



**HAL**  
open science

# Développement de procédés de gravure plasma d'espaceurs de grille en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour la réalisation de transistors en architecture 3D

Valentin Bacquie

► **To cite this version:**

Valentin Bacquie. Développement de procédés de gravure plasma d'espaceurs de grille en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour la réalisation de transistors en architecture 3D. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALT019 . tel-03702396

**HAL Id: tel-03702396**

**<https://theses.hal.science/tel-03702396v1>**

Submitted on 23 Jun 2022

**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'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Valentin BACQUIÉ**

Thèse dirigée par **Nicolas POSSÉMÉ**

co-encadrée par **Aurélien TAVERNIER** et **François BOULARD**

préparée au sein du Laboratoire CEA-LETI

dans l'École Doctorale Électronique, Électrotechnique, Automatique,  
Traitement du Signal (EEATS)

### **Développement de procédés de gravure plasma d'espaceurs de grille en $\text{Si}_3\text{N}_4$ pour la réalisation de transistors en architecture 3D**

Thèse soutenue publiquement le **22 mars 2022**,  
devant le jury composé de :

**M. Ahmad BSIESY**

Professeur des universités, UGA, Président du jury

**M. Gilles CARTRY**

Professeur des universités, Université d'Aix Marseille, Rapporteur

**M. Laurent THOMAS**

Professeur des universités, Université de Perpignan, Rapporteur

**Mme. Cécile JENNY**

Ingénieur docteur, STMicroelectronics, Examinatrice

**Mme. Agnès GRANIER**

Directeur de recherche, IMN, Examinatrice

**M. Nicolas POSSÉMÉ**

Directeur de recherche, CEA-Leti, Directeur de thèse

**M. Aurélien TAVERNIER**

Ingénieur docteur, CEA-Leti, Co-encadrant de thèse

**M. François BOULARD**

Ingénieur docteur, CEA-Leti, Co-encadrant de thèse





À ma famille,

# Remerciements

Voilà que s'achève, après ces trois années de thèse, une aventure scientifique et humaine incroyable, palpitante et riche en rebondissements modulo une pandémie mondiale.

Avant de discuter des résultats de la thèse, je laisse place à une partie non moins importante : celle des remerciements pour les personnes, et j'espère n'en oublier aucune, qui ont fait de ce projet une réussite.

Je remercie tout d'abord l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer ces travaux de thèse. J'ai particulièrement apprécié de partager mes résultats et je garderai en mémoire nos échanges durant la séance de questions. Je remercie Nicolas, mon directeur de thèse, pour toutes nos discussions passionnantes, techniques et scientifiques qui m'ont toujours poussé à l'innovation. Je tiens ensuite à remercier ceux qui ont participé à mon encadrement. En premier lieu Olivier, c'est toi qui m'as donné envie de choisir ce sujet de thèse en me faisant visiter les salles blanches du CEA-Leti. Merci de la confiance que tu m'as accordée. À Aurélien, merci pour ton soutien moral sans faille et tes nombreux conseils. Tu m'as souvent laissé carte blanche pour suivre mes intuitions. J'espère qu'en tant que premier thésard, cette expérience t'aura autant apporté qu'à moi. Et enfin François, pas facile de reprendre le projet en cours de route mais tu as su gérer ça d'une main de maître. Merci pour tes conseils et pour m'avoir poussé dans mes derniers retranchements. Ça m'a permis de faire toujours mieux ! Je n'aurais pas pu rêver mieux pour découvrir le domaine de la microélectronique que de faire ma thèse au CEA-Leti et plus particulièrement au sein de l'équipe gravure. Je remercie donc tous les membres du laboratoire Christelle A., Christelle B., Ludivine, Aurélien S., Patricia, Aurélien T., Sana, Yann, Hanh, Simon, Khatia, Pauline, François, Romain, Yohan, Carole, Christian, Sébastien, Alain, Mathieu, Coline et Baptiste. J'ai pu partager d'excellents moments avec vous tous. Je remercie également les personnes de caractérisation et en salle pour votre aide et votre expertise, Dédé, Névine, Bernard, Nicolas G., Christophe Li., Jean-Michel, Ludovic, Pattamon, Raphy, Zouhir, Jean-Marc, Christophe Le., Agathe et Carmelo.

Merci, à la team litho pour nos moments de *rassemblement* autour du projet M.A.G.I.C. Merci également à Michael, Marie, Aurélie et Guido pour ce super moment à SPIE en Californie, c'était « favorable » ! Je n'oublie pas non plus les anciens thésards. Merci à Jérôme, Anne, Sana et Yann qui ont su apporter leurs expertises et leurs bonnes humeurs. Comme eux avant moi, je transmets le flambeau à la nouvelle génération. Je compte sur vous ! À ma très chère Gabi, ma partenaire de thèse. J'ai adoré te côtoyer, partager avec toi cette expérience. Durant mes premiers jours, je posais d'innombrables questions, je parlais, entre autres, des secrets de l'univers, des expressions françaises, de street art ou encore de mes aventures guyanaises. Tu m'as, pour cela, octroyé l'emblème du Nospeak ! Maintenant, je sais que mes histoires te manquent. J'ai adoré former la team « Bassoure » et partager des week-ends jeux de société, des soirées cinéma, du snoocing mais aussi être présent (en tant qu'invité d'honneur !) à votre mariage à toi et Guillaume l'ultime « bassoure ». Vivement le second au Brésil ! Un grand merci, la thèse aurait été bien différente sans vous. À mon second partenaire de thèse, et non des moindres, Frédéric, qui a répondu à mes nombreuses questions de jeune thésard. Notre passage à l'AVS ALE-ALD de Seattle a été génial. Ce qui a été fait là-bas restera là-bas ! Je te souhaite plein de bonheur pour ta nouvelle vie de famille.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement l'ensemble de mes hôtes qui se sont succédé semaine après semaine pour m'accueillir durant cette période particulière de Covid. Merci à Gabriela & Guillaume (les lasagnes, les pizzas, le rougail, tout simplement), Mathieu & Émilie (la soirée sushi), Simon & Lilas (le tiramisu dynamique), Benjamin (la meilleure fammenkueche), Antoine (le croque-monsieur d'élite aux champignons), Céline (les raviolis authentiques), Mourad (les nombreuses séances philosophiques autour d'une bière), Tommaso (les cime di rapa et le limoncello) et Geoffrey (la terrine de grand-mère et notre passion autour des fruits du démon). Vous êtes vraiment toutes et tous incroyables. J'en garderai des souvenirs inoubliables.

Il n'y a qu'un pas entre le passage de Gadzarts à Thésard, je tiens à remercier ma promotion lilloise alias prom's Li215 qui m'a toujours encouragé à poursuivre mes rêves. À la promotion marseillaise du « Grand Cru », ces six mois au soleil suivis d'un mois au CEA-Cadarache ont été tout simplement exceptionnels. Le quench n'a pas encore eu lieu !

Pour finir, peut-être le plus important, je remercie l'ensemble de ma famille. À mon frère David, tu m'as toujours soutenu et encouragé dans mes choix et mes passions. À ma maman Véronique, tu as toujours été présente pour moi. Eh oui, je n'oublie pas ta phrase préférée : « J'espère que tu dors suffisamment ». À mon oncle Pierre, soutien inébranlable même dans les moments difficiles, un grand merci. À mon meilleur ami Salah, tu te souviens de nos discussions de lycéen ? Je l'ai fait ! À la bobobo style ! Enfin, je tiens à remercier Marion et Mizu. Tout d'abord, Mizu, alias « la Miz », qui ne sait pas encore miauler mais si bien ronronner. À ma meilleure amie, ma compagne de toujours Marion. Je tiens à te remercier pour ton soutien absolu, qui m'a poussé à donner le meilleur de moi-même. Nous pouvons enfin commencer notre vie ensemble en faMiz ! J'espère que l'on pourra toujours rire de nos blagues et de nos jeux de mots, chanter des micmacs de musique et surtout que je pourrais continuer à te parler de maths le soir pour mieux t'endormir.

# Table des matières

|   |          |
|---|----------|
| Table des figures.....  | vi       |
| Table des tableaux.....   | xi       |
| Glossaire .....   | xii      |
| <b>Chapitre 1 : Introduction générale et contexte de l'étude .....</b>  | <b>1</b> |
| I. Introduction à la microélectronique .....  | 2        |
| I.1. Histoire et contexte.....  | 2        |
| I.2. Transistor MOS à effet de champ .....  | 4        |
| I.2.1. Passage d'une architecture 2D vers une architecture 3D .....   | 4        |
| I.2.2. Vers des structures séquentielles 3D .....   | 6        |
| I.3. Conclusion.....  | 7        |
| II. Intégration Front End of Line (FEOL).....   | 8        |
| II.1. Étape de fabrication du transistor à architecture 3D : du substrat vers l'étape de gravure des espaceurs de grille.....   | 9        |
| II.1.1. Formation de la Zone Active (ZA) .....  | 9        |
| II.1.2. Formation de la fausse grille .....   | 10       |
| II.1.3. Formation des espaceurs .....   | 10       |
| II.2. Espaceurs de grille.....  | 11       |
| II.2.1. Rôle des espaceurs de grille pour les transistors .....   | 11       |
| II.2.2. Permittivité diélectrique .....   | 11       |
| II.3. Conclusion .....  | 12       |
| III. État de l'art de la gravure des matériaux pour les espaceurs de grille.....  | 13       |
| III.1. Généralité sur la gravure plasma pour la microélectronique .....   | 13       |
| III.1.1. Réactions physico-chimie dans le plasma .....  | 14       |
| III.1.2. Réactions de surface .....   | 15       |
| III.2. Gravure du $\text{Si}_3\text{N}_4$ sélectivement au Si et au $\text{SiO}_2$ par chimie (hydro)fluorocarbonée ....        | 16       |
| III.2.1. Gaz fluorocarboné et hydrofluorocarboné .....  | 16       |
| III.2.2. Ajout de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) ou de méthane ( $\text{CH}_4$ ) au gaz fluorocarboné et hydrofluorocarboné ..... | 17       |
| III.2.3. Ajout de dioxygène ( $\text{O}_2$ ) au gaz fluorocarboné et hydrofluorocarboné.....                                    | 18       |
| III.2.4. Résumé de la gravure du $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{SiO}_2$ et Si.....  | 20       |
| III.3. Approches alternatives .....   | 21       |
| III.3.1. Plasma pulsé.....  | 21       |

## Table des matières

---

|  |           |
|--|-----------|
| III.3.2. Atomic Layer Etching (ALE).....   | 23        |
| III.3.3. Implantation d'ion léger.....   | 24        |
| III.3.4. Gravure cyclée d'une chimie à base de tétrachlorure de silicium (SiCl <sub>4</sub> ) au gaz hydrofluorocarboné..... | 24        |
| IV. Défis et objectifs de la gravure des espaceurs de grille.....  | 26        |
| <b>Bibliographie chapitre 1.....</b>   | <b>29</b> |
| <b>Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale, matériaux, équipements de gravure et techniques de caractérisations.....</b>     | <b>38</b> |
| I. Méthodologie expérimentale.....   | 39        |
| I.1. Étude sur pleines plaques et sur coupons sans motif.....  | 39        |
| I.1.1. Pleines plaques.....  | 39        |
| I.1.2. Coupons.....  | 39        |
| I.1.3. Plaques supports.....   | 39        |
| I.2. Étude sur plaques avec motifs par quart de plaque.....  | 40        |
| II. Matériaux utilisés.....  | 41        |
| II.1. Plaques sans motif.....  | 41        |
| II.1.1. Matériaux assimilables à ceux constitutifs des espaceurs de grille.....  | 41        |
| II.1.2. Matériaux d'arrêt.....   | 42        |
| II.2. Plaques avec motifs.....   | 42        |
| III. Équipements de gravure.....   | 44        |
| III.1. Plateforme de gravure 300 mm.....   | 44        |
| III.2. Réacteur plasma à couplage par transformateur (TCP).....  | 44        |
| III.3. Équipement de gravure humide.....   | 46        |
| IV. Équipements de caractérisation des matériaux.....  | 47        |
| IV.1. Ellipsomètre.....  | 47        |
| IV.1.1. Principe de l'ellipsométrie.....   | 47        |
| IV.1.2. Dispositifs expérimentaux.....   | 48        |
| IV.1.3. Limites de l'ellipsométrie.....  | 49        |
| IV.2. Spectromètre de Photoélectron X (XPS).....   | 50        |
| IV.2.1. Principe de la spectroscopie de photoélectron X.....   | 50        |
| IV.2.2. Dispositif expérimental.....   | 50        |
| IV.2.3. Conditions d'analyses expérimentales et traitement des données.....  | 51        |
| IV.2.4. Comparaison XPS <i>ex situ</i> et quasi <i>in situ</i> .....   | 56        |
| IV.3. Microscope Électronique à Balayage (MEB).....  | 56        |

## Table des matières

---

|  |           |
|--|-----------|
| IV.3.1. Principe de la microscopie électronique .....  | 56        |
| IV.3.2. Dispositifs expérimentaux .....  | 57        |
| IV.4. Microscopie Électronique à Transmission (MET) .....  | 59        |
| IV.4.1. Principe de la microscopie électronique à transmission .....   | 59        |
| IV.4.2. Dispositifs expérimentaux et traitement des données .....  | 59        |
| IV.4.3. Analyse dispersive en énergie EDX « Energy Dispersive X-ray spectroscopy ».  | 61        |
| IV.4.4. Comparaison de la caractérisation en ellipsométrie et des observations MET   | 62        |
| IV.5. Réflectomètre à Rayon X (XRR) .....  | 62        |
| IV.5.1. Principe de la réflectométrie à rayon X .....  | 62        |
| IV.5.2. Dispositif expérimental .....  | 63        |
| IV.5.3. Comparaison de la caractérisation en ellipsométrie et XRR .....  | 63        |
| IV.6. Simulation avec le logiciel SRIM .....   | 64        |
| IV.7. Spectromètre de Masse d'Ions secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS) .....   | 65        |
| <b>Bibliographie chapitre 2 .....</b>  | <b>66</b> |
| <b>Chapitre 3 : Compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt pour une chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> sélective au c-Si et SiO<sub>2</sub> .....</b> | <b>68</b> |
| I. Étude paramétrique de la gravure du Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> par chimie CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> /He avec ajout de SiCl <sub>4</sub> .....  | 69        |
| I.1. Étude du débit de SiCl <sub>4</sub> .....   | 69        |
| I.2. Étude du ratio O <sub>2</sub> /SiCl <sub>4</sub> .....  | 72        |
| I.3. Étude de la puissance source .....  | 74        |
| I.4. Étude du paramètre V <sub>bias</sub> .....  | 75        |
| I.4.1. Comparaison à différentes valeurs de V <sub>bias</sub> .....  | 75        |
| I.4.2. Étude de la gravure en bias pulsé .....   | 78        |
| I.5. Bilan de la gravure du Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> par chimie CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> /He avec ajout de SiCl <sub>4</sub> .....   | 79        |
| II. Étude paramétrique de la gravure du c-Si et du SiO <sub>2</sub> par chimie CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> /He avec ajout de SiCl <sub>4</sub> .....  | 80        |
| II.1. Étude du débit de SiCl <sub>4</sub> .....  | 80        |
| II.1.1. Sur c-Si .....   | 80        |
| II.1.2. Sur SiO <sub>2</sub> .....   | 83        |
| II.1.3. Comparaison c-Si et SiO <sub>2</sub> .....   | 84        |
| II.2. Étude du ratio O <sub>2</sub> /SiCl <sub>4</sub> .....   | 84        |
| II.3. Étude de la puissance source .....   | 85        |
| II.4. Étude du paramètre V <sub>bias</sub> .....   | 86        |
| II.4.1. Croissance de l'oxyde sur c-Si à 0 V <sub>bias</sub> .....   | 86        |

## Table des matières

---

|   |            |
|---|------------|
| II.4.2. Consommation du c-Si en fonction de la tension de polarisation .....  | 87         |
| II.4.3. Simulation de l'implantation du fluor dans le Si à différentes énergies .....   | 88         |
| II.5. Bilan de la gravure du c-Si et du SiO <sub>2</sub> par chimie CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> /He avec ajout de SiCl <sub>4</sub> .....  | 90         |
| III. Discussion des mécanismes de gravure et de dépôt .....   | 91         |
| III.1. Impact du débit de SiCl <sub>4</sub> .....   | 91         |
| III.2. Impact de la tension de polarisation.....  | 92         |
| III.3. Proposition des mécanismes réactionnels de la formation de l'oxyde en chimie CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> /He avec ajout de SiCl <sub>4</sub> pour les matériaux Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , c-Si et SiO <sub>2</sub> ..... | 93         |
| III.4. Bilan des mécanismes de gravure et de dépôt .....  | 96         |
| IV. Conclusion du chapitre 3 .....  | 97         |
| <b>Bibliographie chapitre 3 .....</b>   | <b>99</b>  |
| <b>Chapitre 4 : Application d'un procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille sur des architectures CMOS 3D .....</b>  | <b>102</b> |
| I. Description du procédé cyclée.....   | 103        |
| I.1. Limite du procédé continu .....  | 103        |
| I.2. Méthodologie du procédé cyclée.....  | 106        |
| I.2.1. Enchaînement des étapes du procédé cyclé .....   | 106        |
| I.2.2. Caractéristiques de chacune des étapes du procédé cyclés .....   | 108        |
| I.3. Conclusion.....  | 111        |
| II. Influence sur la consommation de c-Si .....   | 112        |
| II.1. Gravure continue : comparaison entre motifs et sans motif.....  | 112        |
| II.2. Gravure cyclée sur plaque avec motifs .....   | 113        |
| II.3. Bilan sur l'influence du procédé cyclé sur la consommation du c-Si de la ZA .....   | 114        |
| III. Influence sur la consommation latérale des espaceurs de grille.....  | 116        |
| III.1. Résultats obtenus après gravure continue .....   | 116        |
| III.2. Gravure cyclée sur plaque avec motifs .....  | 117        |
| III.3. Bilan sur l'influence du procédé cyclé sur la consommation latérale des espaceurs de grille .....  | 118        |
| IV. Influence sur l'élimination des espaceurs parasites .....   | 119        |
| IV.1. Procédé de gravure cyclé avant gravure humide.....  | 119        |
| IV.2. Procédé de gravure cyclé après gravure humide.....  | 122        |
| IV.3. Bilan sur l'influence du procédé cyclé sur la consommation des espaceurs parasites  | 123        |
| V. Conclusion du chapitre 4 .....   | 124        |
| <b>Bibliographie chapitre 4 .....</b>   | <b>126</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Conclusion générale &amp; perspectives .....</b>   | <b>127</b> |
| <b>Conclusion générale.....</b>   | <b>128</b> |
| <b>Perspectives .....</b>   | <b>131</b> |
| Perspective n°1 : Axes d'améliorations du procédé cyclé de la gravure sélective du Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pour les espaceurs de grille à architecture 3D..... | 131        |
| Perspective n°2 : Gravure du SiCOH pour les espaceurs de grille à architecture 2D et 3D .....   | 133        |
| <b>Annexe n°1 : Matériaux utilisés.....</b>   | <b>136</b> |
| <b>Annexe n°2 : Étude des différents nitrures de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) .....</b>   | <b>138</b> |
| <b>Annexe n°3 : Gravure SiCOH.....</b>  | <b>141</b> |
| I. État de l'art sur la gravure du matériau SiCOH.....  | 141        |
| I.1. Mécanismes de gravure du SiCOH poreux.....   | 141        |
| I.2. Gravure des espaceurs de grille en SiCOH dense.....  | 143        |
| I.2.1. Approche par chimie hydrofluorocarbonée.....   | 143        |
| I.2.2. Approche par modification.....   | 143        |
| II. Caractérisation du matériau SiCOH .....   | 145        |
| III. Modification du SiCOH par implantation d'atomes d'oxygène .....  | 146        |
| IV. Étude de la gravure du matériau SiCOH par chimie CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> /He avec ajout de SiCl <sub>4</sub> .....                                       | 148        |
| V. Étude de la gravure du matériau SiCOH par chimie (hydro)fluorocarbonée .....   | 150        |
| V.1. Étude de chimies hydrofluorocarbonnées .....   | 150        |
| V.2. Étude de chimies hydrofluorocarbonnées avec ajout d'O <sub>2</sub> .....   | 151        |
| V.2.1. Étude de la tension de polarisation de chimie en CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /He avec ajout d'O <sub>2</sub> ..   | 151        |
| V.2.2. Application sur plaque avec motifs .....   | 154        |
| V.3. Bilan de la gravure du SiCOH par chimie (hydro)fluorocarbonnée.....  | 155        |
| VI. Conclusion.....   | 156        |
| <b>Bibliographie annexes et perspectives.....</b>   | <b>157</b> |
| <b>Résumé .....</b>   | <b>160</b> |

# Table des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure 1 : Illustration de la Loi de Moore [OurWorldinData].  | 3  |
| Figure 2 : Schéma simplifié d'un transistor MOS à effet de champ.   | 4  |
| Figure 3 : Schéma de l'évolution de l'architecture 2D vers 3D des transistors CMOS [IRDS2020].  | 5  |
| Figure 4 : Schéma de différent type de FinFET (a) sur FDSOI, (b) aileron de Si connecté au substrat, (c) aileron de Si en double pente connectée au substrat [Shamiryran2009].  | 5  |
| Figure 5 : Feuille de route de l'évolution de l'intégration des transistors [IRDS2020].   | 6  |
| Figure 6 : Image de transistor avec la technologie Coolcube™ [Brunet2016].  | 6  |
| Figure 7 : Observation au microscope électronique d'une coupe des interconnexions métalliques d'un transistor CMOS (a), observation 3D des interconnexions métalliques [Bakshi2018] (b) et schéma représentatif des différents niveaux d'intégration (c). | 8  |
| Figure 8 : Substrat FDSOI épitaxié.   | 9  |
| Figure 9 : Étape de dépôt du masque dur et de la résine.  | 9  |
| Figure 10 : Étape de gravure du masque dur.   | 9  |
| Figure 11 : Étape de masque dur de la grille en p-Si avec dépôt de résine.  | 10 |
| Figure 12 : Étape de formation de la grille en p-Si.  | 10 |
| Figure 13 : Étape de dépôt.   | 10 |
| Figure 14 : Étape de gravure des espaceurs de grille.   | 10 |
| Figure 15 : Évolution de la constante diélectrique pour les espaceurs [Auth2017] [IRDS2020].  | 12 |
| Figure 16 : Schéma d'une gravure isotrope (a) et anisotrope (b).  | 13 |
| Figure 17 : Mécanisme de gravure du Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> par chimie fluorocarbonée.   | 16 |
| Figure 18 : Image par microscopie électronique à transmission (MET) du pied des espaceurs après gravure en CF <sub>4</sub> /CH <sub>4</sub> suivie d'une épitaxie [Possémé2020].  | 18 |
| Figure 19 : Vitesse de gravure sur Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et SiO <sub>2</sub> en fonction du pourcentage d'O <sub>2</sub> (a) et sélectivité de gravure (b) [Chen2009].   | 19 |
| Figure 20 : Image par microscopie électronique à transmission de la gravure des espaceurs de grille sur architecture 2D avec un ratio CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> de 1,4 (a) et de 3 (b) [Blanc2014a].   | 20 |
| Figure 21 : Formation de couche fluorocarbonée sur les surfaces de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> et Si (a) et la vitesse de gravure des matériaux en fonction de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée [Schaepkens1999].            | 20 |
| Figure 22 : Résumé de la gravure par le couple CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> [Posseme2020].  | 21 |
| Figure 23 : Plasma source pulsé (a), plasma pulsé synchronisé (b) et plasma bias pulsé (c).   | 22 |
| Figure 24 : Image TEM de comparaison entre une gravure conventionnelle et une gravure de type ALE [Ishii2017].  | 24 |
| Figure 25 : Gravure des espaceurs en Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> par implantation d'Hydrogène [Possémé2014].   | 24 |

## Table des figures

---

|  |    |
|--|----|
| Figure 26 : Image par microscope électronique à transmission (MET) du motif après gravure par chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ avec ajout de $\text{SiCl}_4$ (a) et image par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX) de la gravure des espaceurs sur architecture 3D (b) [Pollet2020]. | 25 |
| Figure 27 : Cycle de gravure pour la gravure de motif 3D [Ahleung2020].  | 25 |
| Figure 28 : Schéma d'une gravure insuffisante (a) et d'une gravure trop importante (b) de l'étape des espaceurs de grille sur un motif 3D [AhLeung2020].   | 27 |
| Figure 29 : Disposition de quart de plaque Si sur plaque avec motif.   | 40 |
| Figure 30 : Schéma du motif à architecture 3D.   | 43 |
| Figure 31 : Observation MEB incliné du motif 3D.   | 43 |
| Figure 32 : Plateforme de gravure LAM Versys.  | 44 |
| Figure 33 : Équipement de gravure KryoFX™ [LAMresearch].   | 45 |
| Figure 34 : Principe de l'ellipsométrie.   | 47 |
| Figure 35 : Indices optiques du Si (a) et des matériaux $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{SiO}_2$ et $\text{SiCOH}$ (b).  | 49 |
| Figure 36 : Principe de photoémission.   | 50 |
| Figure 37 : Équipement Theta300™ [Thermofisher a].   | 51 |
| Figure 38 : Spectre large du $\text{Si}_3\text{N}_4$ (a) et du $\text{SiCOH}$ (b).   | 51 |
| Figure 39 : Exemple de déconvolution du $\text{Si}2p$ d'un film de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .   | 52 |
| Figure 40 : Composition chimique en pourcentage de l'analyse sur 8 angles en XPS d'un film $\text{Si}_3\text{N}_4$ LPCVD.  | 53 |
| Figure 41 : Représentation d'un modèle bicouche.   | 54 |
| Figure 42 : Corrélations linéaires pour différentes épaisseurs déposées d'oxyde [Thermofisher c].  | 55 |
| Figure 43 : Comparaison quasi <i>in situ</i> et <i>ex situ</i> après remise à l'air d'une application du procédé plasma sur $\text{Si}_3\text{N}_4$ durant 60 s.   | 56 |
| Figure 44 : Électron rétrodiffusé et secondaire (a) et schéma de principe du MEB (b).  | 57 |
| Figure 45 : Image MEB en coupe (a) et de surface d'un p-Si incliné à $10^\circ$ (b).   | 58 |
| Figure 46 : Observation en vue de dessus du motif 3D avant (a) et après gravure (b).   | 58 |
| Figure 47 : Principe d'une observation MET.  | 59 |
| Figure 48 : Image en coupe MET du motif 3D avant gravure (a) et après une gravure partielle en détaillant la méthode d'estimation de l'épaisseur de la ZA (b).   | 60 |
| Figure 49 : Observation MET du motif 3D après gravure partielle des espaceurs de grille détaillant les biais de mesure.  | 61 |
| Figure 50 : Image en fausse couleur d'une coupe du motif 3D.   | 61 |
| Figure 51 : Comparaison entre technique de caractérisation MET et ellipsométrie sur la mesure d'épaisseurs gravées du c-Si en fonction du nombre de cycle.   | 62 |
| Figure 52 : Schéma de principe de l'XRR (a) et résultat d'une mesure en XRR d'un procédé plasma déposant sur c-Si (b).   | 63 |

## Table des figures

---

|   |    |
|---|----|
| Figure 53 : Comparaison des techniques de caractérisation en XRR et en ellipsométrie sur des mesures d'épaisseurs d'oxydes déposées par le procédé plasma.....  | 64 |
| Figure 54 : Exemple de simulation d'implantation d'hydrogène à 250 eV dans un empilement Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si (a), distribution des ions implantés (b) et distribution des atomes de Si et de N déplacés de leur position initiale (c)..... | 65 |
| Figure 55 : Vitesse de gravure et de dépôt sur Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en fonction du débit de SiCl <sub>4</sub> .....   | 69 |
| Figure 56 : Évolution des liaisons en extrême surface (76,25°) du Si2p (a), O1s (b), N1s (c) et F1s (d) sur Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> avant et après gravure de 10, 30, 60, 120 et 240 s.....  | 70 |
| Figure 57 : Pourcentage atomique des éléments détectés par XPS quasi <i>in situ</i> en extrême surface (76,25°) du Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> après application de la gravure à 2 sccm de SiCl <sub>4</sub> .....                                     | 71 |
| Figure 58 : Analyse XPS <i>ex situ</i> en profondeur (23,75°) de la chimie de gravure après 60 s de procédé pour différents débits de SiCl <sub>4</sub> .....   | 72 |
| Figure 59 : Évolution de l'épaisseur relative de dépôt et de gravure du Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en fonction du débit d'O <sub>2</sub> et de SiCl <sub>4</sub> pour un temps de gravure de 60 s à 250 V <sub>bias</sub> .....                       | 73 |
| Figure 60 : Épaisseur relative de gravure et de dépôt en fonction de la puissance appliquée à la source à 60 s sur Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....   | 74 |
| Figure 61 : Cinétique de dépôt sur Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> à 0 V <sub>bias</sub> pour 2 et 5 sccm de SiCl <sub>4</sub> .....   | 75 |
| Figure 62 : Vitesse de gravure et de dépôt en fonction de la tension de polarisation.....   | 76 |
| Figure 63 : Comparaison à différente tension de polarisation de la composition de surface de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en quasi <i>in situ</i> et en profondeur (23,75°) à 60 s.....   | 76 |
| Figure 64 : ARXPS d'un film de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> après application du procédé à 2 sccm de SiCl <sub>4</sub> à 60 s pour 0 V <sub>bias</sub> (a) et 250 V <sub>bias</sub> (b).....  | 77 |
| Figure 65 : Cinétique de gravure et de dépôt sur Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en bias pulsé à 50 % DC, 500 Hz pour 2 et 5 sccm de SiCl <sub>4</sub> .....   | 78 |
| Figure 66 : Cinétique de dépôt sur c-Si en fonction du débit de SiCl <sub>4</sub> .....   | 80 |
| Figure 67 : Mesure XPS quasi <i>in situ</i> en profondeur de l'évolution des liaisons du Si2p (a), O1s (b) et F1s (c) pour 0, 30, 60 et 120 s de gravure. Pourcentage atomique des éléments de l'étape de gravure à différents temps sur c-Si (d).....    | 81 |
| Figure 68 : Pourcentage atomique des éléments de l'étape de gravure à différents débit de SiCl <sub>4</sub> à 60 s sur c-Si.....  | 82 |
| Figure 69 : Étude de la consommation cumulée du c-Si en fonction du nombre de cycle à différents débits de SiCl <sub>4</sub> .....  | 82 |
| Figure 70 : Cinétique de dépôt sur SiO <sub>2</sub> en fonction du débit de SiCl <sub>4</sub> .....   | 83 |
| Figure 71 : Analyse XPS <i>ex situ</i> en profondeur (23,75°) après application de la gravure à 30 s en fonction du débit de SiCl <sub>4</sub> .....  | 83 |
| Figure 72 : Épaisseur relative de dépôt pour 60 s de procédé en fonction du débit de SiCl <sub>4</sub> et d'O <sub>2</sub> ...  | 84 |
| Figure 73 : Épaisseur relative de dépôt en fonction de la puissance source à 60 s.....  | 85 |
| Figure 74 : Cinétique de dépôt à 2 et 5 sccm de SiCl <sub>4</sub> et 0 V <sub>bias</sub> sur c-Si.....  | 86 |

## Table des figures

---

|   |     |
|---|-----|
| Figure 75 : Évolution de l'épaisseur relative d'oxyde en surface après gravure à 2 sccm en fonction de la tension de polarisation durant 60 s.....  | 87  |
| Figure 76 : Comparaison de la tension de polarisation sur c-Si en XPS en quasi <i>in situ</i> en profondeur (23,75°) de la gravure à 2 sccm durant 60 s.....  | 87  |
| Figure 77 : Évolution de la consommation du c-Si et de l'épaisseur de l'oxyde en surface après application du procédé plasma à 2 sccm durant 60 s suivi d'une gravure humide 1 % 30 s en fonction de la tension de polarisation.....    | 87  |
| Figure 78 : Exemple de simulation avec le logiciel SRIM d'une implantation de fluor dans un matériau bicouche de SiO <sub>2</sub> F/Si.....   | 88  |
| Figure 79 : Simulation de la quantité d'atome de fluor implanté dans le Si en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde formé par la gravure.....  | 88  |
| Figure 80 : Résumé des mécanismes de gravure et de dépôt du Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (a) et c-Si (b) par la chimie de gravure en fonction du débit de SiCl <sub>4</sub> .....   | 91  |
| Figure 81 : Résumé des mécanismes de gravure et de dépôt du Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (a) et c-Si (b) par la chimie de gravure en fonction de la tension de la polarisation.....   | 92  |
| Figure 82 : Schéma récapitulatif de l'application de la gravure en CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> /He/SiCl <sub>4</sub> .....   | 98  |
| Figure 83 : Images EDX d'un transistor 3D après application de l'étape de gravure à 150 s et après gravure humide en HF 1 % de 30 s.....  | 103 |
| Figure 84 : Image MEB (a) et EDX (b) d'un transistor 3D après application de l'étape de gravure de 200 s et après gravure humide en HF 1 % à 30 s.....  | 104 |
| Figure 85 : Schéma de croissance d'un oxyde sur le flanc de la ZA lors de l'étape de gravure pour une architecture 3D.....  | 105 |
| Figure 86 : Procédé cyclé appliqué sur motif 3D [AhLeung2020].....  | 106 |
| Figure 87 : Procédé de gravure cyclé pour l'application de la gravure des espaceurs de grille à architecture 3D.....  | 107 |
| Figure 88 : Analyse XPS <i>ex situ</i> en profondeur (23,75°) de l'effet de la pré-oxydation sur un film de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....  | 109 |
| Figure 89 : Analyse XPS quasi <i>in situ</i> en profondeur (23,75°) après application d'une pré-oxydation à 0 V <sub>bias</sub> suivie d'une gravure de 70 s sur Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....                                   | 110 |
| Figure 90 : Comparaison gravure continue entre plaque sans et avec motifs.....  | 112 |
| Figure 91 : Comparatif des procédés de gravure continus et cyclés de la consommation de c-Si en fonction de la gravure équivalente de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sur motifs.....  | 114 |
| Figure 92 : Mesure CD du séquençage des cycles.....   | 117 |
| Figure 93 : Mesure CD en fonction du nombre de cycle appliqué pour la séquence ACB.....   | 117 |
| Figure 94 : Observation MET et EDX des étapes de gravure du procédé cyclé en AB+ [AC] (a), AB + [cycle (ACB) x1] (b), AB + [cycle (ACB) x1 + AC] (c), AB + [cycle (ACB) x2] (d), AB + [cycle (ACB) x2 + AC] (e).....                    | 120 |
| Figure 95 : Observation MET des étapes de gravure après gravure humide en HF 1% durant 30 s en AB + [AC] (a), AB + [cycle (ACB) x1] (b), AB + [cycle (ACB) x1 + AC] (c), AB + [cycle (ACB) x2] (d), AB + [cycle (ACB) x2 + AC] (e)..... | 122 |

## Table des figures

---

|  |     |
|--|-----|
| Figure 96 : Observation MET du motif après dépôt des espaceurs de grille en SiCOH (a) et après gravure en CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /He avec 4 sccm d'O <sub>2</sub> à 300 V <sub>bias</sub> durant 10 s + gravure humide en HF 1 % durant 30 s (b)..               | 134 |
| Figure 97 : Schématisation des étapes de gravure SiCOH sélectivement au c-Si par procédé ALE. ...  | 135 |
| Figure 98 : Analyse XPS quasi <i>in situ</i> en profondeur (23,75°) des différents types de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....   | 139 |
| Figure 99 : Analyse XPS quasi <i>in situ</i> en profondeur (23,75°) après gravure de 60 s.....   | 139 |
| Figure 100 : Rapport H/SiN sur différents types de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> avant et après gravure. ....   | 139 |
| Figure 101 : Vitesse de gravure du SiOCH et du SiCH en fonction du rapport O <sub>2</sub> /(O <sub>2</sub> +CF <sub>4</sub> ) [Shamiryman2002]. ....   | 142 |
| Figure 102 : Images MET du motif la condition après implantation d'H à 400 V suivi de 210 s de HF 1 % durant 210 s et d'une épitaxie de SiGe (a) après implantation d'H à 500 V suivi de 60 s de HF 1 % durant 210 s et d'une épitaxie de SiGe (b) [Possémé2018].....    | 144 |
| Figure 103 : Spectre XPS du matériau SiCOH, Si2p (a), O1s (b) et C1s (c).....  | 145 |
| Figure 104 : Simulation d'implantation d'oxygène dans le SiCOH. ....   | 146 |
| Figure 105 : XPS <i>ex situ</i> en profondeur (23,75°) de l'application d'un plasma d'O <sub>2</sub> à différentes tensions de polarisation.....   | 146 |
| Figure 106 : Implantation d'O <sub>2</sub> sur plaque sans motif en fonction de la tension de polarisation avant et après gravure humide en HF 1 % durant 30 s. ....   | 147 |
| Figure 107 : Cinétique de dépôt (a) et de gravure après gravure humide en HF 1 % durant 30 s (b) du SiCOH en fonction du débit de SiCl <sub>4</sub> . ....   | 148 |
| Figure 108 : Analyse XPS en quasi <i>in situ</i> en profondeur (23,75°) de la gravure à 2 sccm de SiCl <sub>4</sub> . ...  | 149 |
| Figure 109 : Épaisseur consommée par la chimie en CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He en fonction de la tension de polarisation et du débit d'O <sub>2</sub> sur SiCOH (a) et sur c-Si (b).....   | 151 |
| Figure 110 : Sélectivité SiCOH/c-Si de la chimie en CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /He avec ajout d'O <sub>2</sub> en fonction de la tension de polarisation.....  | 152 |
| Figure 111 : Épaisseur relative de la chimie CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /He avec 4 sccm d'O <sub>2</sub> à 300 V <sub>bias</sub> sur SiCOH (a) et sur c-Si (b).....  | 153 |
| Figure 112 : Analyse XPS <i>ex situ</i> en profondeur (23,75°) de la chimie en CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /He avec ajout de 4 sccm d'O <sub>2</sub> à 300 V <sub>bias</sub> en fonction du temps sur SiCOH (a) et sur c-Si (b).....                                  | 153 |
| Figure 113 : Observation MET du motif après dépôt des espaceurs de grille en SiCOH (a) et après gravure en CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /He avec 4 sccm d'O <sub>2</sub> à 300 V <sub>bias</sub> durant 10 s (b).....  | 154 |
| Figure 114 : Observation MET du motif après application de la condition en CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /He avec 4 sccm d'O <sub>2</sub> à 300 V <sub>bias</sub> durant 10 s et après gravure humide en HF 1 % durant 30 s (a) et l'observation EDX du motif (b). .... | 154 |

# Table des tableaux

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 1 : Tableau récapitulatif des réactions dans un plasma. ....  | 14  |
| Tableau 2 : Plaques supports utilisées pour l'étude de coupons. ....  | 39  |
| Tableau 3 : Valeur de coefficient de Scofield. ....   | 52  |
| Tableau 4 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des matériaux simulés. ....  | 64  |
| Tableau 5 : Description du procédé de gravure par cycle. ....   | 107 |
| Tableau 6 : Résumé des vitesses de gravure et des vitesses de dépôt des chimies utilisées dans le procédé cyclé, détermination sur plaque sans motif, les valeurs «*» proviennent de la thèse de V. AhLeung [AhLeung2020]. .... | 107 |
| Tableau 7 : Paramètres de la pré-oxydation utilisée dans le procédé de gravure des espaceurs. ....  | 108 |
| Tableau 8 : Paramètres de la chimie en $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$ utilisée pour la gravure des espaceurs. ....  | 108 |
| Tableau 9 : Paramètres de la chimie en $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ utilisée pour la gravure des espaceurs. ..  | 111 |
| Tableau 10 : Mesure CD du motif 3D pour 150 s et 200 s de temps de gravure suivie d'une gravure humide en HF à 1 % de 30 s. ....  | 116 |
| Tableau 11 : Résumé des résultats de mesure d'épaisseurs des étapes de gravure successives du procédé de gravure cyclé. ....  | 121 |
| Tableau 12 : Résumé des résultats de mesure d'épaisseurs MET après gravure humide en HF 1 % durant 30 s. ....   | 123 |
| Tableau 13 : Tableau récapitulatif des procédés de gravure. ....  | 125 |
| Tableau 14 : Matériaux utilisés durant la thèse. ....   | 137 |
| Tableau 15 : Résumé des différents types de $\text{Si}_3\text{N}_4$ . ....  | 138 |
| Tableau 16 : Paramètre des chimies (hydro)fluorocarbonées utilisées. ....   | 150 |

# Glossaire

|  |  |
|--|--|
| <b>ALD, PEALD</b>  | Dépôt par couche atomique (Atomic Layer Deposition, Plasma Enhanced)   |
| <b>ALE</b>   | Gravure par couche atomique (Atomic Layer Etching)   |
| <b>AFM</b>   | Microscopie à Force Atomique   |
| <b>BEOL, FEOL, MEOL</b>  | Back End, Front End, Middle End Of Line  |
| <b>BOx</b>   | Oxyde enterré (Burried Oxide)  |
| <b>CCD</b>   | Charge Coupled Device  |
| <b>CCP, ICP, TCP</b>   | Plasma à couplage capacitif (Capacitive Coupled plasma), Plasma à couplage inductif (Inductive Coupled Plasma), Plasma à couplage par transformateur |
| <b>CD</b>  | Dimension critique (Critical Dimension)  |
| <b>CEA, CEA-Leti</b>   | Commissariat au Energie Atomique et aux énergies alternative, Laboratoire Electronique des Télécommunication et Information                          |
| <b>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> : CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub></b> | Hydrofluorocarbone : Tétrafluore de carbone, Trifluorométhane, Difluorométhane, Fluorométhane, Méthane   |
| <b>CMP</b>   | Polissage Mécano-Chimique  |
| <b>DC</b>  | Rapport cyclique (Duty cycle)  |
| <b>EDX</b>   | Energy Dispersive X-ray spectroscopy   |
| <b>ENIAC</b>   | Electronic Numerical Integrator And Computer   |
| <b>eV</b>  | Electron-Volt  |
| <b>FC</b>  | Fluorocarbonée   |
| <b>FIB</b>   | Faisceau d'ion focalisé (Focused Ion Beam)   |
| <b>Fin, FinFET</b>   | Fin Field Effect Transistor  |
| <b>FTIR</b>  | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier  |
| <b>GAA</b>   | Gate All Around  |
| <b>H<sub>2</sub></b>   | Dihydrogène  |
| <b>He</b>  | Hélium   |
| <b>HF</b>  | Acide fluoridrique   |
| <b>IMFP</b>  | Libre parcours moyen inélastique (Inelastic Mean Free Path)  |
| <b>IRDS</b>  | International Roadmap for Devices and Systems  |

## Glossaire

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| <b>LPCVD, PECVD</b>                | Low Pressure Chemical Vapor Deposition, Plasma Enhanced                        |
| <b>Md\$</b>                        | Milliards de dollars   |
| <b>ME, OE</b>                      | Gravure principale (Main Etch), Surgravure (Over etch)                         |
| <b>MEB</b>                         | Microscopie électronique à balayage  |
| <b>M-ECR</b>                       | Microwave Electron Cyclotron Resonance   |
| <b>MET</b>                         | Microscopie électronique à transmission  |
| <b>MOS, CMOS, MOSFET</b>           | Metal Oxide Semiconductor, Complementary, Field Effect Transistor              |
| <b>MSE</b>                         | Méthode des moindres carrés (Mean Square Error)                                |
| <b>O<sub>2</sub></b>               | Dioxygène  |
| <b>OES</b>                         | Spectroscopie à emission optique   |
| <b>OSG</b>                         | Organosilicate   |
| <b>RF</b>                          | Radiofréquence   |
| <b>Sccm</b>                        | Standard cubic centimeters per minute  |
| <b>SCE</b>                         | Short Channel Effect   |
| <b>SOI, FDSOI, PDSOI</b>           | Silicium sur isolant (Silicon On Insulator, Partially Depleted, Full Depleted) |
| <b>Si, p-Si, c-Si</b>              | Silicium, Silicium polycristallin, Silicium cristallin                         |
| <b>SiCl<sub>4</sub></b>            | Tétrachlorure de silicium  |
| <b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b> | Nitride de silicium  |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | Dioxyde de silicium  |
| <b>SiCOH</b>                       | Carboxyde de silicium  |
| <b>SRIM</b>                        | Stopping Range of Ions in Matter   |
| <b>RIE</b>                         | Reactive Ion Etching   |
| <b>ToF-SiMS</b>                    | Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol                       |
| <b>UV</b>                          | Ultraviolets   |
| <b>U.A.</b>                        | Unité Arbitraire   |
| <b>V<sub>bias</sub></b>            | Tension de polarisation  |
| <b>VLSI</b>                        | Very Large Scale Integration   |
| <b>XPS, AR-XPS</b>                 | Spectroscopie à photon électron X, Angle résolu                                |
| <b>XRR</b>                         | Réflectométrie à rayon X   |
| <b>ZA</b>                          | Zone active  |

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

---

Ce chapitre introduit dans une première partie le domaine de la microélectronique. Nous présentons, dans une seconde partie, les technologies utilisées pour l'intégration des transistors à architecture 3D sur plaque de silicium sur isolant complètement déplétée ou *Fully Depleted Silicon on Insulator* (FDSOI). Dans une troisième partie, nous développons un état de l'art des techniques de gravure plasma appliquées au contexte de l'étude de cette thèse à savoir **la gravure des espaceurs de grille**. Enfin, les défis et les objectifs de la thèse sont résumés à la fin du chapitre.

---

## I. Introduction à la microélectronique

Le mot « micro-électronique » est la contraction de deux termes : l'abréviation du terme de micromètre et du mot électronique. L'émergence de la microélectronique est liée à la capacité à comprendre, à caractériser et à façonner la matière à l'échelle du micron, et désormais à l'échelle du nanomètre pour les composants les plus petits.

### I.1. Histoire et contexte

Le domaine de la microélectronique est stratégique pour les pays qui le maîtrisent. Il s'agit d'une industrie compétitive où quelques acteurs dominent le marché. En termes de chiffre d'affaires, le marché mondial des semi-conducteurs est estimé à plus de 527 milliards de dollars (Md\$) en 2021 et devrait atteindre 573 Md\$ en 2022 [SIA] [WSTS].

En 1926, J.E. Lilienfeld pose les bases de la microélectronique en proposant le principe du transistor Métal-Oxyde-Semi-conducteur à effet de champ ou *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor* (MOSFET) [Lilienfeld1930]. C'est en 1947 dans les laboratoires Bell par J. Bardeen, W. Shockley et W. Brattain que le premier transistor bipolaire sur substrat de germanium fut fabriqué [Bardeen1948]. Ces travaux ont été récompensés par le prix Nobel de Physique en 1956. Le transistor est dans sa déclinaison le composant fondamental du calcul logique.

Le premier ordinateur ENIAC (*Electronic Numerical Integrator And Computer*) voit le jour en 1947. Il était constitué de 17.468 tubes à vide et occupait une surface de 167 m<sup>2</sup> tout en pesant plus de 30 tonnes. Il pouvait effectuer 5000 opérations par seconde.

En 1958, l'ingénieur J. Kilby de Texas Instrument crée le premier circuit intégré [Kilby1976]. Ce travail fut lui aussi récompensé par le prix Nobel de Physique en 2000. Deux ans plus tard, en 1960, le premier transistor à effet de champ ou *Field Effect Transistor* (FET) est fabriqué une nouvelle fois aux laboratoires Bell par M. Atalla et D. Kahng [Atalla1963].

Peu de temps après, dans les années 60, G. Moore, cofondateur d'Intel, postule une loi éponyme [Moore1965]. Elle prédit une tendance de doublement du nombre de transistors tous les 18 mois sur une même surface. Cette tendance est toujours d'actualité comme l'illustre la Figure 1. Une décennie plus tard, en 1971, le premier microprocesseur « 4004 » de l'entreprise Américaine Intel est commercialisé. Ce microprocesseur est composé de 2300 transistors intégrés qui permettent l'exécution de 92.000 instructions par seconde.



### I.2. Transistor MOS à effet de champ

Le transistor unipolaire MOSFET illustré en Figure 2 est composé d'une grille, d'une source et d'un drain. Son rôle est de faire commuter un état passant vers un état bloqué via un contrôle de la polarisation de la grille caractérisé par sa tension de seuil. Son principe physique de fonctionnement repose sur l'effet de champ électrique appliqué sur la grille. Quand l'application d'une différence de potentiel atteint la tension de seuil, les charges libres sont repoussées de la jonction entre l'oxyde de grille et le semi-conducteur créant une zone de déplétion. En augmentant encore la tension, une zone d'inversion a lieu où des porteurs de charge peuvent circuler. Ce contrôle de l'état passant ou bloqué du transistor permet de faire circuler ou non les électrons entre la source et le drain dans le « canal électronique ».

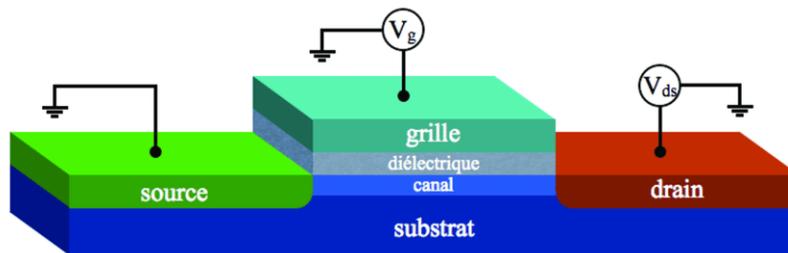


Figure 2 : Schéma simplifié d'un transistor MOS à effet de champ.

Le transistor seul ne permet pas de faire des calculs de logique. C'est en interconnectant un certain nombre de transistors entre eux qu'il est possible de réaliser ce que l'on appelle des « portes logiques ». Ces portes logiques permettent d'effectuer des opérations élémentaires de la logique standard (et, ou, non) menant aux opérations de l'arithmétique : addition, soustraction, multiplication etc. La réalisation de fonctions logiques est faite par la connexion complémentaire de transistors de type p-MOS et de type n-MOS. Les circuits intégrés sont basés sur ce type d'architecture. On appelle cette architecture *Complementary Metal Oxide Semiconductor* (CMOS).

La longueur de grille, notée  $L_G$ , est un critère de performance important dans le domaine de la microélectronique. Pour comprendre la course à la miniaturisation, une distinction entre longueur de grille et nœud technologique doit être précisée. La longueur de la grille du transistor est une longueur physique correspondant directement à la taille de la grille. *A contrario*, le nœud technologique est une notion plus complexe. Dans les débuts de la course à la miniaturisation, le nœud technologique était égal à la longueur de la grille. Aujourd'hui, il comprend des critères autres que la longueur, tels que l'introduction de nouveaux matériaux améliorant les performances ou encore le type d'architecture. Le nœud technologique traduit une longueur de grille équivalente en prenant en compte ces nouveaux critères. Il peut être ainsi inférieur à une longueur de grille physique. C'est le nœud technologique qui est le critère d'intérêt quand on parle de miniaturisation des transistors.

#### I.2.1. Passage d'une architecture 2D vers une architecture 3D

La feuille de route de l'IRDS sur la miniaturisation du transistor en Figure 3 montre l'évolution des changements d'architectures des transistors. Au début de la microélectronique, l'élaboration des premiers transistors a évolué sous forme d'une architecture planaire ou architecture 2D utilisant un substrat de silicium vers l'utilisation de substrat partiellement déplété en silicium sur oxyde isolant ou *Partially Depleted Silicon On Insulator* (PDSOI) au complètement déplété en silicium sur oxyde isolant ou *Fully Depleted Silicon On Insulator* (FDSOI). Le contrôle de la grille sur le canal électronique s'effectuait sur une région plane du substrat.

Avec la réduction de la longueur de grille, des effets quantiques sont apparus tels que l'effet de canaux court ou *Short Channel Effect* (SCE) et l'effet tunnel [Colinge2008] [Sze2012]. Ces effets quantiques altèrent les performances électriques des transistors.

Pour pallier ces effets quantiques, un contrôle électrostatique de la grille peut être apporté par une architecture 3D [Colinge1996] [Cheng2017]. Pour cela, une voie possible est l'enrobage de la grille autour d'un aileron (*Fin* en anglais) de Si surélevé par rapport à sa base. La différence de structure entre une architecture planaire et une architecture 3D de type *Fin Field Effect Transistor* (FinFET), par exemple, est une grille qui couvre les deux faces latérales et le haut du silicium comme on peut le voir en Figure 3. L'architecture FinFET et a été adoptée en production pour le nœud technologique 10 nm et est toujours utilisée [Xie2016] [Cho2016].

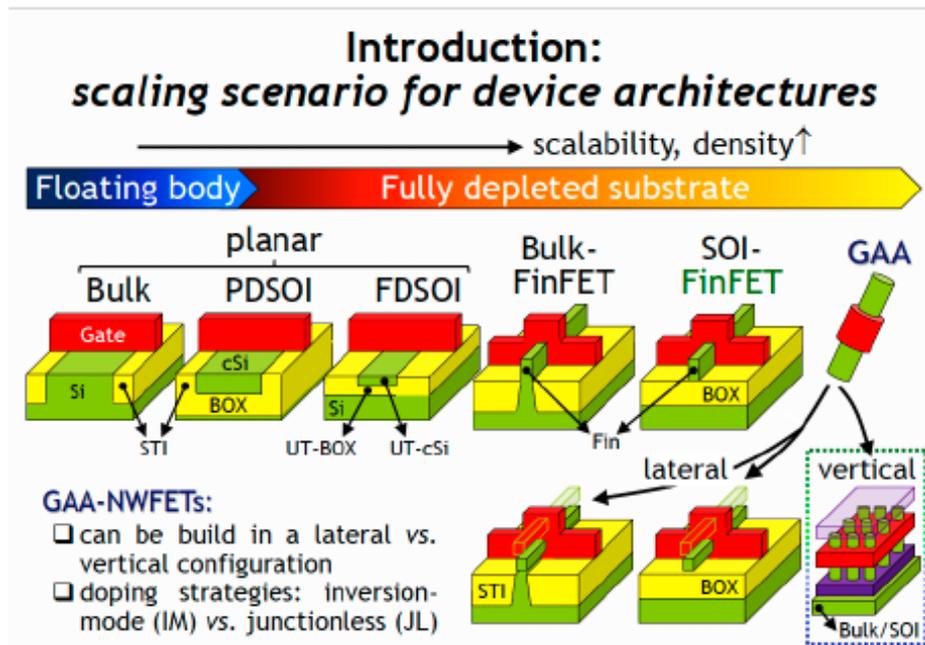


Figure 3 : Schéma de l'évolution de l'architecture 2D vers 3D des transistors CMOS [IRDS2020].

Quand on parle de FinFET, plusieurs morphologies existent. Suivant le type de substrat utilisé, l'aileron de Si qui constituera le canal électronique du futur transistor peut être :

- Décorrélé du substrat par une couche d'oxyde enterré dans le Si [Colinge2004] montré en Figure 4a.
- Faire partie intégrante du substrat Si montré en Figure 4b et Figure 4c.

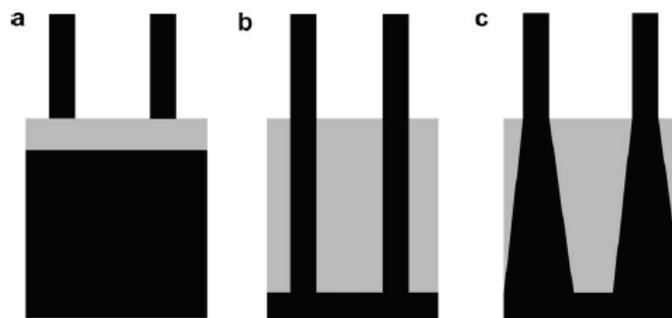


Figure 4 : Schéma de différent type de FinFET (a) sur FDSOI, (b) aileron de Si connecté au substrat, (c) aileron de Si en double pente connectée au substrat [Shamiryan2009].

Bien que l'effet du SCE soit réduit par le contrôle de la grille autour des trois faces du canal du FinFET, le manque de courant est encore une limitation. La prochaine intégration prévue par la feuille de route de l'IRDS est une grille qui entoure intégralement le canal ou *Gate All Around (GAA)* [Colinge2008] [Kuhn2012] [Cheng2017].

### I.2.2. Vers des structures séquentielles 3D

L'intégration à très grande échelle ou *Very Large Scale Integration (VLSI)* permet d'augmenter le nombre de transistors sur une même surface. La feuille de route de l'IRDS prévoit une intégration de l'architecture FinFET jusqu'en 2022 puis une évolution vers une intégration de l'architecture GAA s'étalant de 2022 à 2034. Enfin, une intégration séquentielle totalement verticale d'empilements sur plusieurs niveaux de transistor est prévue à l'horizon de 2030 à 2034 (voir Figure 5).

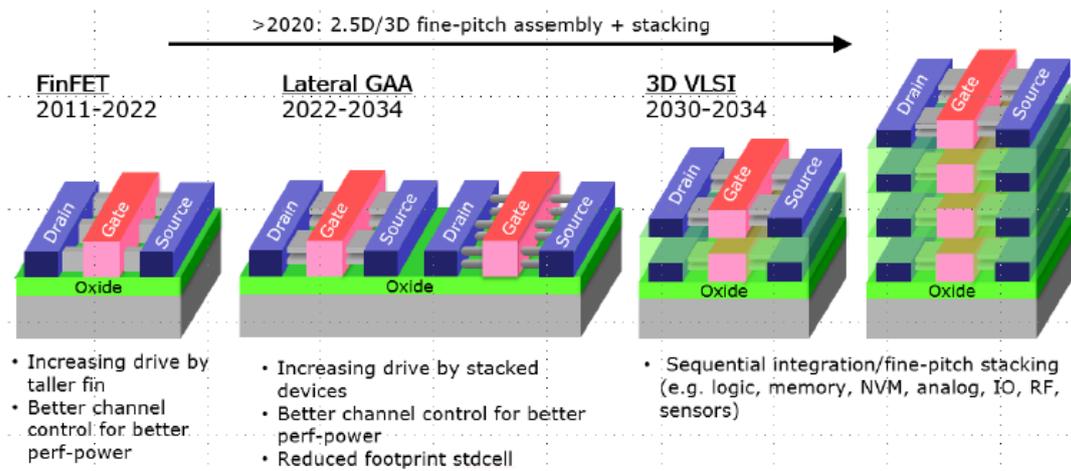


Figure 5 : Feuille de route de l'évolution de l'intégration des transistors [IRDS2020].

Des études d'intégrations séquentielles sont actuellement menées. À titre d'exemple, en Figure 6, la technologie d'intégration séquentielle appelée « Coolcube » et développée au CEA-Leti propose une intégration d'un second niveau de transistors au-dessus d'un transistor de base. Un des verrous technologiques de cette intégration provient du budget thermique à ne pas dépasser pour la fabrication du second niveau de transistor. Il a été démontré qu'un budget cumulé de 500 °C durant 2 heures constitue la limite principale pour ne pas dégrader fortement les performances du transistor du premier niveau [Batude2017].

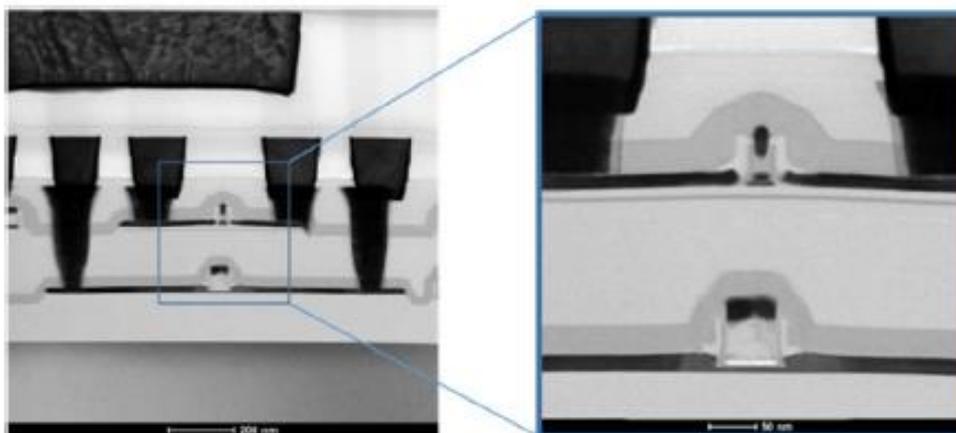


Figure 6 : Image de transistor avec la technologie Coolcube™ [Brunet2016].

Les étapes de formation d'un transistor avec l'activation de dopants, la formation de grille, l'épitaxie ou encore le dépôt des espaceurs sont classiquement toutes au-dessus de ce budget thermique [Hartmann2014] [Mathieu2015] [Lu2017] [Tsiara2018]. Pour autant, des solutions existent et sont en cours de développement au CEA-Leti. Dans le cas des espaceurs du premier niveau, le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) est déposé autour du motif par couches atomiques assistées par plasma ou *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition* (PEALD) à 630 °C. Cette température est bien trop élevée pour le second niveau. Un nouveau matériau, le SiCOH est, quant à lui, déposé à 400 °C. Couplé à ses caractéristiques de faible constante de permittivité diélectrique, le SiCOH se trouve être un matériau de choix pour l'intégration séquentielle [Benoit2015] [Brunet2016]. La gravure de ce matériau est donc importante pour ce type d'application.

### 1.3. Conclusion

Nous venons de voir que le domaine de la microélectronique est un domaine porteur et innovant. Il s'est attelé depuis ses débuts à la miniaturisation des transistors. L'augmentation accrue de la vitesse de calcul et de la diminution de la consommation électrique ont été permis par une intégration du nombre de transistors de plus en plus importante dans un microprocesseur. Cette intégration a permis des avancées majeures et a révolutionné notre société. L'émergence du numérique et de l'informatique en sont des exemples. Cette course à la miniaturisation résumée par la loi de Moore s'accompagne d'un investissement massif en capitaux pour continuer la voie qu'elle s'est tracée. Elle est source d'innovation et pose de nombreux défis à relever pour la réalisation des nœuds technologiques avancés. L'introduction de nouveaux matériaux, le passage des architectures 2D à 3D ou encore les futures intégrations pourraient permettre de repousser encore un peu plus les limites physiques.

## II. Intégration Front End of Line (FEOL)

La miniaturisation et la recherche de performance ont fait évoluer les architectures 2D des transistors vers des architectures 3D [Radamson2017]. Dans cette partie, nous allons décrire succinctement les premières étapes de fabrication de composant à architecture 3D avec une focalisation sur la problématique de la gravure des espaces de grille pour des nœuds avancés.

En microélectronique, trois niveaux d'intégrations peuvent être définis. Le *Front End Of Line* (FEOL), le *Middle End Of Line* (MEOL) et le *Back End Of Line* (BEOL). La réalisation des premières étapes élémentaires de formation des transistors est effectuée dans le niveau du FEOL, celui situé au plus proche de la plaque de Si. Le MEOL est un niveau intermédiaire où l'on isole la partie FEOL pour permettre d'accueillir les connexions métalliques. Le BEOL, illustré en Figure 7, est la zone d'intégration où l'on forme des connexions entre les transistors du niveau inférieur. La Figure 7a présente une vue en coupe des interconnexions métalliques. Les transistors sont reliés par un métal conducteur isolé par un matériau de faible constante diélectrique. Le matériau isolant permet d'éviter les claquages électriques, de diminuer les effets capacitifs entre interconnexion, et de limiter les délais d'interconnexions [Possémé2005]. La Figure 7b présente les connexions en vue 3D où le matériau isolant a été retiré. La Figure 7c schématise les différents niveaux d'intégration. Ces différents niveaux comportent des centaines d'étapes élémentaires. Ils concluent l'intégration et permettent *in fine* de réaliser un circuit composé de milliards de transistors interconnectés.

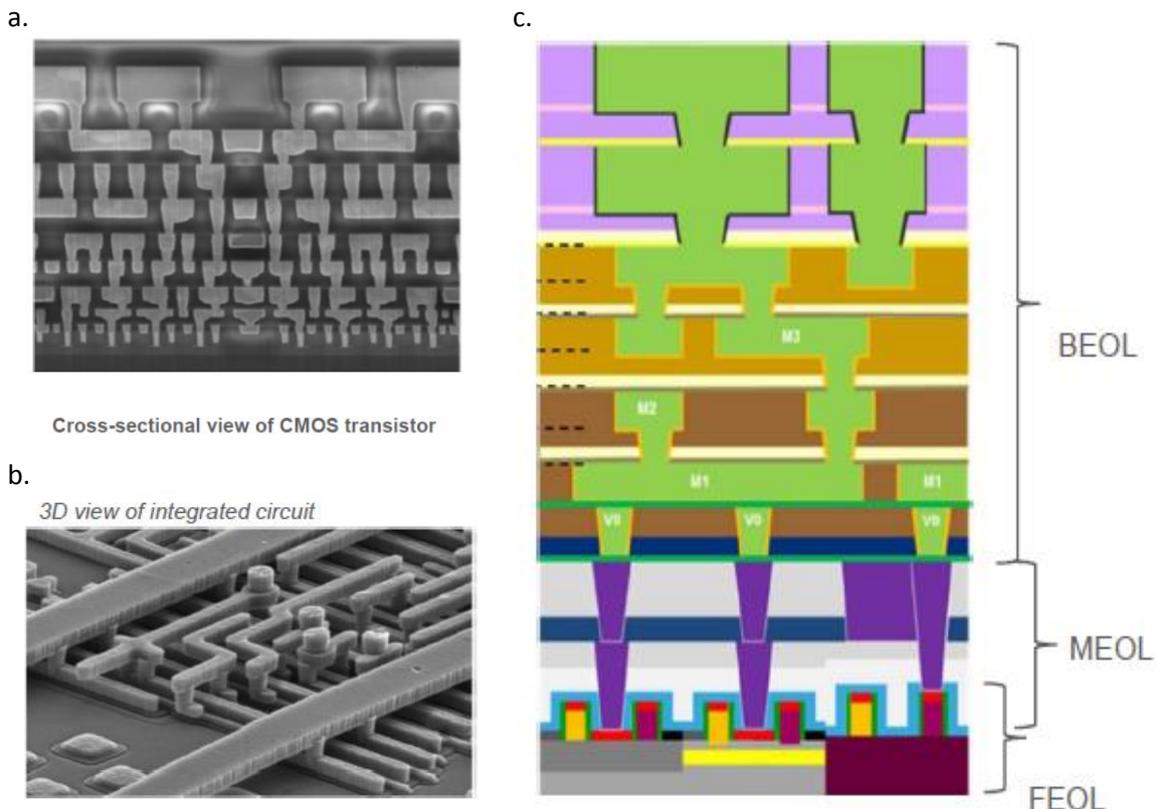


Figure 7 : Observation au microscope électronique d'une coupe des interconnexions métalliques d'un transistor CMOS (a), observation 3D des interconnexions métalliques [Bakshi2018] (b) et schéma représentatif des différents niveaux d'intégration (c).

### II.1. Étape de fabrication du transistor à architecture 3D : du substrat vers l'étape de gravure des espaceurs de grille

La fabrication d'un transistor se décompose en une succession d'étapes élémentaires. À partir d'un substrat des étapes de gravure, de photolithographie, de nettoyage, d'implantation, d'épitaxie, de recuit ou encore de polissage mécano-chimique (CMP) sont couramment utilisées.

Cette partie s'intéresse aux étapes d'intégration du niveau FEOL du transistor à architecture 3D. Elle décrit les premières étapes de fabrication jusqu'à arriver à l'étape de la gravure des espaceurs, qui constitue le cœur de ce travail de thèse. Une succession d'étapes permet d'arriver au motif étudié durant cette thèse. Nous allons en détailler les principales étapes de l'intégration de type fausse grille ou *gate last*.

#### II.1.1. Formation de la Zone Active (ZA)

La première étape débute par le choix du substrat. Pour notre application, c'est un substrat de type FDSOI qui est choisi. Une étape d'épitaxie peut être envisagée au préalable pour obtenir une épaisseur de Si monocristallin, noté c-Si, pouvant atteindre une centaine de nanomètre. Une épitaxie consiste à faire croître à l'aide de précurseurs un matériau ayant des caractéristiques physiques proches du matériau sous-jacent. Dans notre cas, il s'agit d'une épaisseur de c-Si constitutive de la zone active (ZA) de 36 nm comme montré en Figure 8. La ZA est la région du transistor où les charges transitent de la source vers le drain en passant dans le canal électronique. Les Figures 8 à 14 ne sont pas à l'échelle, les informations sur les longueurs sont données à titre indicatif.

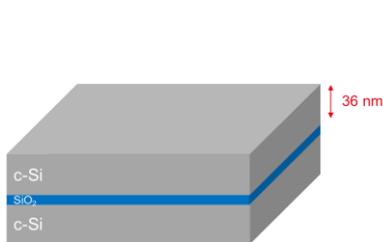


Figure 8 : Substrat FDSOI épitaxié.

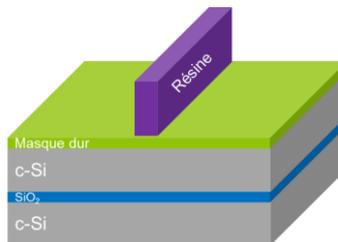


Figure 9 : Étape de dépôt du masque dur et de la résine.

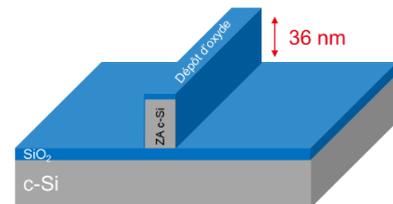


Figure 10 : Étape de gravure du masque dur.

La lithographie ou photolithographie est une technique d'impression par interaction entre lumière et matière. Cette technique insole une résine à l'aide d'une lumière par l'intermédiaire d'un masque pour transférer une image vers un substrat. La Figure 9 illustre la seconde étape constituée du dépôt de masque dur suivi de la formation par photolithographie d'un motif en résine photosensible pour la définition du motif de la ZA.

La troisième étape est le transfert de la ZA par gravure sèche en chimie  $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{N}_2/\text{He}$  et en chimie  $\text{HBr}/\text{O}_2$  avec arrêt sur l'oxyde enterré, noté BOX pour *Burried Oxide*. La technique de gravure sèche ou gravure par plasma est détaillée dans la partie III de ce chapitre. Un nettoyage par gravure humide est effectué après cette étape. La Figure 10 présente une sous-étape de dépôt d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) de 4 à 6 nm qui sert de couche d'arrêt pour la gravure de grille pour les prochaines étapes.

Il est à noter qu'entre chaque étape, des caractérisations de mesures d'épaisseurs et de dimensions critiques, notée CD pour *Critical Dimension* correspondant à la largeur du motif, sont effectuées pour s'assurer du bon déroulé du procédé.

### II.1.2. Formation de la fausse grille

La quatrième étape, illustrée par la Figure 11, consiste en un dépôt de Silicium polycristallin (p-Si) qui forme la grille sacrificielle pour des étapes plus avancées de l'intégration. Une sous-étape de planarisation par CMP permet de corriger la topologie générée par le dépôt. Des dépôts de masques durs en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et en  $\text{SiO}_2$  sont effectués. Ce dépôt est suivi d'une étape de photolithographie pour définir la grille en p-Si.

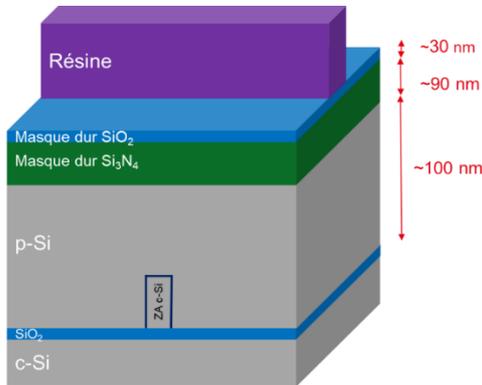


Figure 11 : Étape de masque dur de la grille en p-Si avec dépôt de résine.

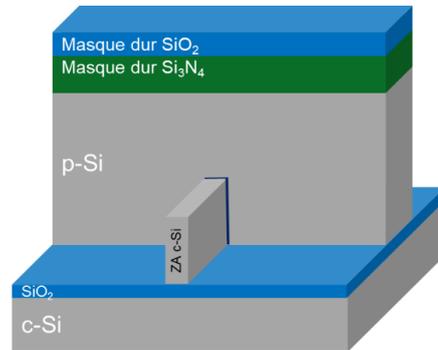


Figure 12 : Étape de formation de la grille en p-Si.

