



**HAL**  
open science

# Développement de Dépôt Sélectif Topographique 3D par combinaison de procédés PE(ALD) et ALE en microélectronique

Moustapha Jaffal

► **To cite this version:**

Moustapha Jaffal. Développement de Dépôt Sélectif Topographique 3D par combinaison de procédés PE(ALD) et ALE en microélectronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT : 2024GRALT046 . tel-04729482

**HAL Id: tel-04729482**

**<https://theses.hal.science/tel-04729482v1>**

Submitted on 10 Oct 2024

**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**



École doctorale : EEATS - Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)

Spécialité : Nano électronique et Nano technologies

Unité de recherche : Laboratoire des Technologies de la Microélectronique

**Développement de Dépôt Sélectif Topographique 3D par combinaison de procédés PE(ALD) et ALE en microélectronique**

**Development of 3D Topographical Selective Deposition through the combination of PE(ALD) and ALE processes in microelectronics**

Présentée par :

**Moustapha JAFFAL**

Direction de thèse :

**Nicolas POSSEME**

Ingénieur HDR, ST Microelectronics

Directeur de thèse

**Rémy GASSILLOUD**

Ingénieur de recherche, CEA-Leti

Co-encadrant de thèse

**Thierry CHEVOLLEAU**

Ingénieur HDR, CEA - Centre de Grenoble

Co-directeur de thèse

**Marceline BONVALOT**

Maîtresse de conférences, Université Grenoble Alpes

Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

**Maxime DARNON**

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS DELEGATION RHONE AUVERGNE

**Catherine MARICHY**

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS DELEGATION RHONE AUVERGNE

Thèse soutenue publiquement le **3 juillet 2024**, devant le jury composé de :

**Anne KAMINSKI-CACHOPO,**

PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Grenoble INP

Présidente

**Nicolas POSSEME,**

INGENIEUR HDR, STMicroelectronics

Directeur de thèse

**Maxime DARNON,**

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS DELEGATION RHONE AUVERGNE

Rapporteur

**Catherine MARICHY,**

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS DELEGATION RHONE AUVERGNE

Rapporteuse

**Antoine GOULET,**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Nantes

Examinateur

**Laurent THOMAS,**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Perpignan

Examinateur





# Remerciements

En octobre 2019, j'ai entamé une thèse au sein du laboratoire des technologies de la microélectronique (LTM), en collaboration avec le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives - Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information (CEA-Leti). Ce fut une aventure de quatre ans qui a marqué ma vie, ponctuée de rencontres significatives. Je saisis donc cette opportunité pour exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ces années.

En premier lieu, je souhaite exprimer ma sincère gratitude envers mon directeur de thèse, Nicolas Possémé, ainsi que mes co-encadrants, Marceline Bonvalot, Rémy Gassilloud et Thierry Chevolleau. Je tiens également à adresser mes plus vifs remerciements à Christophe Vallée, mon directeur de thèse pour la première année, pour sa précieuse guidance. Vos conseils éclairés, votre présence rassurante lors des moments critiques, ainsi que vos suggestions enrichissantes ont grandement contribué à l'épanouissement de mon travail de recherche. Votre dévouement et votre disponibilité exemplaires, malgré des agendas chargés, ont été une source d'inspiration constante. Je suis profondément reconnaissant pour les discussions scientifiques stimulantes et les moments de soutien humain que nous avons partagés. Ces enseignements vont bien au-delà du cadre académique, ils ont façonné ma vision personnelle et professionnelle pour les années à venir. Merci infiniment pour cette expérience inestimable.

En second lieu, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers Mme Catherine Marichy et M. Maxime Darnon pour avoir accepté d'évaluer ce manuscrit. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers la présidente du jury Professeure Anne Kaminski-Cachopo, Professeur Antoine Goulet et le Professeur Laurent Thomas pour avoir accepté de siéger en tant qu'examineurs au sein du jury.

En troisième lieu, je tiens à exprimer ma gratitude au MINOS pour le financement de cette thèse. Un grand merci également à l'école doctorale EEATS (rattachée à l'UGA) et plus particulièrement à sa directrice, Mme. Jumana Boussey, pour sa disponibilité et son écoute. Je tiens à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui m'ont soutenu durant la réalisation de ma thèse au LTM et à CIME. Leur présence a été essentielle pour enrichir mon travail. Un merci tout particulier à Gauthier Lefèvre pour les images SEM, merci également à Nicolas Gauthier pour les analyses ToF-SiMS. Mes collègues au LTM, Taghui, Jennifer, Samia, Natalia et Nadine pour leur contribution. Mes remerciements vont également aux secrétaires du laboratoire, Malou et Sylvaine, pour leur bienveillance, leurs disponibilités et leur aide dans toutes les démarches administratives.

Ces trois années m'ont également permis de tisser de précieuses amitiés. Je suis reconnaissant pour les moments extraordinaires que nous avons partagés et ceux à venir. Ahmad Farhat, Mohammad Hassan, Chokor, Ali Kassem, et les autres, merci pour ces instants inoubliables passés ensemble.

Enfin, un immense merci à ma famille, à mes sœurs Zouzou, Hanan, Batoul, Fatima, Hoda, Zeinab, et à mon frère Ali, pour leur amour et leur soutien constants. Rayane, ta présence bienveillante et tes

encouragements ont été une source d'inspiration et de force tout au long de cette aventure. Mes parents, Mohammad et Nada, sont mes piliers. Je leur serai éternellement reconnaissant pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

## Résumé

Au cours des dernières décennies, l'industrie des semi-conducteurs a connu une augmentation spectaculaire de la performance des circuits intégrés. La photolithographie, procédé indispensable à la fabrication des circuits intégrés, nécessite désormais des enchaînements d'étapes de plus en plus complexes associées à de nombreux traitements successifs, tels que le Self-Aligned Double Patterning (SADP) et Self-Aligned Quadruple Patterning (SAQP). Au-delà de leur complexité et de l'augmentation des coûts associés, les étapes de patterning engendrent des erreurs d'alignement (Edge Placement Error (EPE)) qui affectent le bon fonctionnement des dispositifs. L'objectif de la thèse est de développer un nouveau procédé de dépôt sélectif topographique 3D par une approche en super-cycle « Dépôt/Gravure ». Les avantages d'un dépôt TSD est de réaliser latéralement et directement des espaceurs sur les flancs latéraux des architectures 3D telles que les grilles des transistors CMOS à l'échelle du nanomètre. Cette nouvelle stratégie de fabrication permet tout d'abord d'envisager une réduction du nombre des étapes et d'équipements nécessaires à la structuration, limitant ainsi les EPE potentiellement induites par la photolithographie. Ainsi, elle offre la possibilité de réduire la consommation des surfaces horizontales des transistors 3D, qui est un des éléments critiques à prendre en compte lors de réalisation des espaceurs dans l'intégration des nœuds technologiques avancés. Une preuve de concept du dépôt TSD a fait l'objet de ma thèse grâce à une approche en super-cycle reposée sur l'alternance d'un procédé de dépôt conforme par PE(ALD) suivi par différents procédés de gravure plasma anisotrope dans un seul et même équipement, en utilisant les propriétés physiques et chimiques d'interactions des plasmas avec les matériaux.

Mots-clés : TSD, PE(ALD), ALE, quasi-ALE, TSD, Espaceurs, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## Abstract

Over the past decades, the semiconductor industry has witnessed a remarkable increase in the performance of integrated circuits. Photolithography, a crucial process in the manufacturing of integrated circuits, requires an increasingly complex sequence of steps, including various successive treatments such as Self-Aligned Double Patterning (SADP) and Self-Aligned Quadruple Patterning (SAQP). Beyond their complexity and the associated cost escalation, patterning steps can result in alignment errors, known as Edge Placement Error (EPE), which can impact the proper functioning of devices such as transistors. The objective of this thesis is to develop a novel topographical selective deposition (TSD) process using a "Deposition/Etching" super-cycle approach. The advantages of this TSD process include the lateral and direct formation of spacers on the sidewalls of 3D architectures, such as CMOS transistor gates at the nanoscale. This innovative manufacturing approach paves the way for reducing the number of steps and equipment required in the fabrication process, minimizing the potential EPE introduced by photolithography. Consequently, it offers the opportunity to reduce the consumption of horizontal surfaces in 3D transistors, a critical factor in the integration of advanced technological nodes during spacer creation. This work offers a proof of concept of the TSD deposition, using a super-cycle approach that alternates between a conformal deposition process by PE(ALD) and various anisotropic plasma etching processes in the same tool. This approach leverages the physical and chemical properties of plasma interactions with materials.

Keywords : TSD, PE(ALD), ALE, quasi-ALE, Spacers gate, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



# Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	v
Table des matières	vii
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xvii
Acronymes	xix
<b>1 Introduction et contexte général</b>	<b>1</b>
1.1 Introduction à la miniaturisation en microélectronique . . . . .	1
1.1.1 Défis physiques de la miniaturisation des transistors . . . . .	1
1.1.2 Solutions technologiques associées à la miniaturisation . . . . .	3
1.1.2.1 La technologie FDSOI . . . . .	3
1.1.2.2 La technologie FinFET . . . . .	4
1.1.2.3 La technologie nano-fils empilés (SNW) . . . . .	5
1.2 Étapes de fabrication du transistor nano-fils empilés (SNW) . . . . .	6
1.2.1 Fabrication de la Zone Active (Zone Active (ZA)) . . . . .	6
1.2.2 Fabrication de la fausse grille 3D . . . . .	7
1.2.3 Fabrication des espaceurs de grille 3D . . . . .	7
1.2.3.1 Dépôt de films diélectriques . . . . .	8
1.2.3.2 Gravure des espaceurs de grille 3D . . . . .	9
1.3 La gravure plasma des espaceurs en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) . . . . .	11
1.3.1 Critères à respecter lors de la gravure des espaceurs . . . . .	11
1.3.2 Généralités sur les plasmas . . . . .	12
1.3.2.1 Grandeurs caractéristiques du plasma . . . . .	13
1.3.2.2 La gaine électrostatique . . . . .	13
1.3.2.3 Réaction sur les surfaces . . . . .	15
1.3.3 Mécanismes de gravure du film $\text{Si}_3\text{N}_4$ en chimie fluorocarbonée . . . . .	17
1.3.4 Évolution des chimies fluorocarbonées pour l'application gravure des espaceurs . .	17
1.4 La gravure par mono-couche atomique (ALE) . . . . .	19

1.4.1	Mécanismes de l'étape de modification . . . . .	20
1.4.2	Mécanismes de l'étape d'élimination . . . . .	21
1.4.3	Synergie d'ALE . . . . .	22
1.4.4	L'ALE pour réalisation des espaceurs . . . . .	23
1.5	Approche de fabrication des espaceurs par une voie bottom-up . . . . .	24
1.5.1	Dépôt sélectif topographique 3D . . . . .	25
1.5.2	Dépôt TSD par passivation des surfaces . . . . .	27
1.5.3	Dépôt TSD par une étape de traitement post-dépôt . . . . .	27
1.6	Contexte et objectifs de la thèse . . . . .	30
1.7	Contribution et publications . . . . .	33
1.7.1	Brevet . . . . .	33
1.7.2	Articles de journal . . . . .	33
1.7.3	Participations à des conférences . . . . .	33
<b>2</b>	<b>Dispositifs expérimentaux</b> . . . . .	<b>35</b>
2.1	Description de l'équipement de dépôt PE(ALD) . . . . .	35
2.1.1	Réacteur de dépôt . . . . .	35
2.1.2	Source de plasma inductive . . . . .	36
2.1.3	Système d'injection des précurseurs et des gaz réactifs. . . . .	36
2.1.4	Description de la polarisation du substrat . . . . .	37
2.1.5	Intérêt et versatilité du réacteur PE(ALD) . . . . .	39
2.1.6	Dépôt de couches minces atomiques par ALD . . . . .	40
2.1.6.1	Principe de la technique de dépôt par ALD . . . . .	40
2.1.6.2	Influence de la température . . . . .	41
2.1.6.3	Influence du temps de pulse du précurseur et de purge de la chambre . . . . .	42
2.1.6.4	Dépôt ALD assistée par plasma . . . . .	43
2.1.7	Description de la gravure ALE thermique . . . . .	45
2.2	Techniques de caractérisation in-situ/ex-situ . . . . .	47
2.2.1	Techniques de caractérisation <i>in-situ</i> . . . . .	47
2.2.1.1	Ellipsométrie . . . . .	47
2.2.1.2	Spectroscopie d'émission optique . . . . .	50
2.2.1.3	Sonde ionique . . . . .	52
2.2.2	Techniques de caractérisation <i>ex-situ</i> . . . . .	56
2.2.2.1	Spectroscopie de Photoélectrons X (X-Ray Photoelectron Spectrometry (XPS)) . . . . .	56
2.2.2.2	Microscopie à Force Atomique (Microscopie à Force Atomique (AFM)) . . . . .	62
2.2.2.3	Spectrométrie de masse d'ions secondaires (ToF-SIMS) . . . . .	63
2.2.2.4	La microscopie électronique en transmission . . . . .	64
2.2.2.5	Réflectivité des Rayons X . . . . .	66
2.3	Conclusion . . . . .	67

<b>3</b>	<b>Étude du dépôt sélectif topographique par l'approche super-cycle :</b>	
	<b>« PE(ALD)/Pulvérisation physique »</b>	<b>69</b>
3.1	Procédé de dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> par PE(ALD)	69
3.1.1	Paramètres de procédé de dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	69
3.1.2	Caractérisations physico-chimiques de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> déposé par PE(ALD)	71
3.1.2.1	Analyses XPS du film Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	71
3.1.2.2	Analyses par réflectométrie du film de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	73
3.1.2.3	Analyses TEM/EDX du film de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	74
3.1.2.4	Analyses de la conformité du film de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	74
3.1.3	Conclusion	76
3.2	Procédé de gravure anisotrope de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	76
3.2.1	Étude des seuils de pulvérisation physique en Ar <sup>+</sup> du film de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , de Si et de SiO <sub>2</sub>	79
3.2.2	Sélectivité de la pulvérisation physique de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> par rapport au SiO <sub>2</sub> et Si	81
3.2.3	Conclusion	82
3.3	Optimisation du procédé TSD latéral de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	83
3.3.1	Étude sur pleine plaque de silicium	83
3.3.1.1	Vérification de la pulvérisation physique totale du film Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> déposé	84
3.3.1.2	Impact du procédé TSD sur la morphologie de la pleine plaque de silicium	84
3.3.2	Étude de l'approche super-cycle sur une structure 3D	85
3.4	Conclusion	88
<b>4</b>	<b>Développement d'un procédé de gravure par couche atomique (ALE) pour un dépôt sélectif topographique (TSD)</b>	<b>91</b>
4.1	Gravure par couche atomique (ALE) de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	92
4.1.1	Gravure plasma de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Si et SiO <sub>2</sub> à base de chimie SF <sub>6</sub>	93
4.1.2	Gravure plasma de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Si et SiO <sub>2</sub> à base de la chimie fluorocarbonée	95
4.1.2.1	La sélectivité de la gravure de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> par rapport au Si et SiO <sub>2</sub>	96
4.1.2.2	Effet de la température du substrat sur l'étape de modification chimique	98
4.2	Développement d'un procédé de gravure ALE de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99
4.2.1	Étape de fluorination de la couche superficielle de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99
4.2.1.1	Influence de la dilution de CF <sub>4</sub> par H <sub>2</sub>	99
4.2.1.2	Influence de la durée du plasma CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	100
4.2.1.3	État de fluorination de la couche superficielle de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	101
4.2.2	Optimisation de l'étape de pulvérisation physique de la couche fluorée	103
4.2.3	Optimisation du procédé ALE de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	105
4.3	Dépôt TSD latéral de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> à base quasi-ALE	108
4.3.1	Étude de dépôt TSD sur une pleine plaque (2D)	108
4.3.2	Étude de dépôt TSD sur un motif 3D	110
4.3.3	Problématique de la contamination croisée par le fluor sur le procédé TSD	112
4.3.4	Effet de la contamination croisée par le fluor sur le mécanisme de la croissance de dépôt PE(ALD)	114
4.3.5	Analyses ToF-SIMS	115
4.3.6	Analyses XPS	116

4.3.7	Conclusion	118
4.4	Origine de la contamination croisée par le fluor	119
4.4.1	Effets de la contamination croisée par le fluor sur le procédé PE(ALD)	119
4.4.1.1	Analyses ToF-SiMS	121
4.4.1.2	Analyses XPS	122
4.4.2	Effets de la contamination croisée par le fluor sur le procédé quasi-ALE	123
4.4.3	Conclusion	124
4.5	Amélioration de l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE»	125
4.5.1	Amélioration du mécanisme de gravure quasi-ALE	125
4.5.1.1	Étude du procédé quasi-ALE en mode CCP	125
4.5.1.2	Gravure quasi-ALE en mode CCP	126
4.5.1.3	Synergie du procédé quasi-ALE en mode CCP	128
4.5.2	Réduction de l'incorporation des espèces fluorées dans les espaceurs	128
4.5.3	Analyses ToF-SiMS	130
4.6	Élimination de la consommation en surface	131
4.7	Conclusion	133
	<b>Conclusion générale</b>	<b>135</b>
	<b>Perspectives</b>	<b>139</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>141</b>

# Table des figures

Figure 1.1	Représentation schématique d'un transistor MOS à effet de champ [7]. . . . .	2
Figure 1.2	Schématisation (a) d'un substrat SOI, (b) de la structure d'un transistor FDSOI et (c) d'un véritable transistor FDSOI de 28 nm [10]. . . . .	4
Figure 1.3	Représentation (a) des éléments essentiels d'un transistor FinFET (Source-Drain-Grille-Ailette) (b) du canal de conduction d'un transistor FinFET [11]. . . . .	4
Figure 1.4	Schéma du transistor à nano-fils empilés (SNW) [13]. . . . .	5
Figure 1.5	Transistor nano-fils empilés (SNW) avec sept niveaux de nano-fils en silicium empilés fabriqué par le CEA-Leti [15]. . . . .	6
Figure 1.6	Schémas des étapes de formation de zone active (ZA) [16]. . . . .	7
Figure 1.7	Schémas des étapes de formation de la fausse grille métallique [16]. . . . .	7
Figure 1.8	Schémas d'un dépôt conforme de nitrure de silicium $\text{Si}_3\text{N}_4$ par PE(ALD) pour la réalisation des espaceurs de la grille [23]. . . . .	9
Figure 1.9	Illustration des défauts générés lors de la gravure des espaceurs de la grille [23]. . .	10
Figure 1.10	Schémas (a) d'une gravure humide et (b) d'une gravure plasma (sèche) [24]. . . . .	12
Figure 1.11	Schéma du potentiel dans la gaine et la pré-gaine aux abords du plasma [23]. . . . .	15
Figure 1.12	Mécanismes de gravure d'un film $\text{Si}_3\text{N}_4$ en utilisant des chimies fluorocarbonées [29].	17
Figure 1.13	Image TEM de la gravure des espaceurs dans une architecture 2D en utilisant la chimie hydrofluorocarbonée ( $\text{CF}_4/\text{H}_2$ ) [37]. . . . .	18
Figure 1.14	Images TEM de la gravure des espaceurs dans une architecture 2D avec un rapport $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$ égal à 3 (a) et à 1,4 (b) [36]. . . . .	19
Figure 1.15	Schéma représentant les étapes élémentaires constituant un cycle ALE [39]. . . . .	20
Figure 1.16	Schéma montrant les énergies de liaison entre les atomes des différentes couches atomiques, lorsque la surface émergente a été modifiée par chimisorption. $E_a$ : énergie de liaison entre la couche chimisorbée et la couche atomique émergente du substrat. $E_s$ : énergie de liaison de la couche sous-jacente. $E_0$ : énergie de liaison de la couche à graver avec $E_s < E_0 < E_a$ [42]. . . . .	21
Figure 1.17	Variation de vitesse EPC en fonction de l'énergie des ions d' $\text{Ar}^+$ [42]. . . . .	22
Figure 1.18	(a) Images TEM de gravure $\text{Si}_3\text{N}_4$ par une gravure plasma conventionnelle (précise) et un procédé ALE. (b) Variation de rugosité du substrat Si en fonction du type de procédé de gravure [47]. . . . .	23
Figure 1.19	Coupe TEM du dispositif de transistor nano-fils empilés après l'application de l'approche cyclée [23]. . . . .	24
Figure 1.20	Schémas de différents dépôts TSD [49]. . . . .	25

Figure 1.21	Les propriétés d'un film élaboré en CVD et ALD/PE(ALD) [54]. . . . .	26
Figure 1.22	Dépôt TSD par passivation des surfaces horizontales des structures 3D [55]. . . . .	27
Figure 1.23	Schéma de réalisation de dépôt TSD par dépôt conforme suivi d'une étape de gravure post-dépôt [56]. . . . .	27
Figure 1.24	Images TEM en coupe transversale : (a) d'un dépôt conforme $\text{Si}_3\text{N}_4$ par PE(ALD) assisté par le bombardement ionique sur une tranchée 3D, (b) après gravure humide HF des films $\text{Si}_3\text{N}_4$ [57]. . . . .	28
Figure 1.25	Images TEM en coupe transversale d'un dépôt PE(ALD) assisté par des ions énergétiques : (a) de $\text{TiO}_2$ ; (b) de $\text{HfO}_2$ sur des tranchées 3D [57]. . . . .	29
Figure 1.26	Images TEM en coupe transversale : (a) d'un dépôt PE(ALD) de $\text{SiC}_x\text{N}_y$ sur une tranchée 3D; (b) d'un dépôt TSD horizontal après gravure humide HF [58]. . . . .	29
Figure 1.27	Schéma présentant l'approche par super-cycle « Dépôt/Gravure » [48]. . . . .	30
Figure 1.28	Images TEM d'une tranchée 3D montrant le dépôt TSD de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ latéralement : (a) la partie haute d'une tranchée 3D présentant une forte consommation de la surface horizontale. (b) des atomes pulvérisés sont piégés dans les films $\text{Ta}_2\text{O}_5$ [59]. . . . .	31
Figure 2.1	(a) Vue dégagée des parties : chambre et source ICP du réacteur FLEXAL [60]. (b) Vue schématique en coupe du réacteur [61]. . . . .	36
Figure 2.2	Capture d'écran illustrant le montage des lignes de gaz sur le réacteur FLEXAL. . . . .	37
Figure 2.3	Schéma de polarisation du porte-substrat par une source RF. . . . .	38
Figure 2.4	(a) Principe de la technique ALD : Introduction séquentielle d'un précurseur A et d'un précurseur B. (b) Schématisation de la formation d'un dépôt par ALD (Adaptation du schéma issu du site internet ASM.com). . . . .	41
Figure 2.5	Variation de la GPC en fonction de la température du substrat, montrant une fenêtre ALD dans laquelle la vitesse de dépôt est constante [70]. . . . .	42
Figure 2.6	Influence des paramètres d'un dépôt ALD : (a) du temps de pulse du précurseur, (b) du temps de purge du sous-produit de la première demi-réaction ALD, (c) du temps de pulse du co-réactant et (d) du temps de purge du sous-produit de la deuxième demi-réaction ALD, sur la GPC d'un dépôt ALD [71]. . . . .	43
Figure 2.7	Croissance de dépôt $\text{Al}_2\text{O}_3$ en mode ALD thermique et PE(ALD) [72]. . . . .	44
Figure 2.8	Les variations des vitesses de dépôt ALD et PE(ALD) de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température du substrat [74]. . . . .	45
Figure 2.9	Illustration schématique de la fenêtre de gravure ALE thermique en fonction de la température [80]. . . . .	46
Figure 2.10	Réflexion des composantes $p$ et $s$ d'un rayon incident polarisé sur un échantillon [82]. . . . .	47
Figure 2.11	Dispositif expérimental de l'équipement FLEXAL avec les unités périphériques utilisées pour les mesures de caractérisation par OES. . . . .	51
Figure 2.12	Spectre d'émission optique d'un plasma $\text{O}_2$ lors d'un procédé de dépôt PE(ALD) de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . . . . .	52
Figure 2.13	(a) Dispositif expérimental du capteur RFEA (Retarding Field Energy Analyzer). (b) Diagramme des potentiels des différentes grilles [92]. . . . .	53

Figure 2.14 Exemple d’une mesure par sonde RFEA du courant ionique  $I_c$  mesuré au niveau du collecteur pendant un plasma ICP d’Ar sous une puissance source 300 W, une pression de 7 mTorr et un substrat relié à la masse. . . . . 54

Figure 2.15 Fonction de distribution d’énergie des ions  $h_{\Gamma}(E_i)$  et énergie maximale des ions incidents ( $E_{i,max}$ ) dans un plasma d’Ar (puissance source 300 W, pression de 7 mTorr et un substrat relié à la masse). En encart, densité du courant en fonction du potentiel appliqué sur la grille ( $G_2$ ). . . . . 56

Figure 2.16 Schéma simplifié du mécanisme de photoémission [97]. . . . . 57

Figure 2.17 Relation entre le libre parcours moyen des photoélectrons et l’énergie cinétique du photoélectron pour différents matériaux [99]. . . . . 58

Figure 2.18 Exemples de (a) Spectre large de 0 eV à 1200 eV, (b) Spectre XPS du pic  $Ta_{4f}$  mesuré sur un dépôt PE(ALD) de  $Ta_2O_5$ . . . . . 59

Figure 2.19 (a) Illustration du phénomène de déplacement chimique [99]. (b) Spectre XPS de la région du carbone  $C1s$  mesuré sur un dépôt PE(ALD) de  $Ta_2O_5$  en 100 cycles. . . . . 60

Figure 2.20 Eléments constitutifs de l’équipement de Theta 300 d’après thermofisher.com. . . . . 62

Figure 2.21 (a) Principe schématique de la spectrométrie de masse d’ions secondaires (ToF-SIMS). (b) Mode d’acquisition cyclique du ToF-SIMS en profondeur [105]. . . . . 64

Figure 2.22 Représentation schématique des interactions qui se produisent lorsqu’un faisceau d’électrons frappe un échantillon [108]. . . . . 65

Figure 2.23 Principe d’une mesure en XRR : (a) Schéma de réflexion totale d’un faisceau X avec  $\theta_i < \theta_c$ . (b) Schéma de réflexion d’un faisceau X avec  $\theta_i > \theta_c$  [110]. . . . . 66

Figure 2.24 Un spectre d’une analyse XRR d’une couche de  $Ta_2O_5$  élaborée par un procédé PE(ALD) de 100 cycles. . . . . 67

Figure 3.1 Paramètres expérimentaux d’un cycle de dépôt de  $Ta_2O_5$  par PE(ALD). . . . . 70

Figure 3.2 (a) Mesures ellipsométriques *in-situ* de l’épaisseur de  $Ta_2O_5$  en fonction du nombre de cycles de dépôt PE(ALD) sur une pleine plaque de Si avec  $SiO_2$  natif en surface. (b) Évolution de l’épaisseur au cours d’un cycle de dépôt de  $Ta_2O_5$  par PE(ALD). . . . . 71

Figure 3.3 Analyses XPS de  $Ta_2O_5$  (20 nm) élaboré par PE(ALD). Les pics présentés sont : (a)  $C1s$  (b)  $O1s$  et (c)  $Ta_{4f}$ . . . . . 72

Figure 3.4 Mesure XRR du film de  $Ta_2O_5$  élaboré sur pleine plaque de Si après 200 cycles de dépôt par PE(ALD). . . . . 73

Figure 3.5 (a) Image TEM et analyse EDX enregistrées après 200 cycles d’un dépôt de  $Ta_2O_5$  par PE(ALD). (b) Profils élémentaires des concentrations atomiques de Ta, O, et Si mesurés en fonction de la profondeur par EDX. . . . . 74

Figure 3.6 (a) Image TEM du motif 3D avant le dépôt PE(ALD), constitué de l’empilement  $SiO_2$ -145 nm/ Si active - 36 nm/Grille Poly-Si 100 nm/  $Si_3N_4$  masque dur - 78 nm. (b) Image TEM de la structure 3D après 200 cycles de dépôt de  $Ta_2O_5$  par PE(ALD). . . . . 75

Figure 3.7 Images TEM-EDX du dépôt conforme de  $Ta_2O_5$  réalisé sur la structure 3D après 200 cycles de dépôt par PE(ALD). . . . . 75

Figure 3.8 Évolutions des vitesses de pulvérisation de  $SiO_2$ ,  $Ta_2O_5$  et Si en fonction de la puissance RF bias appliquée au niveau du porte-substrat. . . . . 80

Figure 3.9	Évolution du rapport de sélectivité de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> vis-à-vis de SiO <sub>2</sub> (courbe noire) et de Si (courbe rouge) en fonction de la puissance RF bias. . . . .	82
Figure 3.10	Mesures <i>in-situ</i> de l'épaisseur de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pendant cinq super-cycles. . . . .	83
Figure 3.11	(a) Image TEM et (b) Profils élémentaires de concentration des atomes Ta, O et Si mesurés par l'analyse EDX sur pleine plaque de Si après cinq super-cycles. . . . .	84
Figure 3.12	Images AFM de la surface du substrat de Si (a) avant et (b) après cinq super-cycles. Courbes de distribution de hauteur (Z) en fonction des pourcentages de points (%) (c) avant et (d) après cinq super-cycles. . . . .	85
Figure 3.13	Images TEM et EDX de la structure 3D après cinq super-cycles «PE(ALD)/pulvérisation physique en Ar <sup>+</sup> ». . . . .	86
Figure 3.14	Profils élémentaires de la concentration des atomes de Ta, O et Si mesurés par analyse EDX, et contraste de densité de la structure 3D. . . . .	87
Figure 4.1	Résumé d'un cycle ALE plasma du film Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	92
Figure 4.2	Évolution de la vitesse de gravure de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et de Si, ainsi que de la sélectivité de gravure Si/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction de la puissance RF du porte-substrat avec des chimies (a) SF <sub>6</sub> /Ar et (b) SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> [155]. . . . .	94
Figure 4.3	Variation de la vitesse de gravure de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a) en fonction du débit de gaz C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> dans le plasma ICP avec un débit constant de gaz O <sub>2</sub> égal à 2 sccm, (b) en fonction du débit de gaz O <sub>2</sub> dans le plasma ICP avec un débit constant de gaz C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> égal à 38 sccm [157]. . . . .	96
Figure 4.4	L'évolution de la vitesse de gravure de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> lors l'étape de fluorination en fonction du rapport des débits (débit CF <sub>4</sub> )/(débit H <sub>2</sub> ). . . . .	100
Figure 4.5	L'évolution de l'épaisseur de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mesuré par ellipsométrie en fonction de la durée de plasma ICP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> . . . . .	101
Figure 4.6	Vérification de l'étape de fluorination du film Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> par mesure XPS angulaire avec un angle sensible en surface (76, 25°) : (a) Spectre C1s, (b) F1s et (c) Distribution atomique en fonction de l'épaisseur de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> fluoré. . . . .	102
Figure 4.7	Vitesse de la pulvérisation physique de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> par des ions Ar <sup>+</sup> et l'énergie moyenne des ions d'Ar <sup>+</sup> en fonction de la puissance RF bias (W) et de la tension V <sub>dc</sub> du substrat (V). . . . .	104
Figure 4.8	L'évolution de l'épaisseur de (a) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (courbe bleue); (b) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> préalablement soumis à l'étape de fluorination (P <sub>ICP</sub> = 100W, pression = 80 mTorr, temps= 10 sec, CF <sub>4</sub> (5 sccm)/ H <sub>2</sub> (40 sccm)) (courbe rouge), sous une pulvérisation d'Ar avec une puissance bias égale à 21 W. . . . .	105
Figure 4.9	(a) Détails du procédé quasi-ALE de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et (b) Mesure <i>in-situ</i> de l'épaisseur de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pendant un cycle du procédé quasi-ALE développé. . . . .	106
Figure 4.10	Variations des vitesses de gravure EPC en fonction de différents modes de gravure : illustration de l'effet de synergie ALE (CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> - Ar). . . . .	107
Figure 4.11	Cinq super-cycles de PE(ALD)/quasi-ALE. . . . .	109
Figure 4.12	Analyses AFM sur une pleine plaque de Si : (a) avant les super-cycles, (b) après cinq super-cycles « PE(ALD)/ quasi-ALE », (c) après cinq super-cycles « PE(ALD)/ pulvérisation physique en Ar <sup>+</sup> ». . . . .	110

Figure 4.13 (a) Images TEM et analyses EDX enregistrées d'une structure 3D après avoir réalisé cinq super-cycles « PE(ALD)/quasi-ALE ». (b) Images TEM enregistrées d'une structure 3D, après avoir réalisé cinq super-cycles « PE(ALD)/pulvérisation physique d'Ar <sup>+</sup> ». . . . .	111
Figure 4.14 Les profils élémentaires de la concentration atomique des atomes Ta, O et Si, mesurés par l'analyse EDX. . . . .	111
Figure 4.15 Illustration de la structure 3D au cours de chaque procédé effectué pendant trois super-cycles « PE(ALD)/quasi-ALE». . . . .	113
Figure 4.16 Illustration de l'approche super-cycle « PE(ALD)/plasma ICP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> » appliquée sur une pleine plaque de Si. . . . .	113
Figure 4.17 (a) L'épaisseur de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> élaborée en utilisant un procédé PE(ALD) dans un réacteur propre (en noir); L'épaisseur de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> élaborée avec l'incorporation des étapes de fluorination effectuées par un plasma CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (P <sub>ICP</sub> 100 W à 80 mTorr) (en bleu/vert). (b) L'évolution de la vitesse de dépôt de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pour les deux dépôts en fonction du nombre de super-cycles. . . . .	115
Figure 4.18 Comparaison des analyses TOF-SIMS (a) de dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> par PE(ALD) et (b) alternance entre un dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et une étape de fluorination effectuée par un plasma CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (P <sub>ICP</sub> de 100 W à 80 mTorr). . . . .	116
Figure 4.19 Illustration de l'approche en super-cycle « PE(ALD)/plasma ICP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> » appliquée sur une pleine plaque de Si pour des analyses XPS. . . . .	116
Figure 4.20 Comparaison des pics XPS Ta <sub>4f</sub> et F 1s du dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> séparé par des étapes de fluorination par un plasma CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (P <sub>ICP</sub> de 100 W à 80 mTorr). . . . .	117
Figure 4.21 Comparaison des pourcentages atomiques de la contribution de chaque liaison présente dans un dépôt PE(ALD) de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et un dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> séparés par des plasmas ICP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> . . . . .	118
Figure 4.22 Illustration de stratégie de contamination des parois de la chambre de dépôt uniquement. . . . .	120
Figure 4.23 (a) L'épaisseur de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> élaborée en utilisant de procédé PE(ALD) standard dans un réacteur propre (en noir); l'épaisseur de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> élaborée avec d'insertion des plasmas CCP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (P <sub>CCP</sub> = 5 W, pression = 80 mTorr) chaque 50 cycle de PE(ALD) (en rouge). (b) L'évolution de la vitesse de dépôt de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pour les trois dépôts en fonction du nombre de super-cycles : (cas 1 : un dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ); (cas 2 : un dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> séparé par des plasmas CCP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> ); (cas 3 : un dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> séparé par des plasmas ICP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> ). . . . .	121
Figure 4.24 Analyse ToF-SIMS du dépôt PE(ALD) de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a) avec des plasmas CCP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (b) avec des plasmas ICP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> . . . . .	122
Figure 4.25 Comparaison des pourcentages atomiques de chaque liaison présente dans un dépôt PE(ALD) de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (cas 1), un dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> séparé par des plasmas ICP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (cas 2) et un dépôt Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> séparé par des plasmas CCP de CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (cas 3). . . . .	123
Figure 4.26 Les évolutions de la vitesse de pulvérisation physique du film Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , en fonction de la puissance de polarisation RF bias sous trois états des parois du réacteur : (en noir) réacteur propre, (en rouge) parois de source ICP propres et parois de la chambre dépôt contaminées, (en bleu) parois de source ICP contaminées et parois de la chambre de dépôt contaminées. . . . .	124

