelles technologies de gravure : mise en évidence de la stochasticité du bombardement ionique lors de procédés plasma industriels*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2017.
- [Nikolaev 1974] A. V. Nikolaev, A. A. Opalovsky, V. E. Fedorov et T. D. Fedotova. *Thermal Properties of Hydrofluorides*. Journal of Thermal Analysis, vol. 6, no. 4, pages 461–471, Juillet 1974.
- [Nishino 1993] H. Nishino, N. Hayasaka et H. Okano. *Damage-free Selective Etching of Si Native Oxides Using NH₃/NF₃ and SF₆/H₂O Down-flow Etching*. Journal of Applied Physics, vol. 74, no. 2, pages 1345–1348, Juillet 1993.
- [Ogawa 2002] Hiroki Ogawa, Tomoharu Arai, Michihiko Yanagisawa, Takanori Ichiki et Yasuhiro Horiike. *Dry Cleaning Technology for Removal of Silicon Native Oxide Employing Hot NH₃/NF₃ Exposure*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 41, no. Part 1, No. 8, pages 5349–5358, Août 2002.
- [Oh 2014] H. J. Oh, J. H. Lee, M. S. Lee, W. G. Shin, S. Y. Kang, G. D. Kim et D. H. Ko. *NF₃/NH₃ Dry Cleaning Mechanism Inspired by Chemical and Physical Surface Modification of Si, SiO₂, and Si₃N₄*. ECS Transactions, vol. 61, no. 38, pages 1–8, Octobre 2014.
- [Oura 2003] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits et A. A. Saranin. Elementary Processes at Surfaces I. Adsorption and Desorption, pages 295–323. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003.

- [Pankratiev 2019] P. Pankratiev, Yu. Barsukov, A. Vinogradov, V. Volynets, A. Kobelev et A. S. Smirnov. *Selective SiN/SiO₂ Etching by SF₆/H₂/Ar/He Plasma*. In PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES AND APPLICATIONS IN PLASMA PHYSICS (AAPP 2019), page 020017, St. Petersburg, Russia, 2019.
- [Pliskin 1977] W. A. Pliskin. *Comparison of Properties of Dielectric Films Deposited by Various Methods*. Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 14, no. 5, pages 1064–1081, Septembre 1977.
- [Pollet 2016] Olivier Pollet, Nicolas Possémé, Vincent Ah-Leung et Maxime Garcia Barros. *Thin Layer Etching of Silicon Nitride : Comparison of Downstream Plasma, Liquid HF and Gaseous HF Processes for Selective Removal after Light Ion Implantation*. Solid State Phenomena, vol. 255, pages 69–74, Septembre 2016.
- [Posseme 2013] Nicolas Posseme, Olivier Joubert et Laurent Vallier. *Microelectronic Method for Etching a Layer*, D cembre 2013.
- [Posseme 2014] N. Posseme, O. Pollet et S. Barnola. *Alternative Process for Thin Layer Etching : Application to Nitride Spacer Etching Stopping on Silicon Germanium*. Applied Physics Letters, vol. 105, no. 5, page 051605, Ao t 2014.
- [Posseme 2016] N. Posseme, V. Ah-Leung, O. Pollet, C. Arvet et M. Garcia-Barros. *Thin Layer Etching of Silicon Nitride : A Comprehensive Study of Selective Removal Using NH₃/NF₃ Remote Plasma*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 34, no. 6, page 061301, Novembre 2016.
- [Ranke 2002] Wolfgang Ranke et Yvonne Joseph. *Determination of Adsorption Energies and Kinetic Parameters by Isothermic Methods*. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 4, no. 12, pages 2483–2498, Mai 2002.
- [Rejoub 2001] R. Rejoub, B. G. Lindsay et R. F. Stebbings. *Electron-Impact Ionization of NH₃ and ND₃*. The Journal of Chemical Physics, vol. 115, no. 11, pages 5053–5058, Septembre 2001.
- [Roberts 1990] Willard Lincoln Roberts, Thomas J. Campbell et George Robert Rapp. *Encyclopedia of minerals*. Chapman & Hall, New York, 2. ed., [nachdr.]   dition, 1990.
- [Saadoun 2003] M Saadoun. *Formation of Luminescent (NH₄)₂SiF₆ Phase from Vapour Etching-Based Porous Silicon*. Applied Surface Science, vol. 210, no. 3-4, pages 240–248, Avril 2003.
- [Schlemper 1966] Elmer O. Schlemper, Walter C. Hamilton et J. J. Rush. *Structure of Cubic Ammonium Fluosilicate : Neutron-Diffraction and Neutron-Inelastic-Scattering Studies*. The Journal of Chemical Physics, vol. 44, no. 6, pages 2499–2505, Mars 1966.
- [Soh 2005] Martin T. K. Soh, N. Savvides, Charles A. Musca, Mariusz P. Martyniuk et Lorenzo Faraone. *Local Bonding Environment of Plasma Deposited Nitrogen-Rich Silicon Nitride Thin Films*. Journal of Applied Physics, vol. 97, no. 9, page 093714, Mai 2005.
- [Song 2018] Eun-Jin Song, Ji-Hye Kim, Jung-Dae Kwon, Se-Hun Kwon et Ji-Hoon Ahn. *Silicon Atomic Layer Etching by Two-Step Plasma Process Consisting of Oxidation and Modification to Form (NH₄)₂SiF₆, and Its Sublimation*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 57, no. 10, page 106505, Octobre 2018.
- [Soriano 2020] Robert Soriano, Gilles Cunge et Nader Sadeghi. *Vacuum Ultraviolet-Absorption Spectroscopy and Delocalized Plasma-Induced Emission Used for the Species Detection in a downstream Soft-Etch Plasma Reactor*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 38, no. 4, page 043002, Juillet 2020.

- [Takagahara 2012] Kazuhiko Takagahara, Kei Kuwabara, Tomomi Sakata, Hiromu Ishii, Yasuhiro Sato et Yoshito Jin. *Selective Removal of Dry-Etching Residue Derived from Polymer Sacrificial Layer for Microelectromechanical-System Device Fabrication*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 51, page 096502, Août 2012.
- [Tavernier 2012] A. Tavernier, L. Favennec, T. Chevolleau et V. Jousseume. *Innovative Gap-Fill Strategy for 28 Nm Shallow Trench Isolation*. ECS Transactions, vol. 45, no. 3, pages 225–232, Avril 2012.
- [Tavernier 2014] A. Tavernier. *Développement d'un Procédé Innovant Pour Le Remplissage Des Tranchées d'isolation Entre Transistors Des Technologies CMOS Avancées*. PhD thesis, UGA, Grenoble, Février 2014.
- [Theil 1990] J. A. Theil, D. V. Tsu, M. W. Watkins, S. S. Kim et G. Lucovsky. *Local Bonding Environments of Si-OH Groups in SiO₂ Deposited by Remote Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition and Incorporated by Postdeposition Exposure to Water Vapor*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 8, no. 3, pages 1374–1381, Mai 1990.
- [Tolstoy 2003] Valeri P. Tolstoy, Irina Chernyshova et Valeri A. Skryshevsky. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. Wiley-VCH, 1st edition édition, 2003.
- [van der Heide 1989] P. A. M. van der Heide, M. J. Baan Hofman et H. J. Ronde. *Etching of Thin SiO₂ Layers Using Wet HF Gas*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 7, no. 3, pages 1719–1723, Mai 1989.
- [Weston 2003] Charles W. Weston, John R. Papcun et Maurice Dery. *Ammonium Compounds*. In John Wiley & Sons, Inc., éditeur, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, page 0113131523051920.a01.pub2. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, Juin 2003.
- [Williams 1996] K.R. Williams et R.S. Muller. *Etch Rates for Micromachining Processing*. Journal of Microelectromechanical Systems, vol. 5, no. 4, pages 256–269, Dec./1996.

Mécanismes de gravure d'un film de Si_3N_4 implanté en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

Dans ce chapitre, nous étudierons les cinétiques de gravure dans le plasma délocalisé d'un film de nitrure de silicium LPCVD préalablement modifié par implantation de H_2 ou de He.

Au cours de ce chapitre, nous verrons dans un premier temps comment les cinétiques de gravure du film de Si_3N_4 LPCVD modifié par des implantations par plasma de H_2 , de He ou de O_2 sont impactées dans la post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ délocalisé (cf. Sect.5.1). Nous verrons, dans un second temps, dans quelles mesures les paramètres du plasma CCP de H_2 ou de He (que nous avons étudiés dans le chapitre 3) peuvent impacter la gravure du film dans la post-décharge du plasma délocalisé (cf. Sect.5.2). Pour finir, nous verrons dans la dernière section de ce chapitre comment nos résultats et nos observations peuvent être adaptées à un protocole de gravure des espaceurs de transistor en nitrure de silicium (cf. Sect.5.3).

5.1 Cinétiques de gravure en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

5.1.1 Cas de films de Si_3N_4 implantés par H_2 ou de He

Au cours de la première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons à la compréhension des mécanismes de gravure des échantillons de Si_3N_4 LPCVD implantés par plasma de H_2 et de He. Pour cela, nous choisirons les conditions d'implantation déjà optimisées et que nous avons étudiées dans la première partie du chapitre 3 (cf. Chap.3.2.2). Ces dernières ainsi que les profondeurs de pénétration des ions mesurées par XRR pour chaque plasma sont répertoriées dans le tableau 5.1.

	Conditions plasma					Épaisseur modifiée XRR (nm)
	Puissance RF (W)	Pression (mT)	Flux (sccm)	Dose (ions.cm ⁻²)	E _{ion} (eV)	
H_2	50	50	500	20.10 ¹⁶	130	≈ 5, 8
He	50	50	1000	22.10 ¹⁶	120	≈ 3, 4

TABLE 5.1 – Conditions de l'étape d'implantation par plasmas CCP de He et de H_2 dans le substrat en Si_3N_4 .

Les conditions de gravure de l'étape de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ ont été choisies grâce à nos conclusions apportées dans le chapitre précédent (cf. Chap.4) ainsi que sur les

travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire [Tavernier 2014, Chambettaz 2017, Mourey 2017]. Les conditions de gravure sont présentées dans le tableau 5.2 suivant :

Température ($^{\circ}\text{C}$)	Puissance (W)	Pression (Torr)	Temps (s)	Débit de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (sccm)
100	250	2,5	1000	400/40/1400

TABLE 5.2 – Conditions de l'étape de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$.

La figure 5.1 présente les cinétiques de gravure obtenues pour des films de Si_3N_4 LPCVD non implanté et implantés par plasma de H_2 et de He pour les conditions décrites ci-dessus. Toutes les expériences de ce chapitre ont été réalisées sur des plaques entières et non des coupons comme dans le chapitre précédent. On observe que les modifications du film de nitrure de silicium - qu'elles soient générées par un plasma de H_2 ou de He - impactent à la fois le temps d'incubation et les vitesses de gravure. Tout d'abord, nous constatons que les temps d'incubation des films de nitrure implantés sont considérablement réduits par rapport à un nitrure non implanté, notamment dans le cas de l'implantation de H_2 . Concernant les cinétiques de gravure, le film de Si_3N_4 implanté par He semble présenter des cinétiques de gravure similaires à un Si_3N_4 non implanté. En revanche, le film implanté en H_2 semble présenter deux cinétiques différentes : la première relativement rapide qui correspondrait à l'épaisseur modifiée par l'implantation et enrichie en H , et la deuxième qui correspond à une cinétique de Si_3N_4 non modifié. Cela sera discuté dans les sections suivantes.

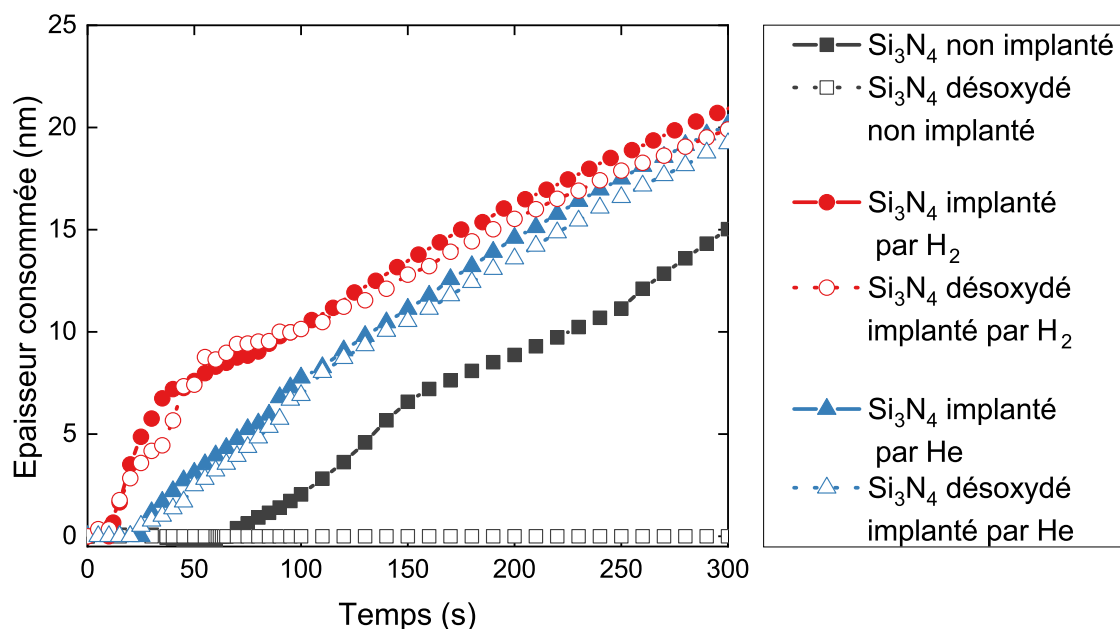


FIGURE 5.1 – Cinétiques de gravure des films désoxydés ou non de Si_3N_4 non implanté, implanté par plasma de H_2 et implanté par plasma de He dans un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (1000 ; 100 $^{\circ}\text{C}$; 2,5 Torr ; $R = 0,1$).

5.1. Cinétiques de gravure en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

De plus, lors des précédents chapitres, nous avons constaté que l'oxyde natif pouvait jouer un rôle prépondérant durant l'étape d'implantation (cf. Chap.3.3.3) mais aussi durant l'étape de retrait par plasma délocalisé (cf. Chap.4.3.1.4). Nous avons donc également étudié les cinétiques de gravure en plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ d'échantillons de Si_3N_4 préalablement désoxydés (par HF 1 % pendant 60 s) avec ou sans implantation H_2 ou He (cf. Fig.5.1). On constate que, si la désoxydation d'un film de Si_3N_4 stoppe complètement sa gravure en post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ délocalisé à 100 °C, ce n'est pas du tout le cas pour les échantillons implantés. En effet, on observe que les temps d'incubation et les vitesses de gravure de films Si_3N_4 préalablement ou non désoxydés et ayant subi une implantation sont similaires. Cela suggère que l'état de surface du Si_3N_4 (qui pilote les temps d'incubation) généré par l'implantation est relativement similaire si le film est préalablement désoxydé ou non. De même, les modifications du Si_3N_4 induites par l'implantation avec ou sans oxyde natif doivent être relativement similaires pour conduire à des cinétiques identiques.

Afin de correctement identifier les mécanismes qui permettent la sélectivité du film de Si_3N_4 LPCVD implanté par rapport au film non implanté, nous nous intéresserons à la fois aux mécanismes qui permettent de diminuer le temps d'incubation mais également à ceux qui favorisent la réaction menant à la formation des poly-cristaux de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

5.1.1.1 Impact de l'implantation sur le temps d'incubation

On s'intéresse dans un premier temps aux temps d'incubation des films de nitrure de silicium non implanté, implanté par plasma de H_2 et par plasma de He (cf. Fig.5.2). On observe que le temps d'incubation est très court dans le cas d'un film de Si_3N_4 LPCVD modifié par plasma de H_2 (10 s), un peu plus long pour un plasma modifié par plasma de He (25 s) et très long pour un film non modifié (70 s ; on remarquera que sur coupon ce temps d'incubation n'est plus que de 36 s). On notera que les temps d'incubation des films implantés ne varient pas lorsque le film est préalablement désoxydé tandis que ce dernier devient infini pour un film non implanté désoxydé. Les temps d'incubation étant très dépendant de l'état de surface, nous avons mené des analyses XPS sur les différents échantillons avant leur gravure par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$.

La figure 5.3 représente les compositions atomiques relatives obtenues par XPS des échantillons de Si_3N_4 non implanté avec ou sans oxyde natif et implantés par H_2 et He sans oxyde natif. Les mesures ont été obtenues avec un angle d'acquisition rasant de 76 ° par rapport à la normale de la surface de l'échantillon afin de déterminer les espèces et les liaisons chimiques présentes en extrême surface. Les mesures XPS confirment que les implantations de H_2 et de He (sur un substrat désoxydé ou non) génèrent une couche surfacique riche en oxygène et en fluor (cf. Chap.3.2.3.1). Ainsi, on observe la formation de liaisons de type SiF_x visibles sur les spectres F1s (686,5 eV) et Si2p (104,5 eV) et $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ visibles sur les spectres Si2p (103,4 eV), O1s (532,2 eV) et N1s (398,5 eV). De plus, comme nous le verrons ci-dessous, les trois films pour lesquels la gravure démarre possèdent tous des liaisons O-H en extrême surface (entre 1 et 2 %).

Nous avons représenté les profils de la concentration en oxygène en fonction de la profondeur des quatre mêmes échantillons (cf. Fig.5.4 (a)). On constate que, pour le film de nitrure non implanté avec oxyde natif, la concentration en O est très importante en extrême surface et diminue rapidement en fonction de la profondeur (jusqu'à 40 % sur 1 nm) tandis qu'elle reste très faible pour le film non implanté et désoxydé (moins de 10 % sur 0,5 nm). Les concentrations en O des films exposés aux

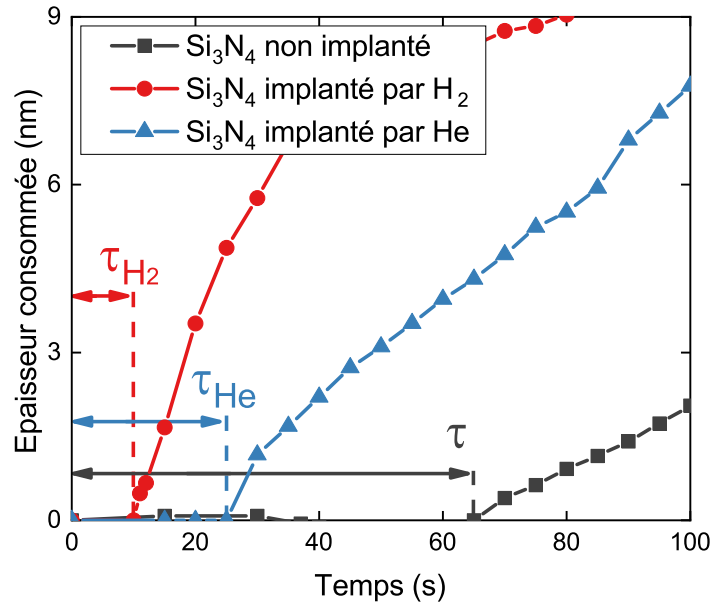


FIGURE 5.2 – Temps d'incubation des films de Si_3N_4 non implanté, implanté par plasma de H_2 et implanté par plasma de He dans la post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (1000 ; 100 °C ; 2,5 Torr ; $R = 0,1$).

plasmas de He et de H_2 , quant à elles, montrent une distribution caractéristique des implantations. On constate que l'implant de He ramène plus d'oxygène ($\approx 25\%$) que l'implant de H_2 ($\approx 15\%$) mais que la profondeur d'implantation reste identique pour les deux matériaux (1 nm). D'autre part, la figure 5.4 (b) présente les spectres XPS O1s normalisés en intensité en extrême surface (avec un angle d'acquisition de 76 °). Les spectres mettent en évidence la présence d'un pic à 533,6 eV en addition des pics de SiO_2 (532,6 eV) pour le film non implanté et $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ (532,2 eV) pour les films implantés et qui n'est observé que pour un angle d'incidence rasant (cf. la mesure du Si_3N_4 avec oxyde natif avec un angle de 23 ° sur la figure). Ce pic est attribué à des liaisons SiOH présente en extrême surface [Liu 2015, Heo 2007]. On notera que la présence de liaisons O-H est cohérente avec les mesures MIR-FTIR qui montrent la formation de groupement silanols à la surface des films de Si_3N_4 après des implantations de H_2 et de He (cf. Sect.3.2.3.3). La quantité de liaisons OH apportée par les plasmas de He et de H_2 en surface semble identique.

La figure 5.5 présente les profils en profondeur de la concentration de fluor des mêmes échantillons que précédemment à l'exception du film non implanté avec oxyde natif qui ne possède pas de fluor à sa surface. Pour les deux échantillons implantés, le fluor est lié au silicium et la quantité implantée par les plasmas de H_2 et de He est très importante (et bien supérieure aux traces résiduelles laissées sur le film de Si_3N_4 non implanté et désoxydé). Il semble que l'implant de He ramène légèrement plus de F (cf. Fig.5.3 : 25 %) que l'implant de H_2 (cf. Fig.5.3 : 20 %). Les profils de concentration en fluor sont toutefois très similaires pour les deux implantations et on observe une concentration relative maximale de 40 % pour les deux matériaux à 1,5 nm de profondeur.

5.1. Cinétiques de gravure en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

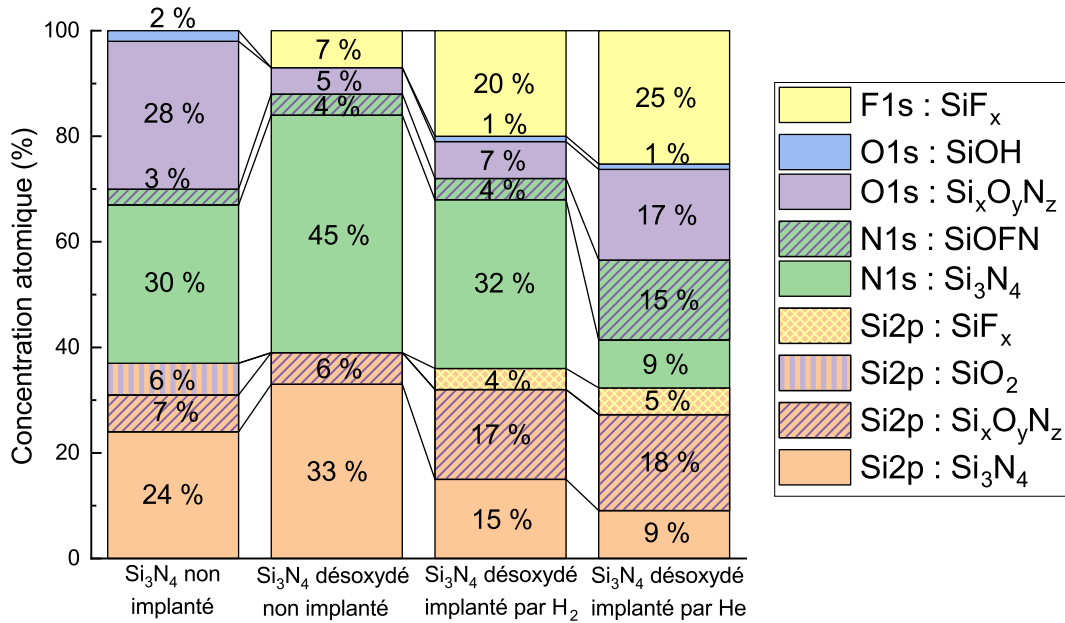


FIGURE 5.3 – Composition atomique en extrême surface d'un film de Si_3N_4 non implanté et avec un oxyde natif et des films désoxydés de Si_3N_4 non implanté et implanté par plasma de H_2 et de He obtenue par AR-XPS à un angle de 76° .

Ces résultats XPS suggèrent que les deux implants incorporent des contaminants O et F et qu'il existe des terminaisons silanols SiOH en extrême surface. Comme déjà mentionné dans le chapitre précédant, la présence de terminaisons Si-OH , et même SiF , en surface favorise le mécanisme d'adsorption puisqu'elle baisse l'énergie d'activation de la première étape impliquée dans les mécanismes de gravure du Si_3N_4 avec le HF , à savoir la rupture de la première liaison Si-N . En effet, le silicium relié à ces éléments électronégatifs est chargé légèrement positivement $(\text{SiN})_3\text{-Si}^{\delta+}\text{-OH}$, $(\text{SiN})_3\text{-Si}^{\delta+}\text{-F}$ comparé à une liaison Si-N . Ceci fragilise la liaison et permet une attaque directe du fluor sur ce silicium [Knotter 2000, Knotter 2001]. Cela va dans le sens d'une diminution des temps d'incubation pour les Si_3N_4 implantés. Dans le cas de l'implantation de H_2 , il est vraisemblable qu'un plus grand nombre de liaisons de type Si-NH_2 termine la surface, ce qui est également favorable à l'adsorption du HF , puisque la liaison Si-N est fragilisée comparé à un groupe $\text{Si-N}(\text{Si})_2$.

Un autre phénomène qui pourrait expliquer une diminution du temps d'incubation est des phénomènes de charges électrostatiques en surface [Han 1999]. Han *et al.* ont démontré que la présence de charges négatives ou positives à la surface d'un SiO_2 augmentait sa réactivité lorsqu'il est exposé à du HF vapeur. Or, Chambettaz *et al.* ont montré que l'implantation H_2 conduisait à la création d'une densité de charge positive dans l'épaisseur implantée de Si_3N_4 [Chambettaz 2017]. En revanche, ils n'ont rien détectés de tel après une implantation He . Lors de l'implantation H_2 , nous avons vu au chapitre 3 que de nombreuses liaisons N-H étaient formées et des liaisons Si-N brisées. On peut très bien imaginer que, suite à cette implantation, une charge positive soit créée sur l'azote avec la formation de liaisons du type Si-SiNH_3^+ ou encore sur le Si suite à la rupture de la liaison N_3Si^+ . La présence de ces charges constitue des sites d'attaque du silicium par le fluor beaucoup plus favorable, et va donc favoriser l'adsorption et diminuer les temps d'incubation. Dans le cas d'implantation H_2 , la

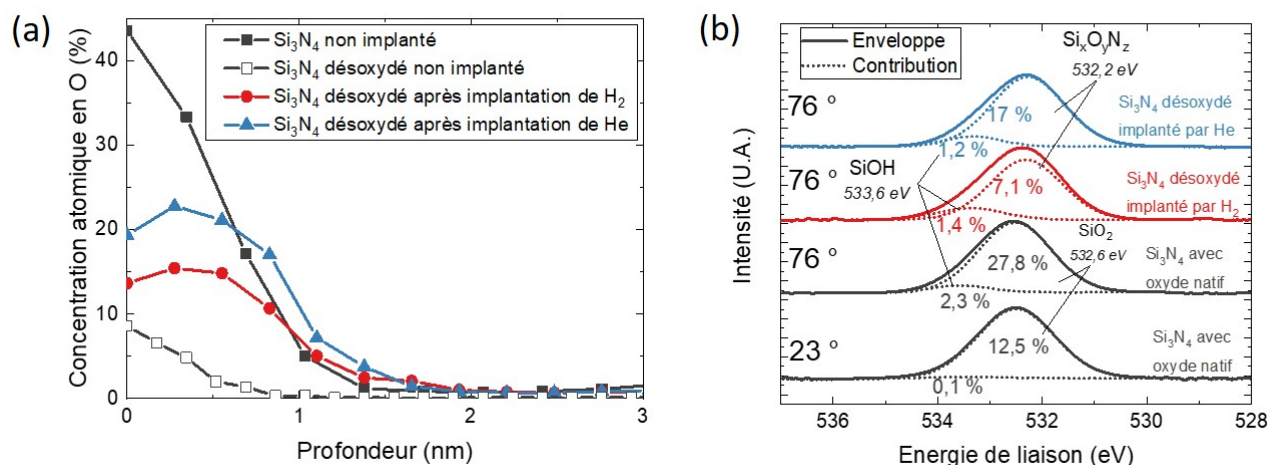


FIGURE 5.4 – (a) Profils AR-XPS des concentrations en oxygène du film Si_3N_4 non implanté avec un oxyde natif et des films désoxydés non implanté, implanté par plasma de H_2 et implanté par plasma de He avant gravure. (b) Spectre de l'oxygène d'un film de Si_3N_4 non implanté et avec oxyde natif en profondeur (angle d'acquisition de 23°) et en extrême surface (76°) et des films préalablement désoxydés et implantés par plasma de H_2 et de He (50 W ; 50 mTorr ; 60s) en extrême surface (76°). Les spectres ont été normalisés en intensité. Les pourcentages correspondent aux proportions relatives des liaisons SiO_2 ou $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ et SiOH présentes en profondeur du film non implanté et à l'extrême surface des trois matériaux.

présence de liaisons terminales NH_2 combinées à la présence de charges positives pourraient expliquer pourquoi les temps d'incubation sont considérablement réduits comparés à l'implantation He.

5.1.1.2 Impact de l'implantation sur les cinétiques de gravure

En plus d'impacter les temps d'incubation, l'étape d'implantation modifie également les vitesses de gravure du film de nitrure de silicium. La figure 5.6 présente les cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 non modifié et implanté par plasmas de H_2 et de He non désoxydés. Sur la figure sont également représentées les profondeurs d'implantation mesurées dans le chapitre 3 ainsi que les vitesses de gravure moyennes.

L'épaisseur de nitrure consommée en fonction du temps de procédé des films est modélisée en utilisant le modèle de Deal-Grove pour les temps court : c'est-à-dire en modélisant la vitesse de gravure via un régime linéaire puis un régime parabolique [Deal 1965]. Pour le film non implanté, la vitesse de gravure dans le régime linéaire est estimée à $5.10^{-2} \pm 2.10^{-3} \text{ nm.s}^{-1}$. La transition vers le modèle parabolique se fait après une gravure de $\approx 5 \text{ nm}$ de Si_3N_4 . Pour les échantillons de Si_3N_4 implantés, on observe des vitesses de gravure plus importantes sur les premiers nanomètres correspondant aux profondeurs de pénétration des ions d'hydrogène ou d'hélium. Une fois l'épaisseur modifiée gravée, la vitesse de gravure du nitrure de silicium non implanté est retrouvée. Le tableau 5.3 regroupe les paramètres obtenus en utilisant le modèle de Deal-Groove pour modéliser les cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 . Ainsi, pour le film implanté par He, on observe une vitesse linéaire de $9.10^{-2} \pm 5.10^{-3}$

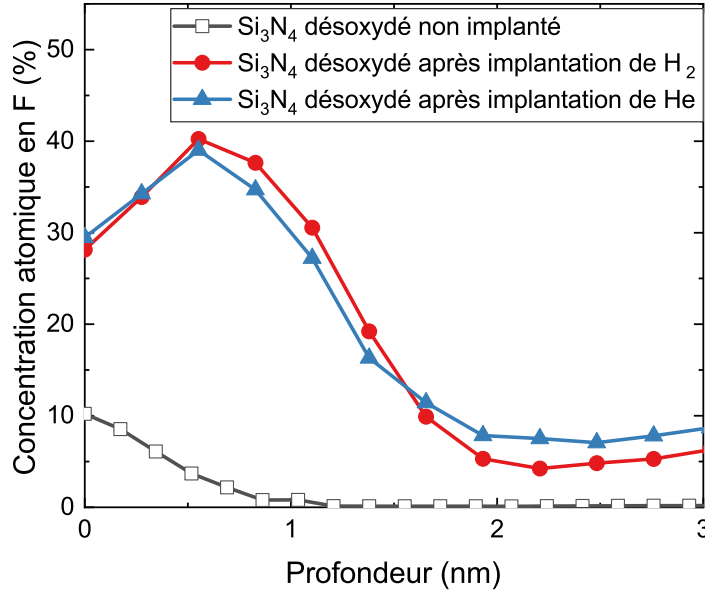


FIGURE 5.5 – Profils AR-XPS des concentrations en fluor des films de Si_3N_4 désoxydés non implantés et implantés par plasma de H_2 et de He avant gravure.

nm.s^{-1} pour les 4 nm qui correspondent à l'épaisseur modifiée. Entre 4 et 5 nm de profondeur, la vitesse de gravure du régime linéaire du Si_3N_4 non implanté est retrouvée ($5.10^{-2} \text{ nm.s}^{-1}$). Finalement, une fois les 5 nm de nitrure gravés, on retrouve la vitesse de gravure du régime parabolique du Si_3N_4 non implanté. Pour le film de Si_3N_4 implanté par H_2 , la vitesse de gravure peut être modélisée par une régression linéaire sur les 5,8 nm modifiés par H_2 et est estimée à $0,3 \pm 5.10^{-3} \text{ nm.s}^{-1}$ puis on retrouve le régime parabolique du Si_3N_4 non modifié de référence. Il est important de noter que la rupture de pente observée pour toutes les cinétiques de gravure ne correspond pas forcément à la transition de la couche modifiée à la couche non modifiée de Si_3N_4 mais plutôt à la transition du régime linéaire vers le régime parabolique.

Ces résultats indiquent donc que le nitrure modifié par implant H_2 se grave plus vite que celui modifié par implant He, lui-même se gravant plus vite que la référence. Nous savons, d'après le chapitre 3, que les principales modifications induites par l'implantation He sont la rupture des liaisons Si-N. Ainsi, l'atome de Si central du groupe $\text{Si}(\text{NSi}_2)_4$ peut perdre une à plusieurs liaisons Si-N (pour devenir un groupe $\text{Si}(\text{NSi}_2)_x$ où $x = 1 - 4$). Cette hypothèse est appuyée par les simulations de dynamique moléculaire de V. Martirosyan qui prédisent une diminution d'environ 7 % du nombre de liaisons Si-N lors d'une implantation d'hélium dans un substrat de Si_3N_4 (100 eV) [Martirosyan 2017]. Comme la rupture de la liaison Si-N est l'étape clé et limitante de la gravure par plasma délocalisé en NH_3/NF_3 , il semble logique que moins il y a et plus les cinétiques de gravure seront importantes.

Nous avons vu dans le chapitre 3 que le Si_3N_4 après implantation H_2 était enrichi en liaisons N-H et Si-H en remplacement de liaisons Si-N. De plus d'après les travaux de Chambettaz, nous savons également que l'épaisseur modifiée contient une certaine densité de charges [Chambettaz 2017]. Nous

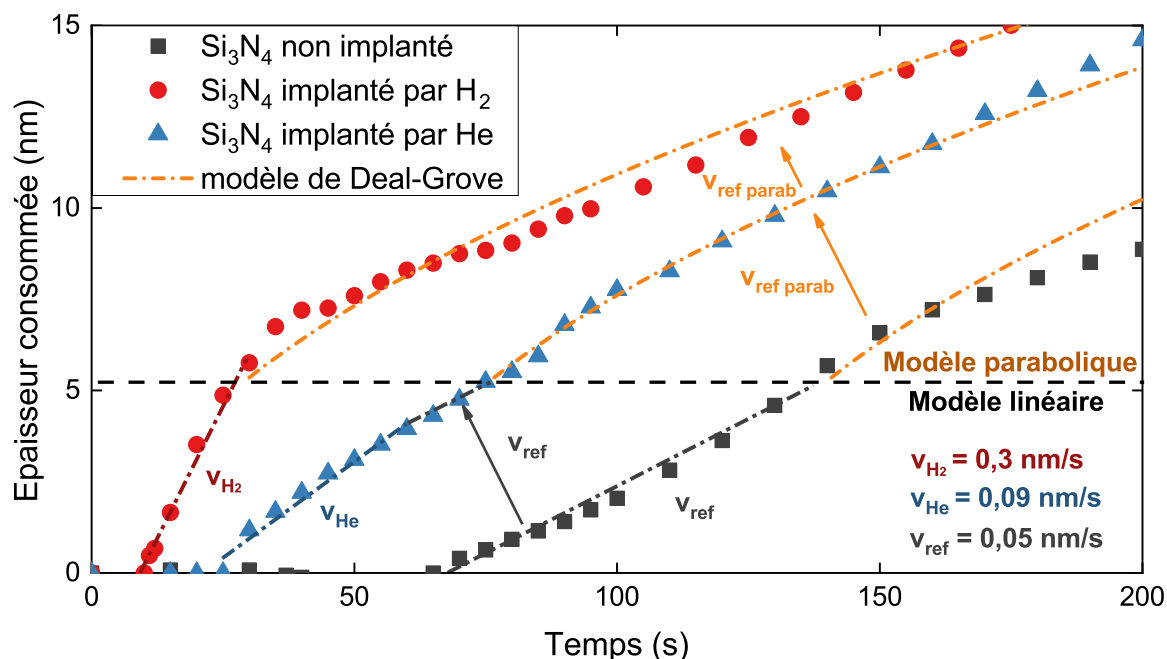


FIGURE 5.6 – Cinétiques et vitesses de gravure des films de Si_3N_4 non implanté, implanté par plasma de H_2 et implanté par plasma de He dans la post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (1000 ; 100 °C ; 2,5 Torr ; $R = 0,1$).

	Si_3N_4 non implanté	Si_3N_4 implanté par H_2	Si_3N_4 implanté par He
Vitesse du régime linéaire (nm.s^{-1})	$5.10^{-2} \pm 2.10^{-3}$	$0,3 \pm 5.10^{-3}$	$9.10^{-2} \pm 5.10^{-3}$
Sélectivité Si_3N_4 implanté/non implanté	1	6	1,8
Épaisseur de transition (nm)	5,1	5,8	5,1
Épaisseur modifiée XRR (nm)	-	5,8	3,4

TABLE 5.3 – Valeurs des paramètres de modélisation de Deal-Grove. Sont représentées les vitesses de gravure du régime linéaire des échantillons de Si_3N_4 LPCVD non implanté et implantés par plasmas de H_2 et de He (50 W ; 50 mT ; 60 s), la sélectivité entre les couches modifiées ou non, les épaisseurs de transition du régime linéaire au régime parabolique ainsi que les épaisseurs des couches modifiées par XRR.

avons également observé dans le chapitre 4 qu'un $\text{SiN}_x:\text{H}$ PECVD riche en hydrogène comparé au Si_3N_4 LPCVD se grave beaucoup plus vite. Comme déjà expliqué dans le chapitre 4, les cinétiques de gravure augmentées sur $\text{SiN}_x:\text{H}$ PECVD sont dues au fait qu'il y a moins de liaisons Si-N à briser mais également que les liaisons présentes (de groupes $\text{Si}(\text{NSi}_2)_3(\text{H})$ à la place de groupes $\text{Si}(\text{NSi}_2)_4$) sont favorables à une attaque directe du Si par le fluor du HF. Ainsi les énergies d'activation des réactions mises en jeu sont plus faibles, et les cinétiques plus rapides. Ainsi il est fort probable que les

5.1. Cinétiques de gravure en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

mécanismes de gravure du Si_3N_4 LPCVD implanté par l'hydrogène soient très proches de ceux d'un $\text{SiN}_x:\text{H}$ PECVD. Cette hypothèse semble être confirmée par les cinétiques de gravure très similaires des films de $\text{SiN}_x:\text{H}$ PECVD et de Si_3N_4 LPCVD implanté par H_2 (cinétique de la couche modifiée) (cf. Fig.5.7). Il est également possible, d'après les travaux de Han, que les charges positives créées par l'implantation puissent avoir un rôle dans l'activation des cinétiques de gravure d'un Si_3N_4 implanté par H_2 [Han 1999].