La cinquième étape est l'ouverture des masques durs en chimie fluorocarbonée et la gravure de la fausse grille en p-Si avec arrêt sur oxyde en chimie  $\text{HBr}/\text{O}_2$ . La Figure 12 représente l'étape de formation de la grille en p-Si après nettoyage.

### II.1.3. Formation des espaceurs

La sixième étape, présentée en Figure 13, consiste à réaliser un dépôt conforme du matériau qui constituera les espaceurs. Il s'agit d'une étape de dépôt de 11,5 nm par PEALD à 630 °C pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou un dépôt de 9 nm en PEALD à 400 °C pour le  $\text{SiCOH}$  sur l'ensemble du dispositif. La définition ainsi que les propriétés des espaceurs de grille sont décrites dans la section II.2 ci-après. La dernière étape qui nous intéresse plus particulièrement durant cette thèse : **la gravure des espaceurs avec arrêt sur Si et  $\text{SiO}_2$**  est présentée en Figure 14.

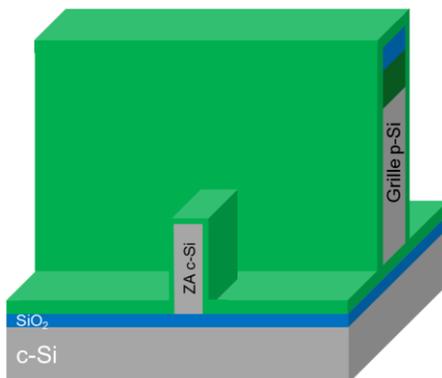


Figure 13 : Étape de dépôt.

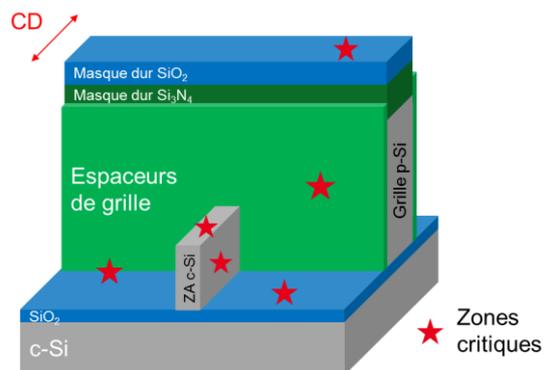


Figure 14 : Étape de gravure des espaceurs de grille.

Le passage à une architecture 3D apporté par l'augmentation de la hauteur de la ZA impose un temps de gravure plus important. Cette augmentation du temps de gravure expose les zones fonctionnelles du futur transistor. La source et le drain de la ZA ou encore les espaceurs de grille sont alors en contact prolongé durant l'étape de gravure.

Les objectifs de la gravure des espaceurs de grille sont donc de limiter la consommation du c-Si de la ZA et de son endommagement tout en éliminant les espaceurs parasites sur les flancs de la ZA. La préservation latérale du CD des espaceurs de grille et sans pied à leurs bases, comme nous le verrons ci-après, sont essentielles afin de conserver les propriétés d'isolation électrique entre la source et le drain avec la grille. La préservation du masque dur protégeant la grille et une absence de résidu sur le BOX sont également des critères à considérer. L'ensemble de ces contraintes illustrées par des étoiles sur la Figure 14 constituent à ce jour les défis de la gravure des espaceurs de grille pour des architectures 3D. Elles sont décrites plus en détail dans la partie IV de ce chapitre.

L'étape après la gravure des espaceurs consiste en un nettoyage humide pour enlever les éventuels résidus de gravure. Une étape d'épitaxie de la source et du drain est effectuée pour les surélever. Cette étape d'épitaxie est conditionnée par le bon état de surface après gravure des espaceurs. Enfin, une étape d'implantation à lieu pour doper la zone épitaxiée de la ZA en Si. Les étapes de retrait de la fausse grille, de formation de la grille, de la prise des contacts et de l'interconnexion des transistors propres au niveau du BEOL ne sont pas décrites. Le rôle des espaceurs de grille ainsi que leurs propriétés sont décrites ci-après.

### II.2. Espaceurs de grille

#### II.2.1. Rôle des espaceurs de grille pour les transistors

Les espaceurs de grille sont des éléments qui permettent d'assurer une protection de la grille lors du dopage de la source et du drain. Ils permettent également d'isoler de manière électrostatique la grille lors d'une application d'un potentiel aux bornes de la source, du drain et de la grille. Le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est un matériau diélectrique largement utilisé dans le domaine de la microélectronique [Guraya1990]. Ces propriétés électriques et mécaniques lui permettent d'être utilisé notamment à l'état amorphe pour les espaceurs de grille des transistors CMOS [Koehler2012]. La présence des espaceurs induit une capacité parasite entre la source, le drain et la grille. Cette capacité parasite constitue un des plus grands facteurs de la capacité totale des transistors [Suzuki1999] [Mohapatra2003]. Le délai d'interconnexion  $\tau$  du transistor est relié par la formule suivante :

$$\tau = R_{ON}C_{parasite} \quad (\text{Eq 1.1})$$

où  $R_{ON}$  est la résistance du circuit et  $C_{parasite}$  est la capacité parasite entre la grille, la source et le drain.

Ce délai doit ainsi être le plus faible possible pour avoir de bonne performance électrique du dispositif.

#### II.2.2. Permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique  $\epsilon$  est un paramètre physique décrivant la capacité d'un matériau à réagir à une sollicitation extérieure de type électromagnétique  $\mathbf{E}$  et à acquérir un moment électrique  $\mathbf{P}$ . Une faible valeur traduit donc une interaction faible avec son environnement. La capacité parasite est proportionnelle à la permittivité. Pour l'application des espaceurs, des matériaux à faible permittivité sont actuellement recherchés afin de diminuer la capacité parasite entre la grille et les espaceurs. La relation entre polarisation  $\mathbf{P}$  et champ électrique  $\mathbf{E}$  peut être définie par la relation :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1) = \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (\text{Eq 1.2})$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\varepsilon_r$  est la permittivité relative du matériau, aussi appelée constante diélectrique, et  $\chi_e$  est la susceptibilité du matériau.

La relation de Clausius-Mosotti permet d'obtenir la permittivité relative ou constante diélectrique du matériau :

$$\frac{\rho_m}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad (\text{Eq 1.3})$$

avec  $\rho_m$  la densité du matériau.

La communauté de la microélectronique a adopté la convention « k » pour désigner la constante diélectrique relative  $\varepsilon_r$  [Maex2003]. Dans la suite du document, nous utiliserons également cette notation. D'après la feuille de route de l'IRDS, pour augmenter les performances des dispositifs, il est nécessaire d'obtenir un meilleur contrôle électrostatique de la grille. Une évolution vers des matériaux de faible permittivité dits low-k, présentée en Figure 15, est ainsi nécessaire pour la diminution de la constante diélectrique des espaceurs de grille afin d'améliorer les performances en réduisant le délai d'interconnexion.

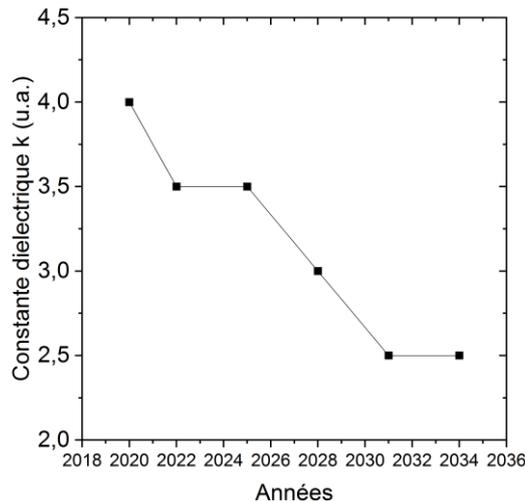


Figure 15 : Évolution de la constante diélectrique pour les espaceurs [Auth2017] [IRDS2020].

Nous avons vu, dans la section I.2.2 de ce chapitre, que le SiCOH présente de nombreux avantages. En effet, il peut être déposé à plus faible température et a une constante diélectrique plus faible qu'un  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La constante diélectrique d'un SiCOH dense est aux alentours de 4 comparativement à un  $\text{Si}_3\text{N}_4$  qui est de 7 [Brunet2016]. L'enjeu est donc de pouvoir graver ce matériau, au même titre que le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , tout en respectant les critères stricts de la gravure des espaceurs détaillés dans la partie IV de ce chapitre.

### II.3. Conclusion

L'introduction des nouvelles architectures 3D pour les transistors ainsi que de nouveaux matériaux à faible constante diélectrique imposent à la gravure des espaceurs de nombreux défis. Comme nous le verrons plus en détail dans la partie IV, une mauvaise gravure des espaceurs de grille (profil non droit ou présence de pied) aura un impact sur les performances électriques du futur transistor. Nous allons voir dans la prochaine partie une revue des principaux enseignements de la littérature sur la gravure des principaux matériaux  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  et Si pour établir une stratégie de gravure pour les espaceurs de grille à architecture 3D.

### III. État de l'art de la gravure des matériaux pour les espaceurs de grille

Dans cette partie nous commençons par rappeler les notions fondamentales de la technique de gravure par plasma. Puis, dans un second temps, nous nous intéressons aux chimies (hydro)fluorocarbonées utilisées pour la gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sélective au Si et au  $\text{SiO}_2$ . Nous nous focalisons sur l'utilisation de ces chimies pour l'application des espaceurs de grille afin de répondre aux critères de gravure de cette étape. Plus précisément, il s'agit de ne pas endommager la couche d'arrêt de Si ou de  $\text{SiO}_2$  tout en gravant le pied à la base des espaceurs de grille et les espaceurs parasites sur les flancs de la ZA ou encore la préservation du CD. Des exemples associés aux applications de la gravure des espaceurs de grille sont présentés. Enfin, dans une dernière partie, nous détaillons des techniques alternatives aux gravures continues.

#### III.1. Généralité sur la gravure plasma pour la microélectronique

Comme nous l'avons vu précédemment, la fabrication d'un transistor est réalisée par une succession d'étapes élémentaires. Ici, nous allons nous intéresser à la technique de gravure qui est l'un des outils privilégiés pour la fabrication des transistors.

La gravure est un procédé d'enlèvement de matière. Deux grandes familles de gravure existent : la gravure humide et la gravure sèche.

Historiquement, les transistors étaient produits par gravure humide. Elle utilise des solvants et des acides qui réagissent chimiquement avec la surface des matériaux. Les réactions chimiques sont isotropes. *A contrario*, la gravure par plasma conduit généralement à une gravure anisotrope. La Figure 16 montre la différence du profil gravé entre l'application d'une gravure isotrope et d'une gravure anisotrope.

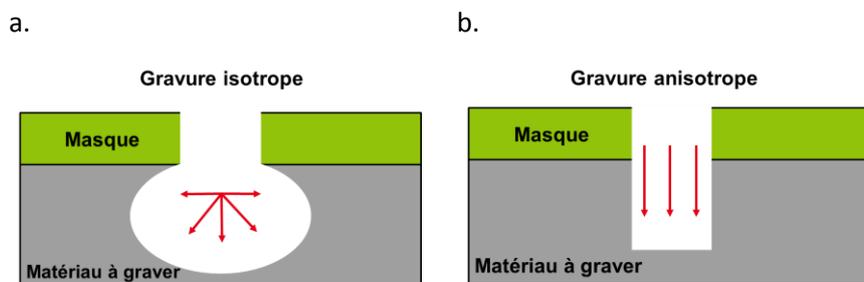


Figure 16 : Schéma d'une gravure isotrope (a) et anisotrope (b).

Le coefficient  $A$  est défini comme le pourcentage d'anisotropie de la gravure par la relation :

$$A = 1 - \frac{v_{\text{gravure latérale}}}{v_{\text{gravure verticale}}} \quad (\text{Eq 1.4})$$

Un des paramètres fondamentaux de la gravure est la sélectivité de gravure notée  $S_{A/B}$  entre deux matériaux A et B. Elle est définie comme le rapport entre la vitesse de gravure du matériau que l'on veut graver et la vitesse de gravure du matériau que l'on veut préserver.

Elle s'écrit comme suit :

$$S_{A/B} = \frac{v_{gravure\ matériau\ A}}{v_{gravure\ matériau\ B}} \quad (\text{Eq 1.5})$$

Le besoin de directivité et de sélectivité s'est fait sentir pour des nœuds technologiques toujours plus réduits [Donnelly2013]. Cette directivité s'accompagne d'un contrôle des zones à graver. La gravure permet ainsi d'obtenir un motif conforme, en théorie, entre le dessin d'origine prévu par les concepteurs et le résultat de l'étape de photolithographie. En effet, une fois le motif défini, il est transféré grâce à la gravure. L'interaction entre lithographie et gravure est d'autant plus importante qu'un motif mal défini conduira à une gravure non optimale au sens du concepteur.

### III.1.1. Réactions physico-chimie dans le plasma

Le plasma utilisé pour la gravure sèche est un milieu partiellement ionisé où de nombreuses réactions interviennent. Les électrons au sein du plasma ont une certaine probabilité d'interagir avec les espèces en présence dans la chambre du réacteur. Le plasma est ainsi constitué d'électrons, d'espèces neutres, d'ions, d'espèces excitées, de radicaux ou encore de photons qui rendent la compréhension de son état difficile. Par la suite nous appellerons « A », « B » des espèces monoatomiques et « AB » une espèce moléculaire. Les réactions prépondérantes dans le plasma sont résumées dans le Tableau 1 :

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| Ionisation                         | $A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$<br>$AB + e^- \rightarrow AB^+ + 2e^-$ |
| Excitation électronique            | $A + e^- \rightarrow A^* + e^-$<br>$A^* \rightarrow A + h\nu$          |
| Dissociation moléculaire           | $AB + e^- \rightarrow A \cdot + B \cdot + e^-$                         |
| Attachement électronique           | $AB + e^- \rightarrow AB^-$  |
| Transfert de charge                | $A^+ + B \rightarrow A + B^+$  |
| Photo-ionisation                   | $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$                                       |
| Transfert de quantité de mouvement | $A + e^- \rightarrow A + e^-$<br>$A + B \rightarrow A + B$             |

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des réactions dans un plasma.

Quatre principales réactions sont détaillées ici.

Les réactions d'**ionisations** permettent d'entretenir le plasma car le système produit un électron de plus en fin de la réaction. On appelle ce phénomène « cascade électronique ».

*A contrario*, l'**excitation électronique** est une interaction avec un électron ayant une énergie trop faible pour ioniser l'espèce mais suffisante pour apporter une modification de son état vers un état excité. Elle peut être de type rotationnel, vibrationnel ou une combinaison des deux. L'état excité de l'espèce est métastable. L'espèce excitée peut émettre un photon d'énergie  $h\nu$  pour se déexciter et revenir dans son état initial. Ces photons émis peuvent être collectés via un spectromètre. Il est alors possible de suivre les raies caractéristiques des espèces en présence dans la chambre du réacteur.

La **dissociation moléculaire** est un processus qui sépare une molécule mère AB en deux sous-produits A et B après interaction avec un électron. Les deux sous-produits de la réaction sont des radicaux très réactifs. Ils sont par nature instables, car ils sont formés d'électrons non appariés d'où leurs fortes réactivités.

L'**attachement électronique** est un processus pour lequel un électron interagit avec une espèce pour lui transmettre sa charge. L'espèce devient donc électronégative. Ces ions négatifs n'interfèrent quasiment pas avec la surface du matériau car ils sont repoussés par le potentiel créé par la gaine. Ils restent confinés dans le plasma avant d'interagir avec d'autres espèces via un autre chemin de réaction.

### III.1.2. Réactions de surface

Les réactions de surfaces font intervenir les espèces créées lors des réactions dans le plasma et la surface des parois de la chambre et/ou le matériau à graver. Ces réactions peuvent être de deux natures. L'une physique est appelée « pulvérisation » et l'autre chimique. Ces réactions sont la source des phénomènes de gravure (ou de dépôt) du matériau considéré.

#### III.1.2.i. Pulvérisation physique

Pour la pulvérisation, l'énergie acquise d'un ion sous forme cinétique peut être fournie par la différence de potentiel de la gaine ou l'application d'une tension de polarisation, appelée  $V_{\text{bias}}$ , qui l'accélère. L'énergie acquise par la particule peut être suffisante pour rompre la liaison atomique du matériau. Cette pulvérisation dépend de l'énergie des ions mais également de l'angle incident d'impact [Barklund1993] [Cho2000]. Elle varie comme la racine carrée de l'énergie incidente. Le taux de pulvérisation  $Y$  est donné par [Matsunami1984] [Steinbruchel1989] :

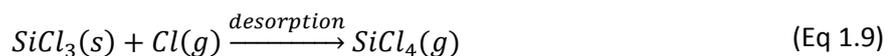
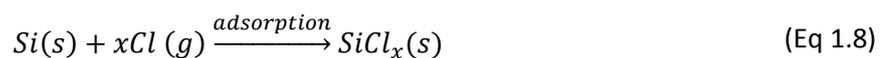
$$Y = A(\sqrt{E_{\text{ion}}} - \sqrt{E_{\text{seuil}}}) \quad (\text{Eq 1.6})$$

avec  $A$  un pré-facteur dépendant de l'angle d'incidence de l'ion,  $E_{\text{ion}}$  l'énergie des ions et  $E_{\text{seuil}}$  l'énergie de seuil dépendant du matériau.

La pulvérisation a lieu quand  $E_{\text{ion}} > E_{\text{seuil}}$ . En dessous de cette énergie de seuil des atomes de surface peuvent être déplacés. Cependant, en présence d'espèces adsorbées sur la surface, ces éléments peuvent affaiblir la liaison du matériau. Ainsi, une pulvérisation à faible énergie (en dessous de l'énergie de seuil) peut quand même avoir lieu (voir section III.3.2 de ce chapitre).

#### III.1.2.ii. Réaction chimique

Les espèces formées dans le plasma peuvent réagir chimiquement avec les atomes du substrat. Ces réactions peuvent donner lieu à la formation de produits volatils dans le cas d'une gravure ou à la formation d'espèces non volatiles dans le cas de dépôt. À titre d'illustration, la gravure du Si par gaz halogéné (F, Cl etc.), ici avec le chlore, peut se dérouler comme suit [Flamm1981] [Flamm1990] :



La dissociation du dichlore en radicaux de chlore se fait par interaction avec un électron du plasma (Eq 1.7). Le radical de chlore, très réactif, peut s'adsorber sur le Si de surface pour former du  $\text{SiCl}_x$  (Eq 1.8). Le produit de réaction entre un radical de chlore et l'espèce  $\text{SiCl}_3$  forme par recombinaison l'espèce  $\text{SiCl}_4$  qui est un produit volatil et peut facilement désorber de la surface (Eq 1.9). Des phénomènes de diffusion à travers le matériau sont également envisageables suite à une adsorption.

Une autre réaction rencontrée est la recombinaison. Il s'agit d'un phénomène chimique entre deux espèces qui se produit à la surface en réaction avec l'énergie apportée par les ions énergétiques. Ce phénomène dépend d'un paramètre thermodynamique qui est l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$ . Le calcul de ce paramètre indique, s'il est négatif, que la réaction est thermodynamiquement favorable.

### III.1.2.iii. Synergie entre réaction chimique et physique

La gravure par plasma est généralement une combinaison de réactions chimiques et physiques. On la retrouve souvent dans la littérature sous le terme de *Reactive Ion Etching* (RIE). Coburn *et al.* ont montré lors d'une gravure du Si une synergie entre un gaz de XeF<sub>2</sub> et d'Ar [Coburn1979]. La vitesse de gravure est alors multipliée par 12 dans leur condition. Cette synergie peut être exploitée pour répondre simultanément aux problématiques d'anisotropie et de sélectivité. De ce fait, la gravure par plasma est désormais un outil incontournable pour la fabrication des dispositifs microélectronique.

### III.2. Gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sélectivement au Si et au SiO<sub>2</sub> par chimie (hydro)fluorocarbonée

De nombreux gaz de type (hydro)fluorocarbonés (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>) sont utilisés depuis les années 1980 pour graver le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sélectivement au Si et au SiO<sub>2</sub>. Ces gaz (hydro)fluorocarbonés sont associés à différents gaz réactifs (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, SiCl<sub>4</sub>) et de gaz neutre de dilution (N<sub>2</sub>, Ar, He). Ces associations ont permis d'améliorer les sélectivités de gravure entre ces matériaux et de proposer des compréhensions sur les mécanismes de gravure de plus en plus fine.

#### III.2.1. Gaz fluorocarboné et hydrofluorocarboné

Les premières études se sont tournées vers les plasmas à base de fluorocarbure [Sanders1982] [Kastenmeier1996]. Ces molécules ont la propriété de se dissocier au sein du plasma pour réagir avec la surface par fluoruration [Joyce1988] [Robey1989]. La Figure 17 schématise le mécanisme de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par chimie fluorocarbonée.

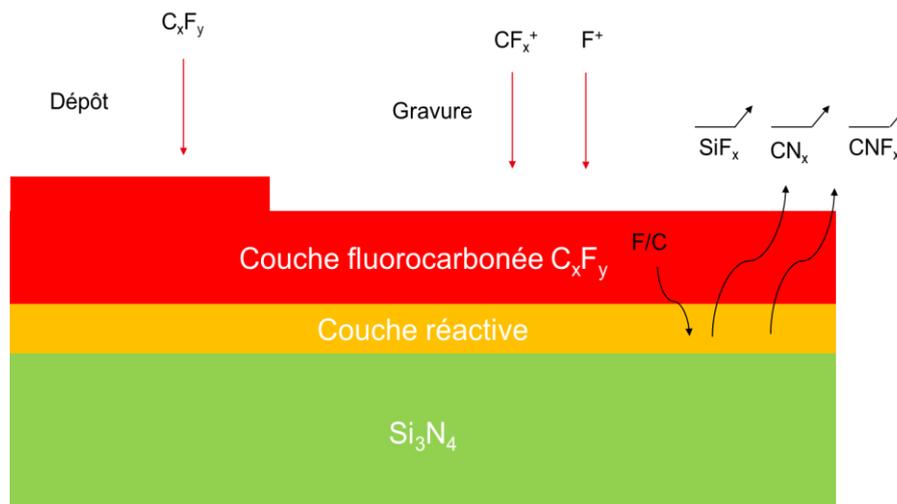


Figure 17 : Mécanisme de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par chimie fluorocarbonée.

La couche réactive est une interface entre une couche fluorocarbonée et le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il s'y crée des espèces volatiles par l'action des ions fluorés énergétiques. Ces espèces volatiles peuvent être sous la forme de SiF<sub>x</sub>, CN<sub>x</sub>, NF<sub>x</sub> ou encore de CNF<sub>x</sub> [Standaert1998]. La couche réactive est formée d'espèces Si, N, F et C [Flamm1990].

De plus, le bombardement ionique permet de briser les liaisons Si-N et de créer des sites actifs à la surface du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur lesquels des radicaux C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> vont pouvoir s'adsorber. Selon la tension de polarisation appliquée au substrat et du gaz (hydro)fluorocarboné, une couche plus ou moins épaisse se forme sur la surface du matériau [Coburn1982] [Schaepkens1999] [Schaepkens2001].

Le Si ne créant pas d'espèces volatiles avec le carbone, un film de polymère plus épais se forme préférentiellement sur le Si par rapport au Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Schaepkens1999] alors que le carbone et l'azote du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> réagissent ensemble pour former des espèces volatiles de type CN<sub>x</sub>. Les vitesses de gravure étant dépendantes de l'épaisseur du film de fluorocarbonate [Schaepkens1999], les vitesses sur le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont donc plus grandes que celles sur Si, offrant alors une sélectivité de gravure entre les deux matériaux.

Ainsi, la vitesse de gravure est dépendante de l'épaisseur de la couche de polymère et de la concentration de fluor à la surface. Autrement dit, plus la couche de polymère est épaisse, plus l'énergie apportée à la surface par le bombardement ionique se dispersera dans cette couche. La rupture des liaisons Si-N sera limitée par la diffusion du fluor à travers cette couche. La gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par chimie fluorocarbonée est donc une compétition entre un dépôt de polymère et une gravure [Standaert1998].

### III.2.2. Ajout de dihydrogène (H<sub>2</sub>) ou de méthane (CH<sub>4</sub>) au gaz fluorocarboné et hydrofluorocarboné

L'introduction progressive d'hydrogène ou d'espèce hydrogénée telle que le méthane dans les chimies fluorocarbonées a permis de converger vers des chimies hydrofluorocarbonées augmentant la sélectivité de gravure entre le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et le Si ou le SiO<sub>2</sub> [Loewenstein1989].

L'hydrogène dans les chimies hydrofluorocarbonées joue un rôle important dans la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Ito2011]. Il diminue la concentration des radicaux de fluor dans le plasma en formant du HF [Mele1984] [Zhang1996]. L'azote présent dans le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> forme des espèces volatiles avec l'hydrogène telles que le HCN [Park2008] et NH [Kuboi2015] tandis que le fluor forme des espèces volatiles de type SiF<sub>x</sub> [Standaert1998]. Les réactions peuvent se résumer ci-dessous [Chen2009] :



De plus, la polymérisation sur Si est favorisée par l'apport d'hydrogène [Coburn1982] [Oehrlein1987] [Marra1997]. Cette épaisseur de couche limite la vitesse de gravure du Si et augmente la sélectivité par rapport à Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Schaepkens1999] et par rapport à SiO<sub>2</sub> [Kastenmeier1999].

L'utilisation d'un plasma basé sur un mélange de gaz CF<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> permet d'obtenir dans certaines conditions des sélectivités de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> infinies sur Si en modifiant le rapport atomique F/C [Lee2010]. La dissociation dans le plasma de CH<sub>4</sub> en radicaux CH<sub>x</sub> et en atomes d'hydrogène [Norström1982] induit une polymérisation importante sur Si [Rolland2000] [Gaboriau2002]. La gravure s'arrête à partir d'un certain pourcentage de CH<sub>4</sub> à la surface d'un film de Si ou de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Cependant, dans le cadre d'une application de gravure d'espaces, l'utilisation de cette chimie suggère une implantation de carbone dans le Si pouvant être limitante pour une étape d'épitaxie ultérieure [Blanc2014a]. De plus, Possémé *et al.* ont montré la présence d'un pied important de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à la base de l'espaceur après utilisation de  $\text{CF}_4/\text{CH}_4$ , comme illustré sur la Figure 18.

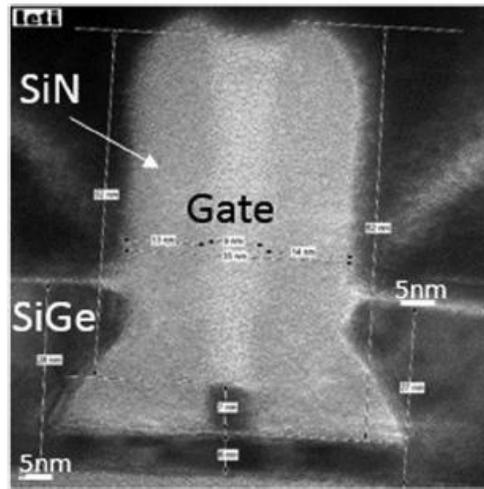


Figure 18 : Image par microscopie électronique à transmission (MET) du pied des espaceurs après gravure en  $\text{CF}_4/\text{CH}_4$  suivie d'une épitaxie [Possémé2020].

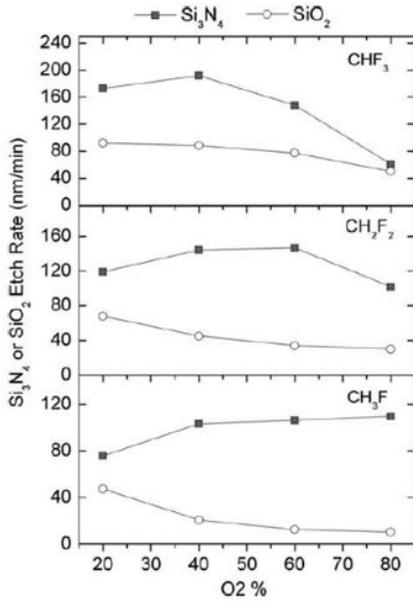
Nous allons voir que l'ajout d'autres éléments à une chimie (hydro)fluorocarbonée permet d'obtenir une sélectivité de gravure tout en réduisant le pied des espaceurs et en évitant l'implantation de carbone dans la ZA.

### III.2.3. Ajout de dioxygène ( $\text{O}_2$ ) au gaz fluorocarboné et hydrofluorocarboné

L'ajout d' $\text{O}_2$  à une chimie hydrofluorocarbonée permet de contrôler l'épaisseur de la couche fluorocarbonée [Ohtake2016] et de préserver une vitesse de gravure élevée par la production de molécules volatiles de type  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COF}_2$  [Mele1984].

Pour différents gaz hydrofluorocarbonés de type  $\text{CH}_x\text{F}_y$  (avec  $x$  et  $y$  compris entre 1 et 3), Chen *et al.* ont observé une meilleure sélectivité entre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiO}_2$  avec l'ajout croissant d' $\text{O}_2$  pour le gaz  $\text{CH}_3\text{F}$  [Chen2009]. Ils ont, comme illustré sur la Figure 19b, observé une augmentation de la sélectivité passant de 2, 4 et 8 pour 60 % d'ajout d' $\text{O}_2$  dans une chimie de  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  et  $\text{CH}_3\text{F}$  respectivement. Les auteurs remarquent également que l'augmentation de sélectivité en fonction de l'ajout d' $\text{O}_2$  s'accompagne d'une baisse générale de la vitesse de gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de  $\text{SiO}_2$  pour des gaz plus riches en hydrogène (Figure 19a). Ils attribuent la diminution de la vitesse de gravure à la diminution du rapport F/C.

a.



b.

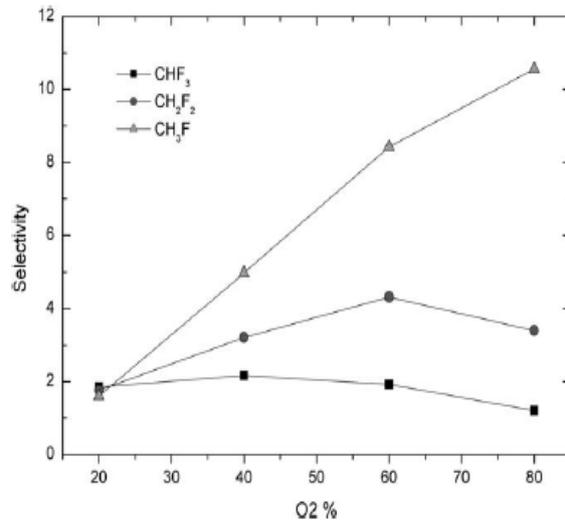
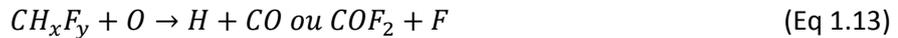


Figure 19 : Vitesse de gravure sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiO<sub>2</sub> en fonction du pourcentage d'O<sub>2</sub> (a) et sélectivité de gravure (b) [Chen2009].

En effet, les ions fluors sont les principaux éléments de gravure de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiO<sub>2</sub> [Standaert1998] [Schaepkens2001]. Cette réduction de fluor est renforcée par l'augmentation d'hydrogène disponible dans les chimies plus riches en hydrogène telles que CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>F comparativement à CHF<sub>3</sub>. Comme nous l'avons vu précédemment, l'hydrogène réagit avec les fluors pour former du HF et donc diminuer la quantité de fluor disponible pour la gravure. L'action de l'oxygène, quant à lui, réduit les radicaux CH<sub>x</sub>F<sub>y</sub> et participe à l'augmentation de la quantité d'hydrogène dans le plasma. La réaction correspondante peut se résumer ci-dessous [Chen2009] :



D'autres auteurs tels que Kaler *et al.* ou encore Ohtake *et al.* ont également observé de bons résultats avec l'ajout d'O<sub>2</sub> dans une chimie à base de CH<sub>3</sub>F sur la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Kaler2016] et en sélectivité par rapport à SiO<sub>2</sub> [Ohtake2016]. Les auteurs suggèrent que l'hydrogène présent dans le CH<sub>3</sub>F augmente la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et conduit à la formation de HCN volatile en accord avec les travaux de Park *et al.* [Park2008].

Oehrlein *et al.* ont observé une modification de la nature de la couche réactive suivant le choix de gaz fluorocarboné avec ajout ou non d'oxygène. Elle est de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> avec ajout d'oxygène [Oehrlein1988] ou SiF<sub>x</sub> sans ajout d'oxygène [Oehrlein1993]. Blanc *et al.* ont investigué le ratio CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub> pour la gravure des espaceurs en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Blanc2014a]. Ils ont mis en évidence qu'une passivation causée par le dépôt de carbone est obtenue pour des ratios supérieurs ou égaux à 3. Cette couche de passivation conduit à l'augmentation du pied à la base des espaceurs de grille et de la consommation du Si comme illustré en Figure 20.

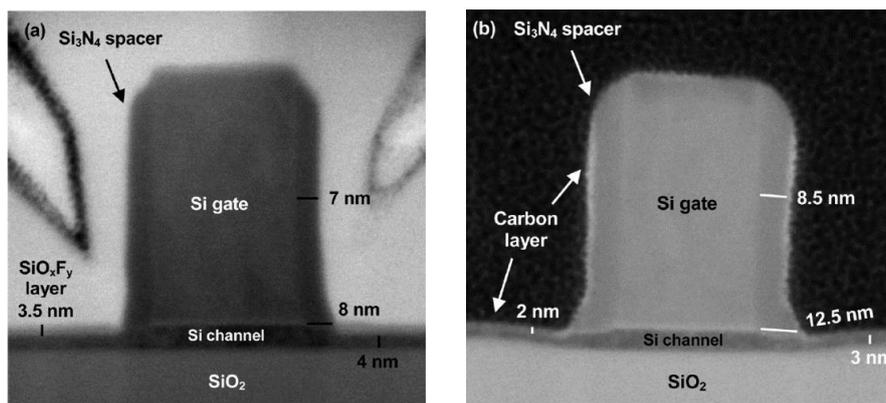


Figure 20 : Image par microscopie électronique à transmission de la gravure des espaceurs de grille sur architecture 2D avec un ratio  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$  de 1,4 (a) et de 3 (b) [Blanc2014a].

En diminuant le rapport  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$ , il est possible de graver le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tout en limitant la gravure du film de Si par la formation d'une couche de passivation du type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ . Les auteurs obtiennent des sélectivités de l'ordre de 20.

### III.2.4. Résumé de la gravure du $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{SiO}_2$ et Si

Nous venons de voir que les mécanismes de gravure par chimie (hydro)fluorocarbonée des matériaux  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Si et  $\text{SiO}_2$  peuvent être similairement expliqués par la présence d'une couche de passivation. Selon le type de matériau et le choix du gaz, le comportement de la couche de passivation fluorocarbonée caractérisé par le ratio F/C est différent. La gravure est contrôlée par l'épaisseur et la composition de la couche fluorocarbonée. Cette couche est moins épaisse dans le cas du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par formation de produits volatils de type  $\text{CN}_x$ ,  $\text{HCN}_x$ ,  $\text{FCN}_x$  comparé au Si. L'oxygène présent à la surface de  $\text{SiO}_2$  réagit avec les ions énergétiques et forme des produits volatils de type CO,  $\text{CO}_2$  et  $\text{COF}_2$  [Mele1984] tout en consommant la couche de fluorocarbure [Bariya1990] [Miyata1996] [Rueger1997] [Standaert1998] [Matsui2001]. La couche de fluorocarbure sur le  $\text{SiO}_2$  est alors moins épaisse sur Si ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

La Figure 21a résume la formation de couche fluorocarbonée sur les trois types de matériaux Si,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiO}_2$ . La vitesse de gravure des trois matériaux est inversement proportionnelle à l'épaisseur de couche fluorocarbonée comme l'illustre la Figure 21b.

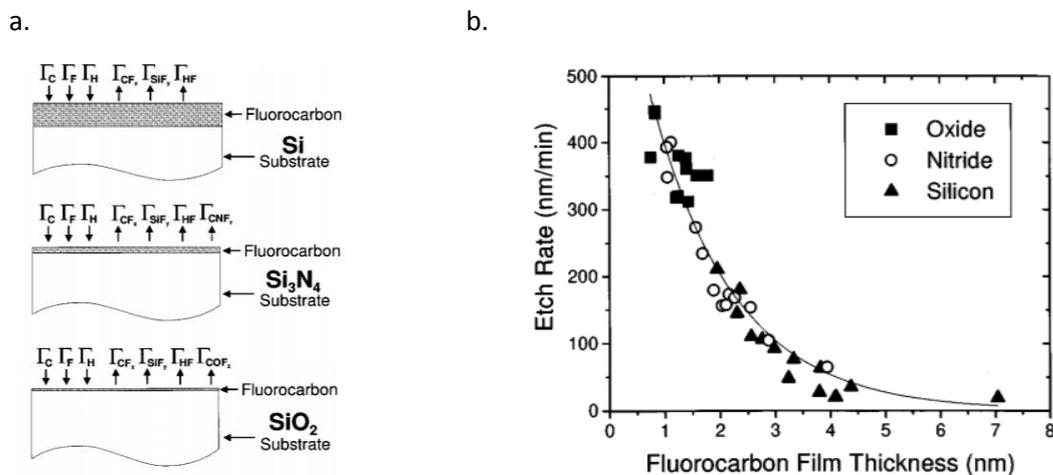


Figure 21 : Formation de couche fluorocarbonée sur les surfaces de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  et Si (a) et la vitesse de gravure des matériaux en fonction de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée [Schaepekens1999].

Une épaisseur plus importante est favorisée sur le Si limitant ainsi la diffusion des espèces réactives à l'interface et diminuant l'interaction des espèces réactives et du matériau.

Les chimies hydrofluorocarbonées avec ajout d'O<sub>2</sub> sont des chimies privilégiées pour la gravure des espaceurs en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sélectivement au Si et au SiO<sub>2</sub>. Suivant le type de chimie utilisé, une modification de la nature de la couche de passivation a lieu. Un faible ratio CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub> permet d'éviter l'implantation de carbone dans le Si et de limiter le pied à la base des espaceurs de grille [Blanc2014a]. La nature de la couche est différente d'une couche fluorocarbonée, elle est de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. La Figure 22 illustre la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec arrêt sur Si en fonction du temps dans une chimie en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He.

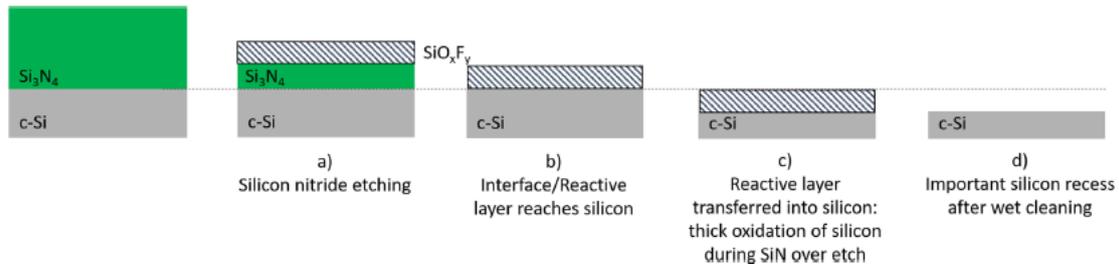


Figure 22 : Résumé de la gravure par le couple CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub> [Posseme2020].

La gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est réalisée par l'intermédiaire d'une couche réactive de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Cette couche sous l'impact des ions énergétiques se transfère dans le Si générant un dommage de la couche et une surconsommation après nettoyage. De nouvelles approches sont nécessaires pour limiter cette surconsommation de Si et améliorer la sélectivité entre ces matériaux.

### III.3. Approches alternatives

Les échelles de plus en plus petites et les topologies verticales des nouvelles architectures obligent à repenser les chimies voire les techniques de gravure [Donnelly2013]. Parmi ces nouvelles techniques, nous trouvons des approches cycliques qui diffèrent des approches continues avec, pour exemples, des gravures par couche atomique ou *Atomic Layer Etching* (ALE) [Oehrlein2015] [Huard2017] [Ishii2017] [Miyoshi2017] [Sherpa2017] [Kim2018] [Shinoda2019] [Kim2020], des approches par plasma pulsé [Petit-Etienne2010] [Petit-Etienne2012] [Blanc2013] [Blanc2014a], des procédés de modification par implantation d'ions légers suivi de retrait sélectif de la couche modifiée [Possémé2014] [Renaud2019] [Kumakura2019] ou encore des approches cyclées par dépôt et gravure sélectifs par des compositions de nouvelle chimie [GarciaBarros2018] [AhLeung2020] [Pollet2020] [Bacquié2021].

#### III.3.1. Plasma pulsé

Les plasmas pulsés sont une bonne alternative aux plasmas continus. Ils peuvent permettre une meilleure vitesse de gravure, une meilleure uniformité ou encore limiter les dommages de surface [Economou2014].

Cette approche consiste à alterner des temps d'allumage ( $t_{ON}$ ) et d'arrêt ( $t_{OFF}$ ) de la puissance source du plasma. On définit la fréquence de cycle  $f$  comme l'inverse de la période total  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$  par la relation suivante :

$$f_{cycle} = \frac{1}{t_{ON} + t_{OFF}} \quad (\text{Eq 1.14})$$

Le rapport cyclique ou *Duty Cycle* (DC) lui est défini comme le rapport entre le temps où le plasma est allumé par rapport à la période totale. Ce rapport est défini par la relation :

$$DC = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}} \quad (\text{Eq 1.15})$$

Dans un réacteur plasma à couplage inductif (ICP), il est possible de moduler la puissance source de la tension de polarisation ou bien de moduler les deux par plasma synchronisé pulsé (voir Figure 23).

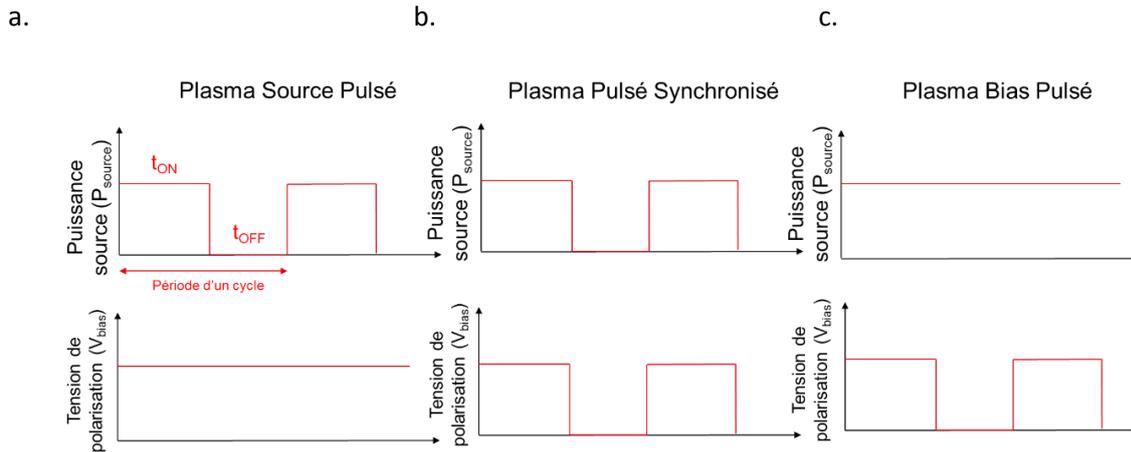


Figure 23 : Plasma source pulsé (a), plasma pulsé synchronisé (b) et plasma bias pulsé (c).

Pour un plasma pulsé, la densité de radicaux produits dans le plasma est proportionnelle au rapport cyclique. En effet, la modulation de la température électronique influe sur la dissociation des espèces en présence dans le plasma. Les radicaux ne peuvent ainsi être produits que pendant le temps d'allumage  $t_{ON}$ . Ainsi, le plasma pulsé permet de réduire les dommages en limitant le flux ionique durant  $t_{OFF}$  et de modifier la nature des espèces chimiques produites au sein du plasma [Liebermann1996].

L'approche plasma en bias pulsé consiste à laisser la puissance source allumée à pulser la tension de polarisation. Elle permet de moduler l'énergie des ions avec le rapport cyclique. Comme la puissance source est constante, la composition du plasma ne varie pas. Cependant, la modulation de l'énergie des ions via la tension de polarisation pulsée permet de limiter l'endommagement en surface du matériau à graver. Cette technique a été utilisée par M. Garcia Barros pour la gravure du SiCOH [GarciaBarros2018]. Des études complémentaires font l'objet de discussions dans le chapitre 3.

Dans le cas de plasmas synchronisés pulsés et de plasmas en bias pulsés, l'anisotropie de la gravure apportée par la tension de polarisation diminue par rapport à un plasma continu. En effet, le temps  $t_{ON}$  est inférieur à la période totale du cycle. Cette période limite alors la durée pour laquelle la composante verticale de la vitesse des ions est la plus élevée. Durant le temps  $t_{OFF}$ , l'énergie des ions atteignant la surface du matériau est faible (de l'ordre de 10 à 15 eV).

Un plasma hydrofluorocarboné synchronisé pulsé a été utilisé pour la gravure des espaceurs en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par Blanc *et al.* [Blanc2014a]. Les auteurs ont observé que pour des ratios de gaz  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$  supérieurs à 3, un dépôt riche en carbone mène à une consommation de Si importante. Un pied en bas des espaceurs de grille y est également présent. En choisissant un ratio adapté à bas rapport cyclique, une oxydation peut remplacer ce dépôt carboné. Dans un même temps, la consommation de Si est réduite à 0,5 nm.

La réduction de la consommation du Si a également été observée par l'utilisation de plasmas pulsés synchronisés lors de l'étape de gravure de la grille (étape antérieure du dépôt des espaceurs) en chimie chlorée [Petit-Etienne2010] [Petit-Etienne2012] [Brichon2015].

### III.3.2. Atomic Layer Etching (ALE)

Une autre approche possible consiste à graver sélectivement les premières couches atomiques, couche après couche [Metzler2014] [Oehrlein2015] [Kanarik2015]. Ce procédé est constitué de deux étapes principales :

- La première étape est l'utilisation d'un gaz ou d'un plasma qui réagit avec le matériau en créant des liaisons avec les atomes présents en surface.
- La deuxième étape est l'utilisation d'un plasma avec un bombardement (ou une autre technique suivant le type d'ALE) pour apporter une énergie suffisante pour graver la couche modifiée.

Ces deux étapes sont idéalement auto-limitantes. Ce processus est long car il nécessite de quelques dizaines à quelques centaines de cycles, pour enlever quelques nanomètres de matériaux sans compter les étapes intermédiaires de purge pour évacuer les produits de gravure. Malgré tout, le principal avantage de cette méthode est l'obtention, théoriquement, de sélectivités infinies tout en n'endommageant que très peu le substrat (rugosité de surface améliorée) par le contrôle en plus faibles énergies des ions contrairement à une gravure classique.

Afin de limiter la consommation de Si et de SiO<sub>2</sub> ainsi que l'endommagement du Si qui est l'un des paramètres les plus critiques de la gravure des espaceurs, plusieurs techniques de gravures de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> basées sur le principe de l'ALE ont été développées. À titre d'exemple, Ishii *et al* proposent une approche cyclique composée de deux étapes [Ishii2017] :

- La première étape permet le dépôt d'une couche fluorocarbonée de type HCF grâce à un plasma de CH<sub>3</sub>F/Ar dans un réacteur plasma M-ECR (*Microwave Electron Cyclotron Resonance*). Le dépôt s'effectue sans tension de polarisation ce qui limite l'endommagement du Si.
- La seconde étape consiste en un bombardement d'ions Ar possédant une énergie de l'ordre de la centaine d'électronvolts.

Un mécanisme de passivation par dépôt d'une couche fluorocarbonée en surface du Si est alors mis en place. Elle limite la gravure pendant la phase de désorption. *A contrario*, la présence d'hydrogène dans le film favorise les mécanismes de réaction avec le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en formant les espèces volatiles HCN sous l'action du bombardement d'argon.

Avec cette méthode, la couche de polymère déposée est plus importante sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que sur Si limitant sa protection. De plus, il est nécessaire d'employer de longs temps de bombardement d'argon (autour de 120 s), tout en ayant des vitesses de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> très faibles (0,9 nm/cycles), ce qui entraîne des temps de procédés importants.

La Figure 24 montre le gain apporté par l'approche ALE sur la gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de la consommation du Si.

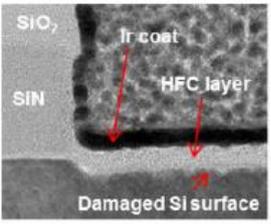
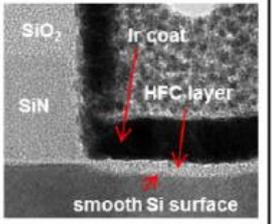
|                          | Conventional process  | ALE process  |
|--------------------------|---|--|
| Profile                  |  |  |
| Si recess (nm)           | 3.3   | 2.6  |
| Si damage thickness (nm) | 1.9   | 0  |

Figure 24 : Image TEM de comparaison entre une gravure conventionnelle et une gravure de type ALE [Ishii2017].

La consommation de Si est améliorée de 0,7 nm avec une absence d'endommagement du Si.

### III.3.3. Implantation d'ion léger

Une autre approche alternative au plasma continu conventionnel consiste à planter des espèces légères (hydrogène ou hélium) dans la couche à graver. Cette implantation modifie la couche en profondeur. Une étape de retrait grave sélectivement la couche modifiée [Possémé2014] [Possémé2016] [Ahleung2017] [Dubois2017] [Martirosyan2018] [Kumakura2019] [Renaud2019].

La Figure 25 montre l'exemple d'une modification du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par une implantation d'hydrogène (ou d'hélium) pour une application d'architecture 2D CMOS sur SOI de la gravure des espaceurs.

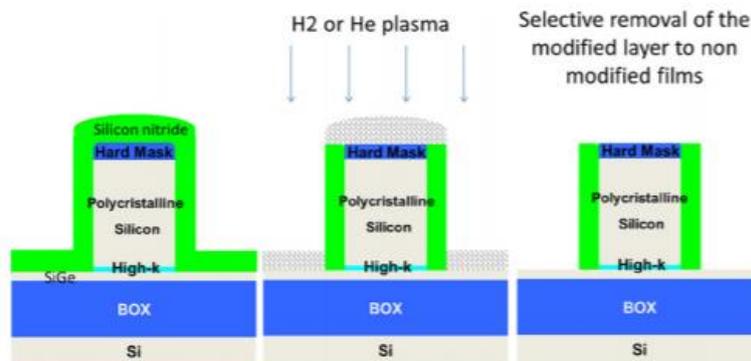


Figure 25 : Gravure des espaceurs en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par implantation d'Hydrogène [Possémé2014].

La modification de fine épaisseur (inférieur à 10 nm) par cette méthode est intéressante pour des approches 2D. Cependant, elle ne peut pas être appliquée sur des architectures 3D. En effet, comme l'illustre la Figure 13, les épaisseurs de matériau à modifier (latéralement à la ZA) peuvent atteindre plusieurs dizaines de nanomètres. Ainsi, le risque d'implanter en profondeur des atomes dans la ZA est dommageable pour la réalisation du futur transistor.

### III.3.4. Gravure cyclée d'une chimie à base de tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ) au gaz hydrofluorocarboné

La gravure sélective des espaceurs de grille est réalisée par le couple  $\text{CH}_x\text{F}_y/\text{O}_2$ . Ces chimies hydrofluorocarbonées montrent des limites en termes de consommation de Si ou encore de perte en CD pour des applications de gravure d'espaceurs de grille à topologie 2D et 3D [AhLeung2020].

Une chimie en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{CH}_4$  avec l'ajout de  $\text{SiCl}_4$  a été développée au cours de la thèse de M. Garcia Barros et présente une alternative intéressante [GarciaBarros2018]. Cette chimie dépose une couche de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  préférentiellement sur Si et sur  $\text{SiO}_2$  et permet d'obtenir une sélectivité entre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  [Possémé2020].

Cette chimie a été testée sur les architectures 3D avec une gravure de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  d'épaisseur équivalente de 40 nm [Ahleung2020]. Cependant l'application seule de cette chimie ne permet pas de graver l'intégralité du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La gravure n'étant pas auto-limitante, elle génère un dépôt d'oxyde continu entraînant un arrêt de gravure sur les espaceurs parasites en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  au niveau des flancs de la ZA comme illustré en Figure 26.

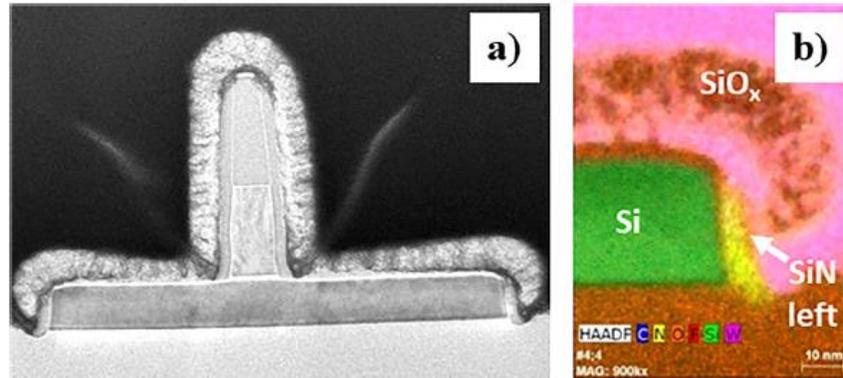


Figure 26 : Image par microscope électronique à transmission (MET) du motif après gravure par chimie  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  (a) et image par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX) de la gravure des espaceurs sur architecture 3D (b) [Pollet2020].

Afin de contrôler l'épaisseur de cet oxyde, une approche s'inspirant des procédés ALE, approche dite « cyclée », a été développée. Elle combine les avantages de la haute sélectivité de la gravure à base de  $\text{SiCl}_4$  et une gravure isotrope de la gravure principale sous forme de cycle [Ahleung2020] [Pollet2020]. Ces cycles illustrés en Figure 27 offrent la possibilité de graver continuellement le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  des espaceurs parasites sur les flancs de la ZA tout en protégeant la surface de la ZA par un dépôt d'oxyde.

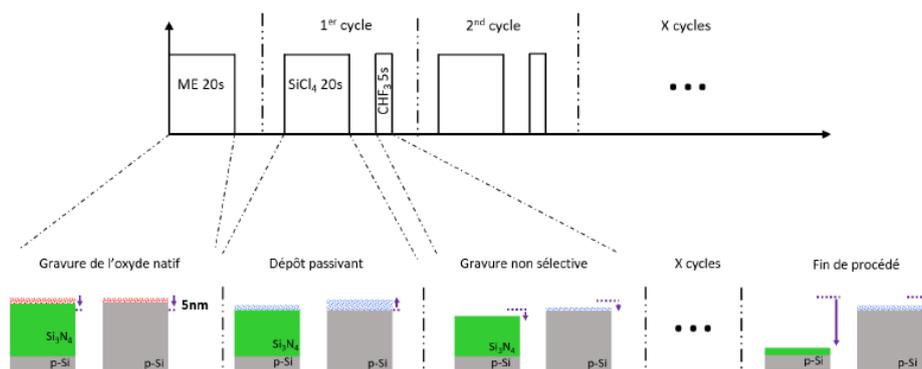


Figure 27 : Cycle de gravure pour la gravure de motif 3D [Ahleung2020].

Cette approche cyclée est prometteuse. Elle reste cependant à améliorer. Elle constitue le point de départ du développement de la gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour des architectures 3D. Pour répondre aux enjeux de la gravure des espaceurs, il apparaît nécessaire de comprendre les mécanismes de dépôt et de gravure sous-jacents. Des études utilisant ce type de chimie sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , Si et  $\text{SiCOH}$  sont détaillées dans les prochains chapitres.

## IV. Défis et objectifs de la gravure des espaceurs de grille

Suite à la réduction de la longueur de grille du transistor CMOS, l'étape de gravure des espaceurs de grille est de plus en plus contrainte. Plus particulièrement, d'autres architectures de type 3D telles que les FinFET ou GAA sont actuellement proposées pour limiter des effets quantiques parasites tels que l'effet des circuits courts ou encore l'effet tunnel afin d'améliorer leurs performances. Avec ces nouvelles architectures, le contrôle du CD, une faible consommation de Si de la ZA, et une absence de formation de pied au niveau du bas des espaceurs sont nécessaires pour continuer de suivre des intégrations de plus en plus poussées.

Au CEA-Leti, la gravure des espaceurs pour une architecture 2D et 3D est actuellement réalisée en deux étapes. Une première gravure partielle est appelée gravure principale ou *Main Etch* (ME) et une seconde gravure sélective est appelée surgravure ou *Over Etch* (OE). Le ME se base sur une chimie à base de  $\text{CHF}_3/\text{He}$  pour un ratio F/C égal à 3. Cette chimie est utilisée comme gravure partielle car elle est peu sélective au Si et au  $\text{SiO}_2$ . La deuxième chimie à base de  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{SiCl}_4/\text{He}$  est sélective au Si et au  $\text{SiO}_2$ . Cette chimie est utilisée pour terminer la gravure.

L'augmentation de l'épaisseur de la ZA dans une architecture 3D demande l'application d'un temps plus long d'OE pour terminer la gravure de l'espaceur parasite sur les flancs de la ZA (Figure 28). L'augmentation de la durée d'OE rend d'autant plus délicat le fait de limiter la consommation de la ZA, alors exposée plus longuement au plasma. Une étape de nettoyage est appliquée après l'étape de gravure des espaceurs. Elle permet d'éliminer les éventuels résidus de gravure et permet d'obtenir un état de surface compatible avec l'étape d'épitaxie qui consiste à surélever les futures zones de source et de drain du transistor. L'état de surface de la ZA impacte directement les performances du transistor. En effet, il constitue les futures zones de contacts de la source et du drain pour contrôler l'état passant ou bloqué du transistor. L'un des buts de la gravure des espaceurs est donc de limiter la consommation et les dommages tels que l'amorphisation du Si de la ZA tout en éliminant les espaceurs parasites. Pour nos dispositifs, la spécification du cahier des charges est de limiter la gravure du Si de la ZA à 3 nm pour une épaisseur de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à retirer de 36 nm soit une sélectivité de 12.

Durant l'étape d'OE, le masque dur de la grille et le BOX sont exposés en plus de la ZA. Le cahier des charges limite à 5 nm la consommation du BOX. Le masque dur permet de protéger la grille en p-Si de la gravure. L'OE doit ainsi limiter la consommation du masque dur afin d'éviter une reprise d'épitaxie résiduelle sur le haut de la grille. De plus, le contrôle des CD des espaceurs est également un critère important. Un profil droit des espaceurs est recherché. Afin de conserver les propriétés isolantes de l'espaceur après reprise d'épitaxie de la ZA, une épaisseur suffisante doit être préservée après gravure. Le cahier des charges limite la consommation latérale totale des espaceurs de grille à 5 nm.

Nous avons vu dans la partie III de ce chapitre que le pied des espaceurs est une zone en fond de gravure des espaceurs où la gravure est incomplète. L'apparition d'un pied des espaceurs peut avoir plusieurs origines. Il peut venir d'un dépôt qui se forme durant la gravure des espaceurs ou bien d'un temps trop faible de gravure. Ce pied ajoute une capacité résiduelle supplémentaire qui dégrade les performances du transistor. En effet, il limite la zone d'implant des dopants après reprise d'épitaxie de la source et du drain et augmente la longueur effective du canal.

Les difficultés de la gravure des espaceurs sont illustrées sur la Figure 28. La Figure 28a montre l'application d'un temps de gravure trop faible qui fait apparaître un pied d'espaceur et des résidus à la surface du Si. *A contrario*, la Figure 28b illustre une application d'un temps de gravure trop long. Les espaceurs de grille sont entièrement consommés et une consommation du Si de la ZA est observée.

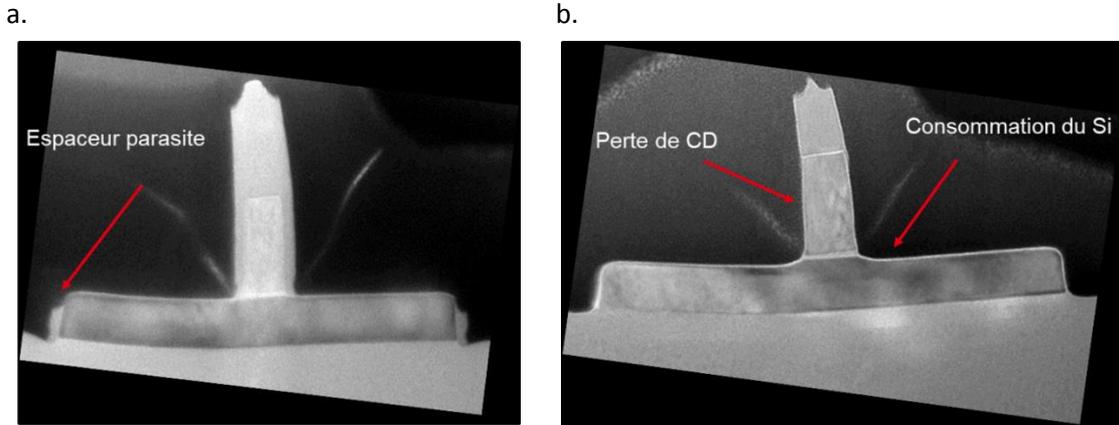


Figure 28 : Schéma d'une gravure insuffisante (a) et d'une gravure trop importante (b) de l'étape des espaceurs de grille sur un motif 3D [AhLeung2020].

L'ensemble des contraintes font de la gravure des espaceurs une étape critique pour la réalisation d'un transistor. Les défis de la gravure des espaceurs sont résumés ci-dessous :

- Ne pas endommager et limiter la gravure de la zone active (ZA) en Si à 3 nm durant l'exposition de la gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou du SiCOH.
- Limiter la gravure du « BOX » d'oxyde faisant office de couche d'arrêt du substrat à 5 nm
- Préserver la dimension critique (CD) des espaceurs autour de la grille à un total de +/- 5 nm
- Graver totalement les espaceurs parasites situés sur les flancs de la zone active dans le cadre d'architecture 3D.
- Avoir une absence de résidus de gravure
- Graver le pied des espaceurs en fond de gravure
- Limiter le facettage du masque dur
- Présenter un état de surface compatible avec l'épitaxie

Nous avons vu que les nouvelles architectures 3D ou les intégrations VLSI contraignent toujours plus les étapes de fabrication en particulier la gravure des espaceurs. C'est une étape critique car elle doit répondre à des contraintes poussées et parfois antagonistes. Cependant, il faut garder à l'esprit le besoin d'un procédé robuste ayant une fenêtre de procédé large pour encaisser les variabilités intrinsèques à la réalisation de telles architectures.

Des chimies pour les espaceurs développées d'abord pour des applications 2D à base de  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{CH}_4$  et  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{CH}_4/\text{SiCl}_4$  pulsé ou non ont été étudiées lors de précédentes thèses [Blanc2014b] [Garcia Barros2018] puis pour des architectures 3D [AhLeung2020]. Cette thèse s'inscrit directement dans la continuité de ces travaux. De plus, nous avons vu que l'utilisation de nouveau matériau pour augmenter les performances des transistors est nécessaire. Le matériau SiCOH est pressenti comme le prochain matériau pour remplacer le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour sa constante diélectrique plus faible.

**Les objectifs de la thèse sont de développer, d'optimiser et d'apporter une compréhension des mécanismes de gravure sur la base de ces chimies pour la gravure des espaceurs de grille  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiCOH}$  sélectives au Si et au  $\text{SiO}_2$  dans le cadre de motif CMOS en architecture 2D et 3D.**

Après ce chapitre introductif qui présente l'état de l'art de la gravure des matériaux utilisés pour l'application des espaceurs  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour des architectures 3D, la suite du plan de thèse s'articule comme suit :

- Le chapitre 2 décrit les techniques, les équipements de caractérisation et de gravure ayant servi aux expériences de la thèse. La méthodologie adoptée ainsi que les consommables sont également décrits dans cette partie.
- Le développement et la compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt d'une chimie de gravure à base de  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  pour les espaceurs de grille en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur pleine plaque sont détaillés dans le chapitre 3.
- Le chapitre 4 applique les enseignements des mécanismes de gravure et de dépôt vus au chapitre 3 sur plaque avec motifs 3D via un nouveau procédé cyclé de gravure.
- Enfin, nous concluons sur les principaux résultats obtenus et proposons des perspectives à mener à la suite de ces travaux.

# Bibliographie chapitre 1

- [AhLeung2017] Ah-Leung, V., O. Pollet, N. Possémé, M. Garcia Barros, N. Rochat, C. Guedj, G. Audoit, et S. Barnola. « Understanding of a new approach for silicon nitride spacer etching using gaseous hydrofluoric acid after hydrogen ion implantation ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 35, n° 2 (2017). <https://doi/10.1116/1.4977077>.
- [AhLeung2020] Vincent Ah Leung, « Développement de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour les technologies sub-10nm » PhD thesis, UGA, Grenoble, Mars 2020.
- [Atalla1963] M. Atalla and D. Kahng « Electric field controlled semiconductor device », US Patent 2,102,230 (1963)
- [Auth2017] Auth, C., A. Aliyarukunju, M. Asoro, D. Bergstrom, V. Bhagwat, J. Birdsall, N. Bisnik, et al. « A 10nm high performance and low-power CMOS technology featuring 3rd generation FinFET transistors, Self-Aligned Quad Patterning, contact over active gate and cobalt local interconnects ». In *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 29.1.1-29.1.4, 2017. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2017.8268472>.
- [Bacquié2021] Bacquié, V., A. Tavernier, F. Boulard, O. Pollet, et N. Possémé. « Gate spacers etching of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> using cyclic approach for 3D CMOS devices ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 39, n° 3 (2021): 1ENG. <https://doi.org/10.1116/6.0000871>.
- [Baklanov1999] Baklanov, M. R., S. Vanhaelemeersch, H. Bender, et K. Maex. « Effects of oxygen and fluorine on the dry etch characteristics of organic low-k dielectrics ». *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 17, n° 2 (1 mars 1999): 372-79. <https://doi.org/10.1116/1.590660>.
- [Bardeen1948] Bardeen, J., et W. H. Brattain. « The Transistor, A Semi-Conductor Triode ». *Physical Review* 74, n° 2 (15 juillet 1948): 230-31. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.74.230>.
- [Bariya1990] Bariya, Anand J., Curtis W. Frank, et James P. McVittie. « A Surface Kinetic Model for Plasma Polymerization with Application to Plasma Etching ». *Journal of The Electrochemical Society* 137, n° 8 (1 août 1990): 2575. <https://doi.org/10.1149/1.2086989>.
- [Barklund1993] Barklund, A.M., et H.-O. Blom. « Influence of Different Etching Mechanisms on the Angular Dependence of Silicon Nitride Etching ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 11, n° 4 (1993): 1226-29. <https://doi.org/10.1116/1.578497>.
- [Batude2017] Batude, P., L. Brunet, C. Fenouillet-Beranger, F. Andrieu, J.-P. Colinge, D. Lattard, E. Vianello, et al. « 3D Sequential Integration: Application-driven technological achievements and guidelines ». In *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 3.1.1-3.1.4, 2017. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2017.8268316>.
- [Benoit2015] Benoit, D., J. Mazurier, B. Varadarajan, S. Chhun, S. Lagrasta, C. Gaumer, D. Galpin, et al. « Interest of SiCO low k=4.5 spacer deposited at low temperature (400°C) in the perspective of 3D VLSI integration ». In *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 8.6.1-8.6.4, 2015. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2015.7409656>.

- [Blain1996] Blain, M. G., T. L. Meisenheimer, et J. E. Stevens. « Role of nitrogen in the downstream etching of silicon nitride ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 14, n° 4 (1 juillet 1996): 2151-57. <https://doi.org/10.1116/1.580039>.
- [Blanc2013] Blanc, Romuald, 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<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He high density plasmas ». *Journal of Vacuum Science & Technology B* 31, n° 5 (30 juillet 2013): 051801. <https://doi.org/10.1116/1.4816466>.
- [Blanc2014a] Blanc, Romuald, François Leverd, Maxime Darnon, Gilles Cunge, Sylvain David, et Olivier Joubert. « Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. III. Investigation of synchronously pulsed CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He plasmas ». *Journal of Vacuum Science & Technology B* 32, n° 2 (1 mars 2014): 021807. <https://doi.org/10.1116/1.4867357>.
- [Blanc2014b] R. Blanc, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour les technologies FDSOI », PhD thesis, UGA, Grenoble, Juin 2014.
- [Brichon2015] Brichon, P., E. Despiau-Pujo, O. Mourey, et O. Joubert. « Key plasma parameters for nanometric precision etching of Si films in chlorine discharges ». *Journal of Applied Physics* 118, n° 5 (7 août 2015): 053303. <https://doi.org/10.1063/1.4928294>.
- [Bruel1994] Bruel, Michel. « Process for the production of thin semiconductor material films ». United States US5374564A, filed 15 septembre 1992, et issued (20 décembre 1994). <https://patents.google.com/patent/US5374564A/en>.
- [Brunet2016] Brunet, L., P. Batude, C. Fenouillet-Beranger, P. Besombes, L. Hortemel, F. Ponthenier, B. Previtali, et al. « First demonstration of a CMOS over CMOS 3D VLSI CoolCube™ integration on 300mm wafers », Vol. 2016-September, 2016. <https://doi.org/10.1109/VLSIT.2016.7573428>.
- [Cartry2000] Cartry, G., L. Magne, et G. Cernogora. « Atomic Oxygen Recombination on Fused Silica: Modelling and Comparison to Low-Temperature Experiments (300 K) ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 33, n° 11 (mai 2000): 1303–1314. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/11/309>.
- [Chen2009] Chen, Lele, Linda Xu, Dongxia Li, et Bill Lin. « Mechanism of Selective Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Etching over SiO<sub>2</sub> in Hydrogen-Containing Fluorocarbon Plasma ». *Microelectronic Engineering* 86, n° 11 (1 novembre 2009): 2354-57. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.04.016>.
- [Cheng2017] Cheng, Kangguo. « (Invited) FinFET Technology ». *ECS Transactions* 80, n° 4 (1 août 2017): 17. <https://doi.org/10.1149/08004.0017ecst>.
- [Cho2000] Cho, B.-O., S.-W. Hwang, G.-R. Lee, et S.H. Moon. « Angular dependence of SiO<sub>2</sub> etching in a fluorocarbon plasma ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 18, no 6 (2000): 2791-98. <https://doi.org/10.1116/1.1318193>.
- [Cho2016] Cho, H.-J., H.S. Oh, K.J. Nam, Y.H. Kim, K.H. Yeo, W.D. Kim, Y.S. Chung, et al. « Si FinFET based 10 nm technology with multi Vt gate stack for low power and high performance applications ». In *2016 IEEE Symposium on VLSI Technology*, 1-2, 2016. <https://doi.org/10.1109/VLSIT.2016.7573359>.
- [Coburn1979] Coburn, J. W., et Harold F. Winters. « Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching ». *Journal of Applied Physics* 50, n° 5 (1 mai 1979): 3189-96. <https://doi.org/10.1063/1.326355>.
- [Coburn 1982] Coburn, J. W. « *Plasma Etching and Reactive Ion Etching* ». New York, N.Y.: American Institute of Physics, 1982.