Figure 4.27	Variation de la vitesse de pulvérisation physique en $\text{Ar}^+$ du film $\text{Ta}_2\text{O}_5$ en fonction de la puissance RF bais (CCP) appliquée lors de l'étape d'élimination physique pure. . . .	126
Figure 4.28	Variation de la vitesse EPC du film $\text{Ta}_2\text{O}_5$ en fonction de la puissance RF bais (CCP) appliquée sur le porte-substrat lors du procédé quasi-ALE. . . . .	127
Figure 4.29	Évolution de la synergie du procédé quasi-ALE du film $\text{Ta}_2\text{O}_5$ en mode CCP en fonction des faibles puissances CCP/ $V_{dc}$ (courbe en jaune). La synergie du procédé quasi-ALE de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ en mode ICP (point en rouge) sous une tension $V_{dc}$ égale à -140 V. . . . .	128
Figure 4.30	(a) L'épaisseur de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ élaborée en utilisant de procédé PE(ALD) dans un réacteur propre (en noir); l'épaisseur de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ élaborée avec l'approche en super-cycle avec l'insertion des plasmas CCP de $\text{CF}_4/\text{H}_2$ ( $P_{CCP}= 5$ W, pression = 80 mTorr, temps = 5 min) suivi par un plasma CCP de $\text{O}_2$ ( $P_{CCP}= 5$ W, pression = 80 mTorr, temps = 5 min) chaque 50 cycles de PE(ALD) effectués (en rouge). (b) L'évolution de la GPC de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ en fonction du nombre de super-cycles pour les quatre dépôts :(cas 1 : un dépôt $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ); (cas 2 : un dépôt $\text{Ta}_2\text{O}_5$ séparé par des plasmas CCP de $\text{CF}_4/\text{H}_2$ et $\text{O}_2$ ); (cas 3 : un dépôt $\text{Ta}_2\text{O}_5$ séparé par des plasmas CCP de $\text{CF}_4/\text{H}_2$ ); (cas 4 : un dépôt $\text{Ta}_2\text{O}_5$ séparé par des plasmas ICP de $\text{CF}_4/\text{H}_2$ ). . . . .	130
Figure 4.31	(a) Analyse ToF-SIMS du dépôt PE(ALD) de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ séparé par de plasma CCP de $\text{CF}_4/\text{H}_2$ suivi par un plasma CCP de $\text{O}_2$ . . . . .	131
Figure 4.32	Mesure <i>in-situ</i> de l'épaisseur du film $\text{Ta}_2\text{O}_5$ mesuré en fonction de trois super-cycles « PE(ALD)/Quasi-ALE/Plasma $\text{O}_2$ » optimisés sur une pleine plaque de Si, avec une couche de protection de 1 nm de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . . . . .	132
Figure 4.33	Image TEM après avoir réalisé trois super-cycles « PE(ALD)/Quasi-ALE/plasma $\text{O}_2$ » sur une structure 3D. . . . .	133

# Liste des tableaux

3.1	Contributions atomiques des différentes liaisons chimiques présentes dans le film de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> élaboré par PE(ALD). . . . .	73
3.2	Récapitulatif des résultats obtenus dans le chapitre 3. . . . .	89
4.1	L'évolution de la vitesse de gravure RIE de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> et Si, et la sélectivité de gravure de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> par rapport au SiO <sub>2</sub> et au Si en fonction des différentes chimies (CF <sub>4</sub> - CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> - CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> ) [164]. . . . .	97



# Acronymes

3D	Tridimensionnelle
AFM	Microscopie à Force Atomique
ALD	Atomic Layer Deposition
ALE	Atomic Layer Etching
BOX	Buried Oxide
CCD	Charge Coupled Device
CCP	Capacitive Coupled plasma
CD	Critical Dimension
CEA-Leti	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Energies Alternatives - Laboratoire d'électro- nique et de technologie de l'information
CVD	Chemical Vapor Deposition
EPC	Etching Per Cycle
EPE	Edge Placement Error
eV	Electron-Volt
FDSOI	Fully Depleted silicon on Insulator
FinFET	Fin Field-Effect Transistor
GAA-SNWs	Gate All Around-Stacked NanoWires
GPC	Growth Per Cycle
HPC	Calcul Haute Performance
ICP	Inductive Coupled Plasma
LED	Light-Emitting Diode
LTM	Laboratoire des Technologies de la Microélec- tronique

ME	Main Etch
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
OE	Over Etch
OES	Optical Emission Spectrometer
PE(ALD)	Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition
PE(CVD)	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
RF	Radio-Fréquence
RFEA	Retarding Field Energy Analyzer
RIE	Reactive Ion Etchin
SADP	Self-Aligned Double Patterning
SAQP	Self-Aligned Quadruple Patterning
SCE	Short Channel Effect
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nitruire de silicium
SiO <sub>2</sub>	Dioxyde de silicium
SNW	Stacked NanoWire
SOI	Silicon on Insulator
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Oxyde de tantale
TBTDET	Tris(diethylamido)(tert-butylimido)tantalum(V)
TBTDMT	T-Butylimino-Tris(DiMethylamino)Tantalum
TEM	Transmission Electron Microscopy
TFE	Tunnel Field Effect
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
TSD	Topographical Selective Deposition
UV	Ultraviolet
XPS	X-Ray Photoelectron Spectrometry
XRR	X-Ray Reflectivity
ZA	Zone Active

# Chapitre 1

## Introduction et contexte général

### 1.1 Introduction à la miniaturisation en microélectronique

Les composants à base de matériaux semi-conducteurs sont présents dans la plupart des appareils électroniques utilisés dans notre vie quotidienne, tels que les ordinateurs, les voitures électriques, les appareils électroménagers, ainsi que tous les systèmes électroniques dédiés aux communications. Les microprocesseurs utilisés dans ces appareils sont des circuits intégrés sur des plaques à base de silicium, constituées de plusieurs centaines de millions de composants électroniques élémentaires : transistors, diodes, condensateurs et résistances, reliés entre eux de manière à former des fonctions électroniques complexes à partir de fonctions logiques élémentaires.

En 1948, le premier transistor bipolaire sur un substrat de germanium a été créé par J. Bardeen et W. Brattain [1]. Grâce à ses fonctions de commutation et d'amplification de signaux électriques, le transistor a été toujours considéré comme une brique élémentaire des dispositifs électroniques. Dix ans plus tard en 1958, le premier circuit intégré expérimental a été fabriqué par l'ingénieur J. Kilby qui travaillait chez Texas Instruments, en connectant deux transistors bipolaires sur une plaque de silicium [2]. Depuis, les fabricants de composants électroniques n'ont eu de cesse d'augmenter les capacités de calcul et les fonctionnalités des circuits intégrés manufacturés, tout en réduisant les coûts de fabrication associés. Les innovations techniques ainsi réalisées pendant près de 40 ans ont progressé régulièrement selon le rythme de la loi de Moore [3]. Cette loi empirique énoncée par Gordon Moore en 1965, prévoit un doublement de la densité d'intégration des circuits électroniques tous les 24 mois, et donc une diminution régulière de leurs dimensions, grâce aux progrès technologiques des procédés de fabrication [4].

Cependant, depuis quelques années, le rythme de cette miniaturisation s'est sensiblement ralenti, en raison des difficultés technologiques à maîtriser parfaitement les procédés de fabrication à l'échelle atomique, associées aux limites physiques des matériaux qui entraînent une dégradation des performances des transistors [5]-[6]. Dans ce qui suit, nous détaillerons les différents défis technologiques liés à cette miniaturisation, et nous décrirons les solutions technologiques associées.

#### 1.1.1 Défis physiques de la miniaturisation des transistors

Les défis techniques induits par la miniaturisation, sont illustrés par l'exemple du transistor MOS à effet de champ (Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET)), l'un des composants

les plus utilisés dans les puces électroniques.

Le transistor MOS à effet de champ est constitué de trois électrodes : une électrode de commande dite « grille », une électrode d'entrée dite « source » et une électrode de sortie dite « drain » (figure 1.1). La grille métallique (M) est totalement isolée du substrat semi-conducteur (S) par une couche mince d'un oxyde diélectrique (O) d'épaisseur ( $e_{ox}$ ), d'où l'acronyme MOS pour Metal Oxyde Semiconductor. Les deux contacts ou jonctions (source et drain) sont formés par dopage en profondeur de part et d'autre de la grille. Ils sont séparés par un canal de conduction dans le semi-conducteur, où transitent les charges. Ce canal élément clé du fonctionnement d'un transistor est caractérisé par sa longueur  $L$  et sa largeur  $W$ .

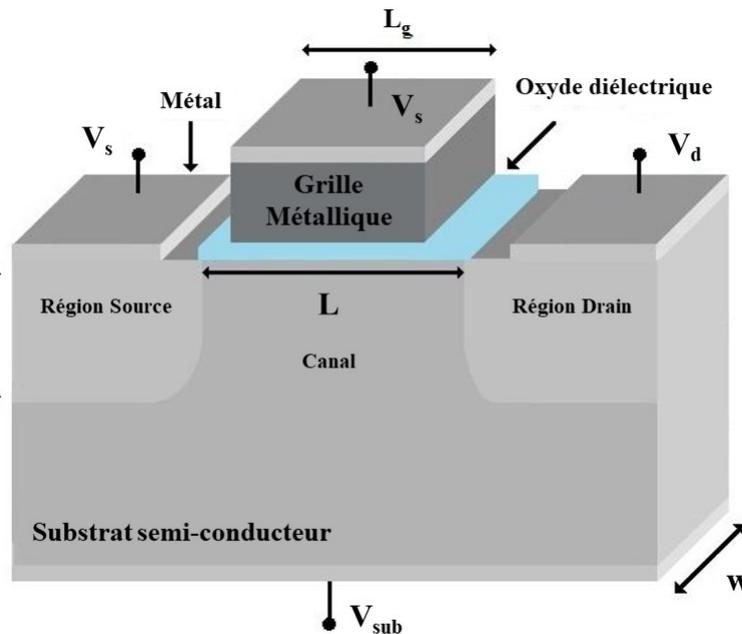


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'un transistor MOS à effet de champ [7].

Le transistor MOS se comporte comme un interrupteur électronique. Il peut aussi être utilisé pour ses propriétés d'amplification de tension. Son fonctionnement repose sur l'application d'un potentiel de grille métallique qui induit une zone de charge d'espace dans le canal du semi-conducteur. En fonction de la différence de potentiel appliquée entre la source et le drain, le transistor se rend passant ou bloquant. La tension appliquée sur la grille conduisant à la commutation du transistor entre l'état conducteur ou bloqué du canal s'appelle la tension de seuil  $V_T$ .

La performance des transistors MOS, en terme de rapidité de commutation, dépend de la longueur du canal de conduction qui définit le nœud technologique d'un dispositif. Avec la miniaturisation des dispositifs, des phénomènes parasites impactant le fonctionnement normal du transistor sont progressivement apparus, dont les deux principaux sont décrits ci-après.

### L'effet de canaux courts (Short Channel Effect (SCE))

Le phénomène des canaux courts apparaît lorsque la longueur du canal devient trop faible [8]. Il

provoque une perte de contrôle électrostatique du canal par la grille. Ainsi, lorsque les deux électrodes source et drain atteignent l'ordre de grandeur des zones de charge d'espace, la barrière de potentiel dans le canal chute. Un canal de conduction se forme sans besoin d'appliquer un potentiel sur la grille, et entraîne une fuite de courant entre la source et le drain.

### Les fuites de grille (Tunnel Field Effect (TFE))

Parallèlement à la diminution de la longueur du canal, la miniaturisation conduit à une réduction de l'épaisseur de diélectrique de grille ( $e_{ox}$ ) entre la grille métallique et le substrat semi-conducteur, afin de conserver le couplage capacitif entre la grille et le canal [9]. Lorsque l'épaisseur d'oxyde est très fine, la couche de diélectrique devient suffisamment fine pour permettre le passage des porteurs de charge par effet de tunnel. À l'état bloqué, ce courant tunnel provoque une augmentation de la puissance dissipée, et à l'état passant, il perturbe également le contrôle électrostatique de la grille, puisque les électrons du canal de conduction peuvent s'échapper vers la grille à travers la couche diélectrique.

Pour répondre aux limitations issues de la miniaturisation aux nœuds inférieurs à 45 nm, des innovations technologiques ont été introduites, qui peuvent être groupées en deux grandes familles : les solutions géométriques liées à l'architecture du dispositif, et les solutions physico-chimiques liées à l'incorporation de nouveaux matériaux dans les dispositifs. Dans la première famille, des architectures tridimensionnelles (3D) ont été développées, dont l'objectif est d'optimiser le confinement des porteurs dans le canal de conduction. Dans la seconde famille, de nouveaux matériaux et techniques de dépôt/structuration de la matière ont été introduits afin d'assurer un contrôle dimensionnel amélioré, proche de l'ångström dans les dispositifs les plus avancés.

## 1.1.2 Solutions technologiques associées à la miniaturisation

Nous choisissons de décrire les principales technologies mises en œuvre pour renforcer le contrôle de la grille dans les transistors de petites dimensions, notamment les technologies : Fully Depleted silicon on Insulator (FDSOI), Fin Field-Effect Transistor (FinFET) et Stacked NanoWire (SNW) ou Gate All Around-Stacked NanoWires (GAA-SNWs).

### 1.1.2.1 La technologie FDSOI

La technologie FDSOI a été développée à partir des nœuds technologiques de 28 nm. Elle repose sur un substrat plan (Silicon on Insulator (SOI)) contenant un oxyde ultra-mince enterré appelé (Buried Oxide (BOX)). Cet oxyde permet de limiter l'épaisseur du canal de conduction et de l'isoler électriquement du substrat, ce qui permet d'améliorer notablement la performance du transistor MOS (figure 1.2.a). De plus, le canal du transistor FDSOI est complètement déplété au repos, ce qui limite significativement la fuite de courant entre la source et le drain (figure 1.2.b). Ainsi, la technologie FDSOI est particulièrement adaptée aux applications faibles consommations nécessitant un fonctionnement à faible tension telles que les applications nomades sur batterie. Cette solution est employée par STMicroelectronics (figure 1.2.c).

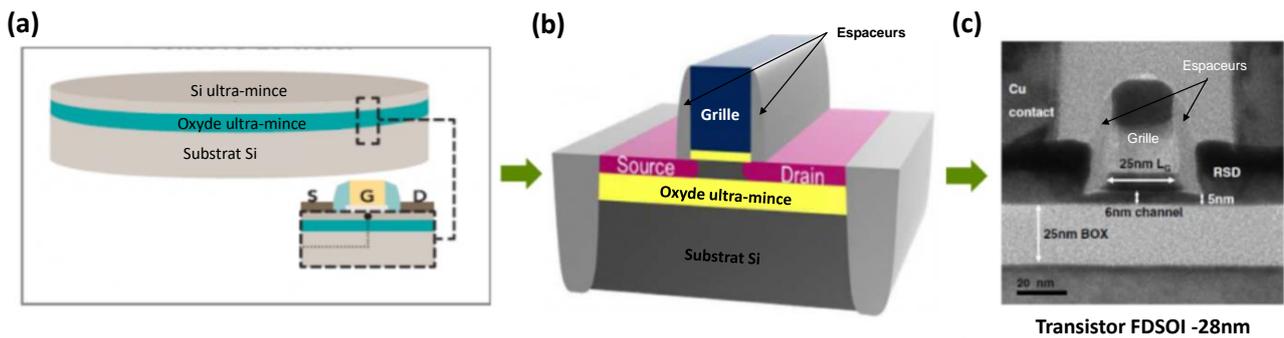


FIGURE 1.2 – Schématisation (a) d'un substrat SOI, (b) de la structure d'un transistor FDSOI et (c) d'un véritable transistor FDSOI de 28 nm [10].

### 1.1.2.2 La technologie FinFET

La technologie FinFET est une voie d'intégration développée afin d'assurer un confinement électrostatique élevé des porteurs de charge. Cette architecture Tridimensionnelle (3D) a été construite à partir du nœud 22 nm et se poursuit aujourd'hui jusqu'au nœud 5 nm. Cette solution technologique proposée par Intel et IBM, fait usage d'un canal 3D formé par une ailette verticale « Fin » encadrée par une grille métallique tridimensionnelle 3D. Le contrôle électrostatique des porteurs est réalisé par les surfaces de la grille métallique tridimensionnelle 3D (figure 1.3.a). Le canal de conduction est donc défini sur les trois côtés de l'ailette verticale (figure 1.3.b). Cette augmentation de la surface du canal permet d'améliorer le couplage électrostatique entre la grille et l'ailette en minimisant les courants de la fuite, puisque les charges peuvent se déplacer entre la source et le drain selon trois surfaces de contact et non plus selon une unique surface plane comme dans le cas d'un transistor FDSOI. Les performances en termes de vitesse de commutation et de densité d'intégration sont grandement améliorées, grâce à la réduction des effets indésirables de canal court, et tout en maintenant la consommation du dispositif de nœud-à-nœud. Ainsi, l'architecture FinFET présente une forme d'optimum performance/consommation, mais à un coût de production bien plus élevé qu'un MOS/FDSOI.

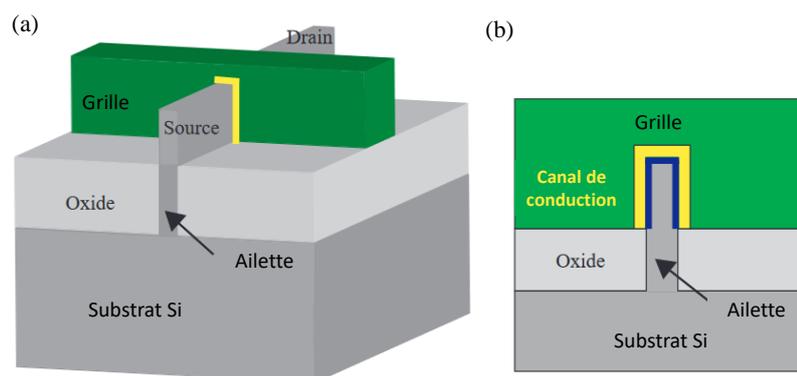


FIGURE 1.3 – Représentation (a) des éléments essentiels d'un transistor FinFET (Source-Drain-Grille-Ailette) (b) du canal de conduction d'un transistor FinFET [11].

### 1.1.2.3 La technologie nano-fils empilés (SNW)

L'architecture tridimensionnelle FinFET permet d'envisager une solution à grille enrobée pour les nœuds sub-10 nm, aussi appelée nano-fils empilés (SNW) [12][13]. Dans cette architecture, un ensemble de nano-fils en silicium est utilisé à la place de l'ailette verticale dans la fabrication du transistor (figure 1.4). Les nano-fils étant entourés entièrement par la grille, autorisent un contrôle électrostatique du canal meilleur que celui du FinFET simple grille. Cependant, l'inconvénient majeur de ce type de technologie est les coûts de fabrication qui y sont associés, puisqu'elle exige de très nombreuses étapes de fabrication et est très difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle.

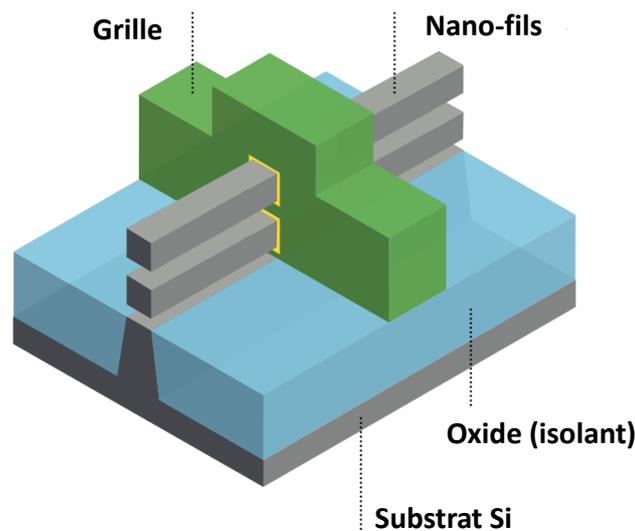


FIGURE 1.4 – Schéma du transistor à nano-fils empilés (SNW) [13].

Dans cette stratégie de miniaturisation des dispositifs permettant l'augmentation de la densité d'intégration et l'amélioration des performances des circuits intégrés, la dimension des transistors à l'échelle sub-10 nm est considérée comme la dimension ultime au-delà de laquelle le transistor ne peut pas fonctionner correctement, conformément aux lois de la physique. La miniaturisation ultime des transistors sera alors actée et de nouvelles voies de développement diversifieront les fonctionnalités des circuits intégrés. Ces voies, rassemblées sous le terme de « More Than Moore », sont actuellement considérées comme des alternatives permettant de soutenir la croissance exponentielle de ce secteur [14]. À titre d'exemple, le CEA-Leti a produit récemment des dispositifs à nano-fils empilés (SNW) intégrant sept niveaux de nano-fils en silicium empilés, avec une largeur allant de 15 à 85 nm, pour des applications de Calcul Haute Performance (HPC) (figure 1.5). En effet, l'augmentation du nombre de nano-fils empilés permet une excellente contrôlabilité de la grille avec une amélioration notable du courant de drain [15].

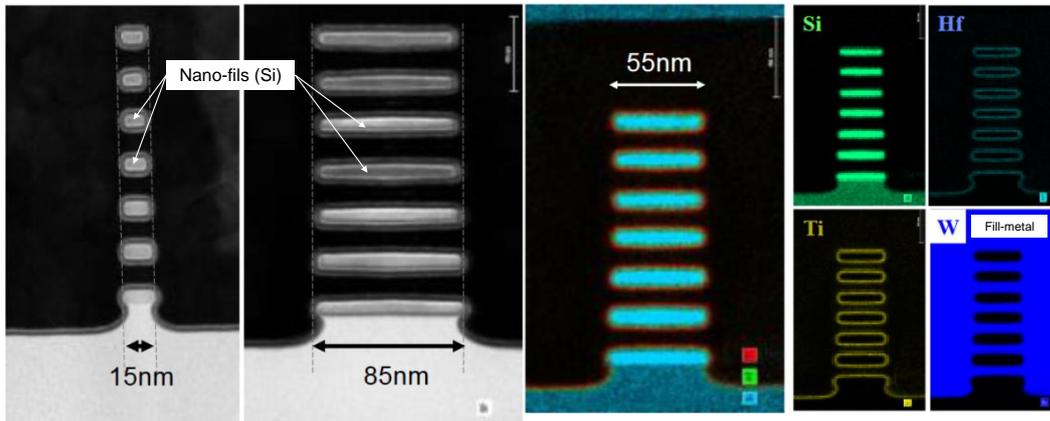


FIGURE 1.5 – Transistor nano-fils empilés (SNW) avec sept niveaux de nano-fils en silicium empilés fabriqué par le CEA-Leti [15].

Dans cette première partie, nous avons introduit la définition d'un transistor et son rôle fondamental dans le domaine de la microélectronique. Nous avons également montré les défis physiques associés à leur réduction. De plus, nous avons présenté l'évolution des solutions technologiques aux nœuds avancés, spécifiquement la technologie des nano-fils empilés (SNW) réalisée par le CEA-Leti. Dans ce qui suit, nous allons décrire les étapes de fabrication des transistors nano-fils empilés (SNW) jusqu'à l'étape de gravure des espaceurs, qui constitue le cœur de mon travail de thèse.

## 1.2 Étapes de fabrication du transistor nano-fils empilés (SNW)

L'architecture tridimensionnelle 3D des transistors nano-fils empilés (SNW) pousse les technologies de fabrication à des niveaux de complexité inimaginables. Pour comprendre les contraintes qui pèsent sur les outils de fabrication, nous allons présenter l'évolution des premières étapes de fabrication de cette nouvelle technologie.

### 1.2.1 Fabrication de la Zone Active (ZA)

Dans un premier niveau de structuration du transistor à nano-fils empilés (SNW), une zone active (ZA) en Si monocristallin est définie dans un substrat SOI (figure 1.6). Pour cela, trois sous-niveaux de structuration sont réalisés : le dépôt d'un masque dur sur le substrat FDSOI, suivi par la formation d'un motif en résine photosensible, puis en transfert par gravure sèche par chimie  $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{N}_2/\text{He}$  et  $\text{HBr}/\text{O}_2$ , dans la couche c-Si, avec arrêt sur l'oxyde enterré du substrat SOI. Pour finir, une couche dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) de 4 à 6 nm est réalisée pour protéger la zone active ainsi définie des prochaines étapes.

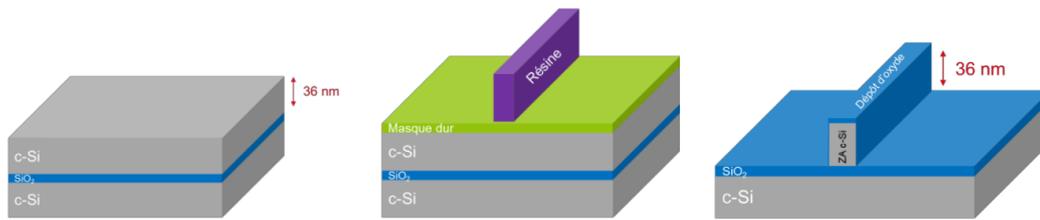


FIGURE 1.6 – Schémas des étapes de formation de zone active (ZA) [16].

### 1.2.2 Fabrication de la fausse grille 3D

Dans un second niveau de structuration, une série d'étapes de dépôt/photolithographie/gravure plasma est effectuée dans une direction perpendiculaire à la direction du canal, dans le but de former une grille en poly-Si (figure 1.7). Une couche de silicium polycristallin (p-Si) suivie de couches de masques durs en Nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) et en Dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) sont réalisées, dans lesquelles un motif en résine photosensible est transféré par gravure en chimie HBr/O<sub>2</sub> avec arrêt sur dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) autour de la ZA pour définir la fausse grille en p-Si.

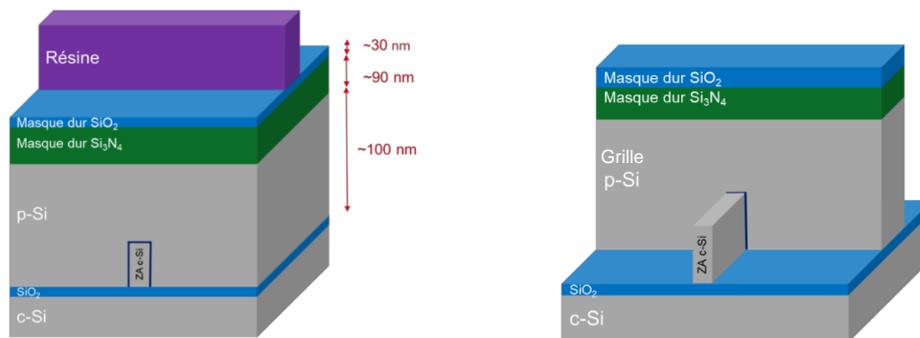


FIGURE 1.7 – Schémas des étapes de formation de la fausse grille métallique [16].

### 1.2.3 Fabrication des espaceurs de grille 3D

Au troisième niveau de structuration, des espaceurs diélectriques sont fabriqués sur les surfaces latérales de la grille métallique. Leur rôle est, d'une part, de protéger la grille lors du dopage de la source et du drain, et d'autre part, d'isoler la grille des deux autres électrodes (drain/grille et source/grille) lorsque le transistor est en opération. Les espaceurs diminuent aussi le risque d'effet tunnel entre la source et/ou le drain et la grille. La fabrication des espaceurs de grille repose sur la réalisation d'un dépôt parfaitement conforme du matériau diélectrique sur les motifs de l'empilement de grille (figure 1.8), qui est suivi d'une étape de gravure (figure 1.9) parfaitement anisotrope. Ces deux étapes sont détaillées dans les deux paragraphes suivantes.

### 1.2.3.1 Dépôt de films diélectriques

Différentes techniques d'élaboration de couches ultra-minces peuvent être envisagées pour réaliser les espaceurs, telles que : le dépôt de couches atomiques assisté par plasma (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition (PE(ALD))) [17], le dépôt par voie chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition (CVD)) [18] éventuellement assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE(CVD))) [19]. Les matériaux utilisés pour la fabrication des espaceurs sont typiquement des matériaux diélectriques à faible permittivité diélectrique (low-k). En effet, lorsque le transistor est sous tension, une capacité parasite se forme entre la grille conductrice et les reprises de contact source/drain en formant un circuit RC [20]. Cette capacité représente une partie non négligeable de la capacité totale des transistors en fonctionnement et peut réduire la vitesse de commutation du transistor. Ainsi, l'augmentation de la capacité parasite affecte les performances électriques du transistor en allongeant considérablement le délai d'interconnexion défini par la formule suivante :

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

Avec :

$R_{ON}$  : Résistance du transistor.

$C_{parasite}$  : Capacité parasite entre la grille et les espaceurs.

La capacité parasite est proportionnelle à la permittivité diélectrique relative du matériau des espaceurs, selon la formule suivante :

$$C_{parasite} = \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon_r \times S}{l_{espaceur}} \quad (1.2)$$

Avec :

$\varepsilon_0$  : Permittivité du vide.

$\varepsilon_r$  : Permittivité relative du matériau, aussi appelée constante diélectrique.

La surface (S) et la largeur ( $l_{espaceur}$ ) des espaceurs affectent la valeur de capacité parasite et sont dictées par les contraintes géométriques intrinsèques à la réalisation du transistor SNW. Pour réduire la capacité parasite, des matériaux à faible constante diélectrique sont utilisés préférentiellement, tels que le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (constante diélectrique 7) ou encore SiCOH (constante diélectrique proche de 4) [21]-[22].

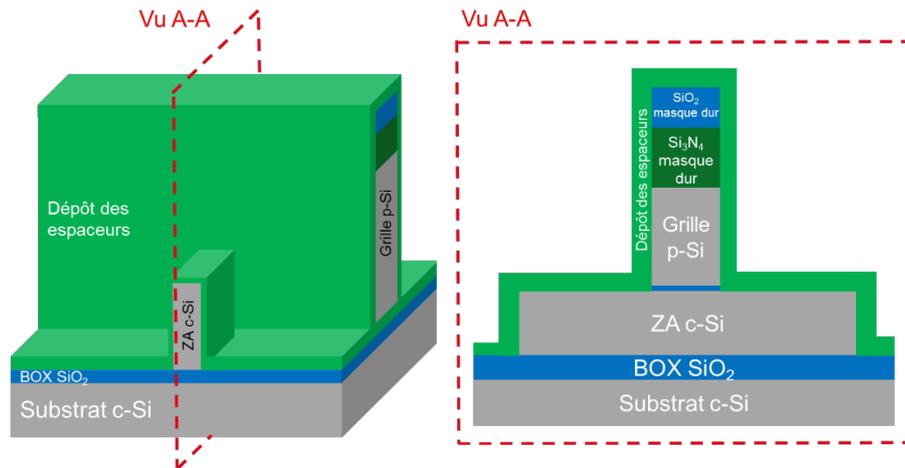


FIGURE 1.8 – Schémas d'un dépôt conforme de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par PE(ALD) pour la réalisation des espaceurs de la grille [23].

### 1.2.3.2 Gravure des espaceurs de grille 3D

L'étape suivant le dépôt conforme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est sa gravure anisotrope. Pour éliminer sélectivement le film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  des surfaces horizontales, de sorte que le film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est conservé uniquement sur les surfaces verticales de la grille, définissant ainsi les espaceurs. La gravure des espaceurs  $\text{Si}_3\text{N}_4$  doit s'arrêter sur les premières couches sous-jacentes Si et  $\text{SiO}_2$ . Cette étape présente plusieurs contraintes ayant des répercussions directes sur les performances électriques du transistor nano-fils empilés (SNW). Ces contraintes sont décrites ci-dessous (figure 1.9) :

- **Facettage des angles au sommet des espaceurs :** Le facettage réduit l'épaisseur des espaceurs sur le haut de la grille et provoque une perte d'isolation entre la grille et les sources/drains. Il participe aussi à la réduction de la largeur globale des espaceurs, ce qui augmente la capacité parasite entre la grille et les reprises des contacts.
- **Apparition d'un pied en bas des espaceurs :** Le pied des espaceurs peut apparaître suite à un re-dépôt durant la gravure ou bien lorsque la gravure est incomplète. Ce pied rend la dimension critique (CD) de l'espaceur en pied plus importante qu'à mi-hauteur ou sur le haut de la grille. Cette variation de dimension modifie les dimensions des zones d'implantation des dopants au niveau de la source et du drain, ce qui conduit à une augmentation de la longueur effective du canal et affecte les performances électriques du dispositif.
- **Consommation de la zone active :** La gravure des espaceurs peut induire une consommation excessive de silicium monocristallin (c-Si), sur les zones sources/drains ainsi que sur l'oxyde BOX. De plus, la surélévation tridimensionnelle de la zone active (ZA) produit un effet d'endommagement local par rapport aux zones latérales moins exposées. Cette contrainte est principalement liée à la faible sélectivité de la gravure entre le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et Si sous-jacent. Des résidus de gravure peuvent également apparaître à la surface du silicium en fin de l'étape de gravure. Ces effets indésirables affectent la qualité de l'étape suivante de reprise d'épitaxie des source et drain.
- **Consommation latérale des espaceurs :** La consommation latérale est un effet observé lors de

la gravure plasma pour la réalisation des espaceurs. Cette consommation latérale réduit l'épaisseur des espaceurs et diminue la protection de la grille pendant les étapes ultérieures de la fabrication du transistor. En outre, elle détériore les propriétés électroniques du dispositif en augmentant la capacité parasite entre les contacts et la grille (comme décrit dans les équations (équation 1.1-équation 1.2)).