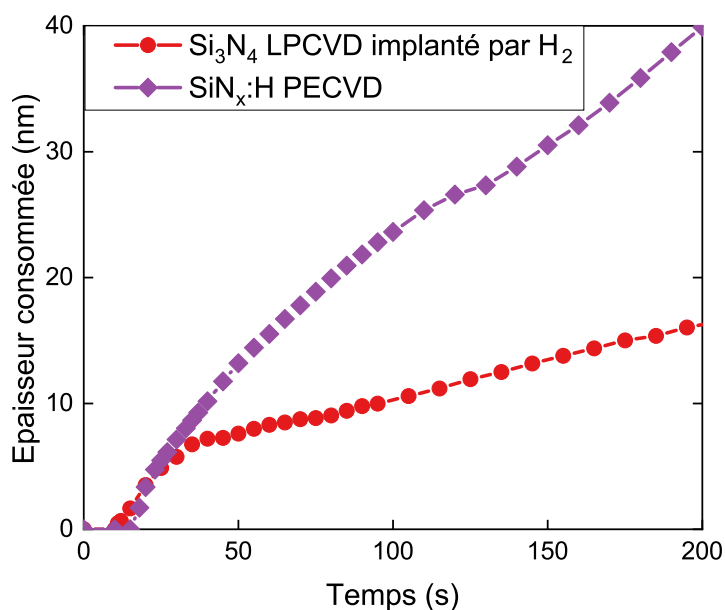


FIGURE 5.7 – Comparaison des cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 LPCVD implanté par plasma de H_2 à celles d'un film de Si_3N_4 PECVD riche en H dans la post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (1000 ; 100 °C ; 2,5 Torr ; $R = 0,1$).

5.1.2 Cas de films de Si_3N_4 implantés par des plasmas à base d'oxygène

Nous avons également suivi les cinétiques de gravure d'un film de Si_3N_4 implanté par plasma de O_2 dans la post-décharge du plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. Pour rappel, la nature des modifications apportées par le plasma de O_2 a été discutée dans le chapitre 3 (cf. Chap.3.3.3). Les conditions d'implantation du film de Si_3N_4 LPCVD par plasma CCP de O_2 sont résumées dans le tableau 5.4 ci-dessous. Le film de Si_3N_4 LPCVD a été préalablement désoxydé.

La figure 5.8 compare les cinétiques de gravure obtenues pour l'implant de O_2 à celles obtenues pour un implant de He et pour un Si_3N_4 LPCVD non modifié. Les temps d'incubation et les cinétiques de gravure d'un Si_3N_4 implanté par O_2 sont extrêmement similaires à ceux obtenus par l'implantation de He . La cinétique de gravure dans le régime linéaire pour l'implantation O_2 ($7.10^{-2} \pm 2.10^{-3} \text{ nm.s}^{-1}$) est légèrement plus faible que celle de l'hélium, celle-ci également légèrement plus grande que celle

	Conditions plasma			Épaisseur modifiée XRR (nm)	Densité de la couche modifiée XRR (g.cm^{-3})
	Puissance RF (W)	Pression (mT)	temps (s)		
O_2	120	50	60	4,5	2,2

TABLE 5.4 – Conditions de l'étape d'implantation par plasma CCP d' O_2 et caractéristiques du film de Si_3N_4 modifié.

d'une référence non implanté ($5.10^{-2} \text{ nm.s}^{-1}$ pour la référence et $9.10^{-2} \text{ nm.s}^{-1}$ pour l'hélium), mais on observe globalement les mêmes tendances.

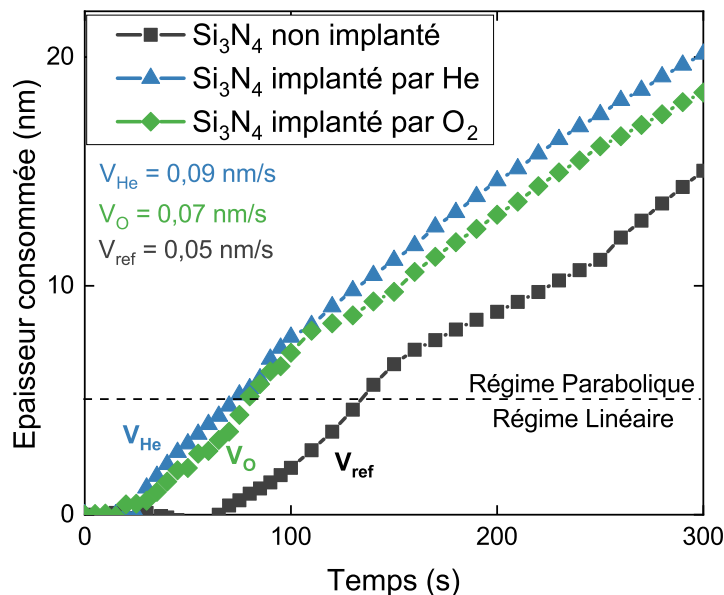


FIGURE 5.8 – Cinétiques de gravure d'un film de Si_3N_4 LPCVD désoxydé et implanté par plasma de O_2 , des films de Si_3N_4 LPCVD non implanté et implanté par plasma de He dans la post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (1000 ; 100 °C ; 2,5 Torr ; $R = 0,1$).

Des mesures XPS en extrême surface des films implantés par plasma de O_2 montrent la formation de liaison Si-O-H en extrême surface du nitrure de silicium (cf. Fig.5.9). La quantité de liaison Si-O-H semble plus importante pour un implant de O_2 (3%) que pour un implant de He (1%). De même, les mesures XPS mettent en évidence une formation moins importante de liaisons Si-F_x en surface du film implanté par O_2 ($\approx 10\%$). On notera qu'il est plus délicat de comparer la quantité de fluor implanté par le plasma de O_2 à celle obtenue pour les implants de He ou de H_2 ($\approx 40\%$) puisque l'XPS permet des quantifications relatives et non absolues. Or, l'élément implanté dans le film de Si_3N_4 (O) est ici quantifié par l'XPS tandis que ce n'est pas le cas de l'hydrogène et de l'hélium.

D'après ces analyses, nous pensons que les mécanismes menant à la réduction du temps d'incubation sont les mêmes que pour les implants de He et de H_2 , à savoir la présence de groupements

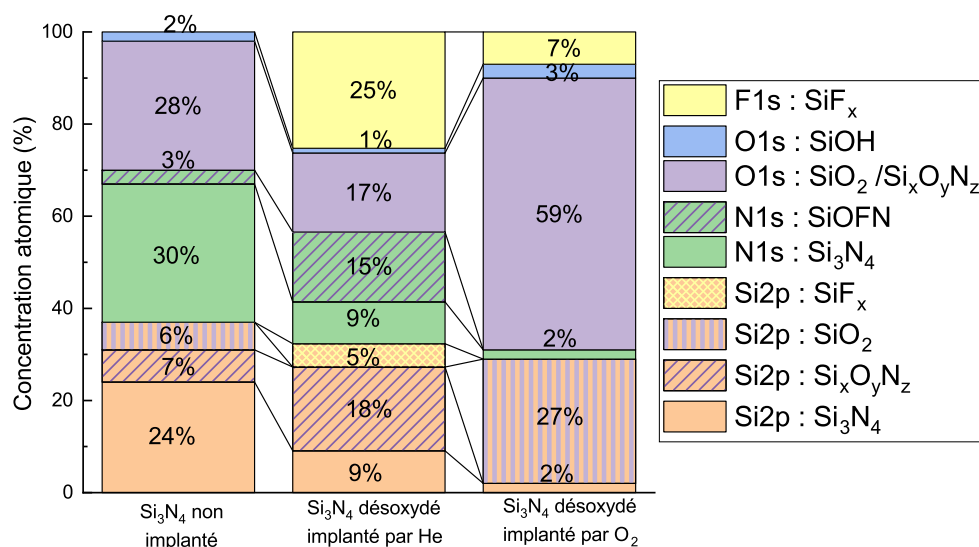


FIGURE 5.9 – Composition atomique en extrême surface d'un film de Si_3N_4 non implanté et avec un oxyde natif et des films désoxydés de Si_3N_4 implantés par plasma de He et de O_2 obtenue par AR-XPS pour un angle d'acquisition de 76° .

Si-OH et Si-F en surface qui favorisent l'adsorption.

Concernant les cinétiques, une oxydation du nitrure sur plusieurs nanomètres après implantation d' O_2 n'augmente que très légèrement la cinétique linéaire comparée à l'hélium (qui conduit également à une oxydation mais peut être moins uniforme), et la référence. D'après le chapitre précédent, nous avons vu que le SiO_2 dans ces conditions se gravait plus vite qu'un nitrure de silicium. Cependant, les cinétiques obtenues ici ne sont pas aussi élevées que celles obtenues dans les mêmes conditions pour un SiO_2 thermique (cf. Chap.4). Il est difficile de dire si ce phénomène est réel ou si cela provient de la méthode expérimentale puisqu'ici les gravures sont réalisées sur des plaques entières tandis que les études du SiO_2 thermique ont été réalisées sur des coupons et que nous savons qu'il y a des effets de *loading*.

Cette expérience semble également confirmer que les cinétiques de gravure élevées obtenues dans le cas de l'implantation H_2 sont dues à la présence d'hydrogène dans le film.

5.2 Impact des paramètres d'implantation sur les cinétiques de gravure

Lors de nos études sur les modifications apportées par les plasmas CCP de H_2 et de He à un film de Si_3N_4 LPCVD, nous nous étions notamment intéressés à l'impact de la dose implantée et de l'énergie des ions. Nous proposons donc, dans ce chapitre, de nous concentrer sur l'effet de ces paramètres plasma sur la gravure dans la post-décharge du plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$.

5.2.1 Impact de la dose implantée

Dans un premier temps, nous étudierons comment le film modifié se grave dans le plasma délocalisé en fonction de la dose ionique implantée en changeant le temps d'exposition au plasma. La puissance du plasma est constante et est de 50 W. Le tableau 5.5 résume les doses implantées de H_2 et de He dans le film de Si_3N_4 LPCVD ainsi que les épaisseurs des couches modifiées correspondantes aux doses implantées mesurées par XRR :

	Dose implantée ($\cdot 10^{16}$ ions. cm^{-2})	Profondeur modifiée (nm)
H_2	6,7	3,7
	20,2	5,8
	40,5	6,8
He	7,4	1,9
	22,1	4
	44,2	3,4

TABLE 5.5 – Doses ioniques implantées de H_2 et de He et leurs profondeurs d'implantation correspondantes mesurées par XRR.

Les figures 5.10(a) et (b) présentent les cinétiques de gravure en post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ obtenues pour les trois doses d'hydrogène et d'hélium implantées. Si on s'intéresse d'abord au temps d'incubation des films modifiés, on constate que ce dernier reste le même pour les trois échantillons implantés par H_2 (≈ 15 s) mais qu'il diminue quand on augmente la dose de He implantée. Ainsi, on obtient un temps d'incubation de 35 s pour la dose de $7 \cdot 10^{16}$ ions. cm^{-2} et de 20 s pour celle de $44 \cdot 10^{16}$ ions. cm^{-2} . Ces résultats suggèrent qu'une faible dose implantée de H_2 suffit pour générer les terminaisons SiOH , SiNH_2 , et les charges nécessaires pour l'activation de la réaction. Pour l'implant de He en revanche, le temps d'incubation diminue avec la dose. Nous supposons que l'endommagement de la surface généré par des doses ioniques importantes (cf Chap.3 : Fig.3.18) - qui se traduit par la croissance de la rugosité de surface du Si_3N_4 , la pulvérisation du matériau, la formation de liaisons pendantes et potentiellement la génération de charges - diminue le temps d'incubation.

Si on s'intéresse dans un second temps aux cinétiques de gravure des films de nitrure de silicium implantés par H_2 et par He (cf. Figs.5.10 (a) et (b)), on remarque que l'on est toujours en présence d'un régime linéaire suivi d'un régime parabolique (le régime parabolique reste toujours identique à celui du Si_3N_4 non implanté). Les valeurs des paramètres du modèle de Deal-Grove ainsi que les épaisseurs des couches modifiées mesurées par XRR et les sélectivités des couches modifiées sont représentées dans le tableau 5.6. Pour les implants de H_2 , la vitesse de gravure du régime linéaire augmente tout d'abord en fonction de la dose implanté ($0,1 \text{ nm.s}^{-1}$ pour une dose de $7 \cdot 10^{16}$ ions. cm^{-2}) avant de saturer à $0,3 \text{ nm.s}^{-1}$ pour une dose supérieure à $20 \cdot 10^{16}$ ions. cm^{-2} . La sélectivité maximale obtenue pour la couche modifiée par H_2 est de 6. Pour les implants de He, les cinétiques de gravure des couches modifiées augmentent en fonction de la dose implantée et aucune saturation de la vitesse de gravure n'est observée. Pour les implants de He et pour la plus faible dose de H_2 , les épaisseurs des couches modifiées sont inférieures à l'épaisseur pour laquelle on passe du régime linéaire au régime parabolique. Il est alors difficile de discerner les vitesses de gravure dans la couche modifiée par des doses de $22 \cdot 10^{16}$ et $44 \cdot 10^{16}$ ions. cm^{-2} puisque la vitesse de gravure dans le régime linéaire diminue avant d'atteindre

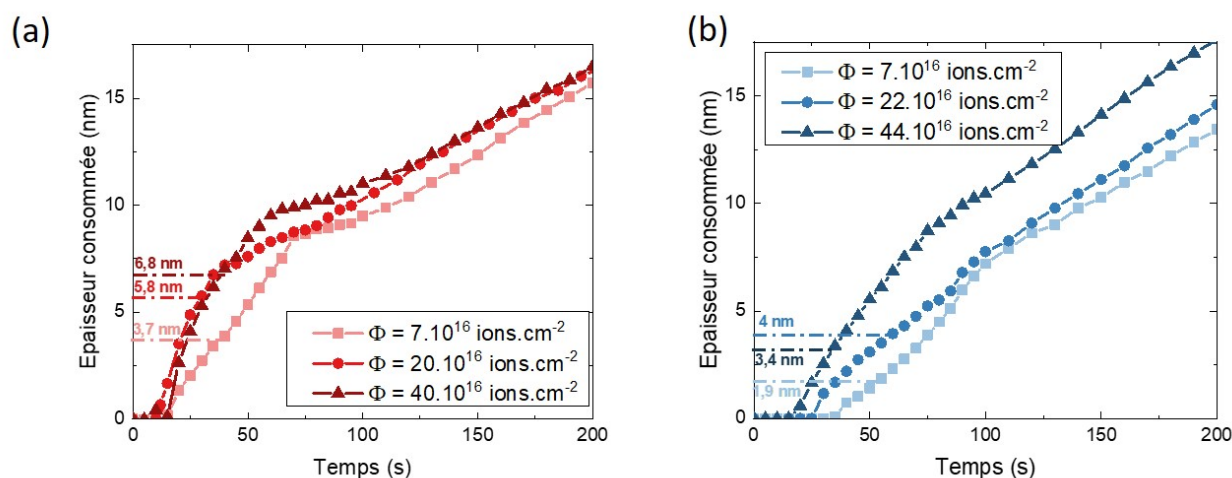


FIGURE 5.10 – Cinétiques de gravure d'un film de Si_3N_4 implanté par plasma (a) de H_2 et (b) de He dans la post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (1000 ; 100 °C ; 2,5 Torr ; $R = 0,1$) en fonction de la dose implantée (50 W ; 50 mTorr) modulée par l'exposition au plasma. Sur le graphique sont reportées les épaisseurs des couches modifiées (qui ne correspondent pas au changement de régime linéaire/parabolique).

l'épaisseur de transition vers le régime parabolique du Si_3N_4 non modifié (≈ 5 nm). La sélectivité de la couche modifiée par He par rapport au Si_3N_4 non implanté augmente jusqu'à une valeur de 3,2 pour la dose de $44 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$.

	Implant de H_2		
	$7 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$	$20 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$	$40 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$
Vitesse du régime linéaire (nm.s^{-1})	0,1	0,3	0,3
Sélectivité	2	6	6
Épaisseur de transition (nm)	5,8	5,8	6,8
Épaisseur modifiée XRR (nm)	3,7	5,8	6,8
	Implant de He		
	$7 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$	$22 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$	$44 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$
Vitesse du régime linéaire (nm.s^{-1})	$8 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$16 \cdot 10^{-2}$
Sélectivité	1,6	1,8	3,2
Épaisseur de transition (nm)	5,1	5,1	5,6
Épaisseur modifiée XRR (nm)	1,9	3,4	4

TABLE 5.6 – Valeurs des paramètres de modélisation de Deal-Grove en fonction des doses de H_2 et de He implantées. Dans le tableau sont représentées les vitesses de gravure du régime linéaire, la sélectivité entre les couches modifiées ou non, les épaisseurs de transition du régime linéaire au régime parabolique ainsi que les épaisseurs des couches modifiées par XRR.

Les cinétiques de gravure des films modifiés par He semblent montrer que plus la dose implantée est importante et plus la vitesse de gravure le sera également. Après un implant de He, la vitesse de gravure est activée par la cassure des liaisons Si-N par les ions de He incidents. Il paraît donc logique que plus la dose d'ions He implantés est importante, plus il y aura de liaisons Si-N cassées dans le matériau. De plus, Petrov *et al.* ont montré que plus le nombre de défauts générés dans un film de Si_3N_4 LPCVD implanté par He est important, plus sa vitesse de gravure dans un milieu HF est élevée [Petrov 2016]. On notera également que les simulations de dynamique moléculaire ont montré qu'il existait un état stationnaire lors des implantations de He pour lequel la densité de liaisons Si-N cassées n'évolue plus. Il est alors possible que, dans ce régime stationnaire, la vitesse de gravure du Si_3N_4 n'évolue plus en fonction de la dose implantée. Nous ne pouvons toutefois pas déterminer si nous nous trouvons dans cet état stationnaire pour la dose la plus importante (44.10^{16} ions. cm^{-2}) puisque nous n'avons pas étudié les cinétiques de gravure pour des doses plus importantes.

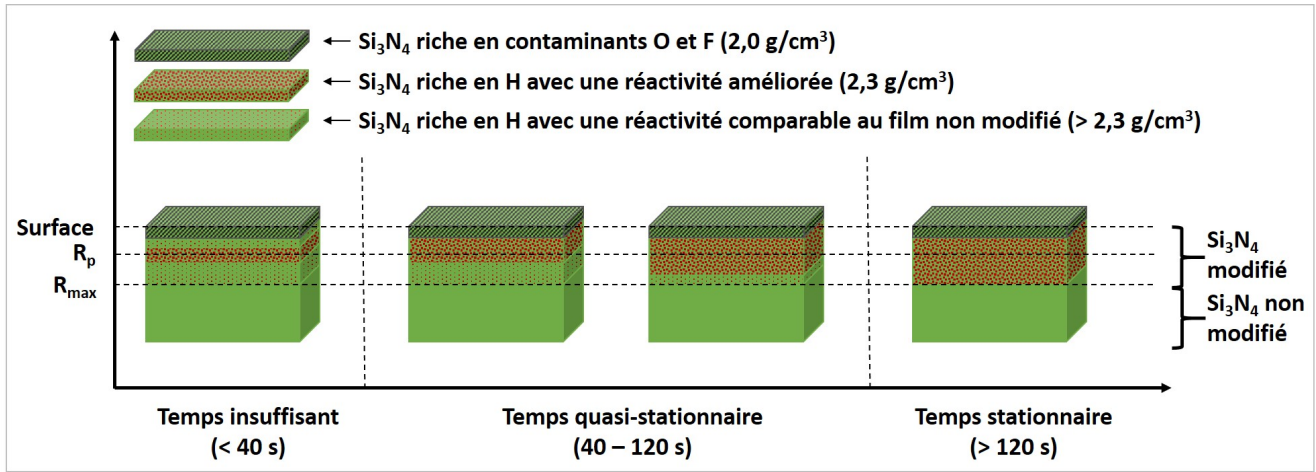


FIGURE 5.11 – Schématisation des mécanismes d'implantations d'hydrogène d'un Si_3N_4 proposé par Sherpa *et al.* et adapté à notre cas d'étude (50 W ; 50 mTorr). R_p correspond au projected range et R_{max} à la profondeur maximale de modification dans le temps stationnaire.

Pour les films de Si_3N_4 implantés par H_2 , on observe une saturation de la vitesse de gravure dès la dose de 20.10^{16} ions. cm^{-2} . Cette saturation de la vitesse de gravure lorsque l'on augmente la dose implantée a déjà été observé maintes fois dans la littérature [Kumakura 2019, Sherpa 2017a, Sherpa 2017b, Chambettaz 2017, Mourey 2017, Dubois 2016]. Pour expliquer nos cinétiques de gravure en fonction de la dose implantée de H_2 , on peut se baser sur le modèle développé par Sherpa *et al.* conçu pour expliquer les cinétiques de gravure en fonction de la dose d'hydrogène implantée d'un Si_3N_4 dans un plasma de SF_6 (dans un réacteur ICP) dans lequel la gravure est principalement pilotée par les radicaux de fluor [Sherpa 2017b]. La figure 5.11 résume les mécanismes proposés par Sherpa *et al.* et adaptés à notre cas de figure (où la couche surfacique riche en contaminants est représentée). Trois états possibles en dehors de celui du film non modifié sont envisagés pour le nitrure de silicium : une couche riche en contaminants O et F supposée d'épaisseur constante dès l'exposition au plasma CCP de H_2 ; une couche très riche en H et en défauts dont la modification est considérée comme totale et une couche de Si_3N_4 dont la concentration en H ou en défaut reste trop faible pour que la modification soit perçue comme totale. On distingue également les paramètres R_p et R_{max} correspondant respectivement au projected range et à la profondeur maximale de la modification (dans

le temps stationnaire). Selon le modèle proposé par Sherpa *et al.*, la modification du film de nitrure peut être distinguée en trois différentes phases en fonction de la dose implantée. Tout d'abord, pour de faibles temps d'implantation, la modification du film de nitrure est principalement localisée autour de R_p , mais le matériau est globalement peu modifié. Lorsque l'on augmente le temps d'implantation, on entre dans le temps quasi-stationnaire. Dans cette phase, le volume modifié s'étend de la surface (où l'hydrogène est également implanté dans la couche riche en O et F) jusqu'à une profondeur inférieure à R_{max} . Finalement, pour des doses implantées plus importantes, la profondeur maximale d'implantation est atteinte, et tout le volume compris entre la surface et cette épaisseur R_{max} est modifié.

Dans le cas de H_2 , à faible dose (7.10^{16} ions.cm⁻²), la modification de la couche est faible et les vitesses de gravure sont à mi-chemin entre celle d'un film non modifié et celle d'un film complètement modifié. Quand on augmente la dose à 20.10^{16} ions.cm⁻², on passe dans un régime quasi-stationnaire dans lequel le Si_3N_4 a été modifié complètement depuis la surface jusqu'à 5,8 nm, ce qui explique l'augmentation de la cinétique de gravure. En augmentant encore la dose (40.10^{16} ions.cm⁻²), la cinétique de gravure reste la même car le taux de modification est déjà atteint. Par contre, l'épaisseur modifiée s'est étendue plus loin sous la surface (6,8 nm).

5.2.2 Impact de l'énergie ionique

5.2.2.1 Étude dans l'état quasi-stationnaire

Afin d'étudier l'impact de l'énergie des ions sur les cinétiques de gravure du Si_3N_4 implantés en plasma délocalisé, trois conditions de plasma ont été choisies pour le H_2 et le He. Trois puissances pour les plasmas de H_2 et de He sont étudiées : 10, 50 et 100 W. Le temps de plasma est fixé à 60 s. Le tableau 5.7 présente les doses d'hydrogène et d'hélium implantées ainsi que les épaisseurs des couches modifiées mesurée par XRR (en utilisant le modèle bi-couche) pour les puissances RF de 10, 50 et 100 W :

	Puissance du plasma (W)	Dose implantée ($.10^{16}$ ions.cm ⁻²)	Profondeur modifiée (nm)	V_{dc} (V)
H_2	10	13	2,3	40
	50	20	5,8	130
	100	27	7,8	200
He	10	23	1,9	20
	50	22	4	120
	100	29	4,2	190

TABLE 5.7 – Valeurs de la puissance des plasmas, des doses implantées de H_2 et de He, des profondeurs d'implantation mesurées par XRR et des V_{dc} affichés.

Les figures 5.12 (a) et (b) représentent les cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 LPCVD en fonction des puissances de plasma d'hydrogène et d'hélium étudiées.

Pour les plasmas de He comme de H_2 , plus on augmente l'énergie des ions et plus le temps d'incubation est réduit. En effet, la gravure démarre après 30 s pour le plasma de H_2 généré à 10 W,

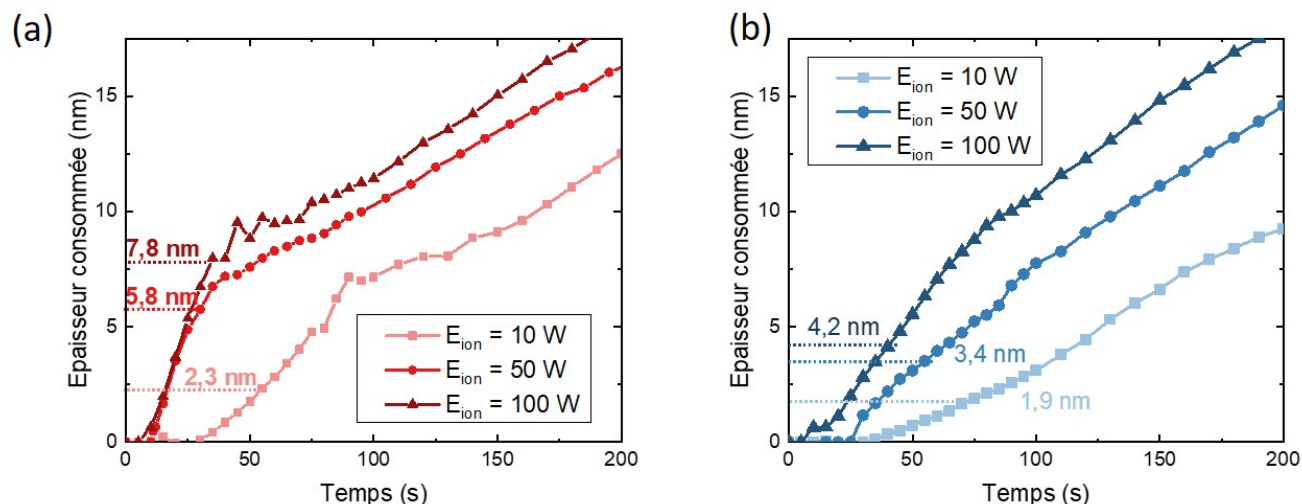


FIGURE 5.12 – Cinétiques de gravure d'un film de Si_3N_4 implanté par plasma (a) de H_2 et (b) de He dans la post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (1000 ; 100 °C ; 2,5 Torr ; $R = 0,1$) en fonction de l'énergie des ions (60 s ; 50 mTorr). Sur le graphique sont reportées les épaisseurs des couches modifiées (qui ne correspondent pas au changement de régime linéaire/parabolique).

15 s pour celui à 50 W et 10 s pour celui à 100 W. Pour les plasmas de He, la gravure ne démarre qu'après 35 s pour une implantation de 10 W contre 25 et 7 s pour les implantations de 50 et 100 W respectivement.

Les concentrations atomiques en fluor et en oxygène - qui influent sur la durée du temps d'incubation - ont été mesurées par ToF-SIMS pour des puissances de 10 et 100 W. Elles sont représentées dans les figures 5.13(a) et (b). On observe que la profondeur de pénétration ainsi que la quantité de contaminants O et F implantée dépend de la puissance du plasma et augmente avec celle-ci. En effet, les plasmas de H_2 et de He effectués à une puissance de 10 W provoquent une implantation d'oxygène et de fluor sur 1,5 nm de profondeur contre environ 2,5 nm pour une puissance de 100 W. On notera que la concentration maximale en oxygène comprend l'oxyde natif, l'oxygène implanté et l'oxygène dû à la remise à l'air des échantillons. Il existe donc beaucoup d'incertitudes quant aux quantités d'oxygène mesurées par ToF-SIMS et réellement attribuées à l'implantation. Cependant, il semble que plus la puissance plasma est importante et plus la concentration d'oxygène et de fluor implantée est importante. Si à 10 W, il ne semble pas y avoir de différences sur les concentrations de contaminants dans le Si_3N_4 entre les implantations de He et de H_2 , les datas à 100 W semblent indiquer que la concentration en O et F est bien plus importante dans le cas d'un implant He. Comme déjà mentionné dans le chapitre 3, cela n'est pas étonnant puisque, le potentiel d'ionisation de l'hélium étant très élevé, les atomes de F et O présents sont facilement ionisés. De plus, dans un plasma de H_2 , le fluor et l'oxygène peuvent former des produits volatils avec l'hydrogène tel que le H_2O et le HF , limitant ainsi la contamination dans le plasma.

Ainsi, pour les plasmas de He comme de H_2 , l'augmentation du nombre de liaisons O-H et Si-F - via une contamination plus importante - en extrême surface du Si_3N_4 lorsque l'on augmente la puissance du plasma peut expliquer une réduction du temps d'incubation. Ce phénomène est certainement

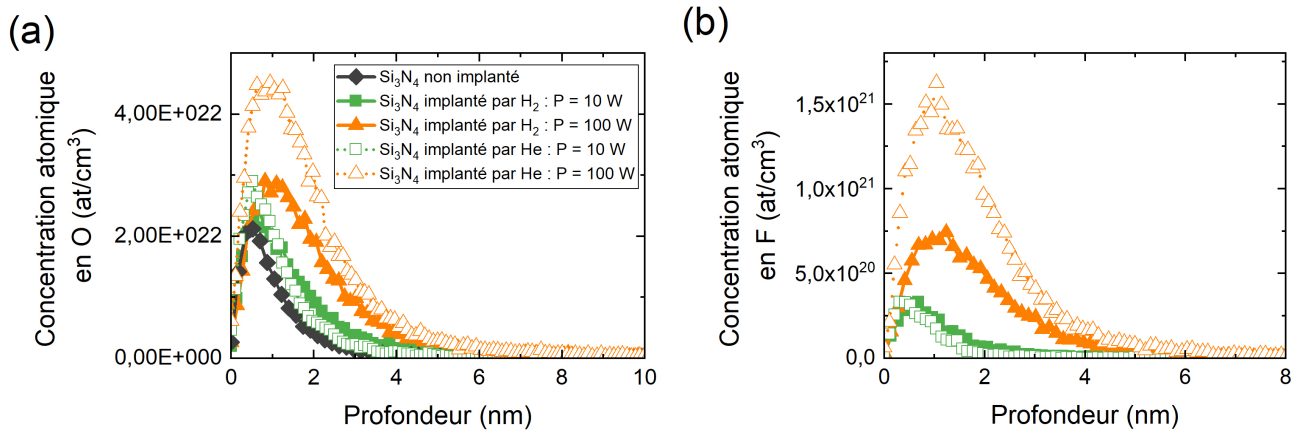


FIGURE 5.13 – Profils ToF-SIMS de la concentration atomique en profondeur (a) de l'oxygène et (b) du fluor dans la couche de Si_3N_4 avant et après implantation de H_2 et de He à 10 et 100 W.

accompagné d'une formation de liaisons pendantes du Si plus importante à la surface du matériau puisque les ions incidents arrivent avec une énergie plus importante.

On retrouve que les temps d'incubation après implantation H_2 sont plus courts que pour une implantation He pour une condition plasma donnée. Comme déjà mentionné, cela est attribué aux terminaisons Si-NH_2 ainsi qu'à la création de charges dans le Si_3N_4 . Chambettaz *et al.* ont effectivement montré que la densité de charges après implantation H_2 augmentait avec la puissance RF appliquée et la dose ionique implantée.

Une fois que la réaction démarre, les cinétiques de gravure des couches modifiées peuvent toutes être modélisées par le régime linéaire du modèle de Deal-Grove (cf. Fig. 5.12 (a) et (b)). Une fois la couche modifiée gravée et l'épaisseur de transition entre les deux régimes de Deal-Grove, on retrouve le régime parabolique du Si_3N_4 non modifié. Le tableau 5.8 résume les valeurs des vitesses de gravure des couches modifiées de H_2 et de He , les sélectivités obtenues par rapport à un film non modifié, les épaisseurs de transition entre les deux régimes de Deal-Grove et les épaisseurs des couches modifiées mesurées par XRR.

Pour les plasmas de H_2 , la vitesse de gravure de la couche modifiée augmente en fonction de l'énergie des ions avant de saturer à une vitesse de 0,3 nm/s pour une puissance de 50 W.

Des analyses ToF-SIMS présentées en figure 5.14 et réalisées pour les 3 conditions plasma 10 W, 50 W et 100 W ont montré que la quantité d'hydrogène incorporée dans le Si_3N_4 augmente avec la puissance RF injectée. Ainsi la saturation des cinétiques dans le régime linéaire n'est pas liée à une saturation en hydrogène de la couche mais serait plus liée aux conditions plasma qui n'apporte pas assez d'espèces réactives par rapport aux sites d'attaque générés de manière plus importante à plus forte puissance RF.

Pour le plasma de He , la vitesse de gravure de la couche modifiée est identique à celle d'un film non modifié pour une puissance de 10 W (0,05 nm/s). Cette dernière augmente ensuite jusqu'à une valeur de 0,09 nm/s à 50 W puis jusqu'à 0,14 nm/s pour l'implantation à 100 W.

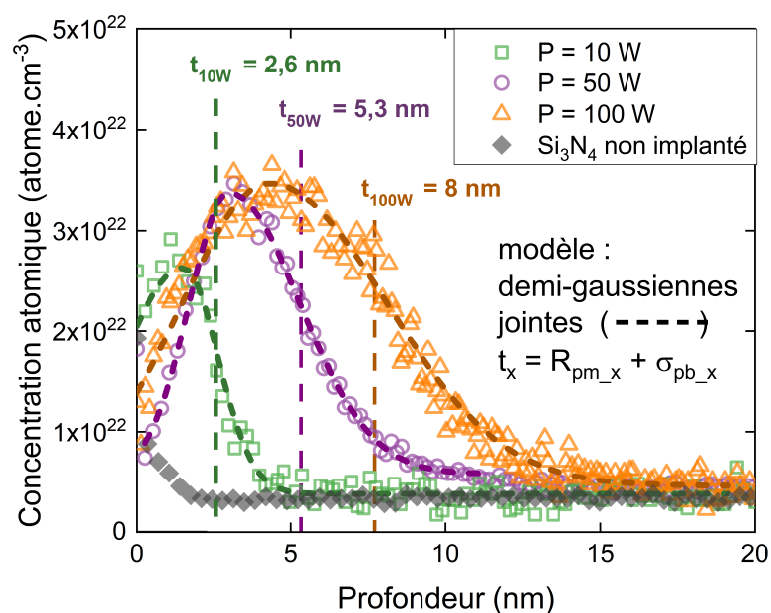


FIGURE 5.14 – Profils ToF-SIMS de la concentration atomique en profondeur de l'hydrogène dans la couche de Si_3N_4 avant et après implantation de H_2 à 10, 50 et 100 W. Les profils obtenus ont été modélisé en utilisant le modèle joignant deux demi-gaussiennes (cf. Tab.5.9) et corroborent les mesures XRR des épaisseurs de couche modifiée.

	Implant de H ₂		
	10 W	50 W	100 W
Vitesse du régime linéaire (nm.s ⁻¹)	0,09	0,3	0,3
Sélectivité	1,8	6	6
Épaisseur de transition (nm)	5,1	5,8	7,8
Épaisseur modifiée XRR (nm)	2,3	5,8	7,8
	Implant de He		
	10 W	50 W	100 W
Vitesse du régime linéaire (nm.s ⁻¹)	5.10 ⁻²	9.10 ⁻²	14.10 ⁻²
Sélectivité	1	1,8	2,8
Épaisseur de transition (nm)	5,1	5,1	5,6
Épaisseur modifiée XRR (nm)	1,9	3,4	4,2

TABLE 5.8 – Valeurs des paramètres de modélisation de Deal-Grove en fonction des puissances des plasmas de H₂ et de He. Dans le tableau sont représentées les vitesses de gravure du régime linéaire, la sélectivité entre les couches modifiées ou non, les épaisseurs de transition du régime linéaire au régime parabolique ainsi que les épaisseurs des couches modifiées par XRR.

	R_{pm} (nm)	σ_{pf} (nm)	σ_{pb} (nm)	Φ (at.cm ⁻²)
P = 10 W	1,5	1,9	1,1	5.10 ¹³
P = 50 W	3	1,8	2,3	8.10 ¹³
P = 100 W	4,3	2,9	3,7	16.10 ¹³

TABLE 5.9 – Valeurs des paramètres du modèle joignant deux demi-gaussiennes utilisé pour modéliser les courbes des profils ToF-SIMS de H⁻ à 10, 50 et 100 W.

Cette augmentation des cinétiques linéaires est attribué à l'augmentation des dommages générés dans la couche de Si₃N₄ avec l'augmentation de l'énergie des ions. Petrov *et al.* ont montré que, pour des doses fixes, la quantité de défauts générés augmente lorsque l'on augmente l'énergie des ions [Petrov 2016]. Ces résultats ont, par ailleurs, également été prédits par des simulations de dynamique moléculaire [Martirosyan 2017]. Nous avons nous-mêmes observé par des analyses ToF-SIMS une diminution du nombre de liaisons Si-N dans le matériau implanté par He à haute énergie (cf. Fig.5.15). Comme déjà mentionné, la diminution de liaisons Si-N dans le matériau est favorable à une augmentation des cinétiques de gravure.