- [Colinge1996] J.P & C.A. Colinge « Physics of semiconductor devices » (1996)
- [Colinge2004] « Silicon-On-Insulator technology: Materials to VLSI », 3rd edition J.P.Colinge Springer (2004)
- [Colinge2008] J.P.Colinge, « FinFETs and other Multi-gate Transistors » Springer (2008)
- [Donnelly2013] Donnelly, V.M., et A. Kornblit. « Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 31, n° 5 (2013). <https://doi.org/10.1116/1.4819316>.
- [Dubois2017] J. Dubois, « Nouvelle technologie utilisant les plasmas H<sub>2</sub> et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique », PhD thesis, UGA, Grenoble, Avril 2017.
- [Economou2014] Economou, Demetre J. « Pulsed Plasma Etching for Semiconductor Manufacturing ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 47, n° 30 (1 juillet 2014): 303001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/30/303001>.
- [Engelmann2017] Engelmann, S. U., Bruce, R. L., Joseph, E. A., Fuller, N. C. M., Graham, W. S., Sikorski, E. M., Kohjasteh, M., Zhu, Y., Nakamura, M., Ito, A., Matsumoto, H., Matsuura, G., & Suzuki, T. (2017). « Nitride etching with hydrofluorocarbons. I. Selective etching of nitride over silicon and oxide materials by gas discharge optimization and selective deposition of fluorocarbon polymer ». *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics*, 35(5). <https://doi.org/10.1116/1.5003824>.
- [Flamm1981] Flamm, D.L., V.M. Donnelly, et J.A. Mucha. « The reaction of fluorine atoms with silicon ». *Journal of Applied Physics* 52, n° 5 (1981): 3633-39. <https://doi.org/10.1063/1.329098>.
- [Flamm1990] Flamm, D.L. « Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas ». *Pure and Applied Chemistry* 62, n° 9 (1990): 1709-20. <https://doi.org/10.1351/pac199062091709>.
- [Gaboriau2002] Gaboriau, F., G. Cartry, M.-C. Peignon, et Ch. Cardinaud. « Selective and deep plasma etching of SiO<sub>2</sub>: Comparison between different fluorocarbon gases (CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub>) mixed with CH<sub>4</sub> or H<sub>2</sub> and influence of the residence time ». *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 20, n° 4 (2002): 1514-21. <https://doi.org/10.1116/1.1495502>.
- [GarciaBarros2018] M. G. Barros, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm ». PhD thesis, UGA, Grenoble, Avril 2018.
- [Guraya1990] Guraya, M. M., H. Ascolani, G. Zampieri, J. I. Cisneros, J. H. Dias da Silva, et M. P. Cantão. « Bond densities and electronic structure of amorphous SiN<sub>x</sub>: H ». *Physical Review B* 42, n° 9 (15 septembre 1990): 5677-84. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.5677>.
- [Hartmann2014] Hartmann, J. M., V. Benevent, A. André, C. Sirisopanaporn, M. Veillerot, M. P. Samson, S. Barraud, Z. Essa, et B. Sermage. « Very Low Temperature (Cyclic) Deposition / Etch of In Situ Boron-Doped SiGe Raised Sources and Drains ». *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3, n° 11 (20 septembre 2014): P382. <https://doi.org/10.1149/2.0161411jss>.
- [Huard2017] Huard, Chad M., Yiting Zhang, Saravanapriyan Sriraman, Alex Paterson, Keren J. Kanarik, et Mark J. Kushner. « Atomic layer etching of 3D structures in silicon: Self-limiting and nonideal reactions ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 35, n° 3 (7 avril 2017): 031306. <https://doi.org/10.1116/1.4979661>.

- [Intel] Site web du fabricant américain Intel sur l'annonce de son investissement <https://www.intel.com/content/www/us/en/newsroom/news/idm-manufacturing-innovation-product-leadership.html#gs.jtu8h1> (date d'accès 13/04/2021)
- [IRDS2020] « International Roadmap for Devices and Systems Executive summary, » More Moore, 2020.
- [Ishii2017] Ishii, Yohei, Kazumasa Okuma, Tiffany Saldana, Kenji Maeda, Nobuyuki Negishi, et Jim Manos. « Atomic Layer Etching of Silicon Nitride Using Cyclic Process with Hydrofluorocarbon Chemistry ». *Japanese Journal of Applied Physics* 56, n° 6S2 (30 mai 2017): 06HB07. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06HB07>.
- [Ito2011] Ito, T., Karahashi, K., Fukasawa, M., Tatsumi, T., & Hamaguchi, S. (2011). « Hydrogen effects in hydrofluorocarbon plasma etching of silicon nitride: Beam study with  $CF^+$ ,  $CF_2^+$ ,  $CHF_2^+$ , and  $CH_2F^+$  ions ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 29(5), 050601. <https://doi.org/10.1116/1.3610981>.
- [Joyce1988] Joyce, S., J.G. Langan, et J.I. Steinfeld. « Chemisorption of fluorocarbon free radicals on silicon and  $SiO_2$  ». *The Journal of Chemical Physics* 88, n° 3 (1988): 2027-32. <https://doi.org/10.1063/1.454077>.
- [Kaler2016] Kaler, Sanbir S., Qiaowei Lou, Vincent M. Donnelly, et Demetre J. Economou. « Silicon nitride and silicon etching by  $CH_3F/O_2$  and  $CH_3F/CO_2$  plasma beams ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 34, n° 4 (12 mai 2016): 041301. <https://doi.org/10.1116/1.4949261>.
- [Kanarik2015] Kanarik, Keren J., 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* 33, n° 2 (1 mars 2015): 020802. <https://doi.org/10.1116/1.4913379>.
- [Kastenmeier1996] Kastenmeier, B. E. E., P. J. Matsuo, J. J. Beulens, et G. S. Oehrlein. « Chemical dry etching of silicon nitride and silicon dioxide using  $CF_4/O_2/N_2$  gas mixtures ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 14, n° 5 (1 septembre 1996): 2802-13. <https://doi.org/10.1116/1.580203>.
- [Kastenmeier1999] Kastenmeier, B.E.E., P.J. Matsuo, et G.S. Oehrlein. « Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 17, n° 6 (1999): 3179-84. <https://doi.org/10.1116/1.582097>.
- [Kim2018] Kim, Woo-Hee, Dougyong Sung, Sejin Oh, Jehun Woo, Seungkyu Lim, Hyunju Lee, et Stacey F. Bent. « Thermal adsorption-enhanced atomic layer etching of  $Si_3N_4$  ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 36, n° 1 (6 novembre 2017): 01B104. <https://doi.org/10.1116/1.5003271>.
- [Kim2020] Kim, Yongjae, Sangin Lee, Yegeun Cho, Seo Eun Kim, et Heeyeop Chae. « Plasma atomic layer etching of  $SiO_2$  and  $Si_3N_4$  with heptafluoropropyl methyl ether ( $C_3F_7OCH_3$ ) ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 38, n° 2 (6 février 2020): 022606. <https://doi.org/10.1116/1.5134710>.
- [Koehler2012] Koehler, F., D. H. Triyoso, I. Hussain, S. Mutas, et H. Bernhardt. « Atomic Layer Deposition of SiN for Spacer Applications in High-End Logic Devices ». *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 41 (décembre 2012): 012006. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/41/1/012006>.
- [Kuboi2015] Kuboi, Nobuyuki, Tetsuya Tatsumi, Takashi Kinoshita, Takushi Shigetoshi, Masanaga Fukasawa, Jun Komachi, et Hisahiro Ansai. « Prediction of plasma-induced damage distribution during silicon nitride etching using advanced three-dimensional voxel model ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 33, n° 6 (28 septembre 2015): 061308. <https://doi.org/10.1116/1.4931782>.
- [Kuhn2012] Kuhn, K.J. « Considerations for ultimate CMOS scaling ». *IEEE Transactions on Electron Devices* 59, n° 7 (2012): 1813-28. <https://doi.org/10.1109/TED.2012.2193129>.

- [Kumakura2019] Kumakura, Sho, Masahiro Tabata, et Masanobu Honda. « A Method for High Selective Etch of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC with Ion Modification and Chemical Removal ». *Japanese Journal of Applied Physics* 58, n° SE (mai 2019): SEEB01. <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab17c7>.
- [Kuo1989] Kuo, Yue. « Reactive Ion Etching of PECVD Amorphous Silicon and Silicon Nitride Thin Films with Fluorocarbon Gases ». *Journal of The Electrochemical Society* 137, n° 4 (1 avril 1990): 1235. <https://doi.org/10.1149/1.2086638>.
- [Lee2010] Lee, Sunghoon, Jinho Oh, Kyumin Lee, et Hyunchul Sohn. « Ultrahigh selective etching of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films over SiO<sub>2</sub> films for silicon nitride gate spacer etching ». *Journal of Vacuum Science & Technology B* 28, n° 1 (1 janvier 2010): 131-37. <https://doi.org/10.1116/1.3290752>.
- [Lieberman1996] Lieberman, M. A., et S. Ashida. « Global Models of Pulse-Power-Modulated High-Density, Low-Pressure Discharges ». *Plasma Sources Science and Technology* 5, n° 2 (mai 1996): 145–158. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/5/2/006>.
- [Liu2016] Liu, Li-Hong, David J. Michalak, Tatiana P. Chopra, Sidharam P. Pujari, Wilfredo Cabrera, Don Dick, Jean-François Veyan, et al. « Surface Etching, Chemical Modification and Characterization of Silicon Nitride and Silicon Oxide—Selective Functionalization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub> ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 28, n° 9 (février 2016): 094014. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/9/094014>.
- [Lilienfeld1930] Lilienfeld, J. E. « Method and apparatus for controlling electric currents » U. S. Patent No. 1,745,175 (Filed October 8, 1926. Issued January 18, 1930).
- [Lilienfeld1933] Lilienfeld, J. E. "Device for controlling electric current," U. S. Patent No. 1,900,018 (Filed March 28, 1928. Issued March 7, 1933).
- [Loewenstein1989] Loewenstein, Lee M. « Selective etching of silicon nitride using remote plasmas of CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 7, n° 3 (1 mai 1989): 686-90. <https://doi.org/10.1116/1.575866>.
- [Lu2017] Lu, C.-M. V., F. Deprat, C. Fenouillet-Beranger, P. Batude, X. Garros, A. Tsiara, C. Leroux, et al. « Key process steps for high performance and reliable 3D Sequential Integration ». In *2017 Symposium on VLSI Technology*, T226-27, 2017. <https://doi.org/10.23919/VLSIT.2017.7998181>.
- [Maex2003] Maex, K., M.R. Baklanov, D. Shamiryman, F. Iacopi, S.H. Brongersma, et Z.S. Yanovitskaya. « Low dielectric constant materials for microelectronics ». *Journal of Applied Physics* 93, n° 11 (2003): 8793-8841. <https://doi.org/10.1063/1.1567460>.
- [Marra1997] Marra, Denise C., et Eray S. Aydil. « Effect of H<sub>2</sub> addition on surface reactions during CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasma etching of silicon and silicon dioxide films ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 15, n° 5 (1 septembre 1997): 2508-17. <https://doi.org/10.1116/1.580762>.
- [Martirosyan2018] Martirosyan, Vahagn, Emilie Despiau-Pujo, Jerome Dubois, Gilles Cunge, et Olivier Joubert. « Helium plasma modification of Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films for advanced etch processes ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 36, n° 4 (1 juin 2018): 041301. <https://doi.org/10.1116/1.5025152>.
- [Mathieu2015] Mathieu, Benoît, Claire Fenouillet-Beranger, Sébastien Kerdiles, et Jean-Charles Barbé. « Thermal simulation of nanosecond laser annealing of 3D sequential VLSI ». In *2015 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD)*, 104-7, 2015. <https://doi.org/10.1109/SISPAD.2015.7292269>.

- [Matsui2001] Matsui, Miyako, Tetsuya Tatsumi, et Makoto Sekine. « Relationship of etch reaction and reactive species flux in  $C_4F_8/Ar/O_2$  plasma for  $SiO_2$  selective etching over Si and  $Si_3N_4$  ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19, n° 5 (2001): 2089-96. <https://doi.org/10.1116/1.1376709>.
- [Matsunami1984] Matsunami, Noriaki, Yasunori Yamamura, Yukikazu Itikawa, Noriaki Itoh, Yukio Kazumata, Soji Miyagawa, Kenji Morita, Ryuichi Shimizu, et Hiroyuki Tawara. « Energy Dependence of the Ion-Induced Sputtering Yields of Monatomic Solids ». *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 31, n° 1 (1 juillet 1984): 1-80. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(84\)90016-0](https://doi.org/10.1016/0092-640X(84)90016-0).
- [Mele1984] Mele, T.C., J. Nulman, et J.P. Krusius. « Selective and anisotropic reactive ion etch of LPCVD  $Si_3N_4$  with  $CHF_3$  based gases. » *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 2, n° 4 (1984): 684-87. <https://doi.org/10.1116/1.582863>.
- [Metzler2014] Metzler, D., R.L. Bruce, S. Engelmann, E.A. Joseph, et G.S. Oehrlein. « Fluorocarbon assisted atomic layer etching of  $SiO_2$  using cyclic  $Ar/C_4F_8$  plasma ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 32, n° 2 (2014). <https://doi.org/10.1116/1.4843575>.
- [Miyata1996] Miyata, Koji, Masaru Hori, et Toshio Goto. «  $CF_x$  radical generation by plasma interaction with fluorocarbon films on the reactor wall ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 14, n° 4 (1 juillet 1996): 2083-87. <https://doi.org/10.1116/1.580084>.
- [Miyazoe2018] Miyazoe, H., Marchack, N., Bruce, R. L., Zhu, Y., Nakamura, M., Miller, E., Kanakasabapathy, S., Suzuki, T., Ito, A., Matsumoto, H., Engelmann, S. U., & Joseph, E. A. (2018). « Nitride etching with hydrofluorocarbons III: Comparison of  $C_4H_9F$  and  $CH_3F$  for low-k' nitride spacer etch processes ». *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 36(3), 032201. <https://doi.org/10.1116/1.5019016>.
- [Miyoshi2017] Miyoshi, Nobuya, Hiroyuki Kobayashi, Kazunori Shinoda, Masaru Kurihara, Tomoyuki Watanabe, Yutaka Kouzuma, Kenetsu Yokogawa, Satoshi Sakai, et Masaru Izawa. « Atomic Layer Etching of Silicon Nitride Using Infrared Annealing for Short Desorption Time of Ammonium Fluorosilicate ». *Japanese Journal of Applied Physics* 56, n° 6S2 (28 avril 2017): 06HB01. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06HB01>.
- [Mogab1978] Mogab, C.J., A.C. Adams, et D.L. Flamm. « Plasma etching of Si and  $SiO_2$  - The effect of oxygen additions to  $CF_4$  plasmas ». *Journal of Applied Physics* 49, n° 7 (1978): 3796-3803. <https://doi.org/10.1063/1.325382>.
- [Mohapatra2003] Mohapatra, N. R., Desai, M. P., Narendra, S. G., & Ramgopal Rao, V. (2003). « Modeling of parasitic capacitances in deep submicrometer conventional and high-K dielectric MOS transistors ». *IEEE Transactions on Electron Devices*, 50(4), 959-966. <https://doi.org/10.1109/TED.2003.811387>.
- [Moore1965] G.E. Moore, « Cramming more components onto integrated circuits », *Electronics*, 38 (3), (1965).
- [Norström1982] Norström, H., Buchta, R., Runovc, F., & Wiklund, P. (1982). « RIE of  $SiO_2$  in doped and undoped fluorocarbon plasmas ». *Vacuum*, 32(12), 737-745. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(82\)93846-5](https://doi.org/10.1016/0042-207X(82)93846-5).
- [Oehrlein1987] Oehrlein, Gottlieb S., et Holly L. Williams. « Silicon etching mechanisms in a  $CF_4/H_2$  glow discharge ». *Journal of Applied Physics* 62, n° 2 (15 juillet 1987): 662-72. <https://doi.org/10.1063/1.339766>.
- [Oehrlein1988] Oehrlein, G. S., Robey, S. W., & Lindström, J. L. (1988). « Surface processes in  $CF_4/O_2$  reactive etching of silicon ». *Applied Physics Letters*, 52(14), 1170-1172. <https://doi.org/10.1063/1.99195>.

- [Oehrlein1993] Oehrlein, G. S. (1993). « Effects of ion bombardment in plasma etching on the fluorinated silicon surface layer: Real-time and postplasma surface studies ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 11(1), 34-46. <https://doi.org/10.1116/1.578717>.
- [Oehrlein2015] Oehrlein, G.S., D. Metzler, et C. Li. « Atomic layer etching at the tipping point: An overview ». *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4, n° 6 (2015): N5041-53. <https://doi.org/10.1149/2.0061506jss>.
- [Ohtake2016] Ohtake, Hiroto, Tomiko Wanifuchi, et Masaru Sasaki. « SiN Etching Characteristics of Ar/CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub> Plasma and Dependence on SiN Film Density ». *Japanese Journal of Applied Physics* 55, n° 8 (5 juillet 2016): 086502. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.086502>.
- [OurWorldinData] <https://ourworldindata.org/> (date d'accès 13/04/2021)
- [Park2008] Park, C. K., Kim, H. T., Lee, C. H., Lee, N. E., & Mok, H. (2008). « Effects of CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> flow rates on process window for infinite etch selectivity of silicon nitride to ArF PR in dual-frequency CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar capacitively coupled plasmas ». *Microelectronic Engineering*, 85(2), 375-387. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.07.012>.
- [Petit-Etienne2010] Petit-Etienne, Camille, 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* 28, n° 5 (27 août 2010): 926-34. <https://doi.org/10.1116/1.3483165>.
- [Petit-Etienne2012] Petit-Etienne, C., E. Pargon, S. David, M. Darnon, L. Vallier, O. Joubert, et S. Banna. « Silicon recess minimization during gate patterning using synchronous plasma pulsing ». *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics* 30, n° 4 (2012). <https://doi.org/10.1116/1.4737125>.
- [Possémé2005] N. Possémé « Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS », PhD thesis, UGA, Grenoble, Juin 2005.
- [Possémé2014] Posseme, N., O. Pollet, et S. Barnola. « Alternative process for thin layer etching: Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium ». *Applied Physics Letters* 105, n° 5 (4 août 2014): 051605. <https://doi.org/10.1063/1.4892543>.
- [Possémé2016] Posseme, N., 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<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> remote plasma ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 34, n° 6 (1 novembre 2016): 061301. <https://doi.org/10.1116/1.4963072>.
- [Possémé2020] Possémé, N., Garcia-Barros, M., Arvet, C., Pollet, O., Leverd, F., & Barnola, S. (2020). « Silicon nitride spacer etching selectively to silicon using CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub> plasma ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(3), 033004. <https://doi.org/10.1116/1.5145158>.
- [Radamson2017] Radamson, H.H., Y. Zhang, X. He, H. Cui, J. Li, J. Xiang, J. Liu, S. Gu, et G. Wang. « The challenges of advanced CMOS process from 2D to 3D ». *Applied Sciences (Switzerland)* 7, n° 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/app7101047>.
- [Renaud2019] Renaud, V., C. Petit-Etienne, J.-P. Barnes, J. Bissierier, O. Joubert, et E. Pargon. « Two-step cycling process alternating implantation and remote plasma etching for topographically selective etching: Application to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> spacer etching ». *Journal of Applied Physics* 126, n° 24 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5131030>.

- [Robey1989] Robey, S.W., et G.S. Oehrlein. « Fluorination of the silicon dioxide surface during reactive ion and plasma etching in halocarbon plasmas ». *Surface Science* 210, n° 3 (1989): 429-48. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90604-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90604-3).
- [Rolland2000] Rolland, L., M.C. Peignon, Ch. Cardinaud, et G. Turban. « SiO<sub>2</sub>/Si selectivity in high density CHF<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> plasmas: role of the fluorocarbon layer ». *Microelectronic Engineering* 53, n° 1 (2000): 375-79. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(00\)00337-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(00)00337-3).
- [Rueger1997] Rueger, N. R., J. J. Beulens, M. Schaepkens, M. F. Doemling, J. M. Mirza, T. E. F. M. Standaert, et G. S. Oehrlein. « Role of steady state fluorocarbon films in the etching of silicon dioxide using CHF<sub>3</sub> in an inductively coupled plasma reactor ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 15, n° 4 (1 juillet 1997): 1881-89. <https://doi.org/10.1116/1.580655>.
- [Sanders1982] Sanders, F. H. M., J. Dieleman, H. J. B. Peters, et J. a. M. Sanders. « Selective Isotropic Dry Etching of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> over SiO<sub>2</sub> ». *Journal of The Electrochemical Society* 129, n° 11 (1 novembre 1982): 2559. <https://doi.org/10.1149/1.2123608>.
- [Schaepkens1999] Schaepkens, M., Standaert, T. E. F. M., Rueger, N. R., Sebel, P. G. M., Oehrlein, G. S., & Cook, J. M. (1999). « Study of the SiO<sub>2</sub>-to-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO<sub>2</sub>-to-Si mechanism ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 17(1), 26-37. <https://doi.org/10.1116/1.582108>.
- [Schaepkens2001] Schaepkens, M., & Oehrlein, G. S. (2001). « A review of SiO<sub>2</sub> etching studies in inductively coupled fluorocarbon plasmas ». *Journal of the Electrochemical Society*, 148(3), C211-C221. <https://doi.org/10.1149/1.1348260>.
- [Shamiryan2009] Shamiryan, D., A. Redolfi, et W. Boullart. « Dry Etching Process for Bulk FinFET Manufacturing ». *Microelectronic Engineering* 86, n° 1 (1 janvier 2009): 96-98. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.10.001>.
- [Sherpa2017] Sherpa, S.D., et A. Ranjan. « Quasi-atomic layer etching of silicon nitride ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 35, n° 1 (2017). <https://doi.org/10.1116/1.4967236>.
- [Shinoda2019] Shinoda, Kazunori, Nobuya Miyoshi, Hiroyuki Kobayashi, Masaru Izawa, Tomonori Saeki, Kenji Ishikawa, et Masaru Hori. « Self-limiting reactions of ammonium salt in CHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> downstream plasma for thermal-cyclic atomic layer etching of silicon nitride ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 37, n° 5 (1 août 2019): 051002. <https://doi.org/10.1116/1.5111663>.
- [SIA] Semiconductor Industry Association (SIA), « 2021 State of the U.S Semiconductor industry » (2021) <https://www.semiconductors.org/wp-content/uploads/2021/09/2021-SIA-State-of-the-Industry-Report.pdf> (date d'accès 01/01/2022)
- [Standaert1998] Standaert, T.E.F.M., M. Schaepkens, N.R. Rueger, P.G.M. Sebel, G.S. Oehrlein, et J.M. Cook. « High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma: Mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 16, n° 1 (1998): 239-49. <https://doi.org/10.1116/1.580978>.
- [Steinbruchel1989] Steinbrüchel, Christoph. « Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy ». *Applied Physics Letters* 55, n° 19 (6 novembre 1989): 1960-62. <https://doi.org/10.1063/1.102336>.
- [Suzuki1999] Suzuki, K. (1999). « Parasitic capacitance of submicrometer MOSFET's ». *IEEE Transactions on Electron Devices*, 46(9), 1895-1900. <https://doi.org/10.1109/16.784191>.

- [Sze2012] S.M. Sze and M.K. Lee « Semiconductor devices physics and technology » 3<sup>rd</sup> edition, 2012.
- [Tsiara2018] Tsiara, A., X. Garros, C.-M. V. Lu, C. Fenouillet-Béranger, P. Batude, R. Gassilloud, F. Martin, O. Faynot, G. Ghibaudo, et G. Reimbold. « Reliability analysis on low temperature gate stack process steps for 3D sequential integration ». In *2017 IEEE SOI-3D-Subthreshold Microelectronics Technology Unified Conference (S3S)*, 1-3, 2017. <https://doi.org/10.1109/S3S.2017.8309219>.
- [WSTS] World Semiconductor Trade Statistics <https://www.wsts.org/> (date d'accès 01/01/2022)
- [Xie2016] Xie, R., P. Montanini, K. Akarvardar, N. Tripathi, B. Haran, S. Johnson, T. Hook, et al. « A 7 nm FinFET technology featuring EUV patterning and dual strained high mobility channels ». In *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2.7.1-2.7.4, 2016. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2016.7838334>.
- [Zhang1996] Zhang, Y., Oehrlein, G. S., & Bell, F. H. (1996). « Fluorocarbon high density plasmas. VII. Investigation of selective SiO<sub>2</sub>-to-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> high density plasma etch processes ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14(4), 2127-2137. <https://doi.org/10.1116/1.580091>

## **Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale, matériaux, équipements de gravure et techniques de caractérisations**

---

Ce chapitre aborde la méthodologie expérimentale et les différents matériaux utilisés durant ces travaux de thèse dans une première et deuxième partie respectivement. Une troisième partie expose les équipements de gravure. Les techniques de caractérisations mises en œuvre et les équipements associés sont détaillés dans la quatrième partie.

---

## I. Méthodologie expérimentale

Cette partie traite de la méthodologie expérimentale mise en œuvre pour la réalisation des études de la gravure des espaceurs de grille appliquée sur coupons, pleines plaques sans ou avec motifs.

### I.1. Étude sur pleines plaques et sur coupons sans motif

Les conditions expérimentales du développement des chimies de gravure appliquées aux espaceurs de grille sont mises en œuvre sur pleines plaques de 300 mm de diamètre et sur coupons clivés en échantillons de 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup> à partir de celles-ci. Il est à noter que des résultats similaires sont obtenus sur coupons et pleines plaques.

Pour toutes les caractérisations, une mesure est réalisée avant toute gravure (aussi bien sur pleine plaque que sur coupons). Il s'agit d'une mesure de référence qui est ensuite comparée aux résultats obtenus après gravure.

#### I.1.1. Pleines plaques

L'étude sur pleines plaques de 300 mm de diamètre est d'abord réalisée pour développer les chimies pour la gravure des espaceurs de grille. Ces études permettent d'obtenir des vitesses de gravure et de dépôt, des sélectivités de gravure ou encore des uniformités sur l'ensemble de la plaque. Les études sur pleines plaques sont donc privilégiées. Cependant, des études sur coupons sont aussi réalisées pour pallier le manque de disponibilité de certains matériaux.

#### I.1.2. Coupons

Des coupons sont clivés en échantillons de 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup> à partir de plaques 300 mm de diamètre. Ils sont positionnés au centre d'une plaque support de 300 mm de diamètre. Le maintien de ces coupons est possible via un ruban adhésif Kapton<sup>TM</sup> ou par application de pâte thermique. Les résultats obtenus avec la pâte thermique et le ruban adhésif sont similaires. Cependant, l'utilisation du Kapton<sup>TM</sup> est privilégiée pour sa facilité de mise en œuvre et pour pouvoir recycler les plaques supports après utilisation.

#### I.1.3. Plaques supports

Des plaques supports sont choisies pour leurs compositions chimiques proches des matériaux à étudier. Ces plaques permettent la gravure et la caractérisation des coupons dans les équipements dédiés. Les caractéristiques des plaques supports associées aux coupons sont résumées dans le Tableau 2.

| Matériau étudié | Plaque support utilisée             |
|-----------------|-------------------------------------|
| SiCOH           | SiO <sub>2</sub> thermique sur c-Si |
| c-Si (SOI)      | c-Si                                |

Tableau 2 : Plaques supports utilisées pour l'étude de coupons.

### I.2. Étude sur plaques avec motifs par quart de plaque

Les plaques avec motifs sont limitées. Dans le cadre de cette thèse, un nombre important de conditions de gravure est exploré. Par conséquent, le choix est d'utiliser des quarts de plaque maintenues par du Kapton™ sur la plaque avec motifs dans l'étude d'espaces de grille. Le rôle de ces quarts de plaque est de protéger les zones de la gravure. Les plaques 300 mm avec les motifs sont positionnées en quart comme le montre la Figure 29. La zone à caractériser en MET et en EDX est indiquée sur le premier quart par une croix rouge.

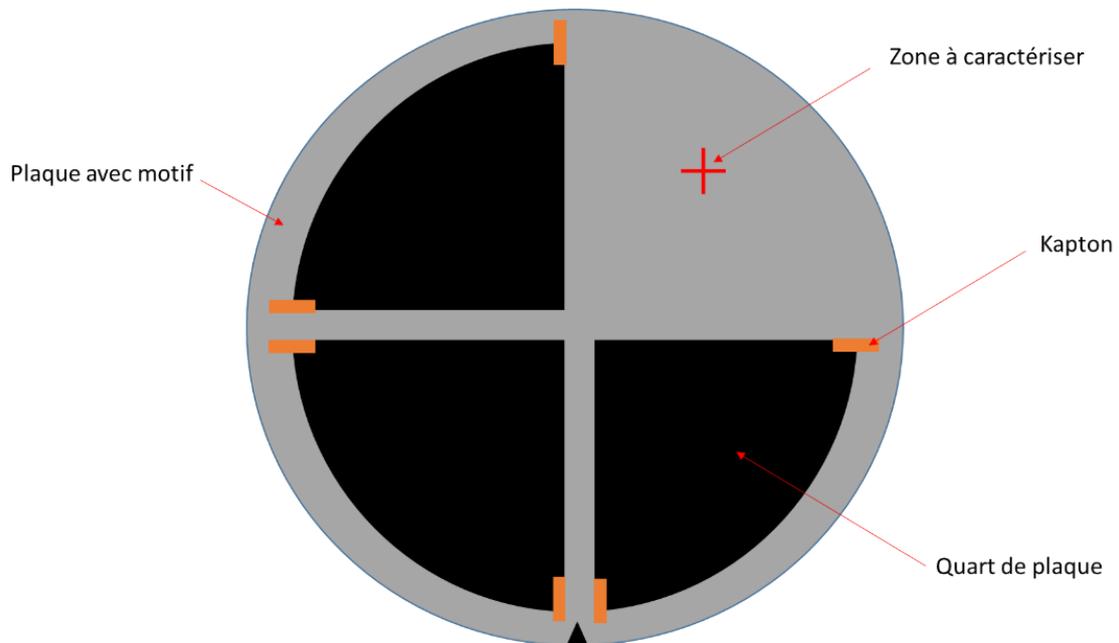


Figure 29 : Disposition de quart de plaque Si sur plaque avec motif.

Cette méthode permet d'évaluer quatre conditions différentes de gravure par rotation des quarts de plaque. Ainsi les zones gravées sont protégées par les quarts de plaque. Cette méthodologie est appliquée pour obtenir les résultats présentés dans le chapitre 4 et dans l'annexe n°3.

## II. Matériaux utilisés

Cette partie détaille les matériaux utilisés pour nos expériences. Dans un premier temps, des études préliminaires sur pleines plaques de 300 mm et sur coupons de 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup> sont réalisées pour étudier des chimies de gravure des espaceurs de grille en vue d'améliorer notre compréhension des mécanismes de gravure. Dans un second temps, les plaques avec motifs sont décrites. L'ensemble des empilements des matériaux utilisés pour la réalisation de cette thèse sont résumés en annexe n°1 dans le Tableau 14.

### II.1. Plaques sans motif

Quatre principaux types de matériaux sont utilisées lors de notre étude :

- les matériaux assimilables à ceux constitutifs des espaceurs de grilles, à savoir Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCOH,
- les matériaux d'arrêt en c-Si et en SiO<sub>2</sub> pour lesquels les chimies développées durant cette thèse doivent être sélectives.

#### II.1.1. Matériaux assimilables à ceux constitutifs des espaceurs de grille

##### II.1.1.i. Nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) est le matériau utilisé pour les espaceurs de grille à motif 3D. Le Tableau 15 en annexe n°2 résume les caractéristiques des différentes plaques de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à disposition. Dans le cadre de cette thèse, trois types de plaques de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont utilisées :

- les premières sont produites via le procédé *Low Pressure Chemical Vapor Deposition* (LPCVD) à 780 °C par la machine TEL Formula™ de l'équipementier Tokyo Electron (résultats exploités dans le chapitre 3),
- les secondes sont obtenues par *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) à différentes températures avec la machine Producer™ du fabricant Applied Materials (résultats exploités dans l'annexe n°2),
- enfin, un Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> déposé par *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition* (PEALD) à 630 °C sur l'équipement TELindy™ (résultats exploités dans le chapitre 4 et dans l'annexe n°2).

Les Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PECVD présentent un taux d'hydrogène plus important lors de leurs dépôts comparés aux techniques de LPCVD ou de PEALD. L'annexe n°2 précise ces différences à l'aide des caractérisations en spectroscopie de masse des ions secondaires (ToF-SIMS) et en spectrométrie de photoélectrons X (XPS) sur l'exposition de ces Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avant et après gravure.

##### II.1.1.ii. Carboxyde de silicium (SiCOH)

Le carboxyde de silicium ou SiCOH est le matériau utilisé pour le dépôt des espaceurs pour des applications 2D et 3D. Il est déposé suivant la méthode PEALD à 400 °C à différentes épaisseurs. Les études de consommation du matériau après gravure, décrites dans l'annexe n°3, sont réalisées sur coupons de 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup> clivés à partir des plaques de 300 mm de diamètre.

## **II.1.2. Matériaux d'arrêt**

### **II.1.2.i. Silicium (Si)**

Des plaques de silicium monocristallin sont utilisées principalement comme plaques supports pour coupon et comme quart de plaque pour couvrir les zones d'intérêts sur les plaques avec motifs comme vu précédemment dans la partie I. Ces plaques ont une orientation cristalline (100). Du fait de la réactivité du silicium avec l'air ambiant, un oxyde natif d'épaisseur de 1 nm est présent au-dessus de celui-ci.

Un second type de plaques de silicium est utilisé. Il s'agit de silicium sur isolant ou *Silicon On Insulator* (SOI). La fabrication de ces plaques repose sur la technologie *Smartcut* [SOITEC] et présente une rugosité RMS mesurée en microscopie à force atomique (AFM) faible, égale à 0,1 nm. L'empilement est constitué d'une base de silicium qui supporte une couche d'oxyde enterrée de 145 nm d'épaisseur avec au-dessus une épaisseur variable de c-Si. Ces plaques permettent de mesurer l'épaisseur de c-Si consommée après gravure par ellipsométrie. Ainsi, les études de consommation de c-Si après gravure, décrites dans le chapitre 3, sont réalisées sur coupons de 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup> clivés à partir d'une plaque SOI de 300 mm. Des plaques présentant une épaisseur de c-Si de 16 nm sont utilisées pour des études de faible consommation (inférieur à 16 nm). Pour des consommations plus élevées, des plaques épitaxiées à 50 nm sont également utilisées.

### **II.1.2.ii. Oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>)**

Des plaques d'oxydes de silicium (SiO<sub>2</sub>) dits « oxyde thermique » sont utilisées pour trois applications :

- comme pleines plaques pour étudier les chimies de gravure dans le chapitre 3,
- comme quarts de plaque pour couvrir les zones d'intérêts sur les plaques avec motifs dans l'annexe n°3),
- et enfin, comme plaques supports pour étudier la gravure du carboxyde de silicium (SiCOH) dans l'annexe n°3.

Ces plaques ont été réalisées par oxydation thermique en vapeur d'eau à des températures de 950 °C. Il s'agit d'un oxyde de stœchiométrie SiO<sub>2</sub>. L'empilement est de 100 nm de SiO<sub>2</sub> sur du c-Si.

## **II.2. Plaques avec motifs**

Des motifs à architecture 3D sur pleine plaque de 300 mm de diamètre sont utilisés pour tester les chimies et les procédés de gravure développés durant cette thèse.

Les plaques avec motifs sont constituées de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de SiCOH déposé par PEALD pour les espaceurs de grille. Le processus de fabrication est détaillé jusqu'à l'étape de dépôt des espaceurs dans le chapitre 1 en partie II. Pour rappel, la Figure 30 illustre l'empilement utilisé pour notre application de gravure des espaceurs de grille.

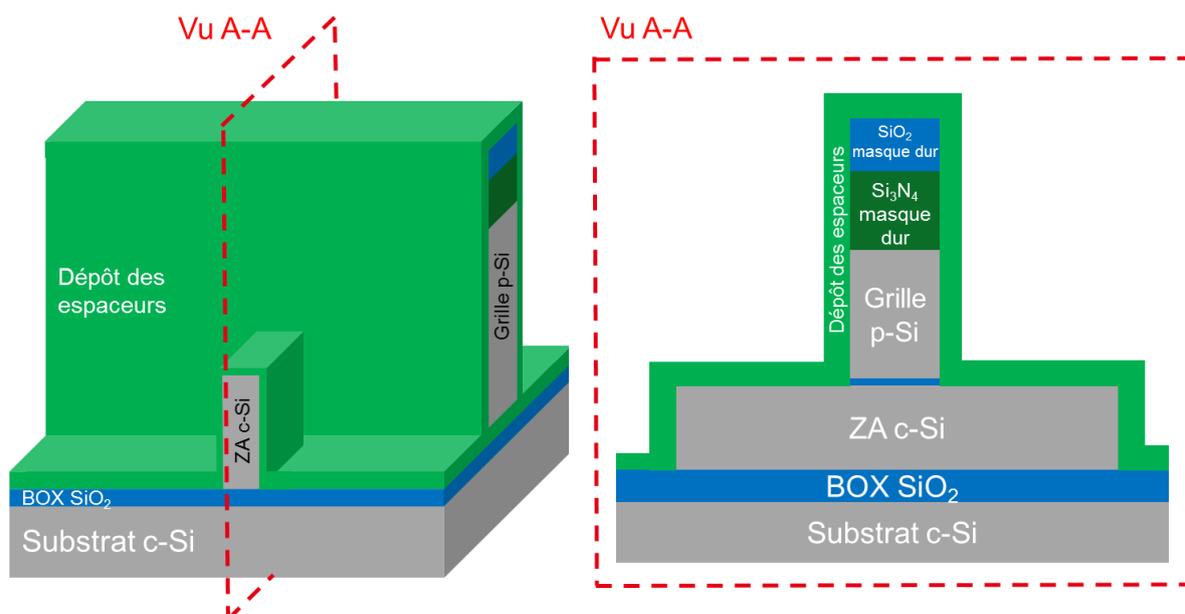


Figure 30 : Schéma du motif à architecture 3D.

Une plaque FDSOI est utilisée comme substrat pour l'intégration du motif 3D. Ce motif est constitué d'une zone active surélevée de 36 nm sur du  $\text{SiO}_2$  de 145 nm. Un dépôt de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou de  $\text{SiCOH}$  est utilisé pour les espaceurs de grille. Leurs épaisseurs sont de 11,5 nm pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et 9 nm pour le  $\text{SiCOH}$ . Ce dépôt recouvre une grille en p-Si de 70 nm et un masque dur composé d'une première couche en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 90 nm et d'une seconde couche en  $\text{SiO}_2$  de 27 nm toutes deux déposées par PECVD. Il est à noter cependant que l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  du masque dur s'est trouvée bien inférieure au 27 nm prévu lors de l'intégration. Cette caractéristique peut avoir un impact pour nos études sur plaque avec motifs et est discutée dans le chapitre 4.

À titre d'exemple, la Figure 31 montre une observation par microscopie électronique à balayage (MEB) du motif 3D incliné à  $52^\circ$ . La ZA est allongée pour faciliter une observation par microscopie électronique à transmission (MET).

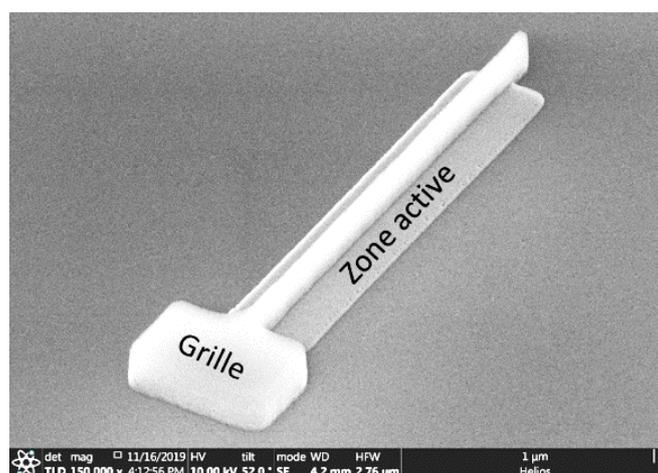


Figure 31 : Observation MEB inclinée du motif 3D.

Il est à noter que le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  LPCVD (résultats développés dans le chapitre 3) se rapproche du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  déposé par PEALD utilisé pour les espaceurs de grille de l'intégration de nos motifs 3D (chapitre 4). Ces matériaux présentent une faible concentration d'hydrogène comparé au  $\text{Si}_3\text{N}_4$  PECVD (précisions en annexe n°2).

### III. Équipements de gravure

Afin d'étudier les mécanismes de gravure des espaceurs de grille, des équipements de gravure sèche et humide sont utilisés. Leurs caractéristiques sont détaillées dans les paragraphes suivants.

#### III.1. Plateforme de gravure 300 mm

Au cours de cette thèse, la plateforme de gravure 300 mm LAM Versys schématisée sur la Figure 32 est utilisée. Elle est constituée de trois ports de chargement dédiés aux plaques 300 mm de diamètre. Ces ports offrent la possibilité de charger des paniers contenant jusqu'à 25 plaques. Une fois le panier chargé sur la plateforme, un module de transfert à pression atmosphérique composé d'un bras robotisé transfère les plaques vers un sas de chargement sous vide primaire (~ 50 mTorr). Un bras robotisé situé dans un deuxième module de transfert sous vide récupère la plaque pour l'amener vers la chambre de gravure.

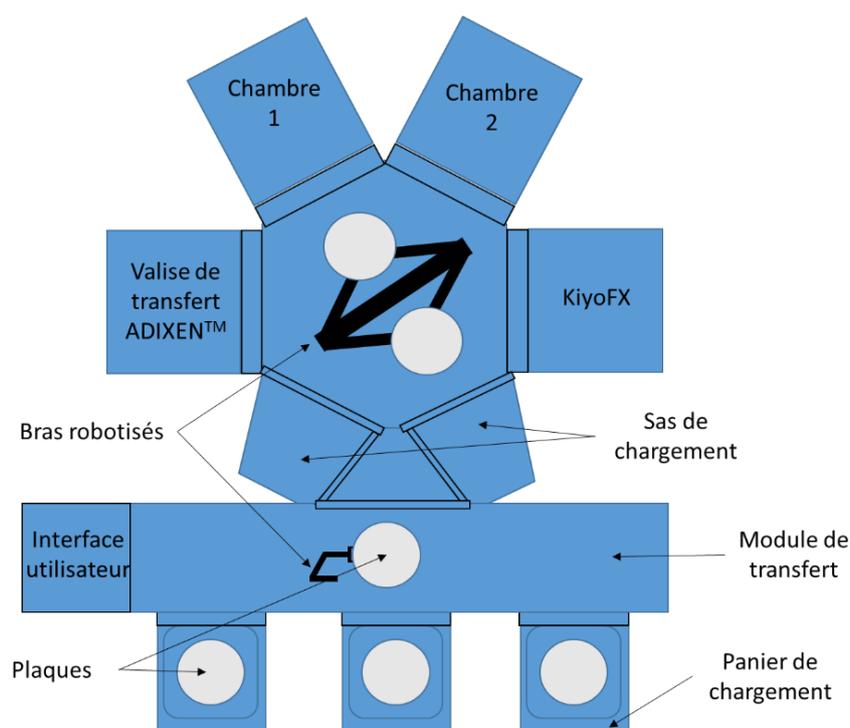


Figure 32 : Plateforme de gravure LAM Versys.

La plateforme de gravure 300 mm LAM Versys est équipée d'une valise Adixen™ portable permettant le transfert en quasi *in situ* d'une plaque après gravure. Le terme « quasi *in situ* » s'explique car la valise est maintenue sous vide (~ 30 mTorr). Cette valise permet de transporter manuellement la plaque après gravure sans remise à l'air sur l'équipement Theta300™ pour effectuer une caractérisation XPS.

#### III.2. Réacteur plasma à couplage par transformateur (TCP)

La Figure 33 illustre l'équipement de gravures utilisé durant cette thèse. Il s'agit d'une KiyofX™ de l'équipementier LAM Research. Cet équipement est privilégié pour la gravure de la grille et des zones actives des motifs à architectures avancées de type FinFET et nanofils empilés. Il est aussi particulièrement adapté pour la gravure des espaceurs.

## Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale, matériaux, équipements de gravure et techniques de caractérisations

Il s'agit d'un réacteur plasma à couplage par transformateur (TCP) de type inductif (ICP) composé d'une antenne planaire reliée à un générateur radiofréquence (RF). Sa fréquence de fonctionnement est fixée à 13,56 MHz. Le réacteur ICP présente une densité électronique de l'ordre de  $10^{11}$  à  $10^{12}$  *électron/cm<sup>3</sup>* et est utilisé pour la gravure des matériaux diélectriques ou conducteurs. Dans ce type de réacteur, le contrôle de la densité du plasma d'une part et d'autre part de l'énergie des ions sont en théorie indépendants [Hopwood1992].

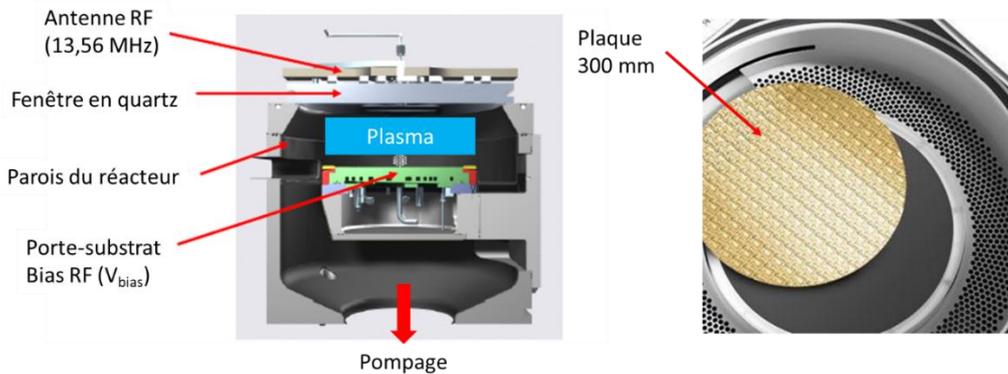


Figure 33 : Équipement de gravure KiyofX™ [LAMresearch].

La puissance source injectée par l'antenne dans le plasma à travers une fenêtre en quartz est absorbée localement par les électrons. Cette puissance permet d'enclencher les réactions d'ionisations. Puis par cascade électronique, les électrons entretiennent l'état plasma. Il permet ainsi de dissocier efficacement les espèces moléculaires du plasma. La puissance fournie au plasma influence peu la gaine formée entre le plasma et le substrat.

Afin de contrôler l'énergie des ions arrivant du plasma vers le substrat, un deuxième générateur à couplage capacitif est connecté au porte-substrat. La plaque dans le réacteur est maintenue par clampage électrostatique sur un porte substrat pour lequel un flux d'hélium régule la température sur la gamme de 20 à 80 °C. L'enceinte de la chambre est constituée de parois recouvertes d'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) qui sont maintenues à une température de 60 °C. Une différence de potentiel peut être appliquée sur le porte substrat. Cette différence de potentiel est appelée  $V_{bias}$ . Elle peut atteindre jusqu'à 1000 V et contrôle l'énergie des ions incidents. La relation de proportionnalité entre la puissance fournie du générateur au porte substrat notées  $P_{bias}$  avec le potentiel  $V_{bias}$  est donnée par la relation suivante :

$$P_{bias} \propto \Phi_{ion} V_{bias} \quad (\text{Eq 2.1})$$

Cette relation indique que le flux d'ions est relié à la différence de potentiel par la puissance fournie au générateur à couplage capacitif. Lors de nos études, c'est la tension de polarisation que nous fixons. Le générateur adapte la puissance incidente ainsi que l'accord de la boîte d'impédance en limitant la puissance réfléchie. Cette relation constitue une bonne approximation pour les plasmas denses utilisés dans ce type de réacteur.

Les chambres ICP fonctionnent généralement à basse pression (du mTorr à quelques dizaines de mTorr). Le vide est assuré par l'action d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire. Le débit de pompage est ici de 2200 l/s. La chambre du réacteur est approvisionnée par des gaz via l'ouverture contrôlée des lignes de gaz choisies lors de recette. Les gaz présents sont : HBr,  $O_2$ ,  $CF_4$ ,  $N_2$ , He, Ar,  $BCl_3$ ,  $NF_3$ ,  $SO_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $Cl_2$ ,  $CHF_3$ ,  $CH_3F$ ,  $CH_2F_2$ ,  $SF_6$  et  $CH_4$ .

De plus, l'équipement possède un mode dit de « bias pulsé ». Il permet de choisir la fréquence de pulsation de la tension de polarisation et le rapport cyclique (cf section III.3.1 du chapitre 1). La fréquence de pulsation ainsi que le rapport cyclique sont paramétrables. L'équipement tolère une fréquence de pulsation qui couvre une gamme allant de 100 à 1000 Hz. Le rapport cyclique maximal admissible est de 90 % sur toute la gamme de fréquence alors que le rapport cyclique minimal est linéaire passant de 3 à 30 % lorsque la fréquence varie de 100 à 1000 Hz. Ce mode est utilisé pour l'étude de la gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et du  $\text{SiCOH}$ .

Afin d'avoir une bonne reproductibilité des mesures, un protocole de conditionnement est appliqué lors du passage de chaque plaque dans le réacteur. Ce conditionnement est réalisé en plusieurs étapes :

- Premièrement, des plasmas oxydants sont utilisés pour nettoyer les parois de la chambre. Un plasma à base de  $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$  est d'abord utilisé puis un second plasma d' $\text{O}_2$  pur permet d'éliminer, par réactions chimiques, les potentielles contaminations provenant de gravures précédentes.
- Une seconde étape de revêtement à base de  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  permet de déposer une couche d'oxyde de type  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  sur les parois de la chambre du réacteur. Elle permet de s'affranchir d'éventuelles contaminations restantes et garantit une reproductibilité due à la réduction de variabilité physicochimique des parois de la chambre du réacteur. Un pompage est effectué pour éliminer les produits de réaction qui pourrait contaminer le plasma.

C'est ce protocole de conditionnement qui est appliqué dans le cadre de cette thèse.

### III.3. Équipement de gravure humide

Deux équipements sont utilisés pour effectuer la gravure humide. Le premier équipement est la Raider Quattro™ du fabricant Semitool®. Une chambre dédiée aux plaques 300 mm est utilisée pour la gravure d'oxydes. Le retrait des couches d'oxydes est réalisé par une solution d'acide fluorhydrique (HF) diluée à 0,1 ou 1 %. L'application de chimie HF 1 % est celle utilisée après gravure de nos matériaux et des espaceurs de grille. Il s'agit d'une étape de nettoyage pour éliminer les oxydes ou les éventuels résidus de gravure. Le protocole de nettoyage se déroule en trois phases :

- la première étape consiste par une application de la solution de HF diluée sur la plaque,
- la seconde étape est un rinçage à l'eau déminéralisée. Cette étape évacue le surplus de chimie HF et arrête la gravure,
- enfin, une dernière étape de séchage par rotation rapide termine le procédé de gravure humide.

L'équipement Raider Quattro™ ne permettant pas d'accueillir des coupons, une pailasse manuelle est utilisée pour effectuer la gravure humide en HF diluée. Les coupons sont rincés à l'eau puis séchés dans un four à 100 °C.

## IV. Équipements de caractérisation des matériaux

La caractérisation physico-chimique des matériaux est essentielle pour comprendre les mécanismes de gravure. Des caractérisations telles que des mesures d'épaisseurs effectuées par ellipsométrie, des observations par microscope électronique ou encore de la stœchiométrie de surface par XPS sont utilisées lors de la présentation des résultats dans les prochains chapitres. Cette partie décrit ainsi les techniques et les équipements de caractérisation utilisés durant cette thèse.

### IV.1. Ellipsomètre

#### IV.1.1. Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique non destructive. Son principe physique est fondé sur le changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur un matériau. Il permet, à l'aide d'un modèle, d'estimer l'épaisseur d'une couche mince sur une gamme allant du nanomètre à plusieurs micromètres.

La Figure 34 illustre le principe de l'ellipsométrie. Une source émet une onde électromagnétique. Grâce à un polariseur positionné entre la source et le matériau, il sélectionne un mode linéaire de polarisation. L'onde polarisée est envoyée sur le matériau avec un angle  $\Phi_0$  par rapport à la normale du matériau. En considérant le champ électrique incident, celui-ci interagit avec le matériau. L'interaction entre le faisceau incident et le matériau induit un déphasage de polarisation passant de linéaire pour le champ incident à elliptique pour le champ réfléchi. L'onde est enfin réfléchie pour être collectée via un détecteur.

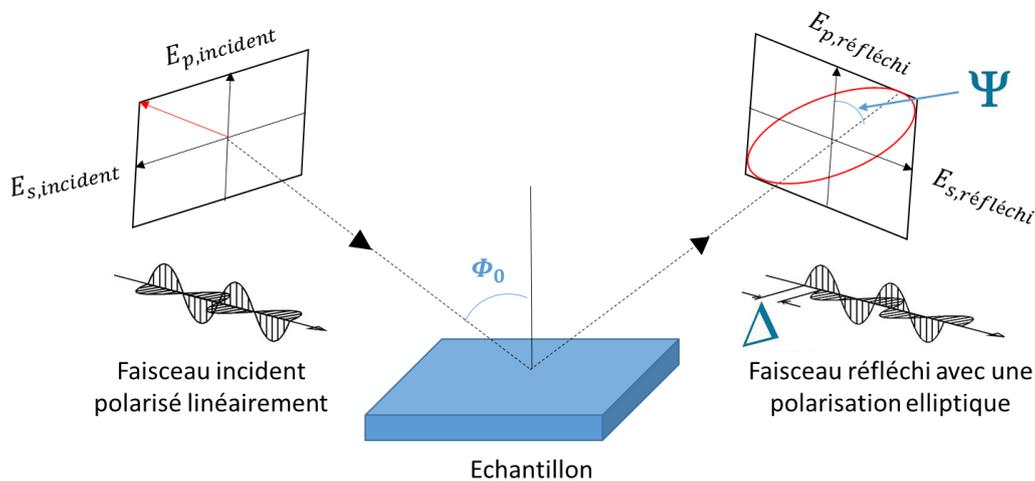


Figure 34 : Principe de l'ellipsométrie.

Nous pouvons définir les coefficients de réflexion complexe parallèle au plan d'incidence noté  $\tilde{r}_p$  et tangentielle à la surface noté  $\tilde{r}_s$  par le rapport des amplitudes des champs électriques  $\mathbf{E}$  incident et réfléchi et avec  $\delta$  étant le déphasage entre le champ réfléchi et incident. Ces deux coefficients sont donnés par le système suivant :

$$\begin{cases} \tilde{r}_p = \frac{\mathbf{E}_{p,\text{réfléchi}}}{\mathbf{E}_{p,\text{incident}}} = |r_p| e^{i\delta_p} \\ \tilde{r}_s = \frac{\mathbf{E}_{s,\text{réfléchi}}}{\mathbf{E}_{s,\text{incident}}} = |r_s| e^{i\delta_s} \end{cases} \quad (\text{Eq 2.2})$$

En effectuant le rapport de ces deux coefficients, nous en déduisons la réflectance complexe notée  $\tilde{\rho}$  qui caractérise le changement de polarisation entre le champ incident et réfléchi, tel que :

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (\text{Eq 2.3})$$

où  $\Psi$  et  $\Delta$  sont appelés les angles ellipsométriques.

Les angles  $\Psi$  et  $\Delta$  correspondent à la modification d'amplitude et de changement de phase indiquant la différence d'état de polarisation. Ces angles permettent d'accéder aux propriétés optiques du matériau [Bernoux2003], notamment l'indice complexe optique qui est noté  $\tilde{n}$ . Il est défini par la relation suivante :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{Eq 2.4})$$

où  $n$  est l'indice de réfraction et  $k$  est l'indice d'extinction.

Cet indice optique est directement relié par la permittivité relative via l'équation suivante :

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (\text{Eq 2.5})$$

À partir des indices optiques du matériau, un modèle théorique est défini pour la détermination d'épaisseur. Ce modèle simule une épaisseur laissée comme paramètre libre. Ce modèle est confronté ensuite à la mesure expérimentale pour aboutir à l'information de l'épaisseur de la couche. La différence entre le modèle et la mesure expérimentale est traduite par un paramètre basé sur la méthode des moindres carrés ou *Mean Square Error* (MSE). Plusieurs itérations font converger la solution vers un minimum local. Elle est atteinte quand le MSE est minimal. Un faible MSE traduit donc une bonne correspondance entre une épaisseur mesurée et une épaisseur théorique.

### IV.1.2. Dispositifs expérimentaux

Durant cette thèse, les mesures ellipsométriques sont réalisées sur deux équipements différents.

#### IV.1.2.i. Ellipsomètre automatique

L'ellipsomètre automatique utilisé est l'équipement Atlas<sup>TM</sup> III du fabricant Nanometrics. Il permet de réaliser des mesures sur pleine plaque avec une longueur d'onde comprise entre 200 et 1000 nm. Les mesures automatiques offrent la possibilité d'effectuer des cartographies de mesure sur la totalité de la plaque afin d'obtenir une statistique représentative de l'épaisseur de la couche mince mesurée. Cet appareil est également utilisé pour la mesure d'épaisseur sur plaque avec motifs dans des zones dédiées appelées « boîtes de mesure » de 50 x 250  $\mu\text{m}^2$ .

#### IV.1.2.ii. Ellipsomètre manuel

L'ellipsomètre manuel utilisé est l'équipement RC2<sup>TM</sup> du fabricant J.A. Woolam. Cet équipement permet une plus grande flexibilité que l'équipement Atlas<sup>TM</sup> III. Il permet la possibilité d'effectuer des mesures sur coupons.

De plus, quand la fonction diélectrique n'est pas disponible dans la librairie fournie par le constructeur, nous pouvons la modéliser par des modèles mathématiques. Les modèles utilisés pour les matériaux diélectriques sont généralement basés sur le modèle de Cauchy. L'indice optique  $n$  est fonction de la longueur d'onde et de trois paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  laissés libres.

L'indice optique est résumé par l'expression suivante :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\text{Eq 2.6})$$

Une fois les indices optiques déterminés, ils sont intégrés au modèle tandis que l'épaisseur est laissée libre. Ce modèle permet ainsi d'être utilisé pour estimer les épaisseurs après gravure. La gamme spectrale a été choisie comme pour l'Atlas™ III entre 200 et 1000 nm. Les mesures sont effectuées sous trois angles d'incidences 55°, 65° et 75°. C'est cet équipement qui a été privilégié pour la caractérisation d'épaisseur pour les échantillons de taille 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup> des matériaux c-Si et SiCOH dans le chapitre 3 et dans l'annexe 3.

### IV.1.3. Limites de l'ellipsométrie

La détermination de modèles ellipsométriques est une étape importante. Les modèles utilisés pour les estimations des épaisseurs avant et après gravure sont des modèles multicouches. À titre d'exemple, la Figure 35 présente les indices optiques  $n$  et  $k$  des différents matériaux étudiés durant cette thèse.

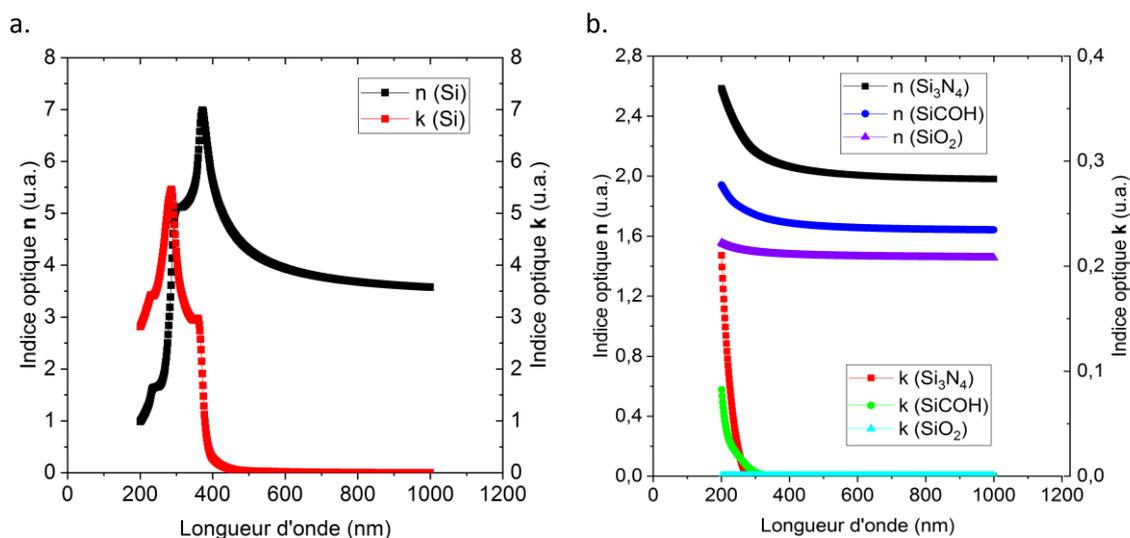


Figure 35 : Indices optiques du Si (a) et des matériaux  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiCOH}$  (b).

Les indices optiques entre le Si en Figure 35a et des autres matériaux ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiCOH}$ ) en Figure 35b sont suffisamment différents pour estimer des valeurs d'épaisseurs avec un faible MSE, en général inférieure à 15 avec ces modèles. Cependant, plusieurs difficultés peuvent être rencontrées :

- Une première difficulté provient des faibles épaisseurs mesurées, souvent inférieures à une dizaine de nanomètres. Après gravure, ces fines épaisseurs peuvent être sensibles à la remise à l'air. Comme l'incertitude est dépendant du modèle, nous avons estimé les incertitudes liées aux mesures ellipsométriques sur Si et sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à +/- 0,5 nm.
- Une seconde difficulté provient des indices de réfraction relativement proches entre les matériaux  $\text{SiCOH}$ ,  $\text{SiO}_2$  et des couches fluorocarbonées. En effet, durant une gravure en plasma (hydro)fluorocarbonée, un polymère fluorocarboné peut se former à la surface. Son indice optique est de l'ordre de 1,4 selon les plasmas étudiés. En première approximation, nous avons modélisé le film de polymère et de dépôt d'oxyde en général par une couche de  $\text{SiO}_2$  pour ajuster le modèle à l'expérience.

Même s'il s'agit d'une forte approximation, des observations MEB après gravure ont permis d'estimer que les valeurs d'épaisseurs de ces couches sont proches de la valeur obtenue par ellipsométrie. Ces modèles permettent donc d'obtenir des tendances et d'estimer les épaisseurs consommées ou déposées. Nous estimons l'incertitude à +/- 1 nm pour ces matériaux.

### IV.2. Spectromètre de Photoélectron X (XPS)

#### IV.2.1. Principe de la spectroscopie de photoélectron X

La technique de caractérisation XPS est une technique d'analyse spectroscopique de composition chimique d'extrême surface. Elle utilise une source monochromatique à rayon X qui irradie l'échantillon. L'analyse en énergie des photoélectrons réémis par l'échantillon permet de remonter à sa composition chimique de surface [Moulder1992]. La Figure 36 illustre le principe de la photoémission.

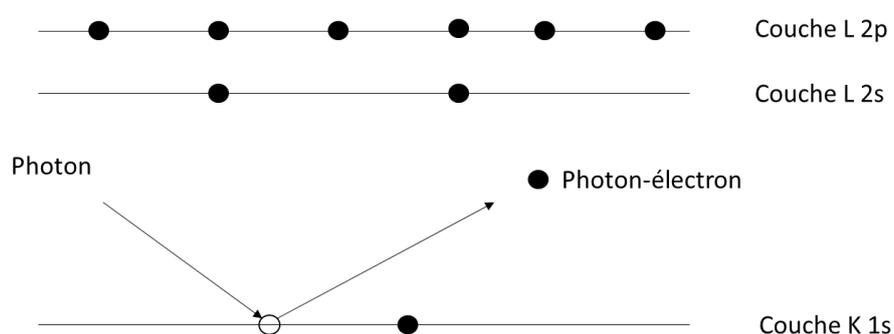


Figure 36 : Principe de photoémission.

L'utilisation de rayonnements énergétiques X permet d'éjecter les électrons de cœurs des atomes du matériau étudié. La collecte de ces électrons permet de remonter aux éléments constitutifs des liaisons atomiques. Il est à noter que la présence d'éléments légers tels que l'hydrogène ou l'hélium n'est pas possible à la détection par XPS. Pour ces éléments, d'autres techniques de caractérisation doivent être utilisés.

Le signal obtenu est un spectre en énergie avec des pics caractéristiques des liaisons des éléments. Pour acquérir le maximum de signal, le diamètre du faisceau est paramétré à 400  $\mu\text{m}$ . Les matériaux tels que le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , le  $\text{SiO}_2$ , le  $\text{SiCOH}$  ou encore la couche d'oxyde natif sur le Si sont des matériaux diélectriques. L'interaction des rayons X avec ces matériaux peut charger le matériau en surface et induire un déplacement en énergie des pics. Afin de compenser ces effets de charge, un flux supplémentaire d'argon à quelques eV est ajouté durant l'acquisition.

#### IV.2.2. Dispositif expérimental

L'équipement Theta300<sup>TM</sup> du fabricant Thermo Fisher Scientific illustré sur la Figure 37 est utilisé pour effectuer des caractérisations XPS. L'équipement est constitué d'un porte échantillon pouvant accueillir des plaques de 300 mm de diamètre. Il utilise une source X en aluminium dont la raie  $K\alpha$  a une énergie de 1487 eV. La taille du faisceau X est paramétrable entre 15 et 400  $\mu\text{m}^2$ . Un microscope optique couplé à l'équipement permet de positionner la zone d'observation et d'optimiser la hauteur de l'échantillon pour avoir le maximum de signal. L'analyse des photoélectrons est réalisée par une lentille électrostatique couplée à un analyseur hémisphérique et d'un capteur CCD (*Charge Coupled Device*).



Figure 37 : Équipement Theta300™ [Thermofisher a].

L'équipement est relié à la plateforme ImpactX. Les plaques à caractériser en XPS s'insèrent dans une valise Adixen™ portable. Après avoir inséré la plaque dans la valise, celle-ci est clampée sur l'interface de l'équipement de la plateforme. Un vide primaire est réalisé pour descendre à une pression de  $10^{-4}$  Torr. Un bras de robot récupère ensuite la plaque pour la stocker dans une chambre de transfert. Un vide secondaire est alors effectué dans la chambre. Ce vide permet de descendre encore en pression à  $10^{-7}$  Torr.

Une fois ce niveau de vide atteint, le bras de robot fait transiter la plaque vers la chambre XPS. C'est dans cette chambre où l'analyse par rayon X est réalisée. La chambre d'analyse comprend la source X, le détecteur et une source d'électron. La chambre d'analyse est maintenue sous un vide compris entre  $10^{-7}$  et  $10^{-9}$  Torr. La chambre XPS permet de réaliser des analyses *ex situ* des plaques, c'est-à-dire avec remise à l'air après gravure. La valise de transfert couplée au réacteur de gravure rend possible des analyses quasi *in situ* plus représentatives des conditions durant la gravure. Cette caractérisation quasi *in situ* est très intéressante car elle permet de s'affranchir d'une remise à l'air de la plaque après gravure. Elle nous renseigne sur la composition des couches réactives de gravures permettant ainsi d'affiner la compréhension des mécanismes ayant lieu lors de la gravure. Malgré le système de pompage, une contamination carbonée des échantillons est généralement observée, allant de 2 à 5 %.

#### IV.2.3. Conditions d'analyses expérimentales et traitement des données

Un premier scan en énergie avec un pas d'acquisition de 0,5 eV et un temps de collecte de 50 ms permet de sonder les éléments présents sur une plage de 0 à 1000 eV. Un deuxième passage avec un temps d'acquisition plus long ciblé sur les éléments à sonder permet l'obtention de pics bien définis caractéristiques de la présence de liaison chimique du matériau. La Figure 38 montre un exemple de spectre large du matériau  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiCOH}$ .

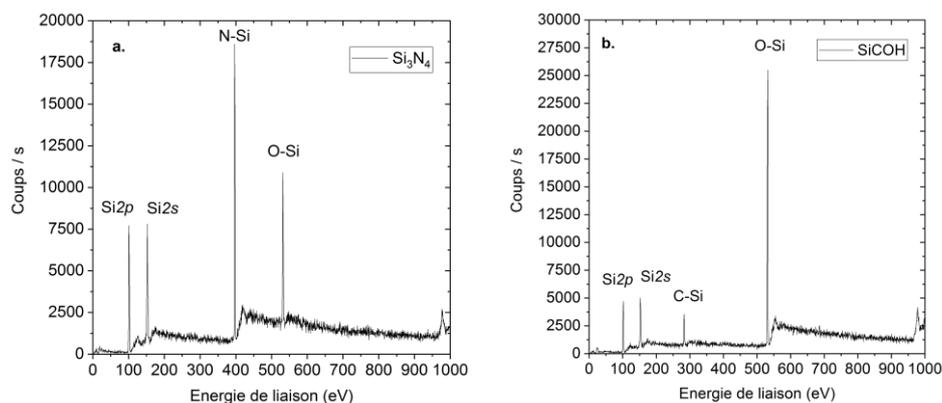


Figure 38 : Spectre large du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (a) et du  $\text{SiCOH}$  (b).

## Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale, matériaux, équipements de gravure et techniques de caractérisations

Les conditions d'analyses ont un pas d'acquisition de 0,1 eV avec un temps de collection de 500 ms pour un nombre successifs de 10 scans. L'énergie de passage est fixée à 100 eV. L'utilisation de scans multiples permet d'augmenter le rapport signal sur bruit en moyennant le signal des scans.

La déconvolution des pics obtenus après caractérisation XPS est réalisée via le logiciel Advantage™ de la société ThermoFisher. La méthodologie de cette déconvolution est la suivante. Une ligne de base est affectée à chaque élément pour s'affranchir du bruit de fond [Engelhard2020]. La ligne de base recommandée par le logiciel est de type « *smart* ». Elle est similaire à une ligne de base de type « *Shirley* » avec une contrainte additionnelle où elle ne peut pas être plus grande que l'intensité du signal [Thermofisher b]. Ensuite, une fonction, produit entre une Gaussienne et une Lorentzienne, est appliquée pour faire correspondre le modèle et les données expérimentales [Major2020]. Cette fonction délimite ainsi avec la ligne de base une zone de mesure d'aire du pic. La Figure 39 montre un exemple de déconvolution avec un zoom sur le pic Si2p sur le film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de la Figure 38a. L'analyse fine sur la plage allant de 96 à 112 eV montre la présence de deux pics que nous attribuons aux liaisons Si-N [Possémé2016] et Si-O [Schaepkens1999].

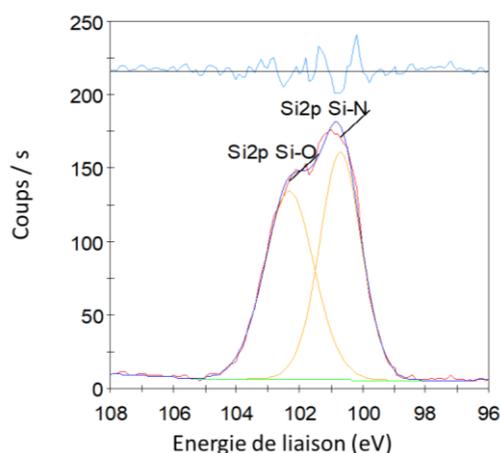


Figure 39 : Exemple de déconvolution du Si2p d'un film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

L'information quantitative de l'aire des pics est reliée par la relation suivant :

$$A = S.C \quad (\text{Eq 2.7})$$

où A est l'aire de l'élément, S le coefficient de Scofield et C la concentration de l'élément.

Le coefficient de Scofield présent dans l'équation (Eq 2.7) est un facteur correctif qui comprend le rendement de photoémission d'un élément chimique, la sensibilité de l'appareil ou encore la fonction de transfert du spectromètre [Scofield1976]. Les valeurs utilisées dans nos conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 3.

| Éléments | Valeur coefficient de Scofield |
|----------|--------------------------------|
| Si       | 0,9                            |
| C        | 1                              |
| N        | 1,676                          |
| Cl       | 2,741                          |
| O        | 2,881                          |
| F        | 4,118                          |

Tableau 3 : Valeur de coefficient de Scofield.

Ainsi grâce à la mesure d'aire et la connaissance des coefficients de Scofield pour chaque espèce, nous pouvons remonter au pourcentage atomique relatif des éléments. Il s'obtient donc par le rapport de la concentration de l'élément considéré avec la somme de tous les éléments. Ce pourcentage atomique relatif est donné par la relation suivante :

$$P_1 = \frac{A_1/S_1}{\sum_i A_i/S_i} \quad (\text{Eq 2.8})$$

Lors d'une analyse XPS, un déplacement chimique des liaisons peut avoir lieu. Il est responsable d'un décalage en énergie des liaisons des éléments. Ce déplacement dépend de l'environnement chimique du milieu. Ainsi une modification du potentiel chimique peut être apportée par la nature électrochimique d'un élément en liaison avec un autre élément. Autrement dit, un élément électronégatif (ou électropositif) a tendance à repousser (ou attirer) les électrons de l'élément considéré et à modifier le potentiel de la liaison. Les énergies de liaisons sont plus importantes dans un environnement négatif que positif. La méthodologie de calibration des positions des pics après caractérisation XPS a été faite sur la position de la liaison C-C à 284,9 eV.