Les contraintes liées à l'étape de gravure plasma des espaceurs présentées dans la figure 1.9 et détaillées précédemment, fait de cette l'étape une des plus critiques lors de la réalisation du transistor à nano-fils empilés (SWN) à l'échelle sub-10 nm. Dans les sections suivantes, nous nous concentrons plus spécifiquement sur l'évolution des procédés de gravure plasma des espaceurs  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

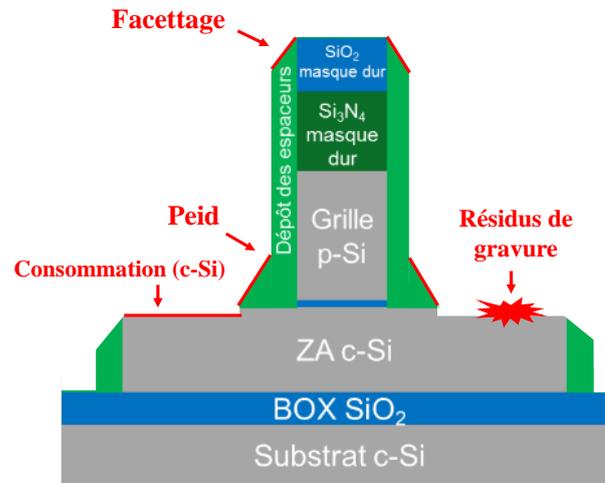


FIGURE 1.9 – Illustration des défauts générés lors de la gravure des espaceurs de la grille [23].

### 1.3 La gravure plasma des espaceurs en nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ )

Afin de répondre aux défis de la gravure plasma des espaceurs en nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ), les solutions de gravure par voie plasma ont évolué vers des procédés et des chimies de plus en plus adaptés. Pour mieux comprendre ces évolutions, nous allons tout d'abord introduire les critères de l'étape de gravure plasma des espaceurs de grille, ainsi que les notions fondamentales de la technique de gravure plasma utilisée en microélectronique. Puis nous aborderons l'évolution vers des chimies fluorocarbonées. Ensuite, nous décrirons la technique de gravure par mono-couche atomique (Atomic Layer Etching (ALE)), en précisant ses intérêts dans la fabrication des espaceurs de grille du transistor à nano-fils empilés SNW.

#### 1.3.1 Critères à respecter lors de la gravure des espaceurs

Comme déjà décrit dans la partie précédente, les procédés de gravure sont des étapes décisives de la qualité des technologies SNW à l'échelle sub-10 nm, qui doivent respecter les deux critères fondamentaux suivants :

- Sélectivité

La sélectivité s'exprime comme le rapport de la vitesse de gravure du film à graver ( $Si_3N_4$ ) sur la vitesse de gravure de la sous-couche à préserver (Si,  $SiO_2$ ) (équation 1.3 - équation 1.4) :

$$S_{Si_3N_4/Si} = \frac{V_{Si_3N_4}}{V_{Si}} \quad (1.3)$$

$$S_{Si_3N_4/SiO_2} = \frac{V_{Si_3N_4}}{V_{SiO_2}} \quad (1.4)$$

La qualité de la gravure de  $Si_3N_4$  est optimale lorsque chacun de ces deux rapports tend vers l'infini.

- Anisotropie

Deux familles de gravure utilisées en microélectronique peuvent être distinguées, et présentent chacune des avantages et des inconvénients : la gravure humide et la gravure sèche (figure 1.10).

La gravure humide utilisée aux débuts de la microélectronique a lieu uniformément dans toutes les directions de l'espace : elle est isotrope, facilement industrialisable, et permet d'obtenir de très forts rapports de sélectivité. Toutefois, pour les applications d'espaceurs de grille, la gravure humide est inapplicable, puisqu'elle est isotrope. Au contraire, une des propriétés les plus intéressantes de la gravure sèche, obtenue par un procédé plasma est son caractère anisotrope. Cette anisotropie est nécessaire pour obtenir des espaceurs bien définis tout en contrôlant finement leurs dimensions critiques (Critical Dimension (CD)). Le pourcentage d'anisotropie est défini par la relation suivante (équation 1.5) :

$$A = 1 - \frac{V_L}{V_V} \quad (1.5)$$

où  $V_L$  et  $V_V$  sont les vitesses de gravure respectivement latérale et verticale du matériau.

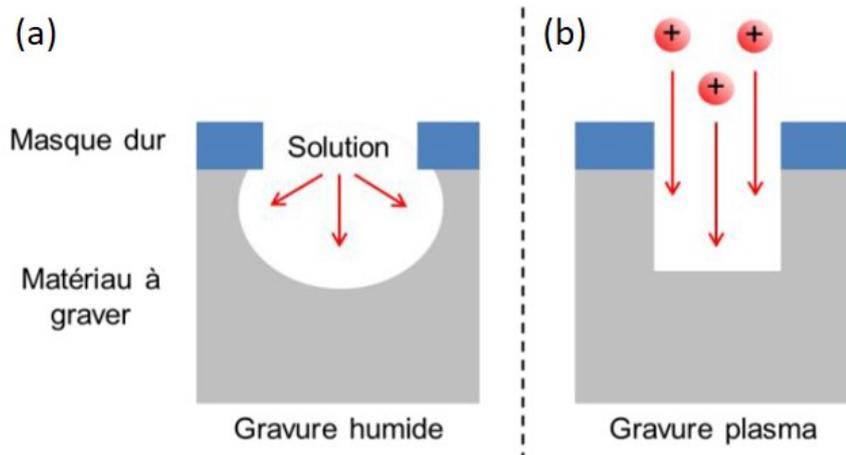


FIGURE 1.10 – Schémas (a) d'une gravure humide et (b) d'une gravure plasma (sèche) [24].

Une gravure parfaitement anisotrope ( $A = 1$ ) correspond à une vitesse de gravure latérale nulle, ce qui signifie que la gravure progresse uniquement verticalement. L'anisotropie de la gravure plasma découle de la capacité des ions positifs du plasma à être accélérés de manière directionnelle, permettant d'obtenir des profils de gravure droits. Avec la nouvelle architecture tridimensionnelle des transistors, la gravure plasma est devenue une technique de référence pour la gravure des espaceurs, en raison de son avantage et de sa généralisation dans les procédés de gravure. Dans ce qui suit, nous allons détailler les caractéristiques des plasmas de gravure utilisés en microélectronique.

### 1.3.2 Généralités sur les plasmas

Le plasma est par définition un gaz partiellement ionisé, à faible pression du mTorr au Torr. Il se compose de particules libres, chargées (électrons et ions) ou électriquement neutres (radicaux et/ou molécules stables). Le plasma est généré par une excitation des électrons sous champ électrique de plusieurs dizaines d'eV (Electron-Volt (eV)) appliqué dans le gaz par un générateur, généralement de type radiofréquence RF à 13.56 MHz. Sous l'effet de ce champ électrique, les électrons sont excités et entrent en collision avec les autres particules neutres du gaz (atomes, molécules).

Les collisions ayant lieu entre les électrons et les autres espèces neutres sont essentiellement inélastiques. Plusieurs réactions sont possibles suite aux collisions :

- L'ionisation :  $A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$ , l'électron accéléré arrache un électron du nuage électronique externe de l'atome A, formant ainsi une paire électron-ion. Ce mécanisme, appelé « cascade électronique », correspond à une ionisation directe.
- La dissociation moléculaire :  $AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$ , dans ce cas, un électron suffisamment énergétique fournit une partie de son énergie à la molécule AB conduisant à sa fragmentation en deux sous-produits A et B. Les deux sous-produits sont nommés des radicaux. Ces radicaux sont très réactifs et participent à la gravure physico-chimique induite par plasma.

- L'excitation électronique :  $AB + e^- \rightarrow AB^* + e^-$ , une très faible partie de l'énergie de l'électron est fournie à la molécule AB, et conduit à générer un état excité. La molécule peut se désexciter en émettant un photon  $AB^* \rightarrow AB + hv$ . Ce mécanisme est à l'origine de l'émission de lumière par le plasma.
- L'attachement électronique :  $AB + e^- \rightarrow A^- + B$ , dans ce cas, des ions chargés négativement sont produits.

Ces différentes réactions issues des mécanismes collisionnels conduisent à l'apparition d'électrons secondaires, d'ions positifs et négatifs, ainsi que des radicaux chimiquement réactifs. Toutes ces espèces participent à la gravure par plasma.

### 1.3.2.1 Grandeurs caractéristiques du plasma

À l'échelle macroscopique, un plasma est globalement électriquement neutre. La densité volumique des ions ( $n_i$ ) est égale à la densité volumique des électrons ( $n_e$ ). L'équilibre entre les espèces chargées positivement et négativement s'exprime comme suit :

$$n = n_i = n_e \quad (1.6)$$

Avec  $n$  est la densité plasma.

Les plasmas utilisés en microélectronique sont réalisés à basse pression. Les électrons étant plus légers que les ions et les espèces neutres ( $M_e \ll M_i$ ), ils acquièrent rapidement une énergie thermique ( $T_e$ ) d'environ  $10^5$  K par l'effet du champ électrique, tandis que la température des ions ou des neutres ( $T_i$  et  $T_{neutres}$ ) reste faible, de l'ordre de 300 à 500 K. Pour cette raison, les ions et les espèces neutres sont considérés comme quasiment immobiles au cœur du plasma. On dit que le plasma est hors équilibre thermodynamique, puisque les électrons ne sont pas en équilibre thermique avec les ions et les espèces neutres.

Un plasma à basse pression est aussi caractérisé par son degré d'ionisation  $\alpha$ , défini par :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_{neutre} + n_i} \quad (1.7)$$

Où  $n_{neutre}$  est la densité d'espèces neutres et  $n_i$  la densité d'ions dans le plasma.

Un plasma est dit chaud lorsqu'il est fortement ionisé ( $\alpha = 1$ ), ou froid lorsqu'il est faiblement ionisé ( $\alpha \ll 10^{-2}$ ). Dans ce dernier cas, les électrons interagissent plus avec les espèces neutres qu'avec des électrons ou des ions.

Les plasmas utilisés pour des procédés de gravure ou de dépôt sont des plasmas faiblement ionisés (froids) et à basse pression (quelques mTorr).

### 1.3.2.2 La gaine électrostatique

Un objet immergé dans un plasma (par exemple un substrat ou les parois d'un réacteur) modifie la répartition des charges à proximité de ce substrat. Les électrons parcourent des distances supérieures

à celles des ions en raison de la différence de masses respectives. Cela induit un flux d'électrons  $\Gamma_e = \frac{1}{4} n_0 \sqrt{\frac{8KT_e}{\pi m_e}}$  arrivant sur une paroi ou un substrat beaucoup plus important que le flux d'ions  $\Gamma_i = \frac{1}{4} n_0 \sqrt{\frac{8KT_i}{\pi m_i}}$ . En d'autres termes, au début de la décharge, le flux d'électrons provenant du plasma vers le substrat est beaucoup plus important que le flux d'ions. Ce déficit d'électrons va porter le potentiel positif appelé potentiel plasma (noté  $V_p$ ) tandis que le substrat va acquérir une charge négative par rapport à  $V_p$ . Cette différence de potentiel ( $\Delta V = V_p - V_{substrat}$ ) crée un champ électrique normal au substrat, qui confine les électrons dans le plasma et accélère les ions vers le substrat. L'espace chargée positivement entre le plasma et le substrat forme une région appelée « gaine électrostatique » (sheath en anglais) (figure 1.11). Pour traverser la gaine, il faut que les ions y entrant aient une vitesse supérieure à la vitesse de Bohm  $u_B$ , définie selon le critère de Bohm [25] :

$$u_i \geq u_B = \sqrt{\frac{K_B T_e}{M}} \quad (1.8)$$

Avec  $k_B$  : la constante de Boltzmann ;  $T_e$  : température électronique et  $M$  : la masse ionique.

Selon l'équation de conservation de l'énergie à l'entrée de la gaine, nous pouvons déterminer la chute de potentiel minimale que doivent subir les ions pour atteindre la vitesse  $u_B$  :

$$\frac{1}{2} M u_i^2 = e \times V_{plasma} \quad (1.9)$$

Avec

$$u_i = u_B = \sqrt{\frac{K_B T_e}{M}} \implies V_{plasma} = \frac{K_B T_e}{2e} \quad (1.10)$$

Pour atteindre cette vitesse  $u_B$  et traverser la gaine, la chute de potentiel minimale que doivent subir les ions dans la pré-gaine devra être au moins de  $\frac{K_B T_e}{2e}$

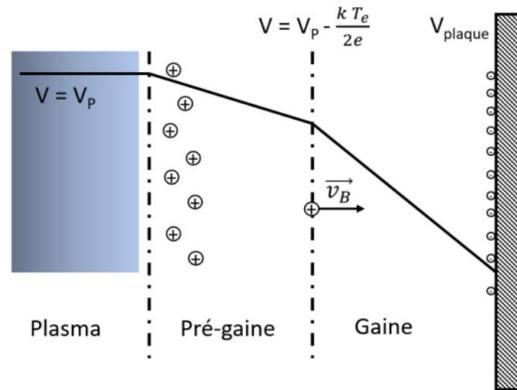


FIGURE 1.11 – Schéma du potentiel dans la gaine et la pré-gaine aux abords du plasma [23].

En résumé, la gaine électrostatique entraîne une accélération des ions positifs vers le substrat avec une énergie cinétique proportionnelle à la chute de potentiel ( $\Delta V = V_p - V_{substrat}$ ). Néanmoins, ce bombardement ionique est inefficace pour arracher des atomes de la surface du substrat. Pour cela, il est nécessaire d'augmenter l'énergie des ions arrivant à la surface par l'application d'une tension de polarisation externe  $V_{dc}$  négative. Le phénomène d'auto-polarisation ainsi que l'accélération des ions seront détaillés dans le chapitre 2 lors de la description du fonctionnement de l'équipement.

### 1.3.2.3 Réaction sur les surfaces

Deux composantes interviennent lors de la gravure par plasma : une composante chimique et une composante physique (ou pulvérisation ionique).

- La gravure chimique :

La gravure chimique correspond à une réaction chimique entre une espèce chimique réactive (radicalaire) issue du plasma et les atomes de la surface du matériau à graver. Les réactions chimiques spontanées conduisent à la formation d'espèces volatiles, qui sont dispersées dans le plasma et ensuite extraites de la chambre de gravure par pompage. La gravure du silicium par plasma  $SF_6$  est un exemple de gravure assistée par les réactions chimiques. Elle comprend quatre étapes principales [26] :

- Formation des radicaux réactifs (F) en phase gazeuse par dissociation :  
 $SF_6 + e^- \rightarrow SF_5 + F + e^-$
- Adsorption des atomes de fluor sur les atomes de surface de silicium :  
 $Si + F \rightarrow SiF$
- Formation des produits volatils :  
 $4F + Si \rightarrow SiF_4 (g)$
- Désorption des espaces gravés.

Ce mécanisme de gravure est par définition isotrope. En effet, les radicaux réactifs créés par le plasma sont électriquement neutres et restent insensibles au champ électrique dans la gaine. Par conséquent, ils traversent la gaine au voisinage du substrat sans direction préférentielle. De cette manière, les réactions chimiques ont lieu sur l'ensemble des surfaces et induisent une gravure isotrope.

- La gravure physique :

Les ions positifs créés dans le plasma par l'ionisation directe des molécules ou des atomes, sont à l'origine d'une gravure physique, par pulvérisation ionique. Les ions positifs du plasma sont soumis à une accélération qui découle de la chute de potentiel existant entre leur entrée dans la gaine et leur point d'impact sur le substrat polarisé négativement. La pulvérisation a lieu lorsqu'une partie de l'énergie cinétique des ions est transmise au matériau, entraînant une expulsion des atomes superficiels de la cible. Cette pulvérisation se produit lorsque l'énergie des ions incidents est supérieure à l'énergie seuil de pulvérisation ( $E_{ion} > E_{seuil}$ ) qui dépend principalement de l'énergie des liaisons atomiques du matériau bombardé et des masses de l'ion incident et de l'atome de la cible. L'angle d'incidence des ions à la surface du matériau est un paramètre affectant le rendement de la pulvérisation ionique, qui s'exprime comme suit [26]-[27] :

$$\gamma = A \times (\sqrt{E_{ion}} - \sqrt{E_{seuil}}) \quad (1.11)$$

Avec :

A : facteur lié à l'angle d'incidence des ions, et dépendant principalement de la nature de la gaine (collisionnelle ou non-collisionnelle).  $E_{ion}$  est l'énergie cinétique des ions incidents et  $E_{seuil}$  est l'énergie minimale nécessaire à la pulvérisation d'un matériau.

Afin d'obtenir une gravure physique anisotrope, il est important que la pression du plasma soit maintenue à un niveau suffisamment bas, car le libre parcours moyen des ions est inversement proportionnel à la pression. Si le libre parcours moyen des ions est plus grand que l'épaisseur de la gaine du plasma, les ions peuvent traverser la gaine sans interagir avec les autres espèces, créant ainsi une gaine non-collisionnelle. Dans ce cas, les ions se déplacent de manière quasi-perpendiculaire à la surface du porte-substrat. Depuis son introduction, la gravure physique a amélioré considérablement l'anisotropie de la gravure aux faibles dimensions. Ainsi la pulvérisation directionnelle est très utilisée pour la gravure des espaceurs de grille. Cependant, ce type de gravure est très peu sélectif, présente différentes limitations dont un fort endommagement et une consommation des couches sous-jacentes.

- La gravure ionique réactive (Reactive Ion Etchin (RIE)) :

La gravure par plasma (RIE) est une combinaison entre des mécanismes de gravure chimique et de gravure physique. On définit la notion de synergie de gravure en prenant en compte la part physique de gravure induite par la pulvérisation due aux ions Ar, et la part chimique de gravure induite par l'utilisation d'un gaz réactif. La synergie permet ainsi de définir différents régimes de fonctionnement : soit physique, soit physico-chimique, soit chimique pure. En fonction de la sélectivité voulue, on peut ajuster la part de chaque contribution et atteindre une gravure en régime intermédiaire où l'espèce réactive est adsorbée en surface du matériau à graver, fragilisant ainsi les liaisons chimiques, et facilitant son retrait par un apport physique. Le couplage des solutions de gravure physique/chimique a largement contribué à l'augmentation des vitesses de gravure. À titre d'exemple, dans leur condition de gravure de film Si, Coburn et Winters ont montré que la vitesse de gravure est multipliée par un facteur d'environ 12 grâce à la synergie existant entre la gravure chimique assurée par la molécule  $\text{XeF}_2$  et le bombardement ionique des ions  $\text{Ar}^+$  [28]. De plus, cette synergie peut être exploitée aussi 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 microélectroniques.

### 1.3.3 Mécanismes de gravure du film $\text{Si}_3\text{N}_4$ en chimie fluorocarbonée

Pour graver un film  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , des plasmas à base de chimie fluorées ( $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$  et  $\text{NF}_3$ ) dilués dans des gaz neutres (Ar, He) ont été introduits depuis les années 1980 pour améliorer l'anisotropie et la sélectivité de gravure entre  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Si et  $\text{SiO}_2$ . La figure 1.12 présente les mécanismes de gravure du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en chimie fluorocarbonée.

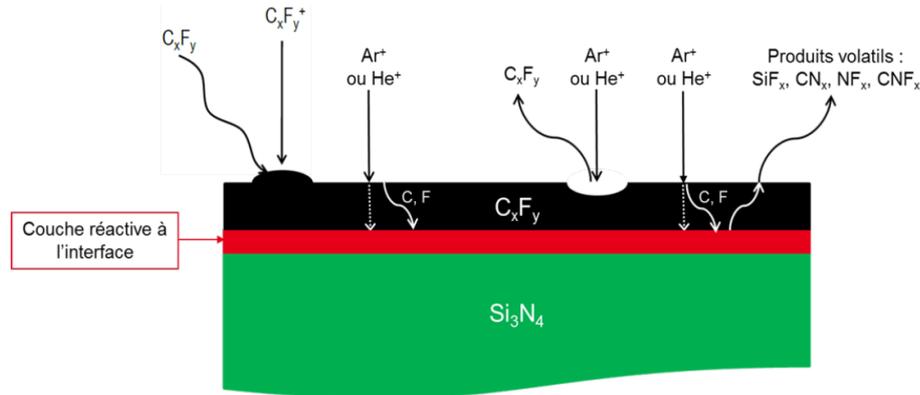


FIGURE 1.12 – Mécanismes de gravure d'un film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en utilisant des chimies fluorocarbonées [29].

La gravure plasma du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en chimie fluorocarbonée repose sur la création d'une couche en surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sur laquelle des radicaux de type  $\text{C}_x\text{F}_y$  vont s'adsorber et former une couche de polymère fluorocarboné [30]. À l'interface entre cette couche et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , des produits volatils peuvent se former (tels que  $\text{SiF}_x$ ,  $\text{CN}_x$ ,  $\text{NF}_x$  et  $\text{CNF}_x$ ) grâce à la diffusion du fluor du polymère fluorocarboné vers la couche de nitrure, et sous l'effet du bombardement ionique ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He}^+$ ). La gravure du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est donc fortement assistée par le bombardement ionique permettant la rupture des liaisons covalentes  $\text{Si-N}$  par la diffusion d'atomes de fluor vers l'interface du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La vitesse de gravure du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dépend fortement de l'épaisseur de la couche de polymère fluorocarboné et de la concentration de fluor diffusé à la surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En effet, une couche épaisse de polymère limite la diffusion du fluor assistée par le bombardement ionique et la rupture des liaisons  $\text{Si-N}$  en surface du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La gravure plasma en chimie fluorocarbonée résulte donc d'une compétition entre mécanismes de dépôt formant des polymères et mécanismes de gravure formant des produits de réaction volatils [31].

Concernant la sélectivité de la gravure plasma en chimie fluorocarbonée, une des propriétés spécifiques d'un film Si est qu'il ne crée pas de produit volatil avec le carbone [32]. Ainsi, un film plus épais de polymère fluorocarboné se forme préférentiellement sur Si, en comparaison avec un film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  où des espèces volatiles de type  $\text{CN}_x$  se forment, grâce à la réaction du carbone avec l'azote du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les vitesses de gravure sont donc plus importantes sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que sur Si, puisqu'elles dépendent principalement de l'épaisseur du polymère fluorocarboné. Par conséquent, l'utilisation de chimie fluorocarbonée permet d'offrir une bonne sélectivité de gravure entre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et Si.

### 1.3.4 Évolution des chimies fluorocarbonées pour l'application gravure des espaceurs

La combinaison des chimies fluorocarbonées avec d'autres éléments gazeux ( $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ ) a un impact important sur la composition de la couche réactive et donc sur les mécanismes de gravure des films

$\text{Si}_3\text{N}_4$ , Si et  $\text{SiO}_2$ . À titre d'exemple, la dilution des chimies fluorocarbonées par l'hydrogène ou une espèce hydrogénée ( $\text{CH}_4$ ) a permis d'améliorer la sélectivité de gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par rapport au Si ou au  $\text{SiO}_2$  [33]. Ce qui s'explique par la diminution de la concentration en radicaux fluorés dans le plasma par la formation des espèces HF, tandis que les espèces volatiles produites lors de la gravure de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont plus importantes, puisque d'une part l'azote de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  réagit avec l'hydrogène pour former des espèces volatiles telles que HCN, NH et d'autre part, le fluor réagit avec le silicium de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour former des espèces volatiles de type  $\text{SiF}_x$  [31]-[33]-[34]. Suite à ces deux mécanismes, les chimies hydrofluorocarbonées jouent un rôle important dans l'augmentation de la vitesse de gravure du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Ainsi, la sélectivité de gravure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est améliorée par rapport au Si ou au  $\text{SiO}_2$ .

De plus, de telles chimies riches en  $\text{CH}_4$  inhibent la gravure sur Si, grâce à une polymérisation importante de l'apport d'hydrogène [35]. Il est ainsi possible d'obtenir des sélectivités infinies de gravure du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par rapport au film Si. Cependant, la polymérisation sur Si induit une implantation importante de carbone, ce qui peut être un point limitant lors de l'étape ultérieure d'épitaxie [36]. Lors de la gravure des espaceurs de grille, l'arrêt de la gravure sur Si par polymérisation entraîne la formation d'un pied de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à la base de l'espaceur, dû à un phénomène de masquage par condensation des radicaux  $\text{CF}_x$  sur le flanc des espaceurs (figure 1.13).

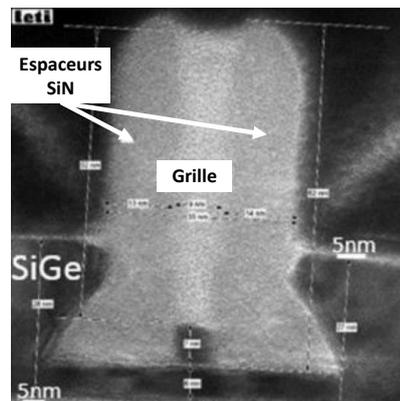


FIGURE 1.13 – Image TEM de la gravure des espaceurs dans une architecture 2D en utilisant la chimie hydrofluorocarbonée ( $\text{CF}_4/\text{H}_2$ ) [37].

Pour limiter le pied et l'implantation de carbone dans la zone active (ZA) lors de la gravure en chimie hydrofluorocarbonée des espaceurs en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Blanc et al. ont testé l'impact de l'ajout de dioxygène ( $\text{O}_2$ ) au gaz hydrofluorocarboné [36]. Pour un rapport  $\text{CH}_x\text{F}_y/\text{O}_2$  supérieur ou égal à 3, une couche de passivation à base de carbone se forme sur le film Si, qui conduit à la formation du pied à la base des espaceurs et à la consommation du film Si (figure 1.14.b). Un faible rapport  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$  égal à 1,4, permet d'éliminer l'implantation de carbone dans le film Si grâce à une couche de passivation de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  formée sur la surface de Si et de graver  $\text{Si}_3\text{N}_4$  avec une sélectivité importante (de l'ordre de 20) par rapport au Si, tout en limitant la formation du pied à la base des espaceurs de grille.

Cependant, lors d'une gravure conventionnelle par une chimie  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ , la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  formée sur la surface du film Si se transfère dans le film sous l'impact des ions énergétiques. Ce phénomène génère une surconsommation de 33 Å du film Si, après 30 s de gravure humide précédant l'épitaxie de la source et du drain [37]. Cette consommation importante rend la gravure conventionnelle inadaptée aux technologies

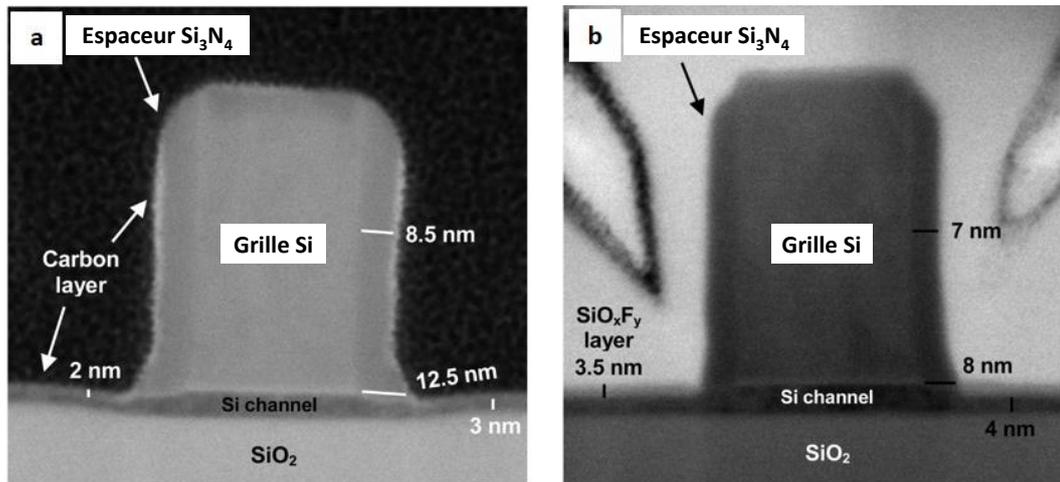


FIGURE 1.14 – Images TEM de la gravure des espaceurs dans une architecture 2D avec un rapport  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2$  égal à 3 (a) et à 1,4 (b) [36].

nano-fils empilés (SNW) à l'échelle sub-10 nm. Une nouvelle approche de gravure cyclique sera présentée dans le paragraphe suivant, elle permettra d'apporter une meilleure réponse à la gravure des espaceurs à l'échelle sub-10 nm.

## 1.4 La gravure par mono-couche atomique (ALE)

La gravure par mono-couche atomique (ALE) est un procédé cyclique, qui a été découvert pour la première fois par Yoder et al. en 1988 dans le cadre d'une gravure de la surface d'un diamant cristallin [38]. Le principe fondamental de l'ALE consiste à décomposer le procédé de la gravure RIE continu en deux étapes séparées dans le temps ou dans l'espace. La première étape est basée sur une modification chimique de la surface du matériau à graver. Cette étape doit être autolimitée de façon à ce que la couche modifiée recouvre toute la surface d'un matériau traité. Dans une seconde étape, la couche modifiée est retirée sélectivement vis-à-vis des couches sous-jacentes non-modifiées. Ces deux étapes autolimitées sont séparées par des purges intermédiaires pour évacuer les gaz réactifs excédentaires. En répétant plusieurs fois les étapes élémentaires, il est possible de graver des couches minces avec une précision atomique. La figure 1.15 illustre un cycle de gravure ALE. Les étapes élémentaires d'un cycle ALE peuvent être réalisées selon différents mécanismes de modification par voie chimique et d'élimination par voie physique. Dans la suite, nous décrirons l'ensemble des mécanismes développés pour graver un film  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , avant de définir la synergie entre les étapes élémentaires successives d'un procédé ALE.

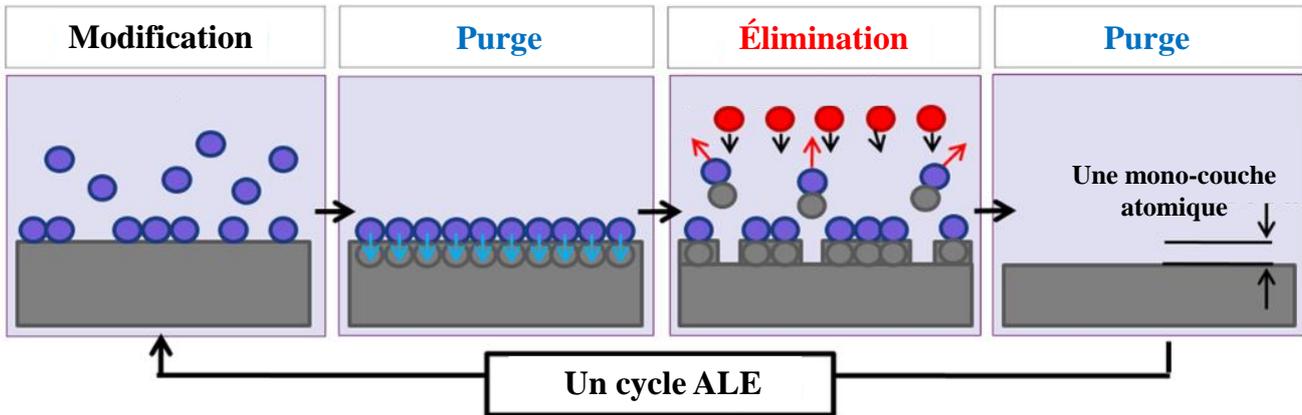


FIGURE 1.15 – Schéma représentant les étapes élémentaires constituant un cycle ALE [39].

#### 1.4.1 Mécanismes de l'étape de modification

La modification de la couche atomique superficielle d'un film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  peut être induite selon quatre différents mécanismes chimiques, tels que la chimisorption, le dépôt, la conversion et l'extraction [40].

- La modification par chimisorption consiste en une adsorption d'espèces chimiquement réactives à la surface du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Par définition, la chimisorption est la fixation d'espèces gazeuses à la surface d'un matériau par adsorption chimique. Un exemple de modification par chimisorption lors d'une gravure ALE de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est fourni par Cheng et al. en chimie hydrofluorocarbonée [41]. En s'adsorbant, ces espèces chimiques fragilisent les liaisons entre la couche superficielle et la couche sous-jacente. En effet, elles forment des liaisons fortes avec les atomes de surface ayant une énergie de liaison  $E_a$ , ce qui entraîne une diminution de l'énergie de liaison de ces atomes de surface avec les atomes de la première sous-couche à une énergie de liaison  $E_s$ . Cette dernière devient ainsi inférieure à l'énergie de liaison du matériau non-modifié  $E_0$  (figure 1.16). En utilisant une énergie supérieure à  $E_s$  et inférieure à  $E_a$  et  $E_0$  pendant l'étape d'élimination, il est alors possible d'éliminer sélectivement une seule monocouche au cours d'un cycle ALE.

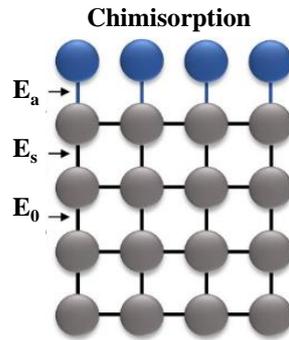


FIGURE 1.16 – Schéma montrant les énergies de liaison entre les atomes des différentes couches atomiques, lorsque la surface émergente a été modifiée par chimisorption.  $E_a$  : énergie de liaison entre la couche chimisorbée et la couche atomique émergente du substrat.  $E_s$  : énergie de liaison de la couche sous-jacente.  $E_0$  : énergie de liaison de la couche à graver avec  $E_s < E_0 < E_a$  [42].