5.3 Proposition d'une application pour la gravure d'espaces en nitrure de silicium

L'étude des cinétiques de gravures en temps réel ont montré qu'il nous était possible d'atteindre une certaine sélectivité entre nos films de Si₃N₄ LPCVD modifié (par H₂ notamment) et non modifié (au mieux de 6 pour H₂ et 2,8 pour He). De plus, les implants de H₂ et de He mènent à la réduction du temps d'incubation du Si₃N₄. Il existe alors une fenêtre de procédé durant laquelle la sélectivité des films implantés par rapport au nitrure de silicium non modifié est infinie (cf. Fig.5.16). En effet, pour un temps de procédé inférieur à celui du temps d'incubation du Si₃N₄ avec son oxyde natif (< 70 s), seules les zones du film qui seront modifiées seront gravées. Ces résultats sont très intéressants

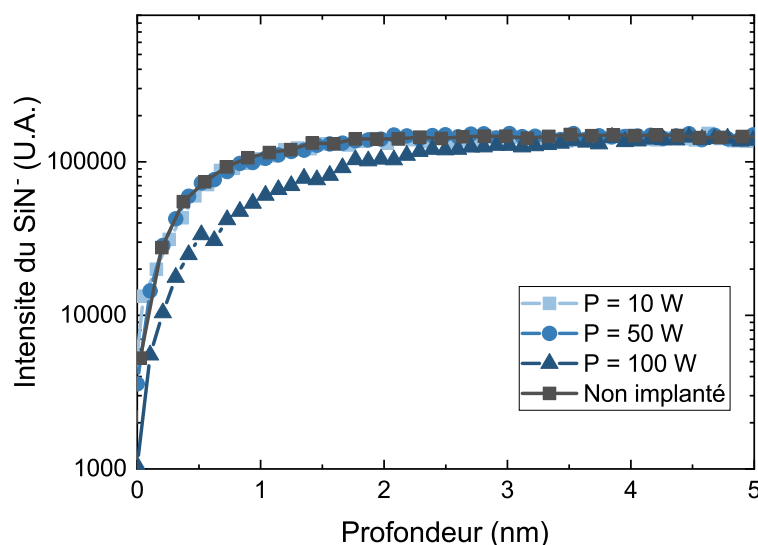


FIGURE 5.15 – Profils ToF-SIMS des liaisons SiN^- dans le film de Si_3N_4 LPCVD en fonction de la profondeur mesurée avant et après implantation de He à 10, 50 et 100 W.

pour la gravure des espaceurs puisque l'anisotropie de l'implantation de He ou de H_2 par plasma CCP nous permet de ne modifier que les surfaces horizontales (et non verticales) du dépôt de nitrure de silicium. Une représentation schématique de ce procédé est proposée dans la figure 5.16 où les cinétiques de gravures des films implantés correspondent aux surfaces horizontales de l'espaceur tandis que la cinétique du film non modifié correspond au flanc des espaceurs.

La présence de cette fenêtre de procédé dans laquelle une sélectivité infinie entre les matériaux modifiés ou non peut être atteinte est cruciale pour graver les espaceurs en Si_3N_4 . Cependant, cette fenêtre de procédé impose des temps de gravure du plasma délocalisé inférieurs à 70 s, ce qui nous permet pendant ce laps de temps de graver environ 7 - 8 nm de Si_3N_4 présent sur les surfaces horizontales. Or, généralement, une vingtaine de nanomètres de dépôt d'espaceur est à graver. L'idée est donc de cycler des étapes d'implantation et de retrait par plasma délocalisé dont le temps est ajusté dans la fenêtre de procédé (< 70 s) afin d'aboutir à la gravure totale de l'épaisseur de Si_3N_4 imposée par l'intégration.

Le chapitre suivant est donc dédié à l'étude de procédés cyclés pour réaliser la gravure d'espaceur en Si_3N_4

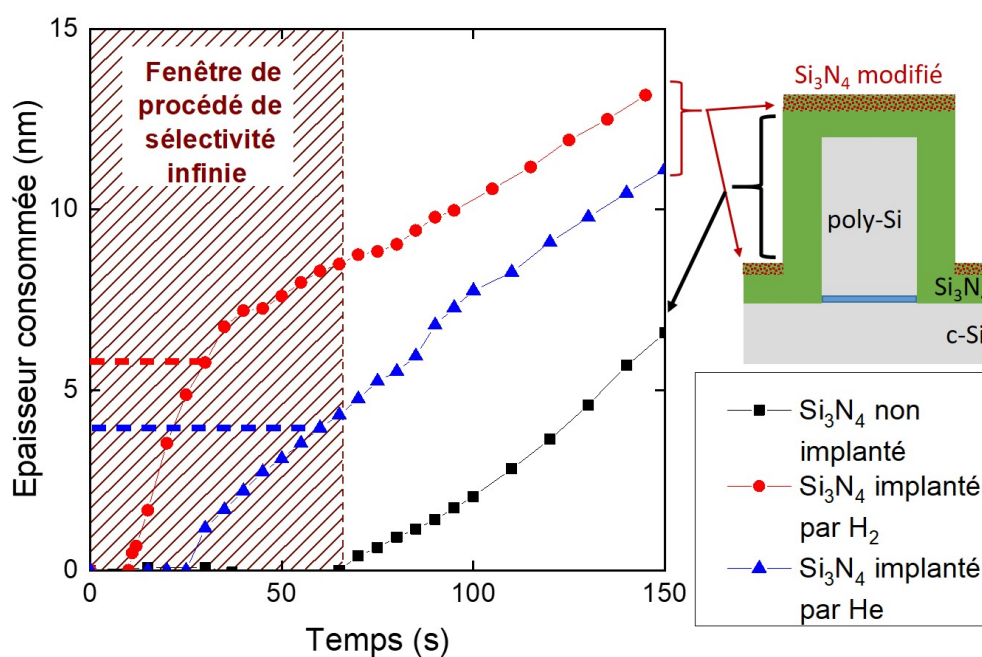


FIGURE 5.16 – Schéma de l'application de la fenêtre de sélectivité à la gravure des espaces en nitrure. Sur le graphique sont représentés les cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 non implanté, implanté par plasma de H_2 et implanté par plasma de He dans la post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (1000 s ; 100 °C ; 2,5 Torr ; $R = 0,1$).

Bibliographie

- [Chambettaz 2017] Florentin Chambettaz. *Caractérisation et développement d'un procédé de gravure séquentiel contrôlé à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2017.
- [Deal 1965] B. E. Deal et A. S. Grove. *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon*. Journal of Applied Physics, vol. 36, no. 12, pages 3770–3778, D cembre 1965.
- [Dubois 2016] Jérôme Dubois. *Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2016.
- [Han 1999] Yong-Pil Han. *HF Vapor Etching and Cleaning of Silicon Wafer Surfaces*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Seoul, 1999.
- [Heo 2007] Jaeyeong Heo et Hyeong Joon Kim. *Effects of Annealing Condition on Low-k a-SiOC :H Thin Films*. Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 10, no. 4, page G11, 2007.
- [Knotter 2000] D. Martin Knotter. *Etching Mechanism of Vitreous Silicon Dioxide in HF-Based Solutions*. Journal of the American Chemical Society, vol. 122, no. 18, pages 4345–4351, Mai 2000.
- [Knotter 2001] D. Martin Knotter et T. J. J. Dee Denteneer. *Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 148, no. 3, page F43, 2001.
- [Kumakura 2019] Sho Kumakura, Masahiro Tabata et Masanobu Honda. *A Method for High Selective Etch of Si₃N₄ and SiC with Ion Modification and Chemical Removal*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 58, no. SE, page SEEB01, Juin 2019.
- [Liu 2015] Neng Liu, Khalid Moumanis et Jan J. Dubowski. *Selective Area Modification of Silicon Surface Wettability by Pulsed UV Laser Irradiation in Liquid Environment*. Journal of Visualized Experiments, no. 105, page 52720, Novembre 2015.
- [Martirosyan 2017] Vahagn Martirosyan. *PhD Dissertation : Atomistic Simulations of H₂ and He Plasmas Modification of Thin-Films Materials for Advanced Etch Processes (<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01803013>)*. PhD thesis, UGA, 2017.
- [Mourey 2017] Odile Mourey. *Développement de nouvelles technologies de gravure : mise en évidence de la stochasticité du bombardement ionique lors de procédés plasma industriels*. PhD thesis, UGA, Grenoble, 2017.
- [Petrov 2016] Yu. V. Petrov, T. V. Sharov et A. P. Baraban. *Helium Ion Beam Enhanced Local Etching of Silicon Nitride*. In MEDICAL PHYSICS : Fourteenth Mexican Symposium on Medical Physics, page 030004, México City, México, 2016.
- [Sherpa 2017a] Sonam D. Sherpa et Alok Ranjan. *Quasi-Atomic Layer Etching of Silicon Nitride*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 35, no. 1, page 01A102, Janvier 2017.
- [Sherpa 2017b] Sonam D. Sherpa, Peter L. G. Ventzek et Alok Ranjan. *Quasiatomic Layer Etching of Silicon Nitride with Independent Control of Directionality and Selectivity*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 35, no. 5, page 05C310, Septembre 2017.
- [Tavernier 2014] A. Tavernier. *Développement d'un Procédé Innovant Pour Le Remplissage Des Tranchées d'isolation Entre Transistors Des Technologies CMOS Avancées*. PhD thesis, UGA, Grenoble, F vrier 2014.

Procédé de gravure cyclique alternant étapes d'implantation et de plasma délocalisé

Au cours des chapitres précédents, nous avons montré que la gravure d'un Si_3N_4 en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ se fait via un temps d'incubation (cf. Chap.4). Réaliser un implant de H_2 afin de modifier la surface du nitrure de silicium permet alors d'une part d'augmenter la vitesse de gravure mais, surtout, de réduire drastiquement le temps d'incubation du nitrure de silicium pendant l'étape de plasma délocalisé (cf. Chap.4). C'est ce phénomène en particulier qui nous intéresse ici puisqu'il nous permet d'envisager un procédé de gravure cyclique alternant une étape d'implant par H_2 et une étape de retrait courte (dont le temps de plasma est inférieure au temps d'incubation du Si_3N_4 non implanté) qui nous permettrait alors de graver sélectivement le Si_3N_4 implanté (surfaces horizontales) par rapport au Si_3N_4 non modifié (surfaces verticales).

Dans ce chapitre, nous présenterons donc dans un premier temps le procédé de gravure par cycle alternant des étapes d'implant H_2 et de plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ mis en place pour la gravure d'espaceurs en nitrure de silicium (cf. Sect.6.1). Nous verrons dans un second temps quelle est la sélectivité du procédé cyclique par rapport aux couches de SiO_2 et de silicium sous-jacentes au dépôt de Si_3N_4 LPCVD (cf. Sect.6.2). Pour finir, nous appliquerons notre procédé à des échantillons patternés, à savoir des motifs sur lesquels a été déposé de manière conforme un Si_3N_4 LPCVD (cf. Sect.6.3) avant de conclure sur nos résultats (cf. Sect.6.4).

6.1 Gravure cyclique alternant une implantation par plasma de H_2 et un retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

6.1.1 Cinétique de gravure par cycle d'un film de Si_3N_4

Nous avons tout d'abord étudié les cinétiques d'un procédé cyclé utilisant les deux étapes d'implant et de retrait par plasma délocalisé sur une pleine plaque de Si_3N_4 avec son oxyde natif. Les paramètres plasmas des deux étapes cyclées ont été choisies sur la base des conclusions du chapitre précédent (cf. Sect.5.3). Les conditions des étapes d'implant et de gravure par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ sont résumées dans le tableau 6.1 ci-dessous :

La figure 6.1 présente l'évolution de l'épaisseur consommée de Si_3N_4 LPCVD avec son oxyde natif durant 6 cycles de gravure alternant un implant H_2 et un retrait par plasma délocalisé. L'étape d'implant (bandes bleues sur le graphique) se fait à une pression de 50 mTorr tandis que le retrait par plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (bandes rouges sur le graphique) est fait à 2,5 Torr. Des étapes d'injection et d'évacuation des gaz ainsi que de stabilisation en pression sont alors nécessaires entre les deux étapes

Conditions plasma H ₂				
Puissance RF (W)	Pression (mT)	Flux (sccm)	Dose (ions.cm ⁻²)	E _{ion} (eV)
50	50	500	20.10 ¹⁶	130
Conditions plasma NH ₃ /NF ₃ /He				
Température (°C)	Puissance (W)	Pression (Torr)	Temps (s)	Débit de NH ₃ /NF ₃ /He (sccm)
100	250	2,5	30	400/40/1400

TABLE 6.1 – Conditions des étapes cyclées d'implantation par plasma CCP de H₂ et de retrait par plasma délocalisé de NH₃/NF₃/He.

cyclées (en blanc sur le graphique). La fig 6.1 montre également l'évolution de l'épaisseur des sels (axe y de droite) lors du procédé cyclé. On notera que la durée totale d'un cycle est d'environ 300 s quand les temps d'exposition aux plasmas de H₂ et de NH₃/NF₃/He sont de 60 et 30 s respectivement.

A partir de la figure 6.1, on peut remonter à une épaisseur gravée à chaque cycle comme montré dans la figure 6.2 (a). Cette épaisseur gravée à chaque cycle a deux composantes : l'épaisseur pulvérisée pendant l'implant et l'épaisseur consommée pendant le retrait par plasma délocalisé. L'épaisseur de Si₃N₄ LPCVD consommée à chaque cycle est reproductible au cours du procédé et est de $4,5 \pm 0,5$ nm. On constate cependant que l'épaisseur pulvérisée pendant l'implant ou gravée lors de l'étape par plasma délocalisé varie légèrement d'un cycle à l'autre et notamment que le comportement du premier cycle est différent des autres. En effet, seul le premier cycle ne présente pas de pulvérisation. Les mesures XPS de la surface du Si₃N₄ au cours des différentes étapes du procédé cyclique sont présentées en figure 6.2 (b). On constate que la surface du nitrure de silicium est très riche en oxygène (20 %) avant le premier cycle tandis que l'échantillon est désoxydé aux cycles suivants. Or, comme nous l'avons vu dans la section 5.1.2 du chapitre précédent, l'étape d'implantation par H₂ ne génère pas de pulvérisation si la surface est oxydée, alors qu'environ 1 nm de pulvérisation avait été mesurée sur une surface désoxydée, ce qui explique la différence entre le premier cycle et les autres. Par ailleurs, les mesures XPS montrent également que la surface du film de Si₃N₄ après les étapes de plasma délocalisé de NH₃/NF₃/He (que nous nommerons également RPS pour *Remote Plasma Source*) est riche en fluor ce qui peut également favoriser la formation de HF lors de l'implant suivant et, donc, la pulvérisation du film. De plus, l'épaisseur consommée pendant les étapes de plasma délocalisé varient légèrement d'un cycle à l'autre ($\pm 0,5$ nm). Cette variabilité est associée à la variation de plus ou moins 5 s du temps d'incubation (15 ± 5 s) pour tous les cycles et qui est très sensible aux contaminants ramenés par l'étape d'implantation. Cela est notamment visible pour le temps d'incubation du premier cycle, lorsque l'oxyde natif est présent, qui est le plus faible (≈ 10 s). L'épaisseur de Si₃N₄ consommée lors du plasma délocalisé du premier cycle est alors plus grande que pour les autres cycles.

Quoiqu'il en soit, les mesures XPS montrent que le procédé est reproductible à chaque cycle en terme de composition de surface. Si on ne considère pas le premier cycle, après chaque étape d'implant, on implante du fluor en assez grande quantité et un petit peu d'oxygène. Cela se fait au détriment de l'azote qui est pulvérisé par l'étape d'implant. Après les étapes de RPS, l'oxygène n'est plus présent et la surface est légèrement fluorée. De même, la stœchiométrie Si/N de 1,5 d'un nitrure de silicium de référence désoxydé est perdue après l'étape d'implant (elle est alors entre 1,7 et 2) mais elle est systématiquement retrouvée après l'étape de RPS.

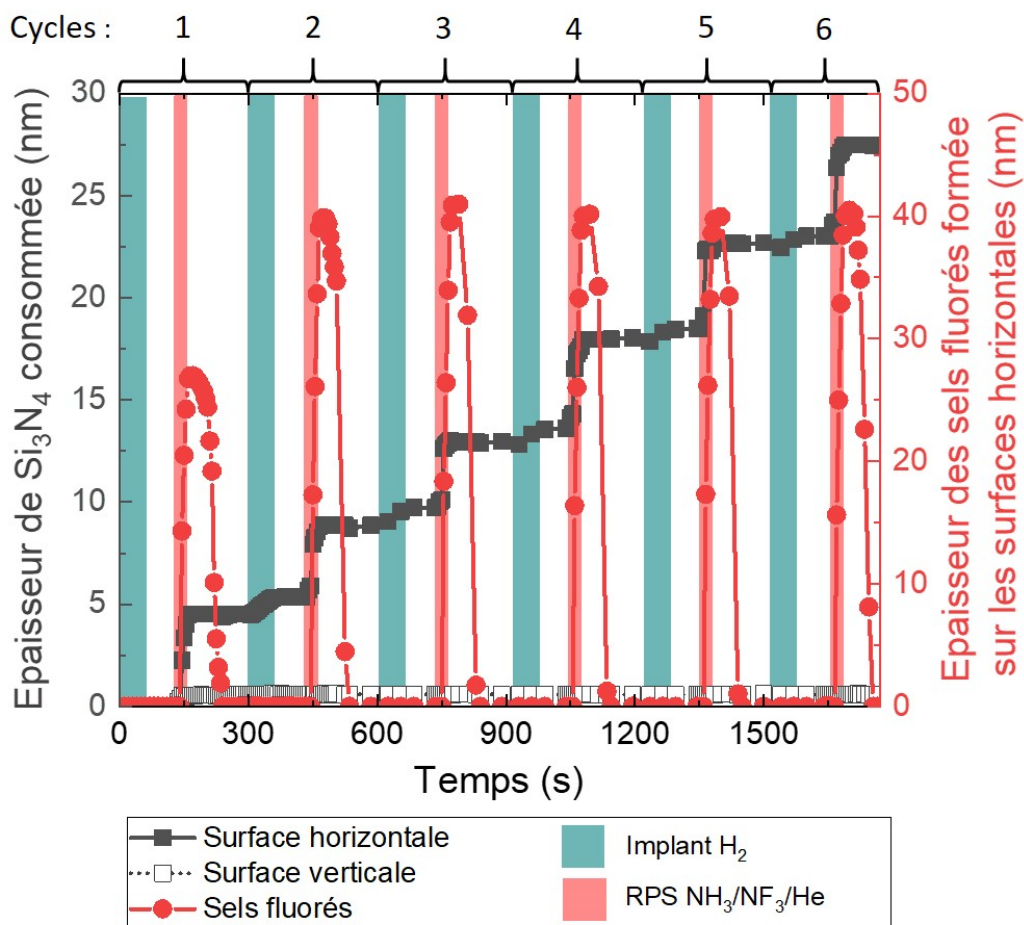


FIGURE 6.1 – Cinétiques de gravure des surfaces horizontales et verticales d'une couche de Si_3N_4 LPCVD et épaisseur de la couche de sel formée pendant 6 cycles de gravure alternant implant et retrait. Les rectangles bleus correspondent aux étapes d'implantation de H_2 (60 s ; 50 mTorr ; 50 W) et les rectangles rouges aux étapes de retrait par plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$ (30 s ; 2,5 Torr ; 250 W). La température du substrat est maintenue à 100 °C pendant tout le procédé.

D'autre part, les mesures ellipsométriques en temps réel montrent clairement la formation de la couche de sels fluorés sur le Si_3N_4 lors des étapes de RPS. Les sels fluorés formés au cours du RPS sont ensuite entièrement évacués pendant les étapes de diminution en pression précédant le début d'un nouveau cycle. On constate que l'épaisseur de la couche de sels fluorés est moins importante au premier cycle. Ce phénomène est associé à l'oxyde natif du nitrure de silicium. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, le rapport volumétrique des sels fluorés formés sur SiO_2 est moins important que le rapport volumétrique des sels fluorés formés sur nitrure de silicium. Cela implique que la quantité de sels fluorés générés lors de la gravure des 1,5 nm d'oxyde natif génère une épaisseur moins importante de sels fluorés.

Sur la figure 6.1, nous avons également simulé quel serait l'effet du procédé sur les surfaces verticales du nitrure de silicium (c-à-d les flancs des espaceurs en Si_3N_4). Le film de Si_3N_4 a été exposé à un cycle de deux étapes comprenant : une étape de H_2 gazeux (en utilisant les mêmes conditions que

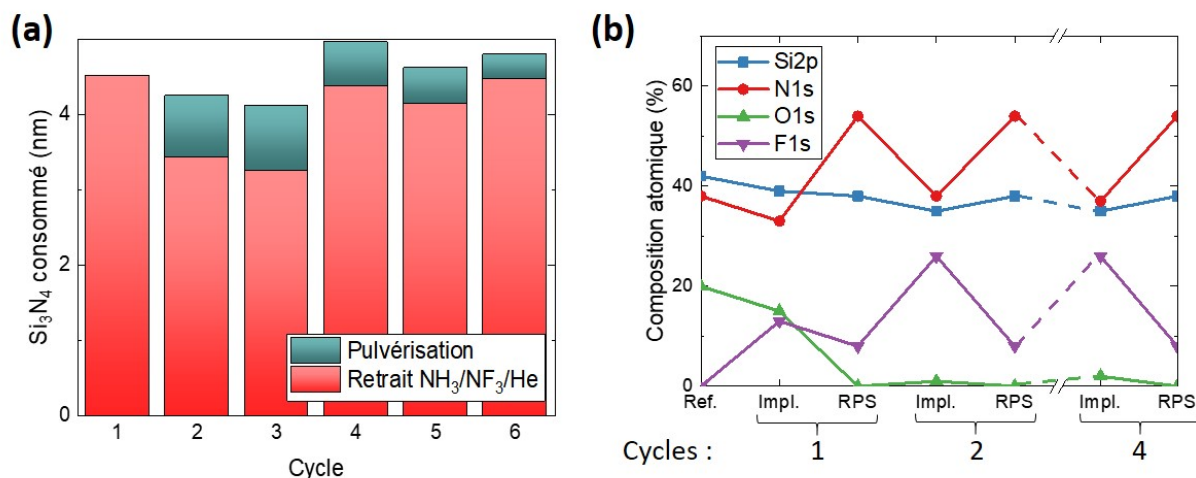


FIGURE 6.2 – **(a)** Quantité de Si_3N_4 LPCVD consommé pendant les étapes d'implant et de retrait sélectif pendant les 6 cycles du procédé de gravure. **(b)** Compositions atomiques de la surface du Si_3N_4 au cours des différentes étapes du procédé de gravure cyclique mesurées par XPS en mode standard.

pour l'implant H_2 mais sans allumer la source) suivi par l'étape de retrait par plasma délocalisé. Notre objectif était de voir si un substrat de Si_3N_4 pouvait être gravé lorsqu'il était exposé à une succession de plasma court délocalisé.

La simulation de gravure des surfaces verticales montre que le film n'est gravé que lors du premier cycle (cf. Fig.6.1). Le film est consommé sur une épaisseur de $\approx 0,7$ nm qui correspond à l'épaisseur de l'oxyde natif présent pour le premier cycle. Il est possible que l'étape de gaz hydrogène vienne hydrogéner l'oxyde natif présent à la surface du Si_3N_4 LPCVD en venant créer des terminaisons OH favorables à l'adsorption et réaction des espèces. Pour le cycle suivant, la surface du nitrure de silicium ne possède plus d'oxygène à sa surface. De plus les sels fluorés formés pendant la gravure de cet oxyde natif ont désorbés pendant l'étape de diminution de pression. Ainsi la surface au début du deuxième cycle se comporte comme un Si_3N_4 désoxydé et ne se grave pas.

Ainsi exposer une plaque de Si_3N_4 avec oxyde natif à 6 RPS courts de 30 s n'est pas équivalent à une gravure continue de 180 s.

On notera que cette expérience ne permet pas de simuler l'impact de l'étape d'implantation sur la gravure des flancs, notamment l'impact de la présence de radicaux H sur la gravure de Si_3N_4 ou l'impact d'implantation d'ions en incidence rasante sur les flancs. Cependant, l'impact des radicaux H peut raisonnablement être négligé. En effet, comme l'ont montré Thedjoworo *et al.*, pour une température inférieure à 150°C , la vitesse de gravure d'un film de Si_3N_4 exposé des radicaux H provenant d'un plasma délocalisé est extrêmement faible (de l'ordre de $0,18 \text{ A.min}^{-1}$) [Thedjoworo 2012]. Par ailleurs, dans un procédé cyclique réel, les flancs en Si_3N_4 sont également bombardés par les ions d'hydrogène ou d'oxygène à une incidence rasante. La pénétration des ions d'hydrogène du plasma CCP de H_2 ne peut donc pas être ignorée. D'après Donko *et al.*, qui ont étudié la propriété des ions dans un plasma basse pression d'oxygène [Donko 2018], il est très probable que, pour nos conditions d'implantation de H_2 , la plupart des ions d'hydrogène ou d'oxygène arrivent avec un angle compris entre 0 et 3° . Les flancs des espaceurs sont alors impactés par le bombardement ionique et il est

possible que les surfaces verticales soient fonctionnalisées par l'implantation d'ion H^+ (ou bien H^{2+} ou H^{3+}) ou O^+ . Les surfaces verticales pourraient alors être gravées lors des étapes de plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$ des cycles suivants à cause de la réduction du temps d'incubation, empêchant la sélectivité infinie entre les surfaces horizontales et verticales. On notera toutefois que la dose d'ions déviés sur les flancs des espaceurs est beaucoup plus faible que celle reçue par les surfaces horizontales et que la modification du film ne serait pas suffisamment importante pour modifier la vitesse de gravure de ces derniers (cf. Chap.5.2). Dans un tel cas de figure, la vitesse de gravure des flancs sera alors identique à celle d'un film non modifié et la sélectivité entre les surfaces horizontales et verticales sera réduite à une valeur de 5, 8. Ce point sera vérifié dans la section 6.3 dédiée à la gravure des motifs.

6.1.2 Évolution de l'état de surface du film de Si_3N_4 pendant le procédé de gravure cyclique

Nous avons vu dans le chapitre 4 que la surface du film de Si_3N_4 LPCVD est légèrement dégradée par les procédés d'implant par plasma de H_2 et de retrait par plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$. Nous avons donc mené des analyses AFM afin de contrôler l'évolution de la rugosité de surface du film pendant les cycles de gravures. Les conditions de gravure par cycle sont les mêmes que précédemment (cf. Tab.6.1). Des échantillons de Si_3N_4 gravés par post-décharge d'un plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$ continu (150 – 1000 s ; 2,5 Torr ; 100 °C ; 250 W) et sans implantation préalable ont également été analysés par AFM à titre de comparaison. Toutes les gravures ont été réalisées sur des substrats de Si_3N_4 LPCVD en pleine plaque et avec leur oxyde natif.

Les figures 6.3 (a) et (b) présentent les cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 pour une gravure cyclique et pour une gravure continue respectivement. En 6 cycles de gravure, 27,5 nm de Si_3N_4 sont gravés tandis qu'il faut 1000 s de plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$ pour graver 29 nm de Si_3N_4 . On notera que le temps total de procédé pour graver 30 nm de Si_3N_4 est beaucoup plus important pour la gravure par cycle (≈ 1700 s) à cause de toutes les étapes intermédiaires aux implants et aux retraits par plasma délocalisé (injection des gaz et pompage, en blanc sur la figure 6.3 (a)). Deux échantillons pour chaque procédé de gravure ont ensuite été choisis pour être analysés par AFM en fonction de l'épaisseur de nitrure de silicium consommée. Pour le procédé de gravure cyclique, des échantillons ont été analysés par AFM après 1 et 5 cycles de gravure pour des épaisseurs consommées de 4,5 et 22,7 nm respectivement (cf. Figs.6.3 (c) et (e)). De manière similaire, des échantillons ont été mesurés par AFM pour des gravures de 150 s (2,8 nm) et 700 s (23,1 nm) de plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$ (cf. Figs.6.3 (d) et (f)). Les analyses AFM ont été réalisées avec un balayage de $1 \mu m^2$.

Pour un cycle de gravure (cf. Fig.6.3 (c)), la rugosité de surface est de 0,7 nm avec une rugosité maximale de 6,4 nm. Cette rugosité de surface est plus importante que celle d'un film de Si_3N_4 non gravé ($RMS = 0,3$ nm ; $R_{max} = 2,3$ nm) mais aussi que celle d'un film gravé seulement par plasma délocalisé (cf. Fig.6.3 (d) : $RMS = 0,5$ nm ; $R_{max} = 4,2$ nm). Il est toutefois à noter que dans ce dernier cas, l'épaisseur gravée est également moindre. Lorsque l'on augmente le nombre de cycles (cf. Fig.6.3 (e)), on observe une légère augmentation du RMS (1,0 nm) et du R_{max} (7,5 nm). En revanche, dans le cas du procédé de gravure continu, la rugosité de surface augmente considérablement avec le temps de procédé et elle est près de quatre fois plus importante que celle obtenue pour une gravure cyclique pour une épaisseur de Si_3N_4 consommée équivalente. En effet, le RMS est de 3,7 nm pour un R_{max} de 24,1 nm (cf. Fig.6.3 (f)).

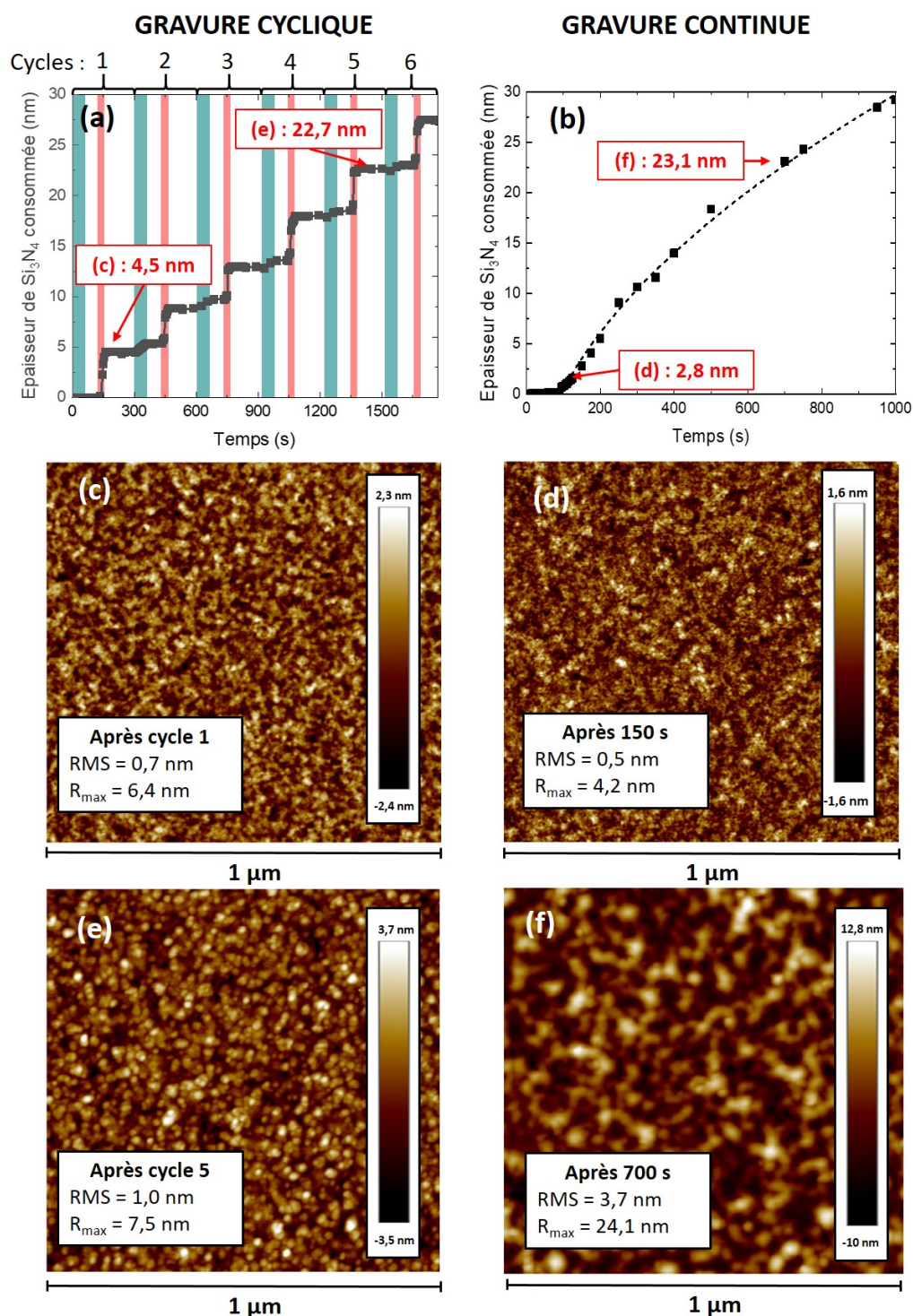


FIGURE 6.3 – Cinétiques de gravure du film de Si_3N_4 LPCVD dans (a) un procédé cyclique (cf. Tab.6.1) et (b) un procédé de gravure continu (1000 s ; 2,5 Torr ; 100 °C ; 250 W). Images AFM de la surface du film de Si_3N_4 LPCVD après (c) 1 et (e) 5 cycles de gravure et après (d) 150 s et (f) 700 s de gravure par le procédé continu.

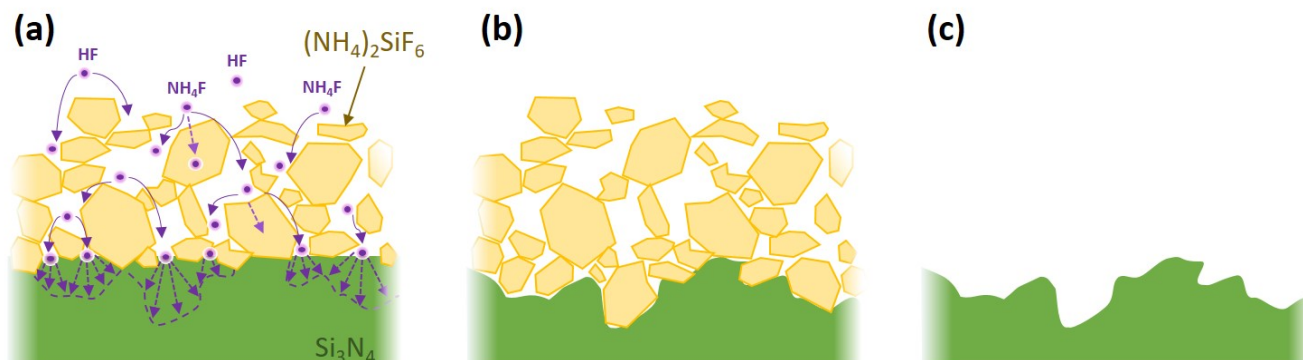


FIGURE 6.4 – Schémas du mécanisme possible de création de rugosité du film de Si_3N_4 pendant le plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$. (a) Les espèces réactives diffusent plus rapidement dans le vide et aux joints de grains que dans le poly-cristal de $(NH_4)_2SiF_6$. (b) Cela défavorise la réaction du Si_3N_4 sous de gros poly-cristaux de $(NH_4)_2SiF_6$ et (c) génère une rugosité de surface du film une fois les sels fluorés évacués.

Ces résultats suggèrent que les deux procédés de gravure génèrent un endommagement de la surface du film de Si_3N_4 . Plus le temps d'exposition à la post-décharge du plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$ est important et plus la rugosité de surface augmente. Il est possible de réduire de manière drastique cette rugosité de surface en privilégiant une gravure cyclique qui permet un meilleur contrôle de l'état de surface. Cependant, il ne semble pas possible de stopper l'augmentation de la rugosité de surface au cours des cycles puisque l'état de surface est toujours un peu plus endommagé au début de chaque cycle de gravure. Par ailleurs, les analyses XPS des échantillons (présentées en figure 6.2 (b)) montrent que la surface du nitrure de silicium est totalement désoxydée et possède des traces de fluor après les étapes de retrait par plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$. Le pic de fluor est mesuré à une énergie de liaison de 686,5 eV et est attribué à des liaisons Si-F dans un environnement riche en azote. Aucune trace des liaisons des sels fluorés sur les pics N1s et Si2p n'est observée et on peut donc exclure l'hypothèse selon laquelle la rugosité de surface mesurée par AFM est due à la présence de sels fluorés. A. Tavernier a montré dans ses travaux de thèse que la gravure d'un film de SiO_2 par la formation de $(NH_4)_2SiF_6$ menait à la formation de crevasses dans le substrat une fois la couche de sels fluorés retirée [Tavernier 2014]. Selon ces derniers, l'apparition de cette rugosité de surface est due à un effet de micro-masquage causé par les poly-cristaux de $(NH_4)_2SiF_6$. En effet, la vitesse de diffusion (notée D_v) des espèces réactives au travers d'un poly-cristal de $(NH_4)_2SiF_6$ - qui comprend des diffusions lacunaires et interstitielles - est inférieure à la vitesse de diffusion aux joints de grains (D_g) et bien plus faible que celle en surface ou dans le vide (D_s) [Mehrer 2007]. Les poly-cristaux de $(NH_4)_2SiF_6$, en ralentissant la diffusion des espèces réactives, protège localement le film de Si_3N_4 de la gravure et favorise la rugosité du film après la gravure. Ce phénomène est illustré dans les figures 6.4 (a) - (c). Le micro-masquage d'un poly-cristal est d'autant plus important que sa taille est grande. De plus, il semble qu'une fois que la rugosité de surface apparaît, elle est accentuée par la formation des poly-cristaux suivants. Ainsi, plus le temps d'exposition à la post-décharge du plasma de $NH_3/NF_3/He$ est long, plus la rugosité de surface du nitrure de silicium sera importante à la fin de la gravure. Cela suggère qu'il est préférable d'utiliser des temps de RPS courts pour le procédé cyclé afin de limiter la formation de rugosité.

6.2 Arrêt sélectif de la gravure sur silicium et sur dioxyde de silicium

Nous avons montré que le procédé de gravure par cycle permettait une gravure fiable et répétitive du film de Si_3N_4 . De plus, nous avons vu que le procédé est vraisemblablement sélectif entre les surface horizontales et verticales. Il nous reste désormais à déterminer s'il existe une sélectivité par rapport aux couches sous-jacentes du dépôt de Si_3N_4 LPCVD. En effet, il est très important que le procédé de gravure soit sélectif par rapport au silicium de la source et du drain du transistor mais aussi par rapport au SiO_2 du masque protégeant la grille en poly-silicium. Dans cette section, nous verrons quelles sont les cinétiques de gravure des couches de SiO_2 et de Si sous-jacentes au film de Si_3N_4 lorsque ces dernières sont exposées à la post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ pendant le procédé cyclique.