#### IV.2.3.i. Analyse multi-angle

L'équipement permet la collecte des photoélectrons sur plusieurs angles de mesure. Les angles étudiés sont compris entre 23,75° et 75,25° par pas de 7,5° pour un total de 8 angles. Ces angles sont mesurés par rapport à la normale de l'échantillon. Ainsi la valeur d'angle de 23,75° correspond à une mesure en profondeur du matériau (~ 10 nm) alors que la valeur d'angle de 75,25° correspond à une mesure rasante d'extrême surface (~ 1-2 nm). Cette technique est appliquée à l'ensemble des matériaux étudiés. À titre d'exemple, la Figure 40 illustre une mesure de référence du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> LPCVD avec le pourcentage atomique relatif des liaisons C-C, Si-O, O-Si, N-Si<sub>2</sub>O, Si-N et N-Si en fonction de l'angle d'analyse.

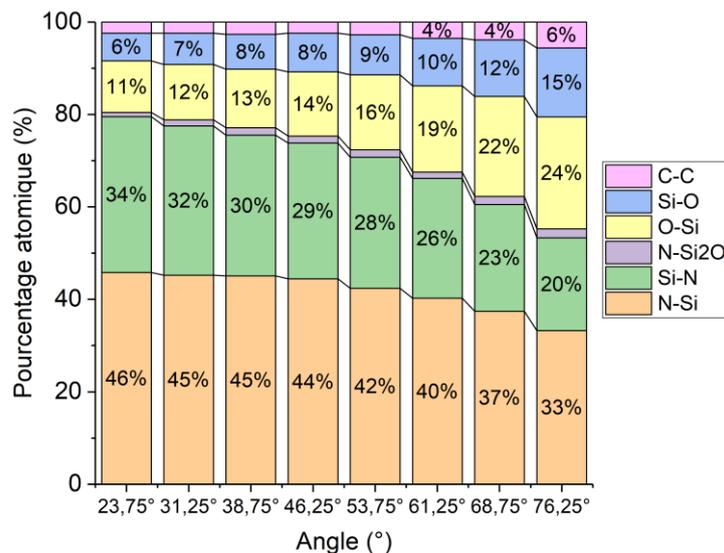


Figure 40 : Composition chimique en pourcentage de l'analyse sur 8 angles en XPS d'un film Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> LPCVD.

La présence de liaisons Si-O et O-Si indique une présence d'oxyde natif en surface du matériau. En profondeur, les pourcentages atomiques N-Si et Si-N sont très proche de la stœchiométrie du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

IV.2.3.ii. Technique d'angle résolu XPS (ARXPS)

La technique XPS résolue en angle (ou ARXPS) est une technique qui permet de transposer l'information du pourcentage atomique en fonction de l'angle vers un pourcentage atomique en fonction de la profondeur du matériau.

Le flux des photoélectrons notée  $I$  suit une loi de Beer-Lambert et est décrite par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda \cos \theta}} \quad (\text{Eq 2.9})$$

avec  $I_0$  l'intensité initiale du flux,  $d$  l'épaisseur du matériau,  $\lambda$  le libre parcours moyen inélastique entre deux collisions inélastiques d'électrons ou *Inelastic Mean Free Path* (IMFP) et  $\theta$  l'angle de photoémission.

Prenons l'exemple d'un modèle constitué de deux couches A et B illustré sur la Figure 41.

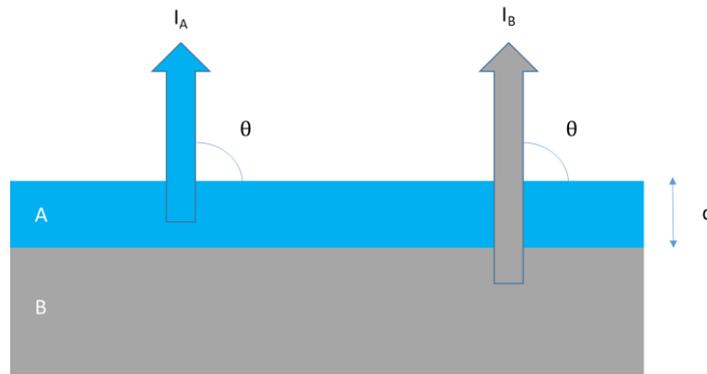


Figure 41 : Représentation d'un modèle bicouche.

Le signal émis du matériau A subit une atténuation en traversant le matériau A d'épaisseur  $d$ . Elle se traduit par la relation suivante :

$$I_A = I_A^\infty \left( 1 - e^{-\frac{d}{\lambda_{A,A} \cos \theta}} \right) \quad (\text{Eq 2.10})$$

Le second signal émis du matériau B subit également une atténuation sur l'épaisseur  $d$ . Son atténuation peut s'écrire comme suit :

$$I_B = I_B^\infty e^{-\frac{d}{\lambda_{B,A} \cos \theta}} \quad (\text{Eq 2.11})$$

Le rapport d'intensité de deux matériaux, noté  $R$ , s'exprime ainsi par la relation suivante :

$$R = \frac{I_A}{I_B} = R^\infty \frac{1 - e^{-\frac{d}{\lambda_{A,A} \cos \theta}}}{e^{-\frac{d}{\lambda_{B,A} \cos \theta}}} \quad (\text{Eq 2.12})$$

où  $R^\infty = \frac{I_A^\infty}{I_B^\infty}$  est le rapport d'intensité du matériau A et B pour un matériau d'épaisseur supposé supérieur à  $3\lambda$ ,  $\theta$  l'angle du détecteur, avec  $\lambda_{A,A}$  est l'IMFP du milieu A des photoélectrons émis par le matériau A et  $\lambda_{B,A}$  est l'IMFP du milieu B des photoélectrons émis par le matériau A.

## Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale, matériaux, équipements de gravure et techniques de caractérisations

Ainsi, l'épaisseur d'une couche  $d$  peut être déduite en prenant comme hypothèse que  $\lambda_A \sim \lambda_{A,A} \sim \lambda_{B,A}$ . Le libre parcours moyen  $\lambda_A$  est estimé par un calcul numérique par la méthode TPP-2M [Tanuma1993].

Cette relation se résume par la relation suivante :

$$d = \lambda_A \cos \theta \ln \left( 1 + \frac{R}{R^\infty} \right) \quad (\text{Eq 2.13})$$

Cette formule nous sera utile pour la détermination des épaisseurs de couches réactives en surface après gravure par XPS en quasi *in situ*.

Le ratio théorique des rapports d'intensité entre les deux matériaux peut être approché par l'expression suivante [Seah2003] :

$$R^\infty = \frac{\rho_A \chi_A \lambda_{A,A} M_B}{\rho_B \chi_B \lambda_{B,A} M_A} \quad (\text{Eq 2.14})$$

avec  $\rho$  la densité du matériau,  $\chi$  la fraction molaire et  $M$  la masse molaire.

L'aire normalisée notée  $A_{normalisée}$  des pics sont calculés par le logiciel Avantage™. Elle est donnée par la relation suivante :

$$A_{normalisée} = \frac{A_{brute}}{T \cdot \sigma \cdot F_{TPP-2M}} \quad (\text{Eq 2.15})$$

avec  $T$  l'efficacité du détecteur à collecter les photoélectrons,  $\sigma$  la section efficace de photoionisation et  $F_{TPP-2M}$  le facteur de compensation de la méthode TPP-2M calculé en énergie.

À l'aide de ces aires normalisées, il est alors possible de calculer une valeur de  $R$  pour un angle donné.

L'analyse multi-angle en XPS permet d'effectuer une corrélation entre  $\ln \left( 1 + \frac{R}{R^\infty} \right)$  et  $\frac{1}{\cos \theta}$ . Une régression linéaire entre ces deux variables permet de déterminer l'épaisseur de la couche. La Figure 42 montre un exemple de détermination des épaisseurs de couches d'oxyde sur Si.

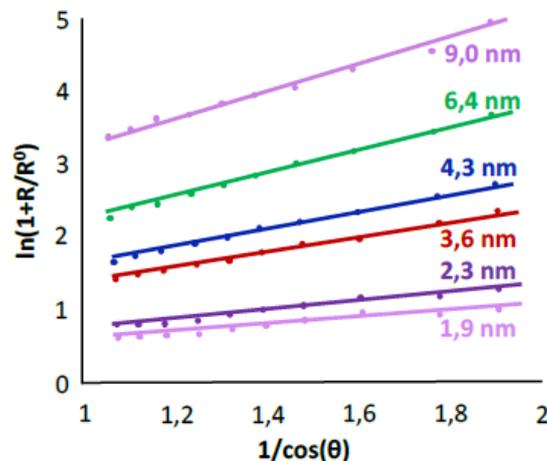


Figure 42 : Corrélation linéaire pour différente épaisseur déposée d'oxyde [Thermofisher c].

#### IV.2.4. Comparaison XPS *ex situ* et quasi *in situ*

La Figure 43 compare les pourcentages atomiques des liaisons O-Si et F-Si d'une caractérisation d'extrême surface en XPS en quasi *in situ* et en *ex situ* à différents temps de remise à l'air après application du procédé plasma (voir condition dans le Tableau 8) sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durant 60 s.

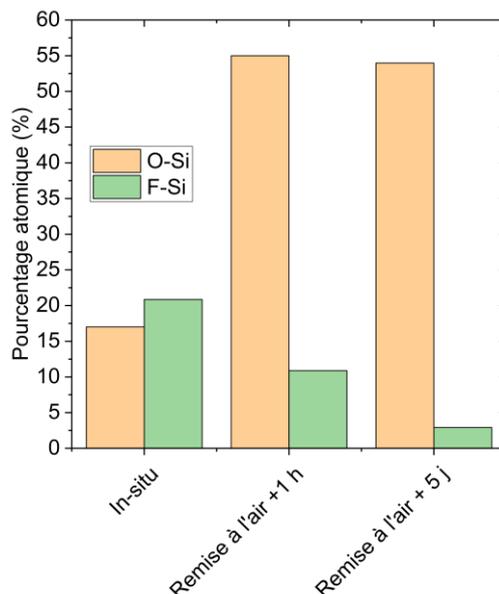


Figure 43 : Comparaison quasi *in situ* et *ex situ* après remise à l'air d'une application du procédé plasma sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durant 60 s.

Nous observons qu'après gravure, le pourcentage atomique de la liaison F-Si décroît de 20 % en quasi *in situ* à 10 % après 1 heure jusqu'à atteindre 3 % après 5 jours de remise à l'air. Pour le pourcentage atomique de la liaison O-Si, il augmente de 17 % en quasi *in situ* pour se stabiliser à 55 % après 1 heure de remise à l'air. Ces observations nous montrent que la remise à l'air impacte la détermination des pourcentages des éléments. Le fluor a tendance à rapidement désorber tandis l'augmentation du pourcentage atomique de la liaison O-Si traduit une réaction d'oxydation en surface. Les analyses XPS en quasi *in situ* sont privilégiées pour la suite du manuscrit.

#### IV.3. Microscope Électronique à Balayage (MEB)

L'observation au microscope optique est limitée à l'étude d'épaisseurs supérieures au micromètre. À de plus petites échelles, nous utilisons alors un microscope électronique à balayage.

##### IV.3.1. Principe de la microscopie électronique

La microscopie électronique est une technique d'analyse qui utilise les électrons pour sonder la matière. L'utilisation d'électrons permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres [Ruste2017]. Des électrons sont émis via un filament de tungstène qui est chauffé. Une différence de potentiel de quelques centaines de volt à des dizaines de kV est appliquée pour accélérer ces électrons. Le flux d'électrons ainsi généré est focalisé par des bobines magnétiques pour former un faisceau. C'est ce faisceau d'électrons qui balaye la surface de l'échantillon à observer. L'interaction électrons-matière permet d'apporter des informations sur la composition et la morphologie de la surface par collecte des électrons. L'interaction entre électrons et la surface du matériau peut s'opérer de différentes manières. Les électrons peuvent interagir soit par collision élastique ou par collision inélastique.

Les électrons dont la trajectoire a été modifiée par la couche électronique de l'élément sont appelés électrons rétrodiffusés. La Figure 44a illustre les électrons provenant d'interactions élastiques avec les atomes du matériau. Leurs énergies sont de l'ordre de grandeur de l'énergie incidente du faisceau. Ils permettent de renseigner principalement sur le contraste chimique des éléments. En effet, un élément lourd (riche en proton) aura tendance à réémettre un plus grand nombre d'électrons. Les régions riches en éléments lourds apparaîtront plus claires que celles riches en éléments légers.

Les électrons peuvent interagir en perdant de l'énergie via des interactions inélastiques. Il s'agit d'électrons secondaires. Ces électrons secondaires proviennent généralement de la couche de valence du matériau. Ces électrons sont réémis avec une énergie moins importante que les électrons rétrodiffusés. Ils sont sensibles à la morphologie de surface du matériau.

La collecte des électrons via un détecteur montré sur la Figure 44b permet une reconstruction de l'image de la zone de l'échantillon sondée.

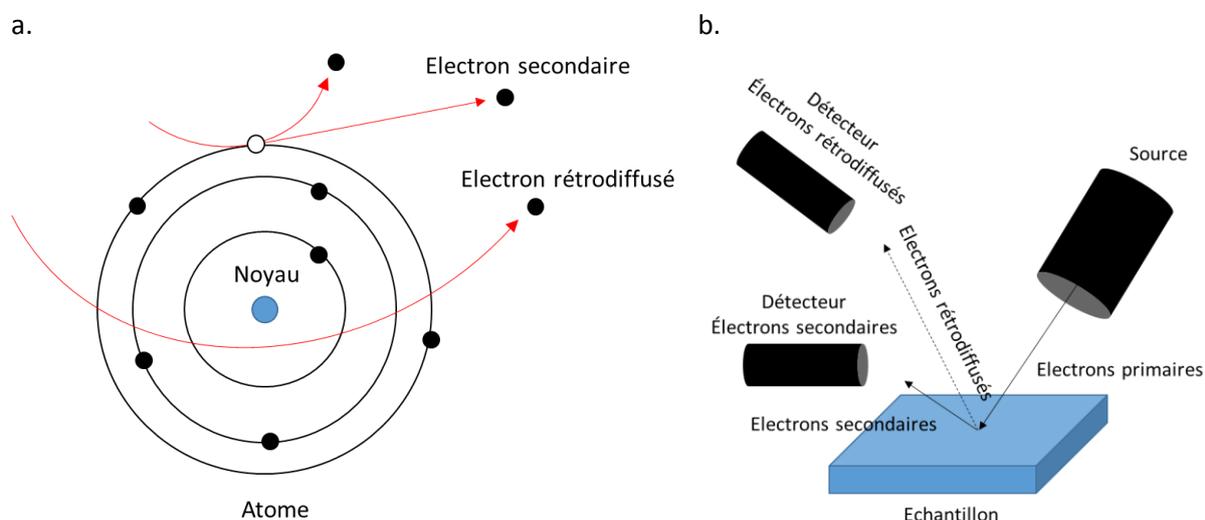


Figure 44 : Électron rétrodiffusé et secondaire (a) et schéma de principe du MEB (b).

### IV.3.2. Dispositifs expérimentaux

Différents microscopes électroniques sont utilisés durant cette thèse. Ils se distinguent notamment par la préparation de l'échantillon à observer. Ainsi, ils peuvent être regroupés en deux groupes : manuel et automatique.

#### IV.3.2.i. Microscope Électronique à Balayage manuel

Les observations MEB sont réalisées sur le modèle S5500<sup>TM</sup> de l'équipementier Hitachi. Afin d'observer un matériau, celui-ci doit être réduit à la bonne dimension. Après l'application d'une gravure, la plaque ou le coupon est clivé à une dimension de 1 cm x 0,5 cm. L'échantillon est ensuite inséré dans l'appareil sous vide via une canne portative. L'utilisation d'azote liquide permet de refroidir les détecteurs ce qui en réduit le bruit thermique et offre un rendu de meilleure qualité. L'observation est réalisée en coupe permettant de pivoter l'échantillon.

La Figure 45 montre un exemple d'une vue en coupe de l'état de surface d'un échantillon de p-Si par détection des électrons secondaires.

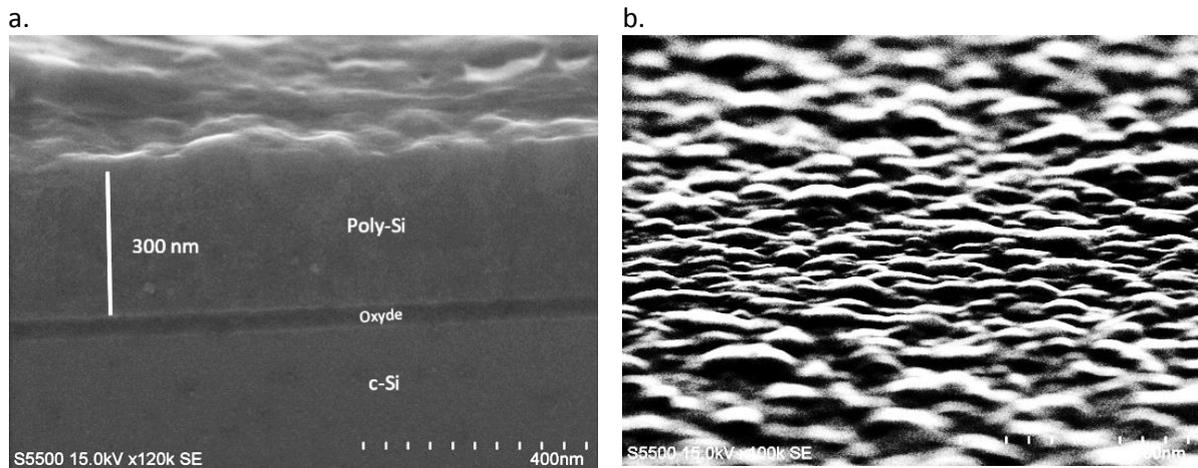


Figure 45 : Image MEB en coupe (a) et de surface d'un p-Si incliné à 10° (b).

Un second équipement est utilisé pour effectuer des images complètes du motif 3D. Il s'agit de l'équipement Helios Nanolab™ de l'équipementier FEI qui est couplé au MET. Il a servi à obtenir, par exemple, la Figure 31 de la section II.2 de ce chapitre.

#### IV.3.2.ii. Microscope Électronique à Balayage automatique

Des mesures semi-automatiques sont réalisées sur l'appareil CG4000™ de l'équipementier Hitachi. Cet équipement autorise les plaques de 300 mm de diamètre. La Figure 46a et la Figure 46b montrent un exemple d'observation en vue du dessus avant gravure et après gravure d'une partie du motif 3D présenté sur la Figure 31.

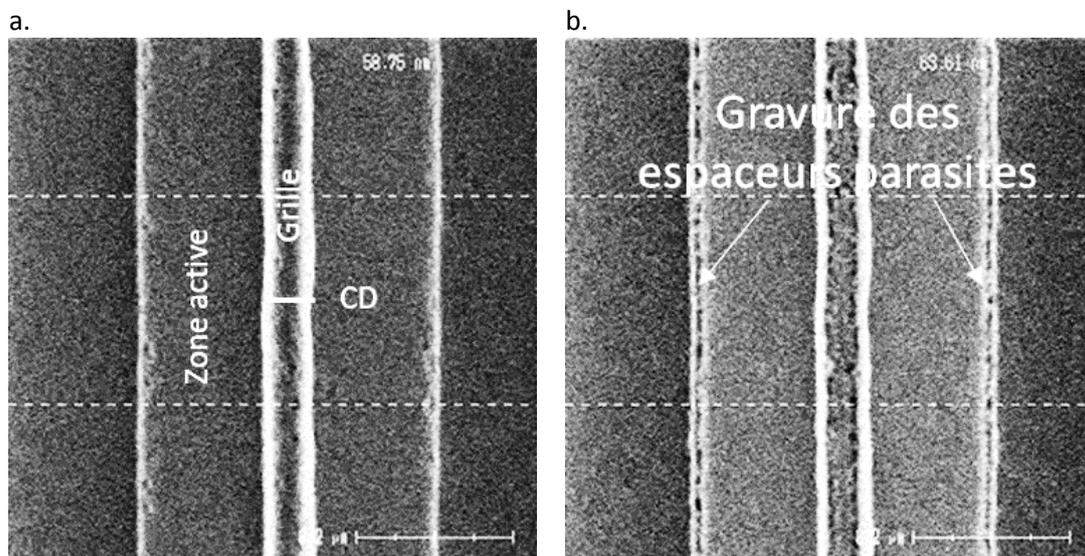


Figure 46 : Observation en vue de dessus du motif 3D avant (a) et après gravure (b).

Cet appareil est utilisé pour mesurer le CD des espaceurs de grille avant et après gravure. Son utilisation automatique lui permet l'acquisition rapide d'un grand nombre de mesures sur des motifs.

#### IV.4. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique de caractérisation très précise. Elle permet l'observation avec une résolution de l'ordre de l'angström. Cette caractérisation permet ainsi d'atteindre de meilleure résolution que le MEB. C'est la technique privilégiée durant cette thèse pour étudier les étapes du développement des chimies de gravure pour l'application des espaceurs de grille sur plaque avec motifs.

##### IV.4.1. Principe de la microscopie électronique à transmission

Le principe de cette technique repose sur l'utilisation d'électrons qui traversent entièrement une couche mince d'un échantillon [Karlik2008]. Les électrons traversant cette couche mince sont ensuite focalisés par des lentilles magnétiques [Mayer2008]. L'image de l'échantillon est alors obtenue sur un écran fluorescent qui par interaction avec les électrons forme une image optique. La Figure 47 illustre le principe d'une observation MET.

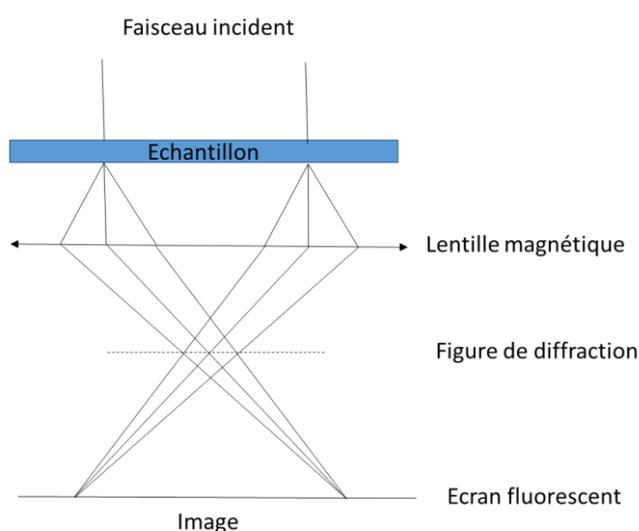


Figure 47 : Principe d'une observation MET.

##### IV.4.2. Dispositifs expérimentaux et traitement des données

Afin d'observer le motif à étudier, une préparation de l'échantillon est nécessaire. Après avoir déterminé la position du motif sur la plaque, un dépôt de tungstène est effectué sur l'échantillon. La lamelle est ensuite amincie en un film d'une centaine de nanomètre par faisceau d'ion focalisé ou *Focused Ion Beam* (FIB). Ces préparations sont faites avec l'équipement Helios Nanolab™ du fabricant FEI. L'échantillon est ensuite extrait pour observation. Les observations MET sont effectuées avec l'équipement Tecnai OSIRIS™ du même fabricant.

La Figure 48 montre un exemple d'une préparation MET après dépôt des espaceurs autour du motif 3D complet avant (Figure 48a) et après une gravure partielle (Figure 48b).

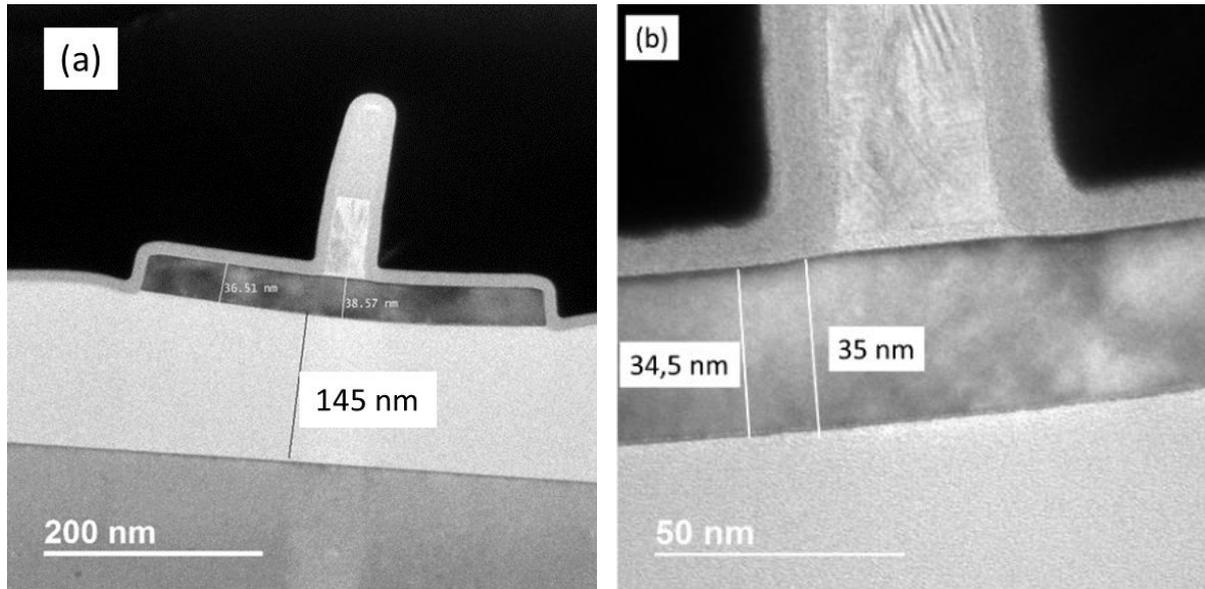


Figure 48 : Image en coupe MET du motif 3D avant gravure (a) et après une gravure partielle en détaillant la méthode d'estimation de l'épaisseur de la ZA (b).

Les mesures des épaisseurs sont réalisées avec le logiciel QuartzPCI. Après calibration de l'image, le protocole de mesure consiste, à même grossissement, à mesurer 3 fois une zone d'intérêt pour la moyenner. Cette moyenne limite la variabilité sur une mesure d'épaisseur. Nous estimons cette variabilité inférieure à 0,5 nm. Concernant la consommation de c-Si, nous mesurons tout d'abord l'épaisseur de la ZA trois fois sous l'espaceur de grille et calculons la moyenne (ici égale à 35 nm sur la Figure 48b). Ensuite, nous comparons cette valeur avec la moyenne de trois autres mesures de la ZA (égale à 34,5 nm sur la Figure 48b). Cette différence nous donne la valeur consommée du c-Si. Les résultats de ces mesures après application du procédé de gravure sont indiqués dans le chapitre 4.

Il existe cependant des biais sur les mesures de consommation de c-Si avec cette caractérisation. En présence de motifs de hauteur importante (comprenant la grille, les masques durs et le dépôt d'espaceur qui est supérieure à 150 nm par rapport à la base de la zone active), un artéfact d'observation semblable à un voile blanc est visible sous la grille de la Figure 48a et de la Figure 49 (encart bleu). Cet artéfact se traduit par un effet bombé à l'interface de la ZA et de l'oxyde de grille sur la Figure 49 (encart rouge). Cette observation montre, par exemple, qu'après une gravure partielle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur la Figure 48b, une consommation du c-Si de la ZA est de 0,5 nm alors que cette valeur doit être nulle. Cet effet surestime ainsi la valeur mesurée sur la consommation du c-Si. Nous estimons, en conséquence, ce biais à + 0,5 nm. De plus, en regardant le résultat d'observation MET de la Figure 49, nous remarquons également que la ZA est incurvée (encart vert). La préparation des lames MET peut à cet égard être une source supplémentaire d'incertitude.

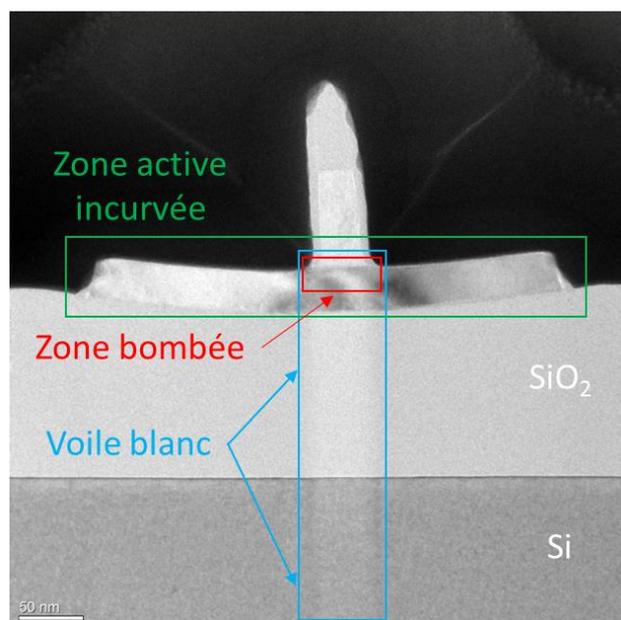


Figure 49 : Observation MET du motif 3D après gravure partielle des espaceurs de grille détaillant les biais de mesure.

#### IV.4.3. Analyse dispersive en énergie EDX « Energy Dispersive X-ray spectroscopy »

Les observations MET peuvent être couplées à des analyses par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie ou *Energy Dispersive X-ray spectroscopy* (EDX). Ces analyses apportent des informations chimiques. Son principe est similaire à la photoémission vu en section IV.2.1 avec la Figure 36. L'interaction électrons-matière éjecte un électron de cœur. Cette place vacante est rapidement occupée par transition d'un électron de valence. Cette transition est suivie d'une émission d'un photon X caractéristique de l'élément.

La Figure 50 montre un exemple d'une observation en fausse couleur des éléments du motif 3D. Nous y distinguons en vert claire le Si, en jaune l'azote, en vert foncé l'oxygène et en violet le tungstène.

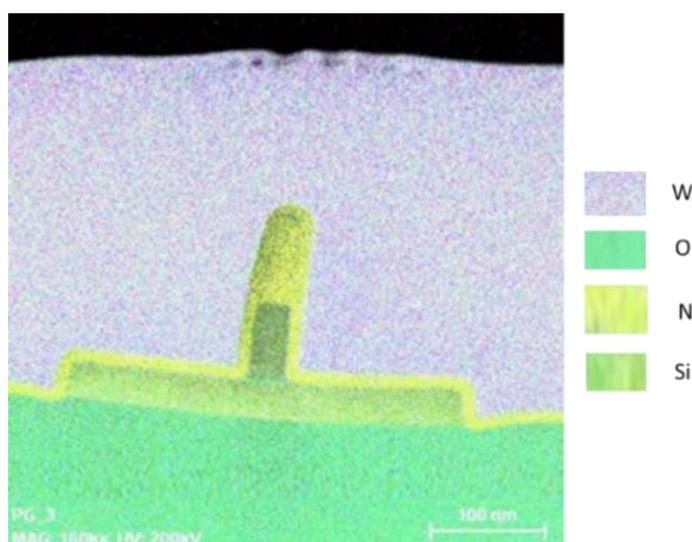


Figure 50 : Image en fausse couleur d'une coupe du motif 3D.

Cette technique est couramment utilisée pour compléter les images MET des motifs étudiés dans le chapitre 4.

#### IV.4.4. Comparaison de la caractérisation en ellipsométrie et des observations MET

La Figure 51 présente la comparaison des mesures effectuées en ellipsométrie et des mesures MET de la consommation du c-Si en fonction des cycles de gravure. Les conditions des cycles de gravure sont détaillées dans le chapitre 4.1.2.1.

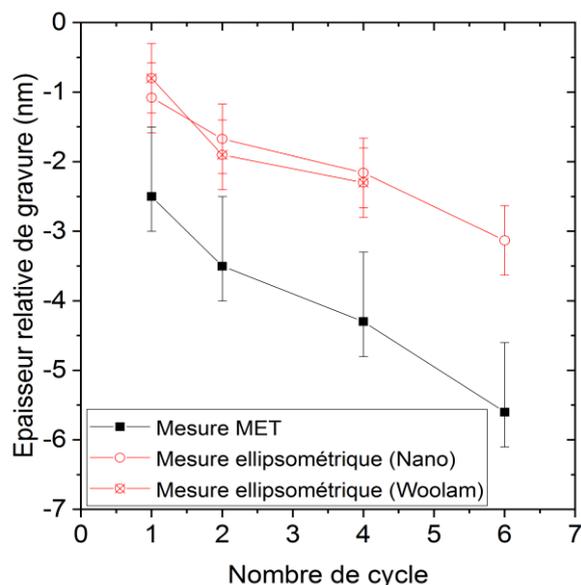


Figure 51 : Comparaison entre technique de caractérisation MET et ellipsométrie sur la mesure d'épaisseurs gravées du c-Si en fonction du nombre de cycle.

Nous observons que la variation de la consommation du c-Si en fonction du nombre des cycles de gravure suit la même tendance entre les techniques de caractérisation. Les mesures des épaisseurs consommées par les deux appareils d'ellipsométrie manuelle et automatique se superposent. Cependant une différence existe de l'ordre de 1 nm entre les valeurs mesurées sur les images MET et les mesures effectuées par ellipsométrie. Ce biais de mesure est discuté plus en détail dans la section II.1 du chapitre 4.

#### IV.5. Réflectomètre à Rayon X (XRR)

##### IV.5.1. Principe de la réflectométrie à rayon X

La technique de réflectométrie à rayon X ou *X-Ray Reflectivity* (XRR) est une technique de caractérisation non destructive d'interaction de photon X avec la surface du matériau. Son schéma de principe est illustré par la Figure 52a. Cette technique se base sur la réflectivité de photon X. Elle permet d'avoir les informations de rugosité, d'épaisseur et de densité du matériau. Selon la loi de Snell-Descartes le rayonnement est totalement réfléchi pour des angles inférieurs à un angle critique  $\theta_c$ . Pour des angles supérieurs, le rayonnement sera d'une part réfléchi et d'autre part réfracté dans le matériau. Le rayonnement se propageant jusqu'à une interface celui-ci sera réfléchi et formera des franges d'interférences appelées franges de Kiessig. Des oscillations caractéristiques de l'épaisseur du matériau pourront être fournies par la détection de ces franges comme illustré sur la Figure 52b.

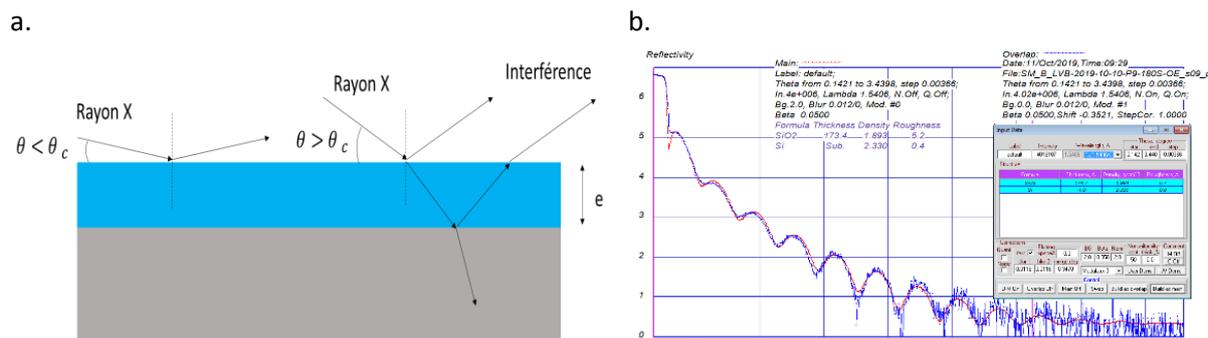


Figure 52 : Schéma de principe de l'XRR (a) et résultat d'une mesure en XRR d'un procédé plasma déposant sur c-Si (b).

Il est possible de déterminer l'épaisseur  $e$  et la densité  $\rho$  du matériau via la relation suivante :

$$e = \frac{\lambda}{2T\theta} \quad (\text{Eq 2.16})$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde de la source,  $T$  la période des franges d'interférences et  $\theta$  l'angle d'incidence du rayonnement.

L'angle critique est relié à la densité du matériau. La relation peut être écrite sous la forme suivante :

$$\theta_c = k\lambda\sqrt{\rho} \quad (\text{Eq 2.17})$$

avec  $k$  une constante de proportionnalité.

#### IV.5.2. Dispositif expérimental

L'équipement utilisé est l'appareil JVX5200<sup>TM</sup> de l'équipementier Jordan Valley. La raie  $K\alpha$  du cuivre est utilisée comme source à rayon X ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ). Comme pour l'ellipsométrie, un modèle d'empilement de couches permet de faire converger vers une solution après plusieurs itérations. La Figure 52b illustre un exemple d'une mesure en XRR de l'application d'un procédé plasma déposant sur c-Si. Elle montre une bonne adéquation entre le modèle en rouge et l'expérience en bleu.

#### IV.5.3. Comparaison de la caractérisation en ellipsométrie et XRR

Une épaisseur d'oxyde, après application d'un procédé plasma déposant (voir condition dans le Tableau 8), est mesurée par XRR et est comparée aux valeurs mesurées par ellipsométrie. Ces résultats sont illustrés sur la Figure 53.

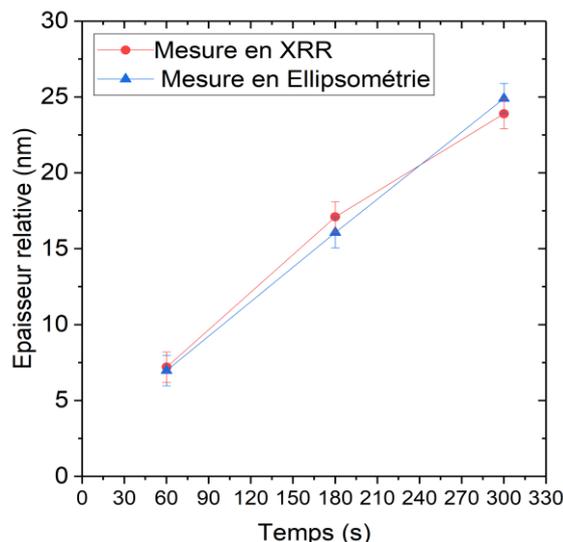


Figure 53 : Comparaison des techniques de caractérisation en XRR et en ellipsométrie sur des mesures d'épaisseurs d'oxydes déposées par le procédé plasma.

Les résultats de mesures entre les techniques de caractérisation par ellipsométrie et par XRR montrent une très bonne correspondance de l'épaisseur d'oxyde formée sur c-Si. Cette correspondance entre ces deux techniques donne un bon degré de confiance sur les autres paramètres accessibles par XRR, notamment sur la valeur de la densité. À titre d'exemple, les informations sur la densité sont utilisées pour l'application des simulations d'implantations avec le logiciel SRIM ou encore pour la détermination d'épaisseurs de couches par ARXPS dans le chapitre 3.

#### IV.6. Simulation avec le logiciel SRIM

Des simulations avec le logiciel *Stopping Range of Ions in Matter* (SRIM) sont effectuées en complément des expériences. Ce logiciel développé par Ziegler *et al.* [Ziegler1985] est basé sur la méthode de Monte Carlo pour simuler l'implantation d'ions énergétiques dans un matériau. Le mode utilisé pour réaliser les simulations est le mode « *Detailed Calculation with Full Damage* ». Il permet de prendre en considération le profil des ions implantés et leurs déplacements atomiques dans le matériau. La plage d'énergie simulée se situe entre 10 eV (énergie de la gaine sans polarisation) et 300 eV. Nous faisons l'hypothèse que la tension de polarisation  $V_{\text{bias}}$  est égale à l'énergie indiquée pour nos simulations.

Les informations des matériaux obtenues par caractérisations telles que la stœchiométrie par XPS ou la densité caractérisée par XRR sont implémentées dans la simulation et sont résumées dans le Tableau 4.

| Matériau simulé               | SiO <sub>x</sub> | SiO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> | Si   | SiCOH              |
|-------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|------|--------------------|
| Stœchiométrie                 | Si:1 ; O:2       | Si:1 ; O:2 ; F:1                | Si:3 ; N:4                     | Si:1 ; O:2       | Si:1 | Si:1 ; C:0,5 ; O:2 |
| Densité (g.cm <sup>-3</sup> ) | 1,95             | 1,95                            | 3,44                           | 2,1              | 2,32 | 2,1                |

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des matériaux simulés.

La Figure 54 présente un exemple d'implantation d'hydrogène dans un empilement de 11,5 nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur 16 nm de c-Si similaire à un empilement du motif utilisé durant cette thèse. La Figure 54a présente la répartition d'implantation des atomes d'hydrogène dans l'empilement. La Figure 54b présente la distribution des atomes d'hydrogène en fonction de la profondeur du matériau et la Figure 54c présente la distribution des atomes d'azote et de silicium qui se sont déplacés suite à l'impact des atomes d'hydrogène.

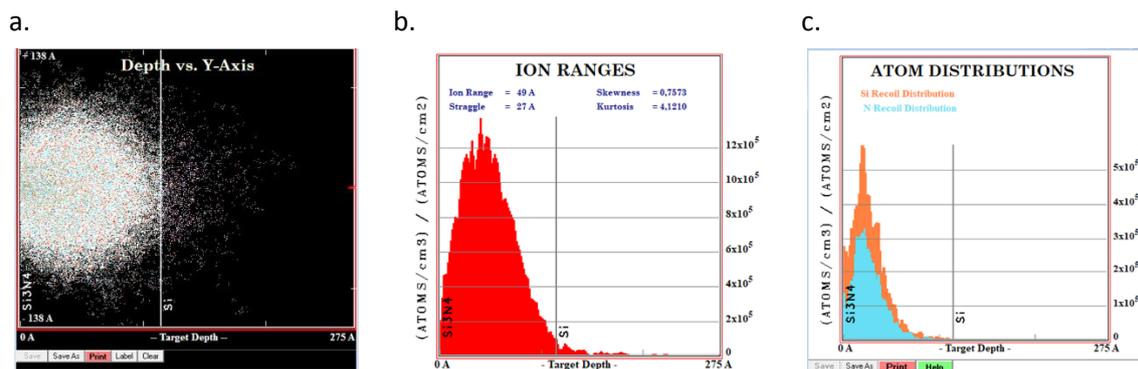


Figure 54 : Exemple de simulation d’implantation d’hydrogène à 250 eV dans un empilement Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (a), distribution des ions implantés (b) et distribution des atomes de Si et de N déplacés de leur position initiale (c).

10 000 atomes d’hydrogène sont implantés à la normale du matériau à une énergie de 250 eV. À une telle énergie, nous pouvons voir sur la Figure 54b et la Figure 54c que la majorité de la distribution des atomes d’hydrogène implantés et des déplacements d’atomes sont dans le matériau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Un faible nombre d’atomes d’hydrogène se sont implantés dans le Si. Il est à noter que les matériaux ne présentent pas de structure cristallographique. Ils sont en général amorphes. Par exemple, un effet tel que la canalisation ne peut pas être pris en compte lors de ces simulations. Comme les simulations sont purement physiques, les réactions chimiques ou de recombinaisons en surface qui peuvent se produire ne sont pas prises en compte. Ces simulations représentent donc qu’une partie de la réalité. Elles sont utilisées comme tendances pour avoir un premier aperçu du profil d’implantation dans les matériaux.

#### IV.7. Spectromètre de Masse d’Ions secondaires à Temps de Vol (ToF-SiMS)

La spectroscopie de masse d’ions secondaires à temps de vol (ToF-SiMS) est une technique de caractérisation de la composition chimique d’un matériau. Elle est basée sur un bombardement ionique de surface [Vickerman2013]. Cette technique est donc destructive pour l’échantillon à analyser. L’équipement utilisé est le ToF-SiMS 5<sup>TM</sup> du fabricant IONTOF. Une source d’ion primaire d’ion bismuth Bi<sup>+</sup> est accélérée à haute énergie de l’ordre de dizaines de keV. Ce bombardement pulvérise la surface et éjecte des espèces ionisées du matériau en surface qui peuvent être collectées via un spectromètre de masse. L’analyse en profondeur est effectuée par un flux d’ions secondaires de césium Cs<sup>+</sup> à plus faible énergie de l’ordre de 1 keV. Ce flux abrase en profondeur la surface de l’échantillon. Les ions émis lors du bombardement sont accélérés par une différence de potentiel vers un spectromètre de masse. Ce spectromètre mesure le « temps de vol » noté  $t_{vol}$  des ions reçus. Ce temps dépend de la masse de l’espèce  $m$ , de sa charge  $q$ , de la longueur  $L$  du détecteur et de la tension  $V$  appliquée par l’appareil.

Cette relation s’écrit :

$$t_{vol} = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \quad (\text{Eq 2.18})$$

La détermination de ce temps permet d’en déduire le rapport masse sur charge des espèces. Ainsi, plus une espèce sera lourde plus elle mettra du temps à parvenir au détecteur. Cette distinction classe donc les espèces éjectées. Cette technique est utilisée pour comparer différents types de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avant et après gravure. Les résultats sont présentés en annexe 2.

## Bibliographie chapitre 2

- [Bernoux2003] F. Bernoux, J.P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.H. Lecat, P. Boher, J.L. Sthélé, « Ellipsométrie – Théorie », Techniques de l'Ingénieur (2003)
- [Engelhard2020] Engelhard, M. H., Baer, D. R., Herrera-Gomez, A., & Sherwood, P. M. A. (2020). « Introductory guide to backgrounds in XPS spectra and their impact on determining peak intensities ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(6), 063203. <https://doi.org/10.1116/6.0000359>.
- [Hopwood1992] Hopwood, J. (1992). « Review of inductively coupled plasmas for plasma processing ». *Plasma Sources Science and Technology*, 1(2), 109-116. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/1/2/006>.
- [LAMresearch] Site web du fabricant du réacteur ICP <https://www.lamresearch.com/product/kiyo-product-family/> (date d'accès 05/05/2021)
- [Karlik2008] M. Karlik, B. Jouffrey « Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)— Formation des images », Techniques de l'Ingénieur. (2008)
- [Major2020] Major, G. H., Farley, N., Sherwood, P. M. A., Linford, M. R., Terry, J., Fernandez, V., & Artyushkova, K. (2020). « Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 38(6). <https://doi.org/10.1116/6.0000377>.
- [Mayer2008] Mayer, J., Giannuzzi, L. A., Kamino, T., & Michael, J. (2007). « TEM sample preparation and FIB induced damage ». *MRS Bulletin*, 32(5), 400-407. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.63>.
- [Moulder1992] Moulder, J. F., & Chastain, J. (1992). « *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data* ». Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.
- [Possémé2016] Posseme, N., 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<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> remote plasma ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 34, n° 6 (1 novembre 2016): 061301. <https://doi.org/10.1116/1.4963072>.
- [Ruste2017] J. Ruste « Microscopie électronique à balayage—Principe et équipement », Techniques de l'Ingénieur. (date d'accès 13/04/2021)
- [Schaepkens1999] Schaepkens, M., Standaert, T. E. F. M., Rueger, N. R., Sebel, P. G. M., Oehrlein, G. S., & Cook, J. M. (1999). « Study of the SiO<sub>2</sub>-to-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO<sub>2</sub>-to-Si mechanism ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 17(1), 26-37. <https://doi.org/10.1116/1.582108>.
- [Seah2003] Seah, M. P., & Spencer, S. J. (2003). « Ultrathin SiO<sub>2</sub> on Si IV. Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity ». *Surface and Interface Analysis*, 35(6), 515-524. <https://doi.org/10.1002/sia.1565>.
- [Scofield1976] Scofield, J. H. (1976). « Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV ». *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2), 129-137. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1).

- [SOITEC] Produit SOI fabriqué par l'entreprise SOITEC <https://www.soitec.com/fr/produits/smart-cut> (date d'accès 13/04/2021)
- [Tanuma1993] Tanuma, S., Powell, C. J., & Penn, D. R. (1993). « Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPS and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV ». *Surface and Interface Analysis*, 20(1), 77-89. <https://doi.org/10.1002/sia.740200112>.
- [Thermofisher a] Site web du fabricant de l'équipement XPS <https://www.thermofisher.com/fr/fr/home.html> (date d'accès 30/04/2021)
- [Thermofisher b] Notice d'utilisation du logiciel Advantage fournie par l'équipementier Thermo Scientific <http://www.thermo.com.cn/Resources/201411/2412740468.pdf> (date d'accès 09/09/2021)
- [Thermofisher c] « Angle Resolved XPS », p10 <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Application-Notes/D16069~.pdf> (date d'accès 30/04/2021)
- [Vickerman2013] Vickerman, J. C., & Briggs, D. (2013). « *ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry* ». IM Publications. <https://www.impopen.com/tof-sims-materials-analysis-mass-spectrometry-2nd-edition> (date d'accès 30/04/2021)
- [Woolam] Site du fournisseur de l'équipement RC2 <https://www.jawoollam.com/products/rc2-ellipsometer> (date d'accès 30/04/2021)

## Chapitre 3 : Compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt pour une chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> sélective au c-Si et SiO<sub>2</sub>

---

Ce chapitre s'intéresse à la gravure sélective du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par rapport au c-Si et au SiO<sub>2</sub> pour l'application des espaceurs de grille de transistors CMOS à architecture 3D. **L'objectif est d'améliorer la compréhension des mécanismes de dépôt et de gravure mis en jeu lors de l'utilisation d'une chimie à base de CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub>.** Il constitue un préalable nécessaire à la détermination d'une fenêtre de procédé, et ainsi faciliter l'application d'une telle chimie à la gravure des espaceurs de grille sur des architectures 3D.

La compréhension des mécanismes de gravure et la détermination des paramètres clés du procédé sont essentielles pour répondre aux contraintes de la gravure des espaceurs de grille présentées dans le chapitre 1. Pour comprendre l'influence du plasma de la gravure sur les matériaux d'intérêt, l'utilisation des caractérisations de surface décrites dans le chapitre 2 sont utilisées.

Les deux premières parties portent sur une étude paramétrique autour de la chimie de gravure sur film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> d'une part et d'autre part sur film de c-Si et de SiO<sub>2</sub>. Le choix final des paramètres de la chimie en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub> sont résumés dans le Tableau 8.

Dans une troisième partie, nous discutons des mécanismes de gravure et de dépôt de la chimie à base de CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> appliquée sur les matériaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-Si et SiO<sub>2</sub>.

---

## I. Étude paramétrique de la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub>

L'état de l'art présenté dans le chapitre 1 met en évidence que la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est généralement réalisée par une combinaison de gaz hydrofluorocarbonés et de dioxygène, permettant une sélectivité de gravure par rapport au Si et au SiO<sub>2</sub>. Au CEA-Leti, la gravure des espaceurs de grille est terminée par une étape de gravure sélective au c-Si et au SiO<sub>2</sub> à base de CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> qui protège le c-Si par dépôt sélectif d'une couche d'oxyde. Ce choix provient des études menées dans la thèse de V. Ah-Leung [Ahleung2020]. Cependant, la composition de la chimie de gravure sélective est complexe car elle présente cinq gaz différents. Elle n'a pas donné lieu, ni à une optimisation, ni à une compréhension fine des mécanismes mis en jeu.

Dans un premier temps, des études sur l'impact des gaz constitutifs de la chimie de gravure sont effectuées. La section II.1 s'intéresse à l'étude du débit de SiCl<sub>4</sub>. La section II.2 étudie l'impact du ratio O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Ensuite, des études sont réalisées sur les paramètres agissant sur le flux et l'énergie des espèces chargées. L'influence de la puissance source est étudiée dans la section II.3 et enfin la tension de polarisation dans la section II.4.

### I.1. Étude du débit de SiCl<sub>4</sub>

La variation du débit de SiCl<sub>4</sub> est étudiée pour établir une fenêtre de procédé. Une fois mieux identifiée, nous étudions la chimie de surface par XPS afin d'aboutir aux mécanismes de gravure et de dépôt intervenant dans cette étude. Les valeurs de vitesse de gravure et de dépôt en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub> mesurées en ellipsométrie sont reportées sur la Figure 55. Ces résultats sont obtenus via un modèle ellipsométrique d'une bicouche composée d'une première couche SiO<sub>2</sub> et d'une seconde couche Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (voir chapitre 2.IV.1.3).

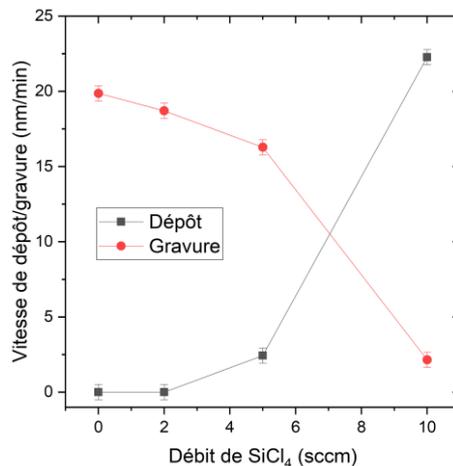


Figure 55 : Vitesse de gravure et de dépôt sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub>.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub> et 120 sccm d'He)

La vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est plus grande sans ajout de SiCl<sub>4</sub>. Elle est d'environ 20 nm.min<sup>-1</sup>. Elle décroît au fur et à mesure de l'ajout de SiCl<sub>4</sub> jusqu'à chuter à 2,2 nm.min<sup>-1</sup> à 10 sccm de SiCl<sub>4</sub>. En dessous de 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>, nous n'observons pas de vitesse de formation de couche en surface tandis qu'à partir de 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>, l'ajout croissant de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie de gravure forme un dépôt sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La vitesse de formation de cette couche augmente de 2,4 nm.min<sup>-1</sup> à 22,3 nm.min<sup>-1</sup> entre 5 et 10 sccm de SiCl<sub>4</sub>.

### Chapitre 3 : Compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt pour une chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> sélective au c-Si et SiO<sub>2</sub>

Dans notre cas, la croissance progressive d'une couche sur le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peut expliquer le ralentissement de gravure observé par O. Pollet à 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> [Pollet2020]. Dans ces conditions, nous supposons que la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est stoppée à 10 sccm de SiCl<sub>4</sub> en raison de l'importante vitesse de formation de cette couche en surface.

L'ajout plus ou moins important de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie de gravure influence donc la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'ajout de cette molécule montre un lien entre, d'une part, la formation d'une couche en surface et d'autre part la gravure. Afin de mieux comprendre la nature de la couche réactive qui se forme lors de la gravure, des analyses XPS sont effectuées pour caractériser le type de dépôt présent sur le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à différents temps et différents débits de SiCl<sub>4</sub>.

La Figure 56 présente les résultats XPS en quasi *in situ* sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après application de la chimie de gravure à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> pour des temps de 10, 30, 60, 120 et 240 s. L'angle de 76,25° est choisi afin d'observer la composition à l'extrême surface du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La Figure 57 résume les pourcentages atomiques des différents éléments détectés.

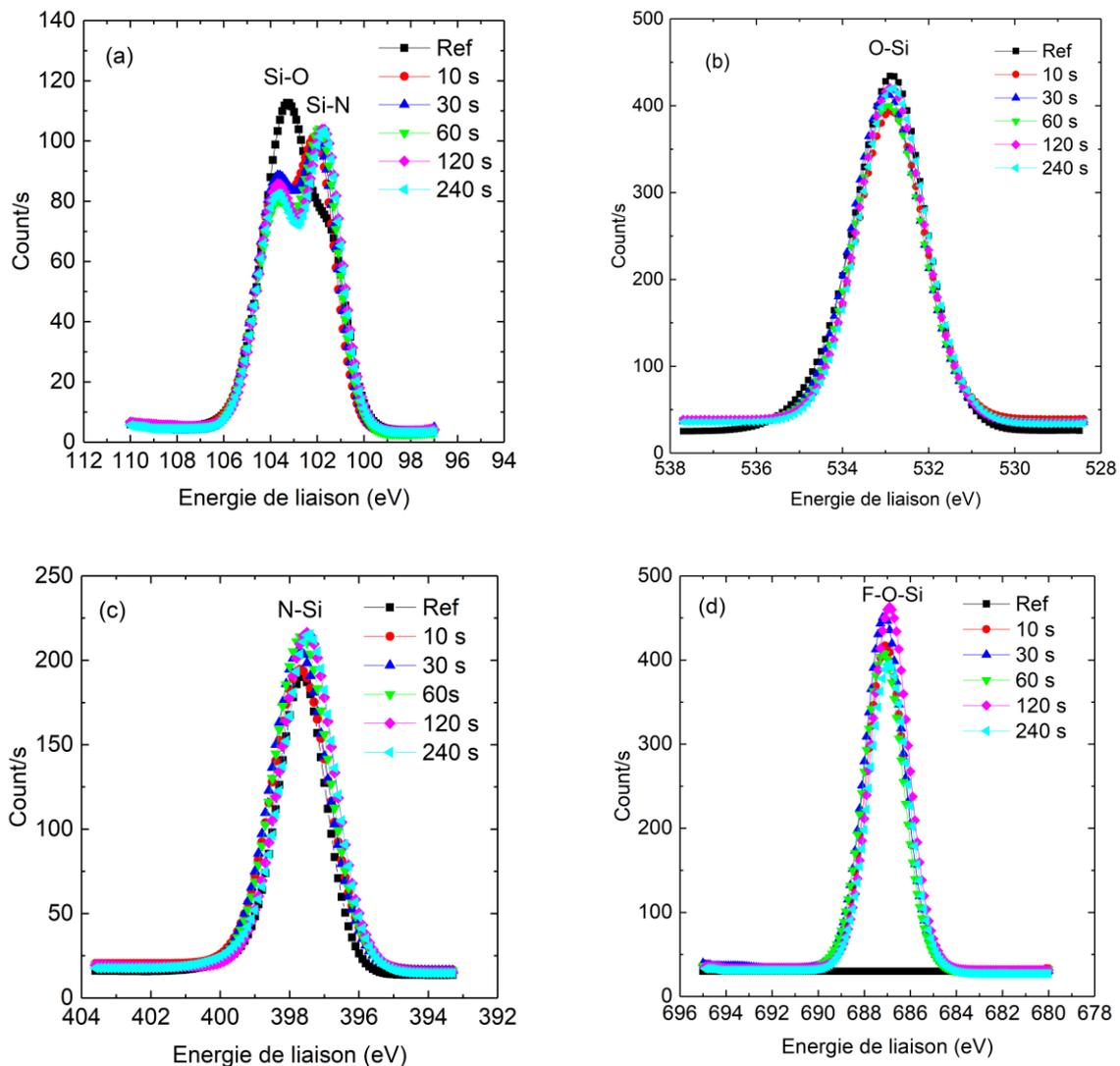


Figure 56 : Évolution des liaisons en extrême surface (76,25°) du Si2p (a), O1s (b), N1s (c) et F1s (d) sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avant et après gravure de 10, 30, 60, 120 et 240 s.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>)

### Chapitre 3 : Compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt pour une chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> sélective au c-Si et SiO<sub>2</sub>

Dans la Figure 56, deux pics du spectre Si2p sont identifiés comme étant des liaisons Si-O à 103,5 eV [Schaepkens1999] et Si-N à 102 eV [Possémé2016]. L'oxygène à 533 eV correspond à la liaison O-Si [Schaepkens1999]. La présence de fluor à 687,2 eV correspond à la liaison F-Si [Hanamoto1998]. La présence d'azote à 398 eV correspond à la liaison N-Si [Schaepkens1999]. Le fait que le matériau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et les liaisons F-O-Si et O-Si soient détectés à l'extrême surface indique qu'une fine couche d'oxynitride de silicium riche en fluor de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> est présente sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Le rapport des surfaces des éléments Si-O et Si-N est quasi constant en fonction du temps d'application du procédé.

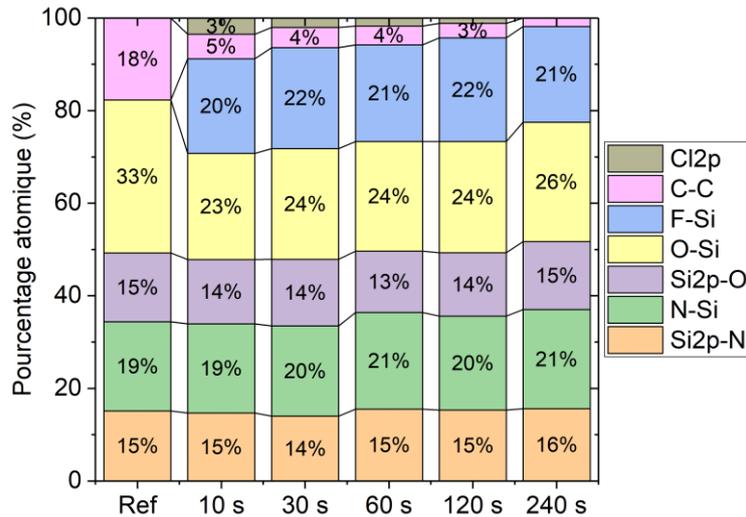


Figure 57 : Pourcentage atomique des éléments détectés par XPS quasi *in situ* en extrême surface (76,25°) du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après application de la gravure à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>)

Dans la Figure 57, après 10 s d'exposition au plasma de gravure, le pourcentage atomique de la liaison F-Si augmente de 0 à 20 % et le pourcentage atomique du chlore augmente de 0 à 3 %. Le pourcentage atomique des liaisons C-C et O-Si diminue respectivement de 18 à 5 % et de 33 à 23 %. Aucune variation significative du pourcentage des éléments n'est observée sur l'extrême surface entre 10 et 240 s de gravure. Le pourcentage de liaisons N-Si et Si-N dans ces proportions indique une stœchiométrie proche du matériau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Le pourcentage de carbone inférieur à 5 % indique une faible contamination en carbone, qui est le seuil de contamination de la valise de transfert Adixen<sup>TM</sup>. La présence de chlore qui diminue au court du temps semble indiquer une contamination de la chambre de gravure. Les espèces majoritaires détectées sont l'oxygène, le fluor et l'azote à environ 20 % en pourcentage atomique.

Grâce à l'équation Eq 2.13 vue dans la section IV.2.3.ii du chapitre 2, il est possible d'évaluer l'épaisseur de la couche présente sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction du libre parcours moyen  $\lambda_{SiO_2/Si_3N_4}$ , de l'angle d'observation et des aires  $A_{SiO_2}$  et  $A_{Si_3N_4}$  correspondant respectivement aux pics Si-O et Si-N. En prenant l'approximation que  $\lambda_{SiO_2/Si_3N_4} \sim \lambda_{SiO_2}$  pour une valeur de 4 nm avec la méthode TTP-2M [Jung2003], l'épaisseur de la couche réactive est inférieure à 1 nanomètre. Cela est cohérent avec nos observations ellipsométriques de la Figure 55. Cette couche est suffisamment mince pour permettre une gravure continue du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour un débit de SiCl<sub>4</sub> à 2 sccm.

**En conclusion, en limitant le débit de SiCl<sub>4</sub> à 2 sccm, la couche réactive formée sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est stationnaire au cours de la gravure. Elle présente une épaisseur de l'ordre de 1 nm, en adéquation avec les mesures ellipsométriques. Sa composition obtenue par XPS est de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub>.**

La Figure 58 présente le résultat d'analyses XPS *ex situ* en profondeur (23,75°) pour une gravure de 60 s à des débits de SiCl<sub>4</sub> de 0, 2, 4 et 5 sccm sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

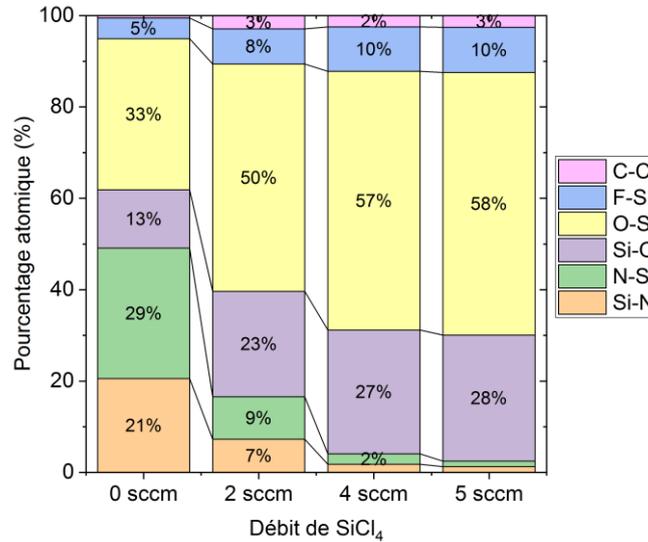


Figure 58 : Analyse XPS *ex situ* en profondeur (23,75°) de la chimie de gravure après 60 s de procédé pour différents débits de SiCl<sub>4</sub>.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub> et 120 sccm d'He)

Après gravure, le pourcentage atomique de la liaison F-Si est compris entre 5 et 10 %. Le pourcentage atomique de la liaison Si-O augmente de 13 à 28 % tandis que le pourcentage atomique de la liaison O-Si passe de 33 à 58 % entre 0 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>. Le pourcentage atomique de la liaison F-Si est sous-estimé tandis que le pourcentage atomique de la liaison Si-O est surestimé à cause de la remise à l'air avant mesure (Cf Figure 43). Cependant, il est possible d'observer que l'ajout croissant de SiCl<sub>4</sub> conduit à une diminution du pourcentage atomique des liaisons N-Si et Si-N mesuré jusqu'à présenter moins de 2 % du pourcentage total pour 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>. Ceci indique une augmentation de la couche déposée sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec l'augmentation du débit de SiCl<sub>4</sub> pour un temps donné, ce qui est cohérent avec les observations effectuées en ellipsométrie. L'épaisseur de la couche réactive ou de la couche d'oxyde fluorée est donc dépendante du **débit de SiCl<sub>4</sub>** et du **temps**.

Malgré sa faible quantité comparativement aux autres gaz, l'impact du SiCl<sub>4</sub> sur la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est significatif. Nous avons vu sur la Figure 55 que l'ajout croissant de SiCl<sub>4</sub> conduit à une diminution de la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ajouté en petite quantité, il n'altère que très peu la vitesse de gravure. La condition à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> est intéressante pour les raisons évoquées plus haut. Une fenêtre de procédé peut ainsi se dégager. Elle est cependant réduite car l'ajout de SiCl<sub>4</sub> au-delà de 5 sccm montre un ralentissement important de la vitesse de gravure par la formation d'oxyde fluorée. **L'ajout de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie de gravure doit donc être compris entre 2 et 5 sccm.** Ces deux conditions serviront de point de comparaison pour des études ultérieures.

### 1.2. Étude du ratio O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>

L'ajout de SiCl<sub>4</sub> a un impact significatif sur la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il s'agit ici de regarder l'interaction de cette molécule avec l'oxygène en variant le ratio O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Ce couple est le plus susceptible de réagir, comme le montre la littérature pour d'autres applications [Fisher1991] [Cunge2005a] [Cunge2010]. Suivant les observations de Blanc *et al.* [Blanc2014a] et afin d'éviter une implantation de carbone dans le Si [Blanc2013], nous avons limité le rapport de débit CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub> de la gravure entre 1 et 2.

### Chapitre 3 : Compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt pour une chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> sélective au c-Si et SiO<sub>2</sub>

La Figure 59 montre les mesures ellipsométriques de l'influence du débit d'O<sub>2</sub> en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub> sur l'épaisseur relative de dépôt et de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour un temps de procédé de 60 s. Pour notre expérience, le débit d'O<sub>2</sub> varie sur la fenêtre de 100 à 200 sccm avec un ajout de SiCl<sub>4</sub> compris entre 2 et 10 sccm.

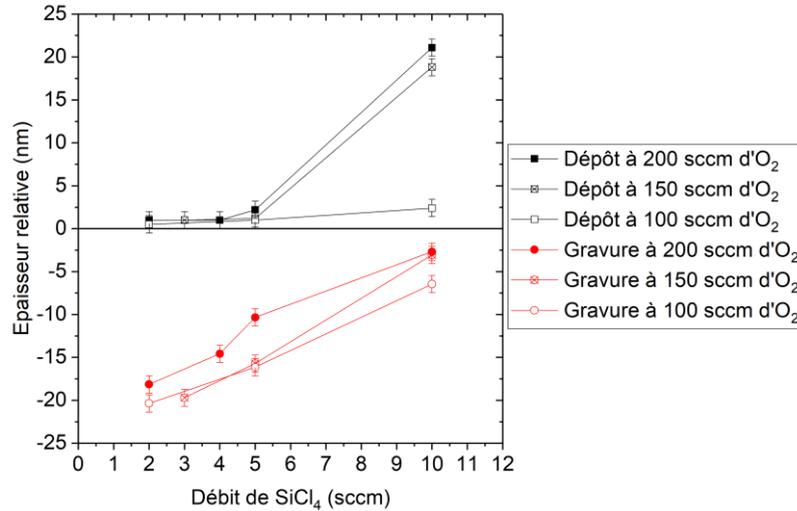


Figure 59 : Évolution de l'épaisseur relative de dépôt et de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction du débit d'O<sub>2</sub> et de SiCl<sub>4</sub> pour un temps de gravure de 60 s à 250 V<sub>bias</sub>.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F et 120 sccm d'He)

Nous pouvons constater que, quel que soit le débit d'O<sub>2</sub> dans la gamme explorée, l'ajout croissant de SiCl<sub>4</sub> diminue l'épaisseur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gravée, nous rappelant ainsi les observations faites dans la section I.1. L'augmentation du débit d'O<sub>2</sub> semble diminuer légèrement l'épaisseur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gravée. À partir de 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>, l'épaisseur d'oxyde commence à augmenter rapidement de 2 nm pour atteindre environ 20 nm à 10 sccm de SiCl<sub>4</sub>. Malgré la forte épaisseur d'oxyde pour 150 et 200 sccm d'O<sub>2</sub>, nous supposons que la faible épaisseur gravée de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 3 nm a lieu dans les premiers instants de l'allumage du plasma. Par ailleurs, à 100 sccm d'O<sub>2</sub> et 10 sccm de SiCl<sub>4</sub>, nous observons que l'épaisseur d'oxyde reste en dessous des 3 nm. La formation de l'oxyde est limitée au regard des conditions à plus haut débit d'O<sub>2</sub>.

Une interprétation ici est qu'avec un plus faible débit d'O<sub>2</sub>, l'oxydation de la surface du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est limitée et ne permet pas la croissance d'un oxyde épais. L'épaisseur gravée est ainsi plus importante. Dans les conditions à plus fort débit d'O<sub>2</sub> (150 et 200 sccm), avec 10 sccm SiCl<sub>4</sub>, la surface du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est *a contrario* rapidement oxydée permettant la croissance significative de l'oxyde conduisant ainsi à un arrêt de gravure. En d'autres termes, l'enrichissement en O<sub>2</sub> du plasma favorise la formation d'une épaisseur d'oxyde, ce qui limite la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'ajout de SiCl<sub>4</sub> dans une chimie à base de CH<sub>3</sub>F et d'O<sub>2</sub> a un impact significatif sur la variation de l'épaisseur gravée Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Le couple O<sub>2</sub> et SiCl<sub>4</sub> impacte donc la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> où la molécule de SiCl<sub>4</sub> joue le rôle de précurseur de formation d'oxyde en présence d'O<sub>2</sub>.**

L'étude du ratio O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> montre une large fenêtre de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'apport d'O<sub>2</sub> dans la chimie de gravure favorise l'interaction avec la molécule de SiCl<sub>4</sub>. Un déséquilibre entre dépôt et gravure se produit pour des débits supérieurs à 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> où la formation d'oxyde est favorisée. La gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prédomine en dessous de cette valeur quel que soit le débit d'O<sub>2</sub>. **Pour le reste de l'étude, un haut débit d'O<sub>2</sub> à 200 sccm et un faible débit à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie à base de CH<sub>3</sub>F sont choisis afin d'obtenir une forte épaisseur gravée de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et une faible épaisseur d'oxyde sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

### I.3. Étude de la puissance source

La Figure 60 montre les mesures ellipsométriques de l'épaisseur relative de dépôt et de gravure de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la puissance appliquée à la source pour une durée de 60 s.