- La surface émergente du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  peut aussi être modifiée par le dépôt d'une couche réactive. Par exemple, la gravure ALE d'un film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  peut être effectuée par la formation d'un dépôt fluorocarboné en combinant les deux gaz réactifs  $\text{C}_4\text{F}_8$  et  $\text{CHF}_3$  [39].
- La modification peut aussi être générée par une conversion de la surface, résultant de l'implantation d'espèces réactives au-delà de la couche superficielle du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dans les travaux de Possémé et al. [43], le film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est soumis à une étape d'implantation d'ions légers par un plasma ICP d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) ou d'hélium ( $\text{He}$ ), ce qui modifie le film sur quelques nanomètres de profondeur (au maximum 10 nm). Par contre, ce type de modification n'est pas applicable directement aux technologies nano-fils empilés (SNW), puisqu'il repose sur un procédé anisotrope lié à la directivité du flux d'implantation ionique.
- Enfin, la modification de surface peut être réalisée par extraction : dans ce cas, le matériau d'origine est composé de plusieurs éléments, et la modification consiste en un retrait préférentiel d'un élément de la surface. Par exemple, par l'application d'un plasma d'hydrogène, l'extraction du matériau  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en ALE ciblant l'azote en créant des espèces  $\text{NH}_3$  volatiles, alors que la surface s'enrichit en silicium [44].

### 1.4.2 Mécanismes de l'étape d'élimination

Après avoir modifié la couche superficielle d'un film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par un des mécanismes de modification présentés précédemment, une étape d'élimination par un apport énergétique doit avoir lieu afin de retirer les produits chimiques formés sur la surface. L'énergie peut être thermique, dans ce cas le procédé de gravure est appelé Thermal-ALE [45]. L'étape d'élimination peut aussi être réalisée par un plasma d'ions  $\text{Ar}^+$ . On parle dans ce cas d'un procédé Plasma-ALE ; cette méthode est la plus couramment utilisée lors de la gravure des espaceurs de grille. En effet, les ions directionnels et faiblement énergétiques apportés par le plasma engendrent une gravure anisotrope de la couche modifiée [46].

Lors d'un procédé Plasma-ALE, l'énergie des ions d' $\text{Ar}^+$  est un paramètre essentiel pour établir une gravure couche atomique par couche atomique. La figure 1.17 montre la variation de la vitesse de gravure

Etching Per Cycle (EPC) en fonction de l'énergie moyenne des ions d'Ar<sup>+</sup> pendant l'étape d'élimination. Trois régions peuvent être définies :

- Région I : L'énergie des ions d'Ar<sup>+</sup> est insuffisante pour retirer tous les atomes de la couche modifiée. Dans ce cas, la gravure par ALE est incomplète.
- Région II : Cette région est appelée la fenêtre ALE, durant laquelle les ions d'Ar<sup>+</sup> ont une énergie permettant de retirer uniquement la couche modifiée en surface. L'EPC est constante : une fois que la couche fragilisée est retirée, les ions Ar<sup>+</sup> ne peuvent attaquer la couche sous-jacente, puisque leur énergie est inférieure à l'énergie de seuil de la pulvérisation de ce matériau.
- Région III : L'énergie des ions d'Ar<sup>+</sup> est supérieure à l'énergie seuil de pulvérisation du matériau, ce qui peut retirer la couche modifiée et les couches sous-jacentes du matériau sans aucune sélectivité. La gravure dans cette région est due à une combinaison entre le procédé ALE et la pulvérisation ionique (sputtering).

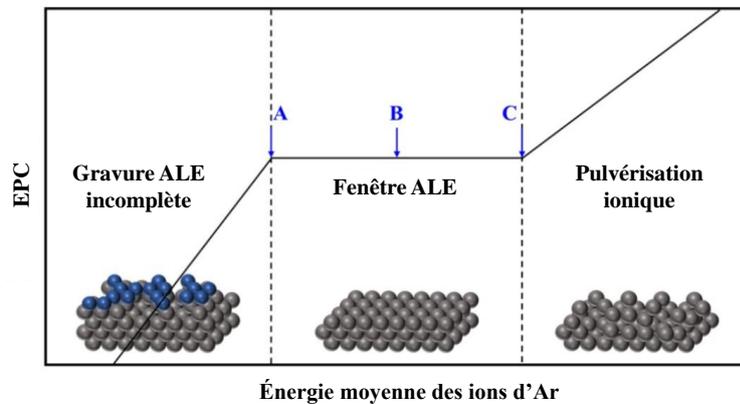


FIGURE 1.17 – Variation de vitesse EPC en fonction de l'énergie des ions d'Ar<sup>+</sup> [42].

### 1.4.3 Synergie d'ALE

La séparation des étapes élémentaires d'un procédé ALE est une solution pour éviter les réactions en phase gazeuse ; ceci garantit l'établissement de réactions autolimitées en surface pendant les étapes de modification et d'élimination d'un cycle ALE. L'interaction synergique entre ces deux étapes autolimitées rend possible le contrôle à l'échelle atomique du procédé de gravure ALE d'un film Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ce contrôle de la gravure de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par ALE présente des avantages tels que l'uniformité, la stabilité et la sélectivité de gravure.

La synergie  $S$  de l'ALE est définie par l'équation suivante [39] :

$$S = \frac{EPC - (\alpha + \beta)}{EPC} \times 100\% \quad (1.12)$$

où EPC représente la vitesse de gravure au cours d'un cycle ALE. Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  représentent la vitesse de gravure pour chaque demi-réaction d'ALE, modification ou élimination lorsqu'elles sont réalisées indépendamment.

Théoriquement, pour avoir une gravure par ALE parfaitement autolimitée (i.e. une synergie de 100%), il est nécessaire que les vitesses de gravure ( $\alpha$  et  $\beta$ ) soient fortement négligeables lorsque la modification et l'élimination sont toutes deux réalisées indépendamment. Cependant, lorsque les deux étapes (modification, élimination) sont réalisées au cours d'un cycle ALE, la vitesse de gravure EPC résultante représente l'interaction synergique entre ces deux étapes sur la même surface.

#### 1.4.4 L'ALE pour réalisation des espaceurs

Après avoir présenté le concept de l'ALE et ses caractéristiques, nous allons décrire son application pour la réalisation des espaceurs et ses avantages par rapport à la gravure conventionnelle. Un procédé de gravure ALE cyclique du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a été développé par Ishii et al [47]. Au cours du premier demi-cycle d'ALE, la modification chimique a été réalisée par un dépôt d'une couche fluorocarbonée en appliquant un plasma  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ar}$ . Ensuite, au cours du second demi-cycle d'ALE, l'élimination se fait par une pulvérisation ionique d'ions  $\text{Ar}^+$  avec une énergie cinétique moyenne de l'ordre de 100 eV. L'utilisation d'une énergie de pulvérisation à l' $\text{Ar}^+$  sous le seuil de pulvérisation du nitrure garantit le retrait de la couche fluorocarbonée uniquement, en surface du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La figure 1.18.a montre une comparaison de la consommation des couches Si sous-jacentes entre une gravure conventionnelle et une gravure ALE de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Une sélectivité infinie de gravure ALE est obtenue entre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et Si, ce qui garantit une réduction de la consommation de 0,7 nm avec une absence d'endommagement du Si sous-jacent. Cette faible dégradation de la surface Si sous-jacente est également mise en évidence par les mesures de rugosité (RMS) de la surface de Si après gravure (figure 1.18.b).

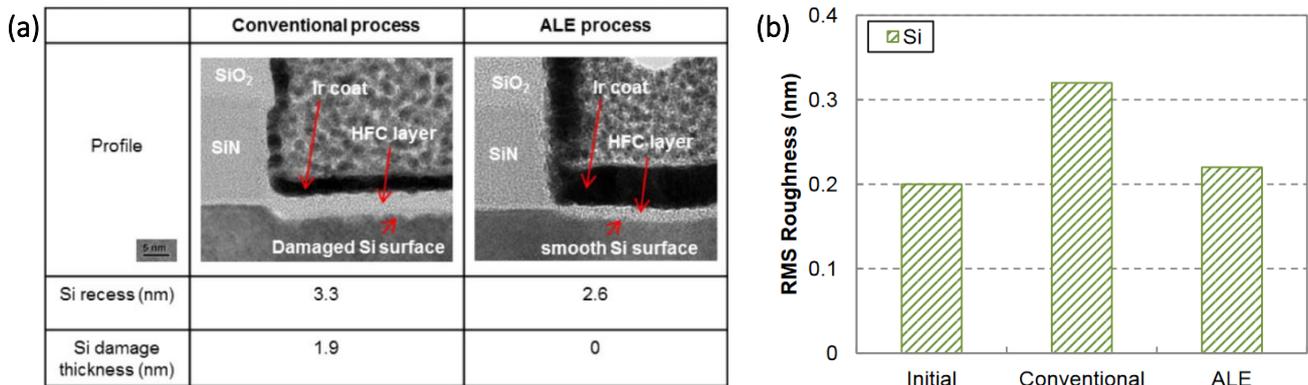


FIGURE 1.18 – (a) Images TEM de gravure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par une gravure plasma conventionnelle (précise) et un procédé ALE. (b) Variation de rugosité du substrat Si en fonction du type de procédé de gravure [47].

Une approche alternative de gravure qui s'inspire des procédés ALE, dits cyclés a été initiée par les travaux de V. Ah leung et al. pour la gravure des espaceurs  $\text{Si}_3\text{N}_4$  des transistors nano-fils empilés ayant une architecture 3D [23]. Ce procédé est constitué de deux étapes de gravure successives : Une première étape partielle appelée gravure principale ou Main Etch (ME), à base d'une chimie de  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$  ; une seconde étape de gravure appelée sur gravure ou Over Etch (OE) à base d'une chimie de  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{SiCl}_4/\text{He}$ . L'objectif du ME est de graver de façon rapide et non sélective les

premiers nanomètres de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , alors que, l'objectif de l'OE est de graver le film  $\text{Si}_3\text{N}_4$  restant de façon sélective par rapport au Si et  $\text{SiO}_2$ . La figure 1.19 illustre l'application de cette approche cyclée sur un motif 3D. La totalité du nitrure se trouvant sur les flancs de la zone active a été retirée avec une faible consommation de silicium, égale à 3 nm. De plus, la perte de dimension critique (CD) sur les flancs des espaceurs est de 2 nm et de 4 nm à la base des espaceurs.

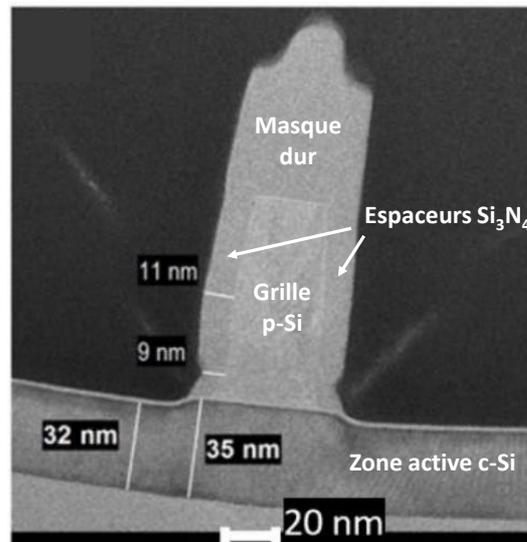


FIGURE 1.19 – Coupe TEM du dispositif de transistor nano-fils empilés après l'application de l'approche cyclée [23].

La technique ALE et ses dérivés fournissent une grande sélectivité de gravure. Elles présentent des solutions idéales et adaptables pour le développement de nouvelles architectures 3D, notamment au niveau de la gravure des espaceurs. Le cœur de ma thèse est basé sur l'exploitation du procédé ALE pour développer une nouvelle voie de réalisation des espaceurs de grille à l'échelle sub-10 nm par une fabrication bottom-up. Les pertinences de l'approche bottom-up peuvent être résumées comme suit :

- Ne pas endommager et éviter la consommation de la zone active (ZA) en Si
- Éviter la consommation latérale des espaceurs.
- Échapper aux résidus de gravure.
- Graver le pied des espaceurs en fond de gravure.

## 1.5 Approche de fabrication des espaceurs par une voie bottom-up

Dans la course à la miniaturisation des dispositifs, nous avons vu émerger ces dernières années de nouvelles architectures tridimensionnelles SNW. Ces architectures 3D, par leurs géométries complexes, poussent les procédés conventionnels à leurs limites. Dans ce contexte, depuis quelques années les chercheurs et les équipementiers ont proposé des nouveaux procédés de nano-structuration en suivant une approche de dépôt de type bottom-up. Ces méthodes de nano-structuration permettent de déposer sélectivement une couche d'un matériau donné sur des surfaces prédéfinies d'une architecture 3D ; on parle

dans ce cas de « Topographical Selective Deposition (TSD) » ou de dépôt sélectif topographique 3D. Les procédés de dépôt TSD promettent la réduction de la complexité de la fabrication des dispositifs à l'échelle nanométrique ainsi que les coûts associés de fabrication, tout en limitant les erreurs de placement (EPE) des étapes de structuration, du fait qu'elles reposent sur un nombre limité d'étapes de photolithographie [48]. Nous aborderons dans ce qui suit, tout d'abord, les concepts de base des différents procédés de dépôt sélectif topographique (TSD) présents dans la littérature. Ensuite, nous présenterons les intérêts des procédés TSD pour la fabrication des espaceurs de grille dans les technologies SNW aux nœuds technologiques tridimensionnels 3D.

### 1.5.1 Dépôt sélectif topographique 3D

La figure 1.20 résume l'ensemble des stratégies de dépôts TSD actuellement en étude.

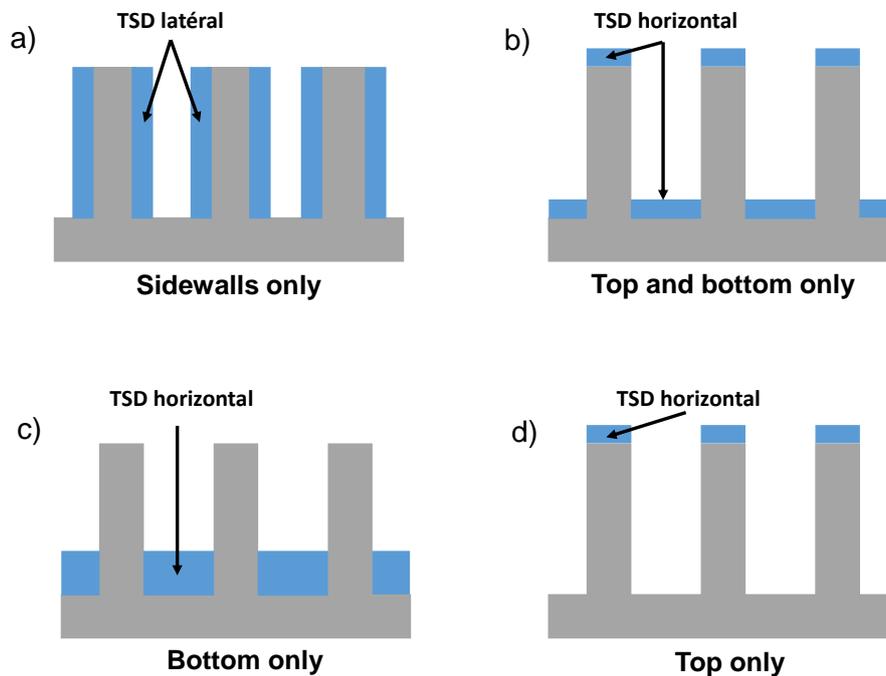


FIGURE 1.20 – Schémas de différents dépôts TSD [49].

On distingue deux types de dépôts TSD :

- Le dépôt TSD latéral permet d'envisager la croissance d'une couche d'un matériau donné sur les surfaces verticales de l'architecture 3D (figure 1.20.a). Ce dépôt trouve une application directe dans la fabrication des espaceurs de grille. Le procédé de dépôt TSD latéral est envisagé pour répondre aux critères de l'étape de gravure plasma des espaceurs dans un transistor SNW, tels que la limitation de consommation de la zone active (ZA) et du facetage du masque dur et l'élimination du pied en bas des espaceurs.

- Le dépôt TSD horizontal (figure 1.20.b.c et d ) ne s'effectue principalement que sur les surfaces horizontales de la structure. Ce type de dépôt TSD horizontal a de nombreuses applications dans le domaine de la fabrication, telles que le revêtement de nanofils, la fabrication de grilles, de contacts auto-alignés, et de masques durs conduisant à la correction de l'EPE. Il permet aussi de remplir les espaces entre deux motifs de bas en haut (figure 1.20.c), ce qui présente un intérêt potentiel pour le remplissage « gap-fill » de tranchées à l'échelle du nanomètre dans les circuits intégrés.

L'uniformité et la conformité de film ultra-mince élaboré sur une architecture 3D sont deux critères essentiels qu'un procédé de dépôt TSD doit respecter. Ces propriétés sont intrinsèquement liées à la technique d'élaboration utilisée. Par exemple, dans le cas d'un dépôt par CVD ou une de ses dérivées, l'uniformité d'épaisseur des couches élaborées est très bonne en pleine plaque. Par contre sur des motifs 3D à fort aspect (AR), la CVD montre ses limites, car elle conduit à des dépôts non conformes, en raison de la réaction entre les précurseurs qui peut avoir lieu avant même que ceux-ci n'atteignent le fond du motif 3D. Ainsi, l'épaisseur de la couche est plus importante vers le haut du motif 3D que vers le bas (figure 1.21) [50]. Ce problème peut être évité en utilisant les techniques Atomic Layer Deposition (ALD)/PE(ALD) où les précurseurs sont injectés successivement dans la chambre de dépôt, permettant des réactions autolimitées en surface. Il en résulte une excellente uniformité à l'échelle de la monocouche avec une épaisseur parfaitement contrôlée et une excellente conformité sur les structures complexes des architectures 3D [51]-[52]-[53]. De plus, les dépôts obtenus présentent une faible rugosité et des compositions chimiques contrôlées à l'échelle atomique. L'ensemble de ces avantages rendent la technique ALD/PE(ALD) incontournable dans la réalisation d'un dépôt TSD.

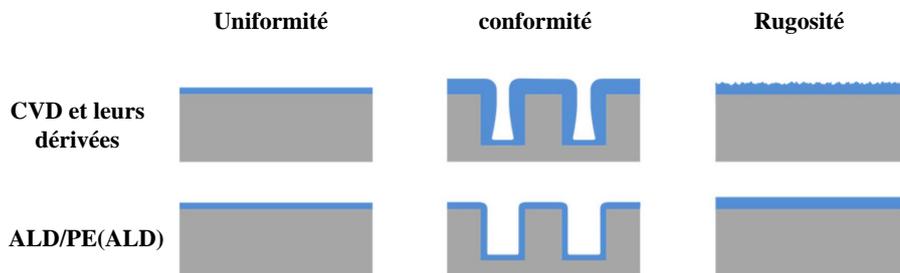


FIGURE 1.21 – Les propriétés d'un film élaboré en CVD et ALD/PE(ALD) [54].

De nombreuses stratégies exploitant les possibilités offertes par la technique ALD ou PE(ALD) ont été déjà proposées dans la littérature pour réaliser un dépôt TSD. Elles peuvent être regroupées en deux grandes catégories. La première s'intéresse à l'activation (respectivement la passivation) des surfaces sur lesquelles le dépôt est voulu (respectivement non voulu). La seconde consiste à déposer un film conforme sur l'architecture 3D, mais présentant une micro-structuration à cœur dépendant de l'orientation de la surface verticale ou horizontale. Dans ce qui suit, nous allons détailler les résultats de la littérature concernant ces différents procédés de dépôt TSD.

### 1.5.2 Dépôt TSD par passivation des surfaces

Une preuve de concept d'un dépôt TSD de Pt a été proposée en 2016 par W. Kim et al. dans des tranchées 3D de silicium, avec une croissance localisée sur les surfaces latérales uniquement par désactivation des sites actifs sur les surfaces horizontales [55]. Cette désactivation sélective est réalisée par un prétraitement anisotrope des tranchées 3D par un plasma d'ions  $CF_x^+$  directionnel qui conduit à la création d'une couche de passivation hydrophobe uniquement sur les surfaces horizontales des tranchées 3D. Le dépôt par ALD du Pt est alors inhibé sur ces surfaces et le dépôt de Pt a lieu sur les surfaces latérales non-passivées uniquement, ce qui donne lieu à un dépôt sélectif topographique latéral, comme illustré dans la figure 1.22.

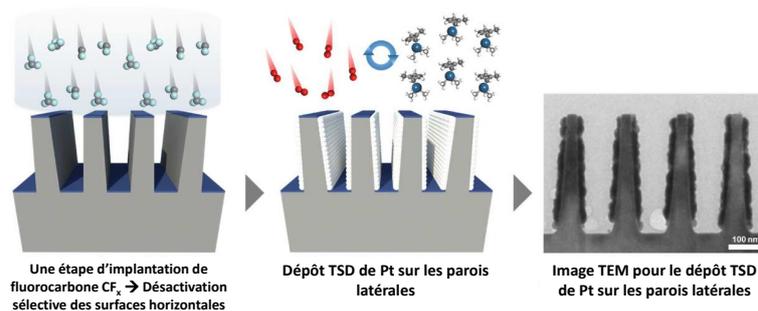


FIGURE 1.22 – Dépôt TSD par passivation des surfaces horizontales des structures 3D [55].

### 1.5.3 Dépôt TSD par une étape de traitement post-dépôt

Une solution de dépôt TSD fait usage d'un traitement plasma anisotrope pour modifier localement la microstructure d'une couche d'un matériau afin de le fragiliser. L'idée est de réaliser un dépôt conforme présentant une variabilité de ses propriétés à cœur, en fonction de l'orientation des surfaces, comme c'est schématisé dans la figure 1.23.a. Dans une seconde étape, une gravure peut être réalisée, typiquement dans un bain de HF dilué, afin de retirer sélectivement le matériau le plus fragile (figure 1.23.b.c), pour aboutir à la formation d'un dépôt sélectif topographique latéral ou horizontal.

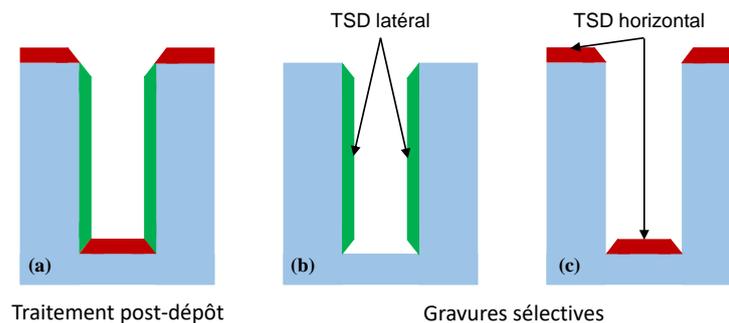


FIGURE 1.23 – Schéma de réalisation de dépôt TSD par dépôt conforme suivi d'une étape de gravure post-dépôt [56].

Le groupe de Kessels a développé cette idée et mené une série de travaux permettant de mettre en œuvre ce principe [56]. Pour ce faire, une polarisation Radio-Fréquence (RF) supplémentaire créée au niveau du porte-échantillon permet de tirer bénéfice d'un bombardement ionique anisotrope d'énergie contrôlable pendant l'étape plasma du cycle de dépôt PE(ALD). La densité du flux ionique extrait du plasma et perpendiculaire aux surfaces des tranchées 3D peut être modulée précisément, pour modifier localement les propriétés du matériau élaboré. Dans le cas du matériau SiN le flux des ions directionnels pendant l'étape plasma du procédé PE(ALD) induit sa fragilisation. Les surfaces horizontales exposées au bombardement ionique (figure 1.24.a) sont alors recouvertes d'un matériau SiN de densité inférieure à celle du même matériau déposé sur les parois latérales de la tranchée. Par conséquent, la vitesse de gravure du film de SiN fragilisé est plus rapide, et permet ainsi le retrait sélectif du SiN fragilisé. Cette combinaison d'un dépôt PE(ALD) de SiN assisté par le bombardement ionique et la révélation du dépôt non fragilisé en gravure humide conduit au dépôt TSD sur les parois latérales des tranchées, comme le montre la figure 1.24.b.

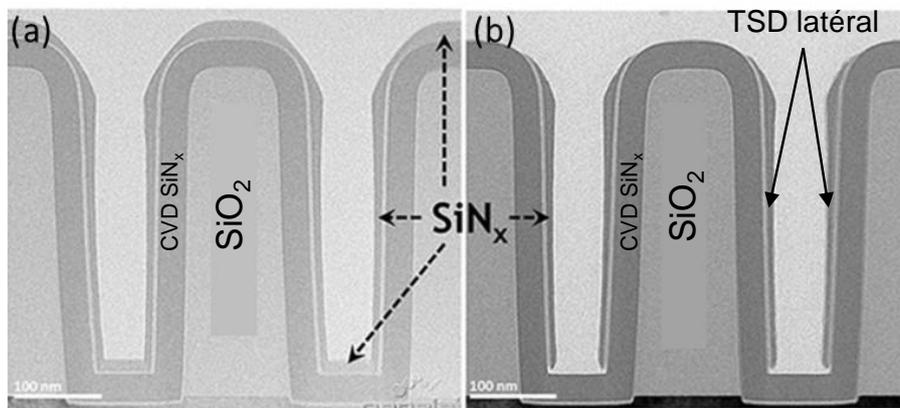


FIGURE 1.24 – Images TEM en coupe transversale : (a) d'un dépôt conforme  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par PE(ALD) assisté par le bombardement ionique sur une tranchée 3D, (b) après gravure humide HF des films  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [57].

De même, des expériences similaires ont montré la microcristallisation de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{HfO}_2$  lorsque ces matériaux sont exposés au bombardement ionique au cours de leur dépôt par PE(ALD), alors que les surfaces latérales non exposées au bombardement sont recouvertes d'une couche amorphe de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{HfO}_2$  (figure 1.25). Ainsi, ces variations structurales conduisent à la formation d'un dépôt sélectif horizontal après gravure humide en bain HF dilué, les matériaux amorphes étant gravés plus rapidement que leurs homologues microcristallisés.

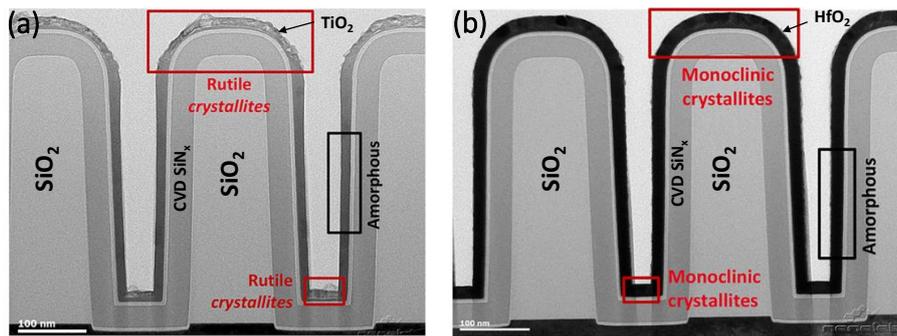


FIGURE 1.25 – Images TEM en coupe transversale d'un dépôt PE(ALD) assisté par des ions énergétiques : (a) de  $\text{TiO}_2$  ; (b) de  $\text{HfO}_2$  sur des tranchées 3D [57].

Un autre exemple de dépôt sélectif topographique horizontal de  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  a été réalisé par Agrawal et al [58]. Le procédé PE(ALD) appliqué dans des tranchées 3D consiste en un pulse de précurseur  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  et un plasma de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (figure 1.26.a). La couche de  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  déposée sur les surfaces horizontales est densifiée de manière sélective par le bombardement ionique directionnel appliqué pendant l'étape de plasma  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Comme il y a plus d'espèces d'hydrogène présentes dans la couche de  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  élaborée sur la surface latérale que dans celle élaborée sur la surface horizontale, la couche de  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  déposée sur les surfaces horizontales des tranchées s'avère être plus résistante à la gravure humide que celle déposée sur les parois latérales. Le dépôt sélectif de  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  est alors effectif sur les surfaces horizontales (figure 1.26.b) après immersion des tranchées pendant quelques secondes dans une solution HF diluée (1%).

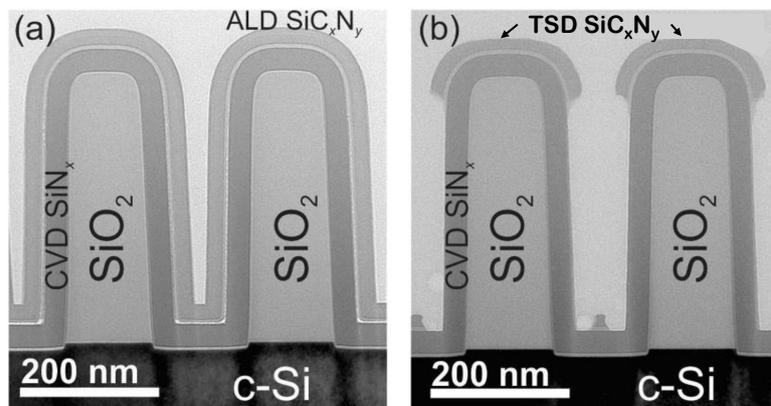


FIGURE 1.26 – Images TEM en coupe transversale : (a) d'un dépôt PE(ALD) de  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  sur une tranchée 3D ; (b) d'un dépôt TSD horizontal après gravure humide HF [58].

Les stratégies de dépôt TSD assistées par des solutions de gravure humide sont désormais proscrites dans la structuration aux nœuds technologiques avancés. En effet, les solutions de gravure par voie humide sont bien adaptées au retrait de matière en surfaces planaires. Lorsque des structures géométriques tridimensionnelles existent, la capacité de gravure humide est affectée par des effets de capillarité, notamment

lorsque les tranchées ou structures sont très petites (de l'ordre des 100 nm) et/ou très profondes. Des capillaires se forment empêchant le liquide de mouiller toutes les surfaces, ce qui conduit à des défauts localisés de gravure. Ainsi, les étapes de gravure humide sont proscrites pour la fabrication des transistors aux nœuds technologiques les plus avancés, notamment dans le cas de structures SNW.

Les stratégies des dépôts TSD deviennent incontournables aux dimensions ultimes des dispositifs. Il devient alors inévitable d'envisager toutes les solutions tirant bénéfice de la topographie de surface pour induire une sélectivité de dépôt pour s'affranchir des étapes coûteuses de photolithographie. Dans cet objectif, l'exploitation des procédés plasmas directionnels ou non, au cours de procédés soit de dépôt PE(ALD), soit de gravure ALE ouvre de nombreuses perspectives. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les objectifs de mon travail de thèse détaillés ci-dessous.

## 1.6 Contexte et objectifs de la thèse

Dans le cadre du développement de procédés innovants de dépôt sélectif de zone (2D) et topographique (3D), notre équipe « dépôt » du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) a effectué une démonstration de preuve de concept du dépôt TSD latéral en utilisant l'approche en super-cycles « Dépôt/Gravure » (figure 1.27). Cette approche consiste en l'alternance d'une étape de dépôt conforme par PE(ALD), suivie d'une étape de gravure anisotrope dans une même chambre sous vide. Le procédé de dépôt par PE(ALD) permet de contrôler précisément l'épaisseur des films déposés avec une excellente conformité. En outre, l'étape de gravure anisotrope permet de graver sélectivement les films déposés horizontalement. Cependant, les films élaborés sur les surfaces verticales de l'architecture 3D restent protégés de cette gravure anisotrope. En répétant cette alternance de dépôt (conforme) et de gravure (anisotrope) plusieurs fois, un dépôt sélectif topographique latéral est réalisé uniquement sur les surfaces verticales des architectures 3D [48].

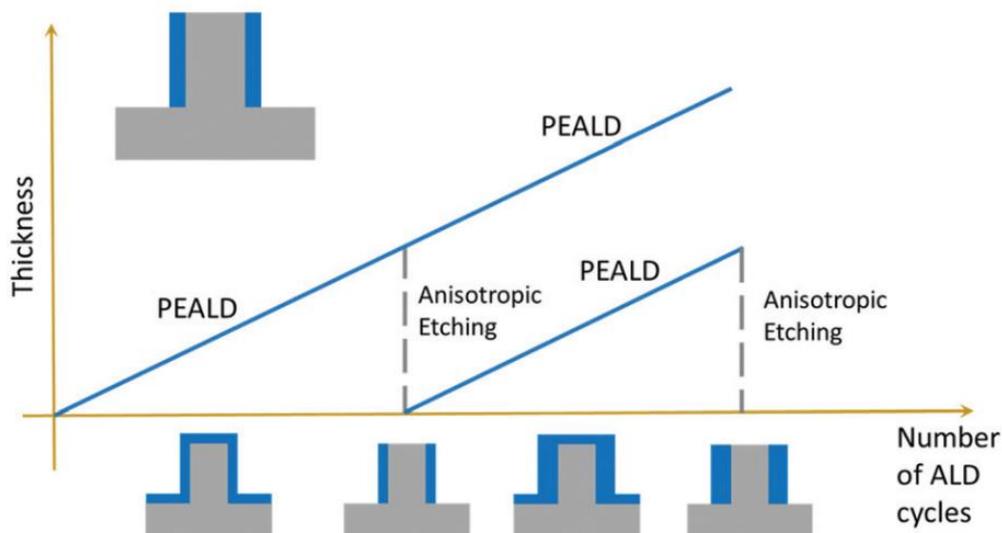


FIGURE 1.27 – Schéma présentant l'approche par super-cycle « Dépôt/Gravure » [48].

Dans une étude préliminaire effectuée par notre équipe, nous avons démontré la faisabilité du dépôt TSD latéral par l'approche en super-cycle dans une tranchée 3D avec un rapport d'aspect de 7:5 et une profondeur de 40  $\mu\text{m}$ . L'approche en super-cycle a été mise en oeuvre en utilisant des étapes élémentaires de gravure anisotrope par pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  énergétique. Ces étapes sont réalisées en appliquant une polarisation RF supplémentaire au niveau du substrat pendant la pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ , ce qui permet au flux ionique en  $\text{Ar}^+$  directionnel de pulvériser sélectivement les films déposés horizontalement [59]. La figure 1.28 illustre clairement le dépôt par TSD des films Oxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) obtenus sur les flancs latéraux de la tranchée 3D après la réalisation de sept super-cycles « PE(ALD)/Pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  énergétique ». Cependant, le dépôt TSD latéral a présenté des défis significatifs qui le rendent inapplicable pour la réalisation des noeuds technologiques avancés. Ces défis se divisent en deux voies et sont illustrés dans la figure 1.28.a et b :

- L'effet d'endommagement et de consommation des surfaces horizontales de la tranche 3D.
- L'effet de re-dépôt des atomes pulvérisés sur les flancs des films  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposés latéralement.