6.2.1 Arrêt sélectif de la gravure sur SiO_2

6.2.1.1 Cinétiques de gravure

Afin d'étudier la sélectivité de gravure entre le Si_3N_4 et le SiO_2 et ainsi vérifier si notre procédé permet un arrêt sélectif sur SiO_2 , nous avons utilisé le même type d'échantillon de Si_3N_4 LPCVD qui, pour rappel, consiste en un empilement de 53 nm de Si_3N_4 déposé sur 10,5 nm de SiO_2 thermique lui-même déposé sur une plaquette en Si cristallin (cf. Sect.2.2). Ainsi, le protocole pour déterminer la sélectivité entre les couches empilées de Si_3N_4 et de SiO_2 est donc simplement de graver tout le film de nitrure jusqu'à découvrir la couche de SiO_2 . La gravure du Si_3N_4 LPCVD est de $4,5 \pm 0,5$ nm par cycle. Il faudra donc entre 11 et 12 cycle pour graver les 53 nm de nitrure de silicium en utilisant les mêmes conditions de gravure que précédemment (cf. Tab.6.1).

La figure 6.5 (a) représente les cinétiques de gravure des couches de Si_3N_4 et de SiO_2 pendant les cycles 10, 11 et 12 terminant le procédé de 12 cycles de gravure. Les 53 nm de Si_3N_4 LPCVD sont gravés en 11 cycles de gravure. On constate que, lors de l'étape de plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ de la onzième étape, la couche de SiO_2 thermique commence à être gravée dès que le film de Si_3N_4 LPCVD est complètement consommé. Ainsi, de même que pour les cinétiques de gravure des couches implantées ou non de Si_3N_4 , la transition vers la gravure du SiO_2 se fait sans temps d'incubation et la sélectivité entre les deux matériaux est régie par la différence entre leurs vitesses de gravure en post-décharge du plasma délocalisé. Lors du douzième cycle, le film de SiO_2 est implanté par H_2 avant d'être exposé à la post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. Aucune gravure par pulvérisation de la couche de SiO_2 n'est observée au cours de l'implant de H_2 . La gravure du SiO_2 implanté dans le plasma délocalisé est de 6,6 nm par cycle et est légèrement plus importante que celle du Si_3N_4 LPCVD implanté pendant le dixième cycle (5,5 nm par cycle) dans ces conditions de gravure. On notera par ailleurs que la gravure du SiO_2 en post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$, comme celle du Si_3N_4 , se fait via la formation d'une couche de sels fluorés. On remarque également qu'il n'y a pas de temps d'incubation précédant la gravure du SiO_2 implanté. Pour un SiO_2 thermique non implanté, le temps d'incubation dans le plasma délocalisé est de 45 s. On suppose que, à l'instar des mécanismes de gravure d'un film de Si_3N_4 implanté (cf. Sec.5.1), l'exposition au plasma de H_2 augmente le nombre de terminaisons OH à la surface du film et permet de réduire le temps d'incubation jusqu'à ce que ce dernier devienne nul. Ces résultats suggèrent que le procédé de gravure par cycle n'offre pas de sélectivité par rapport aux couches sous-jacentes de SiO_2 . Par ailleurs, Posseme *et al.* ont obtenu des sélectivités par rapport au SiO_2 inférieures à 1 pour le même type de procédé de gravure par plasma délocalisé de NH_3/NF_3 (leurs sélectivités des Si_3N_4 non implanté et modifié par H_2 par rapport à un film de SiO_2 sont de 0,1 et 0,7 respectivement) [Posseme 2016].

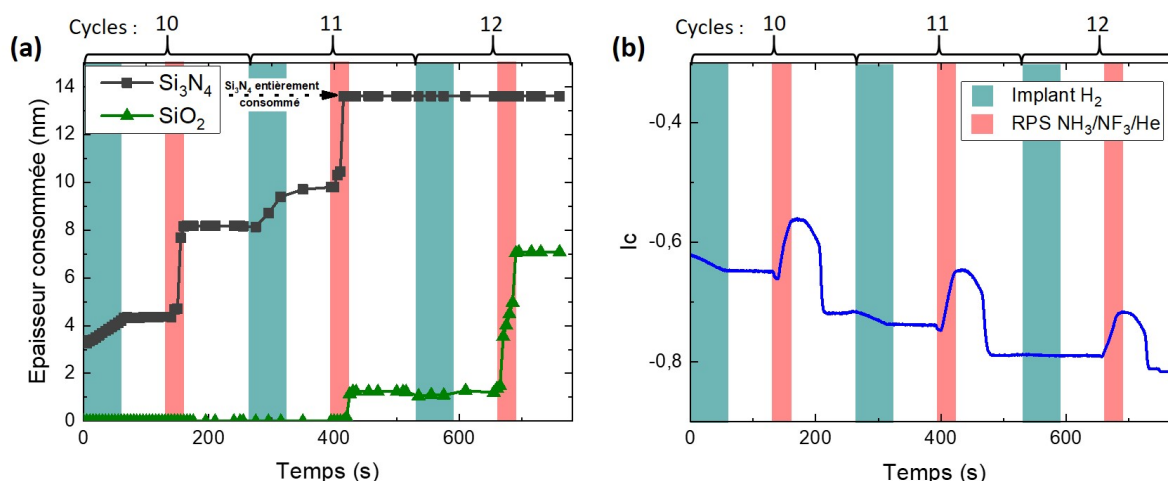


FIGURE 6.5 – (a) Cinétiques de gravure des couches de Si_3N_4 LPCVD et de SiO_2 pendant les cycles 10, 11 et 12 du procédé de gravure. (b) Signal I_c à 410 nm donné par l'ellipsomètre *in situ* en temps réel pour déterminer l'arrêt de gravure du film de Si_3N_4 LPCVD pendant le procédé de gravure.

Si nous avons pu mettre en évidence qu'il était délicat d'atteindre une sélectivité entre ces deux matériaux, nous avons également tenté de trouver une manière de détecter la fin de la gravure du film de Si_3N_4 LPCVD par ellipsométrie. Lorsque le procédé de gravure est en cours, il n'est pas possible de connaître en temps réel l'évolution des épaisseurs des couches de Si_3N_4 ou SiO_2 . Il est toutefois possible de suivre en temps réel l'évolution des signaux I_s et I_c pour une longueur d'onde donnée. La figure 6.5 (b) présente le signal I_c donné par l'ellipsomètre *in situ* en temps réel lors du procédé de gravure. La longueur d'onde choisie pour suivre l'évolution des cinétiques est de 410 nm. On constate qu'il n'est pas possible de distinguer la gravure du film de SiO_2 de celle du film de Si_3N_4 lors des étapes de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (en rouge sur le graphique), les vitesses de gravures des deux films étant relativement proches (cf. cycle 11). On remarque cependant que, à la différence du film de Si_3N_4 , l'oxyde de silicium n'est pas du tout gravé par pulvérisation lors du plasma de H_2 . Ainsi, si aucune variation de I_s et I_c n'est détectée durant l'étape d'implantation, cela signifie que le nitrure a été complètement gravé et que le procédé peut être arrêté. Cette technique possède toutefois plusieurs désavantages. Tout d'abord, une partie du SiO_2 peut être gravée pendant l'étape de retrait du cycle précédent. Ensuite, le SiO_2 aura subi une implantation par plasma de H_2 qui, comme nous l'avons vu, génère la formation de défauts et d'une contamination en fluor en plus d'implanter de l'hydrogène et de diminuer la densité du matériau sur les 5 premiers nanomètres.

6.2.1.2 État de surface post-gravure

Le film de SiO_2 après le procédé de gravure a ensuite été caractérisé par XPS et AFM afin de contrôler son état de surface. Malheureusement, l'expérience n'ayant été conduite qu'une fois par manque de temps, seule la surface après 12 cycles de gravure a pu être analysée par AFM et XPS.

Les figures 6.6 (a)-(d) présentent les spectres des quatre éléments détectés par XPS après les 12 cycles de gravure et après un transfert quasi-*in situ*. Les éléments détectés à la surface du dioxyde de silicium sont le silicium ($\text{Si}2p$), l'azote ($\text{N}1s$), l'oxygène ($\text{O}1s$) et le fluor ($\text{F}1s$). Le film de SiO_2

restant (épais de 2,5 nm) est visible sur les spectres Si2p (24% à 103,8 eV) et O1s (51% à 532,5 eV). Le substrat en silicium cristallin est également détecté en dessous de la couche de SiO₂ (22% à 99,4 eV). Les analyses XPS montrent également que certaines traces que l'on attribuera à des résidus de sels fluorés et d'azote subsistent à la surface de l'échantillon. En effet, on observe une contribution d'environ 2% à 398,6 eV qui est associée à des liaisons de type Si_xN_yF_z. De même, on observe des contributions sur les spectres N1s (404,1 eV) et F1s (687,6 eV). On notera que dans la littérature, les contributions attribuées aux liaisons (NH₄)₂SiF₆ sont généralement localisées à des énergies de liaisons plus faibles (Si2p : 104 eV et qui peut être dans notre cas confondus avec le pic de SiO₂ ; N1s : 402,7 eV ; F1s : 686 eV)[Tavernier 2014]. Quoiqu'il en soit, l'interprétation des contributions des sels fluorés reste dans notre cas délicate à cause de l'évolution de ces derniers lors de la mesure XPS.

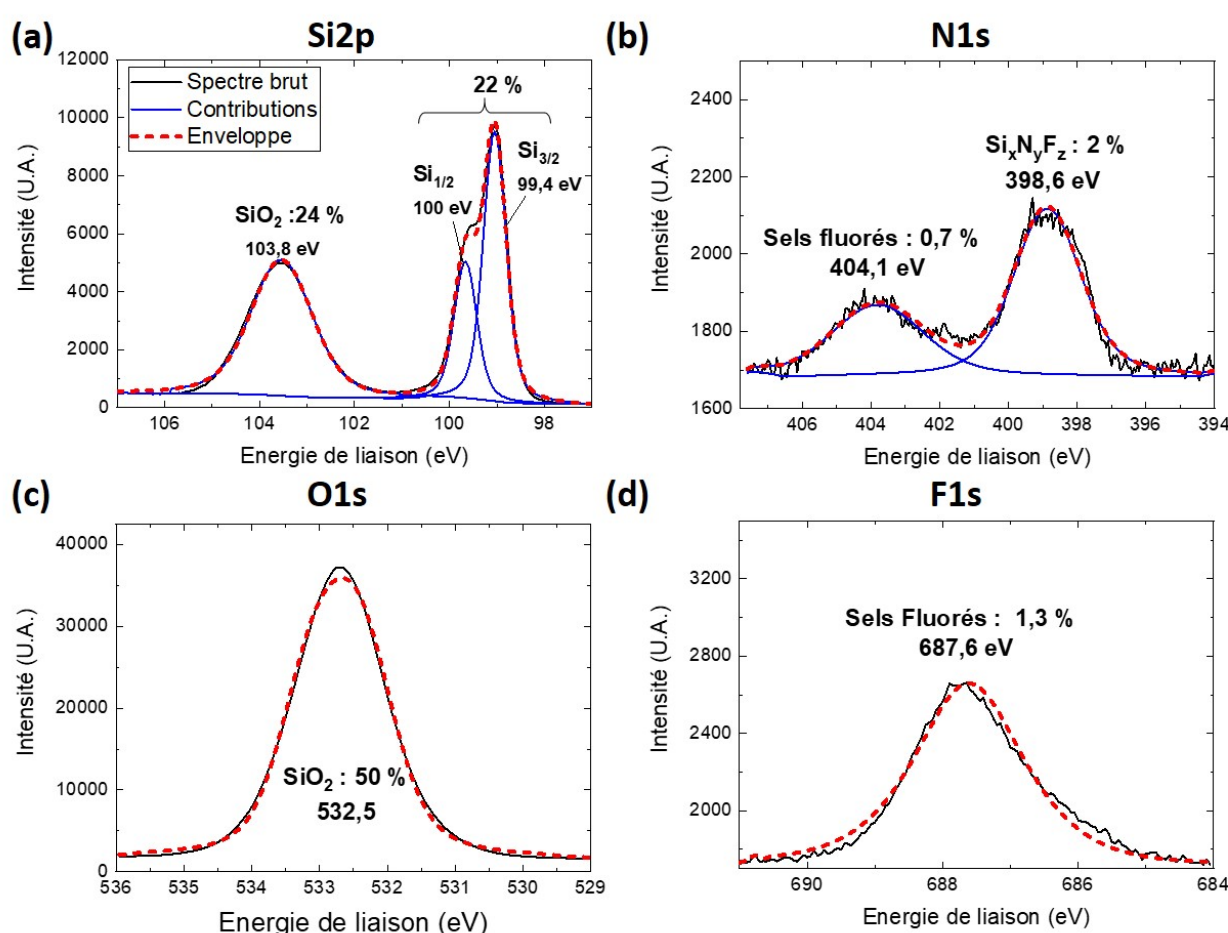


FIGURE 6.6 – (a) Spectre XPS des éléments (a) Si, (b) N, (c) O et (d) F détectés à la surface de l'échantillon de SiO₂ après les 12 cycles de gravure en mode standard.

La surface du film de SiO₂ a, dans un second temps, été topographiée par AFM et comparée au film de SiO₂ déposé avant le dépôt de Si₃N₄ LPCVD (cf. Figs.6.7 (a) et (b)). La surface balayée par la pointe AFM (10μm²) possède une rugosité de surface relativement élevée ($RMS = 0,8$ nm) en comparaison du dépôt de SiO₂ non gravé ($RMS = 0,3$ nm). Cette rugosité correspond certainement aux résidus de sels. Le RMS du film de SiO₂ est toutefois plus faible que celui mesuré après 5 cycles de

gravure sur Si_3N_4 LPCVD (cf. Fig.6.3 (e) : 1 nm). Ces résultats montrent que le transfert de rugosité de la couche de Si_3N_4 à celle de SiO_2 par micromasquage par les sels est atténué lorsqu'on arrive dans le SiO_2 . En considérant le R_{max} de 5,7 nm obtenue pour le SiO_2 , il apparaît logique que la surface du silicium ait été découverte en certain endroits. Le procédé étant, comme nous le verrons par la suite, sélectif vis-à-vis du silicium, le RMS s'en trouve diminué.

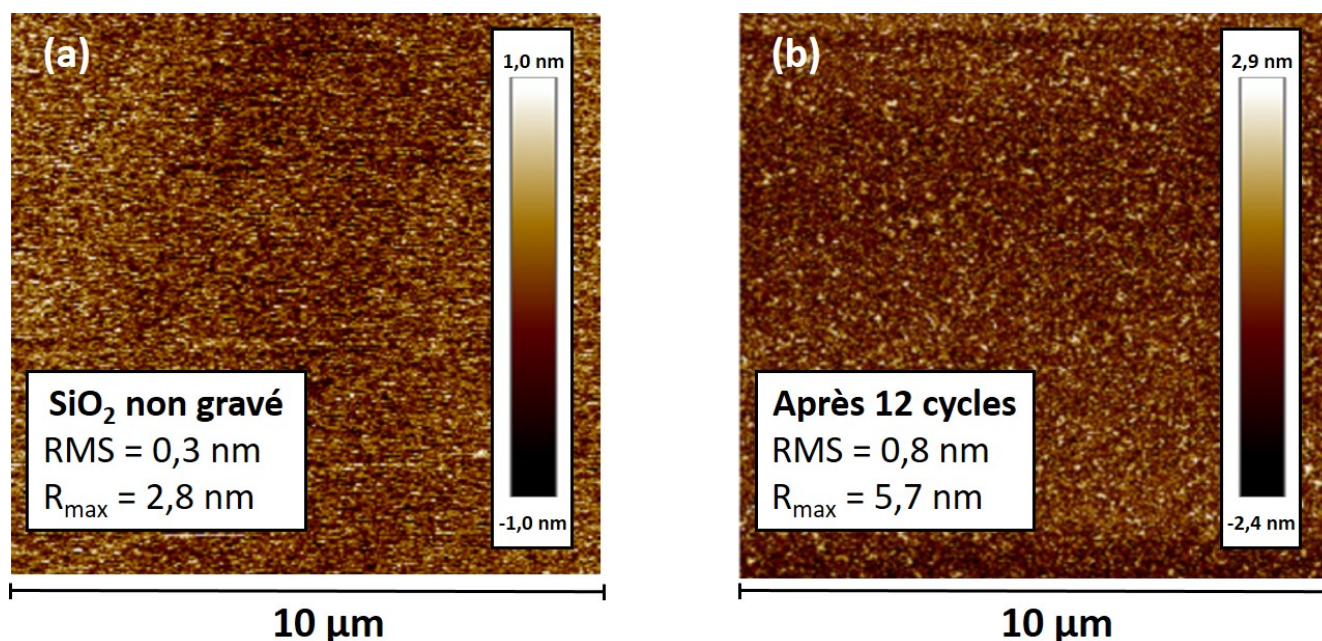


FIGURE 6.7 – Rugosité de surface de la couche de SiO_2 (a) avant le dépôt de Si_3N_4 LPCVD et (b) après le procédé de gravure mesurée par AFM.

6.2.2 Arrêt sélectif de la gravure sur Si

6.2.2.1 Protocole Expérimental

Afin de déterminer la sélectivité du procédé sur le silicium, nous avons étudié les cinétiques de gravure d'une couche de Si_3N_4 déposé sur un substrat de type SOI (pour *Silicon On Insulator*). Les différentes couches empilées pour notre échantillon sur SOI sont présentées dans la figure 6.8. Les épaisseurs des couches présentes dans l'empilement de notre échantillon ont été mesurées par ellipsométrie.

Compte tenu de l'épaisseur du film de Si_3N_4 LPCVD et en nous basant sur les résultats de la section précédente, il nous faut entre 6 et 7 cycles de gravure pour dévoiler la couche de silicium en utilisant les conditions de gravure décrites précédemment (cf. Tab.6.1). Afin de garantir le retrait total de la couche de nitrure de silicium, nous étudierons les cinétiques de gravure du Si lors d'un procédé de 7 cycles et lors d'un procédé de 6 cycles pour lequel l'étape de retrait par plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ du dernier cycle est de 60 s au lieu de 30. L'échantillon de Si_3N_4 LPCVD sur SOI est sous forme

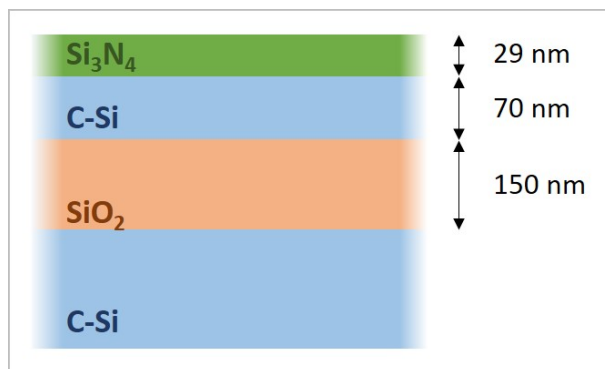


FIGURE 6.8 – Schéma de l'empilement des couches du dépôt de Si_3N_4 LPCVD de 30 nm sur un substrat de SOI (Silicon On Insulator).

de coupon collé sur une plaque de Si cristallin (cf. Sect.2.2). Le film de Si_3N_4 LPCVD n'a pas été préalablement désoxydé.

6.2.2.2 Application de 7 cycles de gravure

Les cinétiques de gravure des couches de Si_3N_4 LPCVD et de Si du substrat SOI pour un procédé de 7 cycles sont représentées sur la figure 6.9 (a). La quantité de Si_3N_4 LPCVD gravée lors des étapes d'implant et de retrait par plasma délocalisé est représentée dans la figure 6.9 (b). Les 29 nm de Si_3N_4 LPCVD sont gravés en 6 cycles seulement. Les mécanismes de gravure sont les mêmes que ceux décrits dans la section précédente et on grave $\approx 4,9 \pm 0,5$ nm de Si_3N_4 par cycle pendant 6 cycles (contre $\approx 4,5 \pm 0,5$ nm par cycle sur pleine plaque). La couche de Si du substrat SOI est gravée à partir de l'étape de plasma $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ du sixième cycle.

La figure 6.10 s'intéresse plus particulièrement aux cinétiques de gravure des couches de Si_3N_4 et de Si pendant l'étape de retrait du sixième cycle et pendant le septième cycle. Pendant le plasma délocalisé du sixième cycle, les 4 nanomètres de Si_3N_4 LPCVD restant sont gravés en 25 s via la formation d'une couche de sels fluorés. On observe la gravure d'environ 0,5 nm de Si pendant les 5 secondes de plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ restant. On attribue cette gravure à la présence d'un oxyde de silicium présent à l'interstice entre les couches de Si et de Si_3N_4 . Pendant le septième cycle du procédé, on constate que la couche de silicium du SOI est gravée à la fois pendant l'étape d'implant par H_2 (par pulvérisation du matériau) et pendant l'étape de gravure par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. Cependant, la gravure du Si pendant l'étape délocalisée du septième cycle semble se limiter à la gravure des deux premiers nanomètres de Si avant de s'arrêter. De plus, on observe une légère évolution de la surface du Si après la fin de l'étape de RPS. Cette évolution est l'épaisseur est attribuée au retrait de certains produits de gravure lors de la diminution en pression et encore présent à la fin du RPS. Quoiqu'il en soit, ce résultat semble suggérer que seule la partie implantée avec les contaminants O et F se grave tandis que le Si modifié par H_2 se comporte comme un Si non modifié et n'est pas consommé par la post-décharge du plasma délocalisé (cf cinétiques de gravure du chapitre 4). On notera que la gravure des deux premiers nanomètres de Si se font sans la formation de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Quoiqu'il en soit, ces résultats suggèrent qu'une étape d'implantation par H_2 réalisée directement sur la surface du Si est néfaste pour la sélectivité du procédé sur silicium.

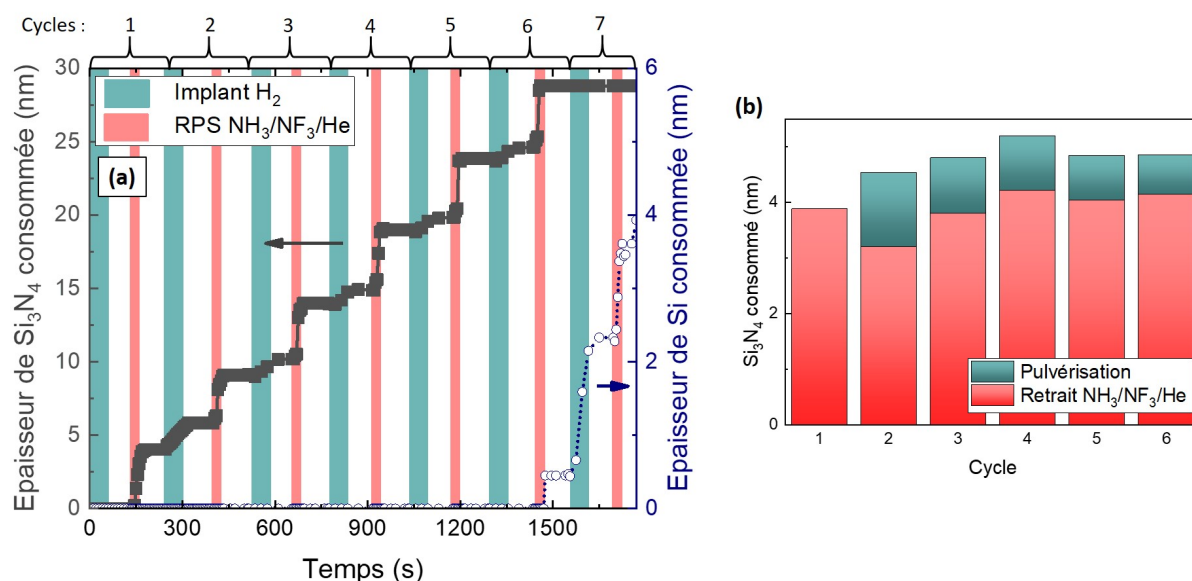


FIGURE 6.9 – (a) Cinétiques de gravure des couches de Si_3N_4 LPCVD et de Si pendant les 7 cycles du procédé de gravure. (b) Quantité de Si_3N_4 LPCVD consommée pendant les étapes d'implant par H_2 et de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ des 7 cycles du procédé.

L'état de surface du film de Si a été analysée par AFM et XPS après les 7 cycles de gravure (cf. Figs.6.11 (a) et (b)). Les éléments détectés par XPS à la surface du silicium après les 7 cycles de gravure sont le silicium, le carbone, l'azote, l'oxygène et le fluor. On notera que la présence de O et de C à la surface du silicium est due à une remise à l'air de l'échantillon avant la mesure XPS. Le pic Si2p correspond majoritairement au substrat cristallin en Si. La composante SiO_x (103,5 eV) de l'oxyde natif est également présente sur le spectre Si2p. On peut également noter la présence de pics F1s (686,5 eV) et N1s (397,5 eV) qui témoignent de la présence de certains résidus de fluor et d'azote. D'autre part, la rugosité de surface et la rugosité maximale du silicium sont relativement faibles ($RMS = 0,4$ nm et $R_{max} = 4,3$ nm). Cependant, le profil AFM montre que la rugosité à la surface du silicium n'est pas homogène mais présente beaucoup de pics à forte rugosité. On suppose que cette rugosité est causée par les résidus de N et de F observés par XPS. Ces aspérités observées par AFM et XPS peuvent toutefois, comme nous le verrons par la suite, être retirées grâce à un nettoyage de la surface par chimie humide de HF.

6.2.2.3 Application de 6 cycles et d'une sur-gravure

Notre seconde expérience afin d'estimer la sélectivité entre deux couches empilées de Si_3N_4 et de Si a été de réaliser 6 cycles de gravure (nécessaire pour consommer tout le film de Si_3N_4) et de prolonger le temps d'exposition à la post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ de 30 à 60 s pendant le dernier cycle. Les conditions de gravure par cycle restent les mêmes que précédemment (cf. Tab.6.1). Grâce à ce protocole, il nous est possible, d'une part, de s'assurer que toute la couche de Si_3N_4 est gravée et, d'autre part, d'étudier les cinétiques de gravure d'un film de Si non implanté lorsqu'une couche de sels fluorés est présente à sa surface pendant l'étape de retrait du cycle.

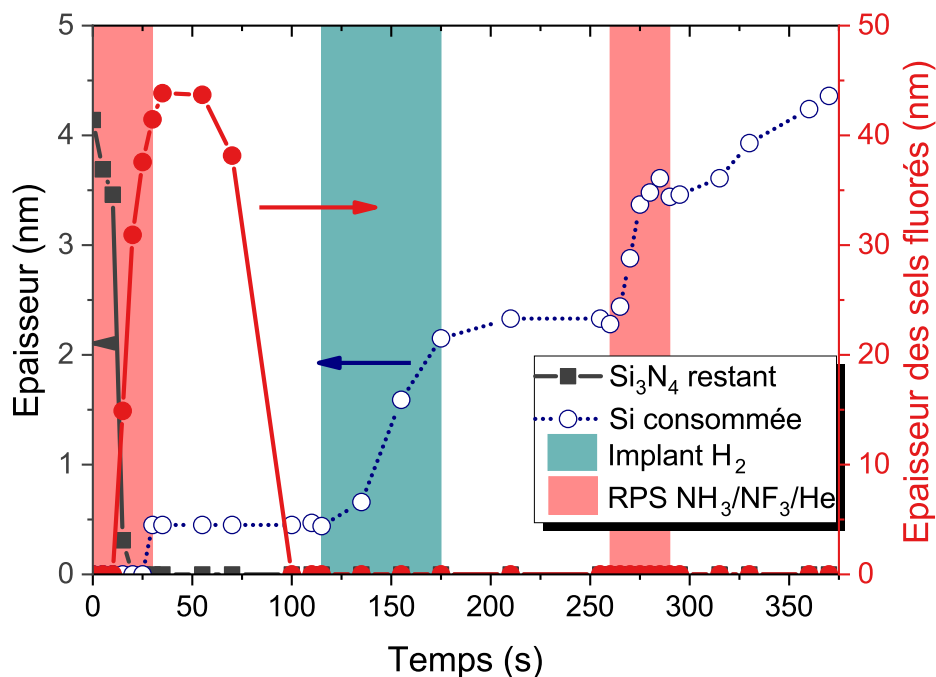


FIGURE 6.10 – Cinétique de gravure du Si_3N_4 et du Si lors du septième cycle de gravure. L'épaisseur de la couche de sels fluorés formée est également représentée.

Les figures 6.12 (a) et (b) représentent respectivement les cinétiques de gravure du Si_3N_4 et du Si lors des 6 cycles de gravure et la quantité de Si_3N_4 LPCVD consommé pendant les étapes d'implant par H_2 et de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ de chaque cycle. On constate que la gravure du film de Si_3N_4 LPCVD se déroule de la même manière que précédemment. La gravure se fait via la formation de sels fluorés et il y a un temps d'incubation d'environ 15 s avant le début de la réaction. La consommation moyenne de nitrure de silicium est d'environ $4,8 \pm 0,5$ nm par cycle à l'exception du dernier cycle où il reste à peine 4 nm de Si_3N_4 en début de cycle et qui est donc totalement consommé en moins de 30 s. Lors de l'étape de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ de 60 s du dernier cycle, on observe le début de la gravure du film de silicium.

La figure 6.13 (a) présente l'évolution de l'épaisseur de la couche de Si_3N_4 restante et de celle de Si gravée pendant l'étape de plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. Le film de nitrure est gravé en environ 20 s. Une fois que le film de Si_3N_4 est entièrement consommé, on observe une gravure de 0,5 nm de silicium sans temps d'incubation. Une fois les 0,5 nm de silicium gravé, la gravure du Si s'arrête et l'épaisseur du film n'évolue plus. A l'instar de l'expérience précédente, il est très probable que les 0,5 nm de silicium correspondent en réalité à la gravure d'un oxyde de silicium présente à l'interface entre la couche de Si_3N_4 et celle de Si. La gravure du film de Si_3N_4 et de l'oxyde interstitiel se fait via la formation d'une couche de sels fluorés qui est représentée dans la figure 6.13 (b). L'épaisseur de la couche de sels fluorés est d'environ 30 nm à la fin de la gravure de l'oxyde interstitiel. Une fois que le film de Si_3N_4 et l'oxyde interstitiel sont gravés et que les cinétiques de gravure n'évoluent plus, la couche de sels fluorés se stabilise à une épaisseur de 30 nm pendant environ 15 secondes avant d'être

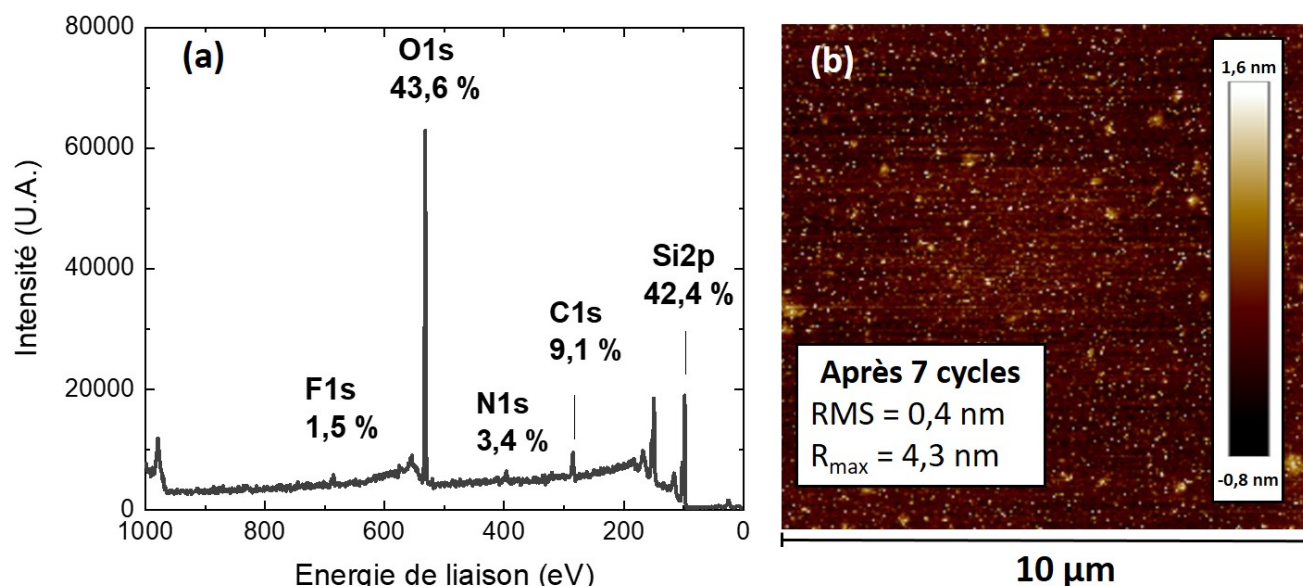


FIGURE 6.11 – (a) Spectre XPS en mode standard des éléments détectés à la surface du Si après le procédé de gravure de 7 cycles. (b) Rugosité de surface du Si après le septième cycle de gravure mesurée par AFM.

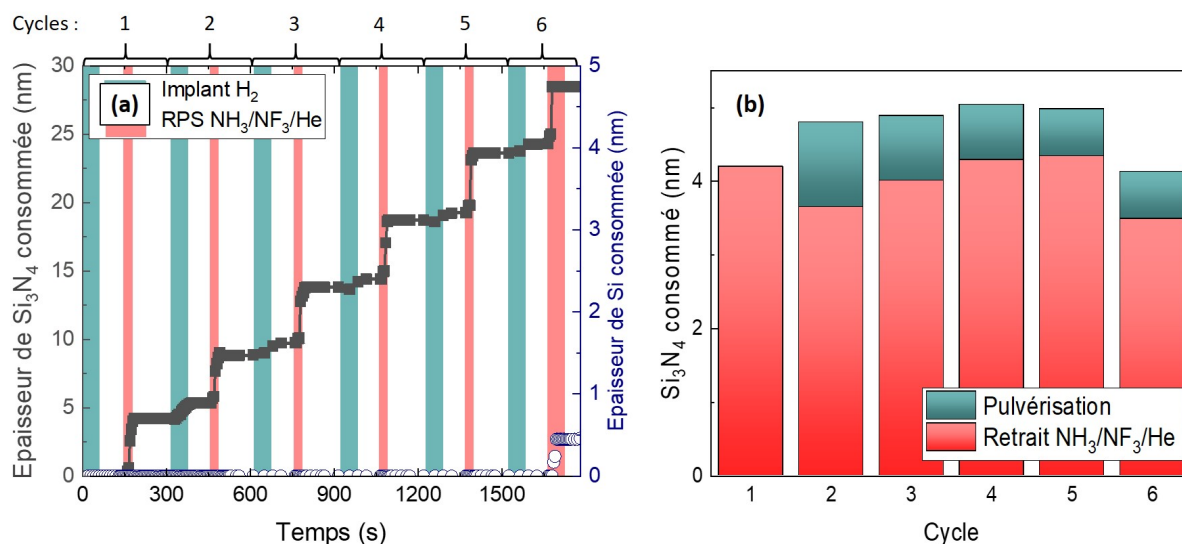


FIGURE 6.12 – (a) Cinétiques de gravure du Si_3N_4 et du Si lors des six cycles de gravure. Le temps d'exposition à la post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ du sixième cycle est de 60 s au lieu de 30 s. (b) Quantité de Si_3N_4 LPCVD consommé pendant les étapes d'implant par H_2 et de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ des 6 cycles du procédé.

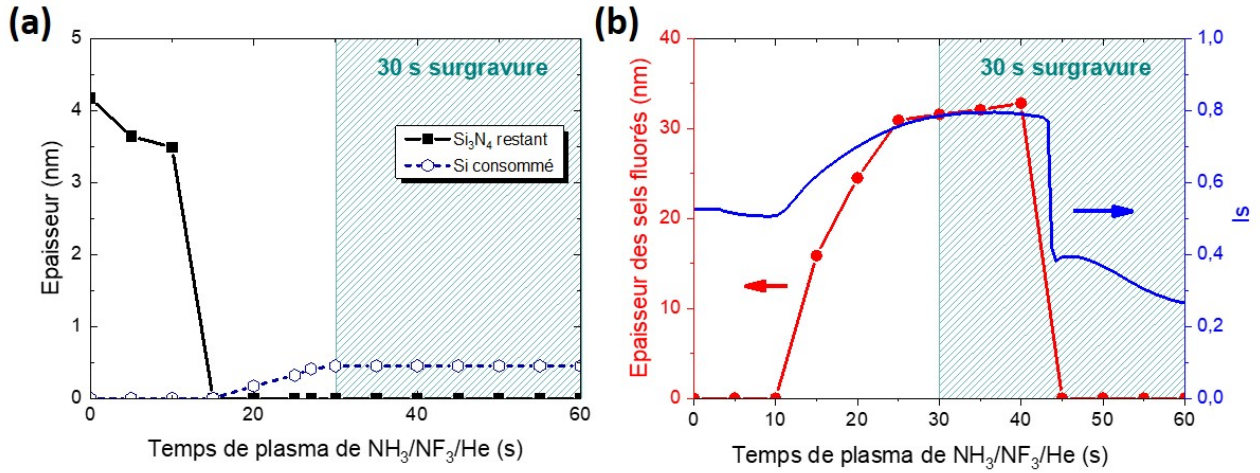


FIGURE 6.13 – (a) Cinétique de gravure du Si_3N_4 et du Si pendant l'étape de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ de 60 s du sixième cycle de gravure. (b) Épaisseur de la couche de sels fluorés formée et signal I_c de l'ellipsomètre pendant l'étape de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ de 60 s du sixième cycle de gravure.

désorbée d'un coup et d'exposer la surface du Si à la post-décharge du plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. De plus, la désorption de la couche de sels fluorés de la surface du Si génère une variation soudaine du signal I_c de l'ellipsomètre, permettant ainsi de détecter en temps réel l'arrêt de la gravure du film de Si_3N_4 .

Les résultats de cette expérience suggèrent que la sélectivité du film de Si_3N_4 par rapport au silicium est infinie dans nos conditions de plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ et ce, même avec la présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ à la surface du silicium. Nous avons donc dans un second temps caractérisé la surface du silicium après le procédé de gravure.