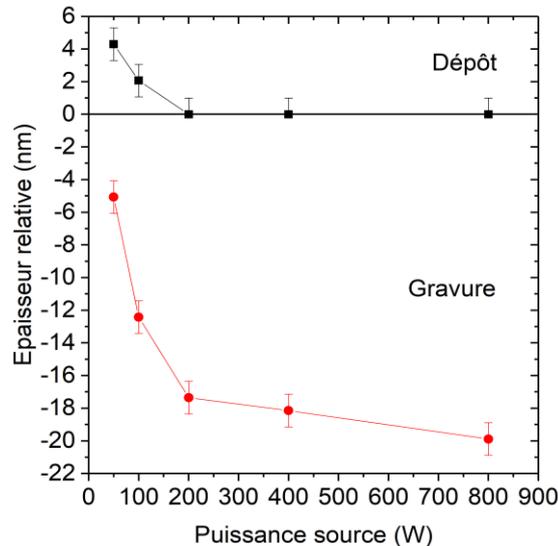


Figure 60 : Épaisseur relative de gravure et de dépôt en fonction de la puissance appliquée à la source à 60 s sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.  
(Conditions : 250 Vbias, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>)

L'épaisseur gravée de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> augmente entre 50 et 800 W de puissance appliquée à la source. Deux régimes sont observés. En dessous de 200 W, l'épaisseur gravée augmente fortement de 5 à 17 nm tandis que l'épaisseur relative de dépôt d'oxyde diminue de 4 à 0 nm. Au-dessus de 200 W et jusqu'à 800 W, l'épaisseur gravée augmente jusqu'à 20 nm sans augmentation d'épaisseur d'oxyde.

Il est possible d'expliquer ce seuil à 200 W par le passage du mode capacitif (E) au mode inductif (H) du réacteur ICP en fonction de la puissance appliquée à la source [Kortshagen1996] [Raballand2006].

À 50 W de puissance source, correspondant au mode E, on peut supposer que la densité électronique est faible et qu'il y a moins d'espèces dissociées dans le plasma. Ainsi, il y aurait moins de flux de radicaux libres et moins de flux ioniques interagissant avec le matériau, ce qui pourrait expliquer la faible épaisseur gravée du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. De plus, comme la pression est fixée à 90 mTorr, le régime semble être chimiquement favorable à la formation de l'oxyde aux dépens de la gravure. Plus la puissance source augmente, plus la densité électronique augmente favorisant la dissociation des espèces. Le flux de radicaux libres et d'ions utiles à la gravure devient suffisant pour expliquer l'augmentation de l'épaisseur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gravée et la diminution de l'épaisseur d'oxyde. Néanmoins, il serait intéressant de réaliser les expériences sans SiCl<sub>4</sub> en fonction de la puissance source pour dissocier l'effet E/H de la formation de l'oxyde.

Pour une puissance source supérieure à 200 W, correspondant au mode H, l'augmentation de la puissance source entraîne une faible augmentation de l'épaisseur gravée du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'augmentation de la dissociation des espèces induite par l'augmentation de la densité électronique ne semble plus être la cause principale de la gravure mais reste suffisante pour empêcher la formation de l'oxyde de surface.

**Pour le reste de l'étude, la puissance appliquée à la source est fixée à 400 W pour rester dans un mode inductif du fonctionnement de la source.**

#### I.4. Étude du paramètre $V_{\text{bias}}$

Le cahier des charges de la gravure des espaceurs de grille impose un profil droit après gravure. Des techniques ont été développées pour avoir accès à l'information sur les parois de réacteur à l'aide d'un échantillon surélevé par des petits rouleaux de ruban adhésif [Joubert2004] [Cunge2005b]. Une autre stratégie ici est utilisée. En supposant que les flancs des espaceurs subissent un bombardement ionique de faible énergie, nous pouvons simuler la réaction des flancs sur plaque sans motif avec une application de gravure à 0  $V_{\text{bias}}$ . La Figure 61 présente les mesures ellipsométriques de l'épaisseur relative de dépôt en fonction du temps appliqué pour 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> comparé à 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie de gravure sans tension de polarisation appliquée au substrat.

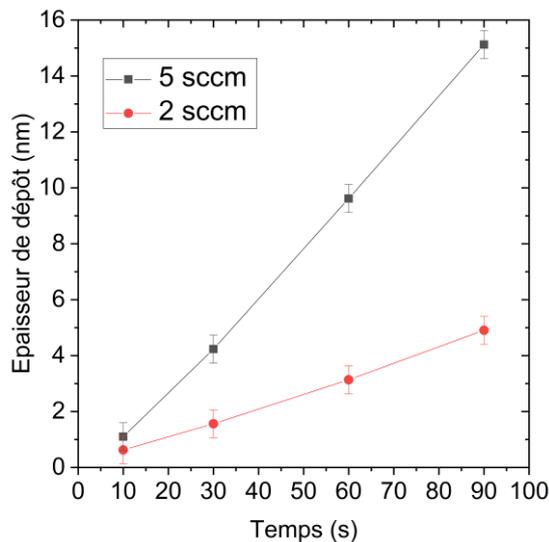


Figure 61 : Cinétique de dépôt sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 0  $V_{\text{bias}}$  pour 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250  $V_{\text{bias}}$ , 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He)

Nous observons une augmentation linéaire de l'épaisseur de dépôt pour les deux débits de SiCl<sub>4</sub>. Nous en déduisons une vitesse de croissance de 3,2 nm.min<sup>-1</sup> et de 9,8 nm.min<sup>-1</sup> pour 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> respectivement. Elle est quasiment 3 fois plus élevée pour une augmentation de 2,5 du débit de SiCl<sub>4</sub>. Des études complémentaires, non présentées ici, ont montré qu'après gravure humide en HF 1 % durant 30 s, la totalité de l'épaisseur déposée est retirée pour une gravure quasi nulle du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Dans ces conditions, à tension de polarisation nulle, nous sommes en présence d'un régime de dépôt qui est fonction du débit de SiCl<sub>4</sub> et du temps.

##### I.4.1. Comparaison à différentes valeurs de $V_{\text{bias}}$

La Figure 62 montre les mesures ellipsométriques des vitesses de gravure et de dépôt en fonction de la tension de polarisation de la gravure à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>. Quatre valeurs de tension de polarisation autour de la valeur de référence de 250  $V_{\text{bias}}$  y sont présentées : 0, 150, 250 et 350  $V_{\text{bias}}$ . La Figure 63 résume les mesures XPS quasi *in situ* en profondeur avant et après gravure de 60 s pour 0, 150 et 250  $V_{\text{bias}}$  du film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Chapitre 3 : Compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt pour une chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> sélective au c-Si et SiO<sub>2</sub>**

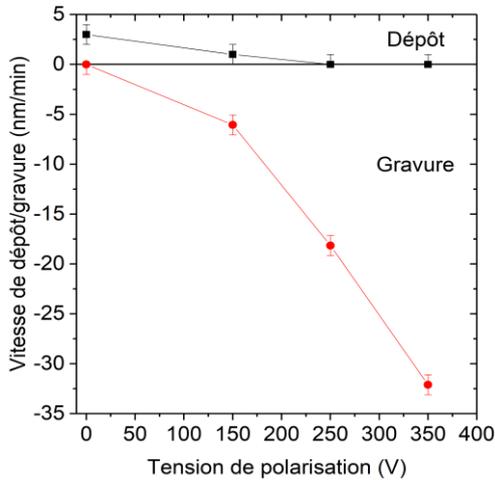


Figure 62 : Vitesse de gravure et de dépôt en fonction de la tension de polarisation.

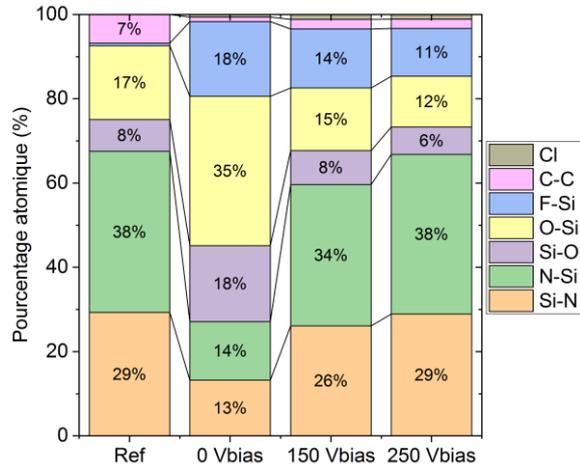


Figure 63 : Comparaison à différente tension de polarisation de la composition de surface de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en quasi *in situ* et en profondeur (23,75°) à 60 s.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>)

Nous pouvons remarquer que deux régimes sont présents. Nous observons un premier régime entre 0 et 150 V<sub>bias</sub> où la vitesse de gravure augmente légèrement de 0 à 6 nm.min<sup>-1</sup> avec une diminution de la vitesse de dépôt passant de 3 à 1 nm.min<sup>-1</sup>. Un deuxième régime, au-delà de 150 V<sub>bias</sub> appliquée, où la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> augmente plus rapidement, passe de 6 nm.min<sup>-1</sup> à 33 nm.min<sup>-1</sup> à 350 V<sub>bias</sub> tandis que la vitesse de dépôt est nulle.

Après application de la condition à 0 V<sub>bias</sub>, on observe sur la Figure 63 une augmentation du pourcentage atomique des liaisons O-Si, Si-O et F-Si passant de 17 à 36 %, de 8 à 18 % et de 1 à 18 % respectivement. À mesure que la tension de polarisation augmente, on voit apparaître une augmentation du pourcentage atomique des liaisons Si-N et N-Si dont les proportions sont caractéristiques du substrat Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et une diminution progressive du pourcentage atomique des liaisons Si-O, F-Si et O-Si atteignant respectivement 6, 11 et 12 % à 250 V<sub>bias</sub>.

À l'aide de ces résultats XPS, la Figure 64 permet de représenter en ARXPS les pourcentages atomiques en fonction de l'épaisseur après application du procédé à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> à 60 s pour 0 V<sub>bias</sub> et 250 V<sub>bias</sub> sur un film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

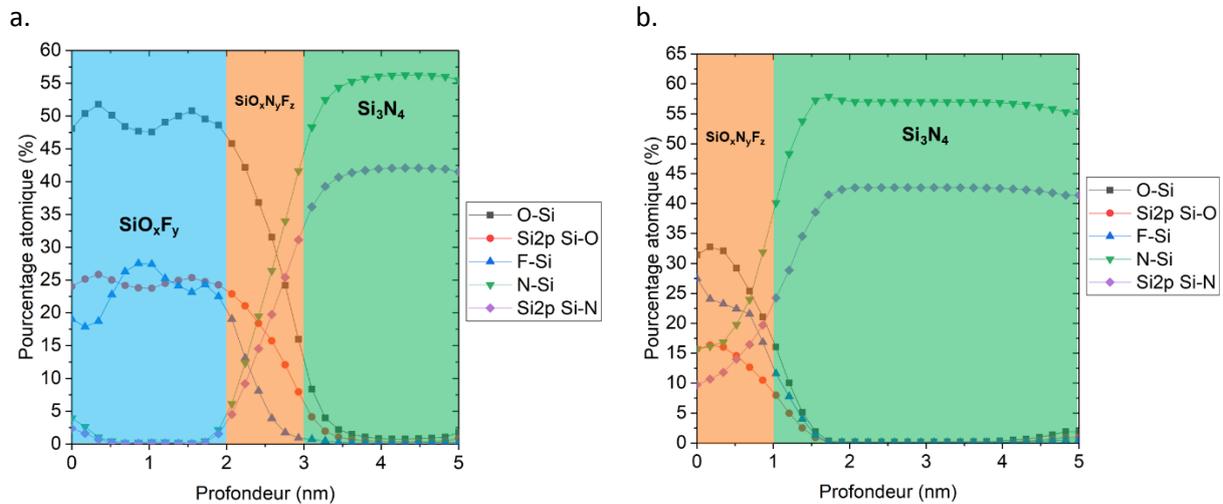


Figure 64 : ARXPS d'un film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après application du procédé à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> à 60 s pour 0 V<sub>bias</sub> (a) et 250 V<sub>bias</sub> (b).

Trois zones se distinguent sur la Figure 64a :

- Une première zone en surface composée des liaisons O-Si à 50 %, F-Si et Si-O à 25 % est attribuée à une couche de SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sur les deux premiers nanomètres.
- Une seconde zone composée des liaisons Si-N, N-Si, O-Si, Si-O et F-Si est attribuée à une couche de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> de 1 nm.
- Une troisième zone constituée essentiellement de N-Si à 55 % et de Si-N à 40 % correspond au substrat de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

La valeur totale de la couche d'oxyde sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 3 nm pour 0 V<sub>bias</sub> appliquée est en accord avec les mesures présentées sur la Figure 61. Ce résultat souligne un bon accord entre le modèle ellipsométrique utilisé et les paramètres de modélisation en ARXPS, notamment les libres parcours moyens d'échappement. La croissance de l'oxyde fluoré SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> s'initie sur une couche de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub>.

Comparativement, sur la Figure 64b seulement deux zones sont identifiables :

- Une première zone d'environ 1 nm se compose des liaisons Si-N, N-Si, O-Si, Si-O et F-Si et est identifiée comme la présence d'une couche de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub>.
- Une seconde zone se compose des liaisons N-Si à 55 % et de Si-N à 40 % correspondant au substrat de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Ainsi, sans tensions de polarisation appliquée, il n'y a pas de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tandis que la formation d'oxyde SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> est privilégiée. À faible tension de polarisation, il existe un équilibre entre gravure et dépôt où la présence d'oxyde ralentit la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En augmentant la tension de polarisation, l'énergie devient suffisante pour limiter la formation de l'oxyde SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> à 1 nm et augmente de manière significative la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'ensemble des résultats de la Figure 61 à la Figure 64 indiquent que **la tension de polarisation joue donc un rôle primordial sur les mécanismes de dépôt et de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

### I.4.2. Étude de la gravure en bias pulsé

Pour compléter la conclusion précédente, nous étudions ici, l'impact de la tension de polarisation en mode pulsé sur le comportement à la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La Figure 65 montre, pour 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>, la cinétique de croissance de l'épaisseur relative d'oxyde déposée et de l'épaisseur relative de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gravée pour l'étape de gravure en bias pulsé à 500 Hz pour un DC de 50 %.

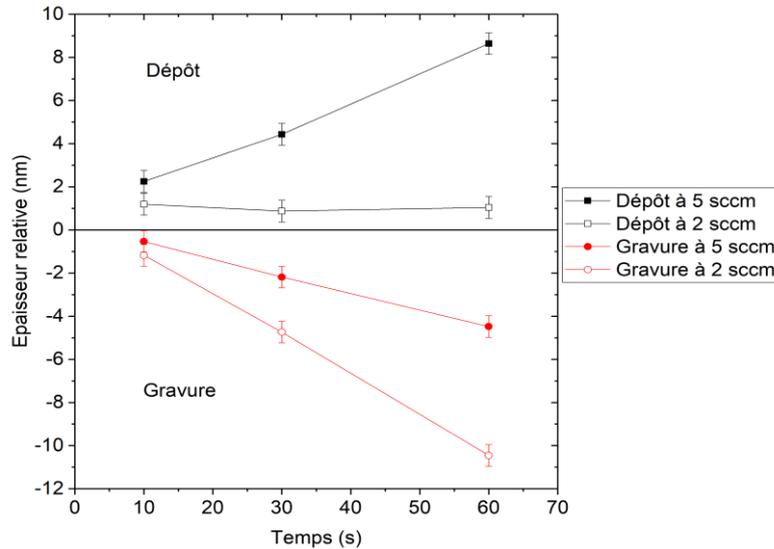


Figure 65 : Cinétique de gravure et de dépôt sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en bias pulsé à 50 % DC, 500 Hz pour 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>.

Pour 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>, nous observons une vitesse de dépôt de 8,7 nm.min<sup>-1</sup> et une vitesse de gravure de 4,7 nm.min<sup>-1</sup>. Ce résultat indique que le procédé en bias pulsé forme beaucoup plus rapidement un oxyde en surface que lorsque le plasma est continu. Pour rappel, elle est de 2,4 nm.min<sup>-1</sup> pour un plasma continu dans les mêmes conditions (voir Figure 55). Or, nous avons vu sur la Figure 61 que la vitesse de croissance de l'oxyde pour 0 V<sub>bias</sub> est de 9,8 nm.min<sup>-1</sup>. Ainsi, la moyenne de ces deux vitesses en plasma continu ne correspond pas à la valeur observée en bias pulsé. Ceci indique que la période totale du cycle favorise la croissance de l'oxyde ce qui limite la consommation du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La vitesse de gravure est ainsi divisée par 4. Une interprétation ici est qu'à 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>, durant le temps éteint du cycle, la vitesse de dépôt est suffisamment élevée pour permettre la formation rapide d'une certaine épaisseur d'oxyde SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub>. Dans le temps allumé du cycle, une croissance d'oxyde SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> est favorisée par la présence de cette oxynitride. Cette dernière pourrait alors amorcer la croissance d'oxyde SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, qui dans nos conditions, devient suffisamment importante pour limiter la diffusion des espèces utiles à la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Pour 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>, la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est de 10,2 nm.min<sup>-1</sup>, soit environ deux fois moins qu'en plasma continu, et pour une épaisseur d'oxyde en surface constante de 1 nm en fonction du temps. Dans l'état éteint du cycle, nous supposons qu'avec ce faible débit, la formation d'une épaisseur d'oxyde est limitée. Dans l'état allumé du cycle, nous supposons que grâce au bombardement, la formation d'une épaisseur d'oxyde SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> reste également limitée et permet de continuer la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ainsi, dans ces conditions, la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en bias pulsé est égale au produit du DC et de la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en continu. Des expériences complémentaires pourraient être effectuées pour vérifier si cette égalité reste vraie pour des DC inférieurs. Cela permettrait notamment d'étendre la fenêtre de procédé en contrôlant la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via un autre paramètre que le débit de SiCl<sub>4</sub> tout en restant dans un régime de gravure.

**I.5. Bilan de la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub>**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à différents paramètres de la gravure à base de CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> appliquée sur un film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Nous avons montré que le SiCl<sub>4</sub> ajouté en trop grande quantité dans la chimie de gravure réduit voire stoppe la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par la formation d'une couche épaisse d'oxyde fluorée de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. La fenêtre de procédé est ainsi restreinte. Au-delà de 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>, la chimie peut former une couche d'oxyde fluorée au court du temps ce qui bloque la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Compris entre 2 et 5 sccm, une couche réactive de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> se forme. Cette couche est stationnaire au cours du temps et est suffisamment fine pour graver en continu le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

L'étude du rapport O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> participe à la formation d'un oxyde plus ou moins important et influe sur les mécanismes de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En particulier, l'oxydation en surface du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est limitée à faible débit d'O<sub>2</sub> et ne permet pas la croissance d'un oxyde épais. L'épaisseur gravée de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est ainsi plus importante. À plus fort débit d'O<sub>2</sub> (150 et 200 sccm), la surface du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> serait rapidement oxydée permettant la croissance significative de l'oxyde conduisant à un arrêt de gravure. L'enrichissement en O<sub>2</sub> du plasma favorise donc la formation d'une épaisseur d'oxyde plus importante, ce qui limite la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Le couple O<sub>2</sub> et SiCl<sub>4</sub> impacte ainsi la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, où la molécule de SiCl<sub>4</sub> joue le rôle de précurseur de formation d'oxyde en présence d'O<sub>2</sub>.

La puissance source ainsi que la tension de polarisation sont des paramètres importants, car ils contrôlent également le régime de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il existe des régions où les mécanismes de gravure présentent un équilibre entre une gravure et la formation d'une couche d'oxyde. Suivant les paramètres, le mécanisme peut basculer soit vers l'un soit vers l'autre. Sans tensions de polarisation, il n'y a pas de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tandis que la formation d'oxyde fluoré est privilégiée. À faible tension de polarisation, il existe un équilibre entre la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et une formation de l'oxyde fluoré qui explique un ralentissement de la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En augmentant la tension de polarisation, l'énergie devient suffisante pour limiter la formation d'une épaisseur de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> à 1 nm et augmente la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de manière significative. Des expériences en mode bias pulsé de la chimie ont également montré que la vitesse de gravure et de dépôt peuvent être impactées. Cela pourrait permettre notamment d'étendre la fenêtre de procédé via un autre paramètre que le débit de SiCl<sub>4</sub> tout en diminuant l'énergie moyenne des ions et de rester dans un régime de gravure.

## II. Étude paramétrique de la gravure du c-Si et du SiO<sub>2</sub> par chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub>

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps étudier l'influence des paramètres de la chimie de gravure à base de CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> sur c-Si et SiO<sub>2</sub>. L'influence du débit de SiCl<sub>4</sub> est étudiée dans la section II.1. Le rapport d'O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> est étudié dans la section II.2, la puissance source et de tension de polarisation sont étudiés dans les sections II.3 et II.4.

### II.1. Étude du débit de SiCl<sub>4</sub>

#### II.1.1. Sur c-Si

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la fenêtre de procédé est restreinte. Nous avons choisi d'étudier les bornes du procédé pour un ajout de 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie de gravure.

La Figure 66 montre les mesures ellipsométriques de l'épaisseur relative de dépôt sur c-Si à 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> en fonction du temps.

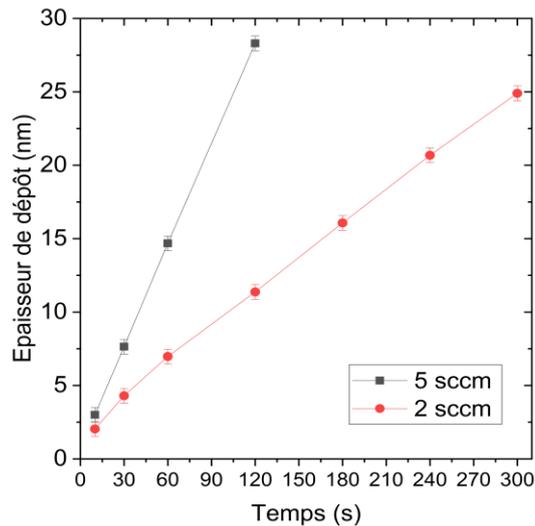


Figure 66 : Cinétique de dépôt sur c-Si en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub>.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub> et 120 sccm d'He)

Nous observons un régime de dépôt linéaire pour les deux débits. Des vitesses de dépôt de 4,9 nm.min<sup>-1</sup> et de 13,8 nm.min<sup>-1</sup> sont obtenues pour 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> respectivement. Une consommation de c-Si inférieure à 1 nm est mesurée après le retrait de l'oxyde par gravure humide en HF 1 % 30 s. **La vitesse de dépôt sur c-Si dépend donc du débit de SiCl<sub>4</sub>.**

Afin de caractériser la couche qui se forme sur c-Si lors de la gravure, une analyse XPS quasi *in situ* est réalisée à différents temps. Les résultats sont présentés sur la Figure 67a, b et c. L'angle de 23,75° est choisi afin d'observer la composition en profondeur. La Figure 67d résume les pourcentages atomiques des différents éléments détectés après application de la chimie de gravure à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>.

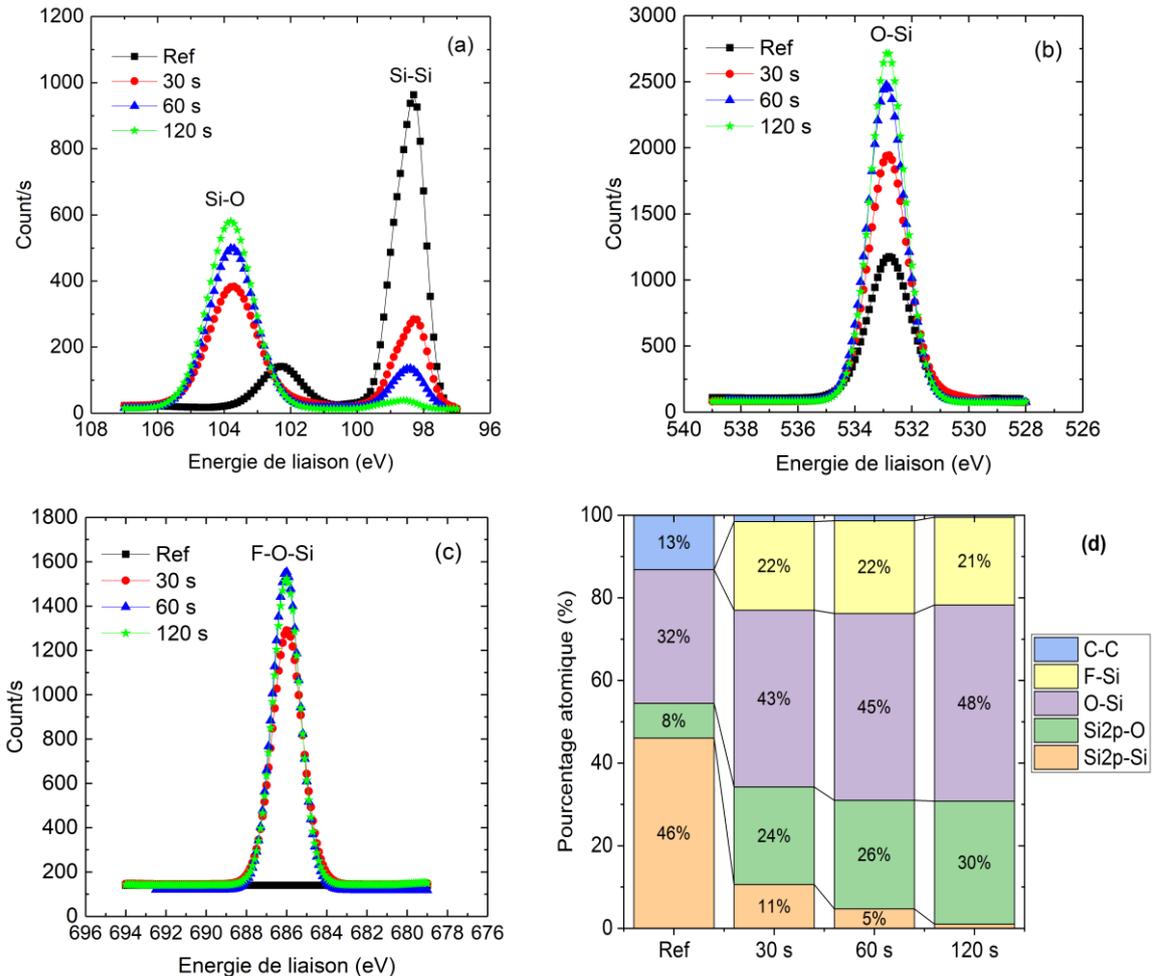


Figure 67 : Mesure XPS quasi *in situ* en profondeur de l'évolution des liaisons du Si2p (a), O1s (b) et F1s (c) pour 0, 30, 60 et 120 s de gravure. Pourcentage atomique des éléments de l'étape de gravure à différents temps sur c-Si (d).

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>)

Sur la Figure 67a, les deux pics du spectre Si2p sont identifiés comme les liaisons Si-O à 103,5 eV [Schaepekens1999] et les doubles liaisons Si-Si à 99,2 eV et 99,8 eV [Kaler2016]. Le pourcentage atomique sur la Figure 67d montre que la liaison Si-O augmente de 8 % avant gravure à 30 % après 120 s de gravure. Pour l'intensité des liaisons Si-Si, elle diminue de 46 à 1 %. Après gravure, le carbone est inférieur à 2 % et sa présence est attribuée à une contamination. Le pic de l'oxygène à 533 eV sur la Figure 67b correspond à la liaison O-Si [Schaepekens1999]. La présence de fluor sur la Figure 67c à 686 eV correspond à de la liaison F-O-Si [Hanamoto1998]. Le pourcentage atomique de la liaison O-Si augmente de 43 à 48 % tandis que le fluor reste constant autour de 21 % après gravure.

La détection des liaisons F-Si, O-Si et Si-O indique la présence d'une couche d'oxyde de silicium riche en fluor. **Nous pouvons en déduire une présence de couche de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sur c-Si.** L'augmentation de Si-O et O-Si et la diminution de Si-Si entre 30 et 120 s indiquent la croissance de cette couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Ici, l'application de l'équation Eq 2.13 vue dans la section IV.2.3.ii du chapitre 2, conduit à des épaisseurs d'oxyde de 4 nm après 30 s et de 11,6 nm après 120 s. Ces résultats valident la croissance avec la durée du procédé de l'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sur c-Si et sont en accord avec les valeurs mesurées par ellipsométrie présentées sur la Figure 66. Ce résultat est important puisqu'il valide le modèle ellipsométrique utilisé pour mesurer l'épaisseur de la couche déposée sur c-Si.

**Chapitre 3 : Compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt pour une chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> sélective au c-Si et SiO<sub>2</sub>**

La Figure 68 présente l'analyse XPS en profondeur (23,75°) en quasi *in situ* de l'application de la gravure en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub> pour 60 s de procédé.

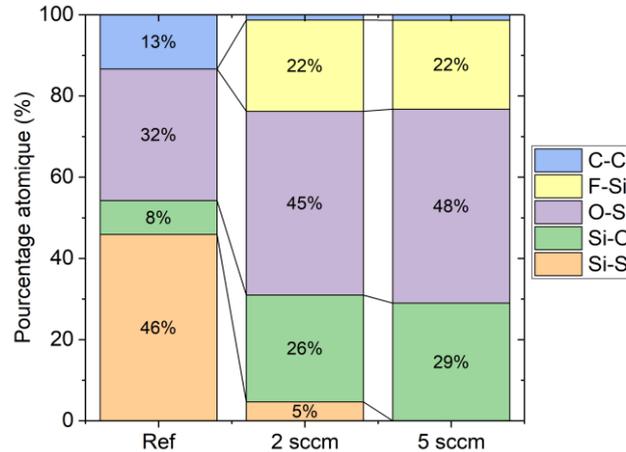


Figure 68 : Pourcentage atomique des éléments de l'étape de gravure à différents débit de SiCl<sub>4</sub> à 60 s sur c-Si.  
(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub> et 120 sccm d'He)

Nous observons que le pourcentage atomique des liaisons Si-Si caractéristiques du substrat de c-Si diminue de 46 (référence) à 0 % pour 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>. Le pourcentage atomique des liaisons Si-O et O-Si augmente de 8 à 29 % et de 32 à 48 % respectivement. Le pourcentage atomique de la liaison F-Si à 22 % indique la présence d'un oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. La diminution jusqu'à l'absence de détection de la liaison Si-Si et la présence majoritaire des liaisons Si-O, O-Si et F-Si valident une nouvelle fois les observations ellipsométriques présentées sur la Figure 66 montrant la croissance de l'oxyde SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub>. **Le débit de SiCl<sub>4</sub> contrôle ainsi l'épaisseur d'oxyde sur le c-Si.**

La mesure précise de l'épaisseur consommée du c-Si est difficile. La formation rapide d'une épaisseur SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sur le c-Si ne permet pas d'obtenir une tendance sur sa consommation au court du temps. À partir d'un c-Si désoxydé (application au préalable d'un nettoyage en HF 1 % durant 30 s) et à l'aide de cycles constitués du procédé plasma en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub> de 10 s et de gravure humide en HF 1 % de 30 s, l'objectif est d'obtenir des tendances sur la consommation du c-Si à différents débits de SiCl<sub>4</sub>. La Figure 69 présente les mesures ellipsométriques de la consommation cumulée du c-Si en fonction du nombre de cycle à 0, 2, 5 et 10 sccm de SiCl<sub>4</sub>.

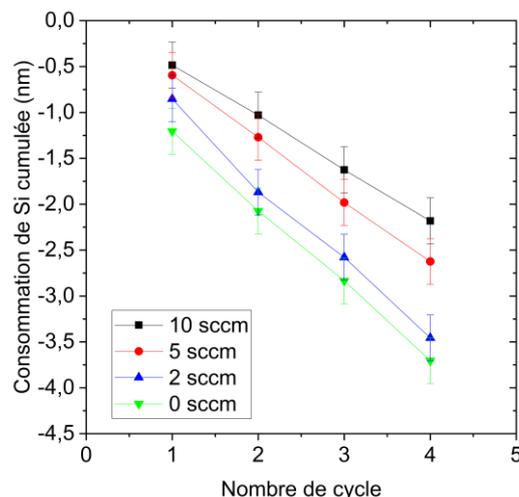


Figure 69 : Étude de la consommation cumulée du c-Si en fonction du nombre de cycle à différents débits de SiCl<sub>4</sub>.

Après application successive de cycles, nous observons une tendance linéaire en fonction du nombre de cycle pour chaque valeur de débit de SiCl<sub>4</sub>. La consommation du c-Si est diminuée par l'ajout croissant de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie de gravure.

Dès les premiers instants de gravure, la consommation de c-Si est modulée par le débit de SiCl<sub>4</sub>. Or, ce débit contrôle la vitesse de dépôt de l'oxyde fluoré (voir Figure 66). La consommation du c-Si est donc inversement proportionnelle à cette vitesse de dépôt. Nous supposons alors que plus la vitesse de dépôt d'oxyde fluoré est élevée, plus la formation d'une épaisseur d'oxyde fluoré est rapide et protège le c-Si du bombardement limitant ainsi la consommation de celui-ci.

Un mécanisme de la gravure sur c-Si indique une compétition entre la formation d'un oxyde fluoré et la gravure dès les premiers instants de l'allumage plasma. L'endommagement du c-Si est limité par l'apport croissant de débit de SiCl<sub>4</sub> qui contrôle la vitesse de formation de l'oxyde fluoré sur le matériau.

### II.1.2. Sur SiO<sub>2</sub>

Comme pour le matériau c-Si, une analyse de la gravure par caractérisation ellipsométrique et XPS est réalisée sur SiO<sub>2</sub>. La Figure 70 présente les mesures ellipsométriques de l'épaisseur relative de dépôt sur SiO<sub>2</sub> à 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> en fonction du temps. Dans les mêmes conditions de débit de SiCl<sub>4</sub> et pour une application de gravure à 30 s, la Figure 71 présente les analyses XPS *ex situ* en profondeur (23,75°) comparés à la référence SiO<sub>2</sub>.

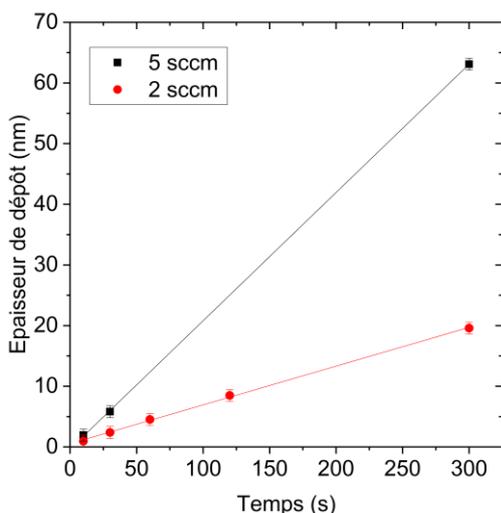


Figure 70 : Cinétique de dépôt sur SiO<sub>2</sub> en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub>.

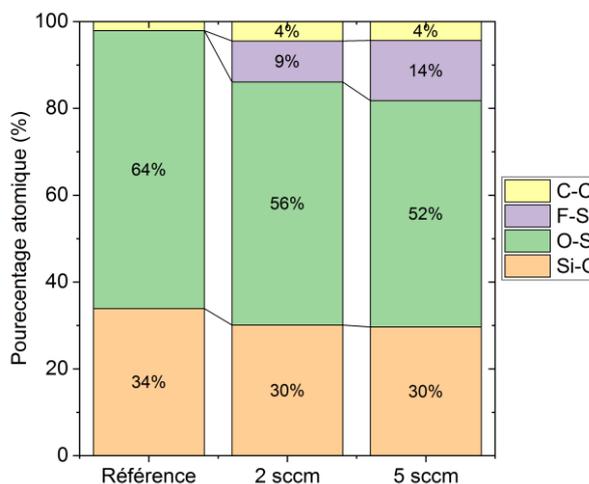


Figure 71 : Analyse XPS *ex situ* en profondeur (23,75°) après application de la gravure à 30 s en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub>.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub> et 120 sccm d'He)

Sur la Figure 70, nous observons une croissance linéaire en fonction du temps pour les débits de SiCl<sub>4</sub> étudiés. Les vitesses sont de 4 nm.min<sup>-1</sup> et de 12,6 nm.min<sup>-1</sup> pour 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>. Ces valeurs de vitesse de dépôt sont des tendances, car l'information sur l'épaisseur consommée de SiO<sub>2</sub> n'est pas accessible. En effet, la chimie de gravure forme un oxyde. L'application d'une gravure humide en HF 1 % pour retirer l'oxyde consomme également la couche de SiO<sub>2</sub> sous-jacente. L'incertitude associée est donc plus importante que sur les autres matériaux. Cependant, la chimie de gravure étant sélective à l'oxyde, nous nous attendons donc à une faible voire une absence de gravure de SiO<sub>2</sub> avec un arrêt rapide de la gravure.

Sur la plaque de référence de la Figure 71, le pourcentage atomique de la liaison O-Si est deux fois plus important que le pourcentage atomique de la liaison Si-O. Il indique une stœchiométrie proche du SiO<sub>2</sub>. Nous pouvons observer une augmentation du pourcentage atomique des liaisons F-Si qui passe de 0 % pour la référence à 9 puis 14 % pour 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> respectivement. La faible présence de carbone est associée à la contamination de la valise de transfert. Concernant les liaisons Si-O, leur pourcentage atomique est constant à 30 % quel que soit le débit de SiCl<sub>4</sub>. Une faible diminution du pourcentage atomique des liaisons O-Si est observée passant de 64 % pour la référence à 56 puis 52 %. **La présence des liaisons F-Si, Si-O et O-Si indique comme pour le c-Si la présence d'une couche d'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sur SiO<sub>2</sub>.**

Ces observations XPS ne nous permettent pas de conclure sur la croissance ou non de l'oxyde sur SiO<sub>2</sub> en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub>. Cependant les très bonnes corrélations entre XPS et ellipsométrie sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et c-Si nous confortent dans l'hypothèse d'une augmentation de l'épaisseur d'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub> sur SiO<sub>2</sub> au regard des mesures présentées en Figure 70.

### II.1.3. Comparaison c-Si et SiO<sub>2</sub>

L'application de la chimie de gravure sur c-Si et SiO<sub>2</sub>, nous indique la formation d'une couche d'oxyde fluorée qui croît en fonction du temps et est dépendante du débit de SiCl<sub>4</sub>. Les vitesses de croissances de l'oxyde sur SiO<sub>2</sub> sont quasi similaires à celles sur c-Si. Elles diffèrent de 1 nm.min<sup>-1</sup> pour les deux débits de SiCl<sub>4</sub> sondés. La détermination de la consommation effective sur SiO<sub>2</sub> après gravure humide rend plus compliquée l'estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur matériau. Elle pourrait expliquer cette différence. Or, le c-Si a tendance à s'oxyder rapidement en présence d'oxygène formant au préalable un oxyde natif. **Nous supposons donc que les mécanismes de croissance de l'oxyde fluorée due à la chimie de gravure sont similaires entre les deux matériaux.** Dans la suite, nous focalisons l'étude paramétrique de la chimie de gravure sur le c-Si.

### II.2. Étude du ratio O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>

La Figure 72 montre les mesures ellipsométriques de l'épaisseur relative de dépôt mesurée sur c-Si en fonction du débit d'O<sub>2</sub> et du débit de SiCl<sub>4</sub> pour un temps de traitement de 60 s. Les conditions testées sont un débit d'O<sub>2</sub> variant de 100 à 200 sccm avec un ajout de SiCl<sub>4</sub> de 2 à 10 sccm.

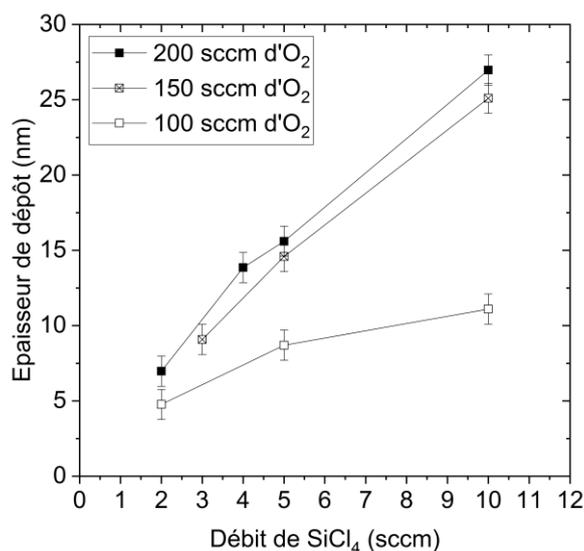


Figure 72 : Épaisseur relative de dépôt pour 60 s de procédé en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub> et d'O<sub>2</sub>.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F et 120 sccm d'He)

À iso débit d'O<sub>2</sub>, une stratification peut être observée en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub>. L'épaisseur d'oxyde sur c-Si augmente lorsque le débit de SiCl<sub>4</sub> augmente. L'épaisseur d'oxyde est maximale à 10 sccm de SiCl<sub>4</sub>. À 150 et 200 sccm d'O<sub>2</sub>, la croissance de l'oxyde suit la même variation en augmentant d'environ 7 nm à 26 nm entre 2 et 10 sccm de SiCl<sub>4</sub>. À 100 sccm d'O<sub>2</sub>, la variation est différente. L'épaisseur d'oxyde varie de 5 nm à 11 nm entre 2 et 10 sccm de SiCl<sub>4</sub>. Après gravure humide en HF 1 % durant 30 s, la consommation de c-Si mesurée (non montré ici) est inférieure à 1 nm.

De ces résultats, nous en déduisons qu'en présence d'un environnement oxydant, la formation d'une épaisseur d'oxyde sur c-Si est favorisée. Cette épaisseur est plus importante en présence d'un débit d'O<sub>2</sub> et de SiCl<sub>4</sub> important.

Le choix du rapport O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> de la chimie de gravure montre une large variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cependant une épaisseur de dépôt d'oxyde trop importante n'est pas recherchée pour l'application de la gravure des espaceurs de grille sous peine de masquer le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de stopper la gravure de celui-ci. Le rapport O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> de 100 pour 200 sccm d'O<sub>2</sub> et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> établie sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reste ainsi valable.

### II.3. Étude de la puissance source

La Figure 73 montre les mesures ellipsométriques de l'épaisseur relative de dépôt sur c-Si en fonction de la puissance appliquée à la source pour 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> pendant 60 s.

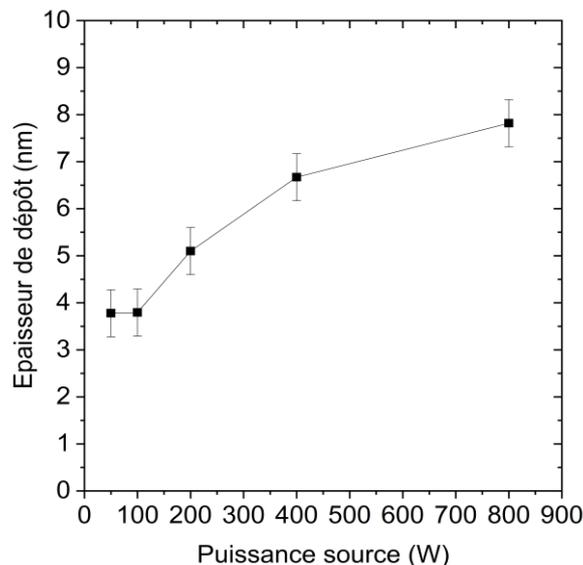


Figure 73 : Épaisseur relative de dépôt en fonction de la puissance source à 60 s.

(Conditions : 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>)

Entre 50 et 100 W, l'épaisseur de dépôt d'oxyde est stable à 4 nm. Elle augmente jusqu'à atteindre 8 nm pour 800 W. Après gravure humide en HF 1 % durant 30 s, la consommation de c-Si mesurée (non montré ici) est inférieure à 1 nm.

L'évolution de l'épaisseur de dépôt en fonction de la puissance source ne permet pas de voir un seuil de transition entre le mode E et le mode H, comme observé sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en Figure 60. À 50 W, l'épaisseur d'oxyde est similaire sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Elle est environ égale à 4 nm.

Au-delà de 100 W, l'épaisseur d'oxyde plus importante semble indiquer que la dissociation des espèces participant à la formation de cet oxyde augmente. Ceci est cohérent avec l'hypothèse d'une densité électronique qui augmenterait avec l'augmentation de la puissance source. Cependant, son évolution semble ralentir lorsque la puissance source atteint des valeurs élevées. Nous supposons alors que le flux ionique limite la formation de l'oxyde. Pour les mêmes raisons que sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nous allons fixer la puissance source à 400 W et étudier le paramètre de la tension de polarisation.

#### II.4. Étude du paramètre $V_{\text{bias}}$

Nous avons vu que la tension de polarisation joue un rôle important concernant la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ce paramètre influence linéairement la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cependant, nous pouvons pressentir qu'une valeur trop élevée peut venir endommager le c-Si constitutif de la ZA. Une étude sur ce paramètre est présentée ci-après.

##### II.4.1. Croissance de l'oxyde sur c-Si à 0 $V_{\text{bias}}$

Comme sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nous allons simuler la réaction des flancs sur plaque sans motif avec une application de gravure à 0  $V_{\text{bias}}$  sur c-Si.

La Figure 74 présente les mesures ellipsométriques de l'épaisseur relative de dépôt en fonction du temps appliqué pour 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie de gravure à 0  $V_{\text{bias}}$ .

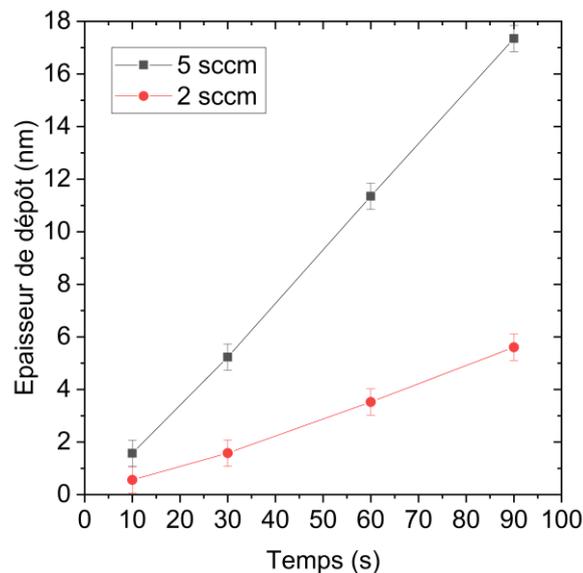


Figure 74 : Cinétique de dépôt à 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> et 0  $V_{\text{bias}}$  sur c-Si.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 0  $V_{\text{bias}}$ , 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F et 120 sccm d'He)

Nous observons une augmentation linéaire de l'épaisseur de dépôt d'oxyde pour les deux débits de SiCl<sub>4</sub>. On en déduit une vitesse de dépôt de 3,7 nm.min<sup>-1</sup> et 11,4 nm.min<sup>-1</sup> pour 2 et 5 sccm de SiCl<sub>4</sub> respectivement. Elle est quasiment 3 fois plus élevée pour une augmentation de 2,5 du débit de SiCl<sub>4</sub>. Après gravure humide en HF 1 % durant 30 s la totalité de l'oxyde est retirée. Aucune tendance de gravure du c-Si n'est observée. Dans ces conditions, à tension de polarisation nulle, le mécanisme indique un régime purement de dépôt, qui est fonction du débit de SiCl<sub>4</sub> et du temps. À l'incertitude près, les vitesses de dépôt sont similaires à celles observées sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **En l'absence de tension de polarisation, nous supposons que la formation de l'oxyde est indépendante de la nature des matériaux, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou c-Si.**

### II.4.2. Consommation du c-Si en fonction de la tension de polarisation

La Figure 75 et la Figure 76 présentent respectivement l'épaisseur relative d'oxyde en surface mesuré en ellipsométrie et les résultats d'analyses XPS en quasi *in situ* en profondeur (23,75°) en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat pour des gravures de 60 s à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> sur c-Si.

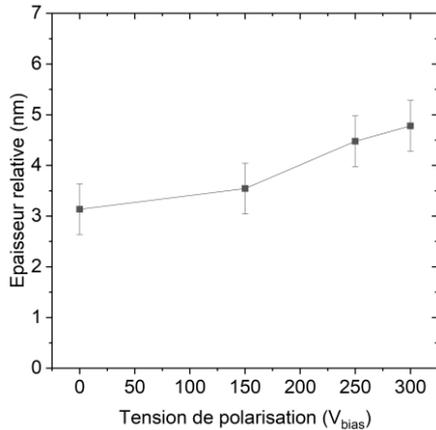


Figure 75 : Évolution de l'épaisseur relative d'oxyde en surface après gravure à 2 sccm en fonction de la tension de polarisation durant 60 s.

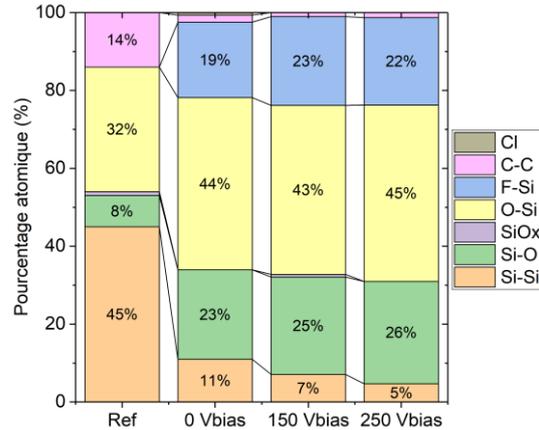


Figure 76 : Comparaison de la tension de polarisation sur c-Si en XPS en quasi *in situ* en profondeur (23,75°) de la gravure à 2 sccm durant 60 s.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>)

Sur la Figure 75, nous observons une légère augmentation de l'épaisseur d'oxyde sur le c-Si de 3 nm à 4,5 nm avec l'augmentation de la tension de polarisation entre 0 et 300 V. Nous observons, sur la Figure 76, qu'après application de la gravure, le pourcentage atomique de la liaison Si-Si diminue en passant de 45, 11, 7 puis 5 % à partir de la référence à 0, 150 et 250 V<sub>bias</sub>. Le pourcentage atomique des liaisons F-Si, O-Si et Si-O augmentent et se stabilisent autour de 22 % pour F-Si, 45 % pour O-Si et 26 % pour Si-O. Nous en déduisons la présence d'une couche de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> quelle que soit la tension de polarisation appliquée au substrat.

Afin, de déterminer l'impact de la tension de polarisation sur la consommation du c-Si, une gravure humide en HF 1 % durant 30 s est ensuite appliquée. La Figure 77 montre les mesures ellipsométriques de consommation de c-Si et d'épaisseur d'oxyde en fonction de la tension de polarisation du procédé plasma à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> durant 60 s et après gravure humide en HF 1 % durant 30 s.

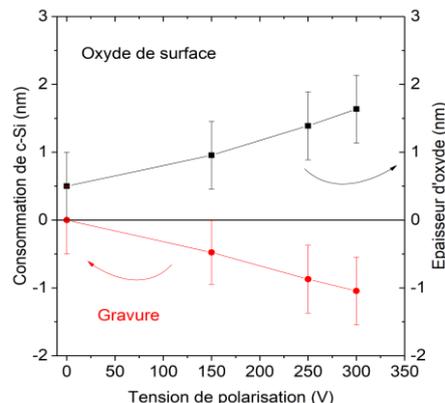


Figure 77 : Évolution de la consommation de c-Si et de l'épaisseur de l'oxyde en surface après application du procédé plasma à 2 sccm durant 60 s suivi d'une gravure humide 1 % 30 s en fonction de la tension de polarisation.

Nous observons une augmentation linéaire de la consommation de c-Si en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat. De même, l'épaisseur d'oxyde mesurée après gravure humide en HF 1 % augmente avec la tension de polarisation. Cette augmentation d'épaisseur d'oxyde apparente en fonction de la tension de polarisation semble traduire un endommagement en surface du c-Si. **Ainsi, la tension de polarisation pourrait induire un endommagement plus important à l'origine d'une consommation accrue du c-Si.**

La distinction entre une gravure à 0 V<sub>bias</sub> et une gravure à 250 V<sub>bias</sub> est l'énergie apportée par les ions au substrat. En effet, si on compare les valeurs des épaisseurs d'oxyde sur c-Si entre deux tensions de polarisation, l'écart observé est de l'ordre de grandeur de la consommation du c-Si. **La tension de polarisation semble ne pas favoriser la formation de l'oxyde.** Son épaisseur est majorée par l'épaisseur de c-Si endommagée pour de faibles débits de SiCl<sub>4</sub>. La couche d'oxyde sur c-Si est de même nature que l'oxyde à plus forte tension de polarisation. Elle est de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>.

### II.4.3. Simulation de l'implantation du fluor dans le Si à différentes énergies

L'application de la gravure à base de SiCl<sub>4</sub> ne montre pas de tendance sur la consommation du c-Si au court du temps. Elle reste inférieure à 1 nm. Elle augmente cependant avec la tension de polarisation. La conclusion de la section II.1 est que le c-Si est rapidement protégé par une épaisseur d'oxyde limitant sa consommation à 1 nm dans les conditions explorées. Afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de gravure du c-Si, des simulations avec le logiciel SRIM sont réalisées.

La Figure 78 présente un exemple de simulation avec le logiciel SRIM d'une implantation d'ions fluor susceptibles de réagir avec le Si. Les paramètres de la simulation sont 100.000 atomes de fluor implantés à la normale d'un empilement d'une couche d'oxyde sur une couche de Si à différentes énergies. Pour simplifier notre modèle, nous avons fait le choix de mettre une couche d'oxyde fluorée de stœchiométrie SiO<sub>2</sub>F, proche du pourcentage atomique observé en XPS après l'application de la gravure (cf Figure 67), et de densité de 1,95 g.cm<sup>-3</sup>. Comme l'épaisseur d'oxyde est un paramètre fixe dans la simulation, nous avons réalisé des simulations pour des épaisseurs allant de 1 à 7 nm par pas de 1 nm. Pour chaque épaisseur d'oxyde aux énergies sondées, la quantité de fluor implantée dans le Si est reportée sur la Figure 79. Elle présente le résultat de simulations des quantités d'atomes de fluor implantés dans le Si en fonction de l'épaisseur d'oxyde. Pour chaque énergie, les valeurs de quantités de fluor implantées sont normalisées par leurs valeurs maximales à 1 nm.

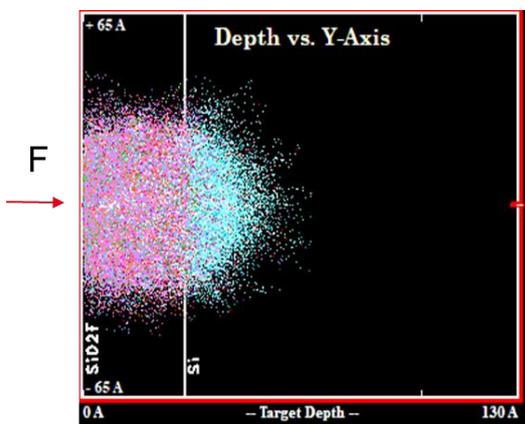


Figure 78 : Exemple de simulation avec le logiciel SRIM d'une implantation de fluor dans un matériau bicouche de SiO<sub>2</sub>F/Si.

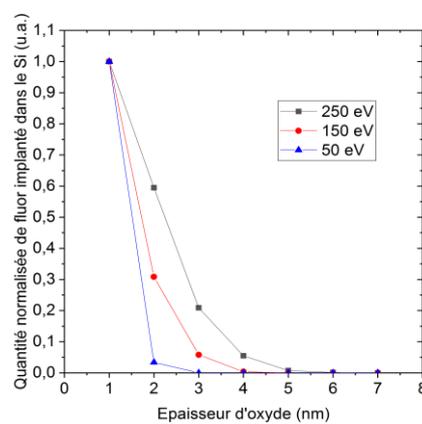


Figure 79 : Simulation de la quantité d'atome de fluor implanté dans le Si en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée par la gravure.

Quelle que soit l'énergie sondée, nous pouvons voir que la quantité de fluor implantée dans le Si diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Elle est maximale pour 1 nm d'épaisseur d'oxyde et diminue pour atteindre zéro à 7 nm pour les trois énergies sondées.

Les résultats de simulation nous montrent qu'au-delà d'une certaine épaisseur d'oxyde, il n'y a quasiment plus d'atomes de fluor qui sont implantés dans le Si. Cette épaisseur varie selon l'énergie appliquée. Elle est de 3 nm pour 50 eV, 4 nm pour 150 eV et 5 nm pour 250 eV.

Ce modèle présente cependant des limitations. Il simule un état stationnaire de la gravure. En effet, durant l'étape de la gravure sur c-Si, la croissance de l'oxyde est linéaire au court du temps. Les simulations sont donc une photographie d'épaisseur fixe de l'oxyde et négligent les éventuelles réactions de surface telles que les recombinaisons ou les pulvérisations atomiques. De plus, les énergies utilisées pour nos simulations sont égales à la valeur de la tension de polarisation appliquée au substrat lors de la gravure. Cette hypothèse constitue une forte approximation, car l'énergie des ions fluors est en réalité une distribution. Néanmoins, le modèle permet d'apporter une explication sur l'origine possible de la consommation du c-Si.

En mettant en relation les résultats des Figure 69, Figure 77 et Figure 79, nous pouvons supposer que l'établissement de la couche d'oxyde sur les premiers nanomètres n'est pas suffisant pour limiter une implantation d'atomes de fluor dans le Si. Cette quantité de fluor implantée est d'autant plus importante que l'énergie des ions augmente. Elle pourrait donc être à l'origine de l'endommagement en profondeur et de la consommation majoritaire du Si en fonction de l'énergie des ions.

Les sources de la consommation du c-Si pourraient être réparties suivant deux phases. Nous pouvons supposer que l'endommagement du c-Si est induit par l'établissement de la couche d'oxyde SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> dès les premiers instants de l'allumage plasma. Les ions énergétiques de fluors traverseraient la couche d'oxyde riche en fluor nouvellement formée pour réagir avec le c-Si et former des espèces volatiles de type SiF<sub>x</sub>. La majorité de la consommation du c-Si se produirait durant cette phase. Puis, cette consommation du c-Si diminuerait avec l'épaisseur d'oxyde qui augmente avec le temps, le protégeant du bombardement ionique. Ainsi, pour limiter cette consommation, plus la vitesse de dépôt d'oxyde est élevée, plus l'épaisseur d'oxyde atteint rapidement une épaisseur suffisante pour protéger le c-Si. Cette épaisseur permet de réduire d'une part l'épaisseur de c-Si endommagée, et d'autre part la diffusion du fluor, ce qui pourrait limiter la consommation du c-Si. La diminution de la tension de polarisation est aussi un levier pour limiter l'endommagement du c-Si.

Des résultats de simulation similaires ont été obtenus avec une implantation d'oxygène dans les mêmes conditions. La masse atomique proche entre le fluor et l'oxygène pourrait expliquer ces résultats similaires. Il n'est pas exclu que les ions énergétiques d'oxygène peuvent jouer un rôle dans la modification du c-Si. En effet, un transfert de la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> à travers la couche interfaciale pourrait expliquer une modification du c-Si sous-jacent à l'oxyde natif. Nous pouvons trouver un raisonnement similaire avec le résultat de Brichon *et al.* sur la gravure de film de Si. Les auteurs estiment que l'endommagement du Si est associé à un mécanisme de transfert d'une couche réactive à travers la couche native du Si. Ce transfert est contrôlé par l'énergie des ions implantés [Brichon2015].

Enfin, une dernière source de consommation du c-Si provient de l'étape de gravure humide en HF 1%. L'action de cette gravure humide consomme l'oxyde formé et une partie de la zone endommagée. Une consommation inférieure à 0,5 nm de c-Si s'ajoute en raison de la croissance de l'oxyde natif [Morita1990].

**II.5. Bilan de la gravure du c-Si et du SiO<sub>2</sub> par chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub>**

Dans cette section, différents paramètres de la gravure ont été étudiés sur c-Si et sur SiO<sub>2</sub>. Nous avons montré que l'ajout croissant de SiCl<sub>4</sub> permet de contrôler la vitesse de formation de l'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sur ces matériaux. La croissance d'oxyde fluoré sur c-Si en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub> semble indiquer des mécanismes de croissance similaire à SiO<sub>2</sub>. Cependant, nous n'avons pas pu conclure sur la gravure de ce dernier. Ces résultats confirment l'importance de la molécule de SiCl<sub>4</sub>, jouant le rôle de précurseur à la formation d'oxyde qui est renforcé par son couplage avec l'environnement oxydant de la chimie.

Concernant la gravure du c-Si, nous avons vu que la consommation du c-Si augmente avec l'augmentation de la tension de polarisation et que celle-ci est accompagnée par une augmentation de l'épaisseur d'oxyde même après gravure humide. Cette augmentation d'épaisseur résulterait d'un endommagement du c-Si plus important, proportionnellement à la tension de polarisation.

La détermination de l'épaisseur consommée du c-Si est difficile au vu des épaisseurs inférieures au nanomètre mesurées en ellipsométrie. La formation rapide d'une couche d'oxyde sur le c-Si au cours du temps ne permet pas d'obtenir une tendance sur sa consommation. Pour avoir une estimation quantitative, des cycles répétés du procédé plasma en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub> à temps court et de gravure humide en HF 1 % ont été réalisées. Les expériences suggèrent que la majorité de la consommation du c-Si apparaît dès les premiers instants de la gravure. Sa consommation suit une tendance linéaire en fonction des cycles pour différents débits de SiCl<sub>4</sub>. Nous en déduisons que la consommation du c-Si est inversement proportionnelle à la vitesse de dépôt qui dépend elle-même du débit de SiCl<sub>4</sub>. L'établissement d'une couche d'oxyde épaisse pourrait protéger le matériau du bombardement ionique et limiterait ainsi sa consommation au court du temps.

Des simulations avec le logiciel SRIM d'implantation d'atomes de fluor énergétiques susceptibles de réagir avec le Si supportent cette hypothèse. Au-delà d'une certaine épaisseur d'oxyde, ces simulations montrent que l'épaisseur de la couche d'oxyde peut être suffisante pour limiter la quantité d'atome de fluor implantés dans le Si. Ce dernier est supposé en partie responsable de l'endommagement et de la gravure du matériau.

En conclusion, le mécanisme prépondérant est un régime de formation d'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sur c-Si et sur SiO<sub>2</sub>. La formation de cet oxyde dépend de l'introduction de la molécule SiCl<sub>4</sub> dans un environnement oxydant. Cette couche permet de protéger la couche sous-jacente d'un endommagement associé au bombardement ionique et limite sa consommation au cours du temps. Ainsi, il est alors possible de réduire la consommation de c-Si à l'aide de deux paramètres principaux : soit en augmentant la vitesse de croissance de l'oxyde via l'augmentation de débit de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie, soit en diminuant la tension de polarisation ce qui limite l'énergie des ions.

### III. Discussion des mécanismes de gravure et de dépôt

Cette partie propose une discussion des mécanismes de gravure et de dépôt sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-Si et SiO<sub>2</sub> associés à la chimie de gravure en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub>. Ces modèles s'appuient sur les expériences présentées dans les deux premières parties de ce chapitre. Nous détaillons ici les paramètres les plus significatifs qui influent sur les mécanismes de gravure et de dépôt : l'impact du débit de SiCl<sub>4</sub> dans la section III.1 et l'impact de la tension de polarisation dans la section III.2. La section III.3 propose des mécanismes réactionnels pour expliquer la formation d'oxyde durant l'application du procédé plasma.

#### III.1. Impact du débit de SiCl<sub>4</sub>

Un premier mécanisme se dégage en prenant en compte les paramètres de débit de SiCl<sub>4</sub> et du temps du procédé. La Figure 80 résume les différents régimes de gravure et de dépôt sur film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de c-Si en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub>.

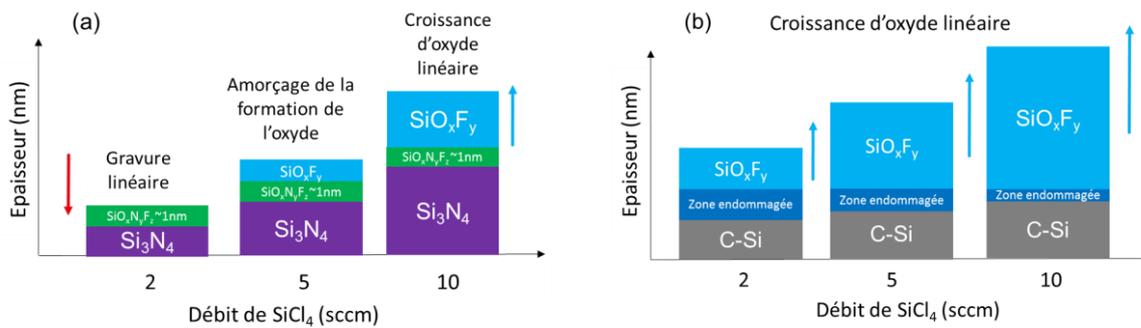


Figure 80 : Résumé des mécanismes de gravure et de dépôt du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a) et c-Si (b) par la chimie de gravure en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub>.

À faible débit de SiCl<sub>4</sub> (2 sccm), nous avons vu que la couche réactive sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> (cf Figure 56). La vitesse de gravure est suffisamment élevée pour former une couche fine et permet de graver continuellement le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La vitesse de gravure est supérieure à la vitesse de dépôt qui elle est nulle. La formation d'une épaisseur d'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sur le c-Si est privilégiée. La faible vitesse de dépôt d'oxyde induit une épaisseur endommagée du c-Si dès les premiers instants de gravure (cf Figure 77).

À 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>, la formation d'une couche d'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> commence à croître sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction du temps. Cette couche d'oxyde réduit la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (cf Figure 55). Nous pouvons donc supposer qu'au bout d'un temps long, supérieur à ceux évalués, l'épaisseur de la couche soit suffisamment élevée pour que le bombardement ionique ne permette plus d'entretenir la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il s'agit d'un régime mixte de gravure et de formation d'oxyde fluoré. Cet ajout supplémentaire de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie augmente la vitesse de croissance de l'oxyde sur c-Si et diminue sa consommation (cf Figure 69).

Enfin, pour des débits supérieurs à 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>, la croissance rapide d'un oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sur la couche réactive du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stoppe la gravure dès les premiers instants de l'allumage plasma. Il s'agit d'une condition où la vitesse de dépôt devient du même ordre de grandeur que la vitesse de gravure voire la dépasse pour de plus grands débits (cf Figure 55).

En résumé, à mesure que le débit de SiCl<sub>4</sub> augmente dans la chimie de gravure, la croissance de l'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> augmente perdant ainsi le caractère de dépôt sélectif entre les deux matériaux. Cette perte de dépôt sélectif entraîne rapidement un arrêt de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et un dépôt important sur c-Si. L'établissement ou non de cette couche d'oxyde en fonction du débit de SiCl<sub>4</sub> et du temps change la nature du mécanisme. Il passe d'un mode de gravure pour de faible débit de SiCl<sub>4</sub> sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vers un mode mixte de gravure et de formation d'un dépôt.

Le temps est le facteur de basculement vers un mode purement de dépôt pour des débits de SiCl<sub>4</sub> à partir de 5 sccm. Pour des débits supérieurs de SiCl<sub>4</sub>, la croissance de l'oxyde est telle que le bombardement physique n'atteint pas la couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ce qui arrête la gravure, pour ne donner qu'un dépôt. Le mécanisme devient alors un régime de dépôt pur. L'ajout de SiCl<sub>4</sub> joue donc un rôle de précurseur dans un environnement oxydant pour permettre la formation d'une couche d'oxyde.

### III.2. Impact de la tension de polarisation

Nous avons vu dans les sections I.4 et II.4 de ce chapitre que l'énergie des ions joue un rôle important durant la gravure. La Figure 81 résume les différents régimes de gravure et de dépôt de la gravure sur un film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de c-Si en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat.

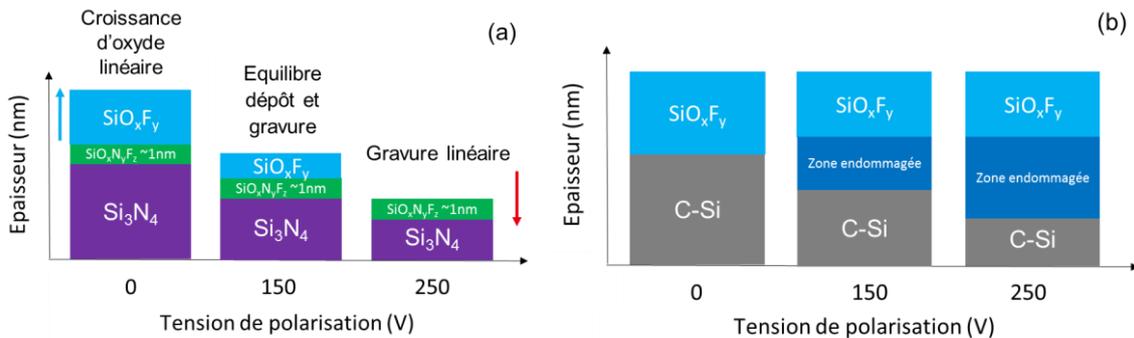


Figure 81 : Résumé des mécanismes de gravure et de dépôt du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a) et c-Si (b) par la chimie de gravure en fonction de la tension de la polarisation.

En l'absence de tension de polarisation, nous avons vu qu'une épaisseur d'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> s'initie sur les deux matériaux et ne permet pas d'observer une consommation (cf Figure 62 et Figure 74). Le mécanisme de formation de l'oxyde est alors purement chimique et semble être indépendant de la nature du matériau.

L'augmentation de la tension de polarisation limite la formation de l'oxyde sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et augmente la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il s'agit d'un régime mixte entre la formation d'une couche d'oxyde et la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Une tension de polarisation élevée de 250 V<sub>bias</sub> permet d'obtenir un dépôt sélectif impliquant une sélectivité de gravure entre les deux matériaux. Par ailleurs, cette forte tension de polarisation induit également un endommagement en profondeur dans le c-Si sans augmenter l'épaisseur de l'oxyde (cf Figure 77). En effet, nous avons vu que l'endommagement du Si durant les premiers instants de gravure pourrait provenir de l'implantation de fluor à travers la couche d'oxyde nouvellement formée (cf Figure 79). Cependant, elle n'explique pas complètement le dépôt sélectif entre les deux matériaux.

Pour expliquer d'où provient cette différence, nous pouvons regarder les énergies des liaisons des matériaux. L'énergie de liaison de Si-N est plus faible que celle de Si-O, 437 kJ.mol<sup>-1</sup> et 800 kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement [Lide2006]. Cela suggère qu'il est plus facile de dissocier la liaison Si-N que la liaison Si-O.

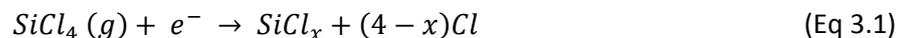
Dans le cas du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la couche réactive estimée par XPS est suffisamment fine pour permettre aux espèces énergétiques de réagir avec le matériau et de former des produits volatils tels que CN, HCN [Chen2009] [Ito2011] ou SiF<sub>4</sub> [Standaert1998]. La faible quantité de SiCl<sub>4</sub> ne permet pas d'enclencher la formation d'une couche épaisse d'oxyde. L'apport énergétique des ions est alors suffisant pour fragiliser voire casser les liaisons Si-N du matériau. Le fait que la vitesse de gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> soit linéaire avec le temps et que la composition de surface soit constante suggère que cette couche réactive SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> est stationnaire au cours de la gravure. Dans le cas du c-Si, la croissance de l'oxyde pourrait être initiée au préalable par l'oxydation du matériau en raison du flux élevé d'O<sub>2</sub> de la chimie. La croissance de l'oxyde limite ainsi la gravure de celui-ci.