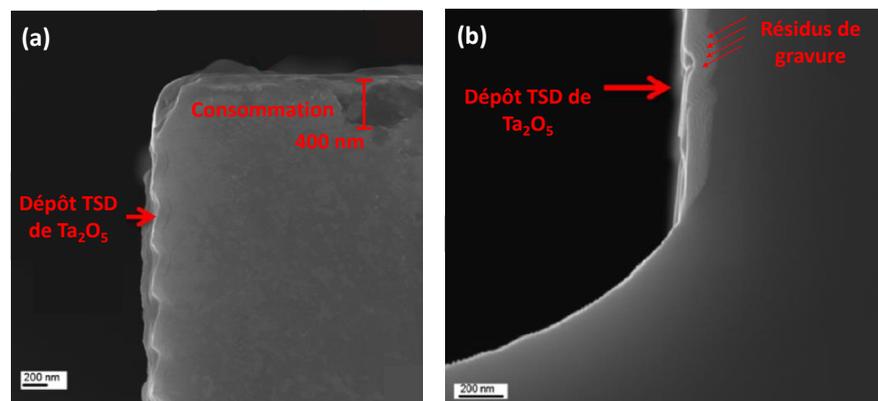


FIGURE 1.28 – Images TEM d'une tranchée 3D montrant le dépôt TSD de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  latéralement : (a) la partie haute d'une tranchée 3D présentant une forte consommation de la surface horizontale. (b) des atomes pulvérisés sont piégés dans les films  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [59].

L'un des objectifs de cette thèse est de mettre en évidence les défis associés à l'utilisation de l'approche en super-cycle « PE(ALD)/pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  énergétique » dans la réalisation des espaceurs des transistors 3D à une échelle inférieure à 10 nm. Ensuite, l'accent sera mis sur l'amélioration de l'approche en super-cycle par l'alternance d'un dépôt PE(ALD) conforme et d'un procédé de gravure (ALE) anisotrope. Nous avons envisagé d'utiliser le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  comme matériau pour démontrer le dépôt TSD latéral des espaceurs. Cependant, au début de ma thèse, nous avons rencontré des difficultés pour installer un précurseur de silicium sur notre équipement en raison des restrictions imposées par les confinements nationaux. Nous avons décidé de poursuivre le développement de procédés innovants TSD latéraux sur le matériau  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Par conséquent, nous utilisons bientôt les stratégies de dépôt TSD améliorées dans cette thèse pour fabriquer des espaceurs à base de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , maintenant que nous avons récemment installé un précurseur de silicium Di-Iodo-Silane (DIS :  $\text{H}_2\text{I}_2\text{Si}$ ) sur l'équipement de dépôt du LTM.

Le manuscrit de cette thèse est structuré comme suit :

- Le **premier chapitre** a pour but de présenter un état de l'art et de définir les objectifs de cette thèse, ce qu'on vient de décrire dans les paragraphes précédents.
- Dans le **deuxième chapitre** sont exposées la configuration et les caractéristiques du réacteur FLEXAL, ainsi que son fonctionnement. Le principe de la technique de dépôt PE(ALD) est ensuite présenté afin d'expliquer les avantages d'utiliser ce type de procédé de dépôt dans le développement d'un dépôt TSD. Une étude menée sur l'intérêt d'un plasma ICP à faible pression est exposée dans le cadre du développement et l'optimisation des procédés de gravure plasma. Ce chapitre renfermera également les bases théoriques nécessaires pour l'ensemble des techniques de caractérisations *in-situ* et *ex-situ* utilisées dans cette thèse pour mettre en évidence la preuve de concept du dépôt TSD.
- Le **troisième chapitre** présente la première optimisation de l'approche en super-cycle sur une architecture tridimensionnelle 3D à l'échelle nanométrique. Tout d'abord, un procédé PE(ALD) de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est optimisé sur une pleine plaque, puis sur une structure 3D, en se focalisant sur les propriétés chimiques, physiques et morphologiques du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Ensuite, un procédé de gravure physique de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est optimisé à base d'un plasma Ar pur. Une partie de cette étude est focalisée sur la sélectivité de pulvérisation de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par rapport à d'autres matériaux, pour estimer la consommation et l'endommagement des couches sous-jacentes lors l'approche en super-cycle. Enfin, une optimisation globale du procédé de dépôt TSD est présentée en mettant l'accent sur leurs limitations et leurs contraintes.
- Le dernier et **quatrième chapitre** présente les ensembles de améliorations effectués sur l'approche en super-cycle pour la rendre compatible pour la fabrication des espaceurs. Un procédé de gravure ALE remplace l'étape de la pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  dans de l'approche en super-cycle. Pour ceci, on s'appuie sur un état de l'art sur les chimies les plus convenables pour créer l'étape de modification chimique. Ensuite plusieurs séries d'optimisation sont présentées pour une gravure ALE plasma de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Les résultats des optimisations sur une pleine plaque en silicium, puis sur une structure 3D de l'approche en super-cycle, sont exposés, mais cette fois-ci en utilisant un procédé quasi-ALE. Des problématiques liées à la contamination croisée par le fluor sont exposées dans le but de comprendre leurs origines. Finalement, trois axes d'amélioration de l'approche en super-cycle sont présentés, tout en montrant la pertinence et les validations de cette approche pour la fabrication des transistors 3D sub-10 nm.
- Le manuscrit est clôturé par les conclusions sur les résultats obtenus au cours de ces travaux, et nous proposerons quelques perspectives à explorer pour poursuivre ce travail, telles que l'amélioration de l'approche en super-cycle « PE(ALD) /pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  », ou l'application des méthodes et optimisations développées sur d'autres matériaux comme le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## 1.7 Contribution et publications

Les travaux présentés dans cette thèse ont donné lieu à plusieurs publications tout au long de mes trois années de recherche doctorale. Ces contributions scientifiques sont classées en trois catégories.

### 1.7.1 Brevet

- B1 Marceline Bonvalot ; Thierry Chevolleau ; Moustapha Jaffal. (2023). WIPO Patent WO 2023/222611 A1.

### 1.7.2 Articles de journal

- J1 Moustapha Jaffal, Taguhi Yeghoyan, Gauthier Lefèvre, Rémy Gassilloud, Nicolas Possémé, Christophe Vallée, et Marceline Bonvalot. (2021). « Topographical selective deposition : A comparison between plasma-enhanced atomic layer deposition/sputtering and plasma-enhanced atomic layer deposition/quasi-atomic layer etching approaches ». *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 39 (3) : 030402. <https://doi.org/10.1116/6.0000969>.
- J2 Marceline Bonvalot, Christophe Vallée, Cédric Mannequin, Moustapha Jaffal, Rémy Gassilloud, Nicolas Possémé, et Thierry Chevolleau. (2022). « Area selective deposition using alternate deposition and etch super-cycle strategies ». *Dalton Transactions* 51 (2) : 442–450. <https://doi.org/10.1039/D1DT03456A>.
- J3 Taguhi Yeghoyan, Vincent Pesce, Moustapha Jaffal, Gauthier Lefevre, Rémy Gassilloud, Nicolas Posseme, Marceline Bonvalot, et Christophe Vallée. (2021). « Low temperature Topographically Selective Deposition by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition with ion bombardment assistance ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 39 (3) : 032416. <https://doi.org/10.1116/6.0000649>.
- J4 Samia Belahcen, Christophe Vallée, Ahmad Bsiesy, Ahmad Chaker, Moustapha Jaffal, Taguhi Yeghoyan, et Marceline Bonvalot. (2021). « Control of ion energy during plasma enhanced atomic layer deposition : A new strategy for the modulation of TiN growth delay on SiO<sub>2</sub> ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 39 (1) : 012410. <https://doi.org/10.1116/6.0000655>.
- J5 Viet Huong Nguyen, Abderrahime Sekkat, César Arturo Masse De La Huerta, Fadi Zoubian, Chiara Crivello, Juan Rubio-Zuazo, Moustapha Jaffal, et al. (2020). « Atmospheric Plasma-Enhanced Spatial Chemical Vapor Deposition of SiO<sub>2</sub> Using Trivinylmethoxysilane and Oxygen Plasma ». *Chemistry of Materials* 32 (12) : 5153-61. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01148>.
- J6 Christophe Vallée, Marceline Bonvalot, Samia Belahcen, Taguhi Yeghoyan, Moustapha Jaffal, Rémi Vallat, Ahmad Chaker, et al. (2020). « Plasma deposition—Impact of ions in plasma enhanced chemical vapor deposition, plasma enhanced atomic layer deposition, and applications to area selective deposition ». *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 38 (3) : 033007. <https://doi.org/10.1116/1.5140841>.

### 1.7.3 Participations à des conférences

- C1 Moustapha JAFFAL, Guy SCOGGIN, Gauthier LEFEVRE, Rémy GASSILLOUD, Nicolas POSSÉMÉ et Marceline BONVALOT. (2021). « Origin of fluorine cross-contamination in the Topo-

graphically Selective Deposition of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> using super-cycles of PEALD and Quasi-ALE ». 7ème édition du colloque RAFALD.

- C2 Moustapha JAFFAL , Gauthier LEFEVRE, Taguhi Yeghoyon, Thierry CHEVOLLEAU , Rémy GASSILLOUD, Nicolas POSSÉMÉ et Marceline BONVALOT. (2021). « Topographic Selective Deposition (TSD) by Combining Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition and Atomic Layer Etching Processes ALD/ALE ». ALD/ALE 2021 Virtual Meeting Overview-ALD –AVS.
- C3 Moustapha JAFFAL, YEGHOYAN Taguhi, BELAHCEN Samia, PESCE Vincent, BONVALOT Marceline et VALLÉE Christophe. (2020). « Chemically Selective Deposition of TiN by Ion-Assistance during Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition ». 29th Materials for Advanced Metallization.
- C4 Moustapha JAFFAL, Taguhi YEGHOYAN, Gauthier LEFEVRE , Thierry CHEVOLLEAU, Rémy GASSILLOUD , Nicolas POSSÉMÉ , Marceline BONVALOT et Christophe VALLÉ. (2020). « Optimization of a Topographic Selective Deposition (TSD) route by a super-cycle Atomic Layer Disposition (ALD) / Atomic Layer Etching (ALE) ». 6ème Workshop RAFALD.
- C5 Moustapha JAFFAL, Taguhi YEGHOYAN, Vincent PESCE, Gauthier LEFEVRE, Ahmad CHAKER, Sylvain DAVID, Rémy GASSILLOUD, Nicolas POSSEME, Marceline BONVALOT et Christophe VALLÉE. (2020). « Topographic Area Selective Deposition(TSD) : a comparison between PEALD/q-ALE and PEALD/sputtering approaches ». 7th International Atomic Layer Etching Workshop.

## Chapitre 2

# Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre est composé de deux parties distinctes. Dans une première partie, nous présentons en détail la configuration et les caractéristiques du réacteur PE(ALD) utilisé dans le cadre de cette thèse. Nous introduisons les principes de base des techniques de dépôt ALD et PE(ALD) mises en œuvre dans ce réacteur. Ensuite, nous décrivons les différentes techniques de caractérisation *in-situ* et *ex-situ* utilisées pour suivre et optimiser les différents procédés de dépôt et de gravure. Ces techniques sont utilisées aussi pour accéder aux propriétés des couches minces élaborées par le procédé TSD.

## 2.1 Description de l'équipement de dépôt PE(ALD)

### 2.1.1 Réacteur de dépôt

L'ensemble des expériences décrites dans ce manuscrit a été réalisé dans un unique réacteur de dépôt de couches atomiques assisté ou non par plasma, de type FLEXAL commercialisé par la société « Oxford Instruments » et schématisé sur la figure 2.1.a. La chambre de dépôt est équipée d'un porte-substrat de 200 mm de diamètre qui peut accueillir des substrats de différentes tailles et géométries. Le réacteur inclut un système de chauffe en différentes zones du porte-substrat, afin d'homogénéiser la température de dépôt. Celle-ci peut être ajustée entre 20°C et 550°C. De plus, les parois de la chambre sont thermalisées à une température d'environ 130°C. Un système de pompage, composé d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire, est utilisé pour atteindre un vide secondaire dans la chambre de dépôt ( $< 5 \cdot 10^{-7}$  Torr). La pression dans la chambre est contrôlée à l'aide de jauges de type baratron installées dans différentes zones du réacteur.

Dans une première configuration de notre équipement FLEXAL, la partie basse de la chambre de dépôt et la partie haute où se trouve une source plasma inductive Inductive Coupled Plasma (ICP) déportée peuvent être physiquement isolées en utilisant une vanne intermédiaire (figure 2.1.b), ce qui permet d'utiliser le réacteur pour le dépôt au choix en mode thermique avec la vanne fermée (i.e. sans assistance plasma) ou en mode plasma PE(ALD) avec la vanne ouverte.

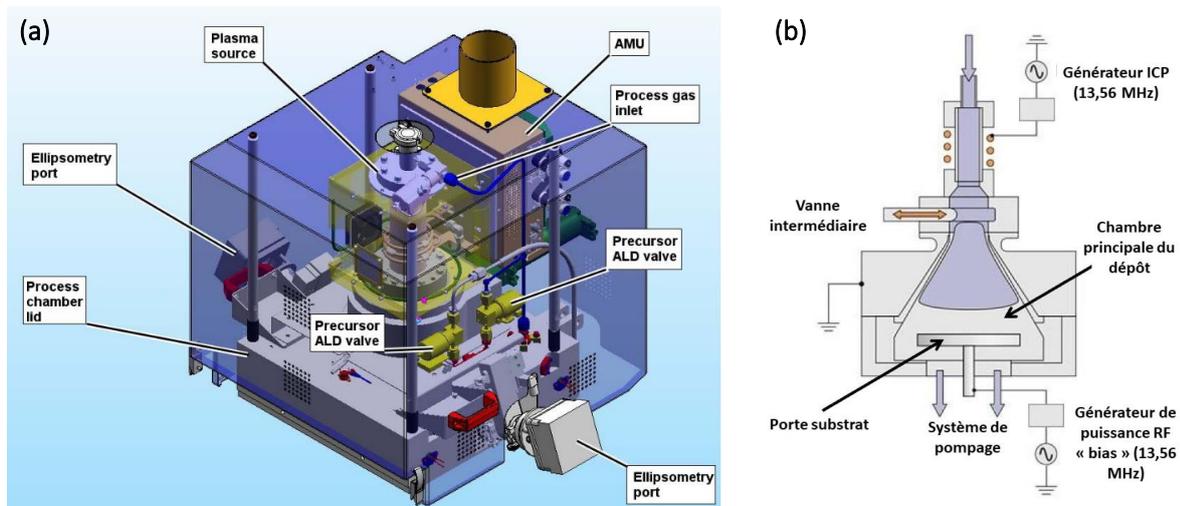


FIGURE 2.1 – (a) Vue dégagée des parties : chambre et source ICP du réacteur FLEXAL [60]. (b) Vue schématique en coupe du réacteur [61].

### 2.1.2 Source de plasma inductive

La configuration ICP permet de générer un plasma à haute densité et à basse pression obtenue par couplage inductif. Le plasma ICP est localisé dans un cylindre en oxyde d'yttrium fritté, entouré par une bobine parcourue par une tension alternative RF, fournie par un générateur de puissance opérant à 13.56 MHz et jusqu'à 300 W. Les différentes espèces composant le plasma (électrons, ions, neutres et radicaux) diffusent vers la partie basse du réacteur où se trouve l'échantillon, ce qui permet d'assister le dépôt ALD par une source d'énergie plus importante pour ajuster les propriétés des couches minces élaborées. La source ICP du réacteur est située à une distance de 12 cm du porte-substrat. Dans cette configuration, aussi appelée « remote plasma », le plasma est déporté pour limiter ses effets potentiellement néfastes au cours de la croissance, qui sont essentiellement liés aux espèces chargées (électrons et ions) et aux radiations UV.

### 2.1.3 Système d'injection des précurseurs et des gaz réactifs.

Le système d'injection connecté au réacteur PE(ALD) dispense les précurseurs métalliques et les gaz neutres et réactifs dans le réacteur de manière séquentielle, tel qu'illustré sur la figure 2.2. Six précurseurs métalliques (Al, Ta, Hf, Ti, Si et Ru) sont stockés sous forme liquide dans des bulleurs chauffés individuellement. La température des bulleurs est contrôlée précisément afin de garantir une pression de vapeur suffisante pour assurer la vaporisation dans la chambre de dépôt. Les précurseurs sont transportés vers la chambre de dépôt dans des lignes chauffées à des températures précises, afin d'éviter la condensation des vapeurs des précurseurs sur les parois internes. De l'argon en gaz porteur est utilisé pour amener les précurseurs des bulleurs jusqu'à la chambre de réaction.

Six autres lignes de gaz permettent d'introduire les gaz neutres et réactifs (argon Ar, oxygène O<sub>2</sub>, hydrogène H<sub>2</sub>, azote N<sub>2</sub>, ammoniac NH<sub>3</sub>, et tétrafluorocarbène CF<sub>4</sub>) dans le réacteur via deux entrées distinctes :

- Soit directement dans la partie basse du réacteur pour la réalisation de dépôts ALD en mode thermique uniquement. Une ligne supplémentaire d'eau est également connectée à la chambre de dépôt, servant d'oxydant à la réaction ALD en mode thermique.
- Soit au niveau de la source plasma ICP, pour assister le dépôt ALD par une étape de traitement par plasma.

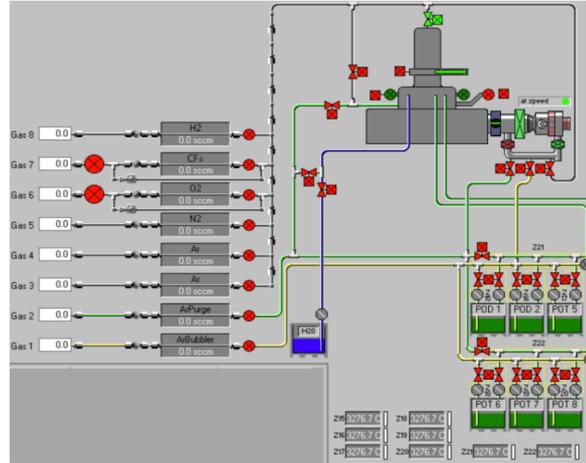


FIGURE 2.2 – Capture d'écran illustrant le montage des lignes de gaz sur le réacteur FLEXAL.

Chaque ligne de gaz est équipée d'un contrôleur de débit massique (mass flow controller) et d'une vanne à commutation rapide, avec un temps d'ouverture variant de 10 ms à quelques secondes, permettant l'optimisation précise des différents paramètres du procédé de dépôt. Un logiciel (PC2000) d'automatisation permet le pilotage de l'équipement et de ses systèmes d'asservissement. Il peut être utilisé en mode manuel pour l'ouverture ou fermeture du réacteur, le chargement et déchargement des échantillons ainsi que le démarrage et l'arrêt du réacteur ; il donne également accès à l'ensemble des paramètres de chaque étape d'un procédé.

### 2.1.4 Description de la polarisation du substrat

Une deuxième configuration de notre équipement FLEXAL utilisé pour ce travail consiste à pouvoir générer une polarisation RF du substrat par un second générateur RF connecté au porte-substrat. Cette polarisation permet d'extraire les ions du plasma pour tirer bénéfice de l'énergie cinétique incidente du flux d'ions au cours de la croissance d'une couche mince par PE(ALD). Dans ce qui suit, nous allons expliquer le phénomène de polarisation RF.

Comme nous avons montré dans le chapitre 1, le plasma créé dans un réacteur de dépôt ou de gravure génère une région de charge positive appelée « gaine plasma » qui se forme à l'interface entre le plasma et le substrat. Ces charges induisent une différence de potentiel entre le cœur du plasma porté au potentiel  $V_{plasma}$  et le potentiel du substrat  $V_{substrat}$  mis au contact du plasma. Au cœur d'un plasma ICP à basse pression, les ions sont quasiment immobiles et ne présentent qu'une énergie thermique, alors qu'au niveau du substrat, ils subissent l'accélération par le champ électrique qu'ils induisent perpendiculairement à la surface du substrat. L'énergie cinétique incidente des ions sur le substrat  $E_{i(masse)}$  dépend de la chute

de potentiel dans la gaine  $\Delta V_{gaine}$ , et correspond à la différence de potentiel entre le cœur du plasma  $V_{plasma}$  et celui du substrat  $V_{substrat}$  selon la relation suivante [62] :

$$E_{i(masse)} = e \times \Delta V_{gaine} = e \times (V_{plasma} - V_{substrat}) \quad (2.1)$$

Dans le cas de notre équipement FLEXAL, deux modes de fonctionnement sont possibles :

- **Sans polarisation du substrat** : dans ce cas le substrat est relié à la masse, c'est-à-dire  $V_{substrat} = 0$  V, l'énergie des ions arrivant sur le substrat est proportionnelle au potentiel  $V_{plasma}$  du cœur du plasma ICP. Ainsi, l'énergie des ions est exprimée par l'équation suivante :

$$E_{i(masse)} = e \times \Delta V_{gaine} = e \times V_{plasma} \quad (2.2)$$

- **Polarisation du substrat non-nulle** : Pour augmenter l'énergie cinétique fournie aux ions lors de leur passage à travers la gaine, une polarisation RF additionnelle est appliquée au port-substrat, entraînant la polarisation négative du substrat par une tension continue  $V_{dc}$ . Cela provoque une chute de tension  $\Delta V_{gaine}$  plus importante que celle d'un substrat relié à la masse (équation 2.1). Par ailleurs, la puissance RF bias additionnelle, peut être ajustée entre 0 et 100 W, ce qui génère une tension de polarisation  $V_{dc}$  allant de 0 à -350 V au niveau du substrat par un phénomène d'auto-polarisation [63]. Cet effet sera détaillé ci-après.

Une des conséquences de la formation d'une gaine-plasma consiste à générer une tension continue négative indépendante du type de substrat (isolant ou conducteur), par auto-polarisation de substrat. Lorsqu'une polarisation RF est appliquée sur le substrat (figure 2.3), un signal sinusoïdal de fréquence 13.56 MHz oscille autour de zéro avec une amplitude  $V_{RF}$  selon l'équation suivante (équation 2.3) :

$$V_{substrat} = V_{RF} \times \sin 2\pi ft \quad (2.3)$$

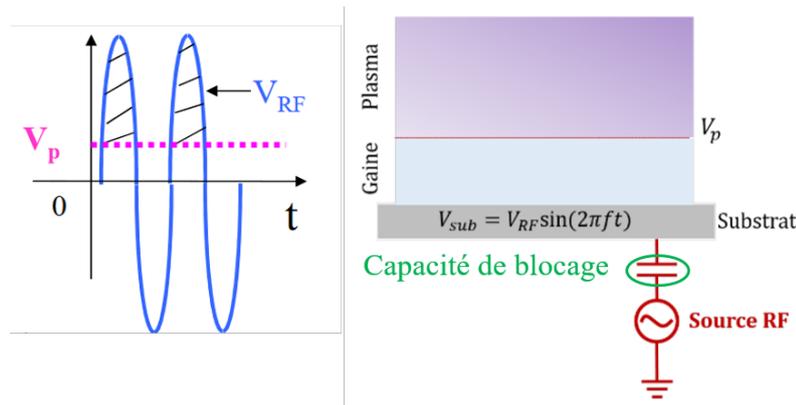


FIGURE 2.3 – Schéma de polarisation du porte-substrat par une source RF.

L'origine physique du phénomène d'auto-polarisation est assez simple. Dans le cas général, pendant la demi période positive du signal RF  $> V_p$ , les électrons du plasma sont attirés sur le porte-substrat polarisé positivement. Alors que, pendant le second demi-cycle négatif du signal RF  $< V_p$ , le porte-substrat est polarisé négativement, attirant de fait les ions du plasma et repoussant les électrons. Physiquement, l'accélération  $\vec{\gamma}$  d'une particule ayant une masse  $m$  et de charge  $q$ , sous un effet du champ électrique ( $\vec{E}$ ) est définie par l'équation suivante [64] :

$$\vec{\gamma} = \frac{q \times \vec{E}}{m} \quad (2.4)$$

Cependant, en raison de la différence de masse entre les ions et les électrons, la mobilité des électrons est bien supérieure à celle des ions. Ainsi, pour une fréquence de 13,56 MHz, seuls les électrons peuvent suivre les variations du champ électrique RF tandis que les ions restent immobiles. Dans ces conditions et aux premiers instants de la polarisation, les électrons s'accumulent à la surface du substrat pendant les demi-périodes positives alors que les ions positifs n'atteignent pas le substrat pendant la demi-période négative. De plus, du fait que le substrat et le générateur RF sont séparés par une capacité de blocage intermédiaire, il n'y a pas d'écoulement des électrons accumulés. Dans ces conditions particulières, un potentiel négatif continu  $V_{dc}$  apparaît à la surface du substrat. Le potentiel du substrat devient alors la superposition du potentiel RF du générateur et du potentiel d'auto-polarisation négative continue  $V_{dc}$  inférieur au potentiel plasma  $V_{plasma}$ . Le potentiel  $V_{substrat}$  est donc composé de deux termes, selon la relation suivante :

$$V_{substrat} = \langle V_{dc} \rangle + V_{RF} \times \sin(2\pi ft) \quad (2.5)$$

En ajustant la puissance de polarisation RF additionnelle, nous pouvons alors contrôler la chute de tension dans la gaine et moduler l'énergie des ions  $E_{i(masse)}$  arrivant sur le substrat, selon la relation suivante :

$$E_{i(masse)} = e \times \Delta V_{gaine} = e \times (V_{plasma} - \langle V_{dc} \rangle) \quad (2.6)$$

### 2.1.5 Intérêt et versatilité du réacteur PE(ALD)

La possibilité de polariser le substrat ouvre des champs de recherche variés que nous exploitons dans cette thèse. En particulier, le contrôle de l'énergie des ions sur le substrat au cours de la croissance offre la perspective d'élaborer des couches minces avec de nouvelles propriétés en fonction des différents types de procédés ALD et PE(ALD) avec ou sans assistance par le bombardement ionique plus ou moins énergétiques. De plus, cette polarisation RF du substrat peut également être utilisée pour développer des procédés de gravure plasma pour différents matériaux. Ces procédés peuvent être physiques, impliquant une étape de pulvérisation physique, lorsque le plasma est à base d'Ar uniquement. Ainsi, ils peuvent être chimiques en utilisant un plasma à base de  $CF_4$ . Il est également possible de développer des procédés de gravure ALE plasma en combinant le plasma physique et le plasma chimique.

Pour conclure, le réacteur FLEXAL utilisé au cours de mon travail de thèse permet, grâce à la combinaison d'une source plasma ICP déportée et d'une polarisation RF additionnelle au niveau du porte-substrat, de réaliser aussi bien des procédés de dépôts ALD ou PE(ALD) que des procédés de gravure plasma (Pulvérisation physique, gravure ALE) dans un seul et unique réacteur, sans remise à

l'air ni transfert de l'échantillon. Ces procédés peuvent être réalisés successivement, pour le développement de procédés TSD, objet de ce travail de thèse.

Après avoir présenté l'équipement FLEXAL, nous allons présenter la technique de dépôt par ALD et PE(ALD). Ainsi, nous allons montrer l'influence des paramètres de croissance, tels que la température de dépôt et le temps de pulse des précurseurs sur le mécanisme de croissance des couches minces. Nous précisons également l'intérêt d'assister cette croissance par une étape de traitement par plasma.

### 2.1.6 Dépôt de couches minces atomiques par ALD

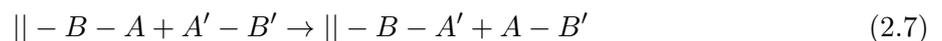
Historiquement, la technique ALD a été développée en 1974 en Finlande par T. Suntola [65]. Il s'agit d'un dérivé de la technique de dépôt en phase vapeur CVD [66]. La spécificité de l'ALD est que les précurseurs sont introduits dans la chambre de réaction alternativement et non pas simultanément comme en CVD. Chaque précurseur injecté séparément dans la chambre de dépôt, est inerte vis-à-vis de lui-même ; de ce fait, des réactions chimiques autolimitées se produisent uniquement en surface par l'adsorption des espèces chimiques. La nature autolimitée des réactions chimiques en surface présente de nombreux avantages dont notamment un contrôle précis de l'épaisseur à l'échelle du nanomètre, ainsi qu'une excellente conformité du dépôt sur des surfaces à géométrie complexe. C'est pourquoi l'ALD est de plus en plus utilisé en microélectronique aux nœuds technologiques les plus avancés.

#### 2.1.6.1 Principe de la technique de dépôt par ALD

Le principe de fonctionnement de l'ALD est basé sur un cycle ALD constitué d'une injection séquentielle d'un précurseur (A), puis d'un précurseur (B) (figure 2.4.a.b). Après chaque injection de précurseur (A ou B), une étape de purge du réacteur avec un gaz inerte permet d'évacuer les molécules des précurseurs en excès et les sous-produits présents dans la chambre.

Il existe deux types de mécanismes d'adsorption des molécules de précurseurs en surface, ils se distinguent par la force des liaisons qui s'établissent entre une molécule de précurseur et la surface solide [67] [68] :

- **La physisorption (adsorption physique)** est due à des forces d'interaction moléculaire de type électrostatique de faible intensité (forces de van der Waals par exemple) entre les molécules des précurseurs gazeux et la surface. Il s'agit d'une réaction réversible, les énergies d'interaction étant inférieures à 10 kcal/mol et les molécules de précurseurs physisorbées peuvent facilement se désorber au cours des étapes de purge.
- **La chimisorption (adsorption chimique)** fait intervenir des liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les éléments chimiques adsorbés et la surface solide. Les énergies de liaison sont alors beaucoup plus élevées (60-120 kcal/mol) comparées à celles de l'adsorption physique. Dans ce cas, la réaction est irréversible sous différents mécanismes de chimisorption au cours d'un cycle ALD. Parmi ces mécanismes, l'échange de ligand est le mécanisme de chimisorption le plus souvent observé dans le cas de dépôt ALD, ce mécanisme peut être montré par l'équation suivante :



avec A/A' centre métallique et B/B'

En fait, la croissance par ALD est basée sur des réactions d'adsorption chimique des précurseurs métalliques ayant une énergie d'activation suffisante pour dissocier les ligands. L'adsorption chimique a lieu jusqu'à saturation de la surface, et dans le cas idéal, cette saturation permet la formation d'une seule couche de précurseur adsorbé. Cependant, ce cas idéal d'une monocouche complète par cycle n'est jamais vraiment atteint pour diverses raisons, telles que l'encombrement stérique des ligands à la surface.

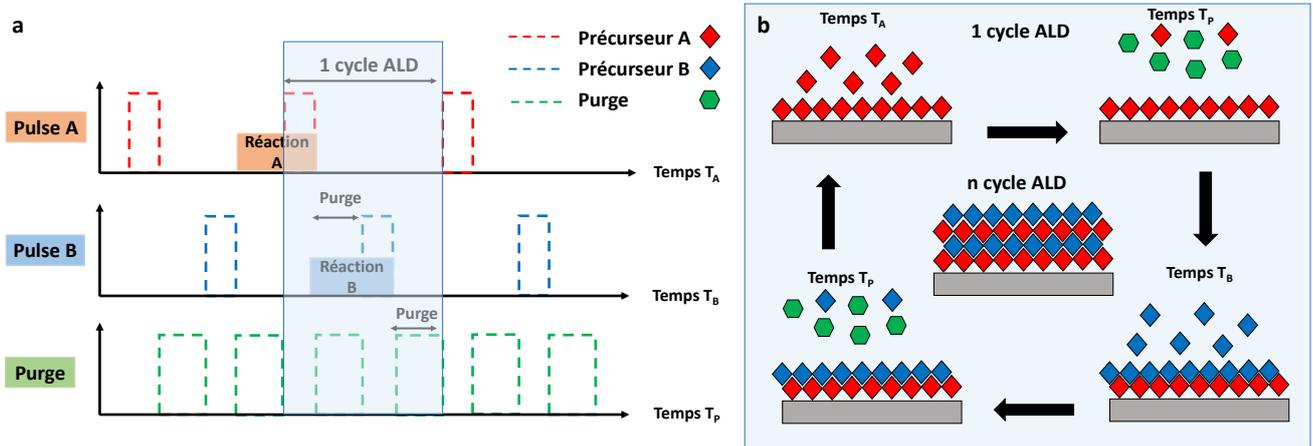


FIGURE 2.4 – (a) Principe de la technique ALD : Introduction séquentielle d'un précurseur A et d'un précurseur B. (b) Schématisation de la formation d'un dépôt par ALD (Adaptation du schéma issu du site internet ASM.com).

La cinétique de croissance est exprimée en nanomètre ou Ångström par Growth Per Cycle (GPC). Dans le cas idéal, la vitesse de dépôt est linéaire en fonction du nombre de cycles, ce qui permet de déterminer l'épaisseur du matériau déposé en multipliant la GPC par le nombre de cycles ALD.

### 2.1.6.2 Influence de la température

L'adsorption chimique des précurseurs à la surface d'un substrat dépend de différents paramètres expérimentaux tels que la nature du substrat, la pression ou encore la température du substrat. Comme nous l'avons vu précédemment, la température du substrat apporte de l'énergie à la réaction de chimisorption des précurseurs sur le substrat, c'est pourquoi la température du substrat peut avoir un effet significatif sur les modes de croissance ainsi que sur les propriétés des couches élaborées. Dans le cas idéal d'un dépôt ALD, une fenêtre de température montrant une GPC stable correspond à un mode de croissance couche atomique par couche atomique, grâce à la réaction de chimisorption autolimitée (figure 2.5). Par contre, les modes de croissance sont symptomatiques non autolimités à des températures du substrat en dehors de cette fenêtre ALD [69].

À une température du substrat très faible, un mode de croissance non autolimité montre d'un part une augmentation de la GPC, indiquant un phénomène de condensation du type physisorption des précurseurs sur la surface du substrat. D'autre part, ce mode de croissance non autolimité montre une diminution de la GPC, indiquant l'incomplétude des demi-réactions chimiques, puisque l'énergie fournie aux réactifs est inférieure à l'énergie d'activation des précurseurs.

À une température du substrat très élevée, deux phénomènes sont détectés : soit un mode de croissance est lié à la décomposition des précurseurs en phase gazeuse de type CVD montre une augmentation de la GPC, soit un mode de croissance pouvant être dû à la désorption des précurseurs chimisorbés à haute température, et qui entraîne une diminution de la GPC.