La figure 6.14 présente les spectres des quatre éléments détectés à la surface du silicium après le procédé de gravure. Le transfert de l'échantillon de la chambre de gravure jusqu'à l'XPS est fait en condition quasi-*in situ*. Le film est majoritairement composé de Si (99,4 eV ; 46%) provenant de la couche en Si cristallin. Le pic de Si présente également des contributions aux énergies 100,7, 101,7 et 102,6 qui peuvent être attribuées respectivement aux contributions des liaisons SiF (+1 eV), SiF_2 (+2 eV) et SiF_3 (+3,3 eV) d'après Winter et Chen et qui traduit une légère fluorination du Si [Wen 1991, Winters 1992, Li 2016]. On détecte également des résidus d'azote (398,3 eV), d'oxygène (532,9 eV) et de fluor (687,1 eV). Il est vraisemblable que des résidus de type SiFON soient présents à la surface du Si, mais on notera toutefois que l'on ne voit pas la signature XPS des sels fluorés.

L'échantillon a finalement été caractérisé par AFM et comparé à une référence SOI non gravé (cf. Fig.6.15 (a) et (b)). La rugosité de surface du silicium est de 0,6 nm après le procédé de gravure (contre 0,2 nm pour un Si avant dépôt de Si_3N_4 LPCVD). A l'instar du procédé de 7 cycles, le RMS est relativement faible mais le R_{max} est très important (7,1 nm). Il est fort probable que les pics rugueux à la surface du film soient dus aux résidus de gravure de type SiONF détectés par XPS.

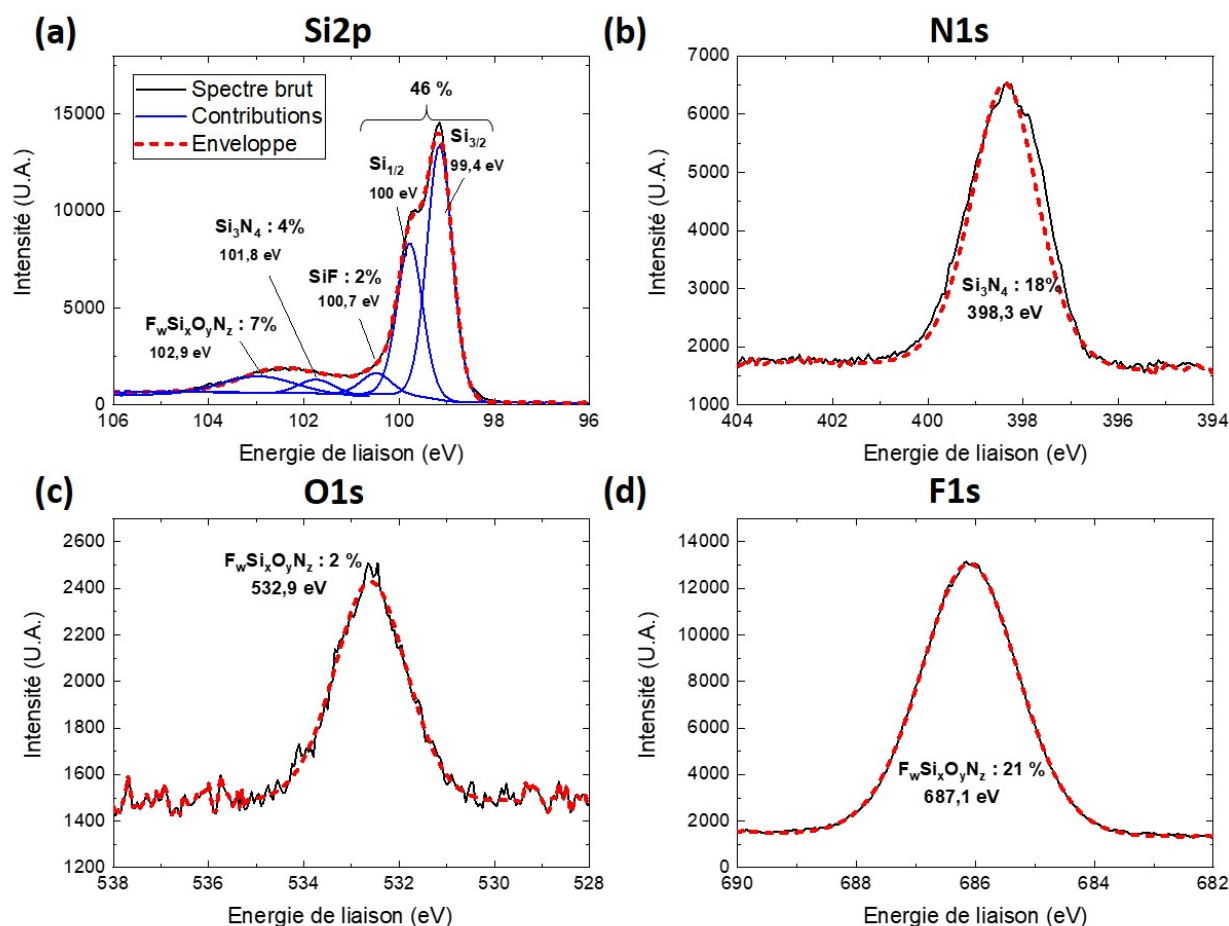


FIGURE 6.14 – Spectre XPS des éléments (a) Si, (b) N, (c) O et (d) F détectés à la surface du substrat en silicium après le procédé de gravure de 6 cycles avec une sur-gravure en mode standard.

6.2.2.4 Nettoyage de la surface du silicium par une gravure humide HF

Il est très courant d'observer des résidus ou des dépôts après des gravures par plasma. C'est pourquoi des étapes de gravure humide sont souvent suivies des procédés de gravure pour nettoyer les surfaces. Nous avons donc procédé à un nettoyage par chimie humide de notre échantillon après 6 cycles (avec une sur-gravure sur le dernier cycle) pour retirer les contaminants à la surface du silicium. Le procédé de gravure par chimie humide est un bain de HF dilué à 1% avec un temps d'exposition de 60 s. Aucune gravure du silicium n'a été constatée pendant le bain humide par ellipsométrie spectroscopique.

Les figures 6.16 (a) et (c) présentent les rugosités de surface mesurées par AFM avant et après le nettoyage par le bain HF. Après le bain HF, le RMS du film diminue de 0,6 à 0,2 et devient similaire à celui du substrat SOI avant le dépôt de Si₃N₄ LPCVD (cf. Fig.6.15). On observe également une diminution du R_{max} de 7,1 à 2,5 nm et le R_{max} du SOI de référence est retrouvé (2,2 nm). De plus, les spectres XPS des films avant et après le bain HF montrent que les contaminations de O, F et N à la surface du Si sont complètement retirées par la chimie humide (cf. Figs.6.16 (b) et (d)). Les seules contributions visibles à la surface du Si après le nettoyage HF sont dues aux liaisons Si-Si (99,4 eV) du cristal en Si et un pic à l'énergie de liaison plus élevée (100,7 eV). Ce pic est attribué

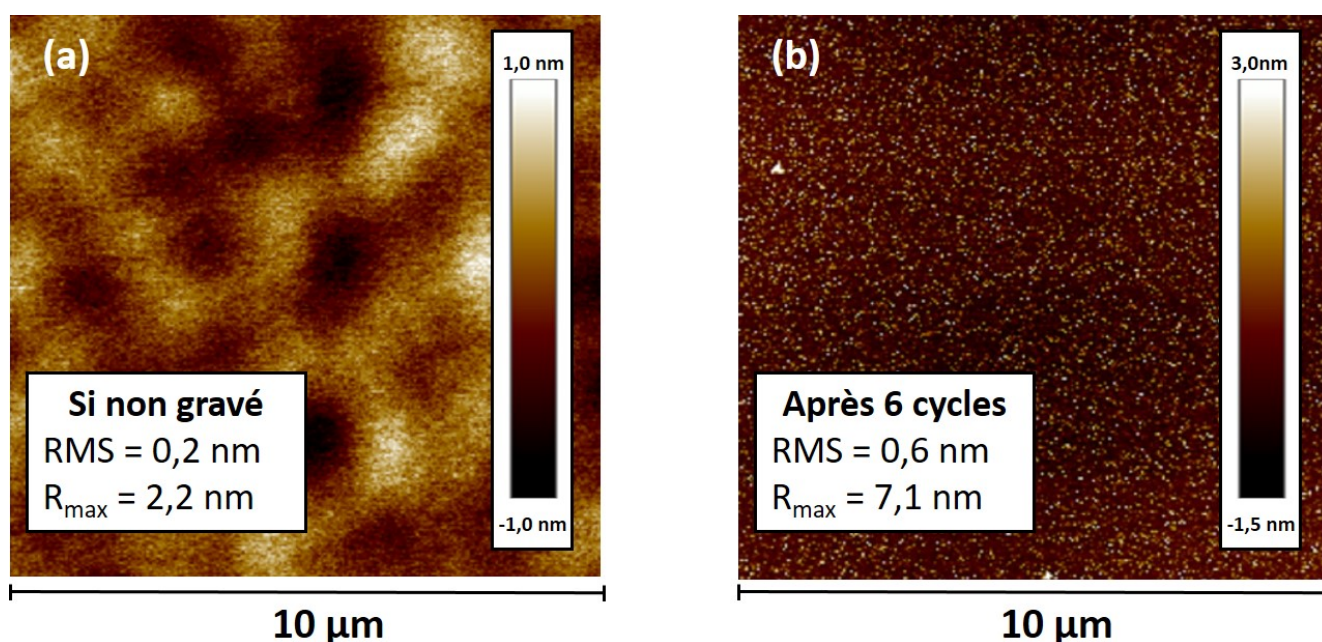


FIGURE 6.15 – Rugosité de surface (a) d'un substrat en silicium d'un SOI de référence non gravé et (b) du substrat SOI après le procédé de gravure mesurée par AFM.

à la présence de liaisons Si-F ou Si-H laissées par le nettoyage HF. En effet, plusieurs études sur l'impact des procédés de gravure HF ont montré que ces derniers peuvent mener à la formation de terminaisons H [Rupich 2018, Takahagi 1988] ou F [McFeely 1984] à la surface du silicium. La présence de fluor en très faible quantité est par ailleurs discernable sur le spectre F1s après le nettoyage HF. Notons toutefois que des analyses ToF-SIMS ont également été menées afin de révéler la potentielle formation de liaisons Si-H sur les échantillons après le nettoyage HF mais que ces dernières n'ont pas été concluantes.

Les résultats précédents montrent qu'il est possible d'atteindre une sélectivité infinie du Si_3N_4 LPCVD par rapport au silicium grâce au procédé de gravure par cycle. Néanmoins, il convient d'éviter de réaliser un implant directement sur la surface du silicium en réalisant un cycle de trop. En effet, cela endommage la surface du Si et provoque la gravure de ce dernier à la fois durant l'étape d'implantation mais aussi durant l'étape de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ sur l'épaisseur implantée. En revanche, ajouter un temps de sur-gravure du nitrure pour le dernier cycle ne génère pas de gravure ni d'endommagement du silicium. La couche de sels fluorés formée lors de la gravure du Si_3N_4 LPCVD déposée sur le Si désorbe lorsque la gravure du nitrure et de l'oxyde interstitiel est complète. Il n'y a ensuite plus aucune interaction visible par ellipsométrie entre le Si cristallin et le plasma délocalisé dans nos conditions de gravure. L'état de surface du silicium après la dernière étape de plasma $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ montre que la surface du film est légèrement rugueuse de par la présence de résidus de gravure. Nous avons toutefois montré qu'il suffisait d'un simple nettoyage de la surface grâce à un bain humide HF (1% ; 60 s) pour retirer toutes traces de contamination et retrouver une qualité de surface du Si similaire à un substrat de référence.

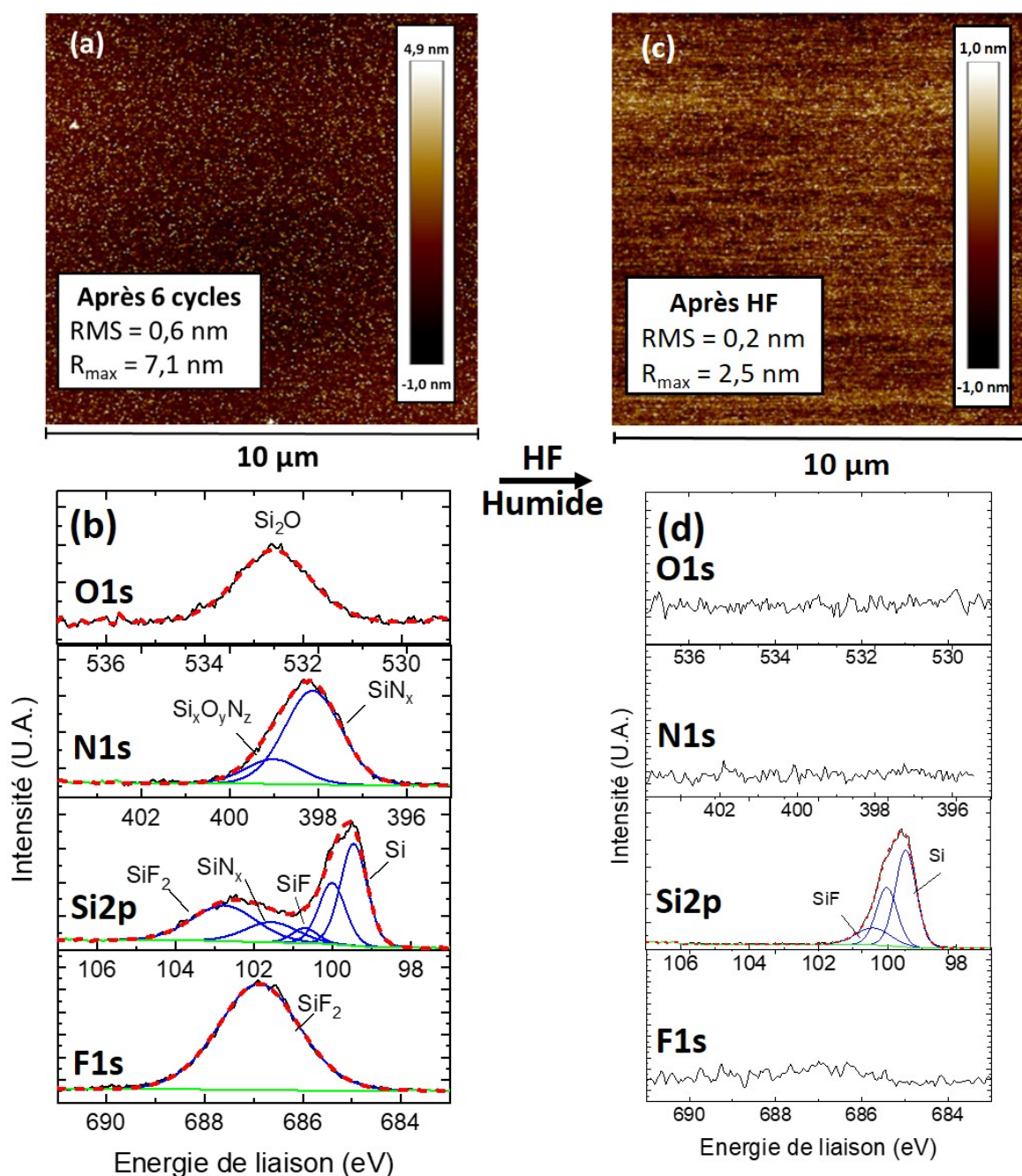


FIGURE 6.16 – Rugosité de surface du substrat SOI après le procédé de gravure de 6 cycles avec surgravure mesurée par AFM (a) avant et (c) après le nettoyage par HF humide (1% ; 60 s). Spectres XPS des éléments détectés à la surface du silicium (b) avant et (d) après le nettoyage par HF humide acquis à un angle de 76° par XPS angulaire.

6.3 Application du procédé cyclique à des échantillons de Si_3N_4 patternés

Pour conclure cette étude sur le procédé de gravure cyclique d'un film de nitrure de silicium, nous l'avons appliqué à des échantillons "patternés" ; c'est-à-dire sur une plaque avec des motifs sur

lesquels un dépôt conforme de Si_3N_4 LPCVD est réalisé. Comme évoqué au chapitre 1, le procédé de gravure d'espaceur est utilisé dans de nombreux schémas d'intégration. C'est une étape clé dans la réalisation d'un transistor de grille, puisqu'elle permet de définir les régions d'implantation en pied de grille. C'est également une étape clé dans les intégrations de multiples *patterning* puisqu'elle permet de doubler la densité des motifs. Dans les parties suivantes nous avons appliqué notre procédé cyclé pour ces deux types d'application.

Contrairement aux gravures sur pleines plaques de Si_3N_4 , il n'est pas possible d'observer les cinétiques de gravure en temps réel ou de contrôler l'épaisseur de nitrure de silicium gravé à la fin du procédé par ellipsométrie (à cause de la topographie de l'échantillon). Pour vérifier le bon fonctionnement de la gravure, l'échantillon est observé par microscopie électronique (TEM) après le procédé de gravure.

6.3.1 Espaceurs pour le multi-patterning

6.3.1.1 Description des échantillons

Comme évoqué dans le chapitre 1, dans les intégrations multiples patterning, un dépôt conforme d'espaceur est réalisé sur des motifs d'un "dummy" matériau qui ne sert que de support et qui sera destiné à être retiré. L'objectif de l'intégration est de procéder à la gravure des surfaces horizontales du dépôt conforme d'espaceur, puis de retirer le matériau entre les surfaces verticales d'espaceur. La gravure des espaceurs doit préserver la forme carrée des motifs, être anisotrope et sélective vis-à-vis de la couche sous-jacente. Avec cette stratégie il est ainsi possible de doubler la densité de motifs.

Les échantillons dont nous disposons nous ont été fournis par AMAT. Une coupe STEM avant gravure est montrée en figure 6.17. Un dépôt conforme d'environ 20 nm de Si_3N_4 LPCVD est réalisé sur des motifs de polysilicium de largeurs 28,5 nm et de période 63 nm préalablement gravés et présents sur un empilement de 35 nm de SiO_2 sur un Si bulk. On constate que le dépôt de Si_3N_4 n'est pas totalement conforme, une épaisseur légèrement plus faible est présente au fond des structures par rapport aux flancs et aux sommets. On constate également que le motif est légèrement facetté avec un angle de $42,4^\circ$ au sommet.

En nous basant sur les résultats des sections précédentes et en considérant l'épaisseur de Si_3N_4 LPCVD déposé, nous avons étudié deux conditions de gravure par cycle différentes. Pour le premier procédé, nous avons appliqués quatre cycles de gravure alternant un implant par H_2 de 60 s et un retrait de 40 s par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. Ce procédé de gravure permet théoriquement de graver 24 nm de Si_3N_4 (sur coupon). Pour le second procédé, nous avons appliqué 5 cycles de gravure alternant un implant par H_2 de 60 s et 30 s de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ pour une consommation de nitrure de silicium estimée entre 25 et 27 nm. Pendant la gravure, l'échantillon patterné est collé sur une plaque de 300 mm de Si grâce à de la pâte thermique et du Kapton®.

6.3.1.2 Résultats

Les figures 6.18 (a) et (b) présentent les coupes STEM des échantillons de Si_3N_4 LPCVD patternés après les procédés de 4 et 5 cycles de gravure respectivement. Les épaisseurs critiques présentées sur la figure correspondent à une moyenne des mesures réalisées sur 20 motifs et l'erreur à l'écart-type des mesures obtenues.

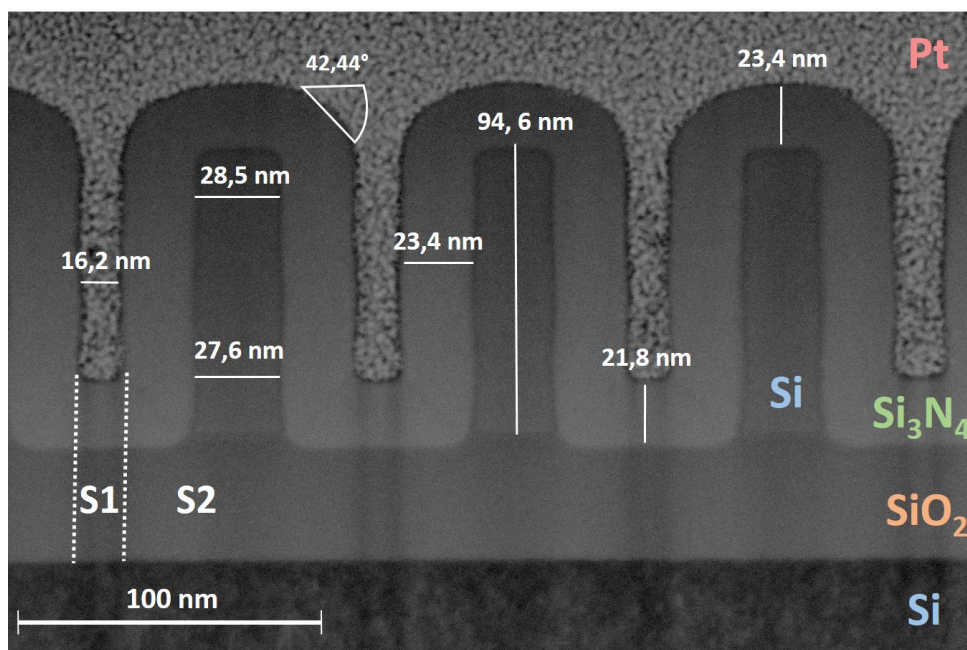


FIGURE 6.17 – Images STEM du dépôt de Si_3N_4 de 24,5 nm pour la gravure d'espaces adaptés au quadruple patterning.

Pour le procédé de 4 cycles, on constate que le procédé a bien gravé plus de 24 nm de Si_3N_4 au sommet des motifs puisque les mandrins en silicium sont partiellement gravés (cf. Fig.6.18 (a)). Cependant, le procédé de gravure n'a pas permis d'ouvrir le fond des tranchées où il reste entre 2 et 7 nm de nitrure de silicium. Ce résultat témoigne que la gravure en plasma délocalisé est très sensible au facteur de forme et que les espèces neutres ont du mal à atteindre le fond des motifs. Il aurait fallu un cycle supplémentaire pour ouvrir les espaces en fond de motif. La hauteur des espaces est d'environ 88 nm, ce qui signifie que près de 7 nm de Si_3N_4 en trop ont été gravés par rapport à la hauteur initiale des mandrins en poly-silicium (94,6 nm). On constate que le procédé n'est pas sélectif avec le mandrin en polysilicium, ce qui n'est pas problématique puisque ce matériau est destiné à être retiré. La dimension des motifs d'espaces en Si_3N_4 est comprise entre 18 et 19,5 nm au lieu des 23,4 visés mais elle reste globalement constante en fonction de la hauteur de l'espaceur. Par ailleurs, l'angle du facettage est diminué de moitié après la gravure ($\approx 26,5^\circ$) en comparaison avec l'angle initial ($42,4^\circ$).

Avec le procédé de 5 cycles, utilisant cependant des temps de RPS plus courts, on a été capable d'ouvrir complètement les espaces au sommet et fond de motifs (cf. Fig.6.18 (b)). Le polysilicium entre les espaces a également été entièrement consommé. On notera toutefois que la couche de SiO_2 sous-jacente n'a pas été gravée par le procédé de gravure. Après la gravure, la dimension des espaces est d'environ 17 - 18 nm de large, soit une perte de dimension latérale estimée entre 5 et 6 nm (1,5 nm à l'intérieur des motifs et 4 nm à l'extérieur). Ces mesures impliquent que le procédé cyclé ne permet pas une sélectivité infinie entre les surfaces horizontales et verticales mais une sélectivité d'environ 5,8. Ces résultats peuvent confirmer le fait que des ions sont implantés en incidence rasante pendant l'étape d'implantation, permettant ainsi d'activer la gravure des flancs mais avec une vitesse de réaction plus faible que celle des surfaces horizontales complètement hydrogénées. D'après ces résultats, il semble que notre procédé n'est pas optimal puisqu'il ne présente pas de sélectivité entre les flancs et le fond

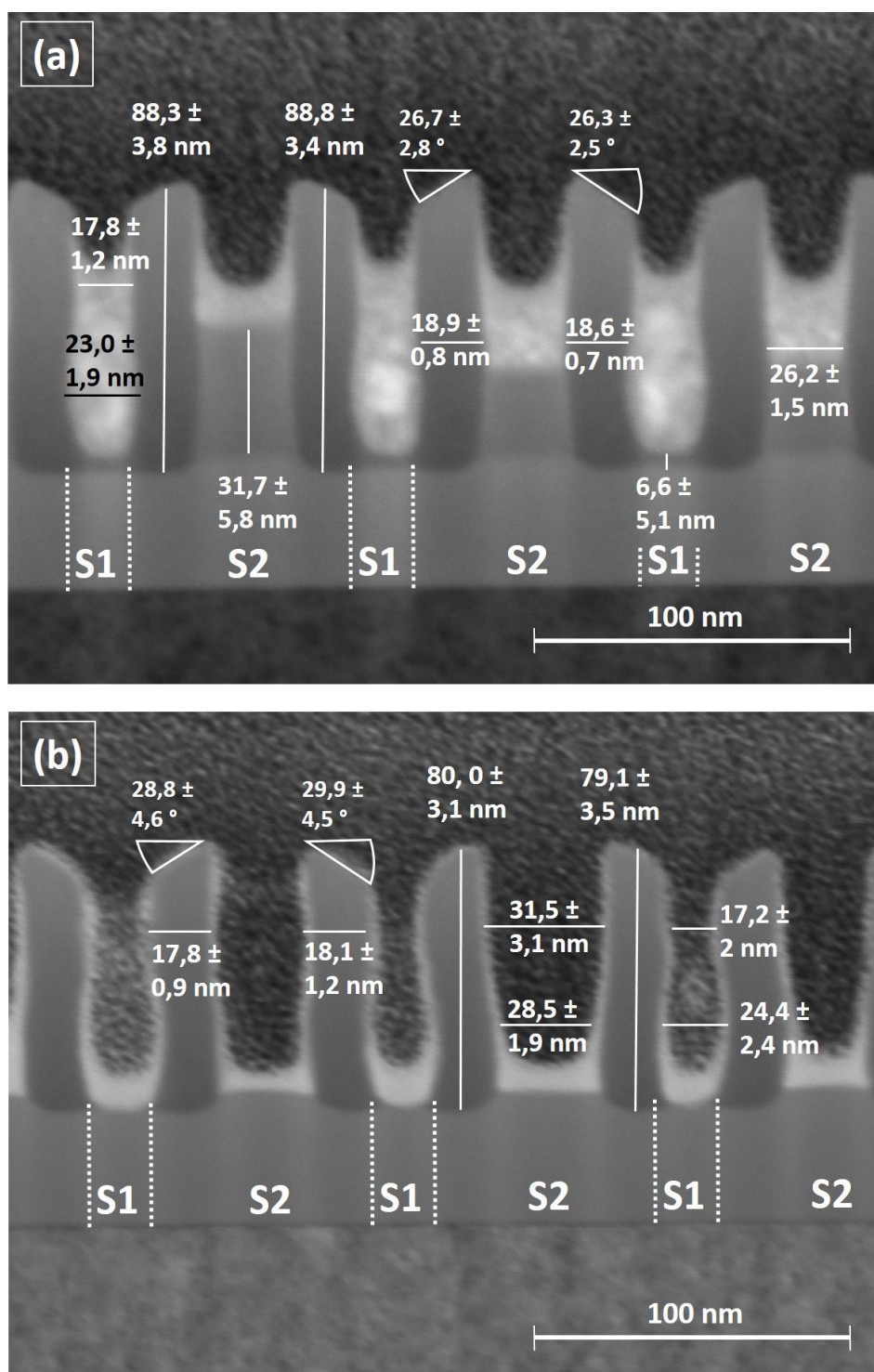


FIGURE 6.18 – Images STEM des espaceurs pour le quadruple patterning en Si_3N_4 **(a)** après 4 cycles de gravure alternant une étape d'implant H_2 (50 W; 50 mTorr; 60 s) et une étape de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (250 W; 2,5 Torr; 40 s) et **(b)** après 5 cycles de gravure alternant une étape d'implant H_2 (50 W; 50 mTorr; 60 s) et une étape de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (250 W; 2,5 Torr; 30 s).

des motifs. De plus, la gravure n'est pas auto-limitée pendant le RPS et le procédé ne s'arrête pas à l'épaisseur modifiée. Cet effet est problématique puisque cela signifie que notre procédé est sensible aux facteurs de formes. Il est alors plus difficile de graver le fond des tranchés grâce à notre procédé.

Aux vues de ces résultats, on voit que le procédé cyclé que nous avons mis au point est perfectible et ne répond pas aux critères principaux requis par cette intégration, à savoir le contrôle de la gravure à l'échelle nanométrique. Le procédé cyclé permet une certaine anisotropie mais la sélectivité entre surface horizontale et verticale est insuffisante ($\approx 5,8$). Cela confirme nos craintes initiales qui étaient que l'implantation des ions en incidence rasante vienne fonctionnaliser les surfaces verticales et activer la gravure. La sélectivité de 5,8 montre que la fonctionnalisation est localisée à l'extrême surface et qu'il n'y a pas une hydrogénation des flancs sur plusieurs nanomètres puisque ces derniers semblent se graver avec des cinétiques similaires à celle d'un Si_3N_4 pristine.

Le procédé semble également diminuer le facetage des motifs par rapport au dépôt de référence. Cependant, le facetage restant peut tout de même être préjudiciable pour la suite des étapes de gravure. Les images TEM semblent indiquer la présence de résidus au fond de motifs (contraste blanc brillant). Nous n'avons pas eu le temps d'évaluer un rinçage HF pour voir si ces résidus pouvaient être retirés par voie humide. De manière surprenante, nous n'avons pas consommé le SiO_2 sous-jacent montrant dans ce cas-ci une certaine sélectivité vis-à-vis de l'oxyde.

On constatera qu'il vaut mieux privilégier plus de cycles et des temps courts de RPS pour limiter la gravure dépendant des facteurs de forme. De même, nous pouvons envisager d'utiliser d'autres conditions de cycles pour améliorer le procédé, ou même d'utiliser d'autres chimies de gravure plus sélectives.

6.3.2 Espaceurs de grille pour les technologies imageurs

6.3.2.1 Description des échantillons patternés

Le deuxième type d'échantillons que nous avons étudié sont donc des grilles de transistors conçues pour les technologies d'imageurs de STMicroelectronics. Pour ce type de technologies, les espaceurs en Si_3N_4 servent à définir les zones d'implantation de la source et du drain pour que ces zones ne soient pas trop proches du canal.

Les échantillons dont nous disposons nous ont été fournis par STMicroelectronics (cf. Fig.6.19). Ce sont des échantillons d'une technologie relâchée pour les imageurs. Les épaisseurs d'espaceurs nitrure déposées sont relativement importantes (50 nm) par rapport aux dimensionnels de grilles (56 nm de polysilicium et 10 nm de masque dur en SiO_2 pour une largeur de 150 nm) et aux espaces entre ces grilles (110 nm). La conséquence est que les espaces entre motifs sont très faibles et les dépôts de forme très arrondis ce qui complique le transfert anisotrope. L'objectif fixé par STMicroelectronics pour cette technologie est que la dimension latérale des espaceurs après gravure soit d'au moins 30 nm et, surtout, que l'on soit sélectif vis-à-vis des couches sous-jacentes de SiO_2 (3 nm) et de Si (8 nm). La figure 6.20 présente les résultats obtenus avec un procédé de gravure fluoro-carboné de STMicroelectronics. On constate que les procédés de gravure utilisés actuellement par STMicroelectronics possèdent quelques limitations, notamment au niveau de la consommation totale du Si_3N_4 des espaceurs et du *Si Recess*. Nous avons donc décidé de tester notre procédé de gravure pour vérifier si notre procédé permet de respecter les objectifs de gravure imposés par STMicroelectronics. On notera toutefois que, si ce

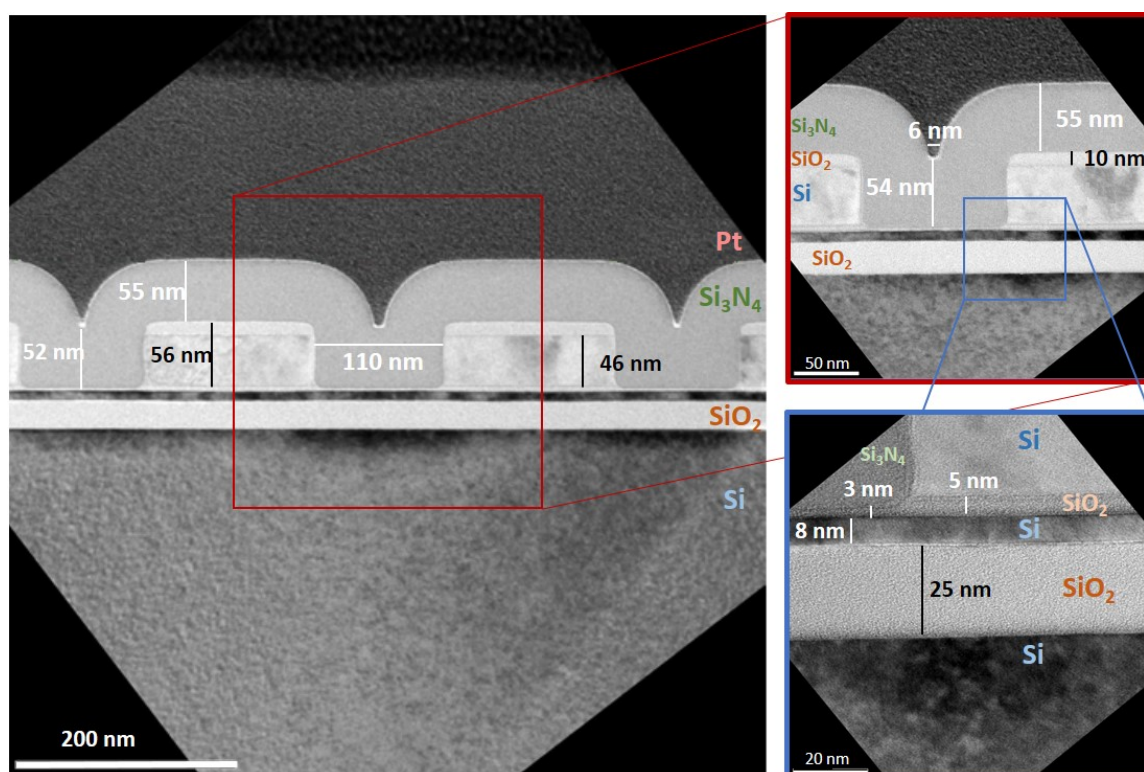


FIGURE 6.19 – Images STEM du dépôt de Si_3N_4 de 55 nm des espaceurs d'un transistor en silicium.

type d'échantillon est intéressant pour mettre en valeur la sélectivité de notre procédé par rapport au silicium sous-jacent, l'épaisseur de 55 nm du dépôt de Si_3N_4 sur des motifs si faiblement espacés n'est pas du tout adaptées à notre procédé cyclé plutôt destiné à la gravure de couche mince (20 nm) vu la lenteur du procédé.

Lors du procédé de gravure, la puce contenant les motifs qui nous intéressent est collée sur une plaque de 300 mm de Si grâce à de la pâte thermique et du Kapton ®. Une fois le procédé terminé, les échantillons sont nettoyés par bain humide de HF dilué (60 s ; 0,1%) avant d'être transférés au STEM. Compte tenu de l'épaisseur du film de Si_3N_4 (entre 52 et 55 nm dans les fonds de tranchées) et des vitesses de gravure du nitrure de silicium sur coupon (≈ 5 nm par cycles) étudiées dans la section précédente, nous avons choisi de réaliser des gravures de 10 et de 11 cycles alternant un implant de H_2 de 60 s et un retrait *RPS* de 30 s (cf. 6.1). La gravure de 10 cycles n'ayant pas été suffisante pour ouvrir le fond des tranchées, seuls les résultats du procédé de 11 cycles seront présentés ici.

6.3.2.2 Résultats

La figure 6.21 présente les coupes STEM de l'échantillon de Si_3N_4 LPCVD patternné après 11 cycles de gravure. Les épaisseurs critiques présentées sur la figure correspondent à une moyenne des mesures réalisées sur 15 motifs. L'erreur correspond à l'écart-type des mesures obtenues. Les images STEM sont couplées par des analyses TEM-EDX d'un motif après gravure permettant de déterminer la nature des couches restantes (cf. Figs.6.22 (a)-(c)).

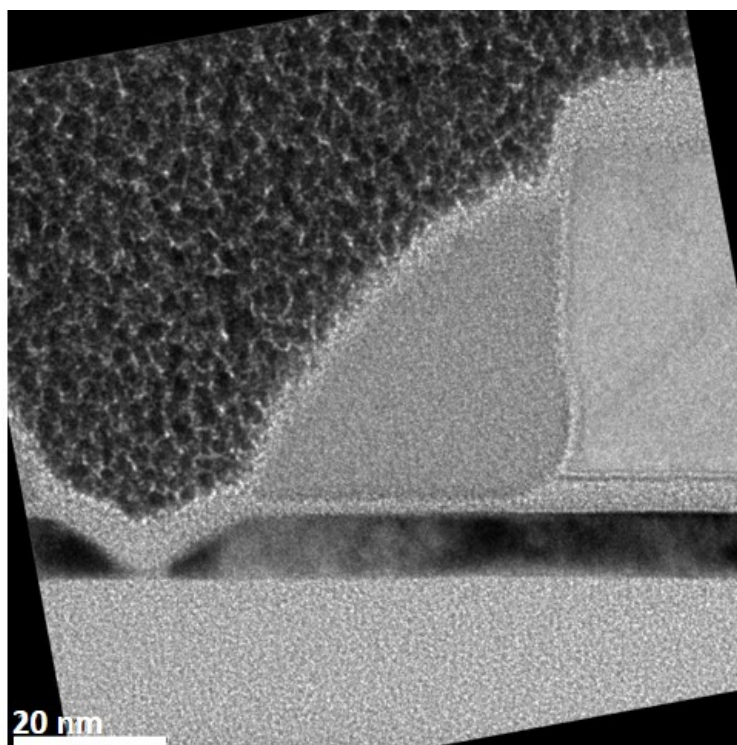


FIGURE 6.20 – Images STEM des espaceurs en Si_3N_4 obtenus grâce à un procédé de gravure fluoro-carboné conventionnel. Courtesy of N. Loubet, STMicroelectronics.