Le dépôt sélectif entre les matériaux proviendrait donc d'une énergie suffisante des ions privilégiant la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tout en limitant la croissance de l'oxyde. *A contrario*, en l'absence de tension de polarisation, l'énergie nécessaire pour briser les liaisons Si-N et Si-O n'est pas suffisante. Une formation d'oxyde est donc privilégiée sur les deux matériaux. **Cette différence d'énergie de liaison semble être à l'origine de la sélectivité de gravure entre les deux matériaux pour des tensions de polarisation élevées. Elle pourrait alors expliquer pourquoi l'application d'une tension de polarisation conduit à la gravure préférentielle du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par rapport au c-Si ou au SiO<sub>2</sub>.**

### III.3. Proposition des mécanismes réactionnels de la formation de l'oxyde en chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> pour les matériaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-Si et SiO<sub>2</sub>

Pour compléter les modèles de gravure, nous allons voir des propositions de mécanismes réactionnels de formation de l'oxyde fluoré sur les matériaux étudiés qui pourraient expliquer nos observations.

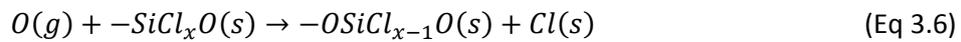
Les mécanismes de formation des espèces dans un plasma sont très complexes. En se concentrant sur les dissociations électroniques des molécules présentes dans la chimie de gravure (cf section III.1.1 du chapitre 1), les réactions majoritaires intervenant dans le plasma sont supposées être les suivantes :



Cette vision bien qu'incomplète de la réalité sert de base à la compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt de la chimie de gravure. Nous pouvons distinguer les éléments utiles à la gravure telles que les ions et radicaux fluors, hydrogène, oxygène voire des molécules CH<sub>x</sub>F<sub>y</sub>.

Nous savons que l'hydrogène réagit dans le plasma en diminuant la concentration du fluor par recombinaison en HF [Mele1984] [Zhang1996]. La molécule de SiCl<sub>4</sub> est introduite à faible débit dans la chimie. Elle joue cependant un rôle essentiel dans le mécanisme de gravure et de dépôt. La molécule est principalement dissociée en SiCl<sub>3</sub><sup>+</sup> par impact électronique dans le plasma [Fisher1991] [Basner2005]. Le dioxygène se dissocie en atome d'oxygène réactif [Rumble2020]. La molécule CH<sub>3</sub>F présente plusieurs voies de dissociation en CH<sub>x</sub> [Karakas2013] ou CH<sub>x</sub>F [Matsui2015].

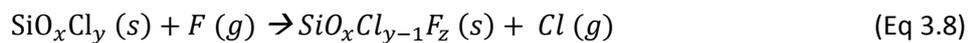
Le mécanisme de croissance de l'oxyde observé lors de l'application du procédé en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub> peut être appuyé par les travaux de Ullal *et al.* [Ullal2002]. Le mécanisme utilise au préalable les réactions (Eq 3.1) et (Eq 3.4) pour la suite de la discussion. Nous pouvons résumer les mécanismes via le chemin de réactions en trois étapes :



- La première étape illustre que l'oxygène de surface réagit par adsorption avec l'espèce SiCl<sub>x</sub> gazeuse pour former l'espèce SiCl<sub>x</sub>O en surface.
- La deuxième étape présente l'interaction de l'oxygène gazeux avec l'espèce SiCl<sub>x</sub>O nouvellement formée via la liaison pendante du Si. L'oxygène s'associe avec SiCl<sub>x</sub>O pour former l'espèce OSiCl<sub>x-1</sub>O en surface en remplaçant un atome de chlore par un atome d'oxygène.
- La troisième étape est une réaction de recombinaison du chlore présent en surface et sous forme gazeuse pour former du dichlore très volatile.

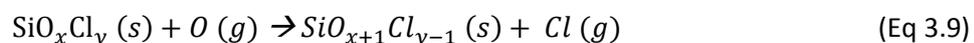
Le cycle répété des réactions (Eq 3.5) et (Eq 3.6) explique ainsi la croissance d'un oxyde de type SiO<sub>x</sub>. **L'oxydation en surface est donc essentielle dans l'amorçage de la croissance de l'oxyde.** Ce constat semble cohérent avec les expériences menées sur les matériaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-Si et SiO<sub>2</sub> dans les conditions explorées.

Pour compléter nos observations, d'autres mécanismes sont proposés dans la littérature. Kogelschatz *et al.* [Kogelschatz2004] enrichit le mécanisme de Ullal *et al.* en proposant l'action supplémentaire des atomes de fluor et d'oxygène pour expliquer l'observation de croissance de couche de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Ces réactions sont décrites ci-dessous :



L'apport d'ions énergétiques de fluor réagit avec SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> en surface pour remplacer un atome de chlore par un atome de fluor en formant SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y-1</sub>F<sub>z</sub>.

Kogelschatz *et al.* propose également que l'action de l'oxygène substitue un atome de chlore en oxydant la surface. Le mécanisme de réaction est détaillé ci-dessous :



L'action de ces deux réactions couplées au mécanisme de croissance de l'oxyde proposé par Ullal *et al.* pourrait ainsi expliquer la formation de l'oxyde riche en fluor  $SiO_xF_y$  observé par l'application de la gravure sur les matériaux c-Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiO<sub>2</sub>. L'absence de chlore dans la couche d'oxyde formé dans nos conditions semble indiquer que celui-ci pourrait rapidement être recombinaison par la réaction (Eq 3.7).

Le rôle du carbone dans les mécanismes n'est pas totalement clair. En effet, l'absence de polymère fluorocarboné en surface semble indiquer que les molécules polymérisantes formées dans le plasma sont rapidement éliminées. Les molécules CH<sub>x</sub> pourraient réagir avec les espèces composées d'oxygène en surface ou dans le plasma pour éventuellement former des produits de réactions tels que CO [Karakas2014]. Cependant, nous ne pouvons pas conclure si l'élimination de ces espèces est due aux réactions dans le plasma ou bien aux réactions de surface qui pourrait potentiellement renforcer la consommation de l'oxyde.

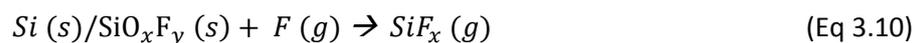
De même pour l'hydrogène, il pourrait se recombinaison avec les atomes en présence pour former des espèces telles que HF, NH, SiH<sub>x</sub>, CH<sub>x</sub>, HCN voire H<sub>2</sub>O. Cependant, nous n'avons pas pu mettre en lumière ces réactions. Néanmoins, pour essayer de comprendre son impact sur les mécanismes de gravure, des d'expériences complémentaires ont été réalisées sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub> et SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>.

Des implantations d'hydrogène par plasma d'H<sub>2</sub> à différentes tensions de polarisation appliquées au préalable dans un film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont montré une augmentation de l'épaisseur gravée avec l'augmentation de la fluence. De plus, aucune croissance d'oxyde n'a été observée. Une hypothèse pourrait provenir d'une modification de la structure du matériau par augmentation de liaisons N-H [Possémé2014]. Ces liaisons nouvellement formées pourraient affaiblir l'énergie nécessaire pour briser les liaisons Si-N et favoriseraient alors l'augmentation d'épaisseur consommée durant la gravure.

Afin d'étudier l'impact de l'hydrogène sur les mécanismes de croissance d'oxyde fluoré, des implantations d'hydrogène suivies d'une cinétique de la chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub> ont été réalisées sur des films de SiO<sub>2</sub>, de SiO<sub>x</sub> et de SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Le résultat de cette étude est qu'aucun changement sur la valeur de la vitesse de dépôt d'oxyde n'a été observé. L'augmentation supposée du nombre de liaisons hydroxyle ou de liaisons Si-H n'augmente pas davantage l'épaisseur d'oxyde. Néanmoins, il n'est pas à exclure que les liaisons hydroxyle pourraient également enrichir la discussion sur les mécanismes de formation d'oxyde [Ovanesyan2019].

La faible présence de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie semble indiquer qu'elle n'est pas, au premier ordre, la raison principale de la consommation de l'oxyde ou du c-Si par formation d'espèce volatile de type SiCl<sub>x</sub>. Contrairement aux expériences de Kogelschatz *et al.* [Kogelschatz2004], les ions fluors sont plus énergétiques, car ils sont accélérés par la tension de polarisation appliquée au substrat.

On peut ainsi supposer que la gravure du Si et de l'oxyde  $SiO_xF_y$  est régie par la réaction suivante :



Le fluor réagirait avec le Si en surface pour former le produit de réaction SiF<sub>x</sub> [Standaert1998]. L'impact des ions fluors énergétiques pourrait limiter la formation de l'oxyde en surface et diffuserait à l'interface pour réagir en formant des espèces volatiles expliquant ainsi la consommation du c-Si. De plus, comme l'oxyde formé est riche en fluor, il peut constituer un réservoir potentiel pour réagir avec le c-Si. Cette hypothèse est plus probable pour l'explication de la consommation du c-Si durant l'étape de gravure.

La présentation de ces mécanismes réactionnels pourrait ainsi expliquer les observations des expériences réalisées sur la formation de l'oxyde fluoré sur les matériaux étudiés. Cette proposition de mécanismes réactionnels demande cependant d'être validée par des analyses complémentaires. Des caractérisations à l'aide de spectroscopie d'émission optique (OES) pour analyser les espèces formées en présence dans le plasma durant la gravure pourraient être utilisées.

#### **III.4. Bilan des mécanismes de gravure et de dépôt**

Nous avons vu un modèle expliquant les régimes de dépôt et de gravure sur les matériaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-Si et SiO<sub>2</sub> en fonction de plusieurs paramètres influents. La gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dépend principalement de deux facteurs : le débit de SiCl<sub>4</sub> et la tension de la polarisation. La formation d'une couche d'oxyde sélective entre le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et le c-Si (ou le SiO<sub>2</sub>) explique les différences de vitesses de gravure observées. L'origine de ce dépôt sélectif peut être expliquée en partie par la différence d'énergie des liaisons Si-N et Si-O où le c-Si est supposé être rapidement oxydé en raison du flux élevé d'O<sub>2</sub> de la chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub>. L'augmentation de la tension de polarisation permet d'être dans un régime de gravure préférentielle du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par rapport au c-Si ou au SiO<sub>2</sub>.

Afin d'expliquer la formation de l'oxyde, une proposition de mécanisme réactionnel a été proposée. Ce mécanisme de croissance d'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, basé sur les travaux d'Ullal *et al.* [Ullal2002] et complété par les travaux de Kogelschatz *et al.* [Kogelschatz2004], nous renseigne que le rôle d'une surface oxydée joue le rôle important d'initiateur à la formation de la couche d'oxyde. Le Si apporté par la molécule SiCl<sub>4</sub> est le réactif limitant de cette formation. Son couplage avec l'oxygène de la chimie pourrait expliquer cette croissance au court du temps. Nous pouvons ainsi comprendre que le débit de SiCl<sub>4</sub> joue directement sur la quantité de Si disponible pour la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins épaisse. Le fluor est apporté par la dissociation de la molécule CH<sub>3</sub>F qui pourrait enrichir la couche en formant un dépôt d'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>.

**Ainsi, ce mécanisme de formation d'oxyde pourrait être transposable aux matériaux présentant une surface oxydée ou contenant de l'oxygène.** À titre d'exemple, des expériences réalisées sur matériau SiCOH semblent confirmer ce mécanisme de formation d'oxyde par application de la chimie en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub>. Ces résultats sont discutés dans la dernière partie de ce manuscrit « Conclusion générale et perspectives » et dans l'annexe n°3.

## IV. Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de l'étude paramétrique de la chimie de gravure à base de CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-Si et SiO<sub>2</sub> pour l'application de l'étape de gravure des espaceurs de grille pour des motifs 3D. Ces études nous renseignent sur les paramètres influant lors de la gravure et le dépôt sur ces matériaux. Il en ressort que, suivant la plage de valeurs des paramètres étudiés, des régimes de gravure, de dépôt ou encore mixtes sont présents. Des régimes purement de dépôt s'établissent pour des débits importants de SiCl<sub>4</sub> ou des valeurs de tension de polarisation trop faible. Inversement, le régime peut être purement de gravure pour des faibles débits de SiCl<sub>4</sub> ou des fortes valeurs de tension de polarisation. Enfin, un équilibre peut également être présent, et c'est la durée du procédé qui permet de basculer d'un régime à l'autre. Ces différentes observations mènent à l'obtention de modèles simplifiés qui peuvent être appuyés par des mécanismes réactionnels.

Par exemple, un mécanisme de formation de l'oxyde fluoré pourrait être en partie expliqué par les mécanismes proposés par Ullal *et al.* [Ullal2002] et par Kogelschatz *et al.* [Kogelschatz2004] que nos observations invitent à compléter avec un rôle important de l'énergie des ions.

La fenêtre d'application de l'étape de gravure est restreinte. En effet, au-delà de 5 sccm de SiCl<sub>4</sub>, la chimie de gravure forme une couche épaisse d'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> bloquant la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> au bout d'un certain temps. À 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>, une couche réactive de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> se forme. Cette couche est suffisamment fine pour graver en continu le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Sur c-Si et sur SiO<sub>2</sub> l'oxyde formé est de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Le mécanisme de formation et de croissance de l'oxyde est similaire sur ces derniers.

Nous interprétons la formation d'oxyde sélectif entre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et c-Si (ou SiO<sub>2</sub>) par la différence d'énergie entre les liaisons des matériaux.

Nous avons vu le rôle prépondérant de la tension de polarisation et du débit de SiCl<sub>4</sub> sur la gravure et le dépôt sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et sur c-Si. L'endommagement du c-Si est plus important dans les premiers instants de gravure. La couche d'oxyde formée est riche en fluor. Elle constitue un réservoir potentiel pour la gravure du c-Si. En effet, l'établissement d'une couche d'oxyde protège du bombardement ionique et limite la consommation du c-Si. Au-delà de 5 nm d'épaisseur d'oxyde, des simulations SRIM montrent que l'épaisseur est suffisante pour limiter l'interaction des ions fluors énergétiques dans le c-Si. Nous supposons que ces derniers sont en partie responsables de l'endommagement et de la gravure du c-Si.

Nous avons vu que la consommation du c-Si est inversement proportionnelle à la vitesse de dépôt qui dépend elle-même du débit de SiCl<sub>4</sub>. L'épaisseur de la zone endommagée dépend de la tension de polarisation appliquée au substrat. Ainsi, il est possible de réduire la consommation de c-Si à l'aide de deux paramètres principaux : soit en augmentant la vitesse de croissance de l'oxyde pour des débits importants de SiCl<sub>4</sub> soit en diminuant la tension de polarisation. Cependant, ces préconisations peuvent être à l'encontre des autres contraintes liées à la gravure des espaceurs de grille pour des architectures 3D. Ces points sont abordés dans le chapitre 4.

La Figure 82 résume les étapes de la gravure continue par l'application de la chimie en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> sur un empilement Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/c-Si semblable aux motifs pour l'application de la gravure des espaceurs à architectures 3D.

**Chapitre 3 : Compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt pour une chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> sélective au c-Si et SiO<sub>2</sub>**

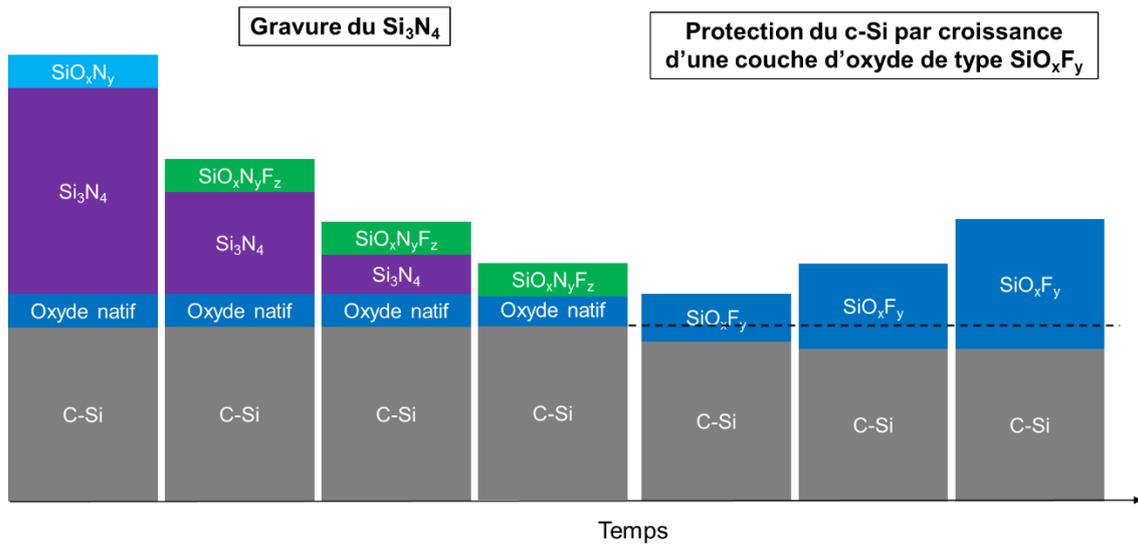


Figure 82 : Schéma récapitulatif de l'application de la gravure en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub>.

En se basant sur notre compréhension des mécanismes de gravure (et de dépôt) et en partant sur les préconisations de la chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub> avec un ratio O<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> égal à 100 (200 sccm d'O<sub>2</sub> et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>), une puissance source de 400 W et une tension de polarisation à 250 V<sub>bias</sub> (le choix final des paramètres de la chimie en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub> sont résumés dans le Tableau 8), celle-ci réalise une gravure linéaire du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en formant une couche réactive d'environ 1 nm de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> à la surface. Les liaisons Si-N de la couche réactive SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> sont consommées prioritairement en raison de sa plus faible énergie de liaison que Si-O. Une fois que toutes les liaisons Si-N présentes dans la couche réactive sont éliminées par les voies réactionnelles via la formation d'espèces volatiles de type HCN ou CN, la couche réactive SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> évolue vers un oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Le transfert de la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> à travers la couche interfaciale pourrait expliquer l'endommagement du c-Si sous-jacent. La tension de polarisation et le débit de SiCl<sub>4</sub> contrôlent l'épaisseur de la couche endommagée. Après l'amorçage de croissance de la couche d'oxyde, son régime d'évolution est linéaire. La diffusion des espèces à travers cette couche d'oxyde riche en fluor limiterait la consommation du c-Si jusqu'à arriver à un arrêt de gravure de celui-ci.

Ces études aboutissent à des recommandations pour une optimisation plus fine pour l'application de la gravure des espaceurs de grille à des architectures 3D. L'étude sur pleine plaque sans motif nous a permis d'élaborer des modèles de gravure et de formation de l'oxyde appuyés sur des mécanismes réactionnels. Nous allons confronter notre compréhension des mécanismes directement sur plaque avec motifs dans le chapitre 4 et vérifier l'adéquation de cette chimie aux spécificités de la gravure des espaceurs de grille à architecture 3D.

## Bibliographie chapitre 3

- [AhLeung2020] Vincent Ah Leung, « Développement de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour les technologies sub-10nm » PhD thesis, UGA, Grenoble, Mars 2020.
- [Bacquié2021] Bacquié, V., A. Tavernier, F. Boulard, O. Pollet, et N. Possémé. « Gate spacers etching of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> using cyclic approach for 3D CMOS devices ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 39, n° 3 (2021): 1ENG. <https://doi.org/10.1116/6.0000871>.
- [Basner2005] Basner, R., Gutkin, M., Mahoney, J., Tarnovsky, V., Deutsch, H., & Becker, K. (2005). « Electron-impact ionization of silicon tetrachloride (SiCl<sub>4</sub>) ». *Journal of Chemical Physics*, 123(5), Article 5. <https://doi.org/10.1063/1.1995697>.
- [Blanc2013] Blanc, R., Leverd, F., David, T., & Joubert, O. (2013). « Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. I. Mechanisms involved in the silicon consumption in CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He high density plasmas ». *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 31(5), 051801. <https://doi.org/10.1116/1.4816466>.
- [Blanc2014a] Blanc, Romuald, François Leverd, Maxime Darnon, Gilles Cunge, Sylvain David, et Olivier Joubert. « Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. III. Investigation of synchronously pulsed CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He plasmas ». *Journal of Vacuum Science & Technology B* 32, n° 2 (1 mars 2014): 021807. <https://doi.org/10.1116/1.4867357>.
- [Brunet2017] Brunet, M., Aureau, D., Chantraine, P., Guillemot, F., Etcheberry, A., Gouget-Laemmel, A. C., & Ozanam, F. (2017). « Etching and chemical control of the silicon nitride surface ». *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(3), 3075-3084. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12880>.
- [Coburn1979] Coburn, J. W., & Winters, H. F. (1979). « Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching ». *Journal of Applied Physics*, 50(5), 3189-3196. <https://doi.org/10.1063/1.326355>.
- [Cunge2005a] Cunge, G., Kogelschatz, M., Joubert, O., & Sadeghi, N. (2005). « Plasma-wall interactions during silicon etching processes in high-density HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasmas ». *Plasma Sources Science and Technology*, 14(2), S42-S52. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/2/S06>.
- [Cunge2005b] Cunge, G., Pelissier, B., Joubert, O., Ramos, R., & Maurice, C. (2005). « New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes ». *Plasma Sources Science and Technology*, 14(3), 599-609. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/3/025>.
- [Cunge2010] Cunge, G., Vempaire, D., Ramos, R., Touzeau, M., Joubert, O., Bodard, P., & Sadeghi, N. (2010). « Radical surface interactions in industrial silicon plasma etch reactors ». *Plasma Sources Science and Technology*, 19(3), Article 3. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/3/034017>.
- [Fisher1991] Fisher, E. R., & Armentrout, P. B. (1991). « Reactions of O<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, and He<sup>+</sup> with SiCl<sub>4</sub>: Thermochemistry of SiCl<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 1-3) ». *Journal of Physical Chemistry*, 95(12), 4765-4772.
- [Hanamoto1998] Hanamoto, K., Yoshimoto, H., Hosono, T., Hirai, A., Kido, Y., Nakayama, Y., & Kaigawa, R. (1998). « Anomalous depth profile of implanted fluorine ions in SiO<sub>2</sub>/Si ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 140(1-2), 124-128. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00107-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00107-4).
- [GarciaBarros2018] M. G. Barros, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm » PhD thesis, UGA, Grenoble, Avril 2018.

- [Geddes1993] Geddes, J., McCullough, R. W., Donnelly, A., & Gilbody, H. B. (1993). « Dissociation of hydrogen in high-frequency discharges ». *Plasma Sources Science and Technology*, 2(2), 93-99. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/2/2/004>.
- [Kaler2016] Kaler, S. S., Lou, Q., Donnelly, V. M., & Economou, D. J. (2016). « Silicon nitride and silicon etching by  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$  and  $\text{CH}_3\text{F}/\text{CO}_2$  plasma beams ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 34(4), 041301. <https://doi.org/10.1116/1.4949261>.
- [Karakas2013] Karakas, E., Donnelly, V. M., & Economou, D. J. (2013). « Optical emission spectroscopy and Langmuir probe diagnostics of  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$  inductively coupled plasmas ». *Journal of Applied Physics*, 113(21), 213301. <https://doi.org/10.1063/1.4807298>.
- [Karakas2014] Karakas, E., Kaler, S., Lou, Q., Donnelly, V. M., & Economou, D. J. (2014). « Measurement of absolute CO number densities in  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$  plasmas by optical emission self-actinometry ». *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(8), 085203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/8/085203>.
- [Knotter 2000] Knotter, D. M. (2000). « Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions ». *Journal of the American Chemical Society*, 122(18), 4345-4351. <https://doi.org/10.1021/ja993803z>.
- [Knotter 2001] Knotter, D. M., & Denteneer, T. J. J. (2001). « Etching mechanism of silicon nitride in HF-based solutions ». *Journal of the Electrochemical Society*, 148(3), F43-F46.
- [Kogelschatz2004] Kogelschatz, M., G. Cunge, et N. Sadeghi. « Analysis of the chemical composition and deposition mechanism of the  $\text{SiO}_x\text{-Cl}_y$  layer on the plasma chamber walls during silicon gate etching ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 22, n° 3 (2004): 624-35. <https://doi.org/10.1116/1.1710496>.
- [Kortshagen1996] Kortshagen, U., Gibson, N. D., & Lawler, J. E. (1996). « On the E - H mode transition in RF inductive discharges ». *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29(5), 1224-1236. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/29/5/017>.
- [Joubert2004] Joubert, O., Cunge, G., Pelissier, B., Vallier, L., Kogelschatz, M., & Pargon, E. (2004). « Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 22(3), 553-563. <https://doi.org/10.1116/1.1697484>.
- [Jung2003] Jung, R., Lee, J. C., Orosz, G. T., Sulyok, A., Zsolt, G., & Menyhard, M. (2003). « Determination of effective electron inelastic mean free paths in  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  using a Si reference ». *Surface Science*, 543(1-3), 153-161. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.08.005>.
- [Matsui2015] Matsui, M., Morimoto, M., & Ikeda, N. (2015). « Analysis of surface-reaction layers formed by etching  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with pulsed-microwave plasma ». *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(6S2), 06GB02. <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.06GB02>.
- [Mele1984] Mele, T.C., J. Nulman, et J.P. Krusius. « Selective and anisotropic reactive ion etch of LPCVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{CHF}_3$  based gases ». *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 2, n° 4 (1984): 684-87. <https://doi.org/10.1116/1.582863>.
- [Morita1990] Morita, M., Ohmi, T., Hasegawa, E., Kawakami, M., & Ohwada, M. (1990). « Growth of native oxide on a silicon surface ». *Journal of Applied Physics*, 68(3), 1272-1281. <https://doi.org/10.1063/1.347181>.

- [Nguyen2016] Nguyen, D. B., & Lee, W. G. (2016). « Effects of ambient gas on cold atmospheric plasma discharge in the decomposition of trifluoromethane ». *RSC Advances*, 6(32), 26505-26513. <https://doi.org/10.1039/c6ra01485b>.
- [Ovanesyan2019] Ovanesyan et al., « Atomic layer deposition of silicon-based dielectrics for semiconductor manufacturing ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*. (2019) <https://doi.org/10.1116/1.5113631>.
- [Raballand2006] V. Raballand « Gravure et plasma dense fluorocarboné de matériaux organosiliciés à faible constante diélectrique (SiOCH, SiOCH poreux). Étude d'un procédé de polarisation pulsée » Thèse de doctorat de l'université de Nantes 2006.
- [Raider1976] Raider, S. I., Flitsch, R., Aboaf, J. A., & Pliskin, W. A. (1976). « Surface Oxidation of Silicon Nitride Films ». *Journal of the Electrochemical Society*, 123(4), 560-565. <https://doi.org/10.1149/1.2132877>.
- [Rumble2020] Rumble, J. (2020). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 101st Edition*. CRC Press.
- [Standaert1998] Standaert, T.E.F.M., M. Schaeckens, N.R. Rueger, P.G.M. Sebel, G.S. Oehrlein, et J.M. Cook. « High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma: Mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 16, n° 1 (1998): 239-49. <https://doi.org/10.1116/1.580978>.
- [Ullal2002] Ullal, S.J., H. Singh, V. Vahedi, et E.S. Aydil. « Deposition of silicon oxychloride films on chamber walls during Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma etching of Si ». *Journal of Vacuum Science and Technology, Part A: Vacuum, Surfaces and Films* 20, n° 2 (2002): 499-506. <https://doi.org/10.1116/1.1450578>.
- [Zhang1996] Zhang, Y., Oehrlein, G. S., & Bell, F. H. (1996). « Fluorocarbon high density plasmas. VII. Investigation of selective SiO<sub>2</sub>-to-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> high density plasma etch processes ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14(4), 2127-2137. <https://doi.org/10.1116/1.580091>.

## Chapitre 4 : Application d'un procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille sur des architectures CMOS 3D

---

À l'aide des expériences réalisées sur pleines plaques sans motif, le chapitre précédent a proposé des mécanismes de gravure et de dépôt dans une chimie hydrofluorocarbonée. Grâce à l'ajout d'O<sub>2</sub> et de SiCl<sub>4</sub>, une sélectivité de la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par rapport au Si et au SiO<sub>2</sub> est obtenue. Cette chimie est centrale pour notre application de gravure des espaceurs de grille. C'est pourquoi, ce chapitre a pour objectif de présenter l'application de cette chimie à travers une approche de gravure cyclée afin de répondre aux enjeux de la gravure des espaceurs de grilles pour les transistors à architecture 3D sur plaque avec motifs.

Cette approche cyclée inspirée des techniques d'ALE a été initiée par les travaux de V. Ah Leung durant sa thèse [AhLeung2020]. Elle constitue la base de ces travaux sur le développement d'un nouveau procédé. Ce procédé est constitué d'une succession d'étapes. L'une de ces étapes consiste à appliquer la chimie sélective discutée au chapitre 3. L'ensemble des étapes développées pour ce nouveau procédé sont décrites dans une première partie.

La pertinence du procédé cyclé sur plaques avec motifs peut être évaluée suivant trois critères : la consommation de c-Si de la ZA, la consommation latérale des espaceurs de grille et enfin la consommation des espaceurs parasites se trouvant sur les flancs de la ZA. Ces critères sont discutés dans ce chapitre en partie II, III et IV respectivement.

---

## I. Description du procédé cyclée

Dans cette partie, nous allons montrer les limites de l'application du procédé en continu de la chimie de gravure et souligner le besoin d'une approche cyclée dans la section I.1. Dans la section I.2, nous proposons un nouveau procédé cyclé où les étapes sont détaillées ainsi que leur enchaînement pour la gravure des espaceurs de grille à architecture 3D.

### I.1. Limite du procédé continu

Comme nous l'avons vu en Figure 26, Pollet *et al.* a observé que l'utilisation d'une chimie à base de  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  avec 5 sccm de  $\text{SiCl}_4$  entraîne un arrêt de gravure des espaceurs de grille parasite [Pollet2020]. Celui-ci est expliqué par un masquage d'une importante épaisseur d'oxyde sur les espaceurs parasites. Avec les résultats obtenus dans le chapitre 3, nous pouvons nous demander si la chimie de gravure en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec un ajout réduit à 2 sccm de  $\text{SiCl}_4$  pourrait permettre de répondre aux critères de la gravure des espaceurs de grille. Pour cela, une application de cette gravure a été testée sur plaque avec motifs.

En considérant que la vitesse de gravure n'est pas impactée par la présence de motifs, une application d'un temps de gravure de 150 s doit permettre de graver la totalité des 48 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (voir Figure 55) présents sur les flancs de la ZA. La Figure 83 présente la caractérisation EDX d'un transistor 3D après gravure de 150 s suivie d'une gravure humide en HF 1 % de 30 s. Les couleurs jaune et rouge correspondent, respectivement, à une détection des éléments d'azote et d'oxygène.

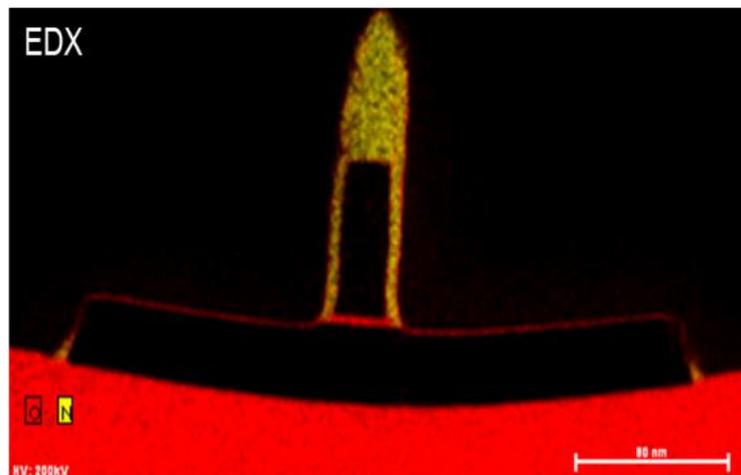


Figure 83 : Images EDX d'un transistor 3D après application de l'étape de gravure à 150 s et après gravure humide en HF 1 % de 30 s.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de  $\text{CH}_3\text{F}$ , 200 sccm d' $\text{O}_2$ , 120 sccm d' $\text{He}$  et 2 sccm de  $\text{SiCl}_4$ )

Suite à cette gravure longue, les espaceurs ont un profil droit et sans pied. La consommation latérale des espaceurs de grille est de 4,5 nm. Un oxyde est présent tout autour du motif. Celui-ci correspond vraisemblablement à un oxyde natif qui s'est formé après l'étape de gravure humide en HF 1 % durant 30 s. Cependant, nous observons également la présence d'espaceurs parasites résiduels au pied des flancs de la ZA.

L'application de l'étape de gravure montre ainsi que ce temps de gravure (de 150 s) ne suffit pas pour éliminer totalement les espaceurs parasites. Un temps de gravure supplémentaire de 30 % correspondant à un équivalent de 60 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gravé sur plaque sans motif est testé pour vérifier si la gravure des espaceurs parasites peut être terminée.

## Chapitre 4 : Application d'un procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille sur des architectures CMOS 3D

La Figure 84a et la Figure 84b représentent les résultats d'observations MEB et EDX du motif vu de profil après l'application d'un temps de gravure de 200 s suivie d'une gravure humide de 1 % durant 30 s.

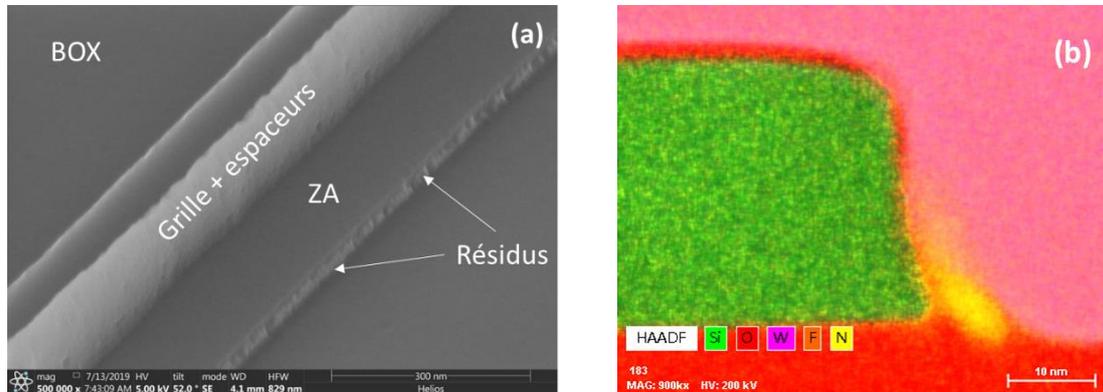


Figure 84 : Image MEB (a) et EDX (b) d'un transistor 3D après application de l'étape de gravure de 200 s et après gravure humide en HF 1 % à 30 s.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>)

Ces figures montrent la présence d'espaceurs parasites résiduels sur le flanc de la ZA et ceci malgré un temps de gravure prolongé à 200 s. De plus, nous observons une rugosité apparente des espaceurs parasites tout en laissant une surface de BOX et de ZA lisses.

Pour expliquer ce résultat, nous pouvons nous appuyer sur les expériences menées au chapitre 3, sur plaques sans motifs, avec l'application de la gravure à 0 V<sub>bias</sub> qui simule la croissance d'oxyde sur les flancs de la ZA. Pour rappels, la vitesse de croissance de l'oxyde est indépendante de la surface des matériaux et ne dépend que du débit de SiCl<sub>4</sub>. La croissance de l'oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> s'amorce sur une surface oxydée telle que le SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou l'oxyde natif du c-Si. En transposant au cas avec motifs, la Figure 85 présente une vue schématique de l'évolution en quatre étapes de la gravure des espaceurs parasites. Les flèches rouges représentent la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tandis que les flèches bleues représentent la croissance de l'oxyde. Ces étapes peuvent être décrites comme suit :

- **L'étape n°1** illustre la gravure totale du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> au-dessus de la ZA avec l'arrêt sur le c-Si. Une couche réactive de 1 nm de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> est alors présente autour du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et amorce la croissance latérale d'un oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Il est à noter que l'endommagement du c-Si n'est pas représenté sur la Figure 85 pour simplifier la représentation.
- **L'étape n°2** illustre la gravure des espaceurs parasites continue. La surface laissée libre après l'étape n°1 est propice à la croissance latérale de l'oxyde sur c-Si. De plus, les surfaces où l'oxyde est déjà présent continuent à croître.
- **L'étape n°3** illustre la croissance latérale de l'oxyde sur c-Si. Celle-ci bloque partiellement le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur les flancs de la ZA. La partie laissée libre du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> continue à être gravée tandis que l'épaisseur d'oxyde sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et sur c-Si augmente.
- **L'étape n°4** illustre la fermeture des fronts de croissance d'oxyde. Il y a ainsi formation d'une couche continue d'oxyde. La gravure de l'épaisseur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> restante se trouve alors bloquée par cette couche.

## Chapitre 4 : Application d'un procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille sur des architectures CMOS 3D

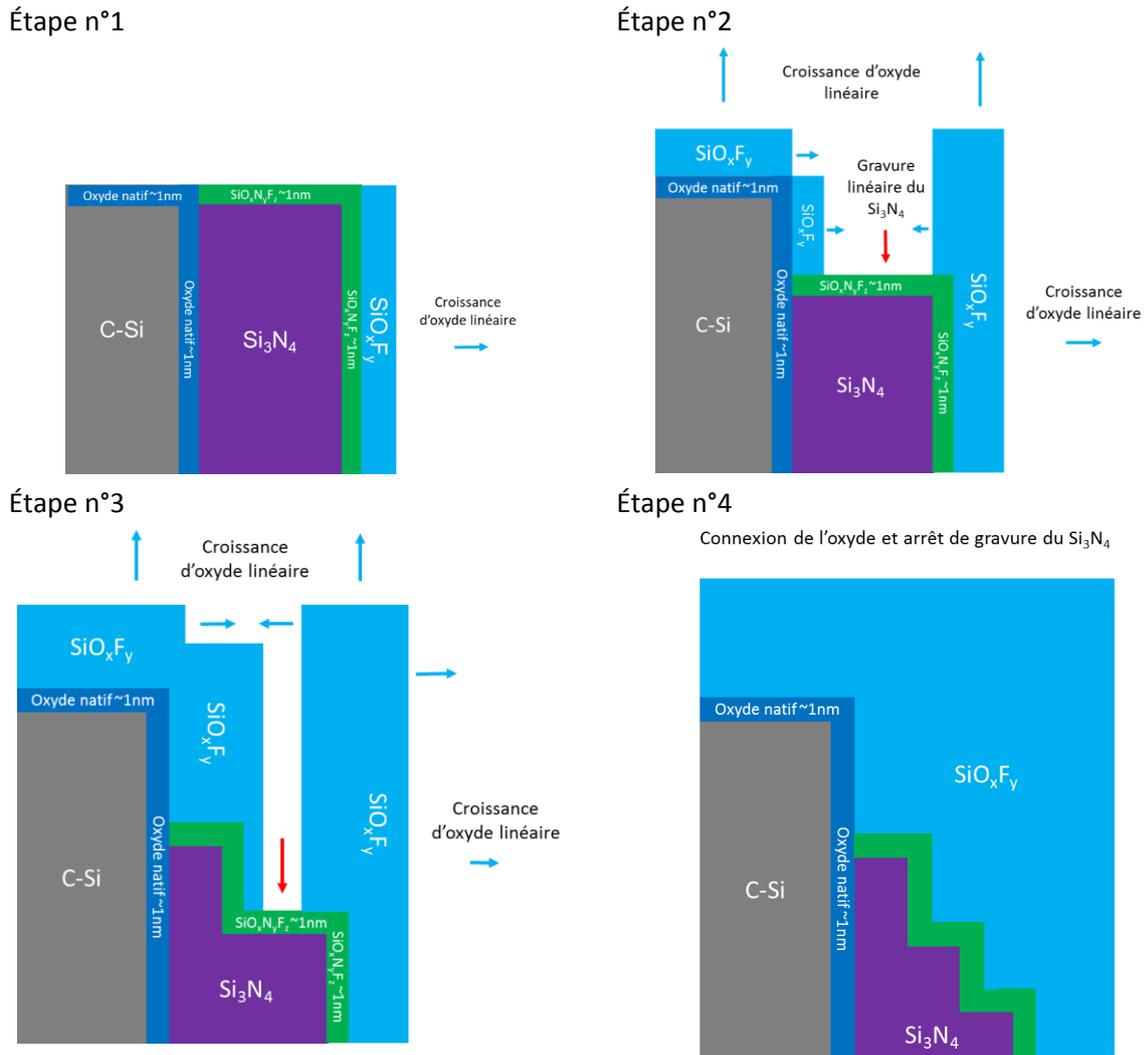


Figure 85 : Schéma de croissance d'un oxyde sur le flanc de la ZA lors de l'étape de gravure pour une architecture 3D.

La croissance latérale de l'oxyde masque donc l'épaisseur du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur les flancs de la ZA durant l'étape de gravure.

Ces résultats sont renforcés avec les observations de Ingram *et al.* qui a simulé les trajectoires des ions lors d'une gravure sur une géométrie 3D. L'auteur montre que les zones en coins sont des zones qui perturbent localement les lignes de champs [Ingram1990]. La trajectoire des ions est alors défléchiée vers les flancs. L'angle de collection est plus important dans les coins de la ZA, les radicaux produits au sein du plasma peuvent également participer de façon plus importante à la formation du dépôt.

**En conclusion, la croissance latérale de l'oxyde empêcherait la gravure totale des espaceurs parasites. La diminution du débit de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie ou l'application d'un temps de gravure important ne permet pas de terminer la gravure. Ainsi, de par l'architecture 3D du motif, l'application seule d'un procédé de gravure continu montre ses limites. Une autre approche doit donc être envisagée pour répondre au cahier des charges associées à la gravure des espaceurs pour des architectures 3D.**

## I.2. Méthodologie du procédé cyclé

L'approche cyclique proposée et développée dans la thèse de V. Ah Leung alterne une chimie de gravure sélective au Si et au SiO<sub>2</sub> avec une chimie en CHF<sub>3</sub>/He non sélective [AhLeung2020]. La Figure 86 illustre l'application de cette approche. Elle a l'avantage de terminer la gravure des espaceurs parasites (encart bleu). Cependant, une perte importante du CD des espaceurs de grille et une consommation du c-Si de la ZA sont observées (encart rouge).

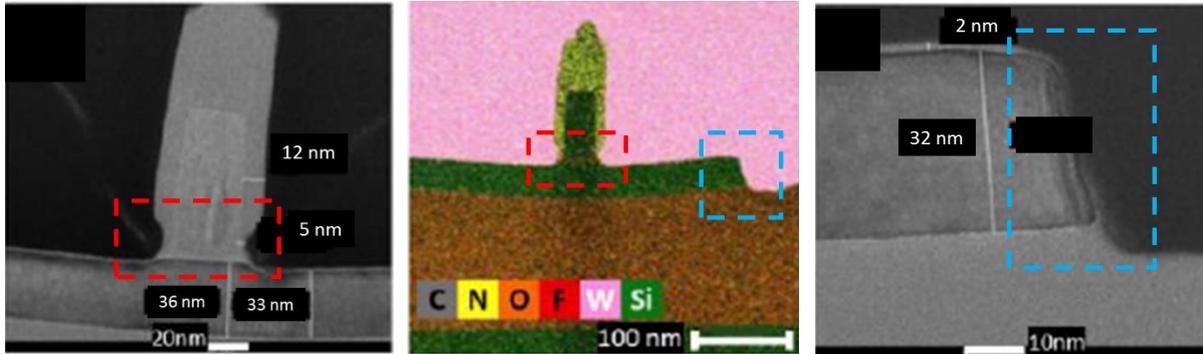


Figure 86 : Procédé cyclé appliqué sur motif 3D [AhLeung2020].

Ce résultat, qui reste à optimiser, est notre point de référence. À l'aide de l'ensemble des résultats obtenus dans le chapitre 3, nous allons élaborer un nouveau procédé cyclé composé des étapes décrites ci-après.

### I.2.1. Enchaînement des étapes du procédé cyclé

Nous allons, ici, présenter l'enchaînement des étapes pour le procédé de gravure cyclé développé pendant la thèse. **Le procédé de gravure cyclé s'effectue en deux parties :**

- La **première partie** est constituée de deux étapes :
  - Une étape de pré-oxydation par plasma d'O<sub>2</sub>, nommée « **étape A** » (Tableau 7). Cette étape est utilisée pour oxyder le motif et aider la croissance de l'oxyde sur les espaceurs de grille.
  - Une seconde étape nommée « **étape B** » est la gravure en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec un ajout réduit à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> (Tableau 8). Comme cette chimie est sélective au Si et au SiO<sub>2</sub>, cette étape a pour rôle de graver la couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur la ZA et de faire croître un oxyde pour protéger d'une part les espaceurs de grille et d'autre part la ZA des étapes suivantes.
- La **seconde partie** est constituée de cycles. Ces cycles sont répétés pour terminer la gravure des espaceurs parasites. Un cycle est fragmenté en trois étapes :
  - Une première étape est une oxydation similaire à l'étape A pour une durée de 10 s. L'emploi d'une étape d'oxydation supplémentaire dans le cycle a pour but d'éviter une gravure localisée aux pieds des espaceurs de grille après la gravure de l'étape B.
  - Une seconde étape est une gravure en CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/He que l'on nomme « **étape C** » (Tableau 9). Cette étape a pour rôle de limiter la croissance de l'oxyde latéral et de permettre avec la dernière étape du cycle de continuer la gravure des espaceurs parasites.

## Chapitre 4 : Application d'un procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille sur des architectures CMOS 3D

- Une dernière étape du cycle est l'étape B. Elle a pour but de reconstituer une épaisseur d'oxyde suffisante sur la ZA pour limiter la consommation du c-Si tout en gravant les espaceurs parasites sur les flancs de la ZA.

Ce procédé de gravure cyclé est résumé par la Figure 87. Les désignations des étapes du procédé cyclé sont celles utilisées dans les prochaines parties.

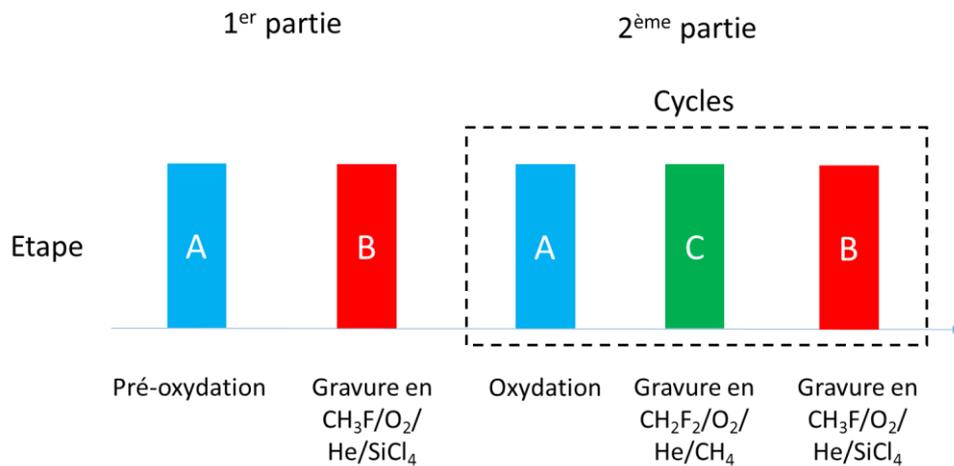


Figure 87 : Procédé de gravure cyclé pour l'application de la gravure des espaceurs de grille à architecture 3D.

Les temps des étapes du procédé cyclé sont résumés dans le Tableau 5.

| Étape       | Temps (s) |
|-------------|-----------|
| A           | 20        |
| B           | 70 ou 85  |
| Cycle (ACB) | 10/60/30  |

Tableau 5 : Description du procédé de gravure par cycle.

À titre informatif, le Tableau 6 résume les vitesses de gravure et de dépôt des chimies en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$  avec les conditions décrites dans le Tableau 8 et en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  avec les conditions décrites dans le Tableau 9 ci-après appliquées sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  et Si sur plaque sans motif. L'étape de pré-oxydation, dont les conditions sont décrites dans le Tableau 7, est précisée pour 0 et 100  $V_{\text{bias}}$  dans les cas de gravure en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$  sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

|                             | $\text{Si}_3\text{N}_4$                                  |                           |  | $\text{SiO}_2$   |  | Si   |  |      |
|-----------------------------|--|---------------------------|--|--|--|--|--|------|
|                             | $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$ |                           | $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ | $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$ | $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ | $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$ | $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ |      |
| Pré-oxydation               | Non  | Oui à 0 $V_{\text{bias}}$ | Oui à 100 $V_{\text{bias}}$                              | Non  | Non  | Non  | Non  |      |
| Vitesse de gravure (nm/min) | 19   | 11,7                      | <1   | 17*  | <1   | 2  | <1   | 2,8* |
| Vitesse de dépôt (nm/min)   | <1   | <1                        | 1,2  | <1   | 4  | <1   | 4,9  | <1   |

Tableau 6 : Résumé des vitesses de gravure et des vitesses de dépôt des chimies utilisées dans le procédé cyclé, détermination sur plaque sans motif, les valeurs «\*» proviennent de la thèse de V. AhLeung [AhLeung2020].

**I.2.2. Caractéristiques de chacune des étapes du procédé cyclés**

**I.2.2.i. Étape A (étape de pré-oxydation)**

Avant d'effectuer les cycles de gravure, une étape de pré-oxydation est utilisée dans le cas de la gravure des espaceurs 3D. Cette étape sert à oxyder au préalable les espaceurs de grille pour former des liaisons Si-N-O afin de limiter la consommation latérale des espaceurs durant la gravure [AhLeung2020].

Cet auteur applique une étape de pré-oxydation réalisée par plasma d'O<sub>2</sub> avec une tension de polarisation de 100 V<sub>bias</sub>. Elle est suivie d'une gravure principale en CHF<sub>3</sub>/He non sélective au Si et au SiO<sub>2</sub>. Cependant, des études complémentaires ont montré que le choix d'une tension de polarisation de 100 V<sub>bias</sub> pour une étape de pré-oxydation n'est plus justifié avant une gravure à base de CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub>. L'application d'une telle étape entraîne un arrêt de gravure. Ce cas est détaillé dans la prochaine sous-partie (voir paragraphe I.2.2.ii). En conséquence, le choix a été fait de fixer une tension de polarisation de 0 V<sub>bias</sub>. Le Tableau 7 présente les paramètres de l'étape de pré-oxydation utilisés durant cette thèse.

| Paramètres            | Pré-oxydation |
|-----------------------|---------------|
| Pression (mTorr)      | 10            |
| V <sub>bias</sub> (V) | 0             |
| O <sub>2</sub> (sccm) | 200           |
| He (sccm)             | 220           |
| Température (°C)      | 50            |
| Puissance source (W)  | 1000          |
| Temps (s)             | 20            |

Tableau 7 : Paramètres de la pré-oxydation utilisée dans le procédé de gravure des espaceurs.

**I.2.2.ii. Étape B (étape de gravure en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub>)**

Dans le cadre de la gravure des espaceurs pour des applications 3D, une haute sélectivité et des tensions de polarisation élevées sont recherchées pour obtenir des profils droits sans pied à leurs bases. C'est la raison pour laquelle la chimie de gravure développée dans le chapitre précédent pour la gravure des espaceurs en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est utilisée. Cette dernière est rappelée dans le Tableau 8 ci-dessous.

| Paramètres               | Gravure en CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> /He avec ajout de SiCl <sub>4</sub> |
|--------------------------|---|
| Pression (mTorr)         | 90  |
| V <sub>bias</sub> (V)    | 250   |
| CH <sub>3</sub> F (sccm) | 200   |
| O <sub>2</sub> (sccm)    | 200   |
| He (sccm)                | 120   |
| SiCl <sub>4</sub> (sccm) | 2   |
| Température (°C)         | 50  |
| Puissance source (W)     | 400   |

Tableau 8 : Paramètres de la chimie en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He/SiCl<sub>4</sub> utilisée pour la gravure des espaceurs.

Cependant, l'état chimique de surface du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est modifié par l'étape de pré-oxydation. Par conséquent, l'interaction entre ses deux étapes est étudiée. Pour cela, nous comparons en premier lieu les compositions chimiques en surface à l'issue d'une pré-oxydation pour les deux valeurs de tension de polarisation (0 et 100 V<sub>bias</sub>). Enfin, nous étudions la composition de surface après l'étape de gravure.

### Comparatif des deux conditions de pré-oxydation

Des simulations SRIM d'implantation d'atomes d'oxygène dans le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ont montré que ces atomes s'implantent sur une épaisseur de 1 nm pour une énergie de 10 eV, correspondant à l'énergie de la gaine sans tension de polarisation. Cette épaisseur est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'oxynitride natif présent sur le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . À 100 eV d'énergie (correspondant à une énergie supposée égale à une tension de polarisation à 100  $V_{\text{bias}}$ ), la distribution d'oxygène implantée peut atteindre jusqu'à 3 nm de profondeur.

En complément, la Figure 88 présente l'analyse XPS *ex situ* en profondeur ( $23,75^\circ$ ) d'un film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour une étape d'oxydation de 20 s à deux tensions de polarisation.

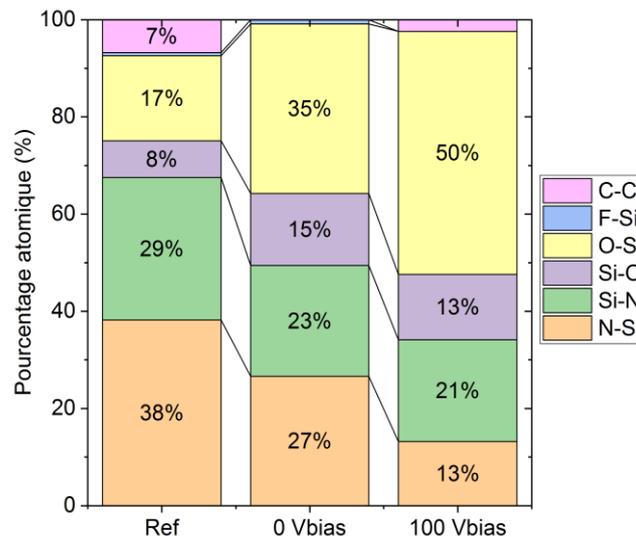


Figure 88 : Analyse XPS *ex situ* en profondeur ( $23,75^\circ$ ) de l'effet de la pré-oxydation sur un film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Nous observons une augmentation du pourcentage atomique des liaisons O-Si et Si-O entre la référence non traitée et un échantillon traité à 0 et 100  $V_{\text{bias}}$ . Ils passent de 17 à 50 % pour O-Si et de 8 à 13 % pour Si-O. Dans un même temps, nous observons une diminution du pourcentage atomique des liaisons Si-N et N-Si passant de 29 à 21 % et de 38 à 13 % respectivement.

Ces résultats d'analyses XPS nous indiquent que l'étape de pré-oxydation modifie en surface la nature du matériau en augmentant le pourcentage de liaison Si-O et O-Si. La profondeur de modification semble être contrôlée par l'énergie des ions. Il se pourrait que l'énergie apportée brise favorablement les liaisons N-Si pour former des liaisons O-Si. La pré-oxydation renforce ainsi la présence d'oxygène à la surface du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### Impact de la pré-oxydation sur la gravure

La Figure 89 présente les résultats d'analyses XPS quasi *in situ* en profondeur ( $23,75^\circ$ ) sur un film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  après application d'une étape d'oxydation à 0  $V_{\text{bias}}$  et à 100  $V_{\text{bias}}$  toutes les deux suivies d'une étape de gravure en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$  de 70 s.

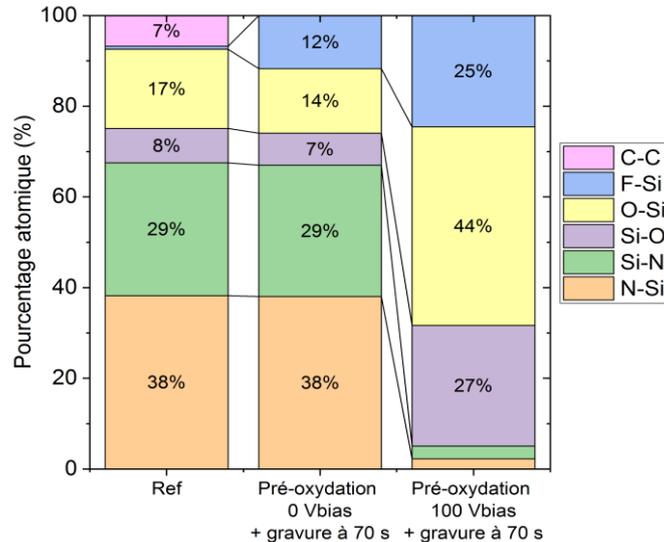


Figure 89 : Analyse XPS quasi *in situ* en profondeur (23,75°) après application d'une pré-oxydation à 0 V<sub>bias</sub> suivie d'une gravure de 70 s sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

La première condition (pré-oxydation à 0 V<sub>bias</sub> + gravure) nous indique que les pourcentages atomiques des liaisons N-Si (38 %) et Si-N (29 %) avant et après gravure sont similaires. Le pourcentage atomique de la liaison F-Si augmente de 0 à 12 %. Cette condition de gravure conduit à une stœchiométrie de surface équivalente à celle obtenue après une étape de gravure sans pré-oxydation dans la gamme de temps considéré (Cf chapitre 3). *A contrario*, la seconde condition (pré-oxydation à 100 V<sub>bias</sub> + gravure) montre que les pourcentages atomiques des liaisons N-Si et Si-N diminuent. Ils passent à moins de 3 %. Le pourcentage atomique des liaisons Si-O, O-Si et F-Si augmente pour atteindre respectivement 27, 44 et 25 %. Ceci indique la présence d'un oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sur le film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Nous sommes en présence de deux comportements qui diffèrent selon la tension de polarisation choisie dans l'étape de pré-oxydation. Des expériences complémentaires ont montré un ralentissement de la vitesse de gravure, voire un arrêt de gravure avec l'une et l'autre de ces étapes d'oxydations au préalable à la gravure. Dans le cas d'une étape de pré-oxydation à 0 V<sub>bias</sub>, la vitesse de gravure a été estimée à 11,7 nm.min<sup>-1</sup>. Ces expériences ont également montré une augmentation de la rugosité de surface. Cela suggère qu'un phénomène de masquage local (ou micro-masquage) est présent.

Or, nous avons vu que l'étape de pré-oxydation modifie l'état chimique de surface du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en enrichissant l'oxynitride de surface du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> d'atome d'oxygène par l'augmentation des liaisons Si-O et O-Si (Cf Figure 88). D'après les mécanismes proposés dans le précédent chapitre, ces liaisons seraient des sites préférentiels à la croissance d'oxyde et pourraient ainsi expliquer d'une part ce phénomène de micro-masquage [AhLeung2020] et d'autre part ce ralentissement.

Dans le cas d'une étape de pré-oxydation à 100 V<sub>bias</sub>, un arrêt de gravure Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est observé avec une vitesse de dépôt estimée à 1,2 nm.min<sup>-1</sup>. Cette formation d'oxyde durant la gravure pourrait expliquer l'augmentation du pourcentage atomique des liaisons Si-O et O-Si observée en Figure 89. Quant à l'origine de l'arrêt de gravure, nous pouvons supposer qu'il provient de la modification en profondeur du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par la formation des liaisons Si-O et O-Si qui représente plus de 60 % du total des éléments sondés de la Figure 88. Cette modification serait alors suffisante pour débiter la croissance d'un oxyde via les mécanismes proposés dans le précédent chapitre et stopper la gravure.

L'interaction entre l'étape de pré-oxydation et l'étape de gravure sélective montre l'impact qu'a l'oxygène présent en surface et renforce les mécanismes de gravure et de dépôt proposés dans le précédent chapitre. Ces résultats justifient l'utilisation d'une tension de polarisation de  $0 V_{\text{bias}}$  durant l'étape de pré-oxydation pour une gravure en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$ .

### 1.2.2.iii. Étape C (étape de gravure en $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ )

La chimie en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  a été développée et étudiée par V. Ah Leung durant sa thèse. L'utilisation seule de cette chimie n'est pas concluante sur des motifs à architecture 3D [AhLeung2020]. Elle présente une isotropie de gravure importante qui conduit à une forte consommation latérale de l'espaceur (voir Figure 28). Cependant, elle a l'avantage d'avoir une sélectivité de gravure de 6 entre le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et le p-Si et une vitesse de gravure de l'oxyde de  $2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Contrairement à V. Ah Leung, nous avons opté pour le remplacement de la chimie en  $\text{CHF}_3/\text{He}$  par la chimie en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  dans le procédé de gravure cyclé afin d'éviter la présence de défauts dans le c-Si de la ZA. En effet, l'auteur observe des zones de défauts sur les flancs de la ZA et aux pieds des espaceurs de grille. Ces défauts proviendraient d'un effet d'accumulation de charge dans les zones de forte permittivité diélectrique déviant la trajectoire des espèces ionisées participant à la gravure [AhLeung2020]. La chimie en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  est utilisée pour limiter la formation d'oxyde dans le procédé cyclé. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'insertion de cette étape de gravure dans les cycles. Cette chimie ne fait pas l'objet d'une étude spécifique d'optimisation. Les paramètres de cette chimie sont décrits dans le Tableau 9 ci-dessous.

| Paramètres                     | Gravure en $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$ |
|--------------------------------|---|
| Pression (mTorr)               | 40  |
| $V_{\text{bias}}$ (V)          | 100   |
| $\text{CH}_2\text{F}_2$ (sccm) | 95  |
| $\text{O}_2$ (sccm)            | 63  |
| $\text{CH}_4$ (sccm)           | 20  |
| He (sccm)                      | 50  |
| Température (°C)               | 60  |
| Puissance source (W)           | 400   |

Tableau 9 : Paramètres de la chimie en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  utilisée pour la gravure des espaceurs.

### 1.3. Conclusion

Nous avons vu que l'approche continue de l'application de la chimie en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  sur des architectures 3D même avec un débit réduit à 2 sccm de  $\text{SiCl}_4$  ne permet pas de terminer la gravure des espaceurs parasites. L'hypothèse d'une fermeture par une couche épaisse d'oxyde pourrait expliquer cette limitation. Ce résultat confirme l'importance de poursuivre vers une approche cyclée de gravure. Afin d'améliorer les résultats de l'état de l'art, nous avons alors proposé un nouveau procédé cyclé.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence que l'étape de pré-oxydation modifie la composition chimique de surface du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Cette modification chimique de surface a un impact important sur la vitesse de gravure de la chimie en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$ . Ce résultat renforce ainsi les conclusions du chapitre 3 sur l'importance de l'oxygène dans les mécanismes de gravure et de dépôt.

Ce nouveau procédé cyclé doit être éprouvé sous le prisme de trois critères détaillés dans les prochaines sections. Nous débutons cette étude par le critère de la consommation du c-Si.

## II. Influence sur la consommation de c-Si

Le premier paramètre d'intérêt est la consommation de c-Si. Il s'agit donc ici d'évaluer l'impact de l'utilisation d'un procédé cyclé comparativement au procédé continu. Nous commençons par réaliser un comparatif de l'application de la gravure continue sur plaques avec motifs et sans motif dans la section II.1. La section II.2 aborde ensuite l'influence du procédé cyclé sur la consommation de c-Si sur plaques avec motifs.

### II.1. Gravure continue : comparaison entre motifs et sans motif

La Figure 90 présente les mesures de consommation c-Si mesurée via les observations MET et en ellipsométrie sur des plaques sans et avec motifs en fonction de l'épaisseur équivalente de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gravée. Les résultats sont présentés après gravure humide en HF 1 % de 30 s. L'épaisseur équivalente de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est calculée à l'aide des vitesses de gravure données dans le Tableau 6. Une telle représentation est choisie pour faciliter par la suite la comparaison des procédés continus et cyclés.

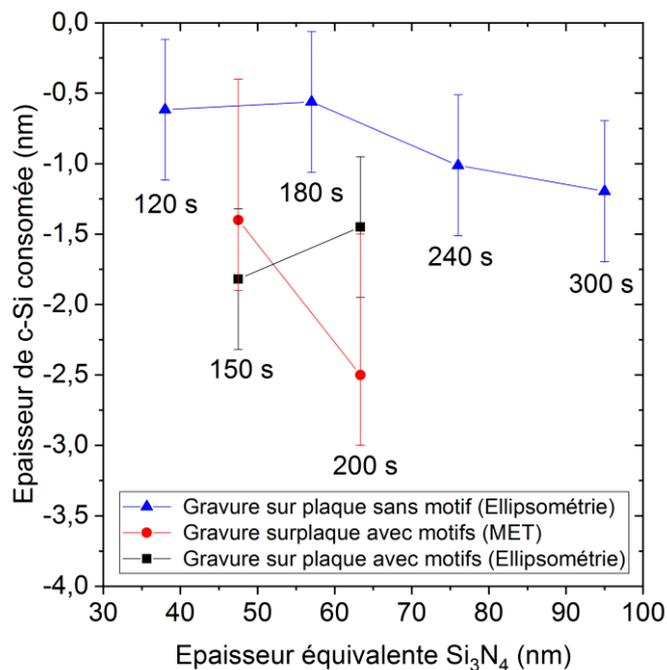


Figure 90 : Comparaison gravure continue entre plaque sans et avec motifs.

Nous observons que les valeurs sur plaque avec motifs, quelle que soit la méthode de caractérisation employée, sont plus élevées que les valeurs mesurées par ellipsométrie sur plaque sans motif. Cette différence est estimée à 1 nm. Plusieurs sources peuvent être à l'origine de cette différence :

- L'homogénéité du procédé. En effet, la région de mesure en ellipsométrie est différente de celle mesurée sur l'observation MET. Les caractérisations MET sont effectuées sur des régions situées au centre de quarts de plaque alors que les mesures sur plaque sans motif sont réalisées au centre de la plaque. Or, l'uniformité de la croissance d'oxyde sur c-Si n'a pas à ce jour été optimisée. L'épaisseur d'oxyde pourrait être plus importante au centre des plaques qu'à ses extrémités, et par conséquent, la consommation du c-Si serait plus élevée aux bords qu'au centre.

- Le temps d'attente entre la mesure ellipsométrique et la préparation MET. Ce temps peut être dans certains cas très différent après gravure humide. En effet, la croissance de l'oxyde natif suite à une gravure humide peut consommer du c-Si en s'oxydant à l'air [Morita1990]. Des tests complémentaires, non présentés ici, ont montré que la croissance de l'oxyde est très rapide dans les premières heures puis évolue lentement pouvant atteindre jusqu'à environ 2 nm.
- La différence de surface développée en présence de motifs. En effet, une plaque avec motifs présente une surface plus importante de par sa topologie. À titre d'exemple, des réactions physico-chimiques sur les parois des motifs pourraient être présentes sur les zones latérales.

Par ailleurs, nous observons que la dispersion des mesures ne permet pas de dégager une tendance claire. Ceci est d'autant plus marqué sur plaques avec motifs, où l'ajout de 50 s de gravure conduit respectivement à une augmentation de 1,1 nm et une diminution de 0,4 nm de l'épaisseur de c-Si consommée lorsque la mesure est réalisée sur l'observation MET ou par ellipsométrie.

En raison de l'ensemble de ces sources d'incertitudes, l'interprétation des résultats sur la consommation du c-Si, lorsque celle-ci est de l'ordre de 1 à 2 nm, est délicate. Ces résultats sont néanmoins intéressants puisqu'ils permettent de fixer les ordres de grandeurs et de discuter des limites des différentes techniques de caractérisation. Nous allons ainsi, voir l'influence du procédé cyclé sur ce paramètre.

## **II.2. Gravure cyclée sur plaque avec motifs**

La Figure 91 présente les résultats de mesures en ellipsométrie et en MET de la consommation de c-Si en fonction de l'épaisseur équivalente de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gravée sur plaques avec motifs. Trois familles de courbes sont présentées :

- Celles relatives à l'approche continue (symbole carrée)
- Celles dédiées aux résultats obtenus sur l'approche cyclée séquentielle en étape avec un temps de 70 s pour l'étape B (gravure en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$ ) avant le passage des cycles (Tableau 5) (symbole cercle)
- Approche cyclée avec un temps de 85 s pour l'étape B avant le passage des cycles (Tableau 5) (symbole triangle)

Ces résultats sont obtenus après une étape de nettoyage en gravure humide en HF 1 % durant 30 s.

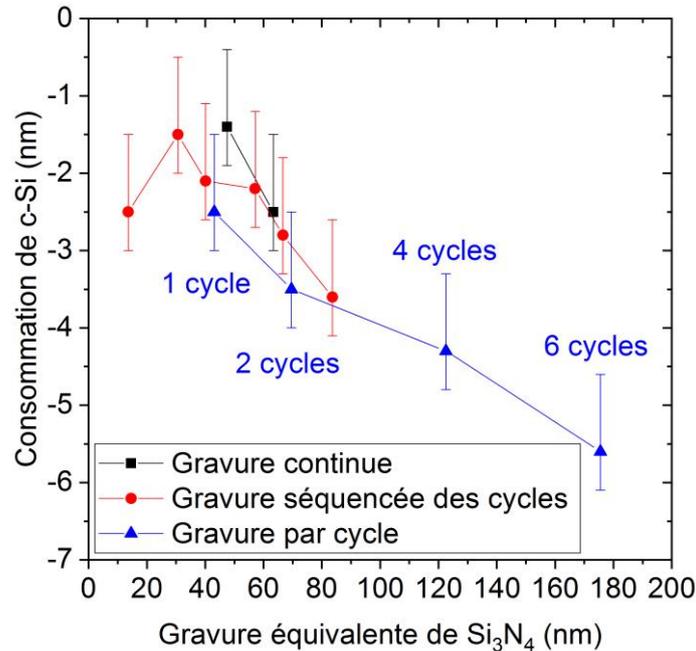


Figure 91 : Comparatif des procédés de gravure continue et cyclés de la consommation de c-Si en fonction de la gravure équivalente de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur motifs.

En considérant la zone pour laquelle l'épaisseur gravée équivalente de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est comprise entre 15 et 80 nm, nous pouvons remarquer une variabilité des résultats de mesures qui s'étalent entre 0 et 3,5 nm de c-Si consommée. Les sources de cette variabilité ont été discutées au paragraphe II.1. Les trois familles de courbes suivent, à l'incertitude près, une même tendance. Dans le cas de la gravure séquencée (cercle), nous observons que chaque étape du procédé cyclé consomme du c-Si.

Pour un nombre de cycle important (triangle), dans la gamme pour laquelle l'épaisseur gravée équivalente de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est comprise entre 40 et 175 nm, nous observons une augmentation linéaire de la consommation du c-Si avec l'augmentation de l'épaisseur équivalente de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gravée. Elle est d'environ 1 nm par cycle.

Enfin, nous observons que la consommation de c-Si est sensiblement similaire entre un procédé continu et un procédé cyclé pour une épaisseur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gravée équivalente. Ainsi, vis-à-vis du critère de la consommation du c-Si constitutif de la ZA, l'approche cyclée conduit à des résultats sensiblement identiques à ceux de l'approche continue. Cependant, elle pourrait permettre de s'affranchir des limitations de l'approche continue vue dans la partie précédente (I.1).

### II.3. Bilan sur l'influence du procédé cyclé sur la consommation du c-Si de la ZA

L'application des étapes de gravure du procédé consomme le c-Si de la ZA. Une fois que la couche réactive de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> au-dessus de la ZA est consommée, la surface de la ZA est mise à nu. Elle est plus propice à une consommation dès les premiers instants de gravure avant que s'établisse une épaisseur d'oxyde suffisante pour la protéger (Cf chapitre 3). La protection de la ZA avant d'appliquer les cycles est alors primordiale. De même, durant l'application des cycles, l'épaisseur d'oxyde doit rester suffisante sur la ZA afin d'en limiter sa consommation.

## Chapitre 4 : Application d'un procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille sur des architectures CMOS 3D

---

Nous avons vu que l'application du procédé cyclé conduit à une consommation de c-Si de l'ordre de 1 nm par cycle. Elle reste importante aux vues des spécifications du cahier des charges. Cependant, nous voyons d'ores et déjà, à épaisseur de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gravée équivalente, que l'approche cyclée doit se limiter à un faible nombre de cycle, typiquement 2 ou 3, pour réduire la consommation du c-Si. Nous verrons par la suite si les critères de l'élimination des espaceurs parasites et la préservation du CD peuvent être respectés dans de telles conditions.