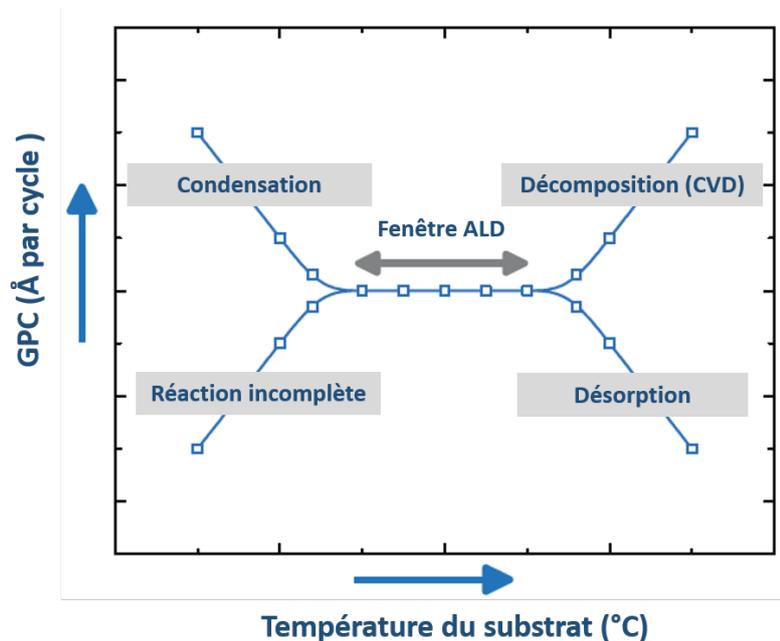


FIGURE 2.5 – Variation de la GPC en fonction de la température du substrat, montrant une fenêtre ALD dans laquelle la vitesse de dépôt est constante [70].

### 2.1.6.3 Influence du temps de pulse du précurseur et de purge de la chambre

Pour confirmer la croissance autolimitée durant le dépôt ALD, différents paramètres doivent être ajustés de façon que la réaction de chimisorption des précurseurs doit être saturée en surface. Cette saturation dépend principalement du temps de pulse de précurseur/co-réactant introduit dans la chambre, lors de deux demi-réactions d'un cycle ALD, ainsi que le temps de purge de la chambre (figure 2.6) :

- Le temps d'ouverture de la vanne de précurseur (temps de pulse  $t_{pulse}$ ) : ce paramètre agit sur le flux des molécules d'un précurseur introduit dans la chambre de dépôt. Il doit être suffisamment long pour garantir la complétion de la réaction du précurseur avec la surface, tel qu'illustré par l'établissement d'un plateau de la GPC, garantissant ainsi la saturation de la réaction entre les molécules du précurseur et les sites d'ancrages de la surface.

- Le temps d'ouverture de la vanne du co-réactant : la valeur de ce paramètre doit être supérieure à une valeur seuil pour permettre la substitution de tous les ligands des molécules de précurseurs adsorbées. Dans ces conditions, la GPC de cette étape se stabilise.

- Le temps de purge  $t_{purge}$  : ce temps doit être suffisamment long afin d'évacuer de la chambre l'excès de précurseur, de co-réactant et des sous-produits de chaque demi-réaction du cycle ALD afin d'éviter

le mélange de précurseur et du co-réactant, qui peut conduire à une réaction en phase gazeuse de type CVD. Le tracé de la GPC en fonction du temps de pulse (figure 2.6.b.d) permet de déterminer le temps nécessaire pour l'évacuation du précurseur, du co-réactant et de ses sous-produits lorsqu'un plateau de GPC est atteint.

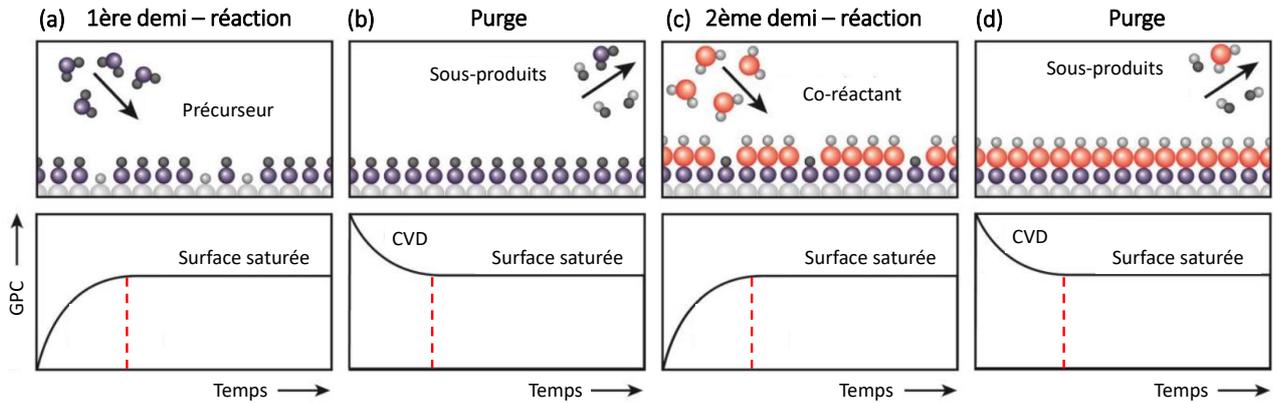


FIGURE 2.6 – Influence des paramètres d'un dépôt ALD : (a) du temps de pulse du précurseur, (b) du temps de purge du sous-produit de la première demi-réaction ALD, (c) du temps de pulse du co-réactant et (d) du temps de purge du sous-produit de la deuxième demi-réaction ALD, sur la GPC d'un dépôt ALD [71].

#### 2.1.6.4 Dépôt ALD assistée par plasma

Un des inconvénients de la méthode ALD réside dans la faible vitesse de dépôt d'ordre  $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$ , et donc le temps de dépôt est relativement long. Par ailleurs, la technique de dépôt assisté par plasma PE(ALD) apporte une augmentation de la vitesse de dépôt ALD, grâce à la réactivation des ligands de précurseur adsorbés par les espèces du plasma tels que des ions, des radicaux, des photons et des électrons. Cette action de réactivation est donc bénéfique au mécanisme de la croissance des couches minces. Nous prendrons l'exemple du dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour montrer ces bienfaits de l'étape plasma sur la croissance par ALD. Ces avantages sont généraux à tous les films élaborés par la technique PE(ALD).

La croissance d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en utilisant soit un procédé ALD thermique, soit un procédé ALD plasma, est illustrée schématiquement dans la figure 2.7. Tout d'abord, le précurseur triméthylaluminium (TMA) est adsorbé à des groupes hydroxyle (OH) présents en surface, étape commune à chaque procédé. Ensuite, le TMA adsorbé est soit oxydé par un co-réactant  $\text{H}_2\text{O}$  (procédé ALD thermique), soit par un plasma  $\text{O}_2$  (procédé PE(ALD)).

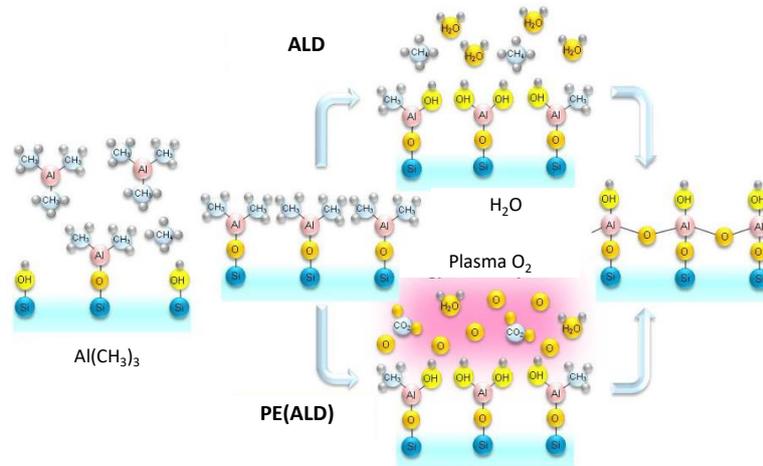


FIGURE 2.7 – Croissance de dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en mode ALD thermique et PE(ALD) [72].

L'interaction des espèces du plasma d'oxygène avec la surface conduit à activer de nombreux sites d'ancrage en surface, car le plasma est un milieu énergétique contenant de nombreuses espèces très réactives (ions, radicaux). Cette activation permet l'augmentation de la densité des molécules du précurseur TMA adsorbées en surface à chaque cycle de dépôt PE(ALD) et donc un taux de couverture plus important par rapport à l'ALD thermique. Par exemple, Schmidt et al. ont fait une comparaison entre la vitesse de dépôt de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en ALD thermique et en PE(ALD). La vitesse de dépôt obtenue en PE(ALD) ( $\text{GPC} = 1,21 \text{ \AA/cycle}$ ) est presque deux fois plus grande qu'en ALD thermique ( $\text{GPC} = 0,76 \text{ \AA/cycle}$ ) [72].

En ALD thermique les réactions en surface acquièrent leur énergie uniquement à partir de la température du substrat. Alors qu'en mode PE(ALD), une énergie plus importante est apportée aux réactions en surface, grâce aux espèces réactives du plasma. En conséquence, l'assistance d'un dépôt ALD par un plasma permet d'étendre la fenêtre ALD, pour atteindre les basses températures [73]. La figure 2.8 montre l'évolution de la GPC d'un dépôt de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température du substrat durant les deux procédés ALD thermique et PE(ALD). La fenêtre de température ALD thermique se situe entre  $100^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  avec une vitesse de dépôt de  $1 \text{ \AA/cycle}$ . En PE(ALD), elle s'étale de  $25^\circ\text{C}$  à  $300^\circ\text{C}$  avec une vitesse de dépôt de l'ordre de  $1,5 \text{ \AA/cycle}$  [74]. Donc, le plasma  $\text{O}_2$  est plus efficace que le  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette assistance par un plasma permet un abaissement de la température basse de la fenêtre ALD d'une centaine de degrés.

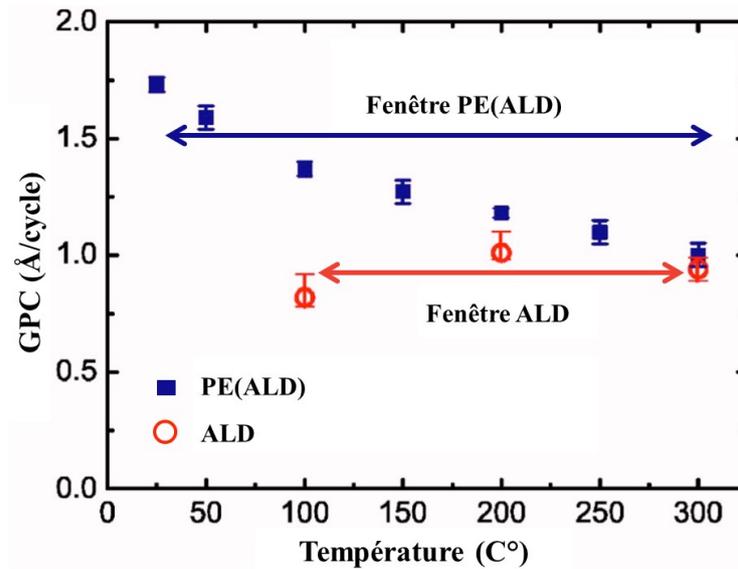


FIGURE 2.8 – Les variations des vitesses de dépôt ALD et PE(ALD) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température du substrat [74].

Dans certains cas, l'activation par plasma permet aussi de rompre des liaisons fortes, présentes dans la molécule de précurseur. Par exemple, R. Vallat et al., ont montré que le dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  à partir du précurseur Tris(diéthylamido)(tert-butylimido)tantalum(V) (TBTDET)  $-(\text{Ta}[\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{=N-C}(\text{CH}_3)_3])$ , exige l'utilisation d'un plasma  $\text{O}_2$ , qui fournit l'énergie nécessaire à la rupture de la double liaison  $\text{Ta}=\text{N}$  à l'azote, et favorise le greffage avec l'oxygène du substrat [75]. Le pourcentage du taux résiduel d'azote dans le film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est ainsi fortement réduit. L'assistance plasma facilite aussi la décomposition de certains groupements chimiques, en particulier des ligands des précurseurs organométalliques, qui ne peuvent être que faiblement décomposés en ALD thermique. Ils peuvent alors se réincorporer dans la couche en croissance, ce qui conduit à une contamination carbonée importante associée à une densité médiocre du film mince. La décomposition de ces ligands par le plasma pendant l'étape de réactivation du précurseur adsorbé produit des espèces moléculaires carbonées très légères qui sont facilement évacuées par le système de pompage, et améliore la stoechiométrie des films, de façon significative, ainsi que certaines propriétés physiques caractéristiques, telles que la conductivité dans le cas des nitrures [76] [77] [78].

Enfin, le plasma peut également être utilisé pour la réalisation de traitements de surface *in-situ* avant ou après dépôt, ainsi que pour le nettoyage des parois du réacteur.

### 2.1.7 Description de la gravure ALE thermique

La gravure ALE thermique consiste en deux réactions séquentielles et auto-limitantes, permettant un contrôle de la gravure au niveau mono-atomique. En l'absence de bombardement ionique directionnel, contrairement à la gravure plasma, l'ALE thermique présente une gravure isotrope dont la vitesse de gravure est sensible à la température de la surface, suivant typiquement des lois exponentielles en fonction

de celle-ci. Ce type de gravure thermique consiste en deux étapes élémentaires : une première étape d'adsorption représentée par la physisorption et la chimisorption des molécules de gaz réactif en surface du matériau à graver suivies par leur réaction chimique, ainsi qu'une deuxième étape représentée par une réaction de désorption des sous-produits de la surface [79].

Pour qu'une molécule subisse une chimisorption dissociative, elle doit d'abord se physisorber sur la surface, puis franchir la barrière d'activation nécessaire à la chimisorption. À des températures plus élevées, les molécules physisorbées peuvent se désorber aussi rapidement qu'elles s'adsorbent, ce qui les empêche potentiellement de passer à l'étape suivante de chimisorption. Ainsi, il est assez courant d'observer des coefficients d'adhésion initiaux ou des taux de chimisorption qui diminuent en fonction de la température. Par conséquent, nous représentons le taux de chimisorption des espèces de gravure par une courbe décroissante. Par contre, le taux de désorption des produits de réaction en surface augmente généralement avec la température [80]. Pour que la gravure thermique se produise, la chimisorption des molécules de gravure et la désorption des courbes de réaction doivent avoir des taux ou des probabilités appréciables à la même température. La fenêtre de gravure ALE thermique est définie par la zone commune des courbes de taux pour la réaction de l'adsorption chimique des molécules de gaz réactif et la réaction de la désorption des produits volatiles en surface, comme illustré dans la figure 2.9.

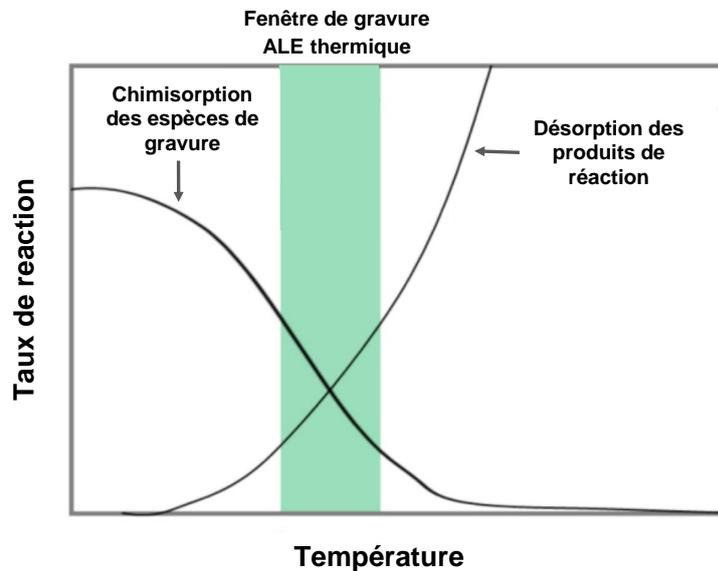


FIGURE 2.9 – Illustration schématique de la fenêtre de gravure ALE thermique en fonction de la température [80].

## 2.2 Techniques de caractérisation des matériaux élaborés et du plasma

Au cours de ma thèse, différents types d'analyses *in-situ* et *ex-situ* ont été effectuées pour déterminer les paramètres du procédé de dépôt/gravure et accéder aux propriétés intrinsèques des films minces élaborés. Les principes physiques et techniques de chacune des techniques utilisées sont décrits ci-après.

### 2.2.1 Techniques de caractérisation *in-situ*

#### 2.2.1.1 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de métrologie optique non-destructive, sans contact qui permet de déterminer l'épaisseur d'empilement de films minces, aussi bien semi-conducteurs que diélectriques, métalliques et polymères. Le réacteur de dépôt FLEXAL est équipé d'un ellipsomètre Film Sense (FS)-1 installé à demeure pour le suivi *in-situ* de la croissance et de la gravure des films élaborés.

Après l'interaction avec la surface du matériau, l'onde électromagnétique plane polarisée est modifiée en amplitude et en phase. Le principe de base de l'ellipsométrie est d'analyser le changement de la polarisation de la lumière afin de déterminer les propriétés optiques de la surface (indice de réfraction, coefficient d'extinction, épaisseur dans le cas d'une couche mince). L'onde électromagnétique monochromatique plane polarisée est émise par une source de lumière constituée de quatre Light-Emitting Diode (LED) émettant à quatre longueurs d'ondes respectivement situées à 465 nm, 525 nm, 580 nm et 633 nm. Une partie de cette onde incidente est transmise dans la couche mince avec un angle  $\phi_1$  alors que le reste est réfléchi avec le même angle d'incidence  $\phi_0$  par rapport à la normale sur la surface d'un échantillon (figure 2.10). Le champ électrique  $E_i$  (vecteur) de l'onde incidente est décomposé suivant deux composantes orthogonales :  $E_{pi}$  et  $E_{si}$ , correspondant respectivement à la composante du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Le champ électrique  $E_r$  réfléchi est décomposé de la même façon [81].

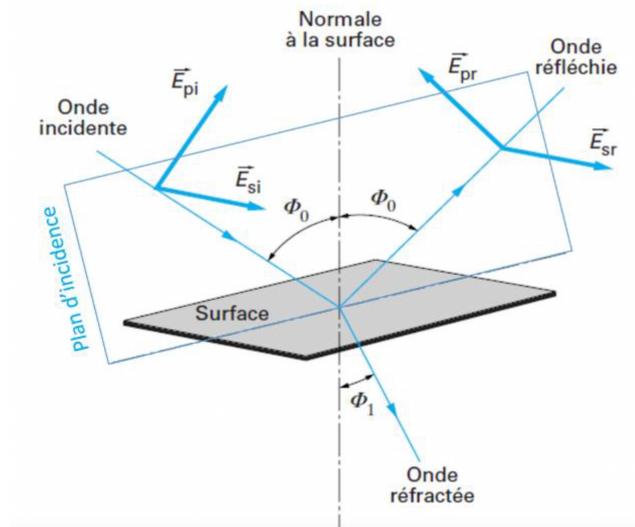


FIGURE 2.10 – Réflexion des composantes  $p$  et  $s$  d'un rayon incident polarisé sur un échantillon [82].

Dans la suite, nous allons détailler les lois optiques régissant la polarisation ainsi que les différents coefficients optiques. Dans notre description, nous allons nous intéresser à l'onde réfléchi uniquement. Le phénomène de réflexion est régi par la loi de Snell-Descartes, puisque l'interface entre le milieu extérieur et la surface de l'échantillon est considérée comme parfaitement plane et infiniment mince (Interface de Fresnel)[83] :

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 \quad (2.8)$$

On note que  $\phi_0$  et  $\phi_1$  les angles d'incidence et de réfraction, et  $N_0$  et  $N_1$  sont les indices optiques complexes du milieu ambiant et du matériau respectivement. Généralement, le milieu ambiant (0) est l'air ( $N_0 = 1$ ) et l'indice de matériau (1) peut être écrit sous sa forme complexe :

$$N_1 = n_1 + j \times k_1 \quad (2.9)$$

où  $n_1$  est l'indice de réfraction réel du milieu considéré et  $k_1$  est le coefficient d'extinction du milieu.

La modification du champ électrique après réflexion sur la surface peut être caractérisée par deux coefficients de réflexion de Fresnel  $r_p$  et  $r_s$ , qui sont déduits grâce à la continuité des composantes tangentiels des champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  à l'interface.

- le coefficient de réflexion du matériau pour une polarisation parallèle au plan d'incidence, est exprimé par l'équation suivante :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} = |r_p| e^{j(\delta_p)} \quad (2.10)$$

- le coefficient de réflexion du matériau pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence, est exprimé par l'équation suivante :

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} = |r_s| e^{j(\delta_s)} \quad (2.11)$$

Avec :

- $|r_p|$  et  $|r_s|$  : modules des coefficients de réflexion représentant la modification apportée en amplitude aux composantes  $p$  et  $s$  du champ incident.
- $\delta_s$  et  $\delta_p$  : retards de phase introduits par la réflexion dans le cas d'une polarisation  $p$  et  $s$ .

L'onde électromagnétique est réfléchi sur la surface, et se transforme en une onde elliptique. L'ellipsométrie consiste alors à mesurer le rapport des réflectivités  $\rho$  exprimé par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \times e^{j(\delta_p - \delta_s)} \quad (2.12)$$

En pratique, la mesure de réflectivité  $\rho$  peut être décomposée en deux angles  $\psi$  et  $\Delta$  comme suit :

$$\rho = \tan(\psi) \times e^{j\Delta} \quad (2.13)$$

Les deux grandeurs mesurées en pratique sont les angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$ . Elles sont exprimées par les équations suivantes :

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (2.14)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (2.15)$$

Pour déterminer les paramètres optiques ainsi que les épaisseurs des échantillons analysés, il est nécessaire d'utiliser un modèle mathématique basé sur des lois physiques présentant un ensemble d'équations analytiques décrivant l'évolution de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ou en fonction de l'énergie  $E$ , et permettant d'estimer l'indice optique et l'épaisseur des couches minces. Les modélisations des résultats expérimentaux s'effectuent par un logiciel Film Sense fourni avec l'ellipsomètre. Plusieurs modèles théoriques ont été développés dans la littérature afin d'exploiter les données expérimentales ( $\psi$  et  $\Delta$ ), parmi lesquels : Cauchy, Selleimer, Tauc-Lorentz et Forouhi-Bloomer [84]. Ces modèles dépendent des propriétés des matériaux analysés.

Dans mon travail, l'ellipsométrie a essentiellement été utilisée pour mesurer l'épaisseur des couches minces de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  élaborées. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser le modèle de Tauc-Lorentz. C'est un modèle semi-empirique proposé par Jellison et Modine en 1996, qui s'applique aux matériaux semi-conducteurs et isolants amorphes [85]. Ainsi, il est bien adapté pour modéliser la croissance des couches amorphes de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

### Modèle de Tauc-Lorentz

La description de la fonction diélectrique ( $\varepsilon$ ) de ce modèle repose sur l'oscillateur classique de Lorentz et sur la relation de Tauc décrivant la densité d'états en bordure de bande. Cette combinaison des modèles a montré une grande précision dans l'adaptation à des matériaux isolants amorphes tels que le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [85] [86]. La fonction diélectrique complexe est la suivante :

$$\varepsilon_{LT} = \varepsilon_{1,LT} + i \times \varepsilon_{2,LT} = \varepsilon_{r,LT} + i \times (\varepsilon_{i,T} \times \varepsilon_{i,L}) \quad (2.16)$$

La nouvelle partie imaginaire de la fonction diélectrique de Tauc-Lorentz  $\varepsilon_{2,LT}$  est établie en multipliant la partie imaginaire de la fonction diélectrique de Tauc  $\varepsilon_{2,T}$  par celle de Lorentz  $\varepsilon_{2,L}$ . L'équation 2.17 exprime la partie imaginaire de la fonction diélectrique de Tauc-Lorentz [87] :

$$\varepsilon_{i,LT}(E) = \varepsilon_{2,L} \times \varepsilon_{2,T} = \frac{A_{TLj} \times E_{0j} \times C_j}{(E^2 - E_0^2)^2 + C_j^2 \times E^2} \times \frac{(E^2 - E_g^2)^2}{E^2} \quad (2.17)$$

D'où

$$\varepsilon_{2,LT}(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \times \frac{A_{TLj} \times E_{0j} \times c_j \times (E^2 - E_g^2)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C_j^2 \times E^2} & \text{si } E > E_g \\ 0 & \text{si } E < E_g \end{cases} \quad (2.18)$$

Avec :

- $A_{TLj}$  est le facteur d'amplitude attribué à l'état de désordre dans le matériau,
- $E_{0j}$  est l'énergie des photons,
- $C_j$  représente le terme de l'élargissement de l'oscillateur,
- $E_g$  est l'énergie de gap optique.

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_{1,LT}(E)$  est obtenue à partir de l'intégration de Kramers-Kronig de  $\varepsilon_{2,LT}(E)$  [87] :

$$\varepsilon_{1,LT}(E) = \varepsilon_{1,LT}(\infty) + \frac{2}{\pi} \phi \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \times \varepsilon_{2,LT}(E)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (2.19)$$

où :

- $\varepsilon_{2,LT}(\infty)$  est la constante diélectrique réelle haute fréquence,
- $\phi$  désigne la partie principale de l'intégrale de Cauchy,
- $\xi$  est une variable muette d'intégration ayant la même dimension que l'énergie du photon E.

### 2.2.1.2 Spectroscopie d'émission optique

La spectrométrie d'émission optique (Optical Emission Spectrometer (OES)) est un outil de diagnostic optique *in-situ* qui analyse la lumière émise par un plasma pour identifier les espèces excitées présentes au sein de la décharge. Le spectre d'émission d'un plasma est composé des raies spectrales, chacune correspondant à un phénomène de désexcitation radiative d'un élément excité  $X^*$  d'un niveau  $i$  vers un niveau  $j$  d'énergie inférieure [88] :



où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence de la raie émise.

Le spectre du rayonnement émis par le plasma est enregistré par l'OES en fonction de la longueur d'onde d'émission des photons. L'analyse des positions des raies d'émission permet de remonter à la composition élémentaire du plasma. Pour réaliser ces analyses optiques, un spectromètre d'émission optique (OES) de type Acton SpectraPro SP-2750 a été installé sur l'équipement FLEXAL. Il est composé d'un monochromateur et d'un système d'acquisition de données par un détecteur CCD. Le monochromateur est constitué de trois réseaux de diffraction, d'un miroir de collimation et d'un miroir de focalisation [89]. La lumière émise par le plasma traverse un hublot et est guidée à la fente d'entrée du monochromateur par une fibre optique. Le faisceau incident sur la fente d'entrée est réfléchi sous forme d'un faisceau parallèle au réseau de diffraction par un miroir de collimation. Le réseau de diffraction sélectionné disperse la lumière en fonction de la longueur d'onde vers un second miroir de focalisation. Ce dernier dévie et focalise les faisceaux monochromatiques sur un détecteur Charge Coupled Device (CCD).

Les trois réseaux disponibles sont fixés sur une tourelle motorisée :

- Un réseau à 600 Traits/mm, optimisé à 500 nm, possède une sensibilité accrue dans le domaine Visible (Vis).

- Un réseau à 1200 Traits/mm, optimisé à 750 nm, possède une sensibilité accrue dans le domaine Ultraviolet-Visible (UV-Vis).
- Un réseau à 2400 Traits/mm, optimisé à 240 nm, possède une sensibilité accrue dans le domaine Ultraviolet (UV).

Il convient d'adapter le réseau au spectre d'acquisition, de sorte que la longueur d'onde centrale soit optimisée selon celle du réseau.

Une partie de la lumière dispersée en longueur d'onde par le réseau est collectée par une caméra CCD de résolution 1024\*1024 pixels. L'OES a été étalonnée pour faire correspondre la position du pixel sur la matrice CCD à la longueur d'onde. Cet outil optique permet d'enregistrer un spectre complet sur un domaine spectral de 200 nm à 900 nm. La caméra CCD est refroidie à une température de -70°C afin de réduire le rapport signal sur bruit des spectres enregistrés.

Deux positions d'acquisition de l'émission du plasma sont possibles : la première au niveau de la source plasma permettant d'analyser directement les espèces du plasma. La deuxième position d'acquisition est au niveau du porte-substrat, elle permet de caractériser optiquement le plasma durant l'étape d'activation de précurseur adsorbé (figure 2.11).

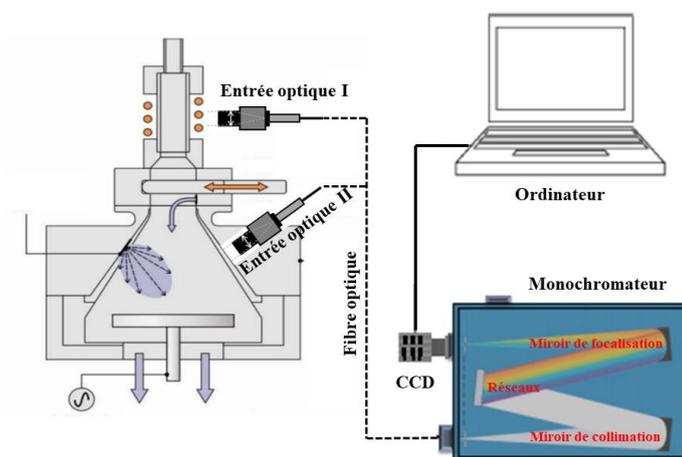


FIGURE 2.11 – Dispositif expérimental de l'équipement FLEXAL avec les unités périphériques utilisées pour les mesures de caractérisation par OES.

#### Acquisition des spectres :

L'enregistrement des spectres d'émission d'un plasma est effectué automatiquement par le logiciel LightField. Les paramètres d'acquisition - temps d'exposition (0 ms –  $10^6$  ms), et nombre d'acquisitions utilisés pour construire le spectre peuvent être choisis indépendamment. Deux modes sont disponibles pour effectuer l'acquisition :

**Le premier mode** permet d'enregistrer une plage spectrale en choisissant son intervalle de mesure en longueur d'onde. Ce mode d'analyse permet de détecter toutes les raies d'émission en position et en intensité des espèces présentes dans le plasma lors de la croissance PE(ALD). La figure 2.12 montre un

spectre OES d'émission d'un plasma  $O_2$  lors d'un procédé de dépôt PE(ALD) de  $Ta_2O_5$ , sur un intervalle spectral de 300 à 950 nm. Il est composé principalement d'une transition ( $3^5P \rightarrow 3^5S$ ) du triplet de l'oxygène à  $\lambda = 777,1 ; 777,3$  et  $777,4$  [90].

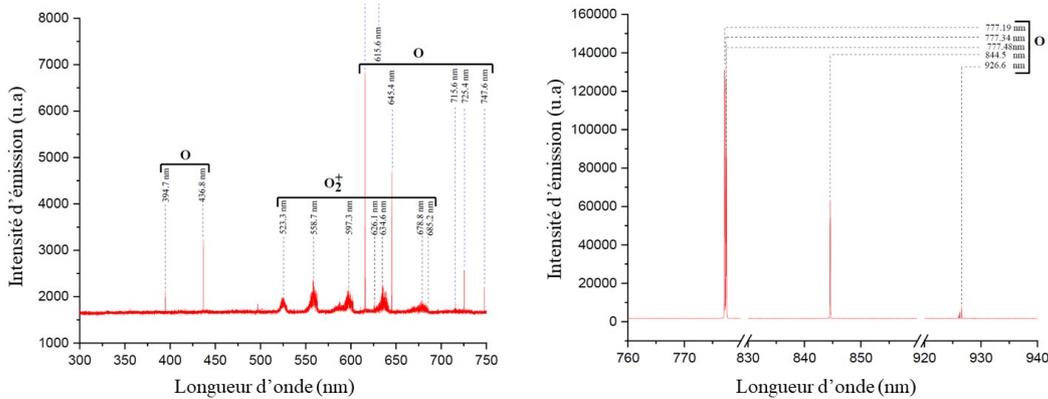


FIGURE 2.12 – Spectre d'émission optique d'un plasma  $O_2$  lors d'un procédé de dépôt PE(ALD) de  $Ta_2O_5$ .

**Le deuxième mode** permet de suivre en temps réel l'intensité d'une raie d'émission précise en fonction des conditions du plasma. Par exemple, il est possible de suivre la variation d'intensité d'une raie en fonction de la puissance du plasma ICP.

Enfin, le logiciel LightField propose deux vitesses d'acquisition des spectres, soit à 2 MHz pour enregistrer les données rapidement, soit à 100 kHz pour améliorer le rapport signal sur bruit.

### 2.2.1.3 Sonde ionique

Une sonde ionique appelée aussi Retarding Field Energy Analyzer (RFEA) a été utilisée durant ma thèse afin d'analyser à la fois le flux et la distribution en énergie des ions lors d'une étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$ . La sonde ionique de type Semion de la société Impedans fixée au centre du porte-substrat, est constituée de quatre grilles métalliques superposées et d'un collecteur. Chacune de ces grilles contenant des orifices permettant aux flux analysés de traverser les grilles métalliques vers le collecteur (figure 2.13.a)

Le principe de fonctionnement d'une sonde ionique consiste à mesurer le courant ionique (ou le flux d'ions) arrivant sur le substrat en triant les ions en fonction de leur énergie incidente [91]. Dans ce but, les quatre grilles et le collecteur sont polarisés à différents potentiels par rapport à la première grille  $G_0$  de la manière suivante (figure 2.13.b) :

- La grille  $G_0$  est connectée électriquement au porte-substrat qui est porté au potentiel du substrat  $V_{dc}$  et sert aussi de référence de potentiel pour les autres grilles. Cette grille a pour rôle principal d'empêcher la diffusion du plasma à l'intérieur de la sonde grâce à des trous calibrés de diamètre d'environ  $25 \mu m$ , ce qui est inférieur à la longueur de Debye constatée dans les conditions de mise en place d'un plasma d' $Ar$  ( $> 100 \mu m$ ).
- La grille  $G_1$  soumise au potentiel de  $-60 V$  par rapport à  $G_0$  repousse les électrons du plasma et les empêche de pénétrer dans la sonde.

- La grille  $G_2$  permet de filtrer les ions en fonction de leurs énergies. Pour ce faire, le potentiel  $V_2$  est balayé positivement pour créer un potentiel retardateur. Cette barrière de potentiel fixé par  $V_2$  permet de filtrer les ions avant qu'ils n'atteignent le collecteur C.
- La grille  $G_3$  est soumise au potentiel  $-70\text{ V}$  par rapport à  $G_0$ . Cette grille portée à un potentiel inférieur à celui du collecteur limite les phénomènes d'émission secondaire sur le collecteur.
- Le collecteur C est réglé à un potentiel de  $-10\text{ V}$  inférieur à celui de  $G_3$  afin de collecter tous les ions qui franchissent la barrière de potentiel appliqué sur la grille  $G_2$ . Il permet aussi de repousser les électrons secondaires afin de ne pas perturber la mesure du flux d'ions.