Après 11 cycles de gravure, on constate que le fond des tranchées a été totalement ouvert. Les mesures TEM-EDX montre qu'il ne reste plus du tout d'azote et donc de Si_3N_4 au-dessus de la couche de Si (cf. Figs.6.22 (a) et (b)). La couche de Si du substrat SOI est mesurée à environ 8,5 nm. Ceci montre que le Si a été préservé mais que l'oxyde de Silicium - initialement de 3 nm - présent sur le Si a été consommé. Ce qui n'est pas préjudiciable puisque l'important est de conserver l'intégrité du substrat Si. De même, la totalité du masque dur en SiO_2 sur la grille en poly-silicium a été consommé au sommet des motifs (cf. Fig.6.21 et Figs.6.22 (a) et (b)). Cependant, on peut tout de même noter qu'une partie de la couche de SiO_2 a pu être consommée pendant la gravure humide de HF (0,1 % ; 60 s). Quoiqu'il en soit, il reste préférable que ce masque en SiO_2 ne soit pas entièrement retiré lors de l'intégration des étapes de fabrications postérieures.

Après le procédé cyclé, on obtient des flancs d'espaceurs relativement anisotropes (la pente mesurée est d'environ 80°) ne présentant pas de pied (ce qui est généralement le cas avec les plasmas fluoro-carbonés conventionnels). Les espaceurs ont été érodés latéralement d'environ 9 nm, ce qui fait une sélectivité de 6,1. La facette au sommet, déjà existante après le dépôt est renforcée pendant le procédé cyclé, c'est pourquoi on obtient un profil pentu des espaceurs.

Malgré des imperfections, le procédé cyclé est intéressant pour cette application puisqu'il offre de meilleures performances que les procédés conventionnels fluoro-carbonés où le facettagage et la consommation latérale des espaceurs en nitrure de silicium sont beaucoup plus importants comme le montre la figure obtenue après gravure de ces motifs avec les procédés fluoro-carbonés conventionnels utilisés à STMicroelectronics (cf. Fig.6.20).

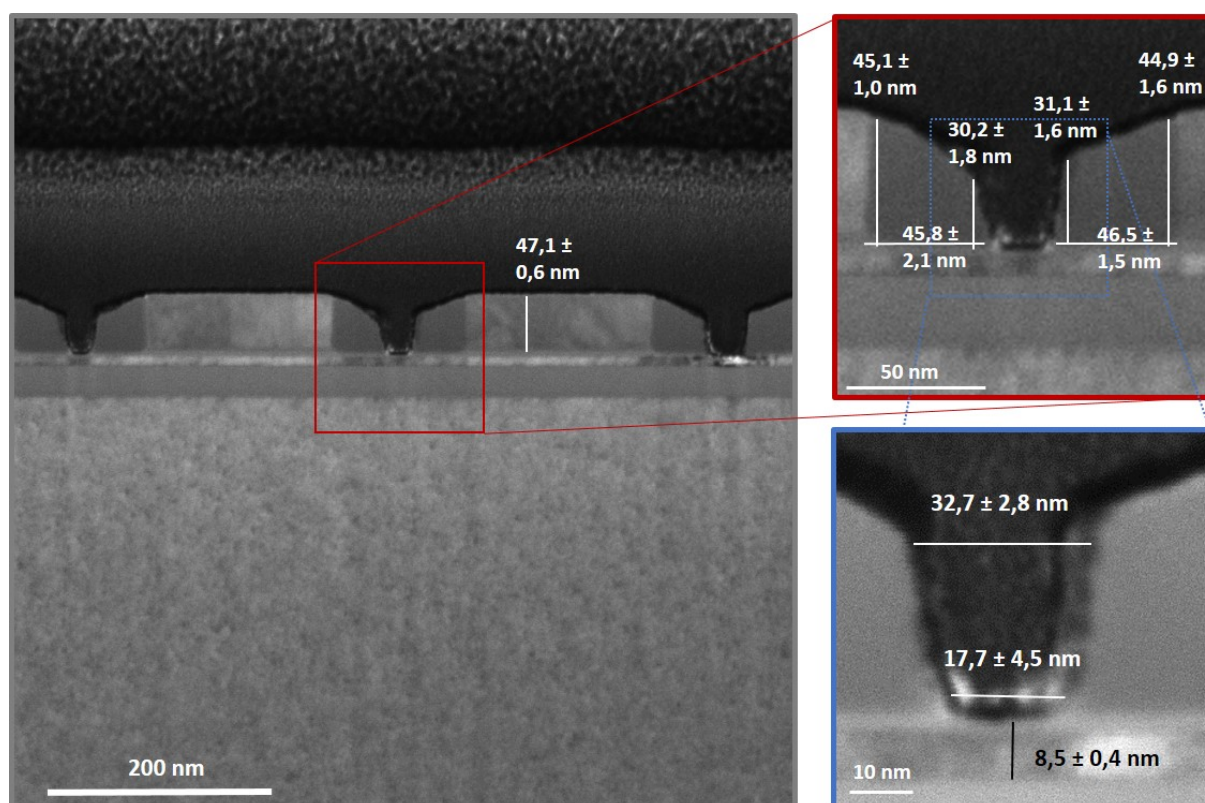


FIGURE 6.21 – Images STEM des espaceurs en Si_3N_4 après 11 cycles de gravure alternant une étape d'implant H_2 (50 W; 50 mTorr; 60 s) et une étape de retrait par plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (250 W; 2,5 Torr; 30 s) et après nettoyage par bain humide de HF dilué (60 s; 0,1 %).

6.4 Conclusions

Pour conclure, nous avons vu qu'il était possible d'élaborer un procédé de gravure par cycle en alternant un implant de H_2 et un temps court de plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. Le procédé de gravure est reproductible avec une vitesse de gravure constante par cycle sur pleine plaque ($4,5 \pm 0,5 \text{ nm}$) et sur coupon ($5,0 \pm 0,5 \text{ nm}$). La fonctionnalisation de la surface du film de Si_3N_4 lors des étapes d'implantation permet d'augmenter considérablement l'efficacité de l'étape de retrait par plasma délocalisé. L'implant de H_2 permet en effet de diminuer le temps d'incubation du matériau et d'augmenter la vitesse de gravure du Si_3N_4 . Une fois le premier cycle de gravure réalisé, la surface désoxydée du Si_3N_4 est sujette à une gravure par pulvérisation lors de l'implant par plasma de H_2 . La quantité de Si_3N_4 pulvérisée semble alors dépendre du taux de contaminants implantés dans le matériau lors de l'étape de plasma de H_2 .

Nous avons également constaté que le procédé de gravure par cycle du Si_3N_4 peut présenter une sélectivité infinie par rapport au Si sous-jacent dans la mesure où le Si n'est pas exposé au plasma d'implantation H_2 et que le procédé s'arrête sur le Si avec le plasma délocalisé. Le Si peut être exposé longuement au plasma délocalisé sans être endommagé, seul l'oxyde natif en surface sera consommé. Directement après la gravure, la surface du silicium présente quelques résidus de Si_3N_4 mais un nettoyage humide au HF 1% permet de retrouver une surface de Si lisse et propre sans contamination autre que des liaisons Si-H et peut être Si-F. Si le silicium est exposé à l'étape d'implantation, alors

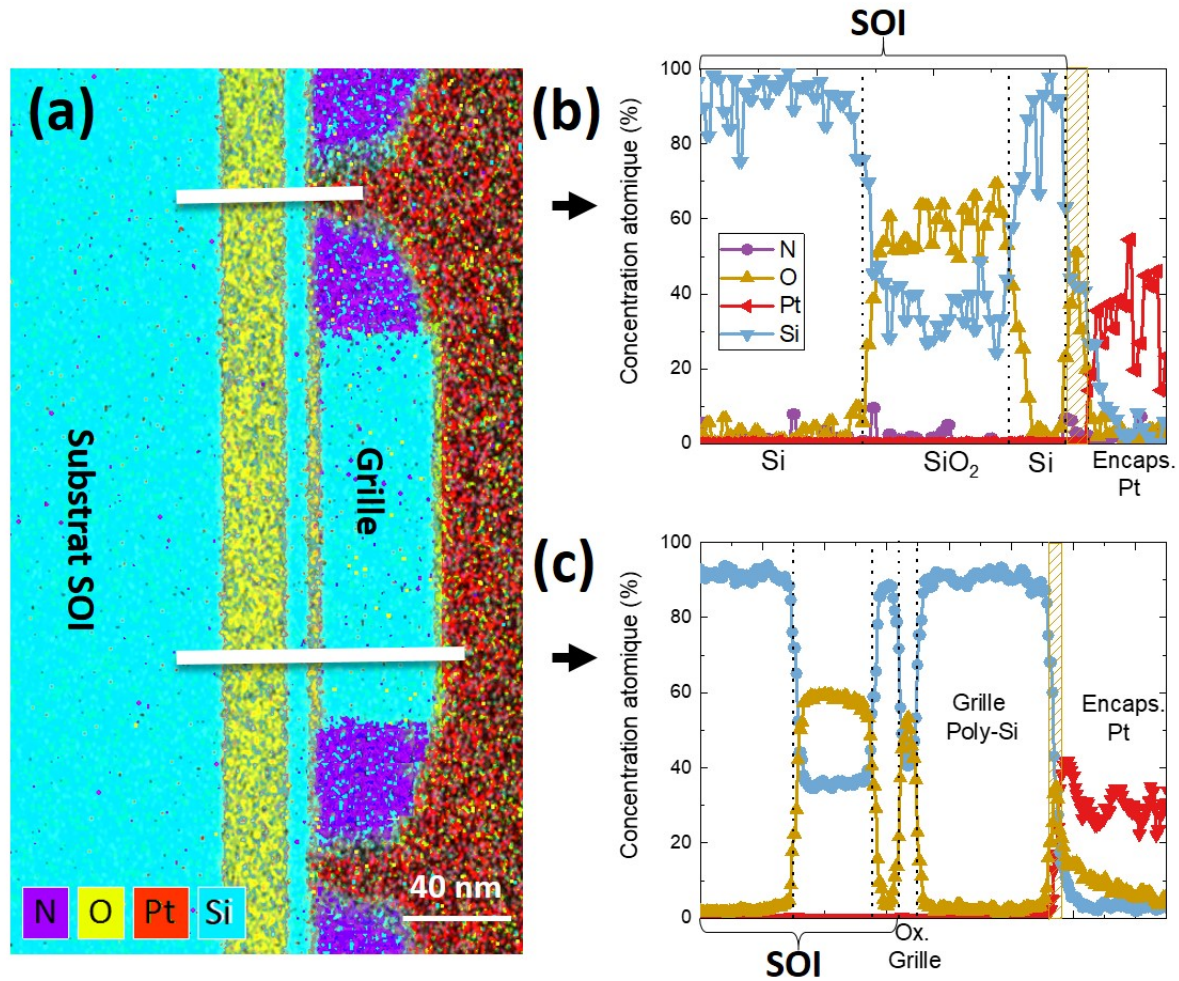


FIGURE 6.22 – (a) Analyses EDX des éléments chimiques des espaceurs en Si_3N_4 après 11 cycles de gravure. Concentration atomique en profondeur de la zone (b) du contact et (c) de la grille en poly-silicium.

nous avons non seulement constaté que celui-ci est pulvérisé pendant l'implant mais qu'il est aussi gravé lors du plasma délocalisé qui suit. Les quelques nanomètres de silicium qui sont gravés correspondent alors à l'épaisseur implantée de contaminants.

En revanche, les procédés de gravure par cycle ne présentent pas de sélectivité par rapport au SiO_2 .

Pour finir, le procédé de gravure par cycle a été appliqué à deux types d'échantillons patternés. Les résultats obtenus suggèrent qu'il n'y a pas de sélectivité infini entre les flancs et le fond des espaceurs en nitrure de silicium. On obtient une sélectivité estimée autour de 5,8. Il semble alors probable que l'étape d'implantation fonctionnalise les flancs des motifs car les ions ne sont pas assez directionnels. De même, l'implantation peut également induire du facettage ce qui est néfaste pour le profil carré des espaceurs. Cependant, on peut noter que le transfert est anisotrope et qu'il ne génère pas de pied à la base des espaceurs. Ainsi, le procédé que nous avons développé n'est pas assez performant pour atteindre le contrôle sub-nanométrique de la gravure requis par les intégrations de multiples

patterning : nos motifs ne sont pas carrés et il y a une érosion latérale des flancs des espaceurs. En revanche, le procédé développé est intéressant pour les technologie d'imageurs de STMicroelectronics. Nous avons en effet confirmé la sélectivité par rapport au silicium pour des échantillons patternés. De plus, les espaceurs obtenus sont satisfaisants et présentent des profils améliorés par rapport aux plasma fluoro-carbonés standard.

Le procédé de gravure cyclé peut toutefois être amélioré. Les conditions de cycle peuvent en effet être amélioré sachant qu'il est plus favorable d'avoir un plus grand nombre de cycles avec des temps courts de RPS. En effet, plus le RPS sera long et plus il génèrera de rugosité sur la surface gravée. Les conditions d'implant peuvent être améliorées. Il faudrait notamment avoir des ions plus directionnel en diminuant la pression par exemple. On peut supposer que des temps d'implantation plus courts (mais suffisamment longs) permettraient de moins facetter les espaceurs tout en étant aussi efficaces pour l'hydrogénation du nitrure de silicium. De même, la chimie de RPS pourrait être optimisée pour être plus sélective vis-à-vis de l'oxyde de silicium, ce qui pourrait en plus permettre une meilleure sélectivité vis-à-vis des flancs oxydés des espaceurs. Il est intéressant de noter que des résultats prometteurs ont été obtenus par F. Chambettaz en vue d'une sélectivité du plasma délocalisé de NH_3/NF_3 vis-à-vis du SiO_2 en ajoutant du H_2 au mélange de gaz. Cette sélectivité s'acquiert cependant au dépend de la sélectivité du procédé vis-à-vis du silicium.

Bibliographie

- [Donkó 2018] Zoltán Donkó, Aranka Derzsi, Máté Vass, Julian Schulze, Edmund Schuengel et Satoshi Hamaguchi. *Ion Energy and Angular Distributions in Low-Pressure Capacitive Oxygen RF Discharges Driven by Tailored Voltage Waveforms*. Plasma Sources Science and Technology, vol. 27, no. 10, page 104008, Octobre 2018.
- [Li 2016] Chen Li, Dominik Metzler, Chiukin Steven Lai, Eric A. Hudson et Gottlieb S. Oehrlein. *Fluorocarbon Based Atomic Layer Etching of Si₃N₄ and Etching Selectivity of SiO₂ over Si₃N₄*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 34, no. 4, page 041307, Juillet 2016.
- [McFeely 1984] F. R. McFeely, J. F. Morar, N. D. Shinn, G. Landgren et F. J. Himpsel. *Synchrotron Photoemission Investigation of the Initial Stages of Fluorine Attack on Si Surfaces : Relative Abundance of Fluorosilyl Species*. Physical Review B, vol. 30, no. 2, pages 764–770, Juillet 1984.
- [Mehrer 2007] Helmut Mehrer. Diffusion in solids : Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Numeéro 155 de Springer Series in Solid State Science. Springer, Berlin ; New York, 2007.
- [Posseme 2016] N. Posseme, V. Ah-Leung, O. Pollet, C. Arvet et M. Garcia-Barros. *Thin Layer Etching of Silicon Nitride : A Comprehensive Study of Selective Removal Using NH₃/NF₃ Remote Plasma*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 34, no. 6, page 061301, Novembre 2016.
- [Rupich 2018] Sara M. Rupich et Yves J. Chabal. *Surface Chemical Composition and Morphology*. In Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, pages 505–577. Elsevier, 2018.
- [Takahagi 1988] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda et Y. Nagasawa. *The Formation of Hydrogen Passivated Silicon Single-crystal Surfaces Using Ultraviolet Cleaning and HF Etching*. Journal of Applied Physics, vol. 64, no. 7, pages 3516–3521, Octobre 1988.
- [Tavernier 2014] A. Tavernier. *Développement d'un Procédé Innovant Pour Le Remplissage Des Tranchées d'isolation Entre Transistors Des Technologies CMOS Avancées*. PhD thesis, UGA, Grenoble, Fvrier 2014.
- [Thedjoisworo 2012] Bayu A. Thedjoisworo, David Cheung et Davoud Zamani. *Characterization of Hydrogen-Plasma Interactions with Photoresist, Silicon, and Silicon Nitride Surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 30, no. 3, page 031303, Mai 2012.
- [Wen 1991] C.-R. Wen, S.P. Frigo et R.A. Rosenberg. *Reactions of SiF₄ Adsorbed on Si(111)(7 × 7) at 30 K*. Surface Science, vol. 249, no. 1-3, pages 117–128, Juin 1991.
- [Winters 1992] Harold F. Winters et J.W. Coburn. *Surface Science Aspects of Etching Reactions*. Surface Science Reports, vol. 14, no. 4-6, pages 162–269, Janvier 1992.

Conclusion et perspectives

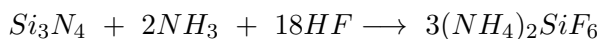
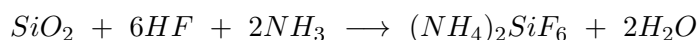
Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes attelés au développement et à la compréhension d'un procédé de gravure cyclique comprenant deux étapes : une étape d'implant et une étape de retrait. Ce procédé de gravure, développé pour la gravure des espaceurs en Si_3N_4 , est basé sur un concept de gravure de type ALE et développé au CEA-Leti et au LTM : le procédé *Smart Etch*. En théorie, le *Smart Etch Concept* consiste en un découplage de l'action des ions et des neutres du plasma (dont la synergie présente souvent des limitations pour les critères de gravure des nœuds technologiques actuels) en deux étapes auto-limitées. Dans la première étape, la surface du matériau à graver est modifiée de manière anisotrope grâce à une implantation d'ions légers, puis, dans une seconde étape, on procède au retrait ultra-sélectif du matériau modifié par rapport au matériau non-modifié et aux autres matériaux en présence. L'étape de retrait sélectif peut être réalisée à l'aide d'une gravure humide de HF, de HF gazeux ou d'un plasma délocalisé de NH_3/NF_3 . Bien qu'il présente de nombreux avantages comparé aux procédés plasma fluoro-carbonné généralement utilisés pour graver les espaceurs en nitrure de silicium, le procédé *Smart Etch* possède quelques limitations. Au moment où j'ai commencé ma thèse, les deux étapes du procédé étaient réalisées dans deux machines différentes. Cela a deux conséquences néfastes : une remise à l'air de l'échantillon entre les deux étapes et le fait qu'il est difficilement envisageable de faire des allers et retours dans ces deux équipements et qu'il faut donc être capable de graver l'épaisseur voulue en une seule fois. C'est pour cette raison que, dans cette thèse, nous avons proposé de réaliser les deux étapes de notre procédé au sein d'un seul et même réacteur prototype présent au LTM et qui nous a permis de cycler les étapes de modification et de retrait. Le prototype de réacteur conçu par Applied Material permet de générer à la fois des plasmas capacitifs, utilisés pour réaliser l'étape d'implantation, et des plasmas délocalisés qui permettent de réaliser des gravures sélectives à partir d'espèces neutres uniquement. L'objectif de cette thèse était de démontrer le potentiel de ce prototype de réacteur pour réaliser une gravure anisotrope et sélective et de l'appliquer aux procédés d'espaceurs Si_3N_4 . Pour atteindre cet objectif, il nous a donc fallu comprendre tous les mécanismes qui sont impliqués dans les deux étapes du procédé : l'étape d'implantation et celle de retrait sélectif par plasma délocalisé NH_3/NF_3 .

Nos travaux se sont donc organisés, dans un premier temps, autour des modifications engendrées dans le Si_3N_4 après des implantations de H_2 ou de He (cf. Chap.3). Dans un second temps, nous nous sommes attelés à la compréhension des mécanismes de gravure en post-décharge d'un plasma délocalisé de différents matériaux à base de silicium (Si_3N_4 , SiO_2 , Si) non implantés (cf. Chap.4) puis à ceux du Si_3N_4 implanté par H_2 et par He (cf. Chap.5). En nous basant sur nos observations et sur notre compréhension des mécanismes de gravure, nous avons finalement mis au point un procédé de gravure cyclique alternant une implantation par plasma de H_2 et un court retrait par plasma délocalisé. Ce procédé cyclique a finalement été appliqué à la gravure d'espaceur en Si_3N_4 d'échantillons patternés.

Ainsi, nos études faites sur les modifications apportées par des plasmas de H_2 et de He dans un substrat de nitrure de silicium et dans notre réacteur prototype ont montré que l'épaisseur modifiée par implantation est pilotée par l'énergie et la dose des ions. Les mesures d'épaisseurs des couches modifiées ont pu être réalisées par XRR grâce à l'utilisation d'un modèle bicouche (pour le nitrure de silicium modifié et non modifié). L'épaisseur modifiée augmente avec la dose jusqu'à atteindre une valeur stationnaire qui dépend de l'énergie des ions. Plus cette dernière est élevée et plus la valeur de l'épaisseur stationnaire le sera également.

Nous avons constaté que, pour une condition d'implantation donnée, l'implant H_2 conduit à une épaisseur modifiée plus importante que l'implant He. Par ailleurs, les implants de H_2 conduisent souvent à un gonflement du film de Si_3N_4 lorsque ce dernier possède un oxyde natif tandis que les implants de He génèrent plus facilement une gravure par pulvérisation du film pour des doses ou des énergies des ions importantes (ce qui rend ces derniers plus difficiles à utiliser pour être dans le régime stationnaire sans pulvériser le Si_3N_4). Dans le cas où le Si_3N_4 est préalablement désoxydé, la gravure par pulvérisation devient importante pour les deux types d'implantation, même dans des conditions peu agressives. Par ailleurs, la caractérisation chimique de la couche implantée a montré que les plasmas de H_2 ou de He implantent également des contaminants O et F provenant des parois du réacteur sur 1 - 2 nanomètres. Cette contamination s'accompagne en extrême surface d'une pulvérisation préférentielle de l'azote qui favorise la formation de liaisons Si-O et Si-F. Sous cette couche surfacique, l'implantation génère une modification plus profonde où la densité de la couche de Si_3N_4 diminue de 17 % et 23 % pour les implantations He et H_2 respectivement. Dans le cas de l'hélium, aucunes modifications chimiques majeures ne semblent apparaître hormis l'apparition de quelques liaisons Si-H et des liaisons O-H en proche surface. Dans le cas des implants de H_2 , les caractérisations chimiques ont mis en évidence la formation de liaisons Si-H, Si-H₂, Si-H₃, N-H et également O-H qui peuvent expliquer la chute de densité de la couche implantée.

Nous avons également étudié les mécanismes de la gravure des films de Si_3N_4 et de SiO_2 par des plasmas délocalisés de $NH_3/NF_3/He$. Nous avons étudié l'influence du matériau et de sa teneur en hydrogène en comparant des cinétiques de $SiN_x:H$ PECVD riche en hydrogène et de Si_3N_4 LPCVD, et de SiO_2 Thermique avec celle de $SiO_2:H$ PECVD. Nous avons également étudié l'impact de paramètres tel que la température du substrat et des ratios de gaz. Dans le plasma délocalisé NH_3/NF_3 , des molécules de HF sont formées dans la phase gazeuse suite à la dissociation du NF_3 et NH_3 . Les principales espèces réactives issues du plasma délocalisé sont supposées être du HF et NH_3 . Le HF peut réagir directement avec le SiO_2 ou le Si_3N_4 et former du SiF_4 . Ce SiF_4 peut ensuite réagir avec le NH_3 avant d'être désorbé pour former des sels d'ammonium hexafluorosilicate de formule $(NH_4)_2SiF_6$. Mais le HF et NH_3 peuvent aussi condenser sur les surfaces et former des sels de type NH_4F et $NH_4F \cdot HF$ qui ont la capacité de réagir avec le SiO_2 et le Si_3N_4 et produire des sels $(NH_4)_2SiF_6$ selon les réactions suivantes :



Pour les quatre types de matériaux étudiés, nous avons constaté pour la plupart des conditions étudiées que la gravure en post-décharge du plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$ se fait à travers la croissance de cette couche de sels fluorés de $(NH_4)_2SiF_6$ sur la surface. Cette couche a été identifiée par des analyses ToF-SIMS et FTIR. Ces caractérisations nous ont également permis de montrer que la nature chimique des sels fluorés est identique pour les quatre matériaux et que ces sels fluorés possèdent une structure cubique. Il semble néanmoins que les sels fluorés formés sur SiO_2 soient plus riches en anions SiF_6^{2-} qu'en cations NH_4^+ tandis que l'inverse est observé pour les sels fluorés formés sur Si_3N_4 et qu'ils sont également plus denses. D'après la littérature ces sels ont une température de fusion de 100 °C et de décomposition vers 300 °C. Un modèle ellipsométrique, basé sur une loi de Cauchy, a

été développé pour mesurer l'épaisseur des sels fluorés en condition *in situ* pendant l'exposition à la post-décharge du plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ afin d'observer les cinétiques de gravure des films étudiés en temps réel.

Les cinétiques de gravure où la croissance de sels fluorés est observée peuvent être divisées en trois régimes : un temps d'incubation qui correspond au temps nécessaire aux espèces réactives pour s'adsorber, un régime de gravure linéaire piloté par les pressions partielles des gaz et un régime de gravure où la vitesse de gravure sature. Pour les deux régimes dans lesquels le matériau est consommé, la gravure se fait via la formation de sels fluorés $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Il existe une relation de proportionnalité entre l'épaisseur des sels fluorés formés et l'épaisseur gravée qui est donnée par le rapport volumétrique et qui peut être retrouvée théoriquement grâce aux densités des sels fluorés et des matériaux gravés. Ce rapport volumétrique est de 3,8 pour le SiO_2 et 5,8 pour le Si_3N_4 . A la fin du plasma, la couche de sels fluorés est évacuée lors de la descente en pression si la température est de 100 °C ou plus.

Le temps d'incubation peut être lui-même séparé en deux phases. Tout d'abord, il y a une phase de recouvrement monocouche du substrat par les espèces réactives de HF et de NH_3 . Une fois le recouvrement total, on entre dans une phase multicouche dans laquelle les espèces du plasma se condensent sur une épaisseur de plusieurs nanomètres et forment des sels réactifs de NH_4F et de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. La durée de ce temps d'incubation et de ses deux phases dépend d'une compétition entre les mécanismes de chimisorption et de désorption des espèces réactives physisorbées à la surface du matériau à graver. Il est en effet nécessaire que les espèces physisorbées aient le temps de recouvrir totalement la surface de l'échantillon et de croître sur plusieurs nanomètres d'épaisseur avant de désorber pour permettre leurs réactions avec le substrat. Le cas échéant, la réaction ne peut démarrer et on observe un temps d'incubation infini. Le temps d'incubation est donc très dépendant de la nature du substrat et de sa température. Nous avons en effet montré que le temps d'incubation est très sensible aux nombres de terminaisons SiOH présentes à la surface des matériaux. Ces terminaisons permettent de diminuer l'énergie d'activation de la réaction du fluor présent dans les molécules de HF, de NH_4F ou de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ avec le Si relié au OH. Nous avons également constaté que le temps d'incubation augmente avec la température. En effet, dans notre cas, une augmentation de la température tend à favoriser la désorption plutôt que l'adsorption des espèces. Ce phénomène est d'autant plus marqué avec le Si_3N_4 . Ainsi pour des températures supérieures à 100 °C, les espèces ne s'adsorbent plus sur le Si_3N_4 et la gravure ne démarre pas. Nous avons également constaté qu'à 100 °C, un Si_3N_4 préalablement désoxydé par un bain HF ne se gravait pas, ce qui est certainement dû à la suppression des terminaisons SiOH qui favorisent l'adsorption. Une fois que la gravure démarre, la cinétique de réaction augmente de manière linéaire avec le temps de gravure. A une température de substrat donnée, les cinétiques sont pilotées par les pressions partielles de gaz du NH_3 et du HF qui atteignent la surface. Dans ce régime, nous avons constaté que les cinétiques de réaction sont plus importantes pour le SiO_2 que pour le Si_3N_4 . Ceci est cohérent avec la littérature concernant la gravure en HF vapeur ou liquide, qui montre effectivement que le SiO_2 est toujours gravé préférentiellement par rapport au Si_3N_4 , et ce, quelles que soient les conditions de gravure. Si on fait un parallèle avec les mécanismes de gravure observés en chimie humide de HF, on peut affirmer que les cinétiques sont pilotées par le nombre de liaisons Si-N ou Si-O à briser et par l'énergie que la rupture de la liaison demande. De plus, les études relatives à la gravure du SiO_2 par chimie humide de HF ont montré que l'oxyde de silicium se grave préférentiellement avec du HF_2^- grâce à la polarisation de la liaison Si-O et au rapprochement d'un des fluor du Si tandis que la gravure avec des monofluorures est beaucoup plus lente puisqu'elle nécessite de passer par un état intermédiaire de Si^+ . Pour le Si_3N_4 en revanche, la gravure se fait préférentiellement avec des mono-fluorides (F^- , HF) puisque la substitution de la liaison Si-N par la liaison Si-F passe nécessairement par l'état Si^+ à la surface. Ainsi, les conditions plasma qui favoriseront la production de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ privilégieront la gravure du SiO_2 alors que les conditions plasma qui favoriseront la

production de NH_4F seront moins favorables à la consommation du SiO_2 et un peu plus à celle du Si_3N_4 . Les sélectivités tendent alors à s'inverser sans toutefois s'inverser réellement. Lorsque les conditions plasma favorisent la formation de fluor atomique ou de HF (par manque de NH_3), la gravure du Si_3N_4 est favorisée et les sélectivités s'inversent. Une augmentation de la température conduit pour tous les matériaux à une diminution des cinétiques de gravure causée par l'appauvrissement de l'adsorbat en espèces réactives nécessaires pour les réactions. Dans le second régime de gravure, la gravure semble être ralentie par le transport des espèces réactives au travers de la couche de sels fluorés. Les cinétiques de gravure plus faibles sur SiO_2 dans ce régime peuvent s'expliquer par le fait que, lors de la gravure du Si_3N_4 avec le HF, du NH_3 est libéré et peut réagir avec le SiF_4 et le HF pour former les sels fluorés sans avoir à diffuser au travers de ces derniers. Nos études ont également montré qu'un Si_3N_4 riche en hydrogène se gravait très rapidement en plasma délocalisé - voire plus rapidement que le SiO_2 - et avec des temps d'incubation toujours très courts. Cela est attribué à plusieurs choses. D'une part, le $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD présente moins de liaisons Si-N qui sont remplacées par des liaisons Si-H et N-H, ce qui est favorable aux réactions puisque la difficulté majeure pour la réaction est de briser la liaison forte Si-N. D'autre part, la présence de liaison Si- NH_x permet d'accentuer la polarisation de la liaison Si-N de par la présence de cet hydrogène, ce qui favorise l'attaque de ce silicium par le fluor. Ainsi les nitrures riches en hydrogène possèdent plus de sites d'attaque à faible barrière d'activation que le Si_3N_4 LPCVD. Dans le cas des oxydes, un SiO_2 enrichi en H présente des temps d'incubation plus faible qu'un SiO_2 Thermique de part les terminaisons SiOH mais la présence de H n'augmente que très légèrement les cinétiques de gravure.

Nous avons ensuite étudié l'impact d'une étape implantation de He, O_2 et H_2 réalisée avant l'étape de plasma délocalisé sur les mécanismes de gravure d'un film de Si_3N_4 en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$. **Le résultat capital de cette thèse est que le fait de fonctionner la surface avant l'étape de retrait par plasma délocalisé par une étape d'implant permet de réduire considérablement les temps d'incubation.** Cela s'explique par la formation de terminaisons SiOH et Si-F à la surface du nitrure après implantation qui favorisent l'adsorption des espèces de gravure. L'effet est particulièrement marqué avec l'implant H_2 . Nous pensons que, dans ce cas, il y a également la formation de terminaisons SiNH_2 ainsi que la création de densité de charge positives SiNH_2^+ ou SiNH_3^+ encore plus favorables pour attirer les espèces polaires. Concernant les cinétiques de gravure, une couche modifiée par une implantation H_2 va présenter des cinétiques de gravure environ cinq fois plus importantes qu'un Si_3N_4 non implantée, cela pour les mêmes raisons qu'un $\text{SiN}_x\text{:H}$ riche en hydrogène se grave plus vite qu'un Si_3N_4 LPCVD. Les cinétiques après implant He et O_2 sont très similaires et légèrement plus importantes que celle d'un Si_3N_4 non implanté, mais beaucoup moins efficaces qu'un implant H_2 . Cette augmentation des cinétiques après les implants de He et de O_2 peut s'expliquer par une diminution du nombre de liaison Si-N dans les couches implantées. Ainsi, la quasi-suppression du temps d'incubation après implantation H_2 offre une fenêtre de procédé dans laquelle un Si_3N_4 implanté peut être gravé avec une sélectivité infinie vis-à-vis d'un Si_3N_4 non implante (dont les temps d'incubation sont supérieurs à 40 s), ce qui est intéressant pour faire de la gravure sélective anisotrope. Cette propriété a été exploitée dans le cas de gravure d'espaces Si_3N_4 , procédé pour lequel il faut être capable de graver des surfaces horizontales sélectivement par rapport à des surfaces verticales.

Nous avons donc étudié et développé un procédé cyclé pour réaliser la gravure d'espaceur en Si_3N_4 . Ce procédé alterne un implant de H_2 et un temps court de plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ (20 s) pour être dans la fenêtre de sélectivité infinie. Nos résultats ont montré que le procédé de gravure est reproductible avec une vitesse de gravure constante par cycle d'environ $4,5 \pm 0,5$ nm. Ce procédé possède une sélectivité infinie par rapport au Si sous-jacent tant que le Si n'est pas exposé au

plasma d'implantation H_2 . La surface du Si après gravure possède quelques résidus qui peuvent être retirés grâce à un nettoyage humide au HF 1 %. Une surface de Si lisse et propre est alors retrouvée. On notera que les procédés de gravure par cycle développés ici ne présentent pas de sélectivité par rapport au SiO_2 . Le procédé de gravure par cycle a été testé sur deux types d'échantillons patternés. Les résultats indiquent que, dans nos conditions de plasma, nous ne sommes pas parvenus à obtenir une sélectivité infinie entre les flancs et le fond des espaceurs en Si_3N_4 mais seulement de 5,8. L'hypothèse la plus probable est que les flancs des espaceurs soient fonctionnalisés par le flux d'ions de H_2 pas assez directionnel pendant l'implant. Les profils des espaceurs présentent également quelques défauts tels que le facetage des sommets des espaceurs qui peuvent être préjudiciables pour la structure. Nous avons toutefois montré que notre procédé permet un transfert anisotrope et limite la formation de pied à la base des espaceurs.

Les atouts du procédé cyclé que nous avons développé sont sa capacité à contrôler la sélectivité vis-à-vis du Si sans former de pied à la base des espaceurs, ce qui est souvent le compromis à atteindre dans le cas de procédé conventionnel de gravure d'espaceurs à base de chimie fluorocarbonée développé dans des réacteurs ICP. En revanche, pour les conditions que nous avons choisies, notre procédé ne permet pas un contrôle sub-nanométrique de la gravure qui est absolument requis par les intégrations de multiples *patterning*. Une optimisation du procédé est donc nécessaire pour répondre aux défis de l'ultra-miniaturisation des procédés et cela passe par une meilleure compréhension des mécanismes de gravure et de sélectivité en plasma délocalisé.

En effet, les résultats obtenus dans cette thèse montrent que les mécanismes de gravure en, en particulier dans la post-décharge du plasma délocalisé de NH_3/NF_3 , sont très complexes et consistent en une multitude de phénomènes différents qui interagissent les uns sur les autres. Aujourd'hui, il nous manque une compréhension exacte des mécanismes réactionnels qui aboutissent à une gravure préférentielle d'un matériau par rapport à un autre lors de l'utilisation de plasma délocalisé. Je n'ai pas eu le temps pendant ma thèse de déployer des techniques pour venir caractériser la phase gazeuse du plasma délocalisé, par exemple en utilisant de la spectroscopie d'absorption VUV disponible au laboratoire ou encore en développant des techniques de caractérisations Infrarouges de la phase gazeuse. Cette quantification des pressions partielles des espèces réactives présentes dans la phase est incontournable pour approfondir les mécanismes de gravure et de sélectivité.

Cette compréhension permettrait la mise en œuvre de concept de gravure innovant pour structurer la matière de manière sélective anisotrope ou isotrope avec une précision sub-nanométrique voire atomique. En effet, on a vu qu'une étape d'implantation permettait de fonctionnaliser les surfaces de manière anisotrope et ainsi venir catalyser les réactions des surfaces horizontales par rapport aux surfaces verticales. Un procédé cyclant des étapes d'implantation et de plasma localisé peut ainsi, si maîtrisé, permettre de faire de la gravure anisotrope sélective. Mais on peut très bien imaginer qu'on ait plusieurs matériaux présents sur le substrat et qu'il ne faille qu'en graver un par rapport aux autres, c'est-à-dire faire de la gravure sélective isotrope. Pour cela, on pourrait mettre en œuvre un procédé cyclant deux étapes de plasma délocalisé. La première étape viserait la fonctionnalisation des surfaces des divers matériaux avec un plasma délocalisé (par exemple une oxydation, une nitruration, etc.). Dans une deuxième étape de plasma délocalisé, cette fonctionnalisation pourrait avoir un effet catalyseur pour le matériau qu'on souhaite graver et inhibiteur pour les autres, permettant alors de faire de la gravure sélective isotrope.

Ce prototype de réacteur offre de multiples possibilités pour faire de la gravure sélective, qui sont encore à explorer.

Annexes

Annexe 1 : Description approfondie des techniques de caractérisation utilisée durant les travaux de cette thèse

Dans cette annexe sont plus amplement décrit les techniques de caractérisations utilisées durant cette thèse. Les références bibliographiques sont pourvues dans le chapitre 2 du manuscrit.