En conclusion, la stratégie de limitation de la consommation du c-Si de la ZA est délicate. Nous avons vu en particulier la difficulté d'interprétation des résultats de mesures entre les techniques de caractérisation pour de faibles épaisseurs de c-Si consommées. Les sources de cette variabilité sont nombreuses et peuvent impacter les résultats au regard des spécifications. Cependant, l'approche cyclée reste intéressante car elle conduit à des résultats sensiblement identiques à ceux de l'approche continue et pourrait permettre de s'affranchir des limitations de l'approche continue. En vue d'améliorer ces résultats, d'autres voies sont possibles pour tenter de réduire la consommation du c-Si. Ces voies sont détaillées dans la perspective n°1.

### III. Influence sur la consommation latérale des espaceurs de grille

La préservation du CD des espaceurs de grille garantit l'intégrité fonctionnelle dans l'isolation électrostatique de la grille avec la source et le drain du futur transistor. Nous nous proposons dans cette partie de regarder l'influence du procédé de gravure sur l'évolution du CD des espaceurs de grille de motifs 3D.

Pour cela, nous appliquons, dans un premier temps, l'étape de gravure seule développée dans le chapitre 3 en nous attachant à comparer les méthodes de caractérisation du CD. Par la suite, ces résultats sont étudiés au regard de ceux obtenus via le procédé cyclé toujours en s'intéressant à la consommation latérale des espaceurs de grille.

#### III.1. Résultats obtenus après gravure continue

Le Tableau 10 présente les mesures MEB du CD effectuées sur des motifs 3D après application de la chimie de gravure en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de 2 sccm de  $\text{SiCl}_4$  pour deux temps d'applications différents.

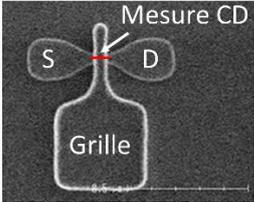
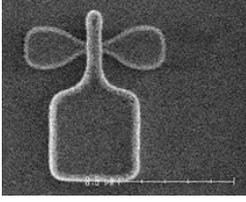
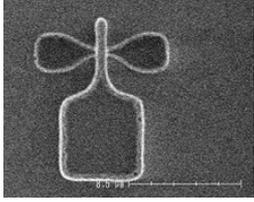
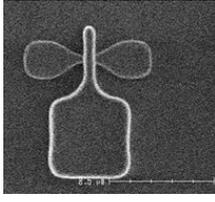
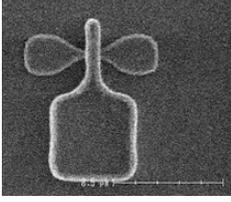
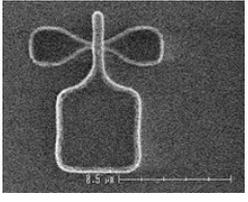
|                     | Référence après dépôt $\text{Si}_3\text{N}_4$                                       | Après gravure en $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$            | Après gravure en $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$ et gravure humide en HF 1 % de 30 s |
|---------------------|---|--|---|
| $t = 150 \text{ s}$ |  |  |                          |
| Largeur CD          | 61,1 nm   | 68,4 nm  | 56,9 nm   |
| $t = 200 \text{ s}$ |  |   |                          |
| Largeur CD          | 59,1 nm   | 68,6 nm  | 54,5 nm   |

Tableau 10 : Mesure CD du motif 3D pour 150 s et 200 s de temps de gravure suivie d'une gravure humide en HF à 1 % de 30 s.

Dans la limite des conditions présentées, quelle que soit la durée du procédé de gravure, nous observons comparativement à la référence après dépôt un élargissement de 7,3 à 9,5 nm après gravure plasma et un rétrécissement de 4,2 à 5,6 nm après nettoyage des espaceurs de grille. Des mesures à partir des observations MET réalisées sur des motifs similaires conduisent après nettoyage à une diminution de l'ordre de 6 nm.

L'élargissement après gravure plasma indique que le procédé continu conduit à la formation d'une couche protectrice sur les flancs des espaceurs. Que ce soit sur les observations MEB en vue de dessus, ou sur des lames MET, la réduction observée après HF est de l'ordre de 6 nm. Ces résultats indiquent que le CD des espaceurs de grille évolue peu avec l'application d'un temps prolongé de gravure. Cependant, ils soulignent une perte de CD non négligeable du procédé continu.

### III.2. Gravure cyclée sur plaque avec motifs

La Figure 92 et la Figure 93 présentent les mesures MEB et MET des CD en fonction respectivement des étapes constitutives du procédé cyclé et du nombre de cycle. Ces mesures sont relatives à la référence avant gravure. Elles représentent la consommation latérale des deux flancs. Les incertitudes sur les mesures MEB sont calculées sur 10 motifs. Les désignations des étapes du procédé cyclé sont celles vues dans la partie I.2.1 en Figure 87.

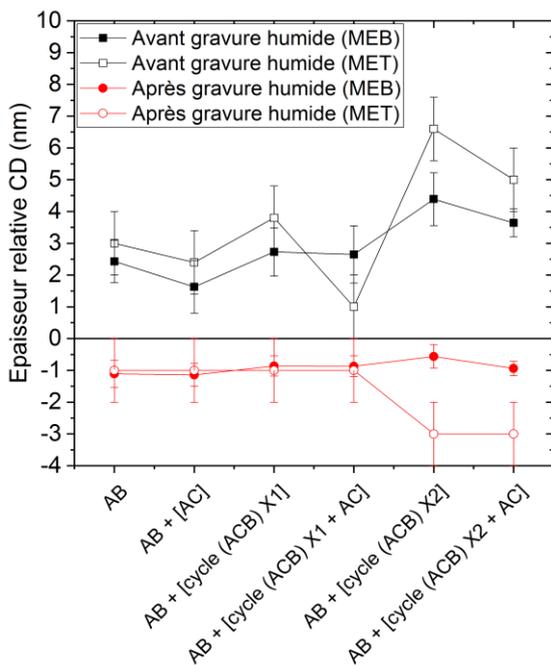


Figure 92 : Mesure CD du séquençage des cycles.

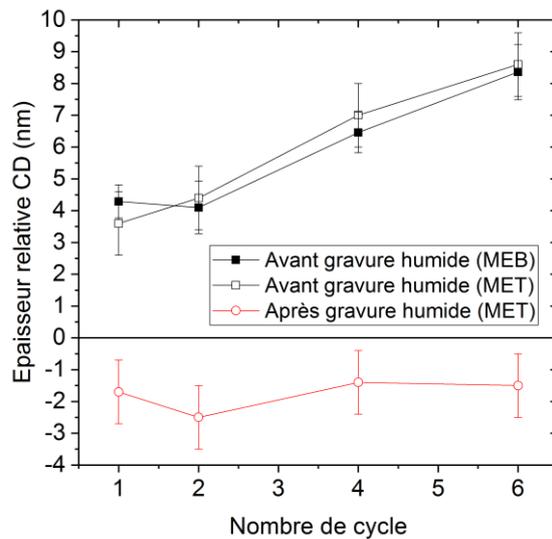


Figure 93 : Mesure CD en fonction du nombre de cycle appliqué pour la séquence ACB.

Sur la Figure 92, en se focalisant sur la partie avant gravure humide (en noir), nous observons que l'évolution de l'épaisseur du CD suit la même tendance quelle que soit la technique de caractérisation avec un delta de plus ou moins 1 nm. Il semble qu'il y ait une légère augmentation de l'épaisseur du CD en fonction du nombre de cycle appliqué. Cette tendance est confirmée en Figure 93 puisque le CD augmente de 4 à 8 nm entre 1 et 6 cycles avant gravure humide.

De plus, en s'intéressant à l'impact de chacune des étapes sur la mesure du CD, il apparaît que lorsque l'étape C est effectuée en dernier, le CD diminue. Inversement, lorsque l'étape B est effectuée en dernier, le CD augmente. Ceci est cohérent puisque que l'étape C correspond à l'étape de gravure isotrope en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  dont le rôle est de graver latéralement le surplus d'oxyde dans les cycles. L'étape B correspond, quant à elle, à la gravure en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  qui fait croître un oxyde sur les espaceurs de grille.

Après gravure humide (en rouge), la perte de CD est estimée à 1 nm. Chaque étape du procédé semble préserver le CD exception faite des deux derniers points de mesure pour les conditions AB + [cycle (ACB) x 2] et AB + [cycle (ACB) x 2 + AC]. Pour vérifier que le procédé cyclé ne conduit pas à une consommation excessive du CD, un nombre plus important de cycles est testé (Figure 93). Après gravure humide, la perte de CD est estimée à 1,5 nm quel que soit le nombre de cycle. Par conséquent, le procédé cyclé ne conduit pas à une surconsommation du CD en fonction du nombre de cycle (nombre de cycles compris entre 1 et 6).

### **III.3. Bilan sur l'influence du procédé cyclé sur la consommation latérale des espaceurs de grille**

La consommation latérale des flancs est de 2 nm avec le procédé cyclé alors qu'elle est de 6 nm avec le procédé continu. **Le procédé de gravure cyclé permet ainsi de diviser par 3 la consommation latérale des espaceurs de grille.** L'augmentation de l'épaisseur du CD par dépôt d'oxyde durant l'étape B assure une préservation du CD même après gravure humide. Ceci confirme que la consommation du CD est réduite avec le procédé cyclé comparativement au procédé continu.

**L'approche cyclique préserve ainsi le CD des espaceurs de grille quel que soit le nombre de cycle.** Ce procédé permet donc d'envisager un grand nombre de cycles sans détériorer le CD pour des applications nécessitant un nombre de cycle plus important.

**Comparativement à l'approche continue, ces résultats soulignent un avantage important du procédé cyclé.**

## IV. Influence sur l'élimination des espaceurs parasites

Nous avons vu précédemment qu'une approche continue de gravure ne permettait pas d'éliminer en totalité les espaceurs parasites présent sur les flancs de la ZA de motifs 3D. Nous proposons ici de regarder l'influence du procédé de gravure cyclé sur l'évolution de la gravure des espaceurs parasites de motifs 3D.

Afin de mieux comprendre l'intégralité du procédé cyclé de la gravure des espaceurs de grille, nous reconstruisons un film séquençant les différentes étapes de gravure au travers d'observations MET. Ces images sont à l'origine des données déjà présentées dans les parties précédentes concernant les deux critères du cahier des charges, à savoir la consommation du c-Si et le CD des espaceurs de grille.

En premier lieu, les images relatives à chacune des étapes de gravure du procédé cyclé avant gravure humide sont analysées. Par la suite, l'intégrité du motif après gravure humide est évaluée.

### IV.1. Procédé de gravure cyclé avant gravure humide

La Figure 94 présente les observations MET des étapes successives de l'application du procédé de gravure cyclé avant gravure humide. Les observations EDX en fausses couleurs obtenues sur les lames MET sont aussi présentées.

Chapitre 4 : Application d'un procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille sur des architectures CMOS 3D

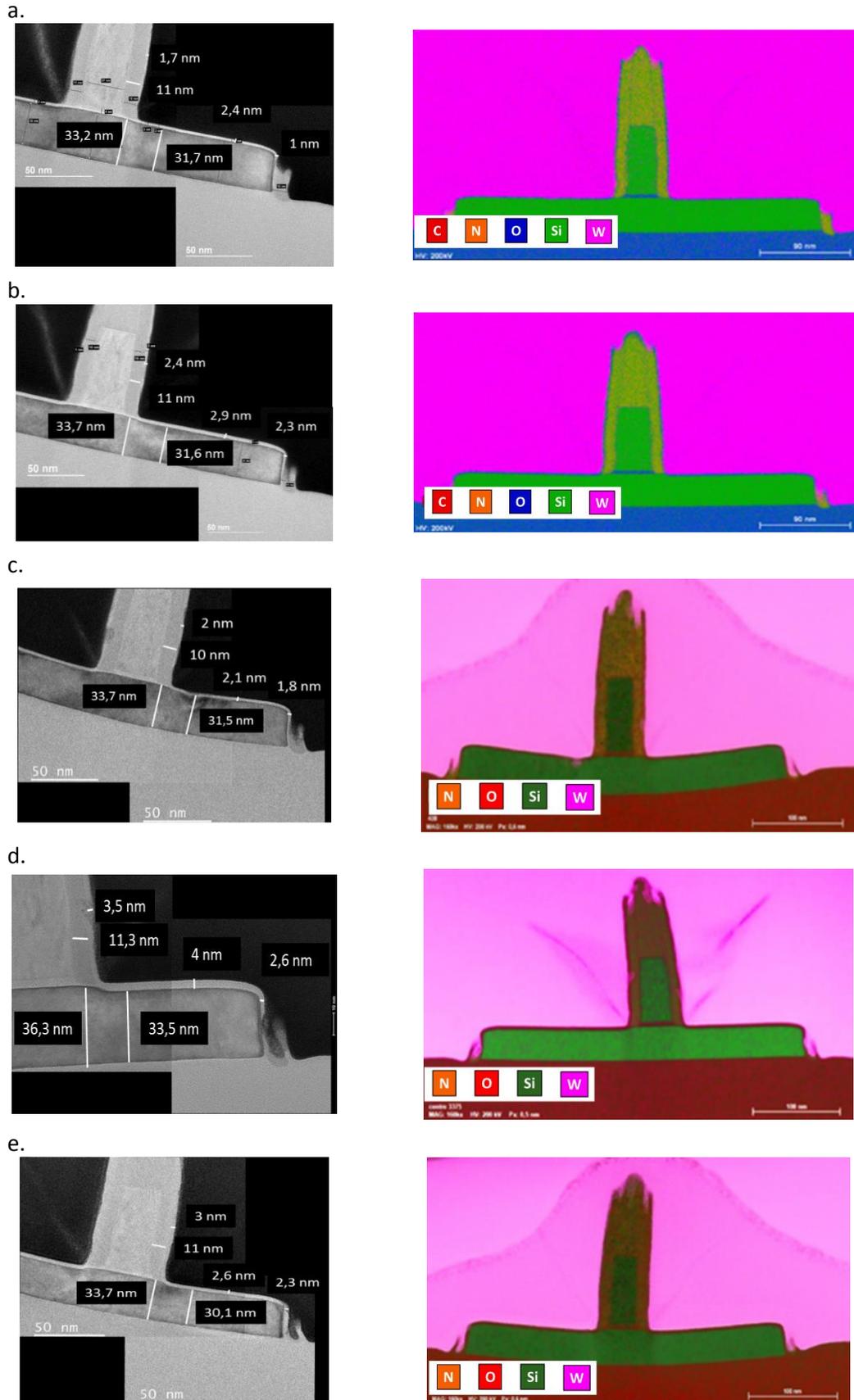


Figure 94 : Observation MET et EDX des étapes de gravure du procédé cyclé en AB+ [AC] (a), AB+ [cycle (ACB) x1] (b), AB+ [cycle (ACB) x1 + AC] (c), AB+ [cycle (ACB) x2] (d), AB+ [cycle (ACB) x2 + AC] (e).

## Chapitre 4 : Application d'un procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille sur des architectures CMOS 3D

Sur la Figure 94, l'épaisseur des espaceurs parasites passe de 20 nm à quasiment 0 nm après la dernière condition de gravure correspondant à la condition AB + [cycle (ACB) x 2 + AC], soit 2,5 cycles. Les observations en EDX montrent qu'un oxyde est présent autour du motif à l'exception des surfaces supérieures de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Nous observons également que la gravure dans la zone au-dessus de la grille se comporte de la même manière que la gravure des espaceurs parasites sur les flancs de la ZA. Nous supposons que les mécanismes sont identiques dans ces deux régions. Pour ne pas avoir de consommation du masque dur en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> situé en dessous du masque dur en SiO<sub>2</sub>, celui-ci doit avoir une épaisseur suffisante pour ne pas être consommée durant l'étape C du procédé cyclé. En effet, le masque dur en SiO<sub>2</sub> assure la croissance d'un oxyde durant l'étape B via les mécanismes proposés dans le chapitre 3. Dans les étapes d'intégration plus lointaine, les masques durs sont retirés.

Ces observations sur plaque avec motifs renforcent les hypothèses du chapitre 3 sur l'absence d'oxyde sur le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les deux dernières conditions de gravure nous montrent qu'il reste une très faible épaisseur de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> résiduelle sur les flancs de la ZA.

À titre informatif, le résumé des mesures de la Figure 94 est reporté dans le Tableau 11.

| Conditions<br>Mesures MET (nm)                   | AB + [AC] | AB + [cycle<br>(ACB) x1] | AB + [cycle<br>(ACB) x1 + AC] | AB + [cycle<br>(ACB) x2] | AB + [cycle<br>(ACB) x2 + AC] |
|--|-----------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| <b>Épaisseur de c-Si consommé</b>                | 1,5       | 2,1                      | 2,2                           | 2,8                      | 3,6                           |
| <b>Épaisseur d'oxyde sur la ZA</b>               | 2,4       | 2,9                      | 2,1                           | 4                        | 2,6                           |
| <b>Épaisseur de l'espaceur de grille</b>         | 11        | 11                       | 10                            | 11,3                     | 11                            |
| <b>Épaisseur restante de l'espaceur parasite</b> | 20        | 10                       | 4-5                           | 0-5                      | 0-2                           |

Tableau 11 : Résumé des résultats de mesure d'épaisseurs des étapes de gravure successives du procédé de gravure cyclé.

**En conclusion, grâce au procédé cyclé, l'oscillation de l'épaisseur d'oxyde sur les flancs de la ZA permet de ne pas fermer la couche d'oxyde. Ainsi, contrairement à une approche continue, l'approche cyclée permet de graver les espaceurs parasites résiduels.** Ceci constitue un résultat majeur du travail de thèse puisqu'il valide l'approche retenue.

IV.2. Procédé de gravure cyclé après gravure humide

Il est intéressant d'appliquer une étape de gravure humide pour voir si l'action de cette gravure permet de retirer les résidus d'oxyde et les espaceurs parasites en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  résiduelles. La Figure 95 présente les résultats d'observations MET après les différentes étapes de gravure du procédé cyclé suivie d'une gravure humide en HF 1 % durant 30 s.

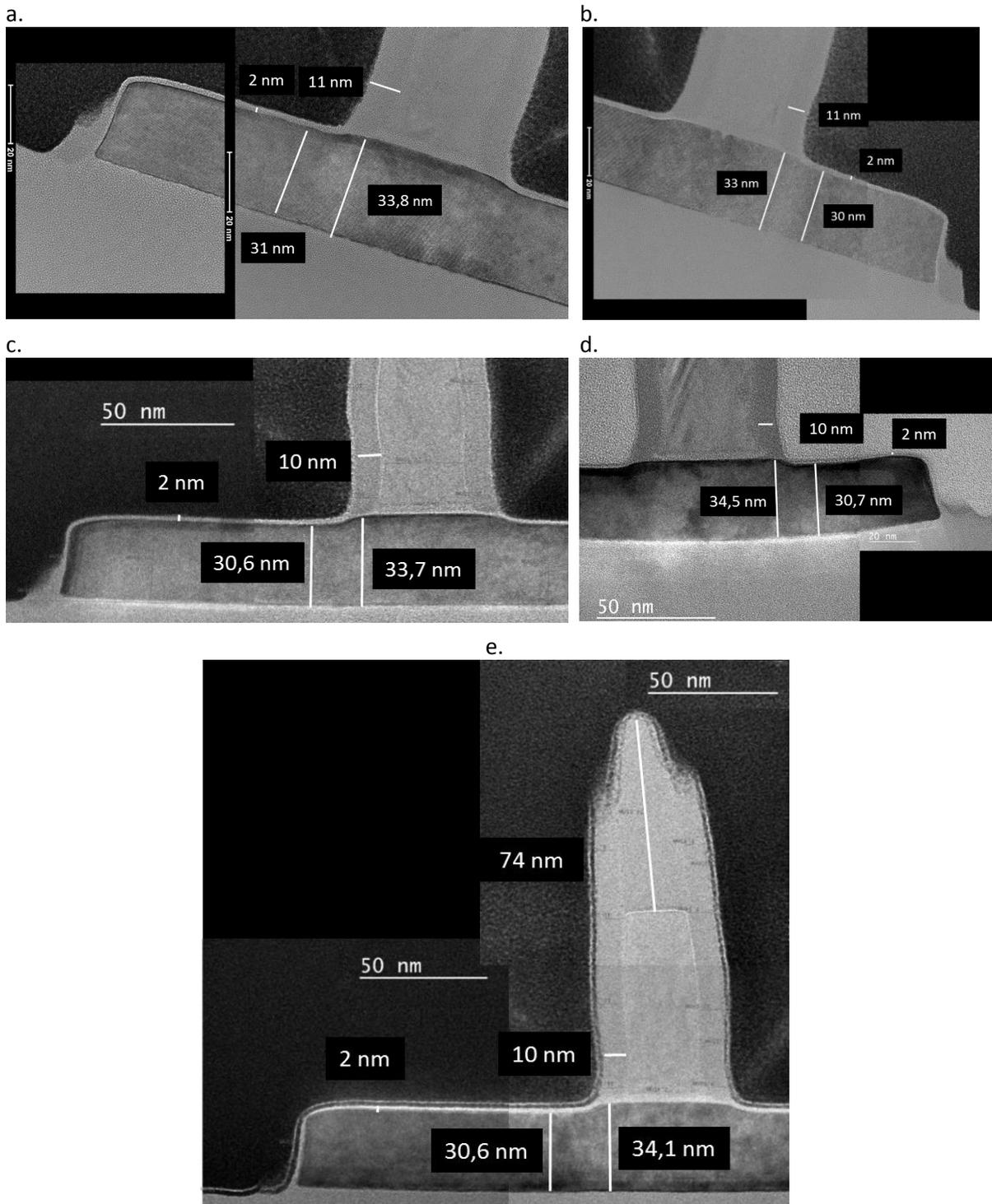


Figure 95 : Observation MET des étapes de gravure après gravure humide en HF 1% durant 30 s en AB + [AC] (a), AB + [cycle (ACB) x1] (b), AB + [cycle (ACB) x1 + AC] (c), AB + [cycle (ACB) x2] (d), AB + [cycle (ACB) x2 + AC] (e).

## Chapitre 4 : Application d'un procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille sur des architectures CMOS 3D

Les observations présentées en Figure 95 montrent qu'il n'y a pas de résidus d'oxyde. En particulier, nous pouvons voir sur la Figure 95e que la dernière condition du procédé de gravure cyclé suivie d'une gravure humide préserve le masque dur. Le procédé cyclé préserve également l'intégrité des espaceurs de grille avec un profil droit. Ils présentent une épaisseur comprise entre 10 et 11 nm. De plus, nous n'observons pas de pied. L'épaisseur de l'oxyde sur la ZA est environ égale à 2 nm et est attribuée à la croissance de l'oxyde natif durant le temps d'attente entre la gravure humide et la caractérisation MET.

Le résumé des résultats de mesures sur la Figure 95 sont reportés dans le Tableau 12.

| Conditions<br>Mesures MET (nm)                                  | AB + [AC]<br>+ HF 1 % | AB + [cycle<br>(ACB) x1] +<br>HF 1 % | AB +<br>[cycle<br>(ACB) x1<br>+ AC] +<br>HF 1 % | AB + [cycle<br>(ACB) x2] +<br>HF 1 % | AB +<br>[cycle<br>(ACB) x2<br>+ AC] +<br>HF 1 % |
|---|-----------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|---|
| <b>Épaisseur de c-Si consommé</b>                               | 2,8                   | 3                                    | 3,1   | 3,8                                  | 3,5   |
| <b>Épaisseur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> espaceur de grille</b> | 11                    | 11                                   | 10  | 10                                   | 10  |
| <b>Épaisseur restante de l'espaceur parasite</b>                | 12-18                 | 13,5                                 | 12  | 4,4                                  | 0   |

Tableau 12 : Résumé des résultats de mesure d'épaisseurs MET après gravure humide en HF 1 % durant 30 s.

Après l'application de la gravure humide, nous observons que l'épaisseur de l'espaceur parasite située sur le flanc de la ZA diminue après chaque étape du procédé de gravure pour être complètement consommée pour la dernière condition testée correspondant à la condition AB + [cycle (ACB) x 2 + AC] soit 2,5 cycles.

### IV.3. Bilan sur l'influence du procédé cyclé sur la consommation des espaceurs parasites

Nous avons montré que le procédé de gravure cyclé suivi d'une gravure humide permet de préserver le masque dur, le CD des espaceurs de grille avec un profil droit et sans pied tout en terminant la gravure des espaceurs parasites situés sur les flancs de la zone active. Des expériences complémentaires [Bacquié2021] ont également montré la possibilité d'appliquer un nombre de cycle plus important sans pour autant recouvrir les espaceurs parasites d'un film d'oxyde. En ce sens, le procédé cyclé apparaît robuste. Par ailleurs, d'après la Figure 91, le procédé pourrait en principe graver des épaisseurs équivalentes en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> supérieures à 170 nm pour une consommation de c-Si de la ZA comprise entre 5 et 6 nm. Dans ce cas, la consommation de c-Si représenterait alors moins de 5 % de l'épaisseur totale de la ZA. Ainsi, l'application de ce procédé pourrait répondre aux objectifs que fixe le cahier des charges pour une gravure des espaceurs de grille à architectures 3D présentant des épaisseurs de ZA plus importante que celle utilisée dans cette thèse.

## V. Conclusion du chapitre 4

Nous avons mis en évidence que l'application seule de la gravure à un débit réduit à 2 sccm de  $\text{SiCl}_4$  ne permet pas de terminer la gravure des espaceurs parasites sur les flancs de la ZA pour des architectures 3D. En effet, durant la gravure, ce type d'architecture favorise la croissance latérale d'oxyde sur la ZA qui bloque la gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous-jacent et empêche de terminer la gravure des espaceurs parasites.

Nous avons proposé un nouveau procédé de gravure cyclé en deux temps qui permet de contourner les limitations d'une approche continue. La première partie de ce procédé est constituée d'une étape de pré-oxydation suivie d'une gravure sélective à base de  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$ .

L'ajout d'une étape de pré-oxydation permet de limiter la perte de CD des espaceurs de grille. Grâce aux compréhensions des mécanismes de dépôt et de gravure, l'interaction entre ces deux étapes réduit la vitesse de gravure par une augmentation de la proportion des liaisons Si-O et O-Si en surface de la couche d'oxynitride. Ces liaisons oxydes sont plus stables d'un point de vue énergétique. Ceci entraîne une rugosité plus importante au cours de la gravure par effet de micro-masquage en surface du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Le temps de l'application de la gravure doit être ajusté en conséquence pour compenser le ralentissement de la vitesse de gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

De plus, une pré-oxydation à haute tension de polarisation implante de atomes d'oxygène sur une profondeur de plusieurs nanomètres à travers la couche d'oxynitride bloquant alors la gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous-jacent. Ainsi l'utilisation d'une pré-oxydation sans tension de polarisation est nécessaire pour une application d'une gravure sélective en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  comme gravure principale. Cette première partie du procédé permet d'amorcer une couche de passivation autour des espaceurs de grille préservant leurs CD.

La deuxième partie du procédé est constituée de cycles. Ces cycles se composent d'une alternance d'étape avec une chimie isotrope en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  qui limite la croissance latérale d'oxyde durant la gravure et une étape avec une chimie sélective en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  pour reformer une couche d'oxyde de protection sur la ZA tout en gravant le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Nous avons vu l'influence de ce procédé sous le prisme de trois critères principaux du cahier des charges : la consommation du c-Si, le CD des espaceurs de grille et les espaceurs parasites résiduels de la ZA.

L'approche cyclée permet de préserver l'intégrité des espaceurs de grille avec une absence de pied tout en consommant les espaceurs parasites présents sur les flancs de la ZA. De plus, nous avons montré que les mécanismes de gravure sont identiques au niveau du haut du motif et des espaceurs parasites. Un faible nombre de cycles (inférieur à 3) est suffisant pour terminer la gravure des espaceurs parasites résiduels. Le développement du procédé de gravure présente une amélioration par rapport aux précédentes études de par la préservation du CD des espaceurs de grille et du nombre limité de cycle pour terminer la gravure des espaceurs parasites. De plus, le recourt à un nombre de cycle inférieur à 3 permet de limiter la consommation du c-Si à une valeur proche de celle obtenue dans l'approche continue. Enfin, pour des épaisseurs de ZA supérieures à 36 nm, l'application de ce procédé cyclé pourrait également être utilisé pour répondre aux objectifs de la gravure des espaceurs de grille à architectures 3D. Des voies restent envisageables pour réduire la consommation du c-Si de la ZA. Elles sont détaillées dans la perspective n°1.

**Chapitre 4 : Application d'un procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille sur des architectures CMOS 3D**

Le Tableau 13 récapitule les principaux résultats des procédés continus et cyclés après gravure humide en HF 1 % durant 30 s comparativement aux résultats de V. Ah Leung [AhLeung2020].

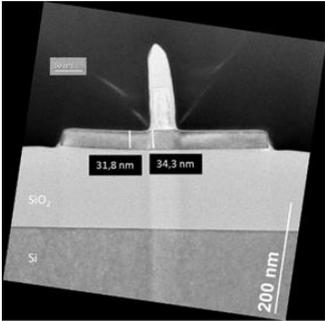
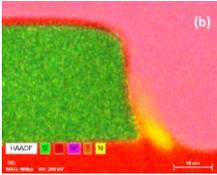
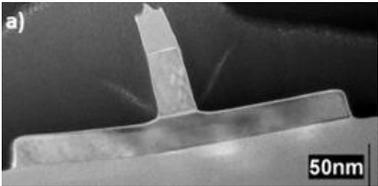
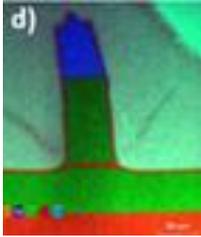
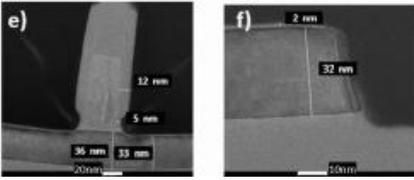
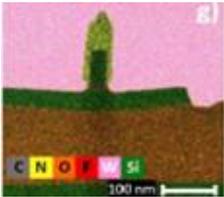
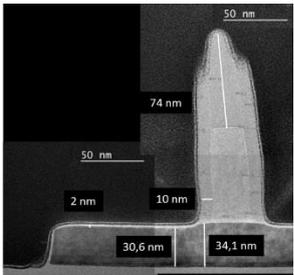
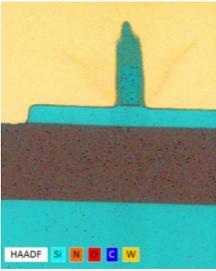
| Chimie  | Image MET   | Image EDX   | Consommation de c-Si (nm) | Perte de CD des espaceurs de grille (nm) | Épaisseur d'espaceur parasite restante sur les flancs de la ZA (nm) |
|---|---|---|---------------------------|--|---|
| <b>Procédé continu</b>  |   |   |                           |  |   |
| CH <sub>3</sub> F/O <sub>2</sub> /He à 2 sccm de SiCl <sub>4</sub> durant 200 s (cf chapitre 4.1.1) |    |    | 3,5                       | 5,6                                      | 8   |
| CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /He durant 234 s [AhLeung2020]      |  |  | 4                         | 23                                       | 0   |
| <b>Procédé cyclé</b>  |   |   |                           |  |   |
| Ancient procédé 8 cycles [AhLeung2020]  |  |  | 3                         | 14                                       | 0   |
| Nouveau procédé 2,5 cycles (cf chapitre 4. IV.2)  |  |  | 3,5                       | 1,5                                      | 0   |

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des procédés de gravure.

## Bibliographie chapitre 4

- [AhLeung2020] Vincent Ah Leung, « Développement de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour les technologies sub-10nm » PhD thesis, UGA, Grenoble, Mars 2020.
- [Bacquié2021] Bacquié, V., A. Tavernier, F. Boulard, O. Pollet, et N. Possémé. « Gate spacers etching of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> using cyclic approach for 3D CMOS devices ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 39, n° 3 (2021): 1ENG. <https://doi.org/10.1116/6.0000871>.
- [GarciaBarros2018] M. G. Barros, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm ». PhD thesis, UGA, Grenoble, Avril 2018.
- [Ingram1990] S. G. Ingram «The influence of substrate topography on ion bombardment in plasma etching» *Journal of Applied Physics* 68, 500 (1990) <https://doi.org/10.1063/1.346819>.
- [Morita1990] Morita, M., Ohmi, T., Hasegawa, E., Kawakami, M., & Ohwada, M. (1990). « Growth of native oxide on a silicon surface ». *Journal of Applied Physics*, 68(3), 1272-1281. <https://doi.org/10.1063/1.347181>.

## Conclusion générale & perspectives

---

Cette dernière partie est découpée en deux axes. Le premier résume les résultats principaux obtenus durant cette thèse. Le second se concentre sur les perspectives de gravure des matériaux  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiCOH}$ . Ces perspectives donnent des pistes d'améliorations à la suite de ces travaux concernant les développements et la compréhension des mécanismes de gravure.

La première perspective détaille des pistes d'améliorations sur le procédé cyclé mis en œuvre pour la gravure des espaceurs de grille en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour des architectures 3D.

La seconde perspective met en lumière des voies possibles pour la gravure des espaceurs de grille en  $\text{SiCOH}$  à architectures 2D et 3D. Cette perspective  $\text{SiCOH}$  se base sur des travaux qui sont résumés dans l'annexe n°3.

---

# Conclusion générale

L'étape de gravure des espaceurs de grille est de plus en plus contrainte. La réduction de la longueur de grille du transistor CMOS, au court de ces dernières décennies, a introduit de nouvelles architectures 3D pour limiter des effets quantiques parasites et améliorer leurs performances. Avec ces nouvelles architectures, le contrôle du CD des espaceurs de grille, une faible consommation de Si de la ZA, et une absence de formation de pied à la base des espaceurs de grille mais aussi de la ZA sont nécessaires pour continuer de suivre des intégrations poussées des futurs nœuds technologiques.

Ces travaux de thèse se sont consacrés à la compréhension des mécanismes de gravure d'une chimie à base de  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  sélective au Si et au  $\text{SiO}_2$  pour l'application de la gravure des espaceurs de grille en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  avec des architectures CMOS 3D. La compréhension de ces mécanismes a permis d'appliquer un nouveau procédé de gravure cyclé pour répondre aux enjeux de la gravure des espaceurs de grille.

En ce sens, nos premières expériences décrites dans le chapitre 3 ont été réalisées sur plaques sans motif en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , c-Si et  $\text{SiO}_2$ . Ces études préliminaires nous ont renseigné sur les paramètres influant lors de la gravure de ces matériaux. Il en ressort que, suivant la plage de valeurs des paramètres étudiés sur le couple  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  et sur la tension de la polarisation, des régimes de gravure, de dépôt ou encore mixtes sont présents. Grâce à des analyses XPS couplées à des caractérisations en ellipsométrie, nous avons pu identifier la nature des couches réactives présentes sur les matériaux et avoir une compréhension fine des mécanismes régissant l'étape de gravure.

Plus particulièrement dans le cas du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , pour de faibles débits de  $\text{SiCl}_4$  (typiquement entre 2 et 5 sccm) et de forte tension de polarisation (supérieure ou égale à  $250 \text{ V}_{\text{bias}}$ ), la couche réactive est de type  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ . Cette couche est suffisamment fine pour limiter la formation d'un oxyde permettant aux espèces énergétiques de réagir avec le matériau et de le graver. La composition chimique de surface constante au court de la gravure suggère que cette couche réactive est stationnaire tant en nature qu'en épaisseur. La linéarité de l'épaisseur gravée avec la durée de la gravure est expliquée par la faible quantité de  $\text{SiCl}_4$  qui ne permet pas d'enclencher la formation d'une couche épaisse d'oxyde. *A contrario*, pour de plus hauts débits de  $\text{SiCl}_4$  (supérieur à 5 sccm) ou de faible tension de polarisation (inférieure à  $250 \text{ V}_{\text{bias}}$ ), la couche réactive n'est plus stationnaire et évolue vers la croissance d'un oxyde de type  $\text{SiO}_xF_y$ .

Dans le cas du c-Si, la croissance d'un oxyde de type  $\text{SiO}_xF_y$  se forme quel que soit les paramètres sondés. En l'absence de tension de polarisation, comme pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nous avons vu qu'un oxyde de type  $\text{SiO}_xF_y$  croît et ne permet pas d'observer de consommation. L'épaisseur de c-Si consommée devient non nulle avec l'augmentation de la tension de polarisation sans pour autant augmenter l'épaisseur d'oxyde. Cette couche d'oxyde formée est riche en fluor et constitue un réservoir potentiel pour la gravure du c-Si. La consommation du c-Si est réduite par l'établissement d'une épaisseur d'oxyde qui le protège du bombardement ionique. Nous avons montré que celle-ci est inversement proportionnelle à la vitesse de dépôt qui dépend elle-même du débit de  $\text{SiCl}_4$ . Au-delà de 5 nm d'épaisseur d'oxyde, des simulations SRIM montrent qu'elle est suffisante pour limiter l'interaction des ions fluors énergétiques dans le c-Si.

## Conclusion générale

---

Nous avons proposé un mécanisme de croissance d'oxyde de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  appuyé sur les travaux d'Ullal *et al.* et de Kogelschatz *et al.* que nos observations invitent à compléter par le rôle important des ions énergétiques. Dans cette proposition de mécanisme, la surface oxydée joue le rôle important d'initiateur à la formation de la couche d'oxyde dont l'ajout de  $\text{SiCl}_4$  est le précurseur. Son interaction avec l'oxygène de la chimie pourrait expliquer cette croissance au court du temps. Le fluor est apporté par la dissociation de la molécule  $\text{CH}_3\text{F}$  qui viendrait enrichir la couche en formant un dépôt d'oxyde de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ . Le débit de  $\text{SiCl}_4$  joue directement sur la quantité de Si disponible pour la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins épaisse. Nous en déduisons, par ailleurs, que ce mécanisme appliqué au cas du  $\text{SiO}_2$  est similaire au c-Si.

Cependant, ce mécanisme seul n'explique pas pourquoi la formation d'une couche d'oxyde est sélective entre le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et le c-Si ou le  $\text{SiO}_2$ . À ce mécanisme, nous avons vu que la différence d'énergie de liaison suggère qu'il est plus facile de dissocier la liaison Si-N que la liaison Si-O. Le dépôt sélectif entre les matériaux proviendrait donc d'une énergie suffisante des ions privilégiant la gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tout en limitant la croissance de l'oxyde. *A contrario*, en l'absence de tension de polarisation, l'énergie nécessaire pour briser les liaisons Si-N et Si-O n'est pas suffisante. Une formation d'oxyde est alors privilégiée sur les deux matériaux via la proposition de formation de l'oxyde. Ainsi, cette différence d'énergie de liaison semble être à l'origine de la sélectivité de gravure et donc de dépôt entre les deux matériaux pour des tensions de polarisation élevées. Elle pourrait expliquer pourquoi l'application d'une tension de polarisation grave préférentiellement le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par rapport au c-Si et au  $\text{SiO}_2$ .

L'application d'une gravure plasma en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  sur un empilement de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SOI}$  implique la formation d'une couche réactive stationnaire de  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ . La liaison Si-N serait consommée prioritairement en raison de sa plus faible énergie de liaison que la liaison Si-O. Une fois que toutes les liaisons Si-N sont éliminées par la formation d'espèces volatiles, la couche réactive  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$  évolue vers une couche d'arrêt d'oxyde de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  qui croît sur c-Si. Le transfert de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  à travers la couche interfaciale expliquerait l'endommagement du c-Si sous-jacent. Après l'amorçage de croissance de la couche d'oxyde, son régime d'évolution est linéaire. La diffusion des espèces à travers cette couche d'oxyde limiterait alors la consommation du c-Si jusqu'à arriver à un arrêt de gravure de celui-ci.

Une architecture 3D avec une ZA délimitée demande l'application d'un temps plus long qu'avec une architecture 2D pour terminer la gravure des espaceurs parasites sur les flancs de la ZA. Dans le chapitre 4, nous avons confronté notre modèle de gravure et de formation de l'oxyde en appliquant la chimie développée dans le chapitre 3 sur des plaques avec motifs. Nous avons mis en évidence, via des observations MET, que l'application seule de la gravure en chimie  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec un débit réduit à 2 sccm de  $\text{SiCl}_4$  ne permettait pas de terminer la gravure des espaceurs parasites. En effet, l'architecture 3D favorise la croissance latérale d'oxyde sur les flancs de la ZA qui bloque le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous-jacent et empêche de terminer la gravure des espaceurs parasites.

Nous avons pour cela développé un nouveau procédé de gravure cyclé en deux temps permettant de contourner les limitations de l'approche continue. Cette nouvelle approche de gravure consiste à alterner une chimie sélective et une chimie non sélective sous forme de cycle pour compléter la gravure des espaceurs de grille sur des architectures 3D. La chimie en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  sélective au c-Si et au  $\text{SiO}_2$  a pour rôle de former un oxyde pour limiter la consommation tout en continuant la gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Afin d'éviter un masquage des espaceurs résiduels, l'étape de gravure isotrope en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  permet de graver le surplus d'oxyde sur les flancs durant les cycles.

## Conclusion générale

---

À l'aide d'observations MET, nous avons réussi à montrer que grâce à l'approche cyclée du nouveau procédé de gravure l'intégrité des espaceurs de grille est préservée. Le profil des espaceurs de grille est droit et sans pied tout en consommant les espaceurs parasites présents sur les flancs de la ZA.

Le développement du procédé de gravure présente ainsi une amélioration par rapport aux précédentes études de par la préservation du CD des espaceurs de grille et du nombre limité de cycles pour terminer la gravure des espaceurs parasites. Nous avons vu en particulier qu'un faible nombre de cycle (inférieur à 3) est suffisant pour terminer la gravure des espaceurs parasites résiduels. Durant les étapes constitutives du procédé cyclé, nous avons montré que la consommation latérale des espaceurs de grille est divisée par 3 par rapport à une approche continue. L'application du procédé cyclé permet ainsi le contrôle de l'épaisseur d'oxyde latérale sur les espaceurs de grille et sur la ZA pour un grand nombre de cycles et pourrait être appliquée sur des épaisseurs de ZA supérieur à 36 nm.

Des améliorations concernant la consommation du c-Si sont néanmoins nécessaires. Nous proposons dans la suite des axes d'améliorations possibles de cette approche cyclée dans une première perspective.

Enfin, dans une seconde perspective, nous proposons des axes d'études sur la gravure d'un nouveau matériau de faible permittivité diélectrique pour augmenter les performances des transistors.

# Perspectives

## Perspective n°1 : Axes d'améliorations du procédé cyclé de la gravure sélective du $\text{Si}_3\text{N}_4$ pour les espaceurs de grille à architecture 3D

Le nouveau procédé de gravure cyclé a permis de graver l'intégralité des espaceurs parasites dus à l'architecture 3D du transistor, de préserver le CD des espaceurs de grille avec un profil droit et sans pied à leurs bases. Néanmoins, le contrôle de la consommation de c-Si est difficile, voire antagoniste avec ces autres critères. Le procédé cyclé conduit à une consommation de c-Si du même ordre de grandeur que l'approche continue. À ce jour, ce dernier critère sur la consommation de c-Si reste à améliorer.

Nous avons vu au chapitre 3 qu'il est possible de réduire la consommation de c-Si à l'aide de deux paramètres : soit en augmentant la vitesse de croissance de l'oxyde pour des débits supérieurs à 2 sccm de  $\text{SiCl}_4$  soit en diminuant la tension de polarisation. Cependant, ces préconisations vont à l'encontre des autres contraintes liées à la gravure des espaceurs de grille pour des architectures 3D. En effet, l'augmentation du débit de  $\text{SiCl}_4$  augmente également la composante latérale d'oxyde déposé sur la ZA au risque de masquer les espaceurs parasites. Concernant la réduction de la tension de polarisation, celle-ci n'est pas non plus envisageable car elle augmente l'isotropie de la chimie et elle diminue la vitesse de gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Des voies restent envisageables pour réduire la consommation de c-Si de la ZA. Nous avons vu dans le chapitre 4 que l'étape de gravure humide après l'application du procédé de gravure cyclé consomme une épaisseur de c-Si inférieure à 1 nm. L'ajout d'une contrainte d'enchaînement entre l'étape de gravure humide et l'étape de reprise d'épitaxie sur la ZA permettrait de minimiser la croissance de l'oxyde sur la ZA responsable de la surconsommation de c-Si.

L'utilisation d'une étape de gravure en bias pulsé de la chimie en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec un ajout réduit à 2 sccm de  $\text{SiCl}_4$  pourrait être également une voie prometteuse. En effet, l'approche en bias pulsé permet de réduire l'énergie moyenne des ions et pourrait limiter l'impact de l'étape de gravure sur la ZA. Des études préliminaires ont montré sur des plaques sans motif, dans le chapitre 3, que le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  continue à se graver et que l'énergie reste suffisante pour ne pas former d'oxyde sur celui-ci. Nous pouvons ainsi imaginer appliquer cette étape de gravure avant les cycles afin de faire croître un oxyde sur la ZA en c-Si minimisant alors l'impact de la gravure.

Enfin, une autre voie possible pourrait être de travailler sur une combinaison adéquate des temps des étapes de gravure durant les cycles. En effet, nous avons fait le choix de pousser le temps de gravure de l'étape en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  à 60 s et à 30 s pour l'étape en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$ . Ce choix d'avoir un temps long à l'étape en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  permet de s'assurer de l'élimination de l'oxyde sur les flancs de la ZA. Cependant, un temps réduit pourrait être envisagé afin de garder une épaisseur d'oxyde plus importante sur le dessus de la ZA ce qui pourrait limiter la consommation de c-Si. De même, nous pourrions favoriser un temps de gravure plus long dans les cycles en augmentant le temps de l'étape  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}/\text{SiCl}_4$ . Cette option pourrait se justifier par la faible vitesse de dépôt d'oxyde sur les flancs. Ainsi, deux leviers sont à disposition pour améliorer les résultats sur la consommation de c-Si. Cette voie est conditionnée à la non fermeture de l'oxyde au niveau des espaceurs parasites.

Suite à ces voies possibles d'améliorations de la consommation du c-Si, il est nécessaire d'effectuer une étape de reprise d'épitaxie de la ZA afin de valider la bonne conformité du nouveau procédé de gravure pour continuer l'intégration.

Enfin, nous avons vu au chapitre 4 que ce nouveau procédé permet de graver des épaisseurs équivalentes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pouvant aller jusqu'à 170 nm. Ainsi, une perspective intéressante serait d'appliquer ce nouveau procédé cyclé pour la gravure des espaceurs de grille à architecture 3D comprenant des épaisseurs de ZA supérieures à 36 nm.

## Perspective n°2 : Gravure du SiCOH pour les espaceurs de grille à architecture 2D et 3D

Selon la feuille de route de l'IRDS, il est envisagé de remplacer à terme le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par des matériaux à faible permittivité diélectrique, dits matériaux « low-k » [IRDS2020]. L'emploi du SiCOH dense avec une valeur de permittivité diélectrique proche de 4 est envisagé. Les contraintes de gravure associées aux espaceurs de grille sont les mêmes que celles précédemment citées dans le chapitre 1. Une absence de pied à la base de la ZA avec un profil droit, un minimum de consommation du c-Si de la ZA et un minimum de perte de CD sont les principaux objectifs de cette étape de gravure. Des grandes sélectivités de gravure sont ainsi recherchées entre le SiCOH et le c-Si ou le  $\text{SiO}_2$ .

L'étape de gravure de ce matériau sélectivement au c-Si avec une consommation inférieure au nanomètre est délicate. Durant la thèse, un travail conséquent a été réalisé sur plaques sans motif. Ces travaux ont abouti à trois stratégies de gravure originales et l'une d'elle a été appliquée sur plaques avec motifs. Les résultats obtenus ont une grande valeur pour le laboratoire, cependant, ils ne dépassent pas l'état de l'art. Par conséquent, nous avons choisi de ne pas les présenter dans le corps du manuscrit mais de manière détaillée en annexe n°3. Nous en présentons une synthèse et des perspectives associées à la gravure du matériau SiCOH en vue de son application sur des motifs de transistors à architectures 2D et 3D.

Une première stratégie, sur architecture 2D, concerne la modification du matériau par implantation. Cette voie montre que l'application d'un plasma d' $\text{O}_2$  permet de modifier précisément l'épaisseur du matériau SiCOH en un oxyde proche de  $\text{SiO}_2$ . La tension de polarisation s'avère être un levier précis de contrôle de l'épaisseur modifiée. Cependant, l'application de cette approche comme dernière étape de gravure plasma est délicate. En effet, cette étape est non sélective au c-Si car celui-ci pourrait facilement être oxydé pour de forte valeur de tension de polarisation. L'application de cette stratégie se limite aux épaisseurs très fines de SiCOH, typiquement inférieures à 3 nm. Des études complémentaires doivent être menées sur le retrait sélectif de la couche modifiée par gravure humide en HF 1 % et appliquées sur plaques avec motifs pour vérifier une amélioration de la diminution du pied des espaceurs de grille.

Une seconde stratégie, sur architecture 2D, concerne une gravure du SiCOH par chimie en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec un ajout restreint à 2 sccm de  $\text{SiCl}_4$ . Nous avons montré que les mécanismes sont similaires à la gravure du c-Si et du  $\text{SiO}_2$ . Un temps d'application long ou bien l'ajout de  $\text{SiCl}_4$  dans la chimie  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  entraîne la croissance d'un oxyde et par conséquent un arrêt de gravure. Pour une épaisseur de SiCOH inférieure ou égale à 2 nm, l'utilisation de cette chimie semble être adaptée pour terminer la gravure du SiCOH. Cependant, nous n'avons pas pu tester cette chimie sur plaque avec motifs. Cette chimie mériterait d'être testée après une gravure principale en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{He}$ . Cela pourrait confirmer ou infirmer l'avantage de cette chimie sur une meilleure préservation du CD total des espaceurs de grille et vérifier si une amélioration au niveau du pied est avérée.

Enfin, une dernière stratégie sur architecture 2D consiste à tester différentes chimies hydrofluorocarbonées pour tenter d'améliorer les sélectivités de gravure entre le SiCOH et le c-Si. Un ajout d'une quantité d' $\text{O}_2$  (entre 4 et 10 sccm) et une tension de polarisation (entre 65 et 320 Vbias) dans une chimie en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  ont montré une légère amélioration de la sélectivité comparativement à la gravure traditionnelle en  $\text{CHF}_3/\text{He}$ .

Des sélectivités de gravure de l'ordre de 5 ont été atteintes pour le couple de paramètre 4 sccm d'O<sub>2</sub> et 300 V<sub>bias</sub>. Cependant, ce gain de sélectivité apporté par l'augmentation de la vitesse de gravure du SiCOH conduit à une consommation de c-Si non négligeable. Cette condition limite alors l'utilisation de ce procédé à une gravure partielle. De plus, nous avons montré, en annexe n°3, que l'application de cette chimie participe à une modification sur une profondeur de quelque nanomètre, typiquement entre 4 et 5 nm. Cette couche modifiée peut être retirée sélectivement par nettoyage par gravure humide en HF 1 %. Cette dernière stratégie a été appliquée sur plaques avec motifs. Les résultats d'observations MET sont présentés sur la Figure 96.

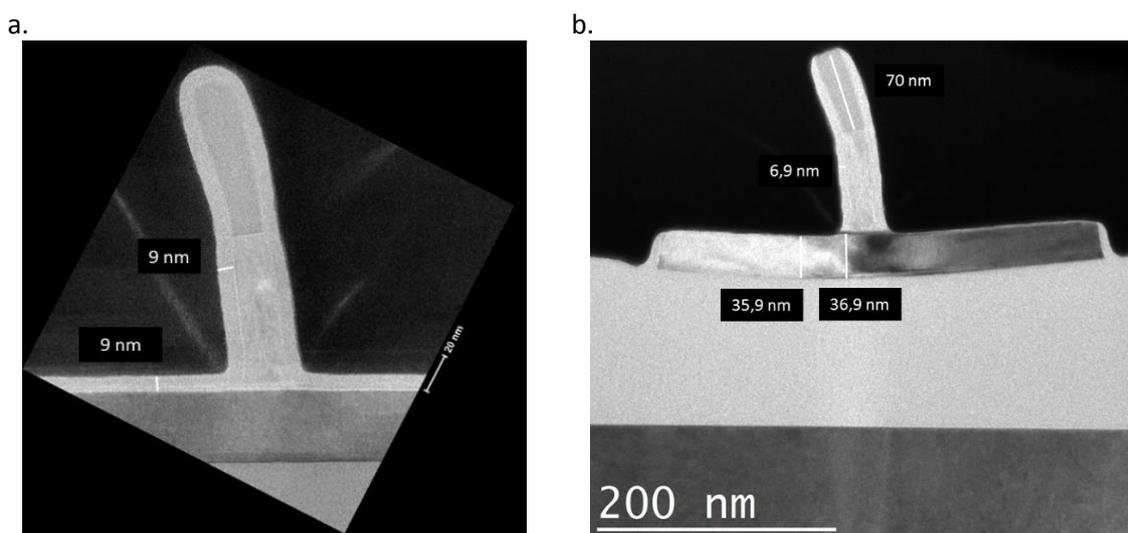


Figure 96 : Observation MET du motif après dépôt des espaceurs de grille en SiCOH (a) et après gravure en CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/He avec 4 sccm d'O<sub>2</sub> à 300 V<sub>bias</sub> durant 10 s + gravure humide en HF 1 % durant 30 s (b).

La Figure 96 montre qu'après le procédé de gravure, le SiCOH au-dessus de la ZA est totalement gravé avec une consommation de c-Si limitée à 1 nm. Cependant, malgré la plus grande directivité apportée par l'augmentation de la tension de polarisation, nous observons une perte d'épaisseur latérale des espaceurs de grille de l'ordre de 2 nm avec un léger pied à leurs bases. Nous supposons que cette perte d'épaisseur latérale pourrait être à l'origine de la formation du pied. En effet, cette zone n'est pas modifiée durant l'étape de gravure. Cette perspective doit être complétée par l'application d'une étape d'épithaxie afin de vérifier que la surface de la ZA n'a pas été endommagée par le procédé. Une limitation avec ce procédé est qu'il semble ne pas être robuste. En effet, il doit être employé en tant que gravure partielle avec un contrôle précis du temps du procédé. Un temps mal contrôlé surconsommerait le c-Si de la ZA.

Au-delà de la perspective 2D, une perspective pour la gravure des espaceurs de grille en SiCOH pour des motifs à architecture 3D pourrait être l'application d'un procédé de gravure en ALE. En effet, nous avons vu, en annexe n°3, que le comportement à la gravure en chimie (hydro)fluorocarbonée et la composition chimique du matériau SiCOH sont relativement proche du SiO<sub>2</sub>, nous pourrions alors imaginer appliquer les stratégies d'ALE propre au SiO<sub>2</sub> directement sur le matériau SiCOH. La littérature préconise l'utilisation d'une première étape en chimie (hydro)fluorocarbonée avec les gaz C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ou CHF<sub>3</sub> et une seconde étape de plasma d'Ar ou d'O<sub>2</sub> pour la gravure en ALE du SiO<sub>2</sub> [Metzler2016] [Tsutsumi2017] [Kho2018] [Dallorto2019]. Par ailleurs, nous avons vu que des chimies à base de CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ou CH<sub>3</sub>F sont trop polymérisantes à faible tension de polarisation et ne permettent pas de réaliser un dépôt sélectif entre les deux matériaux. Les chimies en C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> et CHF<sub>3</sub> semblent être adéquates.

La Figure 97 résume le principe d’ALE appliqué sur les matériaux SiCOH et c-Si lors d’une gravure de motifs à architecture 3D.

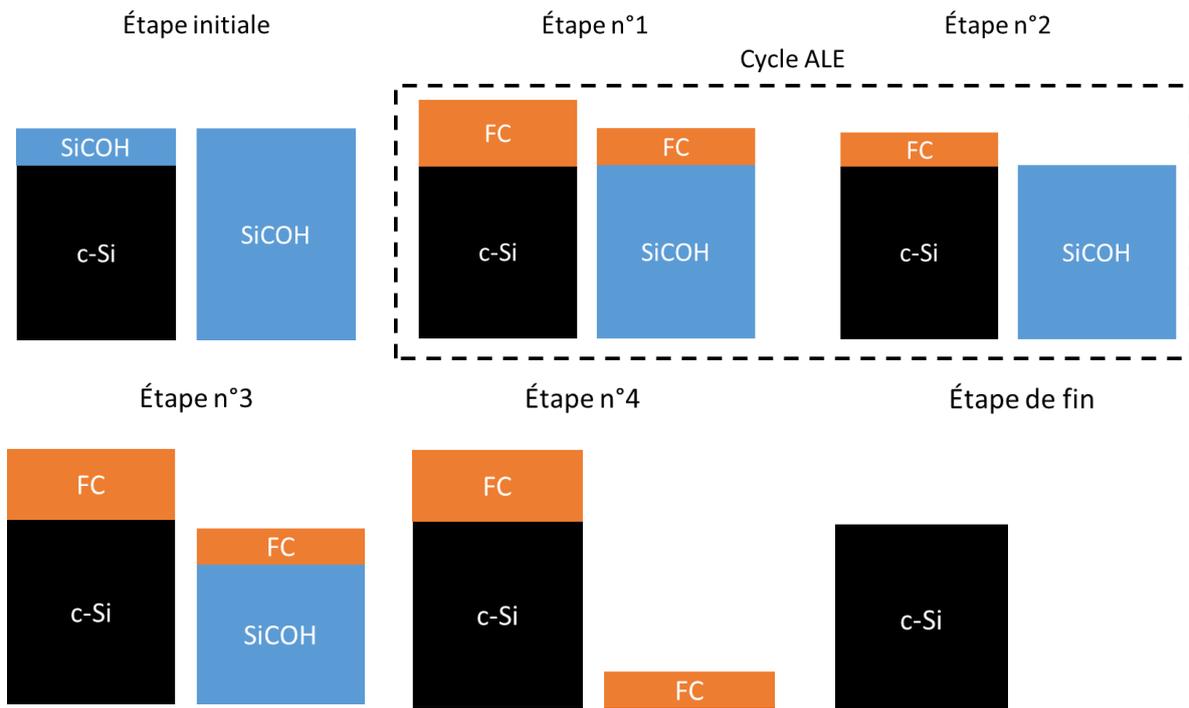


Figure 97 : Schématisation des étapes de gravure SiCOH sélectivement au c-Si par procédé ALE.

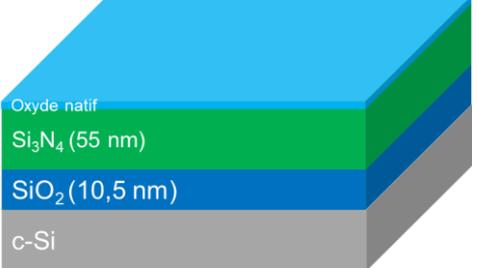
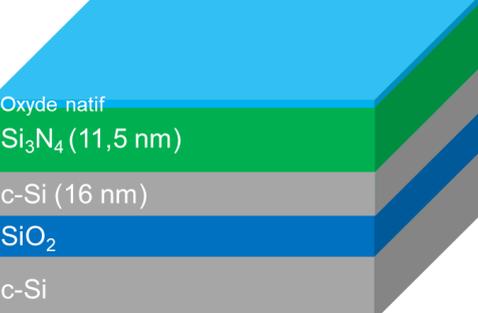
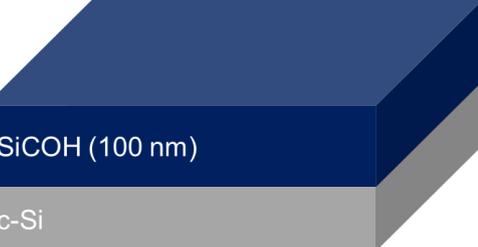
Ce procédé peut être résumé par les étapes suivantes :

- L'étape n°1 consiste en l'application d'une chimie polymérisante ( $C_4F_8$  ou  $CHF_3$ ) permettant de déposer une couche de fluorocarbure plus importante sur le c-Si que sur le SiCOH.
- L'étape n°2 consiste à retirer la couche fluorocarbonée par plasma d'Ar ou d' $O_2$  tout en préservant une épaisseur de couche suffisante sur le c-Si.
- (L'étape n°3 est identique à l'étape n°1 et est montrée à titre illustratif).
- L'étape n°4 est une répétition des étapes n°1 et n°2. Il s'agit du cycle ALE. Ce cycle est répété un certain nombre de fois jusqu'à atteindre une gravure complète du SiCOH.
- L'étape n°5 pourrait consister par retirer les couches fluorocarbonées restantes par une gravure sèche en  $O_2$ .

Ainsi, cette méthode pourrait avoir l'avantage de terminer la gravure des espaceurs parasites avec une consommation du c-Si limitée pour une architecture 3D. Cependant, il est à noter que cette méthode ne peut être sélective qu'au c-Si. En effet, si la couche d'arrêt du SiCOH est en  $SiO_2$ , un nombre de cycles plus important consommerait alors cette couche d'arrêt. La gravure du SiCOH sélective au  $SiO_2$  pour des applications d'espaceurs de grille à architecture 3D est un problème difficile et constitue à ce jour un véritable défi.

# Annexe n°1 : Matériaux utilisés

Durant cette thèse, nous avons utilisé de nombreux matériaux. Le Tableau 14 résume les empilements de ces matériaux avec leurs désignations utilisées dans le manuscrit.

| Matériaux                      |                              | Schéma de l'empilement   |
|--------------------------------|------------------------------|--|
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | LPCVD/SiO <sub>2</sub> /c-Si |  <p>Oxyde natif<br/>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (55 nm)<br/>SiO<sub>2</sub> (10,5 nm)<br/>c-Si</p>           |
|                                | PEALD/SOI                    |  <p>Oxyde natif<br/>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (11,5 nm)<br/>c-Si (16 nm)<br/>SiO<sub>2</sub><br/>c-Si</p> |
|                                | PECVD/c-Si                   |  <p>Oxyde natif<br/>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><br/>c-Si</p>   |
| SiCOH                          | PECVD/c-Si                   |  <p>SiCOH (100 nm)<br/>c-Si</p>  |
|                                | PECVD/SOI                    |  <p>SiCOH (9 nm)<br/>c-Si (16 nm)<br/>SiO<sub>2</sub> (100 nm)<br/>c-Si</p>                                |

**Annexe n 1 : Matériaux utilisés**

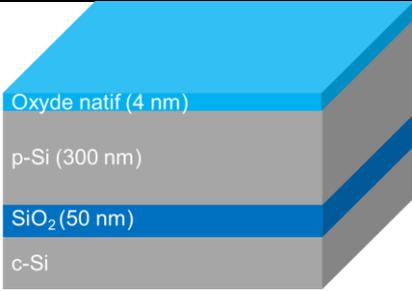
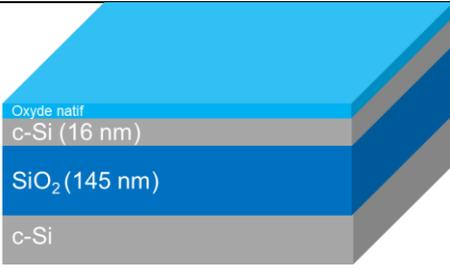
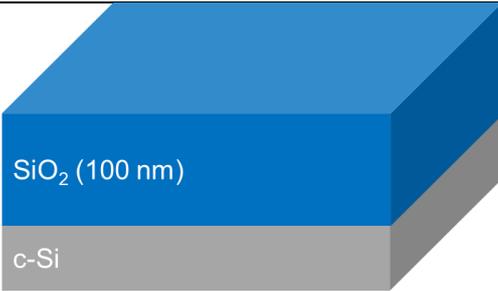
|                  |                             |   |
|------------------|-----------------------------|---|
|                  | c-Si                        |  <p>Oxyde natif<br/>c-Si</p>  |
| Si               | p-Si/SiO <sub>2</sub> /c-Si |  <p>Oxyde natif (4 nm)<br/>p-Si (300 nm)<br/>SiO<sub>2</sub> (50 nm)<br/>c-Si</p> |
|                  | SOI                         |  <p>Oxyde natif<br/>c-Si (16 nm)<br/>SiO<sub>2</sub> (145 nm)<br/>c-Si</p>        |
| SiO <sub>2</sub> | Oxyde thermique             |  <p>SiO<sub>2</sub> (100 nm)<br/>c-Si</p>  |

Tableau 14 : Matériaux utilisés durant la thèse.

## Annexe n°2 : Étude des différents nitrures de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) est utilisé à l'état amorphe pour de nombreuses applications telles que l'utilisation pour les masques durs, les couches d'arrêt et les espaceurs de grille. Ses propriétés sont très dépendantes du type de dépôt utilisé notamment le dépôt chimique à basse pression (LPCVD ou *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD ou *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). La première technique LPCVD opère à haute température, dans la gamme autour de 750 °C et favorise une formation notée Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:H. Ce composé est proche de la stœchiométrie Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec une faible teneur en hydrogène comparativement à un matériau produit par la technique PECVD [Joshi2000]. Les précurseurs utilisés pour le déposer sont principalement le SiH<sub>4</sub> et le NH<sub>3</sub> avec ou non-ajout de N<sub>2</sub> [Guraya1990] [Joshi2000] [Yang2018]. Cependant, avec la diminution de la taille des transistors, le besoin d'avoir un dépôt à plus basse température ainsi que celui d'obtenir un dépôt conforme devient nécessaire pour les matériaux [IRDS2020]. Pour les espaceurs de grille, le dépôt à 630 °C par PEALD (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*) est devenu une technique privilégiée pour des nœuds technologiques en dessous de 32/28nm [Koehler2012] [Murray2014].

L'objet de cette annexe est d'étudier l'impact de différents types de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur la gravure en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub>. Cette étude s'appuie sur des caractérisations ToF-SIMS et XPS sur l'exposition de ces Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avant et après gravure.

Le Tableau 15 résume les différents types de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à disposition. Un Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> déposé par LPCVD à 780 °C par la machine TEL Formula™ de l'équipementier Tokyo Electron a été utilisée avec une épaisseur de 55 nm et de 160 nm pour l'étude de longues gravures. Un Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> déposé par PEALD à 630°C sur l'équipement TELindy™ est celui utilisé pour le dépôt autour de la grille des motifs. Des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> spécifiques déposés par PECVD à différentes températures avec la machine Producer™ du fabricant Applied Materials ont également été étudiés. Les épaisseurs gravées caractérisées par ellipsométrie sont indiquées pour une gravure avec la chimie en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de 2 sccm de SiCl<sub>4</sub> durant 60 s.

| Désignation des Nitrure de Silicium (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) | Épaisseur (nm)       | Température de dépôt (°C) | Type de dépôt | Épaisseur gravée (nm) |
|---|----------------------|---------------------------|---------------|-----------------------|
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> masque dur 320°C                       | 100                  | 320                       | PECVD         | 15,6                  |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> espaceur TSA                           | 40                   | 400                       | PECVD         | 14                    |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> espaceur                               | 50                   | 400                       | PECVD         | 17,2                  |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> masque dur 480°C                       | 50                   | 480                       | PECVD         | 13                    |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> espaceur PEALD                         | 11,5 ; 12 ; 16 et 55 | 630                       | PEALD         | 18                    |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> LPCVD                                  | 55 et 160            | 780                       | LPCVD         | 18                    |

Tableau 15 : Résumé des différents types de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Des études en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) n'ont pas abouti à des corrélations claires entre les valeurs des différentes d'épaisseurs gravées et les différents Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Le manque de connaissance des précurseurs utilisés lors du dépôt de ces matériaux peut rendre difficile l'interprétation de ces résultats.

## Annexe n 2 : Étude des différents nitrures de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

La Figure 98 présente les résultats d'analyses XPS en profondeur (23,75°) de différents types de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avant gravure. La Figure 99 présente les résultats en XPS en profondeur (23,75°) en quasi *in situ* après gravure durant 60 s.

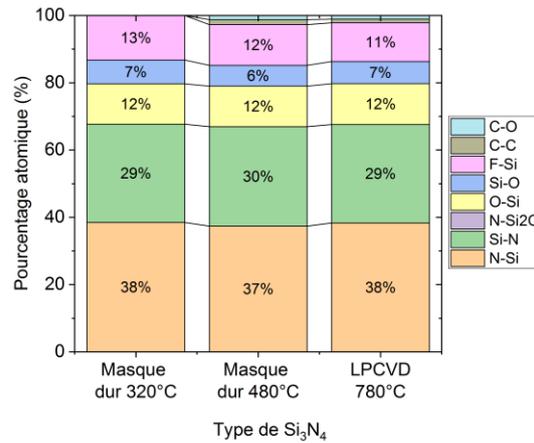
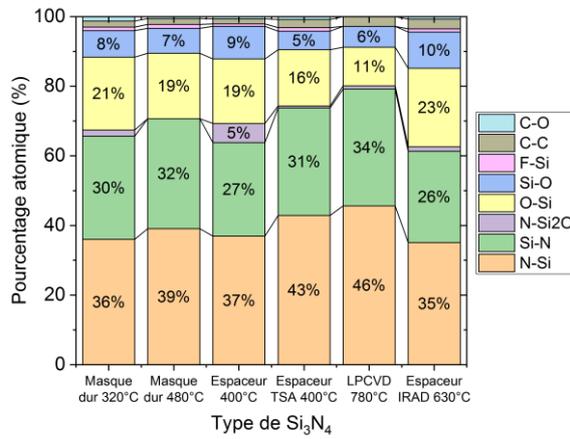


Figure 98 : Analyse XPS quasi *in situ* en profondeur (23,75°) des différents types de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Figure 99 : Analyse XPS quasi *in situ* en profondeur (23,75°) après gravure de 60 s.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>)

Sur la Figure 98, les pourcentages atomiques des liaisons détectées sont sensiblement équivalents sur les six Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> caractérisés. Les rapports des pourcentages atomiques des liaisons entre le Si-N et le N-Si sont proches d'une stœchiométrie de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec la présence d'un oxyde natif sur chacun de ces Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Après gravure, nous comparons sur la Figure 99, les Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présentant une plus grande proportion du rapport de Si-N/N-Si (égale à 0,83 pour les masques durs à 320 et 480 °C) par rapport au Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présentant un rapport de Si-N/N-Si plus faible (égale à 0,74 pour le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> LPCVD). Après gravure, peu de différence est observée sur les pourcentages atomiques. Une couche de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub> est présente sur les différents Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> étudiés.

Des analyses complémentaires en ToF-SiMS sont réalisées pour déterminer la quantité relative d'hydrogène en volume entre les Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La Figure 100 résume les résultats de caractérisation en ToF-SiMS sur la quantité relative du rapport H/SiN dans les matériaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de leur température de dépôt avant et après gravure durant 60 s.

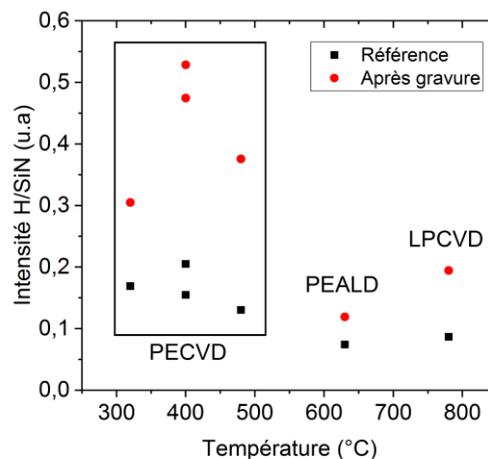


Figure 100 : Rapport H/SiN sur différents types de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avant et après gravure.

Avant gravure, nous distinguons deux groupes. Nous regroupons les Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> déposés en PECVD car ils présentent une quantité H/SiN relativement proche les uns des autres. Le deuxième regroupe les Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> déposés par PEALD et LPCVD présentant un rapport H/SiN semblable. Il est 2 à 3 fois inférieur au groupe des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PECVD.

Cette observation est cohérente avec une quantité d'hydrogène qui est plus importante par une technique de dépôt PECVD à plus basse température que les techniques de dépôt LPCVD et un PEALD à plus hautes températures. En effet, l'effet de la température de dépôt réduit la proportion d'hydrogène dans les Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Joshi2000]. Après gravure, nous observons une augmentation d'un facteur 2 à 3 du rapport H/SiN pour tous les Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> étudiés.