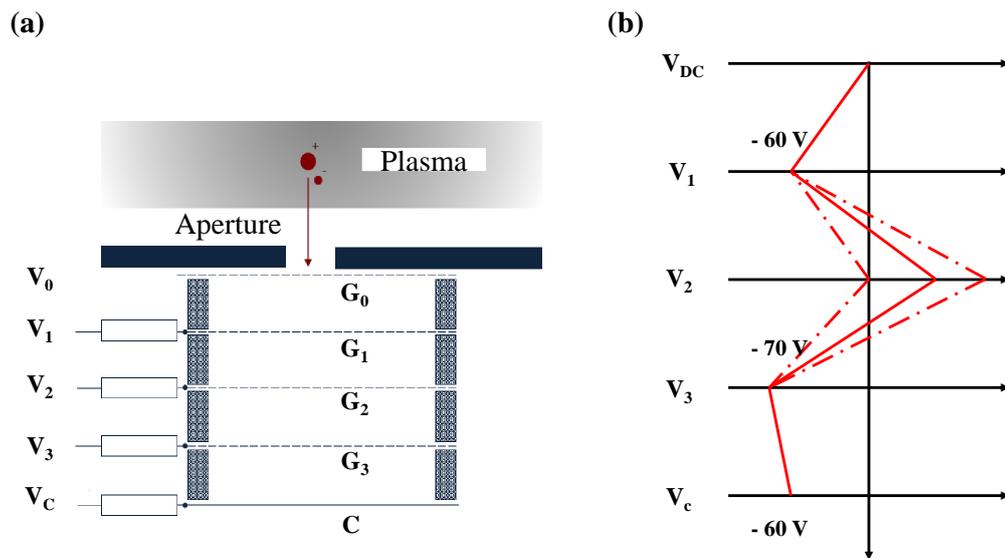


FIGURE 2.13 – (a) Dispositif expérimental du capteur RFEA (Retarding Field Energy Analyzer). (b) Diagramme des potentiels des différentes grilles [92].

Dans la suite, nous allons démontrer comment mesurer le flux d'ions provenant d'un plasma d'Ar atteignant le substrat à une pression de plasma de 7 mTorr et une puissance source de 300 W, tout en maintenant le substrat connecté à la masse, c'est-à-dire à  $V_{substrat} = 0$  V. Les ions créés dans le plasma traversent les grilles de la sonde et atteignent le collecteur C selon la configuration des potentiels appliqués sur les quatre grilles.

À partir du courant ionique mesuré au niveau du collecteur, nous pouvons tracer une courbe caractéristique courant-potential ( $V_2$ ), montrée en figure 2.14. Dans le cas où  $V_2$  est inférieur à  $V_{plasma}$ , la majorité des ions atteint le collecteur. Dès que  $V_2$  dépasse  $V_{plasma}$ , la barrière de potentiel imposée par la grille  $G_2$  empêche les ions d'atteindre le collecteur. Par conséquent, le potentiel plasma  $V_{plasma}$  correspond à la chute brutale du courant ionique mesurée, c'est-à-dire au maximum de la dérivée de la courbe caractéristique courant-potential ( $V_2$ ), tracée en bleu sur la figure 2.14. Le potentiel du plasma d'Ar est estimé à 18 V dans notre cas. Si le potentiel  $V_2$  est encore augmenté, le courant ionique mesuré diminue rapidement jusqu'à zéro. Cette valeur de potentiel correspond à l'énergie maximale des ions dans le plasma.

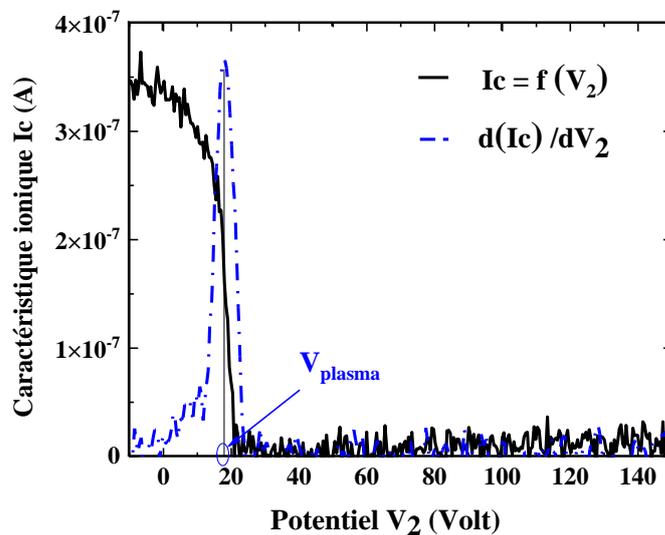


FIGURE 2.14 – Exemple d'une mesure par sonde RFEA du courant ionique  $I_c$  mesuré au niveau du collecteur pendant un plasma ICP d'Ar sous une puissance source 300 W, une pression de 7 mTorr et un substrat relié à la masse.

La densité du courant ionique  $J_c$  est calculée à l'aide du courant ionique  $I_c$  divisé par l'aire efficace  $A_{eff}$  qui correspond à l'aire totale des trous  $A_{Totale}$  atténuée par un facteur de transmission à travers l'ensemble des grilles :

$$J_c = \frac{I_c}{A_{Totale} \times T_G} \quad (2.21)$$

Dans notre cas, le facteur de transmission  $T_G$  égale à 2 % (une donnée du constructeur), et l'aire totale des trous des grilles est de  $0,19 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ , correspondant à une aire efficace au niveau du collecteur C égale à  $0,38 \text{ mm}^2$ .

La dérivée de la densité du courant ionique  $J_c$  par rapport au potentiel appliqué à la grille  $G_2$ , représente directement la fonction de distribution d'énergie des ions  $h_\Gamma(E_i)$ , selon la relation suivante :

$$h_\Gamma(E_i) = -\frac{1}{e} \times \frac{dJ_c}{dE} \quad (2.22)$$

où  $e$  est la constante de charge élémentaire et  $E_i$  est l'énergie incidente ( $E = \text{eV}$ ) des ions qui sont extraits du plasma [93].

La figure 2.15 montre la densité du courant ionique  $J_c$ , ainsi que la distribution d'énergie des ions  $h_\Gamma(E_i)$  en fonction de l'énergie en eV. Le flux d'ions total créé par la source plasma d'Ar peut être déterminé en intégrant la fonction de distribution d'énergie des ions [93] :

$$\Gamma_i = \int h_\Gamma(E_i) \times dE_i \quad (2.23)$$

Notons qu'avec les conditions du plasma d'Ar créées, l'aire du pic de la distribution d'énergie des ions  $h_\Gamma(E_i)$  est égale à  $1,35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . De plus, l'énergie maximale des ions est déterminée à 20 eV. Les valeurs maximales de flux et d'énergie des ions sont cohérentes avec les résultats des travaux de Faraz et al [93], obtenus sur la caractérisation ionique d'un plasma ICP dans un réacteur semblable au nôtre.

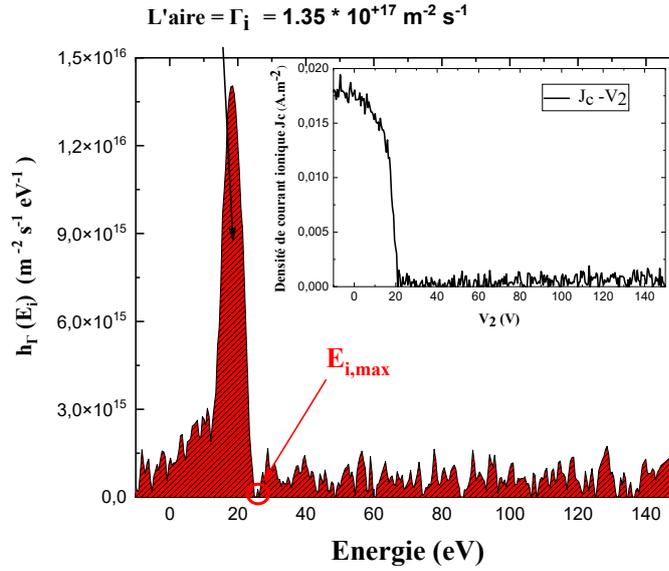


FIGURE 2.15 – Fonction de distribution d'énergie des ions  $h_{\Gamma}(E_i)$  et énergie maximale des ions incidents ( $E_{i,max}$ ) dans un plasma d'Ar (puissance source 300 W, pression de 7 mTorr et un substrat relié à la masse). En encart, densité du courant en fonction du potentiel appliqué sur la grille ( $G_2$ ).

## 2.2.2 Techniques de caractérisation *ex-situ*

### 2.2.2.1 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La XPS est une technique de spectroscopie électronique quantitative adaptée à l'analyse chimique des surfaces. Elle a été développée par K. Siegbahn, lui valant le prix Nobel en 1981 [94]. C'est une technique de caractérisation non destructive permettant d'identifier et de quantifier la composition élémentaire des atomes et leur environnement chimique à l'extrême surface, à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène [95]. L'XPS est parfaitement adaptée à l'analyse des couches minces issues de procédés de dépôt ou de gravure.

Le principe de base de XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'une surface par un faisceau de photons X monochromatique suffisamment énergétique, à une valeur comprise entre 1254 eV et 1480 eV [96]. La figure 2.16 présente le principe de la photoémission d'un électron de cœur : lorsqu'une énergie  $h\nu$  transportée par un photon est absorbée par un atome, un électron de cœur appelé photoélectron est éjecté de son orbitale par photoémission avec une énergie cinétique  $E_c$ .

Il s'agit alors de réaliser une spectroscopie en énergie cinétique  $E_c$  de ces photoélectrons éjectés, afin de déterminer la signature de l'élément et de leur environnement chimique avant émission. En appliquant le principe de conservation de l'énergie, nous pouvons remonter l'énergie de liaison  $E_L$  du photoélectron avant éjection de son orbite et donc l'équation suivante est vérifiée [96] :

$$E_L = h\nu - E_c - \Phi_{det} \quad (2.24)$$

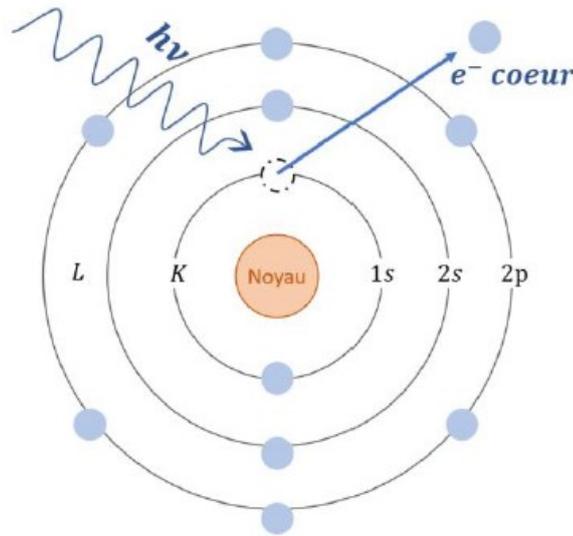


FIGURE 2.16 – Schéma simplifié du mécanisme de photoémission [97].

Où  $h\nu$  est l'énergie des photons X incidents,  $E_c$  est l'énergie cinétique du photoélectron émis,  $E_L$  est l'énergie de liaison atomique d'un niveau de cœur d'un élément donné et  $\Phi_{det}$  est le travail de sortie du détecteur (constant).

Chaque élément chimique est caractérisé par une énergie de liaison associée à chaque orbital atomique. La mesure de l'énergie de liaison de chaque électrons en fonction de son énergie cinétique, permet d'identifier les atomes qui subissent la photoémission. En XPS, c'est la distribution en énergie cinétique  $E_c$ , qui va être mesurée via un analyseur. Cette mesure permet d'accéder à de nombreuses informations qualitatives, telles que la nature de chaque élément, son environnement chimique.

### 1- Libre parcours moyen

La profondeur sondée en XPS est de l'ordre de 10 nm au maximum. Cette profondeur dépend du mécanisme d'extraction des photoélectrons vers la surface extrême du matériau avant qu'ils soient captés par le détecteur. Le libre parcours moyen  $\lambda$  est défini comme la distance moyenne parcourue par les photoélectrons qui s'échappent de l'échantillon entre deux collisions successives avec les atomes du matériau analysé, ce qui engendre généralement une perte d'énergie par diffusion inélastique [98].

Le libre parcours moyen  $\lambda$  dépend de l'énergie cinétique  $E_c$  des photoélectrons, ainsi que de la nature de la surface à traverser, de sa composition chimique et de sa densité. La figure 2.17 montre le libre parcours moyen mesuré pour un certain nombre d'éléments chimiques en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons. Les valeurs de libre parcours moyen, calculées en fonction du matériau sondé, varient de quelques Ångströms à quelques dizaines d'Ångströms, selon la relation suivante :

$$\Lambda = \lambda \times \cos \Theta \quad (2.25)$$

avec  $\Lambda$  est la profondeur et  $\Theta$  est l'angle sous lequel un photoélectron quitte la surface par rapport à la normale.

À une épaisseur sondée correspondant à  $3\lambda$ , un pourcentage de 95% du signal des photoélectrons est émis par le volume sondé, ce qui détermine la limite de détection en profondeur de la technique par XPS.

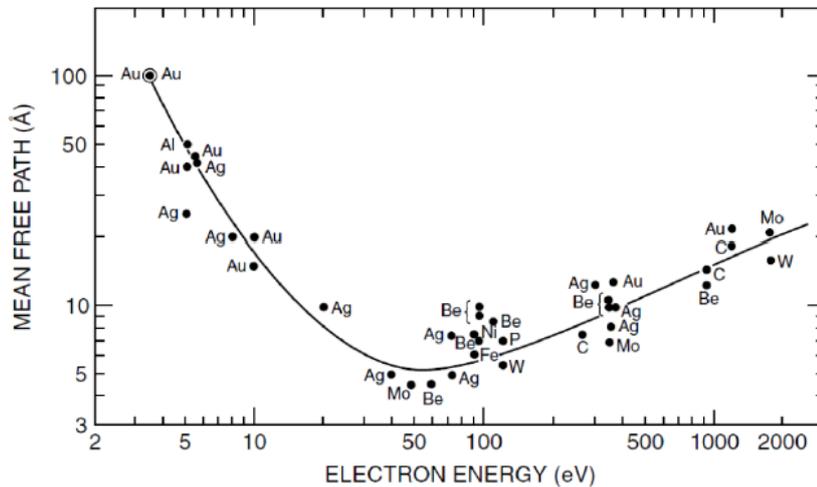


FIGURE 2.17 – Relation entre le libre parcours moyen des photoélectrons et l'énergie cinétique du photoélectron pour différents matériaux [99].

## 2- Identification des éléments

Dans le cas de l'analyse du film  $Ta_2O_5$  réalisée dans mon travail, un premier scan entre 0 et 1200 eV, que l'on appelle scan de Survey, est effectué pour évaluer la position des pics d'énergie caractéristiques à analyser, et qui permet de déterminer les principaux éléments chimiques présents en surface. Ensuite, chaque région d'intérêt, par exemple  $O1s$  autour de 533 eV, ou  $C1s$  à 284 eV (correspondantes aux éléments attendus), est scannée précisément en énergie. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, plusieurs scans successifs sont effectués puis moyennés sur chaque région. Les spectres XPS ainsi obtenus sont traités à l'aide du logiciel *Avantage* fourni par l'équipementier.

Les pics de photoémission sont déconvolués à l'aide du logiciel. Chaque pic est ajusté à l'aide de courbes gaussiennes ou laplaciennes déterminant ainsi les paramètres tels que la largeur à mi-hauteur, la position en énergie, l'écart d'énergie et le rapport d'aire entre les doublets. La figure 2.18 montre la région du tantale  $Ta4f$  que nous avons déconvoluée en 2 pics centrés autour de 26 eV et 28,5 eV, et correspondant au doublet  $Ta4f_{7/2}$  et  $Ta4f_{5/2}$  des niveaux de cœur de l'atome de tantale.

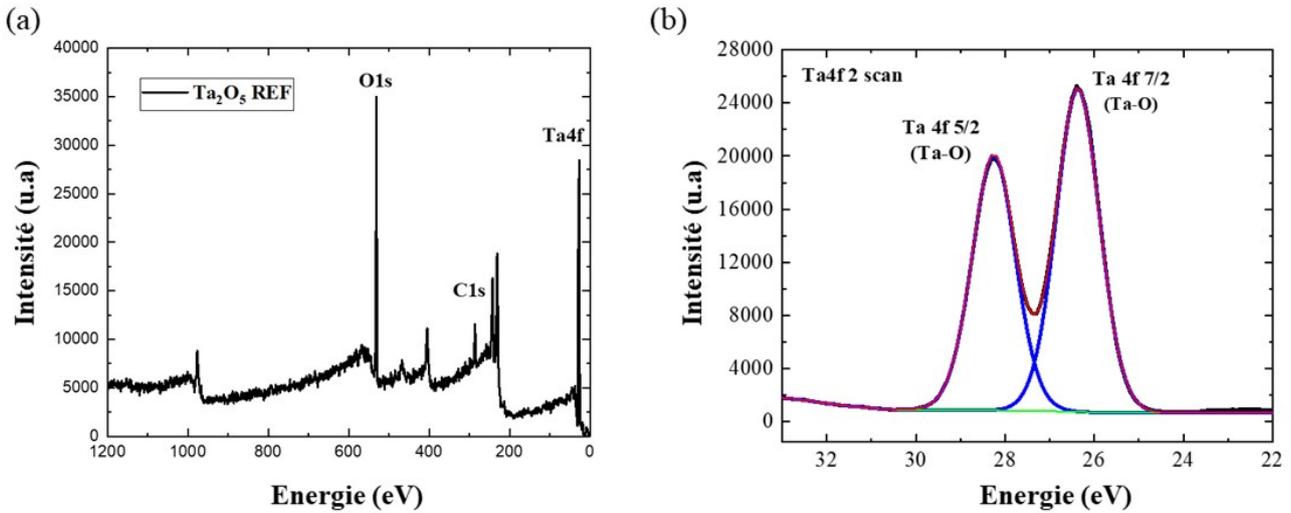


FIGURE 2.18 – Exemples de (a) Spectre large de 0 eV à 1200 eV, (b) Spectre XPS du pic Ta<sub>4f</sub> mesuré sur un dépôt PE(ALD) de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3- Déplacement chimique

L'énergie des niveaux de cœur peut être modifiée du fait d'un changement d'environnement chimique d'un atome induit par un atome voisin. Cette modification engendre une variation de l'énergie de liaison par rapport à une énergie de référence de l'élément à analyser, c'est le phénomène de déplacement chimique. Ce phénomène correspond principalement à un changement de potentiel subi par l'électron de cœur dû à la différence d'électronégativité entre les deux atomes. La connaissance des différences d'électronégativité entre les deux atomes en question permet de déterminer l'amplitude des déplacements chimiques. Ainsi, dans le cas d'un atome voisin plus électronégatif que l'atome analysé, la position du pic va se déplacer vers des énergies de liaison plus hautes. Le déplacement chimique en fonction de l'électronégativité de l'atome voisin est illustré dans la figure 2.19.a.

La figure 2.19.b présente un spectre XPS correspondant à l'environnement du carbone, et correspondant à une analyse réalisée sur une couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposée sur un substrat de silicium avec le procédé PE(ALD). Nous observons, tout d'abord que la référence de la région d'analyse est le pic C - C situé à 284,9 eV [100]. Dans le cas où l'environnement de l'atome de carbone est constitué d'atomes plus électronégatifs (l'oxygène par exemple), le photoélectron émis par le carbone aura une énergie de liaison supérieure à celle de C - C. Ainsi, les contributions C - O et C = O se situent respectivement à 286,6 eV et 289,5 eV. En revanche, si l'environnement de l'atome de carbone est constitué d'atomes plus électropositifs, comme le Si, dans ce cas, le photoélectron émis aura une énergie de liaison inférieure à celle de C - C avec un pic C - Si situé à 283,3 eV.

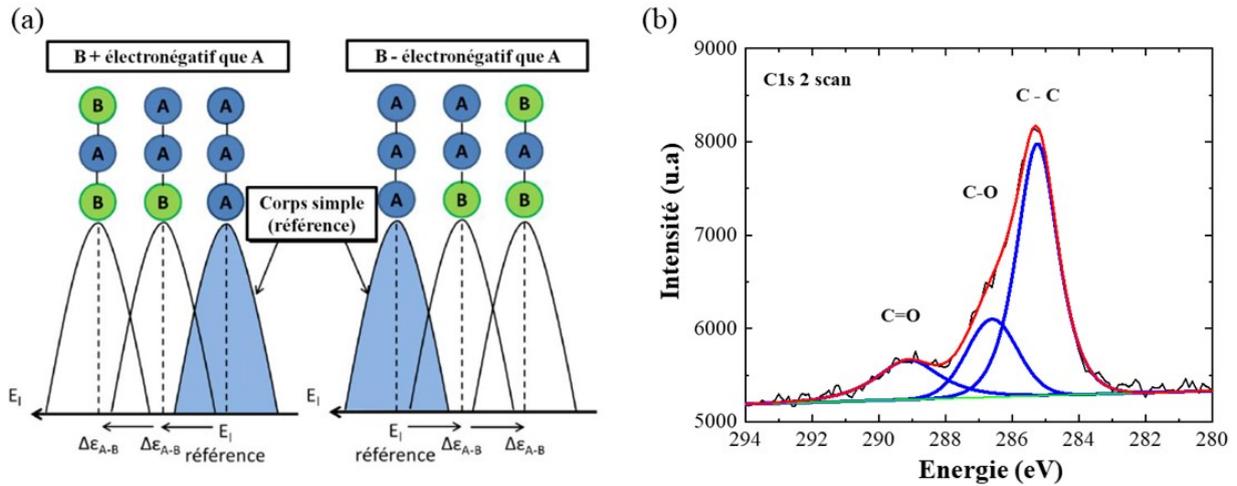


FIGURE 2.19 – (a) Illustration du phénomène de déplacement chimique [99]. (b) Spectre XPS de la région du carbone  $C1s$  mesuré sur un dépôt PE(ALD) de  $Ta_2O_5$  en 100 cycles.

#### 4- Le couplage spin-orbite

Pour certains éléments chimiques présents en surface, le pic peut apparaître sous forme de doublets liés au phénomène de couplage spin-orbite. Lorsque les pics sont scannés à une haute résolution en énergie, ils se décomposent en plusieurs sous-pics. Le moment cinétique total d'un électron situé sur une orbite atomique, est donné par :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.26)$$

Avec :

- $\vec{L}$  est le moment angulaire de l'électron sur son orbite.
- $\vec{S}$  est le moment angulaire de l'électron sur lui-même appelé spin ; Le spin peut prendre les valeurs quantiques  $S = -1/2$  ou  $1/2$ .

L'état quantique d'un électron peut être décrit par un nombre quantique principal ( $n = 1, 2, 3$ ) qui représente les couches K, L, M et un nombre quantique  $\ell$  variant de 0 à  $n-1$  correspondant aux sous-couches s, p, d, f. Si nous prenons l'exemple de la couche  $4f$  du Ta, le nombre quantique est  $\ell = 3$  (ou sous couche f) et le spin peut avoir deux valeurs possible  $S = -1/2$  ou  $+1/2$ . J peut donc prendre la valeur  $5/2$  ou  $7/2$ . Pour cette raison les spectres XPS du  $Ta4f$  présentent un doublet comme nous l'avons déjà vu sur la figure 2.18. Il existe une relation entre le couplage spin-orbite et le rapport d'aire entre les deux pics du doublet. Ainsi, pour ce doublet, l'aire du pic  $4f_{7/2}$  est  $3/2$  fois supérieure à celle du pic  $4f_{5/2}$ .

#### 5- Quantification

Une analyse quantitative est possible en XPS. L'intensité des pics dépend de la section efficace de photo-ionisation de l'orbite, ainsi que de la fonction de transmission du spectromètre et de l'efficacité de

détection instrumentale. Les rendements des photoélectrons ont été établis par Scofield pour toutes les raies XPS excitées par la raie  $K_\alpha$  de l'aluminium. L'aire  $A_x$  d'un pic analysé d'un élément X s'exprime par l'équation suivante :

$$A_x = n_x \times S_x \quad (2.27)$$

où  $S_x$  est le facteur de Scofield

En XPS, il n'est pas possible d'obtenir la concentration absolue des éléments détectés, puisque certains paramètres sont inconnus tels que le flux des photons. En revanche, l'analyse relative permet de remonter à la stœchiométrie d'un élément relativement aux autres éléments présents. Ainsi, il est facile de déterminer la composition totale, en pourcentage atomique  $P_i$  :

$$P_i = \frac{\frac{A_i}{S_i}}{\sum_i \frac{A_i}{S_i}} \quad (2.28)$$

## 6- Instrumentation

Les analyses XPS ont été réalisées avec un équipement Theta 300 de Thermo Fisher Scientific schématisé sur la figure 2.20. La chambre d'analyse sous ultra vide est équipée d'une source de rayons X en aluminium, filtrée par un monochromateur permettant l'extraction de la raie  $K_\alpha$  à une énergie de 1486,6 eV, avec une largeur à mi-hauteur de 0,85 eV. La taille du faisceau X peut varier de 25  $\mu\text{m}$  à 400 $\mu\text{m}$ . La chambre est également équipée d'un canon à électrons afin d'évacuer les charges accumulées sur les surfaces isolantes. Un système de lentilles permet de focaliser les électrons jusqu'à un analyseur hémisphérique de 180° qui permet de séparer les électrons selon leurs énergies cinétiques. Il est équipé également d'un détecteur qui autorise la discrimination des photoélectrons suivant leur angle de collection, correspondant à un des angles d'émission compris entre 23,75° et 76,25°. Les angles de mesures sont définis par rapport à la normale de l'échantillon. Une émission de photoélectrons en incidence rasante donnera une information issue de l'extrême surface de l'échantillon, les photoélectrons étant mesurés à un angle proche de 76,25°. Au contraire, une émission de photoélectrons en incidence normale donnera des informations plus en profondeur du matériau (bulk). Dans ce cas, les photoélectrons sont mesurés avec un angle proche de 23,75°.

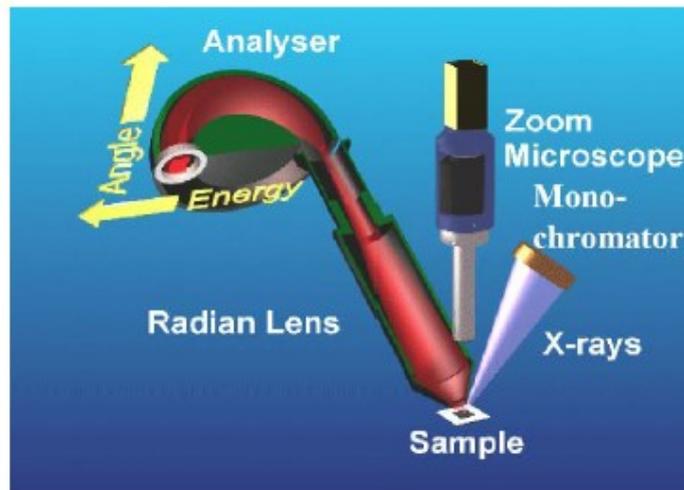


FIGURE 2.20 – Eléments constitutifs de l'équipement de Theta 300 d'après thermofisher.com.

### 2.2.2.2 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique développée par Binnig et al, en 1982 très sensible à la topographie de la surface d'un échantillon [101]. Elle donne des informations très précises sur la rugosité des surfaces avec une visualisation en 2D ou 3D de l'échantillon à une échelle inférieure au nanomètre. Le principe de l'AFM est basé sur l'utilisation d'une pointe très fine de rayon moyen d'une dizaine de nanomètres, fixée à l'extrémité d'un micro-levier. Les forces d'interactions entre la pointe et la surface entraînent une déformation du micro-levier, dépendant de la distance pointe-surface. La déformation du micro-levier est détectée par la déflexion du faisceau laser focalisé sur le micro-levier et un photo-détecteur permet de générer une image topographique de la surface analysée. La microscopie à force atomique utilisée dans le cadre de cette thèse est de modèle Dimension Icon®, conçue par la société Bruker.

Trois modes de fonctionnement différents sont possibles avec cette technique [102] :

- Le mode contact : la surface de l'échantillon est en contact avec la pointe. Une force répulsive est générée entre la pointe et la surface de l'échantillon provoquant une déformation du micro-levier. L'avantage de ce mode est qu'il permet d'atteindre une excellente résolution verticale à des vitesses de balayage élevées. L'inconvénient est le risque d'endommager la pointe et la surface durant la mesure.
- Le mode contact intermittent (appelé aussi mode Tapping) : une vibration de quelques kHz est imposée au micro-levier avec une amplitude comprise entre 20 et 100 nm. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît et la fréquence de résonance change. Le principal avantage de ce mode est que la mesure est effectuée en éliminant les effets de frottement/contact physique inhérents au mode contact. Cela permet la visualisation des surfaces fragiles.
- Le mode non-contact : le micro-levier oscille avec une petite amplitude d'oscillation et loin de la surface. Le micro-levier se déforme sous des forces attractives de la surface. L'avantage de ce mode

est de limiter l'usure de la pointe, et de donner une information sur les forces électrostatiques présentes en surface.

Dans notre cas nous avons essentiellement travaillé en mode Tapping afin de diminuer l'usure de la pointe.

### 2.2.2.3 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (ToF-SIMS)

L'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)) est une technique de caractérisation des matériaux basée sur l'abrasion de la matière par un faisceau d'ions primaires (généralement  $\text{Bi}^+$ ) [103]. L'équipement utilisé est le ToF-SIMS <sup>5TM</sup> du fabricant IONTOF. L'énergie et la dose des ions primaires sont choisies pour garantir l'abrasion de la matière, de l'ordre de 25 keV et de  $5,1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> respectivement [104]. Lors de l'interaction du faisceau primaire avec la surface, la matière est immédiatement abrasée et des ions secondaires sont éjectés du matériau en surface. Les ions secondaires émis vont ensuite être détectés en masse à l'aide d'un spectromètre de masse à temps de vol. La détection de masse par l'analyseur permet d'accéder à la composition de la matière pulvérisée.

Lors de l'analyse ToF-SIMS, les ions secondaires émis sont extraits puis accélérés grâce à un potentiel électrostatique  $U$ , ce qui les amène à une énergie cinétique constante vers une chambre sous ultravide appelée free field. Dans cette chambre, le spectromètre de masse est capable de filtrer les ions secondaires selon leur temps de vol, directement lié à sa masse  $m$ , sa charge  $q$ , la longueur  $L$  de la chambre et le potentiel d'extraction  $U$  appliqué par l'appareil. Le temps de vol est exprimé par l'équation suivante :

$$t_{vol} = L \times \sqrt{\frac{m}{2 \times q \times U}} \quad (2.29)$$

Dans de ce travail de thèse, des analyses ToF-SIMS sont réalisées pour fournir des profils élémentaires des matériaux sur une zone allant de quelques Ångströms à quelques dizaines de nanomètres (figure 2.21.a). Dans ce cadre, nous utilisons un mode d'analyse ToF-SIMS appelé dual beam mode, qui repose sur l'alternance de deux pulses d'ions primaires provenant de deux canons distincts (figure 2.21.b).

- Le premier pulse sera un faisceau d'ions primaires de  $\text{Bi}^+$  ou  $\text{Bi}^{3+}$  à haute énergie (de l'ordre d'une dizaine de keV). La durée du pulse est très faible, de l'ordre de 10 ns, afin de garantir une bonne résolution spatiale de l'analyse en masse.
- Le deuxième pulse sera un faisceau d'abrasion à partir d'ions primaires de  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{Ar}^+$  à plus basse énergie (de l'ordre de 250 eV à 2 keV). Le rôle principal de ce faisceau est de produire une abrasion lente capable de déterminer la composition du matériau en profondeur. La durée de pulse d'un faisceau d'abrasion est typiquement de l'ordre de la seconde afin de consommer les matériaux de l'échantillon. Après l'impulsion des ions d'abrasion, il est nécessaire d'attendre environ 10 ms pour laisser le temps aux ions secondaires de traverser la chambre free field et d'arriver au détecteur.

Le SIMS est une technique destructive qui donne des informations sur le profil de concentration des éléments dans une couche, mais ne donne pas accès aux liaisons chimiques entre les composants de la surface. C'est donc une technique de caractérisation complémentaire à l'XPS.

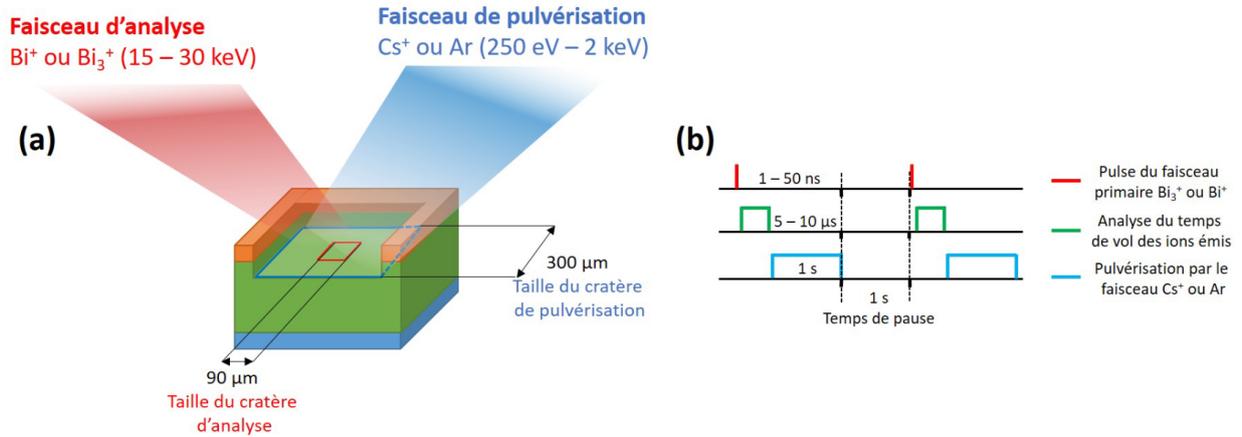


FIGURE 2.21 – (a) Principe schématique de la spectrométrie de masse d’ions secondaires (ToF-SIMS). (b) Mode d’acquisition cyclique du ToF-SIMS en profondeur [105].