Microscopie électronique

Microscopie électronique en transmission par balayage

La microscopie STEM est une technique de microscopie électronique en transmission qui repose sur le balayage d'un faisceau d'électrons sur une surface à observer. L'utilisation des techniques d'imagerie en transmission (qui possèdent une meilleure résolution spatiale que le MEB) est particulièrement adaptée pour déterminer les épaisseurs d'un empilement de couches fines. Pour le procédé Smart Etch, les épaisseurs ciblées - notamment lors de l'étape d'implantation par plasma de H₂ ou de He - sont très faibles (de l'ordre de quelques nanomètres). Cette technique nécessite l'amincissement de l'échantillon à une centaine de nanomètres d'épaisseur afin de permettre la transmission des électrons. Cet amincissement se fait grâce à un faisceau d'ion localisé (FIB). Lors des analyses par STEM, le faisceau est focalisé en une sonde très fine (d'un diamètre de l'ordre du nanomètre) qui va balayer la surface de l'échantillon point par point. Les électrons du faisceau sont accélérés à des énergies de l'ordre de plusieurs keV et l'image observée est en phase avec le balayage des électrons ayant traversés la surface analysée avant de passer dans un analyseur puis un collecteur. Ce cheminement permet de reconstruire une image de l'échantillon en nuances de gris où les niveaux de gris dépendent du nombre d'électrons diffractés collectés. Le détecteur utilisé est un détecteur en champ clair BF (pour *Bright Field*) qui permet de collecter les électrons ayant un angle de diffraction compris entre 0,06 et 0,56 °.

Analyse dispersive en énergie

L'équipement de FIB STEM permet en plus de réaliser des analyses de la spectroscopie dispersive en énergie, ou EDX (pour *Energy Dispersive X-ray*). Cette technique, couplée à l'imagerie STEM, permet de déterminer la nature des éléments atomiques composant la surface analysée grâce aux réactions d'ionisation des atomes pendant le bombardement électronique. Lors de l'ionisation d'un atome, un électron incident provenant du faisceau va arracher un électron de cœur à l'atome via un choc inélastique. Une fois l'atome ionisé, ce dernier se désexcite presque instantanément. Le retour à son état fondamental se fait alors grâce au remplacement de l'électron de cœur arraché par un électron d'une orbitale moins profonde. Ce processus libère une énergie qui se traduit le plus souvent par l'émission d'un photon X dont la raie sur le spectre X est caractéristique de l'atome concerné. L'étude des photons X collectés permet alors de déterminer les éléments présents dans la zone analysée par le faisceau d'électrons. Lorsque cette technique est mise en œuvre avec le STEM, il est possible d'obtenir une image où les éléments chimiques sont représentés par différentes couleurs.

Réflectométrie par Rayon X

La réflectométrie par rayon X est un outil de caractérisation permettant de déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité d'un empilement de couche de différents matériaux. La précision de l'équipement est en théorie de 0,3 nm pour une gamme d'épaisseur détectable allant de 2 à 300 nm. Cette technique présente notamment l'avantage d'être non destructive pour l'échantillon.

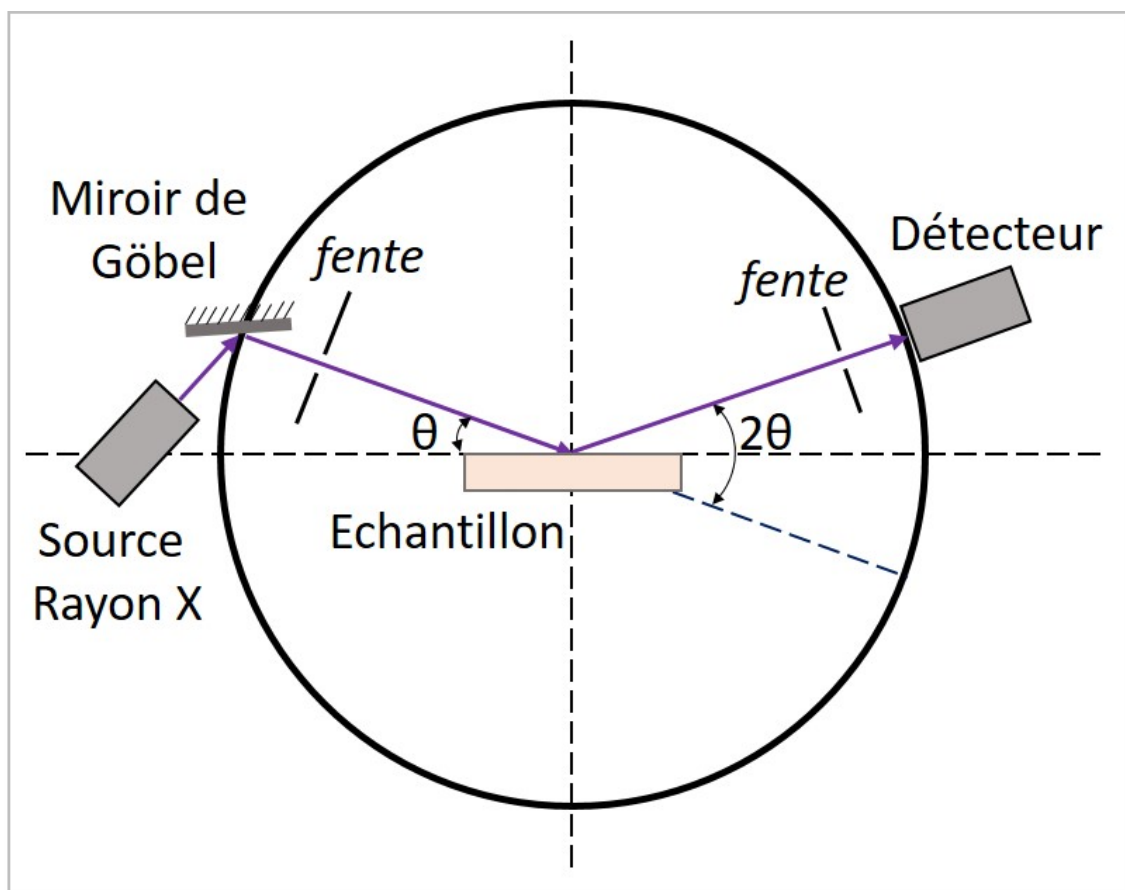


FIGURE A.1 – Schémas du fonctionnement de la réflectométrie par rayon X.

Un faisceau à rayon X monochromatique est réfléchi à la surface du substrat avec un angle d'incidence rasante (θ) par rapport à la surface du substrat (cf. Fig.A.1). Le faisceau réfléchi est mesuré grâce à un détecteur avec un angle de 2θ par rapport à l'angle incident. La valeur de l'angle réfléchi à la surface ou aux interfaces (dans le cas d'un empilement de couche) mesurée sur le détecteur dépend de la densité d'électron - et donc de l'indice optique - de la ou des couches de l'échantillon étudié. Pour des angles inférieurs à un angle critique (noté θ_c) la réflexion du faisceau incident est totale. L'angle critique dépend de la densité de la ou des couches étudiées et il est généralement proche de $0,3^\circ$. Pour des angles $\theta > \theta_c$, la réflexion aux différentes interfaces crée des franges d'interférences du signal récolté. La période entre les différentes franges permet de déterminer l'épaisseur des différentes couches tandis que leurs atténuations en fonction de θ permettent de retrouver la rugosité des couches.

Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique est une technique d'analyse permettant de déterminer la topographie de manière très précise d'une surface. Une pointe, de dimension atomique, suspendue à un micro-levier balaye horizontalement la surface analysée. Les différentes interactions (forces attractives ou bien répulsives) entre les atomes de la surface et la pointe permet de reconstruire la topologie de la surface. En effet, ces interactions induisent une déflexion verticale du levier qui est mesurée grâce à la réflexion d'un faisceau laser sur le levier qui est ensuite réfléchi jusqu'à une photo-diode à 4 cadrans. Le balayage de la surface en x et y est effectué par la pointe, ce qui permet de reconstruire un profil tri-dimensionnel de la surface étudiée. Cette technique permet une résolution verticale de l'ordre de l'angström pour un balayage maximal de $17 \times 17 \mu\text{m}^2$.

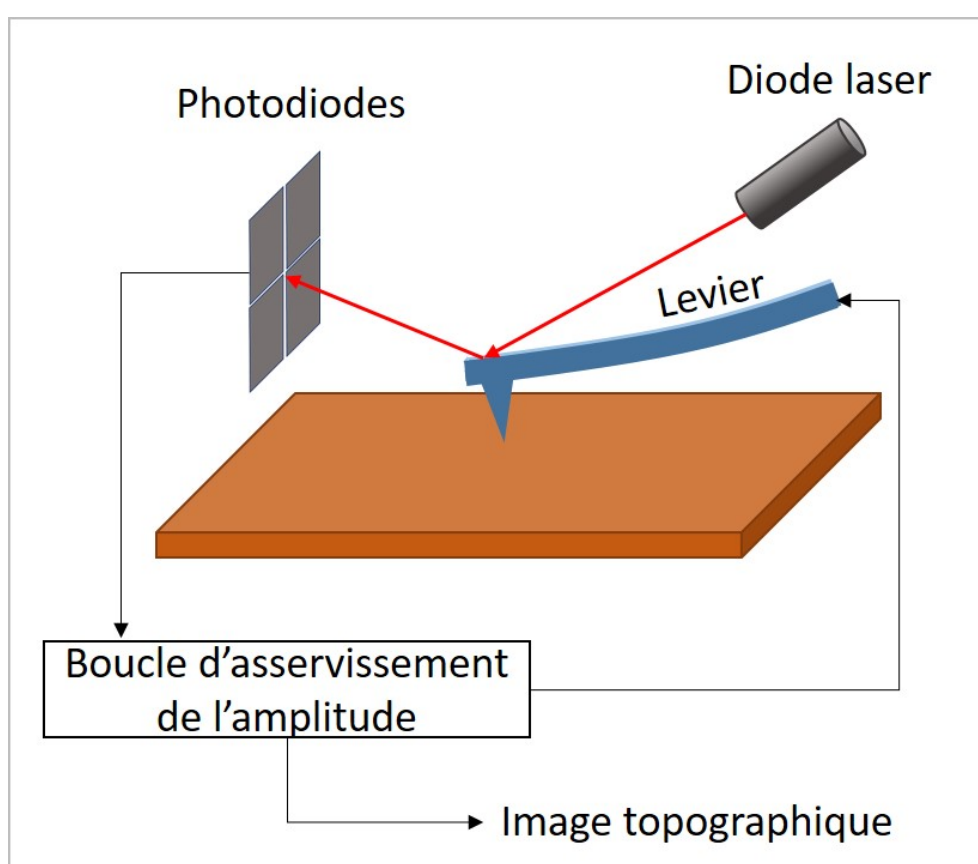


FIGURE A.2 – Représentation schématique du fonctionnement d'un AFM.

Le mode de fonctionnement utilisé dans les travaux de cette thèse est le mode de contact intermittent (*Tapping Mode*). Dans ce mode, le micro-levier oscille à une fréquence élevée et fixe. L'amplitude des oscillations est contrôlée de sorte que la pointe entre en contact périodiquement avec la surface étudiée. La pointe ne fait qu'effleurer la surface à la fin de l'oscillation, ce qui permet d'une part, d'éviter d'user ou de casser la pointe et d'autre part, de diminuer la fréquence de l'oscillation. L'impact du contact sur l'amplitude de l'oscillation est régulé par une boucle de régulation, permettant de maintenir une distance constante entre la pointe et la surface pendant le balayage et, donc, de déterminer la topographie de l'échantillon (cf. Fig.A.2).

Spectroscopie de photoélectrons X

Principe

La spectroscopie de photoélectron X, ou XPS (pour *X-ray photoelectron spectroscopy*), est une technique d'analyse de surface non destructive. Elle permet de déterminer la composition relative atomique d'un matériau sur une profondeur de 10 nm environ. Elle permet également d'apporter des informations sur l'environnement chimique des atomes présents. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de fine couche réactive. Tous les éléments peuvent être détectés par l'XPS à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium qui ne possèdent pas de niveau de cœur spécifiques.

Le principe de l'XPS se base sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire sur les processus d'interaction entre les photons X et les électrons d'un atome. Lorsqu'un échantillon est soumis à un faisceau X, la majorité des photons traversent la couche d'un échantillon sans interagir avec cette dernière. Cependant, une partie de ces photons X sont absorbés par l'échantillon selon la loi de Beer :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{A.1})$$

Où I_0 et I sont respectivement l'intensité initiale des faisceaux incidents et transmis, μ est le coefficient d'absorption linéaire des photons dans le matériau et x , l'épaisseur traversée.

L'absorption des photons X dans le matériau dépend de leurs énergies. Trois types d'interactions interviennent dans l'absorption des photons X : l'effet Compton, l'effet photoélectrique et l'annihilation par création de paires électron-positon. Pour l'XPS, l'énergie des photons est de l'ordre du keV et l'absorption des photons dépend essentiellement de l'effet photoélectrique. Pour les analyses XPS, lors d'une absorption par effet photoélectrique, le photon interagit avec des électrons internes - dit de cœur - qui sont fortement liés. Le photon disparaît en cédant la totalité de son énergie à l'électron qui est éjecté de son orbitale. En XPS, les électrons observés proviennent donc des couches atomiques de cœur et correspondent à la transition d'un atome à l'état neutre à un état ionisé après l'éjection d'un électron. L'énergie à fournir pour éjecter un électron d'une orbitale atomique est appelée énergie d'ionisation E_i ou également énergie de liaison E_l . Cette énergie est caractéristique de l'atome et de l'orbitale de cœur concernée. Les électrons éjectés sont appelés photoélectrons et leur énergie cinétique est mesurée par le détecteur de l'XPS.

Selon le principe de la conservation de l'énergie de l'effet photoélectrique, l'énergie des photons X ($h\nu$) se répartit entre l'énergie de liaison E_l correspondant à l'éjection d'un électron d'une orbitale de cœur de l'atome et E_{cin} , l'énergie cinétique communiquée au photoélectron émis (cf. Eq.A.2) :

$$h\nu = E_{l/vide} + E_{cin} \quad (\text{A.2})$$

Où E_l est défini par rapport au niveau énergétique du vide. A partir de cette relation, on peut déterminer l'énergie de liaison E_L de l'électron puisque l'on mesure E_{cin} . Pour cela, il faut étalonner les origines des énergies de liaison. Si l'échantillon est conducteur, on établit alors un contact électrique

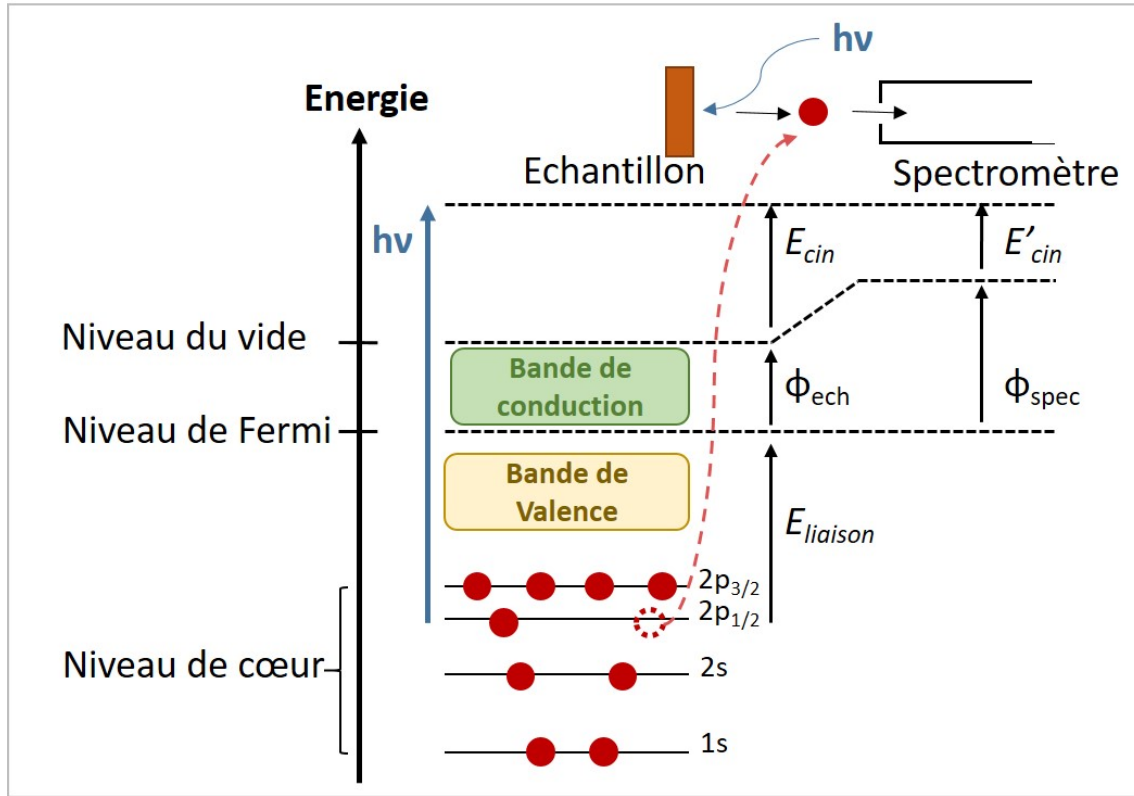


FIGURE A.3 – Diagramme énergétique de l'échantillon lors de l'analyse XPS. L'échantillon et le spectromètre sont maintenus à l'équilibre thermodynamique grâce à un contact électrique.

avec le spectromètre qui permet d'égaliser les niveaux de Fermi E_F de l'échantillon et du spectromètre (cf. Fig.A.4 : l'équilibre thermodynamique est établi). Dans le spectromètre, le niveau de Fermi est séparé du niveau de vide du spectromètre par la fonction d'extraction Φ_{spec} . Φ_{ch} représente la différence en énergie entre le niveau de vide et le niveau de Fermi de l'échantillon. Ainsi, la relation entre l'énergie de liaison référencée par rapport au niveau de Fermi et l'énergie de liaison référencée par rapport au niveau du vide de l'échantillon s'écrit (cf. Eq.A.3) :

$$E_{l/fermi} = E_{l/vide} - \Phi_{ch} \quad (A.3)$$

En quittant la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique E_{cin} pour entrer dans le spectromètre, le photoélectron va subir une accélération (ou une décélération) due au potentiel de contact entre le spectromètre et l'échantillon. Ainsi, l'énergie cinétique effectivement mesurée par le spectromètre E'_{cin} est donnée par l'équation A.4 :

$$E'_{cin} = E_{cin} + (\phi_{ch} - \phi_{spec}) \quad (A.4)$$

En utilisant les relations A.3 et A.4, la relation A.2 s'écrit alors :

$$h\nu = (E_{l/fermi} + \phi_{ch}) + (E'_{cin} + \phi_{spec} - \phi_{ch}) = E_{l/fermi} + E'_{cin} + \phi_{spec} \quad (A.5)$$

L'énergie de liaison E_L mesurée par XPS est référencée par rapport au niveau de Fermi (qui est commun pour le spectromètre et l'échantillon) et est donnée par :

$$E_{l/fermi} = h\nu - E'_{cin} - \phi_{spec} \quad (A.6)$$

Avec $h\nu$ connue et ϕ_{spec} déterminé sur un échantillon de référence connu. En connaissant l'énergie de liaison des photoélectrons, on peut ainsi connaître les différentes espèces présentes à la surface d'un échantillon (cf. Fig.A.4). De plus, il est également possible de connaître l'environnement chimique dans lequel se trouve l'atome dont l'électron a été arraché. En effet, l'énergie des niveaux de cœur d'un atome varie légèrement en fonction de ses différentes liaisons chimiques. Cette variation est détectable grâce au décalage en énergie des photoélectrons et il est alors possible de déterminer la nature des liaisons chimiques du matériau. Si l'atome ayant libéré le photoélectron est lié à un élément plus électronégatif, on observera un décalage vers des énergies de liaisons supérieures tandis que l'on observera un décalage vers des énergies de liaisons inférieures s'il est lié à un élément moins électronégatif.

En plus des photoélectrons, deux autres types d'électrons sont détectés sur le spectre en énergie XPS :

- Les électrons Auger, à l'instar des photoélectrons, atteignent la surface de l'échantillon sans subir de collisions. Ces derniers sont créés lors de l'extraction des photoélectrons et ils correspondent à l'énergie libérée lors du transfert d'un électron d'une couche supérieure vers l'emplacement libéré par l'électron de cœur. La désexcitation par électron Auger est détectée à des énergies de liaisons différentes que les photoélectrons sur le spectre en énergie.
- Les électrons inélastiques correspondent aux électrons ayant subis une ou plusieurs collisions avant de sortir du matériau leur ayant fait perdre une partie de leur énergie cinétique. Ce sont les électrons inélastiques qui sont responsables du fond continu détecté sur le spectre XPS.

On notera que, pour les matériaux isolants, un effet de charge est fréquemment observé lors de l'émission de photoélectrons. En effet, des charges positives restent bloquées dans le matériau, provoquant une charge positive de ce dernier et un décalage vers les plus hautes énergies des pics photoélectriques.

Les pics XPS obtenus sont caractérisés par les trois nombres quantiques n (nombre quantique principal), l (moment angulaire) et j (moment angulaire ou spin orbite). Les énergies des pics correspondent alors à la différence stricte d'énergie entre l'état initial neutre de l'atome et les différents états finaux ionisés en fonction de la couche de laquelle l'électron est éjecté ($1s$, $2s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, etc.). La figure A.4 représente le spectre XPS des pics des éléments détectés à la surface d'un film de Si_3N_4 LPCVD pour une énergie des photons allant de 0 à 1000 eV

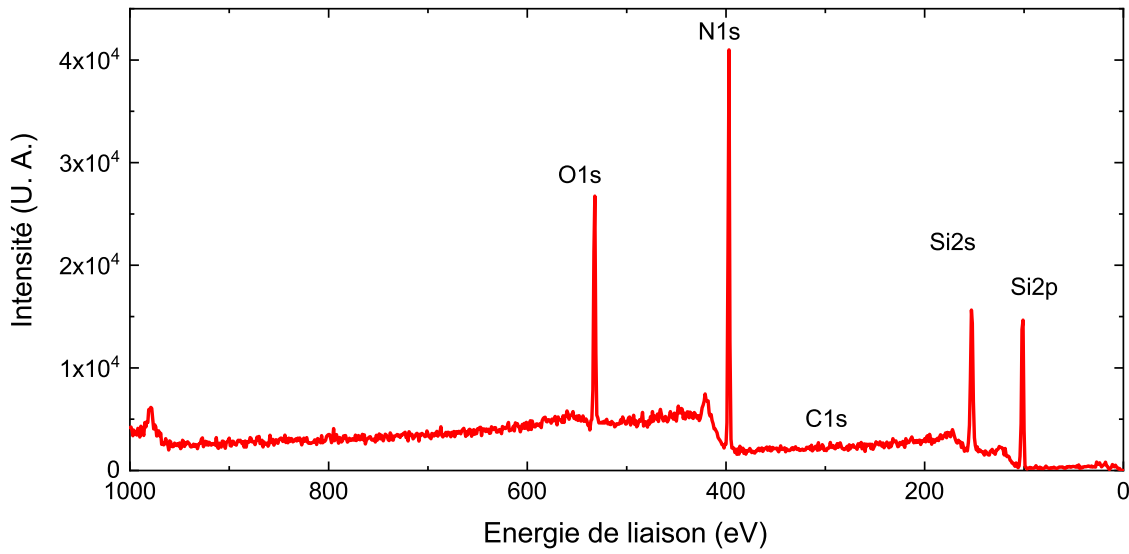


FIGURE A.4 – Spectre de tous les éléments détectés sur une surface de Si_3N_4 LPCVD.

Profondeur d'analyse :

A partir des mesures d'intensité d'un signal XPS, il est possible de déterminer la contribution d'une couche surfacique d'épaisseur z dans une direction θ donnée grâce à la fonction A.7 :

$$I = I^\infty [1 - e^{-\frac{z}{\lambda \cos(\theta)}}] \quad (\text{A.7})$$

Où I^∞ est l'intensité du pic XPS associé à une couche pure très épaisse ; λ est le libre parcours moyen du photoélectron dans le matériau (λ dépend de l'énergie cinétique du photoélectron et du matériau traversé) et θ est l'angle de photoémission par rapport à la normale de l'échantillon. Il est possible d'explicitier ce résultat en disant que les électrons provenant d'une épaisseur $z = \lambda \cos(\theta)$ immédiatement en dessous de la surface contribuent pour 63,2 % au signal XPS. Les électrons provenant de la deuxième couche de même épaisseur ($z = \lambda \cos(\theta)$) contribuent pour 23,3 % et ceux de la troisième pour 8,3 %. La quasi-totalité du signal XPS est alors représentée par leur somme (95 %). Ainsi, le signal XPS n'est quasiment composé que des électrons provenant d'une épaisseur z_{max} donnée par l'équation A.8 (qui est de l'ordre de 10 nm).

$$z_{max} = 3\lambda \cos\theta \quad (\text{A.8})$$

Quantification des espèces

La spectroscopie de photoélectrons X permet de quantifier les espèces détectées sur le spectre XPS. Cette étape se fait lors du traitement des données via le logiciel Advantage de la société Thermo.

Le principe repose sur le fait que l'aire des pics de chaque élément chimique détecté dépend de la section efficace de photo-ionisation de son orbitale. Les rendements de photo-émission des éléments chimiques excités par la raie $K\alpha$ de l'aluminium (ou du magnésium), calculés par Scofield, permettent de remonter au nombre d'atomes d'un élément X (N_x) grâce à la relation suivante (cf. Eq.A.9) :

$$A_x = N_x \cdot \lambda_x \cdot T(E_x) \cdot S_x \quad (\text{A.9})$$

Où A_x correspond à l'aire du pic d'un élément X , S_x est son coefficient de Scofield et $T(E_x)$ est la fonction de transmission du spectromètre et λ est le libre parcours moyen de collision inélastique des photoélectrons. La fonction de transmission du spectromètre dépend de plusieurs données expérimentales (énergie cinétique, source et taille des photons, etc.) et elle est calculée par le logiciel. En connaissant le nombre d'atomes d'un élément, il est possible d'obtenir les concentrations relatives de tous les éléments du matériau. Il est cependant très compliqué d'obtenir une concentration absolue à cause notamment de certains paramètres non connus (comme le flux de photons ou l'angle d'acceptance du spectromètre). La concentration relative (C_x) est alors donnée sous forme de pourcentage (cf. Eq.A.10). La somme des concentrations de tous les éléments est égale à 100% et la précision des mesures est de l'ordre de 5%.

$$C_x = \frac{N_x}{\sum_i N_i} \quad (\text{A.10})$$

Afin d'obtenir les aires des pics, il faut dans un premier temps définir la ligne de base du pic. On utilise pour cela la fonction de Shirley qui propose un fond inélastique sous le pic et qui permet de prendre en compte l'effet des électrons inélastiques. L'aire du pic correspond à la surface entre la ligne de base et l'enveloppe. Les différentes contributions de l'enveloppe peuvent être dissociées en plusieurs pics et sont modélisées grâce à la convolution d'une lorentzienne - qui correspond à la largeur naturelle de la raie détectée - et d'une gaussienne - qui correspond à l'élargissement dû à l'instrument. Chaque pic correspond alors à des contributions caractéristiques d'une orbitale particulière et dépend de l'environnement chimique dans lequel se situe l'élément. Les pics possèdent certaines restrictions qui doivent être respectées telle que le couplage spin orbite et les énergies de liaisons. Par exemple, le moment angulaire du $\text{Si}2p$ peut prendre les valeurs $1/2$ et $3/2$, donnant lieu à un doublet $\text{Si}2p_{1/2}$ et $\text{Si}2p_{3/2}$. L'écart énergétique entre ces deux niveaux est théoriquement de 0,6 eV et le niveau $3/2$ possède le double d'état électronique par rapport au niveau $1/2$. Ainsi les pics XPS $\text{Si}2P$ seront modélisés par un doublet de pics séparés de 0,6 eV. Les deux pics auront les mêmes largeurs à mi-hauteur, le même ratio Gaussienne/Lorentzienne G/L et on fixera un rapport d'aire de 2 entre le $\text{Si}2p_{3/2}$ et le $\text{Si}2p_{1/2}$.

Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ou FTIR (pour *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) est une technique de caractérisation optique permettant la détermination et éventuellement la quantification des liaisons chimiques présentes dans un matériau. Le FTIR est une analyse en volume, non destructive. Cette technique repose sur le rayonnement infrarouge dont le nombre d'onde est situé entre 4000 et 400 cm^{-1} et dont le domaine fréquentiel correspond aux fréquences

de vibration des molécules. L'interaction entre les liaisons atomiques et le rayonnement génère des bandes d'absorption qui sont caractéristiques de la nature chimique et de la géométrie (ou symétrie) d'une molécule et de la matrice qui l'entoure. Il est alors possible de déterminer de manière qualitative et quantitative les différentes liaisons chimiques d'un matériau. Il existe deux catégories de mode de vibration qui sont les vibrations d'allongement (dit *Stretching*, ν) et pouvant être symétriques ou asymétriques et les vibrations de déformation (dit *Bending*). Les vibrations de déformation sont, dans le plan, en rotation (*rocking*, β) et en cisaillement (*scissoring*, δ) et, hors du plan, en balancement (*wagging*, ω) et en torsion (*twisting*, τ).

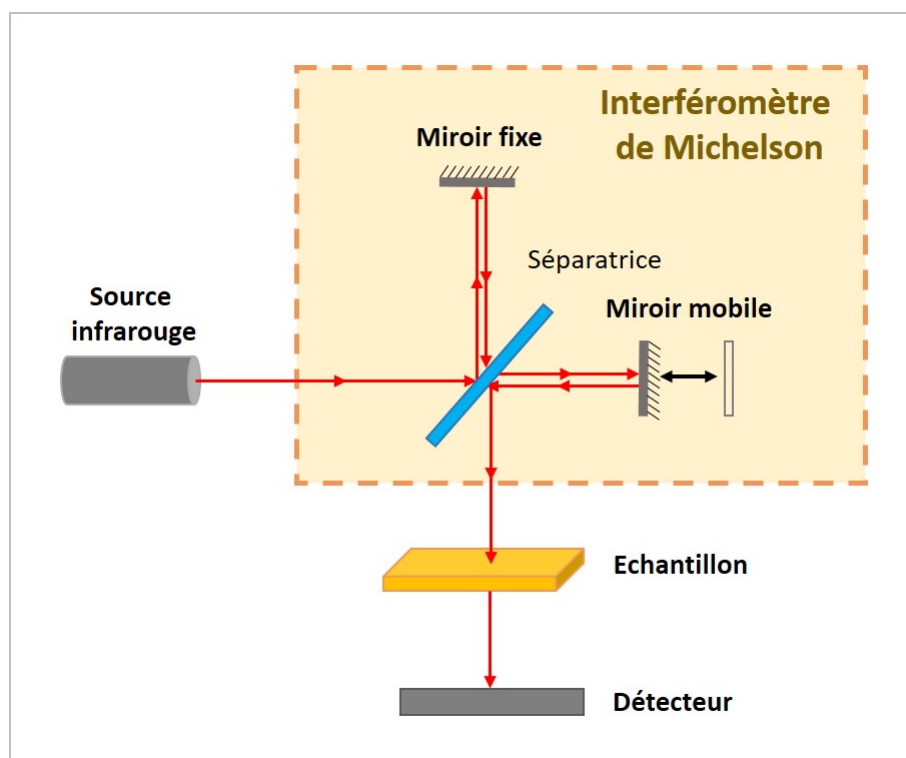


FIGURE A.5 – Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation qui permet de déterminer l'épaisseur et l'indice optique d'un film ou d'un empilement de couche. Le principe est basé sur les changements de polarisation de la lumière lors de sa réflexion à une surface ou sur l'interface d'un film. Cet outil de diagnostic non destructif pour nos échantillons permet d'analyser une large variété de matériaux tout en étant très sensible aux modifications surfaciques des échantillons analysés.

Lorsque qu'un faisceau de lumière arrive sur une surface plane, l'onde électromagnétique plane est soit transmise, soit absorbée par la surface, soit réfléchi (cf. Fig.A.6). Le champ électrique de l'onde électromagnétique incidente est alors défini par ses composantes parallèles E_{pi} et perpendiculaires E_{si}

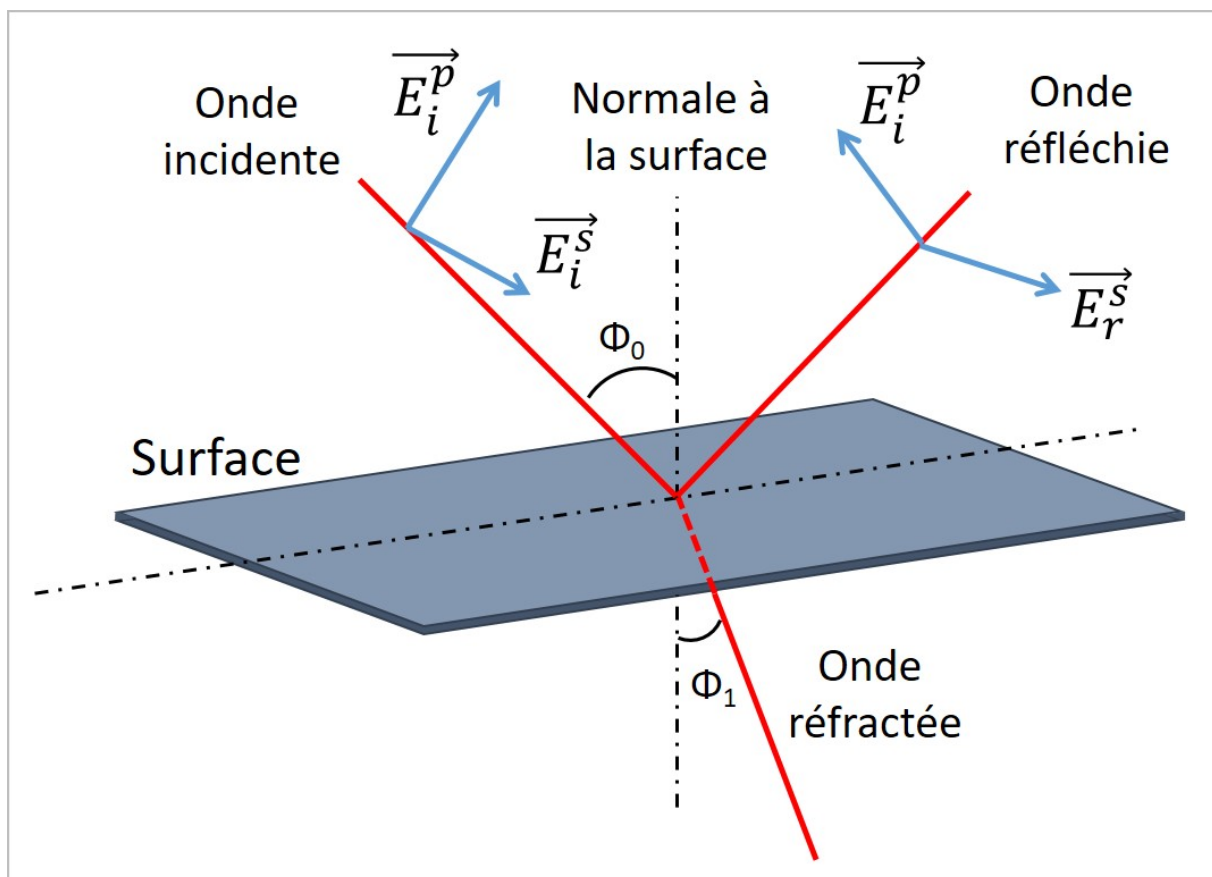


FIGURE A.6 – Schéma de principe de la réflexion d'une onde lumineuse.

au plan d'incidence. Une fois réfléchi, l'amplitude et la phase des composantes E_{pr} et E_{sr} du champ électrique sont modifiées. Cette modification peut être représentée par les coefficients de réflexion de l'échantillon pour des polarisations parallèle (r_p) et perpendiculaire (r_s) au plan d'incidence grâce aux relations de Fresnel :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p|e^{j\delta_p} \quad (\text{A.11})$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s|e^{j\delta_s} \quad (\text{A.12})$$

Où δ_p et δ_s correspondent aux phases de r_p et r_s . Le changement de polarisation, ρ peut alors être mesuré grâce au rapport des deux coefficients :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|}e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\Psi).e^{i\Delta} \quad (\text{A.13})$$

Où $\tan(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ correspond au rapport des modules et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ est la différence relative de phase introduite par la réflexion.

Pour un échantillon massif et isotrope, l'angle de réfraction Φ_1 du faisceau lumineux est régi par la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin(\Phi_0) = N_1 \sin(\Phi_1) \quad (\text{A.14})$$

Où N_0 et N_1 sont respectivement les indices des milieux 0 (milieu extérieur) et 1 ($N_1 = n_1 + jk_1$ avec n_1 l'indice réel de réfraction et k_1 le coefficient d'extinction de 1) et où Φ_0 est l'angle d'incidence. Les coefficients de réflexion (r_p, r_s) et de transmission (t_p, t_s) peuvent alors être déduits grâce à la continuité des composantes tangentielles des champs électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{H}$ à l'interface :

$$r_p = \frac{N_1 \cos(\Phi_0) - N_0 \cos(\Phi_1)}{N_1 \cos(\Phi_0) + N_0 \cos(\Phi_1)} \quad (\text{A.15})$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos(\Phi_0) - N_1 \cos(\Phi_1)}{N_0 \cos(\Phi_0) + N_1 \cos(\Phi_1)} \quad (\text{A.16})$$

$$t_p = \frac{2N_0 \cos(\Phi_0)}{N_1 \cos(\Phi_0) + N_0 \cos(\Phi_1)} \quad (\text{A.17})$$

$$t_s = \frac{2N_0 \cos(\Phi_0)}{N_0 \cos(\Phi_0) + N_1 \cos(\Phi_1)} \quad (\text{A.18})$$

Ainsi, les coefficients de réflexion et de transmission ne dépendent que de l'angle d'incidence et des indices des milieux 0 et 1 qui varient en fonction de la longueur d'onde. Lorsque l'on mesure ρ , on peut remonter aux valeurs de Ψ et Δ . Pour une mesure réalisée à un angle d'incidence et pour une longueur d'onde connus et fixes, on peut déterminer les indices n et k d'une couche d'épaisseur connue. Réciproquement, il est possible de déterminer n et l'épaisseur de la couche si on connaît la valeur de k .

Pour analyser des échantillons constitués de plusieurs couches superposées, le nombre d'inconnues est égal à la somme des indices réels et imaginaires et à l'épaisseur de chaque couche. Pour un empilement de N couches, on a ainsi $3N + 2$ inconnues qui ne sont pas identifiables en ne connaissant que les deux quantités. Il est alors nécessaire de fixer les valeurs des indices des couches pour que les inconnues ne se limitent qu'aux épaisseurs des couches. Pour fixer les valeurs des indices optiques, on considère que la nature des couches (et donc leur indice) sont connus ou correspondent à un mélange de matériaux connus. L'avantage d'utiliser cette méthode est que l'épaisseur comme les concentrations des composants d'une couche ne varient pas en fonction de la longueur d'onde. Il est alors possible, en réalisant la mesure pour un nombre suffisant de longueurs d'ondes de déterminer les épaisseurs (et gradient de concentration si tel est le cas) de l'empilement de couche.