En conclusion, une analyse XPS en profondeur avant et après gravure des différents Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ne révèle pas de différences significatives dans les pourcentages atomiques. Le rapport du pourcentage atomique des liaisons entre le Si-N et le N-Si est proche d'une stœchiométrie de 1,33 du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec la présence d'un oxyde natif en surface avant gravure. La nature chimique de la couche en surface après gravure est similaire entre les Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> étudiés. Elle est de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>F<sub>z</sub>. La nature chimique ne semble pas expliquée les différences d'épaisseurs gravée entre les Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Le rapport H/SiN caractérisé par ToF-SIMS montre une différence entre le groupe de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PECVD et les groupes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> LPCVD et PEALD avant et après gravure. **Nous supposons que l'hydrogène présent initialement dans les matériaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pourrait impacter les mécanismes de gravure.**

Le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PEALD utilisé pour le dépôt des espaceurs de grille de nos motifs 3D présentent une faible concentration d'hydrogène (comme pour le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> LPCVD) comparativement aux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PECVD. **Ainsi, en raison de sa disponibilité, de caractéristiques et de comportement à la gravure similaires avec le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PEALD, nous travaillons sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> LPCVD pour établir nos mécanismes de gravure dans le chapitre 3.**

## Annexe n°3 : Gravure SiCOH

Cette annexe a pour objectif de synthétiser les résultats de la gravure du matériau SiCOH en vue de son application sur des motifs de transistors à architectures 2D ou 3D. Elle constitue une base pour de futurs travaux.

À l'aide des renseignements de la littérature rappelés dans une première partie et après avoir caractérisé ce matériau dans une seconde partie, nous nous sommes concentrés sur trois approches :

- une approche basée sur la modification de surface du matériau par implantation d'atomes d'oxygène (partie III),
- une étude de la compatibilité de la chimie de gravure à base de  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  développée pour la gravure des espaceurs en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans le chapitre 3 sur ce nouveau matériau (partie IV),
- une étude de l'étape de gravure principale par chimie (hydro)fluorocarbonée avec pour but d'améliorer la sélectivité de gravure entre les matériaux SiCOH et c-Si tout en limitant la consommation du c-Si de la ZA (partie V).

### I. État de l'art sur la gravure du matériau SiCOH

Dans la littérature, le matériau SiCOH a beaucoup été étudié pour sa faible constante diélectrique. Il est mentionné sous la forme de SiOC, de SiCOH, p-SiCOH, ou encore d'organosilicate (OSG). Une littérature abondante existe sur la gravure dans des réacteurs CCP de SiCOH lorsqu'il est poreux. Il est notamment utilisé comme matériau isolant pour les interconnexions en BEOL. Cependant, dans le cadre de la gravure des espaceurs de grille, seul un **SiCOH dense** est utilisé.

Le matériau SiCOH a une constante diélectrique qui dépend de sa densité, de sa porosité, de la taille des pores, de la technique de dépôt et des précurseurs utilisés pour son dépôt [Kim2007] [Possémé2015] [Ding2018] [Lee2018] [Miyajima2019]. La constante diélectrique du SiCOH dense est proche de 4. Cette faible valeur s'explique par une polarisation de la liaison Si-C faiblement ionique. Ainsi, plus il y a un pourcentage de carbone élevé plus la constante diélectrique est faible [Song2020]. Comme le carbone est responsable de la baisse de la constante diélectrique, l'objectif est de trouver un procédé qui permet d'une part de graver le SiCOH tout en maintenant cette constante diélectrique.

Dans cette partie, nous tâchons de retenir les informations permettant une meilleure compréhension des mécanismes de gravure du matériau SiCOH et les informations relatives du matériau SiCOH dense pour la gravure des espaceurs de grille.

#### I.1. Mécanismes de gravure du SiCOH poreux

Plusieurs gaz à base de fluor, de fluorocarbure, d'oxygène et d'hydrogène sont couramment utilisés pour obtenir des espèces réactives dans le plasma pour graver le SiCOH [Donnelly2013]. Les ions énergétiques de fluor réagissent avec le Si et forment des espèces volatiles telles que  $\text{SiF}_x$  [Baklanov2013]. L'hélium et l'argon sont des gaz de dilution et apportent un bombardement additionnel [Maex2003].

L'interaction entre une chimie fluorocarbonée le SiCOH poreux a été étudié par Possémé *et al.* [Possémé2003]. La gravure est contrôlée par la couche de fluorocarbure déposée durant la gravure. Comme pour le SiO<sub>2</sub>, plus la couche fluorocarbonée est épaisse, plus les ions énergétiques dissipent leurs énergies dans cette couche et donc diminuer la vitesse de gravure. La composition de la couche fluorocarbonée joue également un rôle. Selon la surface du matériau riche en hydrogène ou non, l'hydrogène présent dans le film ou dans le plasma s'associe avec les ions fluors pour en diminuer la concentration. Le rôle de l'oxygène consomme le film fluorocarboné pour former des espèces volatiles de type CO, CO<sub>2</sub> et COF<sub>2</sub>. En fonction du matériau le ratio F/C de la couche fluorocarbonée évolue en fonction de la quantité d'Ar de dilution introduit dans la chambre.

Shamiryán *et al.* montre que l'action combinée du fluor et de l'oxygène est intéressante pour la gravure du SiOCH. Un plasma d'oxygène seul modifie l'extrême surface pour former une couche de SiO<sub>2</sub>, tandis qu'une couche de fluorocarbure se forme sur le matériau pour un plasma de fluor. La combinaison des deux entraîne la gravure de la couche de SiCOH induit par la présence des espèces de fluor. Quand le ratio est optimal, la vitesse d'oxydation est égale à la vitesse de gravure de l'oxyde ce qui conduit à une vitesse de gravure maximale. La Figure 101 montre que ce ratio est décalé en présence de SiCH car le matériau a besoin d'une plus grande quantité d'oxygène pour s'oxyder que le SiOCH.

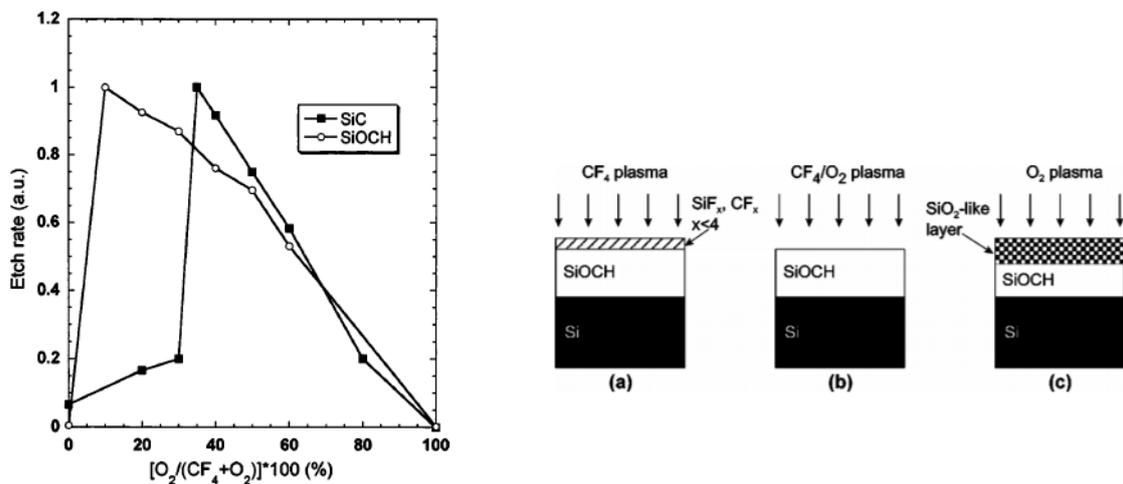


Figure 101 : Vitesse de gravure du SiOCH et du SiCH en fonction du rapport O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>) [Shamiryán2002].

L'action du fluor formé dans le plasma diffuse dans le polymère. L'addition de ce fluor en surface diminue généralement la constante diélectrique, la liaison C-F étant plus forte que la liaison C-H [Maex2003]. Pour un débit d'O<sub>2</sub> trop important, l'oxygène dégrade le matériau SiOCH en réagissant avec le carbone et l'hydrogène en extrême surface et convertit la surface du matériau en SiO<sub>2</sub> [Furusawa2001] [Shamiryán2002]. L'épaisseur de cette couche dépend du temps d'exposition et de la concentration dans le plasma. Des effets de densification peuvent également être observés [Shamiryán2002] [Baklanov2013].

Ainsi, nous venons de voir que la présence de fluor dans les chimies fluorocarbonées est nécessaire pour graver le SiCOH poreux. La composition de ce matériau rend les mécanismes de gravure proche de celle du SiO<sub>2</sub> [Donnelly2013]. Nous retenons que quels que soient les éléments ajoutés à la chimie (oxygène, azote, hydrogène), ces éléments interagissent privilégiément avec le carbone. Concernant le SiCOH dense pour une application aux espaceurs de grille, nous pouvons nous attendre à ce même constat.

## I.2. Gravure des espaceurs de grille en SiCOH dense

Deux approches ont été étudiées pour la gravure du matériau SiCOH dense pour l'application des espaceurs de grille : par chimie hydrofluorocarbonée et par modification via une implantation d'éléments légers.

### I.2.1. Approche par chimie hydrofluorocarbonée

L'approche de gravure par chimie hydrofluorocarbonée a fait l'objet d'études approfondies dans la thèse de M. Garcia Barros pour l'application des espaceurs à architecture 2D sub-14 nm CMOS sur substrat FDSOI [GarciaBarros2018].

Comme pour la gravure du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la chimie hydrofluorocarbonée à base de CHF<sub>3</sub> est diluée par de l'hélium qui participe à la dissociation de la molécule CHF<sub>3</sub> [Nguyen2016] et apporte les ions fluorés nécessaires à la gravure [Coburn1979] [Flamm1981]. M. Garcia Barros a estimé la vitesse de gravure sur SiCOH à 19,2 nm.min<sup>-1</sup> et sur Si-Poly à 11,7 nm.min<sup>-1</sup> avec cette chimie à 110 °C [GarciaBarros2018].

La sélectivité de la gravure principale entre SiCOH et Si-poly est donc proche de 2. L'auteur a caractérisé la composition de surface après la gravure principale par XPS. Il a observé la présence de carbone lié à différentes espèces telles que le carbone, le fluor, l'oxygène ou encore le silicium. Il en a déduit qu'une fine couche de polymère fluorocarbonée riche en fluor se formait sur SiCOH tout en le gravant continuellement. Ce polymère explique ainsi la très faible sélectivité observée entre les deux matériaux. Ces travaux constituent le point de départ de notre étude sur les chimies hydrofluorocarbonées dans la partie V afin de tenter d'améliorer la sélectivité de gravure.

### I.2.2. Approche par modification

Afin d'améliorer la sélectivité de gravure, une approche différente par implantation d'éléments légers dans un réacteur ICP a été étudié par Possémé *et al.* [Posseme2018]. Selon la tension de polarisation appliquée au substrat, l'épaisseur de SiCOH modifié par le plasma d'hydrogène varie. La couche modifiée peut être retirée sélectivement après application d'une gravure humide en HF 1 %. Cette application a été réalisée sur motif 2D et a montré des résultats intéressants. Le mécanisme réactionnel proposé par M. Garcia Barros durant sa thèse est le suivant [GarciaBarros2018] :



L'apport d'hydrogène modifie le matériau en un oxyde de type SiOH par formation d'espèces volatiles CH<sub>x</sub>. La couche modifiée d'oxyde peut alors se retirer sélectivement par gravure humide en HF diluée. Des applications sur plaques avec motifs ont été réalisées.

La Figure 102a et la Figure 102b présentent deux conditions d'implantation d'hydrogène avec retrait par gravure humide en HF 1 % et reprise d'épitaxie de SiGe.

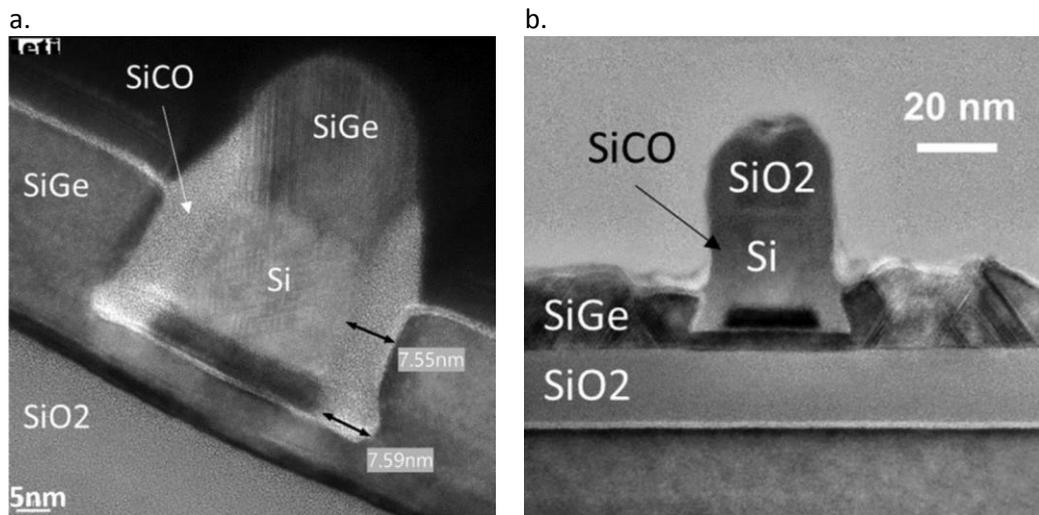


Figure 102 : Images MET du motif la condition après implantation d'H à 400 V suivi de 210 s de HF 1 % durant 210 s et d'une épitaxie de SiGe (a) après implantation d'H à 500 V suivi de 60 s de HF 1 % durant 210 s et d'une épitaxie de SiGe (b) [Possémé2018].

Nous remarquons sur la Figure 102a, une reprise d'épitaxie de SiGe sur la grille en Si. Celle-ci est rédhibitoire pour les étapes suivantes d'intégration. La consommation de l'intégralité du masque dur d'oxyde est attribuée par le temps long de la gravure humide. Pour une implantation plus énergétique et un temps plus court de gravure humide, la Figure 102b montre que le masque dur en oxyde est préservé mais que la reprise d'épitaxie sur la ZA est de moins bonne qualité que la condition de la Figure 102a.

En effet, nous supposons que l'apport énergétique des atomes d'hydrogène est responsable de l'endommagement de la couche de Si de la ZA. Ces résultats montrent les limitations de cette approche. Des études sont en cours pour améliorer ces résultats. Nous nous proposons, dans la partie III, une voie nouvelle d'implantation d'oxygène.

## II. Caractérisation du matériau SiCOH

Afin d'étudier l'influence de la gravure sur ce matériau, une caractérisation préalable avant gravure est réalisée. La Figure 103 représente les spectres XPS en profondeur (23,75°) des éléments constitutifs du matériau SiCOH.

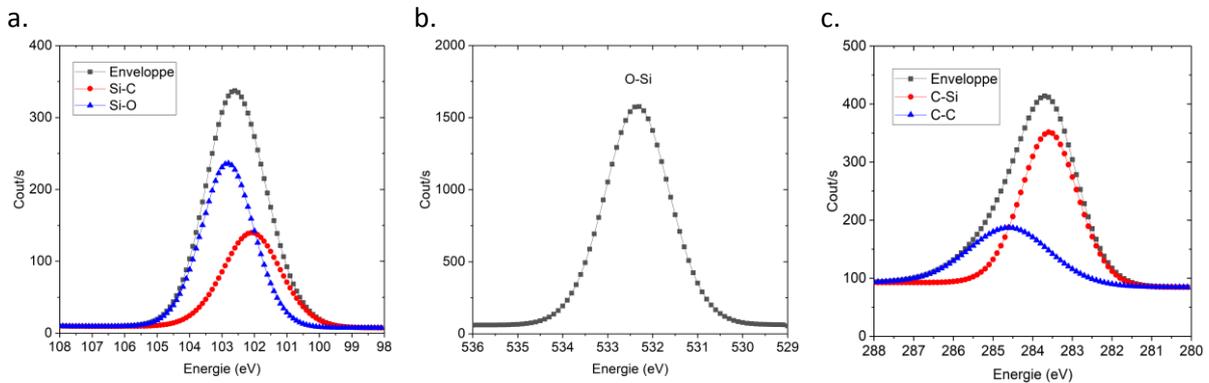


Figure 103 : Spectre XPS du matériau SiCOH, Si2p (a), O1s (b) et C1s (c).

Le spectre du silicium peut être décomposé en deux pics distincts. Un premier pic peut être attribué à la liaison Si-O à 103 eV [Cardinaud1989] et le second à Si-C à 102 eV [David2016]. Le spectre de l'oxygène est attribué à la liaison O-Si à 532,4 eV [Standaert1998]. Comme pour le spectre du silicium, le spectre du carbone peut être décomposé en deux pics. Cependant, l'absence de liaison C-O à 286 eV nous indique que le carbone du matériau semble être lié principalement avec le silicium par la liaison C-Si à 283,5 eV [Avila2001]. Un second pic est quant à lui associé au carbone lui-même par la liaison C-C à 284,9 eV [Standaert1998]. La stœchiométrie du matériau est semblable à un oxyde thermique de type SiO<sub>2</sub> avec une incorporation de carbone. Une analyse en profondeur estime sa stœchiométrie proche de SiC<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. La technique de caractérisation XPS ne permet pas de détecter directement la présence d'hydrogène. Une caractérisation en TOF-SIMS a mis en évidence la présence d'hydrogène. Cette caractérisation a de plus mis en évidence une homogénéité du matériau SiCOH sur son épaisseur. Pour ne pas faire d'ambiguïté dans la suite, nous appelons le matériau étudié SiCOH.

Contrairement au matériau SiOCH poreux utilisé pour le BEOL, des analyses en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) montrent une absence de pic à 1300 cm<sup>-1</sup> caractéristique du groupe méthyle [Tolstoy2003]. Elle indique que ce groupe n'est pas présent dans la structure du matériau [Benoit2015]. Un pic à 840 cm<sup>-1</sup> est associé à la liaison Si-C et les pics à 1080 et 1200 cm<sup>-1</sup> correspondent à la liaison Si-O-Si [Tolstoy2003].

Enfin, une caractérisation en goutte de mercure confirme une valeur de constante diélectrique du matériau SiCOH proche de 4.

### III. Modification du SiCOH par implantation d'atomes d'oxygène

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier une approche de modification du matériau SiCOH par implantation d'atomes d'oxygène. La Figure 104 présente une simulation d'implantation d'atomes d'oxygène à différentes énergies dans le matériau SiCOH tandis que la Figure 105 montre les résultats d'analyses XPS *ex situ* en profondeur après application d'un plasma d'O<sub>2</sub> (voir condition Tableau 7) à différentes tensions de polarisation durant 20 s.

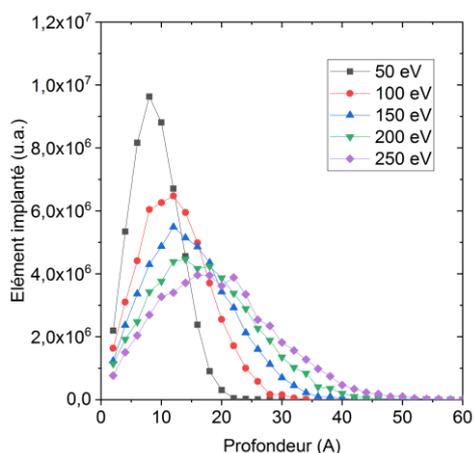


Figure 104 : Simulation d'implantation d'oxygène dans le SiCOH.

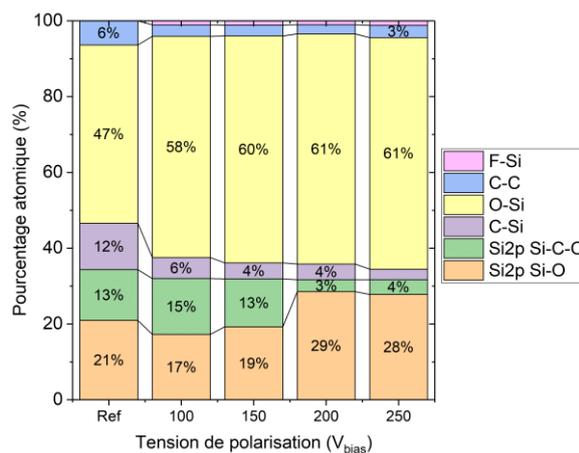


Figure 105 : XPS *ex situ* en profondeur (23,75°) de l'application d'un plasma d'O<sub>2</sub> à différentes tensions de polarisation.

Nous observons sur la Figure 104 que plus l'énergie d'implantation augmente plus la distribution d'atomes d'oxygène implantés dans le matériau est large et son maximum est profond. À 50 eV la distribution est centrée sur une épaisseur de 1 à 2 nm. À mesure que l'énergie d'implantation augmente la distribution d'atomes d'oxygène implantés s'étale jusqu'à 5 nm pour 250 eV.

Sur la Figure 105, le pourcentage atomique de la liaison O-Si augmente de 47 à 61 % à mesure que la tension de polarisation augmente. Les pourcentages atomiques des liaisons Si-C et C-Si caractéristiques du matériau SiCOH diminuent pour atteindre moins de 4 % à 250 V<sub>bias</sub>. L'interaction d'oxygène énergétiques avec le matériau semble le modifier en réduisant ainsi la quantité de carbone en adéquation avec la littérature [Shamiryman2002]. Le mécanisme réactionnel semble être similaire à celui de l'implantation d'hydrogène. Ce mécanisme pourrait être le suivant :



Le SiCOH est modifié en un oxyde par formation d'espèces volatiles de type CO<sub>x</sub>. Cette réaction est probable en raison de l'énergie de liaison du Si-C qui est environ deux fois moins importante que la liaison Si-O (451 kJ/mol et 800 kJ/mol respectivement) [Rumble2020]. Cela suggère que les liaisons Si-C se dissocient préférentiellement par rapport aux liaisons Si-O.

La Figure 106 montre les mesures ellipsométriques d'un modèle bicouche SiO<sub>2</sub>/SiCOH (voir chapitre 2.IV.1.3) des épaisseurs relatives après application d'un plasma d'O<sub>2</sub> durant 20 s en fonction de la tension de polarisation avant et après gravure humide en HF 1 % durant 30 s.

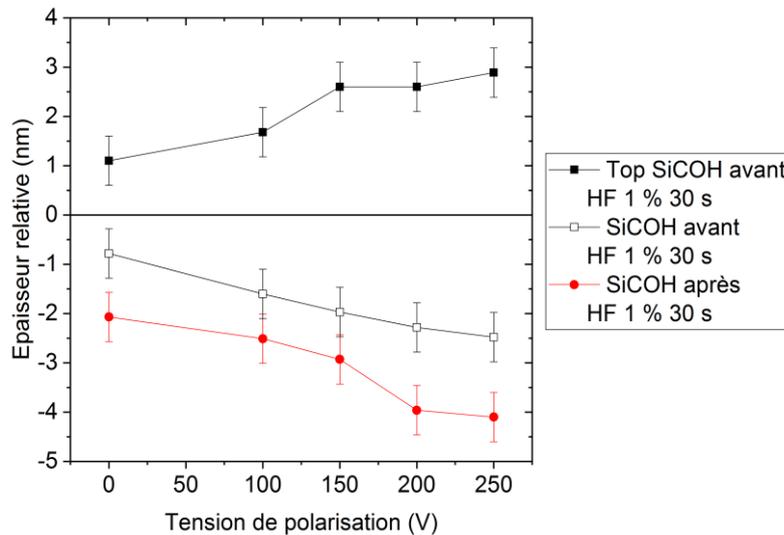


Figure 106 : Implantation d'O<sub>2</sub> sur plaque sans motif en fonction de la tension de polarisation avant et après gravure humide en HF 1 % durant 30 s.

(Condition d'implantation : 1000 W<sub>source</sub>, 10 mTorr, 50 °C, 200 sccm d'O<sub>2</sub> et 220 sccm d'He)

Les résultats des mesures indiquent sur la Figure 106 une augmentation de l'épaisseur d'oxyde sur le SiCOH de 1 à 3 nm et une diminution de l'épaisseur de SiCOH de 0,8 à 2,5 nm entre 0 et 250 V<sub>bias</sub> respectivement. Nous en déduisons que l'implantation d'oxygène modifie en surface le matériau SiCOH en adéquation avec les résultats XPS. Après nettoyage, la consommation du SiCOH est supérieure, elle diminue de 2 à 4 nm dans la plage considérée.

En conclusion, l'application d'un plasma d'O<sub>2</sub> permet de modifier précisément l'épaisseur du matériau SiCOH en un oxyde proche du SiO<sub>2</sub>. La tension de polarisation s'avère être un levier précis de contrôle de l'épaisseur retirée. Cependant, l'application de cette approche comme dernière étape de gravure plasma est délicate. En effet, cette étape est non sélective au Si car celui-ci pourrait facilement être oxydé pour de forte valeur de tension de polarisation et augmenterait la consommation du c-Si, typiquement inférieures à 3 nm.

## IV. Étude de la gravure du matériau SiCOH par chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ avec ajout de $\text{SiCl}_4$

Nous nous proposons dans cette partie d'étudier l'application de la chimie en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  sur le matériau SiCOH. La Figure 107 présente les résultats de mesure ellipsométriques des épaisseurs relatives en fonction de la durée du procédé pour différents débits de  $\text{SiCl}_4$ . La Figure 107a présente l'épaisseur déposée tandis que la Figure 107b présente l'épaisseur consommée de SiCOH après gravure humide en HF 1 % durant 30 s.

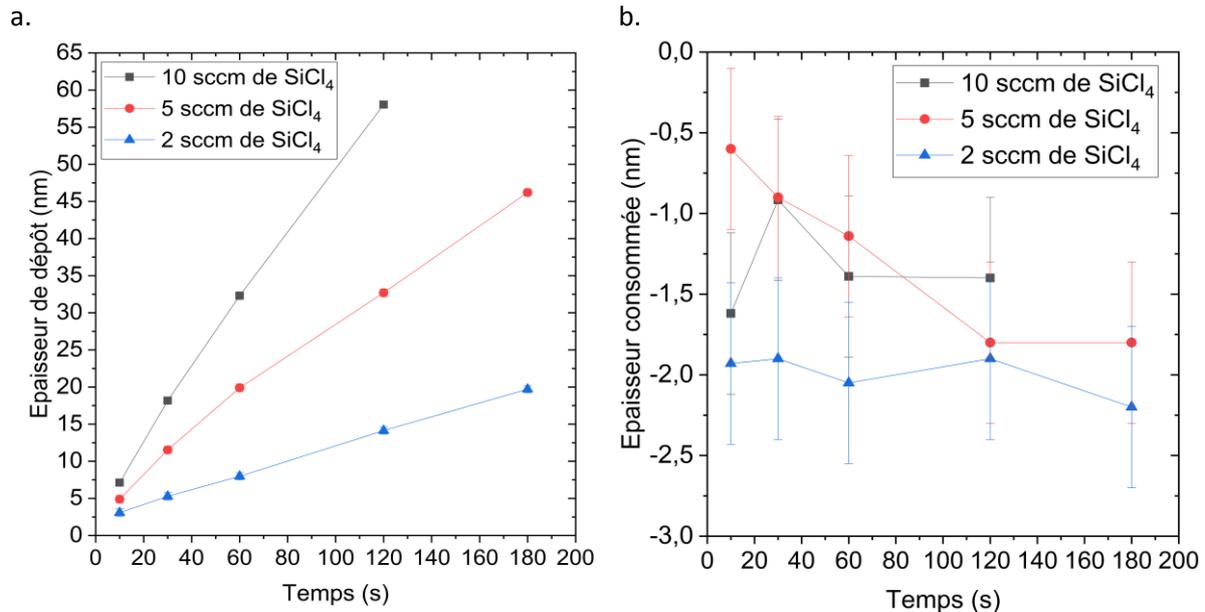


Figure 107 : Cinétique de dépôt (a) et de gravure après gravure humide en HF 1 % durant 30 s (b) du SiCOH en fonction du débit de  $\text{SiCl}_4$ .

(Conditions : 400  $W_{\text{source}}$ , 250  $V_{\text{bias}}$ , 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de  $\text{CH}_3\text{F}$ , 200 sccm d' $\text{O}_2$  et 120 sccm d'He)

À débit de  $\text{SiCl}_4$  fixé, la Figure 107a montre une augmentation d'épaisseur quasi linéaire en fonction du temps. La vitesse est d'autant plus élevée que le débit de  $\text{SiCl}_4$  dans la chimie est important. Elle est de 6, 14,3 et 27,5  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour 2, 5 et 10 sccm de  $\text{SiCl}_4$  respectivement. Sur la Figure 107b, après gravure humide, la consommation du SiCOH est faible. Elle est comprise entre 0,5 et 2 nm dans les conditions sondées. À 2 sccm de  $\text{SiCl}_4$  la gravure du SiCOH est d'environ 2 nm quel que soit le temps appliqué. Ceci indique un arrêt de gravure. Afin de caractériser la nature chimique de l'épaisseur qui se forme sur le matériau SiCOH, une analyse XPS est réalisée.

La Figure 108 présente les résultats d'analyses XPS quasi *in situ* en profondeur de la gravure à différent temps.

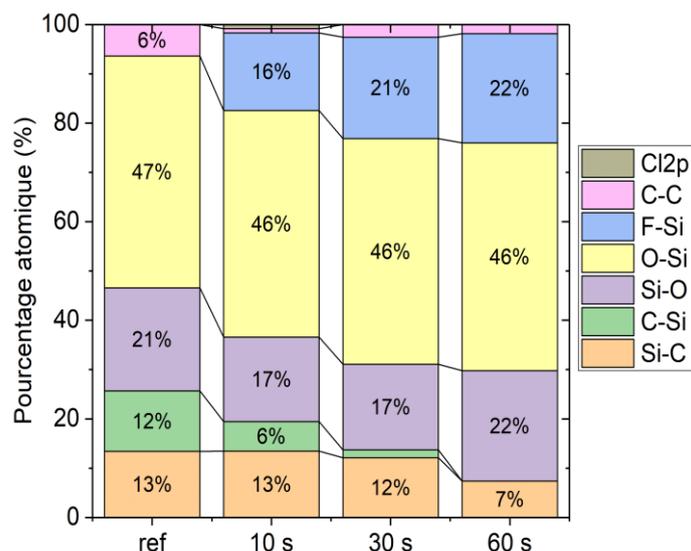


Figure 108 : Analyse XPS en quasi *in situ* en profondeur (23,75°) de la gravure à 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>.

(Conditions : 400 W<sub>source</sub>, 250 V<sub>bias</sub>, 90 mTorr, 50 °C, 200 sccm de CH<sub>3</sub>F, 200 sccm d'O<sub>2</sub>, 120 sccm d'He et 2 sccm de SiCl<sub>4</sub>)

Nous observons qu'après gravure, le pourcentage atomique de la liaison C-C diminue. Il passe de 6 à moins de 3 %. Les pourcentages atomiques des liaisons Si-C et C-Si diminuent de 13 à 7 % et de 12 à 0 % après 60 s tandis que les pourcentages des liaisons O-Si, Si-O sont stables durant la gravure à 46 et 20 % respectivement. Enfin, la gravure forme des liaisons F-Si à 16 à 22 % de pourcentage atomique.

Ces résultats montrent donc qu'un oxyde de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> est présent sur le matériau et que celui-ci croît en fonction du temps. Après nettoyage, une épaisseur de 2 nm est gravée, quel que soit le temps de gravure appliquée. Or, le SiCOH ne se grave pas en HF 1 % [GarciaBarros2018]. Pour expliquer ce résultat, nous supposons que la gravure modifie le matériau par déplétion de carbone sur les premiers nanomètres. Comme pour le cas de l'implantation d'O<sub>2</sub>, cette modification peut se justifier par la différence d'énergie de liaison entre le Si-O (800 kJ/mol) et le Si-C (451 kJ/mol) [Rumble2020]. La liaison Si-C est plus favorable énergétiquement pour se briser que la liaison Si-O. Le SiCOH modifié en un oxyde par formation probable d'espèces volatiles de type CO<sub>x</sub> conduirait alors à la consommation des deux premiers nanomètres observés après gravure humide. De même, l'argument de modification du matériau en un oxyde expliquerait également l'origine de la croissance de l'oxyde sur le matériau modifié par les mêmes mécanismes proposés dans le chapitre 3.

**La gravure du SiCOH par chimie en CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He avec ajout de SiCl<sub>4</sub> est similaire à la gravure du c-Si et du SiO<sub>2</sub>.** Un temps d'application long ou bien l'ajout de SiCl<sub>4</sub> dans la chimie CH<sub>3</sub>F/O<sub>2</sub>/He entraîne la croissance d'un oxyde fluoré épais et par conséquent un arrêt de gravure. Pour une épaisseur de SiCOH inférieur ou égale à 2 nm, l'utilisation de cette chimie semble être adaptée pour terminer la gravure du SiCOH. Cependant, nous n'avons pas pu tester cette chimie sur plaque avec motif. Cette chimie mériterait d'être testée après une gravure principale en CH<sub>3</sub>F/He. Cela pourrait confirmer ou infirmer l'avantage de cette chimie sur une meilleure préservation du CD total des espaceurs de grille et voir si une amélioration au niveau du pied des espaceurs est avérée.

## V. Étude de la gravure du matériau SiCOH par chimie (hydro)fluorocarbonée

La gravure des espaceurs de grille pour des architectures 2D en SiCOH est réalisée par l'application d'une étape de gravure principale en CHF<sub>3</sub>/He. Afin d'obtenir une meilleure compréhension de l'étape de gravure, nous étudions dans un premier temps la gravure du SiCOH et du c-Si pour différentes chimies (hydro)fluorocarbonées sur plaque sans motif. L'objectif est de trouver des conditions favorables à la gravure du SiCOH tout en réduisant la consommation du c-Si. Pour ce faire, la formation d'une couche de polymère suffisamment épaisse sur c-Si permettrait d'améliorer les sélectivités de gravure entre les deux matériaux. En effet, comme le matériau SiCOH est riche en oxygène, nous nous attendons à avoir une épaisseur fluorocarbonée moins importante que sur le c-Si [Possémé2003].

Dans un second temps, nous regardons l'action de deux paramètres : l'ajout d'O<sub>2</sub> dans la chimie et la variation de la tension de polarisation sur plaque sans motif. Le but est d'établir des conditions de contrôle de l'épaisseur de couche sur les deux matériaux afin d'obtenir une meilleure sélectivité de gravure. Des résultats présentant les meilleurs résultats sur plaque avec motifs sont également présentés.

### V.1. Étude de chimies hydrofluorocarbonées

À l'aide de chimies fluorocarbonées et hydrofluorocarbonées, nous étudions les molécules CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>F correspondant à des ratios F/C de 1 à 4. La tension de polarisation est fixée à 65 V<sub>bias</sub>. Les différentes conditions étudiées sont diluées dans l'hélium afin de faciliter la dissociation de ces molécules. Elles sont résumées dans le Tableau 16.

| Paramètres                            | Gravure en CF <sub>4</sub> /He | Gravure en CHF <sub>3</sub> /He | Gravure en CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /He | Gravure en CH <sub>3</sub> F/He |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|---------------------------------|
| Pression (mTorr)                      | 5                              | 5                               | 5   | 5                               |
| V <sub>bias</sub> (V)                 | 65                             | 65                              | 65  | 65                              |
| CF <sub>4</sub> (sccm)                | 30                             | 0                               | 0   | 0                               |
| CHF <sub>3</sub> (sccm)               | 0                              | 30                              | 0   | 0                               |
| CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (sccm) | 0                              | 0                               | 30  | 0                               |
| CH <sub>3</sub> F (sccm)              | 0                              | 0                               | 0   | 30                              |
| He (sccm)                             | 220                            | 220                             | 220   | 220                             |
| Température (°C)                      | 60                             | 60                              | 60  | 60                              |
| Puissance source (W)                  | 300                            | 300                             | 300   | 300                             |

Tableau 16 : Paramètre des chimies (hydro)fluorocarbonées utilisées.

La vitesse de gravure du SiCOH avec la chimie en CHF<sub>3</sub>/He est mesurée à 19,8 nm.min<sup>-1</sup> indépendamment de la durée entre 10 et 120 s. Elle est de 34,5 nm.min<sup>-1</sup> avec la chimie en CF<sub>4</sub>/He. Nous mesurons une vitesse de gravure du c-Si de 5,1 nm.min<sup>-1</sup> et 26,1 nm.min<sup>-1</sup> respectivement pour les deux chimies. La sélectivité de gravure est proche de 4 pour la chimie à base de CHF<sub>3</sub>/He et chute à environ 1 pour la chimie CF<sub>4</sub>/He. Ce résultat est cohérent avec la littérature [Eon2004] [Baklanov2013] dû fait que la molécule CF<sub>4</sub> est une source potentielle plus importante de fluor (ratio F/C de 4) par dissociation dans le plasma comparé à la molécule CHF<sub>3</sub> (ratio F/C de 3).

Afin de limiter la consommation du c-Si des études complémentaires sont réalisées en remplaçant la molécule CHF<sub>3</sub> par une molécule de CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ou de CH<sub>3</sub>F à même débit dans la chimie principale. À la tension de polarisation explorée, ces chimies sont polymérisantes et déposent une couche épaisse ne permettant pas d'observer de gravure. Des caractérisations par XPS confirment la croissance de dépôt de polymères fluorocarbonés.

Ainsi, l'application d'une gravure principale à base de  $\text{CF}_4/\text{He}$  ou de  $\text{CH}_3\text{F}/\text{He}$  ne permet pas d'avoir un mécanisme d'arrêt de gravure et d'obtenir des sélectivités importantes sans consommer le c-Si. Ces chimies sont très peu sélectives au c-Si, elles ne peuvent donc pas être utilisées pour terminer la gravure du SiCOH sous peine de graver le c-Si de la ZA sous-jacente. Ces chimies peuvent cependant être utilisées comme gravure partielle. Des observations MET ont confirmé que l'application d'un temps long de gravure en  $\text{CHF}_3/\text{He}$  permet d'éliminer le pied à la base des espaceurs de grille, mais cela au détriment de la consommation du c-Si.

Une stratégie possible est d'alors de nous intéresser à la chimie en  $\text{CHF}_3/\text{He}$  présentant la meilleure sélectivité et de l'enrichir d'une espèce polymérisante. Des expériences complémentaires en ce sens ont été réalisées. Les résultats de ces expériences (non présentées ici) ont montré qu'effectivement une meilleure sélectivité est obtenue pour l'ajout de 5 sccm de  $\text{CH}_4$  pour 65  $V_{\text{bias}}$  appliqués. Cependant, des cinétiques couplées à des analyses XPS ont également montré une croissance continue de couche de fluorocarbonée en fonction du temps sans avoir de dépôt sélectif sur les deux matériaux. Ce dépôt mène à un arrêt de gravure dès les premières secondes. Cette voie est alors limitée pour notre application et d'autres stratégies doivent être adoptées.

## V.2. Étude de chimies hydrofluorocarbonées avec ajout d' $\text{O}_2$

Une seconde stratégie est de partir initialement avec une chimie plus polymérisante que la molécule  $\text{CHF}_3$  et de contrôler l'épaisseur de la couche fluorocarbonée via les paramètres physiques de la chimie. Nous nous sommes intéressés à une chimie polymérisante à base de  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  au sein de laquelle deux paramètres que sont : la tension de polarisation et le débit d' $\text{O}_2$  varient. Les résultats obtenus sont ensuite appliqués sur plaques avec motifs.

### V.2.1. Étude de la tension de polarisation de chimie en $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$ avec ajout d' $\text{O}_2$

La Figure 109 présente les résultats de mesures ellipsométriques des épaisseurs gravées par l'application de la chimie  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  avec ajout d' $\text{O}_2$  en fonction de la tension de polarisation durant 60 s sur SiCOH (Figure 109a) et c-Si (Figure 109b) respectivement.

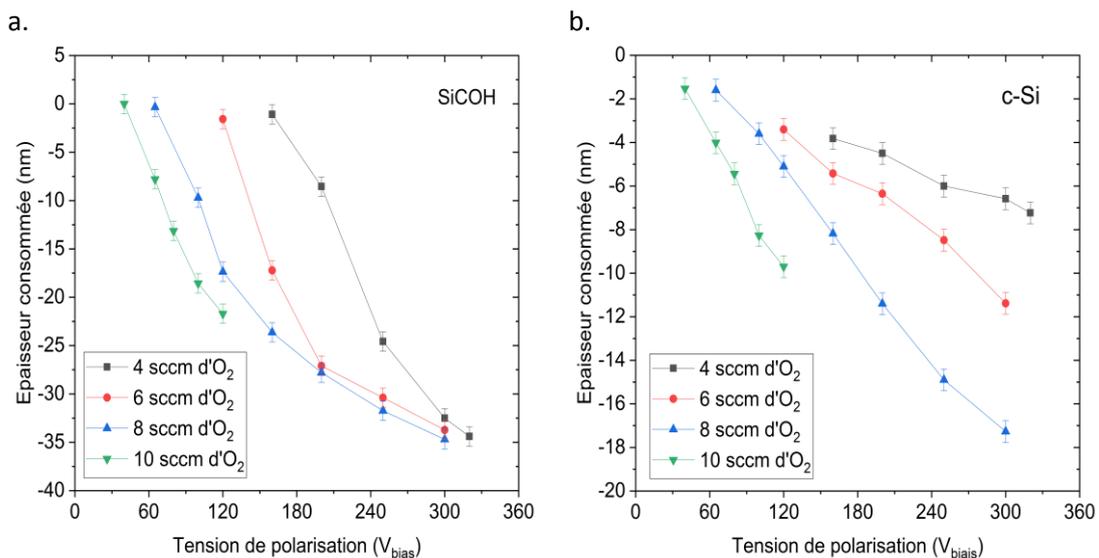


Figure 109 : Épaisseur consommée par la chimie en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{He}$  en fonction de la tension de polarisation et du débit d' $\text{O}_2$  sur SiCOH (a) et sur c-Si (b).

Quel que soit l'ajout de débit d'O<sub>2</sub> dans la chimie, nous observons une consommation croissante du SiCOH et du c-Si en fonction de la tension de polarisation appliquée. La consommation de SiCOH et de c-Si débute à une valeur de tension de polarisation plus faible avec la condition de plus haut débit d'O<sub>2</sub>. Au fur et à mesure que le débit d'O<sub>2</sub> diminue, une plus forte tension de polarisation est nécessaire pour commencer la gravure. Dans le cas du SiCOH, à débit d'O<sub>2</sub> fixé, la consommation est linéaire avec la tension de polarisation puis une rupture de pente est observée aux alentours de 200 V<sub>bias</sub>. Concernant le c-Si, la consommation est linéaire avec la tension de polarisation pour tous les débits d'O<sub>2</sub> étudiés. Cependant, nous observons un ralentissement de la consommation du c-Si à mesure que le débit d'O<sub>2</sub> diminue en fonction de la tension de polarisation.

Il est intéressant d'effectuer le rapport de ces valeurs pour regarder la sélectivité de gravure entre ces deux matériaux. La Figure 110 résume la sélectivité de gravure entre SiCOH et c-Si de la chimie en CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/He avec ajout d'O<sub>2</sub> en fonction de la tension de polarisation.

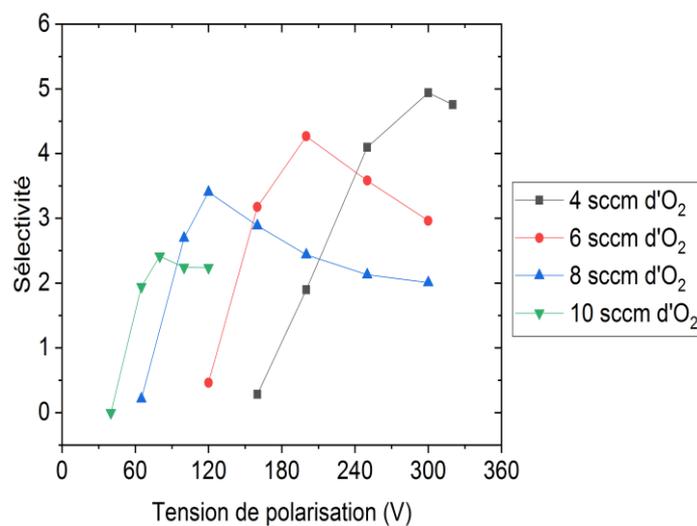


Figure 110 : Sélectivité SiCOH/c-Si de la chimie en CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/He avec ajout d'O<sub>2</sub> en fonction de la tension de polarisation.

En nous appuyant sur les quatre familles de courbe, nous observons trois régimes pour chaque condition d'ajout d'O<sub>2</sub>. À faible tension de polarisation, les courbes débutent avec une sélectivité proche de zéro. Puis à mesure que la tension de polarisation augmente, les sélectivités de gravure augmentent jusqu'à atteindre un maximum. Ce maximum se déplace vers les hautes tensions de polarisation quand le débit d'O<sub>2</sub> diminue. Passer ce maximum, les sélectivités décroissent lentement.

Nous supposons que la phase ascendante du premier régime correspondrait à la diminution de l'épaisseur de la couche réactive par réaction avec l'énergie croissante du bombardement ionique. Le deuxième régime correspondrait à un équilibre entre dépôt et gravure maximisant la sélectivité entre les deux matériaux. Enfin, dans la phase descendante, ce dernier régime pourrait être expliqué par un bombardement trop élevé. Celui-ci modifierait en profondeur le matériau SiCOH et diminuerait l'épaisseur de la couche réactive.

Afin de vérifier l'hypothèse d'équilibre entre dépôt et gravure, nous étudions le cas présentant la plus haute sélectivité, c'est-à-dire la condition à 300 V<sub>bias</sub> pour un ajout de 4 sccm d'O<sub>2</sub> dans la chimie en CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/He, en fonction de la durée du procédé.

La Figure 111 présente les résultats de mesures ellipsométriques des épaisseurs relatives de dépôt et de gravure après application de la chimie à base de  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  avec ajout de 4 sccm d' $\text{O}_2$  à 300  $V_{\text{bias}}$  sur SiCOH et sur c-Si.

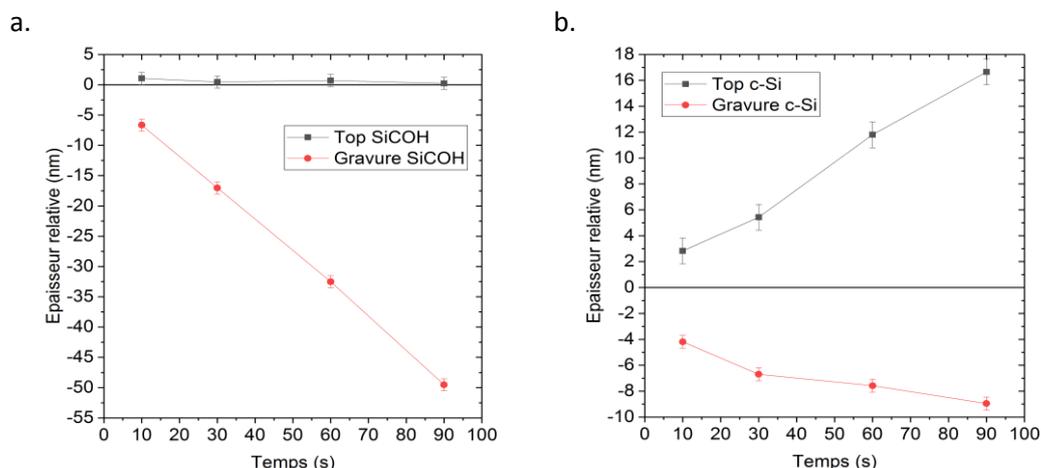


Figure 111 : Épaisseur relative de la chimie  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  avec 4 sccm d' $\text{O}_2$  à 300  $V_{\text{bias}}$  sur SiCOH (a) et sur c-Si (b).

Nous observons une tendance linéaire de l'épaisseur gravée de SiCOH avec le temps qui conduit à une vitesse de gravure de  $32 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une couche d'épaisseur inférieure à 1,5 nm est observée sur le matériau SiCOH. Concernant le c-Si, une augmentation d'épaisseur sur celui-ci est observée en fonction du temps avec une vitesse de dépôt de  $10,7 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . La consommation du c-Si augmente quant à elle de 4 à 9 nm entre 10 et 90 s de temps appliqué.

Des caractérisations XPS sont réalisées pour étudier la nature des couches en présence. La Figure 112 présente les résultats d'analyse XPS *ex situ* en profondeur après l'application de la chimie à base de  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2$  à 4 sccm à 300  $V_{\text{bias}}$  en fonction du temps sur SiCOH et sur c-Si.

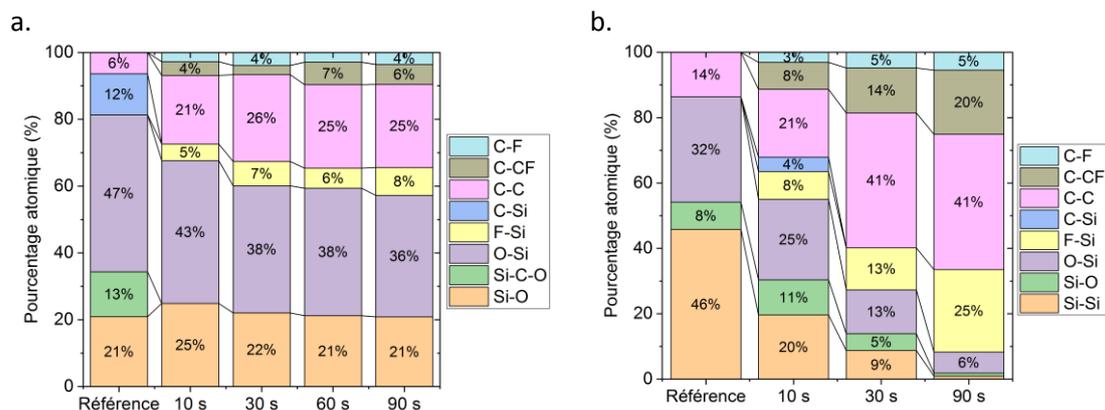


Figure 112 : Analyse XPS *ex situ* en profondeur ( $23,75^\circ$ ) de la chimie en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  avec ajout de 4 sccm d' $\text{O}_2$  à 300  $V_{\text{bias}}$  en fonction du temps sur SiCOH (a) et sur c-Si (b).

Nous observons qu'après gravure sur le SiCOH les pourcentages atomiques sont relativement stables dans le temps. Ils s'établissent aux alentours de 21, 36, 8, 25, 6 et 4 % pour les liaisons Si-O, Si-C-O, F-Si, C-Si, C-C, C-CF et C-F respectivement. *A contrario*, nous observons un comportement différent sur c-Si. L'augmentation des pourcentages atomiques des liaisons F-Si (0 %), C-C (14 %), C-CF (0 %) et C-F (0 %) à 25, 41, 20 et 5 % et la diminution des pourcentages atomiques des liaisons Si-Si (46 %), Si-O (8 %) et O-Si (32 %) à 1, 1 et 6 % après 90 s de temps d'application traduisent la croissance au court du temps d'une couche fluorocarbonée sur c-Si. Ces résultats sont en accord avec les mesures ellipsométriques d'épaisseurs.

### V.2.2. Application sur plaque avec motifs

La Figure 113 présente les résultats d'observations MET avant et après gravure en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  avec ajout de 4 sccm d' $\text{O}_2$  durant 10 s.

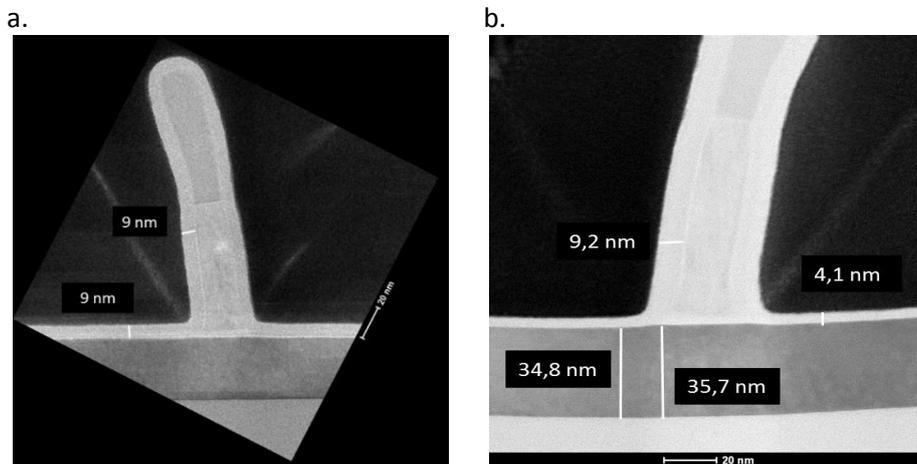


Figure 113 : Observation MET du motif après dépôt des espaceurs de grille en SiCOH (a) et après gravure en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  avec 4 sccm d' $\text{O}_2$  à 300  $V_{\text{bias}}$  durant 10 s (b).

L'application de cette condition de gravure montre que l'épaisseur latérale des espaceurs de grille est préservée par rapport à la Figure 113a. Sur la ZA, nous observons une couche de 4,1 nm. La consommation du c-Si est de 0,9 nm. Cependant, nous ne pouvons pas en déduire si cette consommation provient d'effets combinés de l'effet rideau et des incertitudes de mesure, de la gravure elle-même ou bien une combinaison des trois.

La Figure 114 présente les résultats des observations MET et EDX en fausses couleurs de la condition de l'étape de gravure en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  avec ajout de 4 sccm d' $\text{O}_2$  durant 10 s et après gravure humide en HF 1 % durant 30 s.

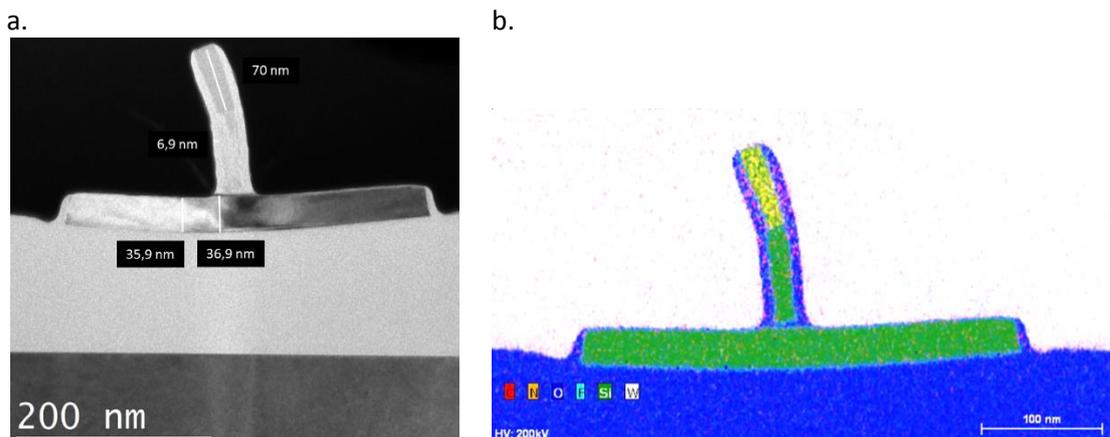


Figure 114 : Observation MET du motif après application de la condition en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  avec 4 sccm d' $\text{O}_2$  à 300  $V_{\text{bias}}$  durant 10 s et après gravure humide en HF 1 % durant 30 s (a) et l'observation EDX du motif (b).

Après application de l'étape de nettoyage en gravure humide, le SiCOH au-dessus de la ZA est totalement gravé. La modification en profondeur de la couche sur le dessus de la ZA a permis de la retirer par gravure humide. Malgré la plus grande directivité apportée par l'augmentation de la tension de polarisation, nous observons une perte d'épaisseur latérale des espaceurs de 2 nm avec un pied à leurs bases. Nous supposons que cette perte d'épaisseur latérale pourrait être à l'origine de la formation du pied qui n'a pas pu être modifié durant l'étape de gravure.

### V.3. Bilan de la gravure du SiCOH par chimie (hydro)fluorocarbonée

Deux stratégies de gravure ont été étudiées. La première stratégie de gravure est d'utiliser des chimies non polymérisantes avec l'ajout de molécule polymérisant pour former une couche fluorocarbonée de protection plus importante sur le c-Si que sur le SiCOH. Cette approche n'a pas montré de meilleur résultat que l'approche classique en  $\text{CHF}_3/\text{He}$ .

La seconde stratégie a été de partir d'une chimie polymérisante et de contrôler l'épaisseur de la couche réactive par ajout d' $\text{O}_2$  en jouant sur le paramètre de la tension de polarisation. L'idée est de permettre une gravure continue du matériau du SiCOH et de former un dépôt protecteur sur c-Si. De meilleures sélectivités de gravure (entre 5 et 6) sont obtenues pour des hautes tensions de polarisation de l'ordre de 300  $\text{V}_{\text{bias}}$ . Cependant, ces valeurs de tensions de polarisation sont trop importantes car la consommation du c-Si devient-elle aussi importante. Ces conditions doivent donc être appliquées uniquement comme gravures partielles. La haute tension de polarisation participe alors à la modification en profondeur du matériau pour permettre ensuite de le retirer sélectivement par nettoyage. Cette stratégie a été appliquée sur plaque avec motifs. La consommation latérale des espaceurs de grille et le pied à leurs bases est limitée avec une faible consommation de c-Si sur la ZA.

## VI. Conclusion

La gravure du matériau SiCOH est délicate. Différentes approches ont été poursuivies pour répondre aux défis de la gravure des espaceurs de grille en architecture 2D. Nous avons vu une première approche par implantation d'oxygène dans le matériau qui modifie les premiers nanomètres en fonction de la tension de polarisation appliquée. Cette couche modifiée peut être sélectivement retirée par gravure humide en HF 1 %. Cette application est intéressante puisqu'elle offre un contrôle nanométrique de l'épaisseur retirée. Cependant, elle se limite aux couches très fines de SiCOH, typiquement inférieures à 3 nm.

Nous avons vu une seconde approche avec l'application de la chimie en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  et ajout d'un faible débit de  $\text{SiCl}_4$ . Cette chimie génère une croissance d'oxyde de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  à sa surface qui pourrait être intéressante pour limiter la consommation latérale. Cette croissance induit un arrêt de gravure du matériau dès les premiers instants de l'allumage plasma. De plus, les mécanismes de gravure peuvent être expliqués par les mécanismes proposés dans le chapitre 3. Une déplétion de carbone est à l'origine d'une modification du matériau en un oxyde. Cette chimie pourrait être appliquée sur plaque avec motifs pour vérifier la préservation latérale des espaceurs de grille sans pied et une consommation de c-Si limitée.

D'autres voies ont été étudiées. L'approche par chimie hydrofluorocarbonée avec ajout d'une faible quantité d' $\text{O}_2$  et une forte tension de polarisation montre une meilleure sélectivité comparativement à la gravure traditionnelle en  $\text{CHF}_3/\text{He}$ . Cependant, ce gain de sélectivité augmente également la consommation de c-Si. Cette condition limite son utilisation à une gravure partielle. Nous avons montré que l'application de cette chimie participe à une modification sur une profondeur de quelque nanomètre, typiquement entre 4 et 5 nm. Cette couche modifiée peut être retirée sélectivement par nettoyage par gravure humide en HF 1 %. Nous avons appliqué cette stratégie sur plaque avec motifs. Après gravure humide, l'observation de lame MET du motif montre une consommation latérale des espaceurs de 2 nm et laisse apparaître un léger pied à la base des espaceurs de grille.

En conclusion, il n'existe pas de solution simple pour graver le pied des espaceurs de grille. La question est alors de savoir si un temps de gravure supplémentaire ou une épaisseur modifiée plus fine est compatible avec l'élimination des pieds des espaceurs sans rogner sur le critère de la consommation de c-Si. Il s'agit pour le moment d'une question qui reste ouverte. Des approches nouvelles doivent être trouvées pour répondre aux futures intégrations pour les matériaux low-k.

## Bibliographie annexes et perspectives

- [Avila2001] Avila, A., Montero, I., Galán, L., Ripalda, J. M., & Levy, R. (2001). « Behavior of oxygen doped SiC thin films: An x-ray photoelectron spectroscopy study ». *Journal of Applied Physics*, 89(1), 212-216. <https://doi.org/10.1063/1.1332796>.
- [Baklanov2013] Baklanov, M. R., de Marneffe, J.-F., Shamiryanyan, D., Urbanowicz, A. M., Shi, H., Rakhimova, T. V., Huang, H., & Ho, P. S. (2013). « Plasma processing of low-k dielectrics ». *Journal of Applied Physics*, 113(4), 041101. <https://doi.org/10.1063/1.4765297>.
- [Benoit2015] Benoit, D., Mazurier, J., Varadarajan, B., Chhun, S., Lagrasta, S., Gaumer, C., Galpin, D., Fenouillet-Beranger, C., Vo-Thanh, D., Barge, D., Duru, R., Beneyton, R., Gong, B., Sun, N., Chauvet, N., Ruault, P., Winandy, D., van Schravendijk, B., Meijer, P., & Hinsinger, O. (2015). « Interest of SiCO low k=4.5 spacer deposited at low temperature (400°C) in the perspective of 3D VLSI integration ». *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 8.6.1-8.6.4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2015.7409656>.
- [Cardinaud1989] Cardinaud, C., Rhounna, A., Turban, G., & Grolleau, B. (1989). « Analyse XPS des surfaces de Si et SiO<sub>2</sub> exposées aux plasmas de CHF<sub>3</sub> et CHF<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> ». Polymérisation et gravure. *Revue de Physique Appliquée*, 24(3), 309-321. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01989002403030900>.
- [Dallorto2019] Dallorto et al., « Balancing ion parameters and fluorocarbon chemical reactants for SiO<sub>2</sub> pattern transfer control using fluorocarbon-based atomic layer etching ». *Journal of Vacuum Science & Technology B* 37, 051805 (2019) <https://doi.org/10.1116/1.5120414>.
- [David2016] David, L., Bhandavat, R., Barrera, U., & Singh, G. (2016). « Silicon oxycarbide glass-graphene composite paper electrode for long-cycle lithium-ion batteries ». *Nature Communications*, 7(1), 10998. <https://doi.org/10.1038/ncomms10998>.
- [Ding2018] Ding, Zi-Jun, Yong-Ping Wang, Wen-Jun Liu, Shi-Jin Ding, Mikhail R. Baklanov, et David Wei Zhang. « Characterization of PECVD Ultralow Dielectric Constant Porous SiCOH Films Using Triethoxymethylsilane Precursor and Cinene Porogen ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 51, n° 11 (23 février 2018): 115103. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaae79>.
- [Donnelly2013] Donnelly, V.M., et A. Kornblit. « Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow ». *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 31, n° 5 (2013). <https://doi.org/10.1116/1.4819316>.
- [Eon2004] Eon, D., V. Raballand, G. Cartry, M.-C. Peignon-Fernandez, et Ch. Cardinaud. « Etching of Low-k Materials in High Density Fluorocarbon Plasma ». *The European Physical Journal Applied Physics* 28, n° 3 (1 décembre 2004): 331-37. <https://doi.org/10.1051/epjap:2004195>.
- [Furusawa2001] Furusawa, T., D. Ryuzaki, R. Yoneyama, Y. Homma, et K. Hinode. « Oxygen plasma resistance of low-k organosilica glass films ». *Electrochemical and Solid-State Letters* 4, n° 3 (2001): G31-34. <https://doi.org/10.1149/1.1347817>.
- [GarciaBarros2018] M. G. Barros, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm » PhD thesis, UGA, Grenoble, Avril 2018.
- [IRDS2020] « International Roadmap for Devices and Systems Executive summary, » More Moore, 2020.

- [Joshi2000] Joshi, B. C., G. Eranna, D. P. Runthala, B. B. Dixit, O. P. Wadhawan, et P. D. Vyas. « LPCVD and PECVD Silicon Nitride for Microelectronics Technology ». *IJEMS Vol.07(5-6) [October-December 2000]*, octobre 2000. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/24418>. (consulté le 12/12/2021)
- [Kim2007] Kim, Chang Young, Seung Hyun Kim, R. Navamathavan, Chi Kyu Choi, et Won Young Jeung. « Characteristics of Low-k SiOC(-H) Films Deposited at Various Substrate Temperature by PECVD Using DMDMS/O<sub>2</sub> Precursor ». *Thin Solid Films* 516, n° 2 (3 décembre 2007): 340-44. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.097>.
- [Koehler2012] Koehler, F., D. H. Triyoso, I. Hussain, S. Mutas, et H. Bernhardt. « Atomic Layer Deposition of SiN for Spacer Applications in High-End Logic Devices ». *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 41 (décembre 2012): 012006. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/41/1/012006>.
- [Koh2018] Koh et al., « Quasi atomic layer etching of SiO<sub>2</sub> using plasma fluorination for surface cleaning ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 36, 01B106 (2018) <https://doi.org/10.1116/1.5003417>.
- [Lee2018] Lee, Jaemin, Woochool Jang, Hyunjung Kim, Seokyoon Shin, Youngkyun Kweon, Kunyoung Lee, et Hyeongtag Jeon. « Characteristics of Low-κ SiOC Films Deposited via Atomic Layer Deposition ». *Thin Solid Films* 645 (1 janvier 2018): 334-39. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.045>.
- [Maex2003] Maex, K., M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, et Z.S. Yanovitskaya. « Low dielectric constant materials for microelectronics ». *Journal of Applied Physics* 93, n° 11 (2003): 8793-8841. <https://doi.org/10.1063/1.1567460>.
- [Metzler2016] Metzler et al., « Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO<sub>2</sub> and Si using cyclic Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and Ar/CHF<sub>3</sub> plasma ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 34, 01B101 (2016) <https://doi.org/10.1116/1.4935462>.
- [Miyajima2019] Miyajima, Hideshi, Hideaki Masuda, Kei Watanabe, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, et Masaru Hori. « Chemical Bonding Structure in Porous SiOC Films (K < 2.4) with High Plasma-Induced Damage Resistance ». *Micro and Nano Engineering* 3 (1 mai 2019): 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.mne.2019.02.005>.
- [Murray2014] Murray, Ciaran A., Simon D. Elliott, Dennis Hausmann, Jon Henri, et Adrien LaVoie. « Effect of Reaction Mechanism on Precursor Exposure Time in Atomic Layer Deposition of Silicon Oxide and Silicon Nitride ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 6, n° 13 (9 juillet 2014): 10534-41. <https://doi.org/10.1021/am5021167>.
- [Possémé2003] Posseme, N., T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, et P. Mangiagalli. « Etching mechanisms of low-k SiCOH and selectivity to SiCH and SiO<sub>2</sub> in fluorocarbon-based plasmas ». *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 21, n° 6 (1 novembre 2003): 2432-40. <https://doi.org/10.1116/1.1627337>.
- [Possémé2015] Posseme, N. (2015). *Plasma Etching Processes for Interconnect Realization in VLSI*. Elsevier.
- [Possémé2018] Posseme, N., Garcia-Barros, M., Leverd, F., Benoit, D., Pollet, O., Audoit, G., Guedj, C., Jannaud, A., & Barnola, S. (2018). « Thin layer etching of low-k SiCO spacer using hydrogen ion implantation followed by hydrofluoric acid ». *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics*, 36(5), Article 5. <https://doi.org/10.1116/1.5038617>.
- [Rumble2020] Rumble, J. (2020). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 101st Edition*. CRC Press.

- [Shamiryany2002] Shamiryany, D., M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, et K. Maex. « Comparative study of SiCOH low-k films with varied porosity interacting with etching and cleaning plasma ». *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 20, n° 5 (2002): 1923-28. <https://doi.org/10.1116/1.1502699>.
- [Song2020] Song, Seokhwi, Suhyeon Park, Chanwon Jung, Hyunwoo Park, Youngjoon Kim, et Hyeongtag Jeon. « Carbon content control of silicon oxycarbide film with methane containing plasma ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 38, n° 6 (11 septembre 2020): 062401. <https://doi.org/10.1116/6.0000210>.
- [Standaert1998] Standaert, T. E. F. M., Schaepkens, M., Rueger, N. R., Sebel, P. G. M., Oehrlein, G. S., & Cook, J. M. (1998). « High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma: Mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 16(1), 239-249. <https://doi.org/10.1116/1.580978>.
- [Tatsumi2005] Tatsumi, T., K. Urata, K. Nagahata, T. Saitoh, Y. Nogami, et K. Shinohara. « Quantitative control of etching reactions on various SiCOH materials ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 23, n° 4 (27 juin 2005): 938-46. <https://doi.org/10.1116/1.1861938>.
- [Tolstoy2003] V. P. Tolstoy, I. Chernyshova, and V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films* (Wiley-VCH, New York, 2003). J. Schneider et al., *Appl. Phys. Lett*
- [Tsumi2017] Tsumi et al., « Atomic layer etching of SiO<sub>2</sub> by alternating an O<sub>2</sub> plasma with fluorocarbon film deposition ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 35, 01A103 (2017) <https://doi.org/10.1116/1.4971171>.
- [Yang2018] C. Yang and J. Pham, "Characteristic Study of Silicon Nitride Films Deposited by LPCVD," in Springer, 2018, p. 2561–2567. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9791-6>.

## Résumé

L'étape de gravure des espaceurs de grille est de plus en plus exigeante avec la réduction de la longueur de grille des transistors CMOS. Des architectures 3D sont actuellement proposées pour améliorer leurs performances. De nombreuses contraintes doivent être respectées lors de la fabrication de ces architectures : un contrôle de la dimension critique, une faible consommation de Si constituant de la zone active, une absence de formation de pied au niveau du bas des espaceurs de grille mais aussi de la zone active. L'objectif de la thèse est de développer une nouvelle stratégie de gravure répondant à ces contraintes. Pour ce faire, les travaux ont porté dans un premier temps sur la compréhension des mécanismes de gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sélectivement au Si et au  $\text{SiO}_2$  dans une chimie à base de  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$ . Dans un second temps, un nouveau procédé de gravure cyclé a été développé pour pallier les limitations d'une approche continue. La gravure consiste à alterner une chimie en  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  avec ajout de  $\text{SiCl}_4$  et une chimie en  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  pour compléter la gravure des espaceurs de grille sur des architectures 3D. Après développement, nous démontrons que cette stratégie permet de dépasser l'état de l'art. La dimension critique des espaceurs est préservée tout en assurant, avec un nombre limité de cycles, l'élimination totale des espaceurs parasites. Enfin, des stratégies de gravure du matériau  $\text{SiCOH}$  dense par modification sur les premiers nanomètres ont montré des perspectives intéressantes pour ce type d'application.

**Mots clés :** Espaceurs de grille,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiCOH}$  dense, SOI, gravure plasma, architecture 3D, transistor CMOS, Si,  $\text{SiO}_2$ , procédé de gravure cyclé,  $\text{SiCl}_4$ .

## Abstract

The gate spacers etching step is increasingly constrained with a reduction in the gate length of the CMOS transistors. 3D architectures are currently proposed to improve their performances. Several constraints must be respected during the manufacture of these architectures: a critical dimension control, a low consumption of Si constituting the active zone, an absence of foot formation at the bottom of the gate spacers but also of the active zone area. The objective of this thesis is to develop a new etching strategy responding to these constraints. These thesis works are therefore initially focused on understanding the etching mechanism of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  selectively with Si and  $\text{SiO}_2$  in a chemistry based on  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  with the addition of  $\text{SiCl}_4$ . Secondly, a new cycled etching process was developed to overcome the limitations of a continuous approach. This etching approach consists of alternating a chemistry in  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  with the addition of  $\text{SiCl}_4$  and a chemistry in  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  to complete the gate spacers etching on 3D architectures. After development, we demonstrate that this strategy makes it possible to go beyond the state of the art. The critical dimension of the spacers is preserved, with a limited number of cycles, the total elimination of parasitic spacers. Finally, etching strategies for dense  $\text{SiCOH}$  material by modification on the first nanometers have shown interesting prospects for this type of application.

**Keywords:** Spacers gate,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiCOH}$ , SOI, plasma etching, 3D architecture, CMOS transistor, Si,  $\text{SiO}_2$ , cycled etching process,  $\text{SiCl}_4$ .