Lors de nos études, nous avons utilisé des ellipsomètres à modulation de phase. Dans de tels dispositifs, l'onde incidente émise par la source est non polarisée (cf. Fig.A.7). Cette onde passe ensuite par un polariseur qui polarise linéairement le faisceau lumineux avant que ce dernier n'atteigne la surface de l'échantillon analysé. Après réflexion, l'onde est polarisée elliptiquement et va traverser un modulateur photoélastique biréfringent puis un analyseur (constitué notamment de miroirs pour améliorer la convergence du faisceau et d'un polariseur). En sortie de l'analyseur l'onde est polarisée rectilignement et est convertie en signal électrique grâce à des photomultiplicateurs placés dans le détecteur.

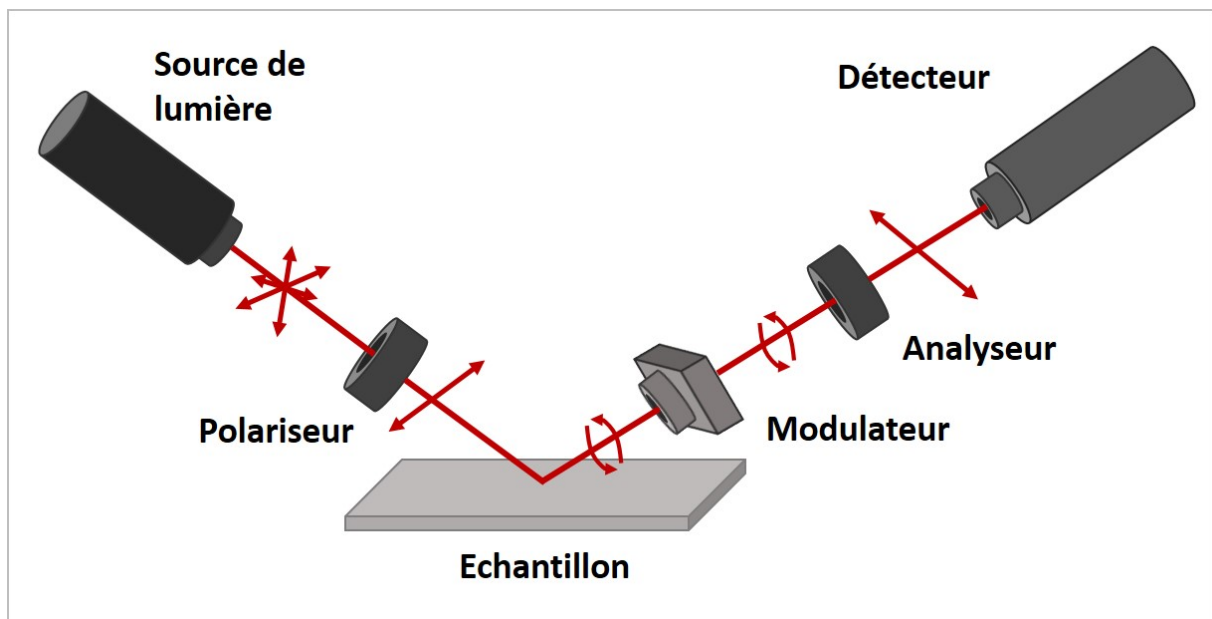


FIGURE A.7 – Schéma de principe de l'ellipsométrie.

Dans un ellipsomètre à modulation de phase, le rôle du modulateur est d'introduire un déphasage entre les champs électriques E_{pr} et E_{sr} . Ce déphasage est imposé par ce module constitué d'un barreau d'un matériau diélectrique transparent, isotrope, et devenant biréfringent sous une contrainte mécanique (appliquée par des transducteurs piézoélectriques alimentés par une tension sinusoïdale à une fréquence de 50 kHz). Ce déphasage sinusoïdal est défini par l'équation A.19 :

$$\delta(t) = \alpha \sin(\omega t) \quad (\text{A.19})$$

Le principe de la modulation de phase peut être résumé tel qu'il suit.

Le vecteur champ électrique au niveau du détecteur est donné par l'équation :

$$\mathbf{E}_d = \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}(PM) \mathbf{M} \cdot \mathbf{R}(M) \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}(A) \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{L} \quad (\text{A.20})$$

Où l'action de chaque élément peut être résumé par une matrice 2×2 à coefficients complexes :

- Le polariseur et l'analyseur : $\mathbf{P} = \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ (dans le système des axes propres du polariseur ou de l'analyseur) ;
- Le modulateur : $\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \exp(j\delta(t)) & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$;
- La rotation : $\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}$ avec θ l'angle de l'analyseur (A), modulateur (M) ou de la différence entre le polariseur et le modulateur (P-M) ;
- La lampe isotrope : $\mathbf{L} = \begin{pmatrix} \exp(E_0) \\ E_0 \end{pmatrix}$;

Le vecteur du champ électrique est alors donné en intensité par l'expression suivante :

$$I(t) = |\vec{E}_d|^2 = I_0 + I_s \sin \delta_t + I_c \cos \delta_t \quad (\text{A.21})$$

avec :

- $I_0 = B[1 - \cos 2\Delta \cos 2A + \cos 2(PM) \cos 2M \cos 2A \cos 2\Psi + \sin 2A \cos \Delta \cos 2(P - M) \sin 2\Psi \sin 2M]$
- $I_s = B \sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta$
- $I_c = B \sin 2(P - M)[(\cos 2\psi - \cos 2A) \sin 2M + \sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \cos \Delta]$
- $B = \frac{E_0^2}{4|r_p^2 + r_s^2|}$

:

On peut alors définir $\sin \delta(t)$ et $\cos \delta(t)$ grâce à leur développement de Fourier :

$$\sin \delta(t) = 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m+1}(\alpha) \sin[(2m+1)\omega t] \quad (\text{A.22})$$

$$\cos\delta(t) = J_0(\alpha) + 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m}(\alpha) \cos(2m\omega t) \quad (\text{A.23})$$

Où J_m correspond à la fonction de Bessel de première espèce d'ordre m .

Lorsque l'on exploite le signal, on utilise que les harmoniques $m = 0 : 2$.

De plus, il est important d'ajuster la tension en fonction de la longueur d'onde. En effet, pour que les conditions d'analyses soient optimales, $J_0(\alpha)$ doit être nul. Or, l'amplitude de la modulation est proportionnelle à la tension d'excitation V_m du cristal modulateur et inversement proportionnelle à la longueur d'onde λ :

$$\alpha = \frac{QV_m}{\lambda} \quad (\text{A.24})$$

Le modulateur doit donc être calibré en fonction de la longueur d'onde et de la tension d'excitation.

Le polariseur P et le modulateur M doivent être utilisés dans des positions spécifiques pour que les expressions des intensités soient simplifiées. On fixe alors les valeurs $P - M = \pm 45^\circ$ et $A = \pm 45^\circ$. Dans notre configuration, $M = 0^\circ$ et $A = +45^\circ$. On obtient ainsi les intensités :

$$I_0 = 1 \quad (\text{A.25})$$

$$I_s = \pm A \sin(2\Psi) \sin\Delta \quad (\text{A.26})$$

$$I_c = \pm M \pm A \sin(2\Psi) \cos\Delta \quad (\text{A.27})$$

Les angles sont déterminés par les deux grandeurs I_s et I_c . Les avantages d'utiliser un tel dispositif sont un temps de mesure considérablement réduit, une meilleure précision des mesures grâce à l'absence de fluctuations mécaniques et l'obtention d'une meilleure sensibilité pour les faibles valeurs de Δ .

Annexe 2 : Méthodologie pour la modélisation des cinétiques de gravure des films de SiO₂ en post-décharge d'un plasma de NH₃/NF₃/He

Comme évoqué dans le manuscrit, la modélisation des cinétiques de gravure des films de SiO₂ avec l'ellipsomètre *in situ* de 32 longueurs d'onde est compliquée, en particulier pour les temps de procédé court comme en témoigne la figure A.8 (a). Le modèle ellipsométrique bicouche proposé pour ajuster les données expérimentales ne permettant pas de modéliser correctement les cinétiques de gravure des films de SiO₂, nous avons mis en place une méthodologie basée sur le fait que l'épaisseur totale (SiO₂ + Sels fluorés) obtenue par le modèle bicouche est identique à celle obtenue si l'empilement est modélisé par une seule couche de SiO₂ et que le rapport volumétrique du SiO₂ n'évolue pas en fonction du temps de plasma. En effet, si on connaît la valeur du rapport volumétrique on peut déterminer l'épaisseur consommée en fonction du temps (cf. Équations ci-dessous). Le rapport volumétrique peut être calculé en utilisant le modèle bicouche sur des temps relativement grands (cf. Fig.A.8 (b)) ou après la désorption des sels fluorés (cf. Fig.A.9).

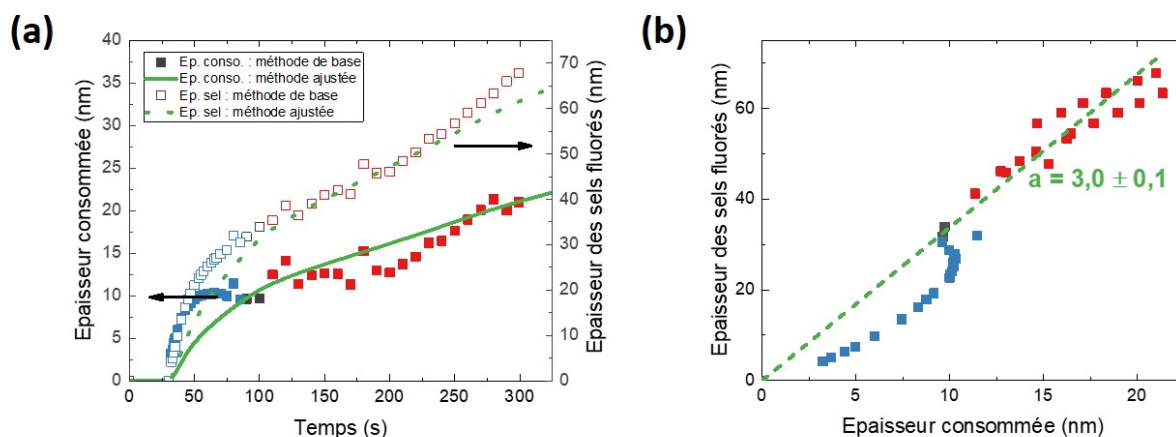


FIGURE A.8 – (a) Épaisseur de SiO₂ consommée et épaisseur de la couche de sel fluoré formée mesurées par le modèle ellipsométrique bicouche (carré) et par le protocole mis en place (modélisation par une seule couche de SiO₂ et déduction des épaisseurs de SiO₂ et de la couche de sel fluoré grâce au rapport volumétrique) (ligne) (100 °C ; R = 0,1 ; 2,5 Torr ; 300 s ; 250 W). (b) Calcul du rapport volumétrique a du SiO₂ par régression linéaire.

$$Ep_{tot}(t) = Ep_{ini} - Ep_{cons}(t) + Ep_{sel}(t)$$

$$a = \frac{Ep_{sel}(t)}{Ep_{cons}(t)} = cste$$

$$Ep_{cons}(t) = \frac{Ep_{tot}(t) - Ep_{ini}}{a - 1}$$

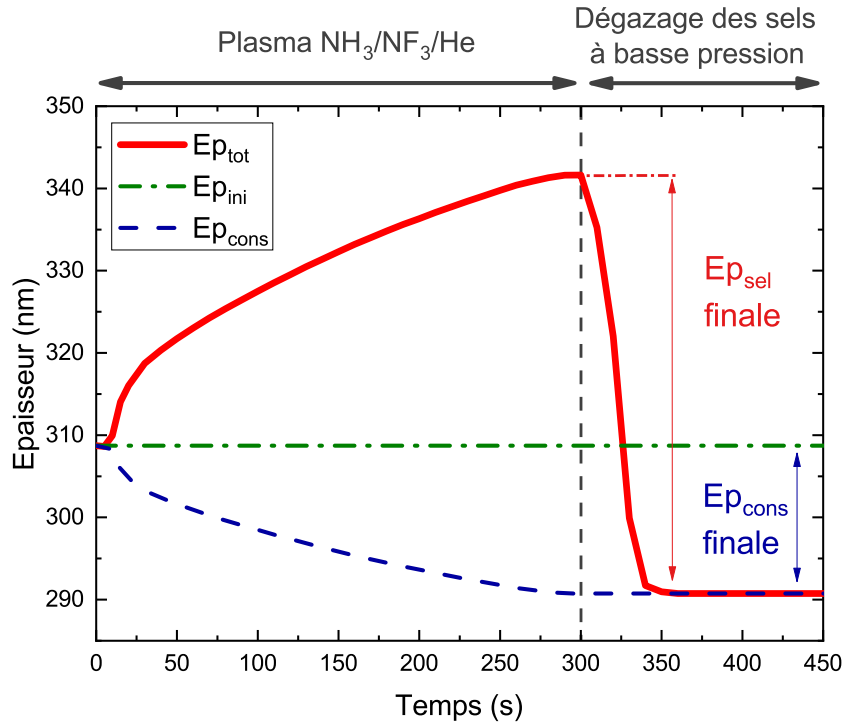


FIGURE A.9 – Protocole pour déterminer les épaisseurs des couches de SiO_2 et de sel fluorés grâce au rapport volumétrique a et à l'épaisseur absolue des deux couches ($\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$). Gravure du film de SiO_2 en post-décharge d'un plasma de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ délocalisé (100°C ; $R = 0,1$; $2,5$ Torr; 300 s; 250 W).

Si l'on compare la courbe obtenue grâce au protocole mis en place à celle obtenue en réalisant des mesures d'épaisseurs du SiO_2 par ellipsométrie spectroscopique (mesures pour lesquelles nous pouvons utiliser le modèle bicouche) après différents temps de gravure, nous pouvons constater que cette méthode permet donc bien de retrouver l'épaisseur du SiO_2 consommée en fonction du temps de plasma (cf. Fig.A.10). Il nous est donc possible de remonter aux cinétiques de gravure des films de SiO_2 en post-décharge d'un plasma de NH_3/NF_3 grâce à cette méthodologie.

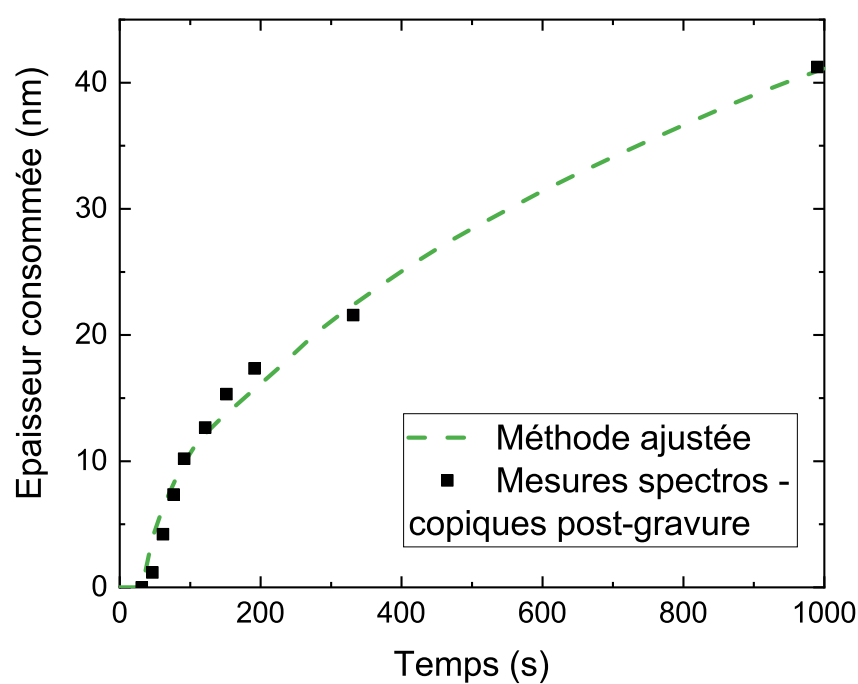


FIGURE A.10 – Comparaison des résultats obtenues grâce à notre méthode à des mesures d'épaisseur de SiO_2 par ellipsométrie spectroscopique (80 points de mesure) après le procédé de gravure. La méthode utilisée pour déterminer l'épaisseur du SiO_2 consommée en fonction du temps est en adéquation avec les mesures expérimentales.

Annexe 3 : Cinétiques de gravure de nitrure et d'oxyde de silicium en plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$

Dans cette annexe sont présentées plusieurs études de cinétique de gravure en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ réalisées pour les films de Si_3N_4 LPCVD, SiN_x :H PECVD, SiO_2 Thermique, SiO_2 :H PECVD et Si en fonction de la température du substrat et des ratios de gaz utilisés. Malheureusement, par faute de temps, l'exploitation de ces données n'a pas pue être menée à terme. Ces cinétiques de gravure sont donc présentées ici de manière succincte pour quiconque y trouverait un intérêt.

Impact de la température du substrat

Les cinétiques de gravure obtenues pour des températures de substrat de 60, 80, 100 et 120 °C ($R = 0,1$; 2,5 Torr; 300 s; 250 W) sont présentées dans les figures A.11(a)-(d). Les gravures sont réalisées sur coupon et les films de nitrure de silicium possèdent un oxyde natif.

Le Si présente un comportement totalement différent des quatre autres films. On n'observe aucune gravure de 60 à 100 °C. A 120 °C, le film de silicium se grave à une vitesse de $2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ sans la formation de sel fluoré après un temps d'incubation d'environ 100 s qui correspond à celui de l'oxyde natif du silicium (et qui est identique à celui du SiO_2 Thermique à 120 °C). Une fois l'oxyde natif retiré, la température du substrat est suffisamment importante pour activer la consommation du silicium par le fluor provenant du plasma.

En ce qui concerne les quatre autres films, pour toutes les températures de gravures à l'exception du film de Si_3N_4 LPCVD à 120 °C, les quatre films de Si_3N_4 LPCVD, SiN_x :H PECVD, SiO_2 Thermique et SiO_2 :H PECVD se gravent via la formation d'une couche de sels fluorés et on observe un temps d'incubation. L'évolution des temps d'incubation en fonction de la température des substrats est présentée dans les figures A.12 (a) et (b).

Les cinétiques de gravure sont modélisées grâce au modèle de Deal-Grove pour toutes les températures de substrat et dont l'évolution des paramètres en fonction de la température est présentée dans les figures A.13 (a)-(d). On notera également que pour l'échantillon de SiN_x :H PECVD à 120 °C, la couche de sel fluoré a été modélisé en ajoutant un pourcentage de vide (50%) afin de simuler la rugosité des sels fluorés. Pour cet échantillon l'arrêt de la gravure observé signifie la gravure totale de l'échantillon.

Les rapports volumétriques des sels fluorés formés pour les quatre matériaux sont présentés dans la figure A.14. On notera que pour le film de SiN_x :H PECVD à 120 °C, l'épaisseur de vide utilisée pour modéliser la rugosité de la couche de sel fluoré n'a pas été prise en compte dans l'épaisseur totale de la couche de sel.

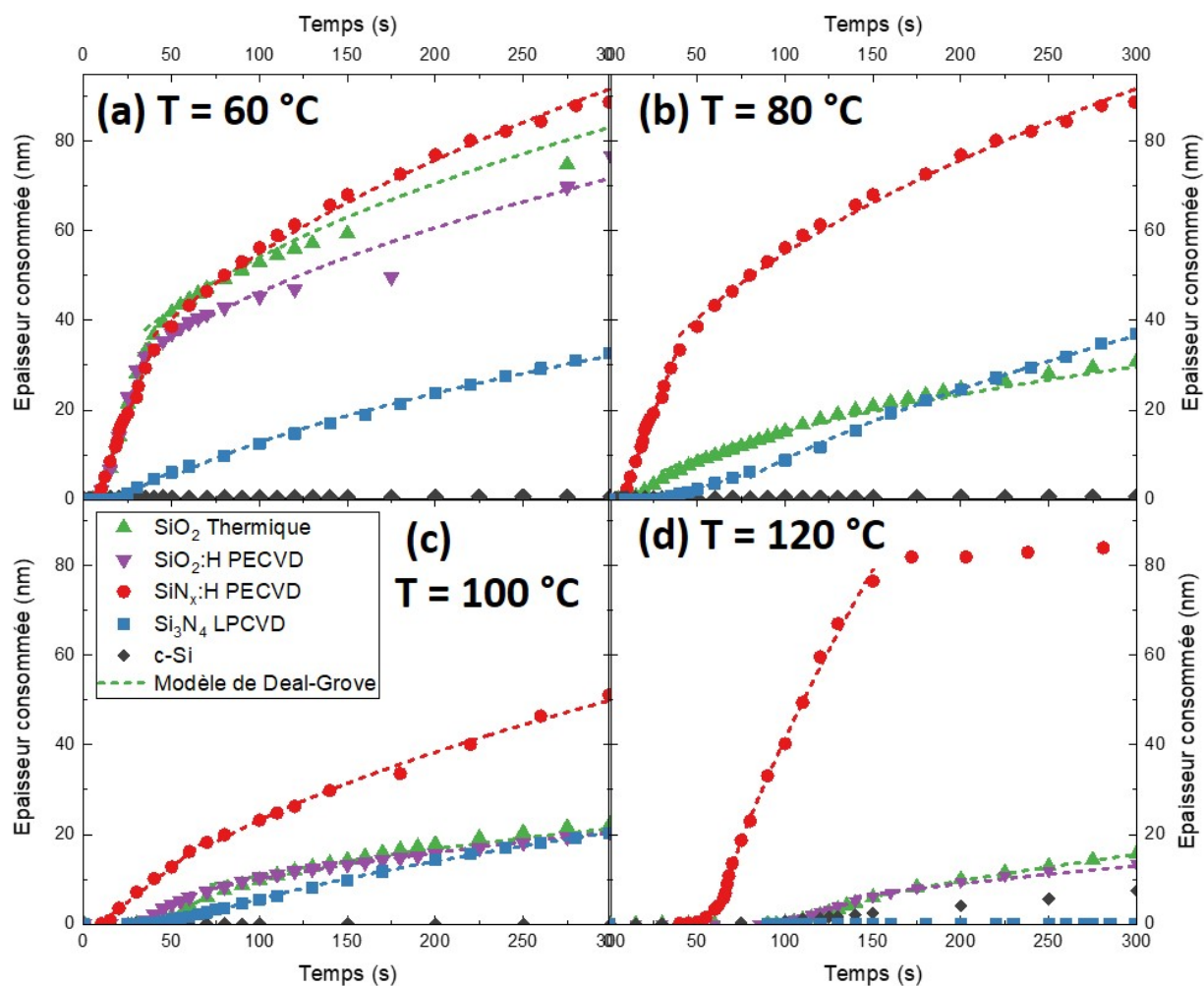


FIGURE A.11 – Cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 LPCVD, $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD, SiO_2 Thermique, $\text{SiO}_2\text{:H}$ PECVD et Si dans la post-décharge du plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à (a) 60 °C, (b) 80 °C, (c) 100 °C et (d) 120 °C modélisées par le modèle Deal-Grove ($R = 0,1$; 2,5 Torr ; 300 s ; 250 W).

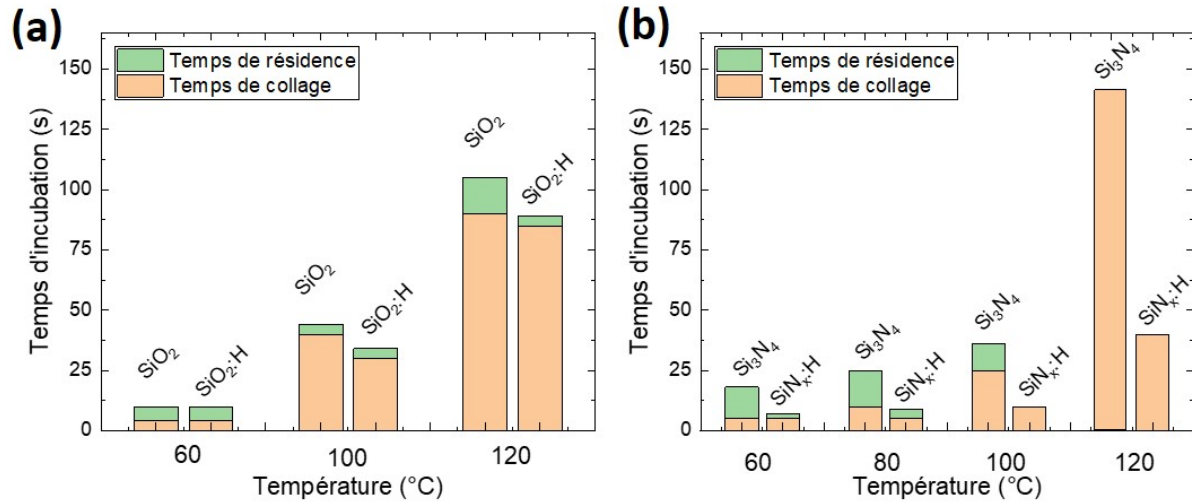


FIGURE A.12 – Temps d'incubation (a) des deux oxydes de silicium SiO_2 Thermique et SiO_2 :H PECVD et (b) des deux nitrures de silicium Si_3N_4 LPCVD et SiN_x :H PECVD dans la post-décharge du plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 60 °C, 80 °C, 100 °C et 120 °C ($R = 0,1 ; 2,5$ Torr ; 250 W).

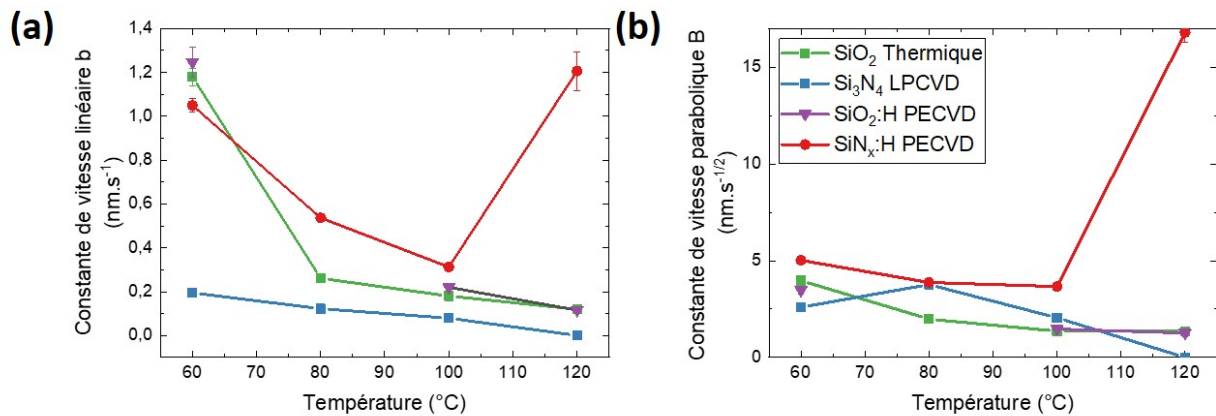


FIGURE A.13 – Valeurs des coefficients de vitesse des régimes (a) linéaire et (b) parabolique des films de Si_3N_4 LPCVD, SiN_x :H PECVD, SiO_2 Thermique, SiO_2 :H PECVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 60 °C, 80 °C, 100 °C et 120 °C ($R = 0,1 ; 2,5$ Torr ; 250 W).

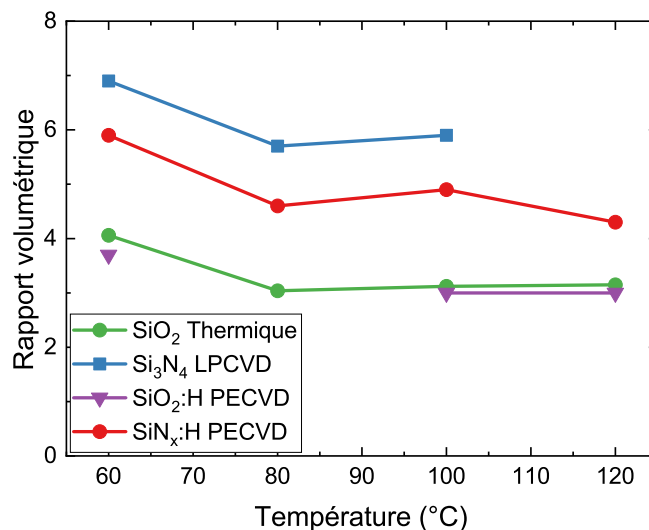


FIGURE A.14 – Rapport volumétrique des films de Si_3N_4 LPCVD, SiN_x :H PECVD, SiO_2 Thermique et SiO_2 :H PECVD en post-décharge d'un plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 60 °C, 80 °C, 100 °C et 120 °C ($R = 0,1 ; 2,5$ Torr ; 250 W).

Impact des ratios de gaz

Les cinétiques de gravure des films de Si_3N_4 LPCVD et SiN_x :H PECVD en fonction des ratios de gaz (cf. Tab.A.1) sont présentées dans les figures A.15 (a) et (b). Deux températures de substrat ont été étudiées : 60 et 100 °C ($R = \text{variable}$; 2,5 Torr ; 300 s ; 250 W). Les gravures sont réalisées sur coupon et les films de nitrure de silicium possèdent un oxyde natif.

R	NF_3		NH_3		He	
	D_{NF_3} (sccm)	P_{NF_3} (mTorr)	D_{NH_3} (sccm)	P_{NH_3} (mTorr)	D_{He} (sccm)	P_{He} (Torr)
0,1	40	54	400	543	1400	1,9
0,47	140	190	300	408	1400	1,9
1	200	272	200	272	1440	2,0
4	200	272	50	68	1590	2,2

TABLE A.1 – Débits volumiques (D_i) et pression partielles (P_i) des gaz réactifs de NH_3 , NF_3 et He pour les ratio R étudiés.

Pour les ratios entre 0,1 et 1 à 60 et 100 °C, les mécanismes de gravure se font via la formation de sels fluorés et d'un temps d'incubation. Pour les ratios supérieurs à 1, il n'y a pas de gravure à 60 °C. A 100 °C, la gravure se fait sans temps d'incubation et il est supposé que la gravure est activée par le fluor atomique. Les figures A.16 (a) et (b) présentent les temps d'incubation obtenus pour les deux nitrures en fonction des ratios de gaz étudiés à 60 et 100 °C. Les cinétiques de consommation des deux matériaux ont été modélisées par le modèle de Deal-Grove. L'évolution des paramètres en fonction des ratios de gaz est présentée dans les figures A.16 (c) et (d).

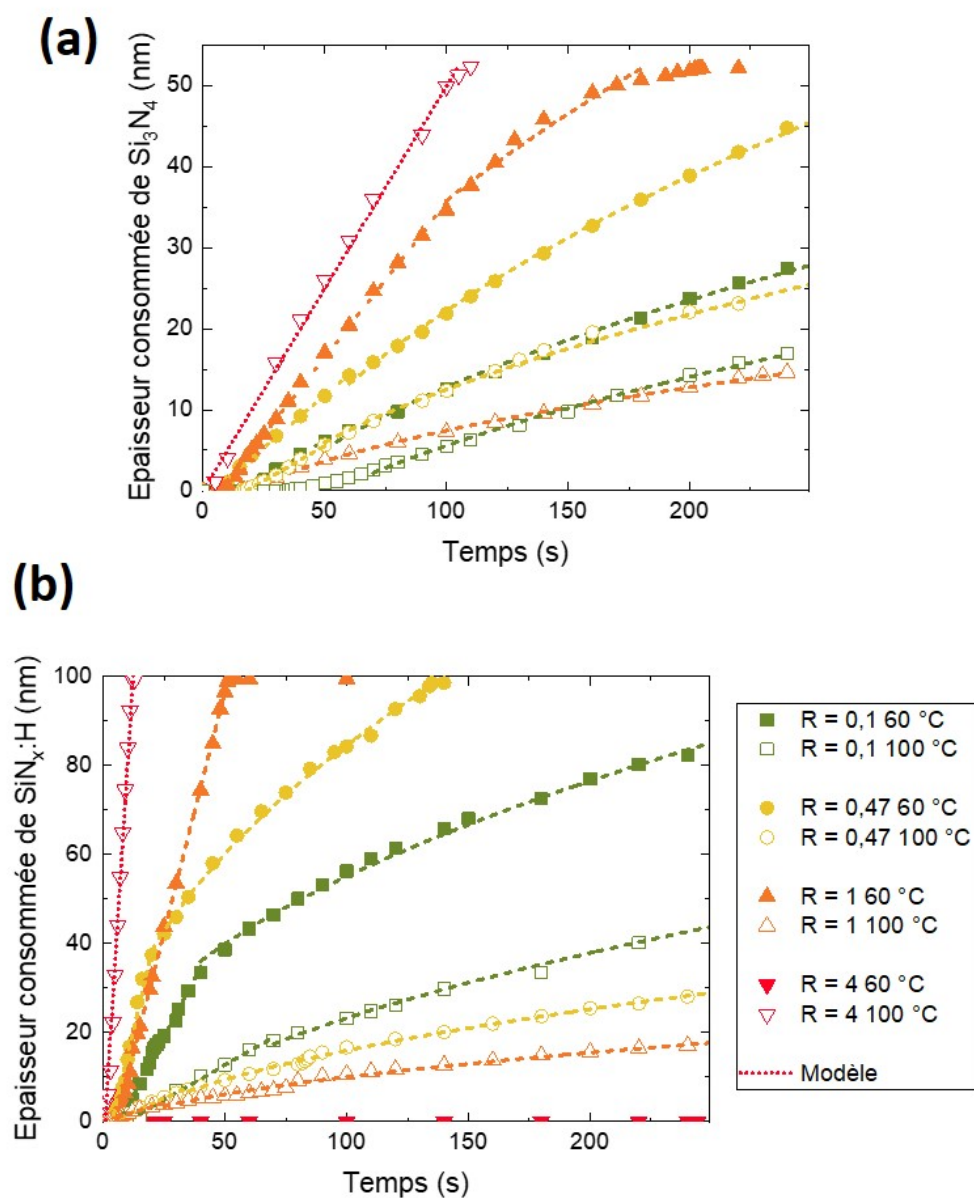


FIGURE A.15 – Cinétiques de gravure modélisées par le modèle de Deal-Grove **(a)** pour les films de Si_3N_4 LPCVD et **(b)** de $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD en fonction des ratios de gaz réactif du plasma délocalisé de $\text{NH}_3/\text{NF}_3/\text{He}$ à 60 et 100 °C (2,5 Torr; 250 W).

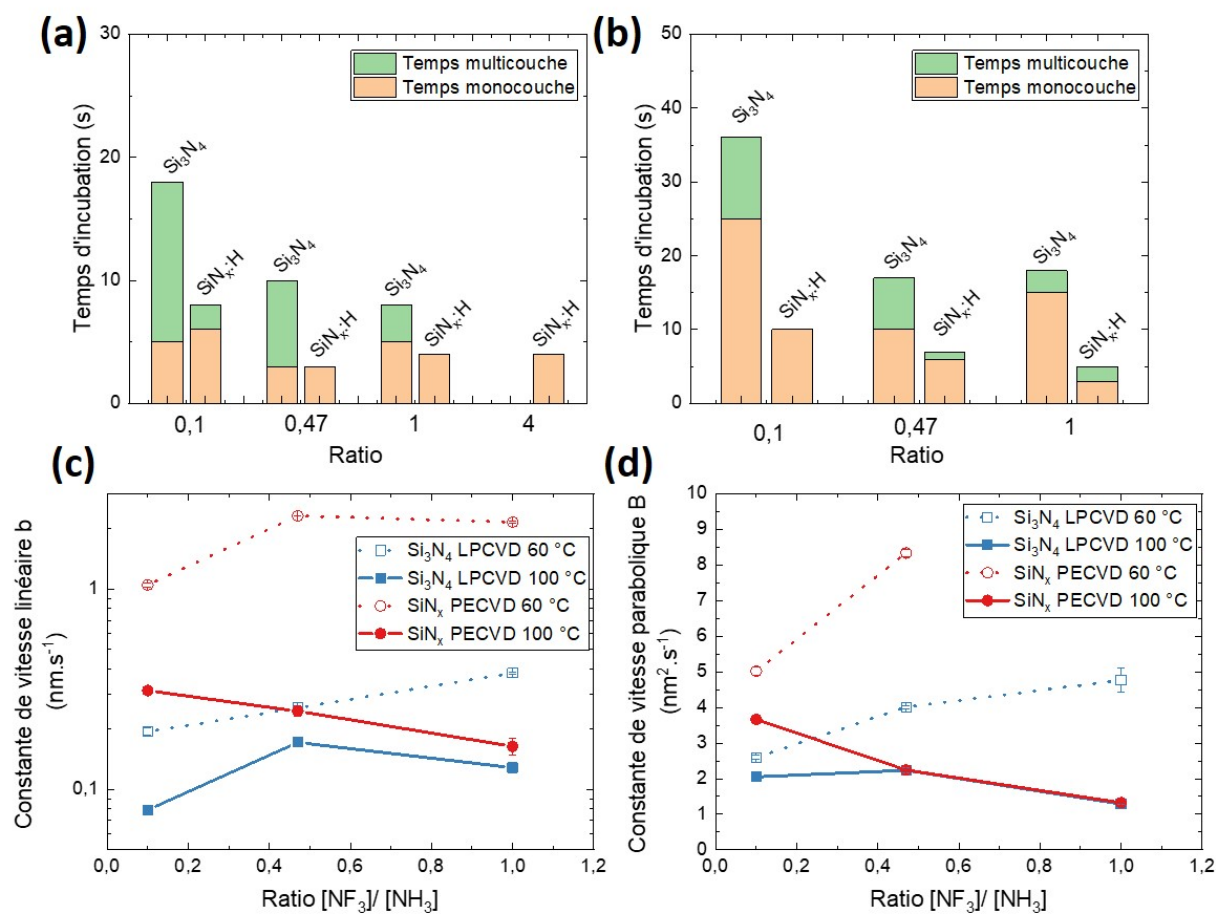


FIGURE A.16 – Temps d'incubation des deux nitrures de silicium en fonction des ratios de gaz à (a) 60 °C et (b) 100 °C. Valeurs des coefficients de vitesse des régimes (c) linéaire et (d) parabolique des films de Si_3N_4 LPCVD et de $SiN_x:H$ PECVD en fonction des ratios de gaz réactif du plasma délocalisé de $NH_3/NF_3/He$ à 60 et 100 °C (2,5 Torr ; 250 W).