#### 2.2.2.4 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy (TEM)) est une technique très utilisée au cours de ce travail de thèse. En effet, elle permet l’analyse de la morphologie des matériaux, l’évaluation de l’épaisseur des couches, la taille des grains pour les échantillons poly-cristallins [106]. Dans cette partie, nous introduisons les bases des interactions électrons-matière qui sont à l’origine des différents contrastes d’images en microscopie électronique en transmission. Nous décrirons ensuite les deux modes de fonctionnement principaux pour l’imagerie : le mode TEM et le mode Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM).

Dans un microscope électronique en transmission, un faisceau d’électrons est créé par un canon à électrons situé au sommet d’une colonne d’analyse sous vide secondaire, puis accéléré à haute énergie pour traverser l’échantillon et former une image avec une haute résolution atomique. Lors de leur passage à travers de l’échantillon, les électrons entrent en collision avec les éléments constitutifs. Ils sont ensuite focalisés par une lentille électromagnétique sur un écran fluorescent, pour former une image de l’échantillon. En raison du potentiel d’accélération, le faisceau d’électrons peut atteindre de très faibles longueurs d’onde ; par exemple, des électrons de 200 keV ont une longueur d’onde  $\lambda = 3,7$  pm. Cela produit une résolution spatiale beaucoup plus élevée qu’en microscopie optique. L’acquisition des images numériques (diagramme de diffraction) est réalisée par une caméra CCD placée sous l’écran d’observation [107].

Lorsque, le faisceau d’électrons frappe l’échantillon, diverses interactions se produisent entre les électrons et les atomes du matériau. Certains électrons incidents sont transmis (figure 2.22) et peuvent être classés en trois groupes : les électrons non diffusés, les électrons diffusés inélastiquement et les électrons diffusés élastiquement.

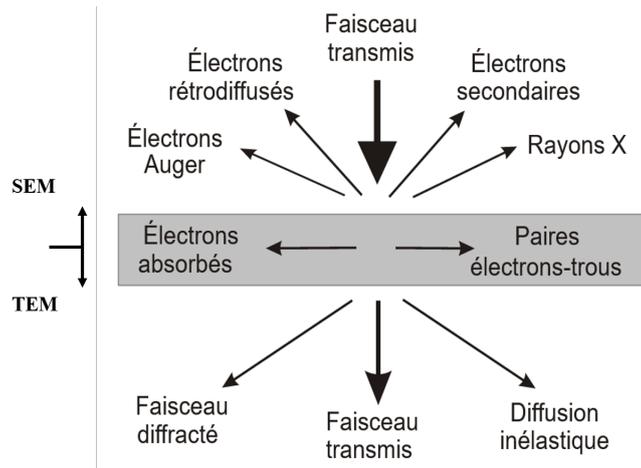


FIGURE 2.22 – Représentation schématique des interactions qui se produisent lorsqu'un faisceau d'électrons frappe un échantillon [108].

Les électrons non diffusés traversent l'échantillon sans aucune interaction avec les atomes de l'échantillon. Ils ne modifient ni leurs trajectoires ni leurs énergies. Les électrons diffusés de manière inélastique interagissent avec les atomes de l'échantillon en perdant de l'énergie en raison des collisions. Enfin, les électrons diffusés élastiquement interagissent avec les atomes lourds et seule leur trajectoire est modifiée, sans perte d'énergie. Il est essentiel en analyse TEM que l'échantillon présente une faible proportion de collisions inélastiques, de sorte qu'une quantité suffisante d'électrons soit transmise pour former une image TEM. Par conséquent, les échantillons doivent être suffisamment minces dans la direction perpendiculaire au faisceau incident.

La microscopie électronique à transmission à balayage (STEM) combine les principes de la microscopie électronique à transmission et de la microscopie électronique à balayage. Comme la TEM, la STEM exige des échantillons très minces. L'un de ses principaux avantages par rapport à l'imagerie directe TEM est d'obtenir d'autres types d'informations sur l'échantillon en exploitant les électrons secondaires, les électrons du faisceau diffusés, les rayons X caractéristiques et la perte d'énergie des électrons transmis. En STEM, la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons très finement focalisé sur l'échantillon. Les interactions entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon génèrent des signaux exploitables (par exemple des électrons secondaires), qui sont corrélés avec la position du faisceau pour construire une image virtuelle dans laquelle le niveau de signal à tout endroit de l'échantillon est représenté par un niveau de gris. En fonction du type d'analyse choisi, les électrons sont collectés par différents détecteurs selon leurs angles de diffusion.

Il existe plusieurs détecteurs pour l'imagerie STEM :

- Détecteur BF (Bright Field) : petits angles (inférieurs à 0 - 10 mrad). Les images sont similaires aux images en champ clair obtenues par TEM. Les électrons sont diffusés inélastiquement puis sont collectés par un détecteur en champ clair BF.
- Détecteur ADF (annular dark-field) : angles plus importants (10-50 mrad). Dans ce mode, les images sont formées par des électrons diffusés sur un détecteur annulaire, en dehors du trajet du

faisceau directement transmis. Les images sont construites à de grandes résolutions atomiques, où le contraste d'une colonne atomique est lié au numéro atomique.

- Détecteur HAADF : Les électrons du faisceau transmis qui ont été diffusés selon un angle relativement grand (supérieur à 50 mrad) sont détectés à l'aide d'un détecteur annulaire à angle élevé (HAADF). Cette technique permet l'analyse des électrons diffusés élastiquement par les noyaux des atomes et donne accès à un contraste de densité atomique dans l'image transmise, aussi appelé contraste de  $Z$ .

Le mode STEM est particulièrement adapté pour l'analyse chimique telle que l'EDX et la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS). La spectrométrie des rayons-X (EDX) mesure les rayons X émis par la matière suite à l'excitation électronique par le faisceau. L'EELS du faisceau transmis permet d'évaluer la quantité d'énergie perdue dans l'interaction du faisceau avec l'échantillon et fournit ainsi des informations sur les atomes qui interagissent, notamment les éléments en présence, les liaisons chimiques, les propriétés électroniques des bandes de valence et de conduction.

### 2.2.2.5 Réflectivité des Rayons X

La réflectivité des rayons X (X-Ray Reflectivity (XRR)) est une technique de caractérisation basée sur la réflexion spéculaire sur la surface d'échantillon plan, d'un faisceau de rayons X monochromatique à incidence rasante [109]. L'analyse de la variation d'intensité du faisceau réfléchi permet de déterminer les propriétés des couches minces, notamment l'épaisseur, la densité et la rugosité de la surface ou de l'interface d'une couche. Cette technique est sans contact, non destructive et très sensible à la surface. Nous avons utilisé un diffractomètre de marque Panalytical, constitué d'une source de rayon X monochromatique (raie K du cuivre à  $\lambda = 1,5406$  Ångström), ainsi qu'un goniomètre motorisé.

D'après la loi de Snell-Descartes, le faisceau de rayon X est totalement réfléchi pour des angles d'incidence  $\theta_i$  inférieurs à un angle critique  $\theta_c$  (figure 2.23.a). Lorsque le faisceau incident dépasse l'angle critique, il sera d'une part transmis dans la couche et d'autre part réfléchi sur la surface. Le faisceau X ayant pénétré dans la couche mince subit une réflexion à l'interface inférieure de la couche mince (figure 2.23.b) et induit un second chemin optique en sortie de l'échantillon. Les deux chemins optiques s'additionnent ou se soustraient de manière constructive ou destructive conduisant à la formation des franges de Kiessig.

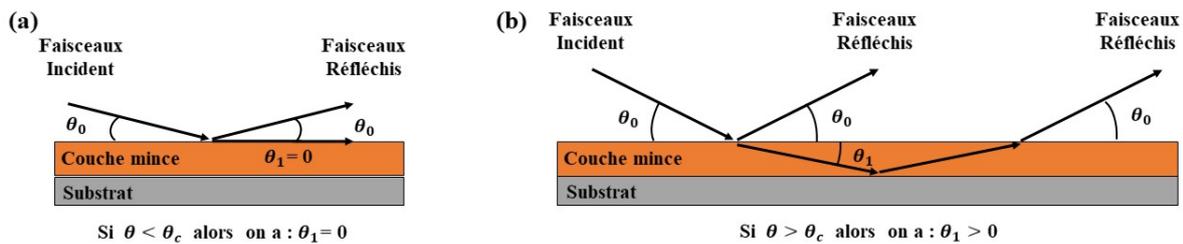


FIGURE 2.23 – Principe d'une mesure en XRR : (a) Schéma de réflexion totale d'un faisceau X avec  $\theta_i < \theta_c$ . (b) Schéma de réflexion d'un faisceau X avec  $\theta_i > \theta_c$  [110].

La figure 2.24 montre une mesure expérimentale d'un spectre XRR d'une couche mince de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposée par PE(ALD). Le spectre présente l'intensité spéculaire en fonction de l'angle d'incidence. L'angle

critique  $\theta_c$  est un paramètre du spectre lié à la densité massique des couches analysées. Plus le matériau est dense, plus l'angle critique se déplace vers les grands angles.

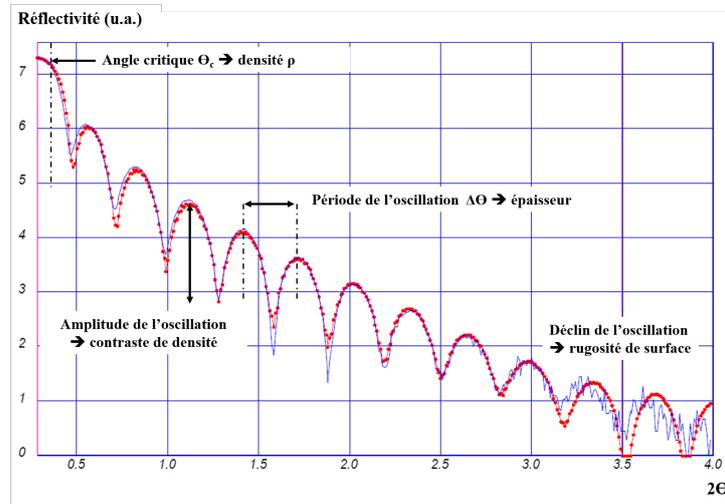


FIGURE 2.24 – Un spectre d'une analyse XRR d'une couche de  $Ta_2O_5$  élaborée par un procédé PE(ALD) de 100 cycles.

L'épaisseur et la rugosité de la surface/interface des différentes couches minces sont déterminées respectivement grâce à la période des franges de Kiessig ainsi que par la chute en intensité de l'amplitude des franges (absorption des réflexions). L'épaisseur des couches est déterminée via la relation suivante :

$$e = \frac{\lambda}{2T\Theta} \quad (2.30)$$

Avec  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source,  $T$  la période des franges d'interfaces et  $\Theta$  l'angle d'incidence du rayonnement.

La densité des différentes couches est quant à elle évaluée à partir de l'angle critique, par l'équation suivante :

$$\theta_c = k\lambda\sqrt{\rho} \quad (2.31)$$

Avec  $k$  une constante de proportionnalité,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source, et  $\rho$  la densité du matériau.

## 2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans une première partie le réacteur de dépôt PE(ALD), ainsi que les principes de base constitutifs de l'ALD, incluant l'assistance plasma. De plus, nous avons abordé la versatilité du réacteur FLEXAL, ce qui le rend adapté au développement d'un procédé TSD en

combinant un procédé de dépôt conforme et un procédé de gravure anisotrope dans une unique chambre de traitement, sans remise à l'air des échantillons. Dans une deuxième partie de ce chapitre, nous avons décrit les techniques de caractérisation *in-situ* et *ex-situ* utilisées lors du développement de procédé de dépôt TSD. Les techniques de caractérisation *in-situ* sont particulièrement adaptées au suivi en temps réel de la croissance : l'épaisseur des couches élaborées par l'ellipsomètre et les émissions du plasma durant l'étape d'activation de précurseur par l'OES. De plus, la sonde ionique permet d'accéder à l'énergie cinétique du flux ionique arrivant sur le porte-substrat. Ces techniques *in-situ* sont complétées par des techniques *ex-situ* comme l'XPS, AFM, XRR, TEM pour caractériser le dépôt TSD développé.

Dans le chapitre suivant, nous allons mettre en évidence la possibilité de pouvoir développer un procédé de dépôt TSD au sein du réacteur FLEXAL, reposant sur la technique de dépôt PE(ALD), suivi d'une étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ . Nous allons mettre en œuvre toutes les caractérisations présentées dans ce chapitre pour analyser le résultat obtenu, soit en terme de vitesse de croissance/de gravure, soit *ex-situ* en terme de qualité des couches ainsi obtenues.

## Chapitre 3

# Étude du dépôt sélectif topographique par l'approche super-cycle : « PE(ALD)/Pulvérisation physique »

Ce chapitre est consacré à l'étude du dépôt TSD latéral de  $Ta_2O_5$ , afin de montrer la possibilité de réalisation des espaceurs de grille pour un transistor tridimensionnel (3D) par l'alternance des étapes élémentaires de dépôt conforme par PE(ALD) et de pulvérisation physique anisotrope de  $Ta_2O_5$ .

Il est divisé en trois parties :

Les deux premières portent sur l'étude paramétrique des deux étapes élémentaires, nécessaire pour optimiser leur alternance dans l'approche en super cycle « PE(ALD)/Pulvérisation physique ».

Dans une troisième partie, nous appliquerons cette approche ainsi définie sur une structure 3D représentant la grille d'un transistor 3D, afin de démontrer la faisabilité de la réalisation des espaceurs de grille pour des nœuds sub-10 nm. Nous analyserons nos résultats pour mettre en lumière les limitations de cette approche de fabrication.

### 3.1 Procédé de dépôt $Ta_2O_5$ par PE(ALD)

#### 3.1.1 Paramètres de procédé de dépôt $Ta_2O_5$

Nous avons optimisé le dépôt de  $Ta_2O_5$  par PE(ALD) sur une pleine plaque de silicium (Si) recouverte d'un oxyde natif  $SiO_2$ . Les dépôts ont été réalisés à une température de  $250^\circ C$ , qui est dans la fenêtre de température du précurseur de  $Ta_2O_5$  [111]. Les paramètres expérimentaux de chaque étape du cycle PE(ALD) ont été étudiés individuellement. La première étape consiste à injecter le précurseur métallique T-Butylimino-Tris(DiMéthylamino)Tantalum (TBTDMT) dilué dans un flux d'Argon de 100 sccm à une pression de chambre de 80 mTorr. La durée optimale de cette étape est de 1,5 s. Une étape de purge est réalisée ensuite sous un flux de gaz inerte d'argon de 100 sccm à une pression de 80 mTorr

pendant une durée de 3 s. Puis un plasma  $O_2$  est créé après la stabilisation de la pression à 15 mTorr, en appliquant une puissance source ICP de 300 W sous un flux d'oxygène de 60 sccm pendant 2 s. Pour éliminer les sous-produits générés par cette étape, une nouvelle purge à l'argon est effectuée pendant 2 s. Les paramètres expérimentaux du cycle de dépôt PE(ALD) sont rassemblés sur la figure 3.1. Ils ont été déterminés grâce à des mesures ellipsométriques *in-situ*, à partir d'un modèle ellipsométrique de Tauc-Laurentz, comme décrit dans le chapitre 2. Cette optimisation a été réalisée en s'assurant que les deux demi-réactions chimiques du cycle PE(ALD) sont autolimitées.

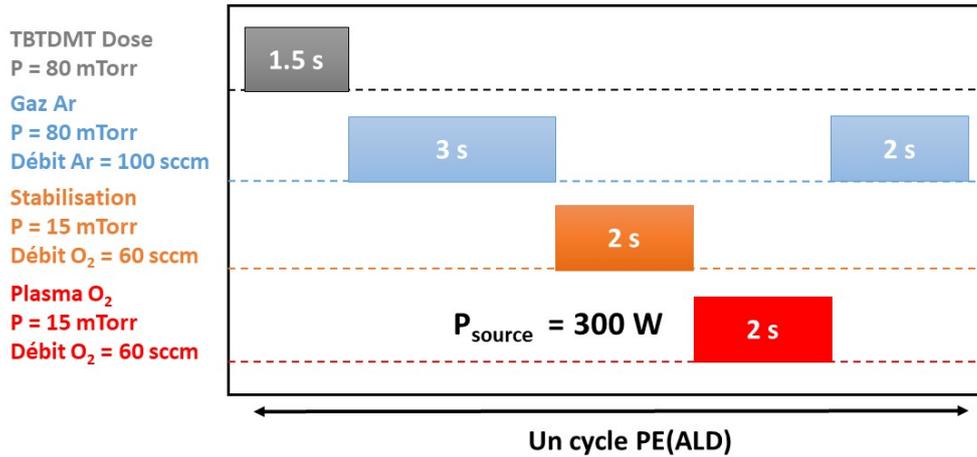


FIGURE 3.1 – Paramètres expérimentaux d'un cycle de dépôt de  $Ta_2O_5$  par PE(ALD).

Le suivi ellipsométrique *in-situ* de l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  en fonction du nombre de cycles PE(ALD) montre que le dépôt ne génère aucun retard de nucléation sur l'oxyde natif ( $SiO_2$ ), puisque l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  croît de manière linéaire, en partant de 0 nm, comme le montre la figure 3.2.a. Un dépôt final de 20 nm de  $Ta_2O_5$  est mesuré après 200 cycles du procédé PE(ALD), ce qui correspond à une vitesse de croissance GPC de 1 Å/cycle. En ramenant l'échelle de temps et d'épaisseur à 0 dans chaque cycle grâce à la linéarité du procédé, l'analyse fine des mesures ellipsométriques *in-situ* au cours d'un cycle PE(ALD) est illustrée sur la figure 3.2.b. L'injection du précurseur TBTDMT pendant 1,5 s entraîne la stabilisation de l'épaisseur mesurée à une valeur de 0,35 Å, qui reflète la saturation de l'adsorption chimique des molécules TBTDMT sur la pleine plaque. De même, l'étape de purge de la chambre par l'argon pendant 3 s, n'induit aucune variation de l'épaisseur mesurée. Cependant, pendant les 2 s de l'étape d'activation par plasma  $O_2$ , nous avons observé une diminution de l'épaisseur de 0,35 Å à 0,1 Å. Cette variation est attribuée au retrait des ligands organiques des molécules de TBTDMT chimisorbées en surface d'une part, et potentiellement à la densification du dépôt induite par le plasma d'autre part. Enfin, l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  reste de nouveau stable au cours des 2 s de la seconde étape de purge. Le gain net obtenu par ellipsométrie *in-situ* pendant un cycle PE(ALD) complet montre une GPC de 1 Å/cycle, ce qui correspond aussi à la pente de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles.

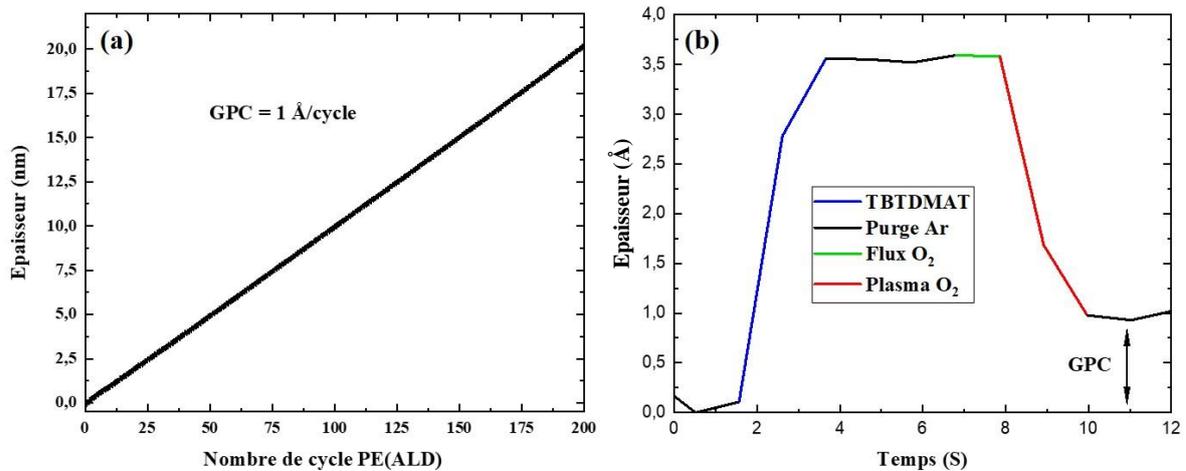


FIGURE 3.2 – (a) Mesures ellipsométriques *in-situ* de l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  en fonction du nombre de cycles de dépôt PE(ALD) sur une pleine plaque de Si avec  $SiO_2$  natif en surface. (b) Évolution de l'épaisseur au cours d'un cycle de dépôt de  $Ta_2O_5$  par PE(ALD).

### 3.1.2 Caractérisations physico-chimiques de $Ta_2O_5$ déposé par PE(ALD)

#### 3.1.2.1 Analyses XPS du film $Ta_2O_5$

Nous commençons la caractérisation par des analyses XPS pour juger la qualité chimique du film de  $Ta_2O_5$  déposé. Les résultats montrent la présence des trois éléments chimiques en surface, correspondant aux régions  $C1s$ ,  $O1s$  et  $Ta4f$ , comme indiqué sur la figure 3.3. Trois contributions sont extraites de la région  $C1s$  (figure 3.3.a), correspondant aux contributions de liaisons C-C à 285 eV, C-O à 286,4 eV et C=O à 288,7 eV [95]. Cependant, l'intensité de cette région est faible par rapport à celle des deux autres éléments, ce qui suggère que ces contributions proviennent de la contamination carbonée de surface due à la remise à l'air de l'échantillon avant l'analyse. Cette hypothèse est confirmée par les analyses XPS angulaires, qui montrent une diminution de l'intensité du pic  $C1s$  avec la profondeur d'analyse. En analysant la région  $O1s$  du film de  $Ta_2O_5$  (figure 3.3.b), nous avons identifié deux contributions correspondant aux liaisons O-Ta à 530,71 eV et O-C à 532,06 eV, ainsi qu'une contribution à 531 eV attribuée à HO-Ta [112]. La présence de ces liaisons hydroxyle en surface est attribuées à la remise à l'air de l'échantillon [113]. Enfin, la région du tantale  $Ta4f$  est déconvoluée en 2 pics centrés à 26,35 eV et 28,15 eV séparés de  $1,8 \pm 0,1$  eV (figure 3.3.c), qui correspondent au doublet  $Ta4f_{7/2}$  et  $Ta4f_{5/2}$  [114] [115].

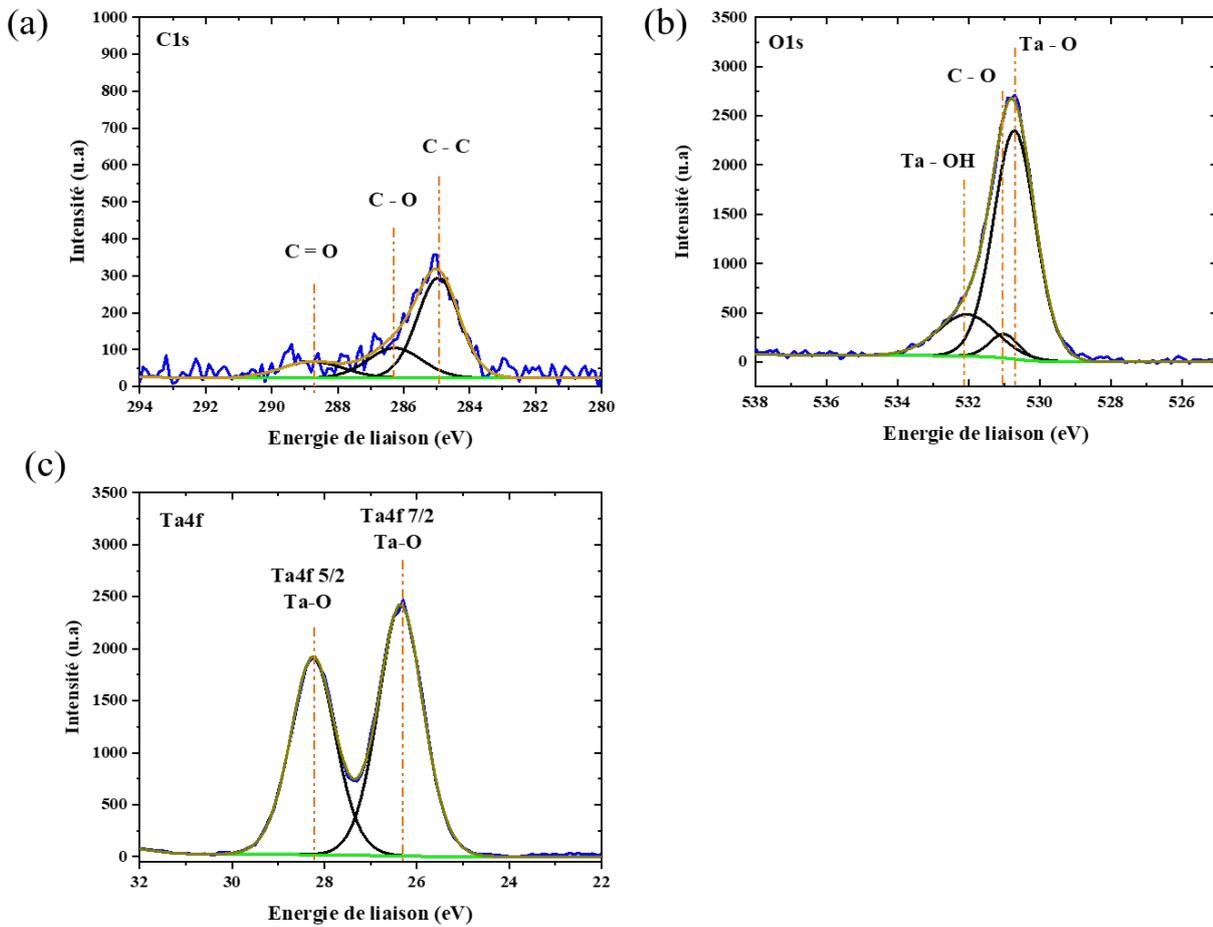


FIGURE 3.3 – Analyses XPS de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (20 nm) élaboré par PE(ALD). Les pics présentés sont : (a)  $\text{C}1s$  (b)  $\text{O}1s$  et (c)  $\text{Ta}4f$ .

Le tableau 3.1 montre le pourcentage atomique calculé pour chaque liaison au sein du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Les contributions atomiques respectives de Ta-O dans  $\text{O}1s$  (43,68 %) et  $\text{Ta}4f_{7/2}$  (17,60 %) permettent de déterminer la proportion relative de Ta et O à 2,48, très proche de ce qui est attendu ( $5/2=2,5$ ). Nous pouvons conclure que le procédé PE(ALD) optimisé conduit à la formation d'un film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  stœchiométrique.

Liaison	Energie (eV)	% atomique
C 1s C-C	285	15,71
C 1s C-O	286,4	4,23
C 1s C=O	288,7	3,75
Ta 4f <sub>7/2</sub> Ta-O	26,35	17,60
Ta 4f <sub>7/2</sub> Ta-O	28,25	-
O 1s O-Ta	531	43,68
O 1s C-O	532,06	3,89
O 1s Ta-OH	530,71	11,16

TABLE 3.1 – Contributions atomiques des différentes liaisons chimiques présentes dans le film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> élaboré par PE(ALD).

3.1.2.2 Analyses par réflectométrie du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La densité massique, l'épaisseur et la rugosité du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été évaluées par réflectivité des rayons X (XRR). La figure 3.4 montre les résultats expérimentaux et la courbe théorique issue d'une modélisation du film élaboré après 200 cycles de dépôt PE(ALD), avec une bonne adéquation entre les deux. L'épaisseur de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> extraite par XRR est de 19,4 ± 0,5 nm, elle est en cohérence avec les mesures ellipsométriques *in-situ*. De plus, la densité du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est estimée à 7.47 g/cm<sup>3</sup>, conforme aux densités déterminés dans la littérature (7,85 g/cm<sup>3</sup>) [116]-[111]. La rugosité de surface de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est estimée à 0,61 nm RMS. Par ailleurs, nous soulignons la nécessité d'incorporer une couche interfaciale de SiO<sub>2</sub> entre le Si et le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> d'épaisseur de 1,43 ± 0,5 nm dans le modèle XRR pour rendre compte de la courbe expérimentale.

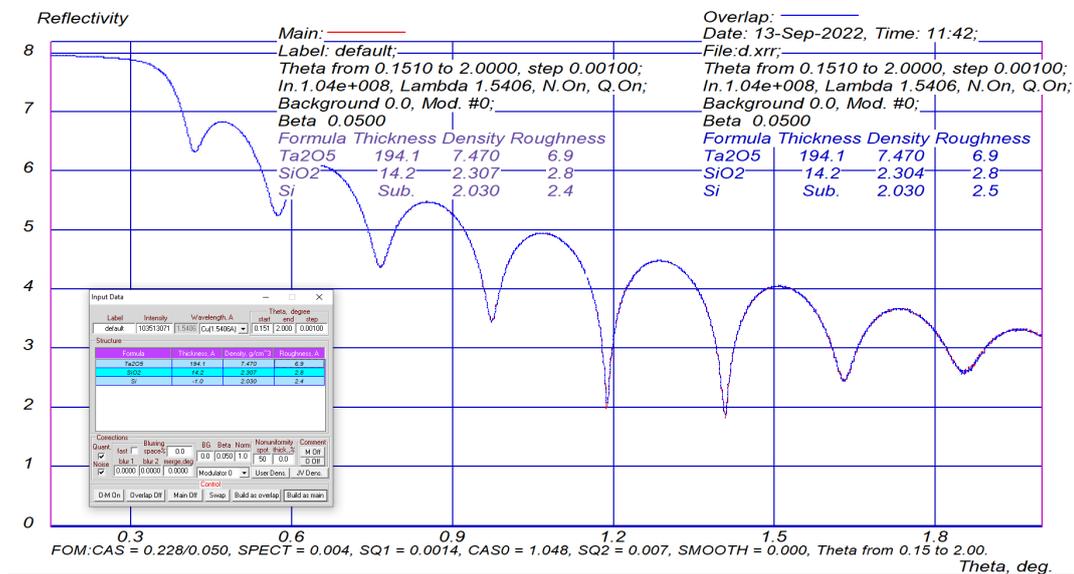


FIGURE 3.4 – Mesure XRR du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> élaboré sur pleine plaque de Si après 200 cycles de dépôt par PE(ALD).

### 3.1.2.3 Analyses TEM/EDX du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Le film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposé grâce à 200 cycles par PE(ALD) a été caractérisé par une analyse TEM associée à une analyse EDX afin de confirmer la distribution des concentrations atomique de l'oxygène et du tantale en profondeur. L'épaisseur du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estimée par TEM à environ 20 nm est en accord avec les résultats ellipsométriques *in-situ* (figure 3.5.a). L'image TEM montre également que le film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est non poreux et sans structuration apparente. Les profils élémentaires de concentration atomique mesurés en EDX sont présentés sur la figure 3.5.b. Le niveau de ces profils des atomes d'oxygène et de tantale est constant en fonction de l'épaisseur du film, ce qui indique une homogénéité du dépôt. En plus, le ratio des concentrations en profondeur est conforme au rapport stœchiométrique mesurée précédemment par XPS. En outre, une interface d'environ 2 nm est détectée, qui est plus épaisse qu'un oxyde natif standard (1 nm) [117]. Cela suggère une croissance d'oxyde induite lors de l'étape plasma O<sub>2</sub>, un phénomène couramment observé lors de dépôts d'oxydes réalisés par voie plasma O<sub>2</sub> [118]-[119]-[120].

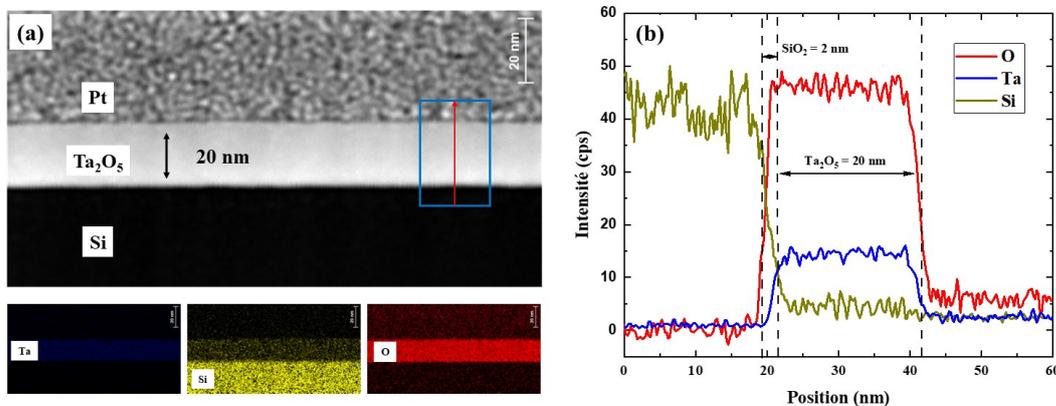


FIGURE 3.5 – (a) Image TEM et analyse EDX enregistrées après 200 cycles d'un dépôt de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par PE(ALD). (b) Profils élémentaires des concentrations atomiques de Ta, O, et Si mesurés en fonction de la profondeur par EDX.

### 3.1.2.4 Analyses de la conformité du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Des structures 3D fournies par le Leti-CEA sont utilisées pour évaluer la conformité du procédé PE(ALD). L'empilement est constitué d'une zone active de silicium monocristallin de 40 nm sur SiO<sub>2</sub> de 145 nm. La grille 3D, réalisée par photolithographie, est constituée d'une épaisseur de 100 nm de polysilicium surmontée d'un masque dur (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) de 78 nm. La figure 3.6.a. montre une section en coupe TEM de cette structure 3D avant le dépôt PE(ALD) de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La grille est légèrement penchée, probablement à cause du stress induit par les étapes de masquage FIB (e-beam W) nécessaires à la découpe de la lame TEM.

La figure 3.6.b montre la même structure 3D après 200 cycles de dépôt PE(ALD) de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. L'image TEM indique une excellente conformité du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, avec une épaisseur estimée à 20,9 nm. Cela s'explique par la nature autolimitée des deux demi-réactions impliquées : adsorption chimique du précurseur métallique TBTDAMT et réactivation des ligands par plasma [121].

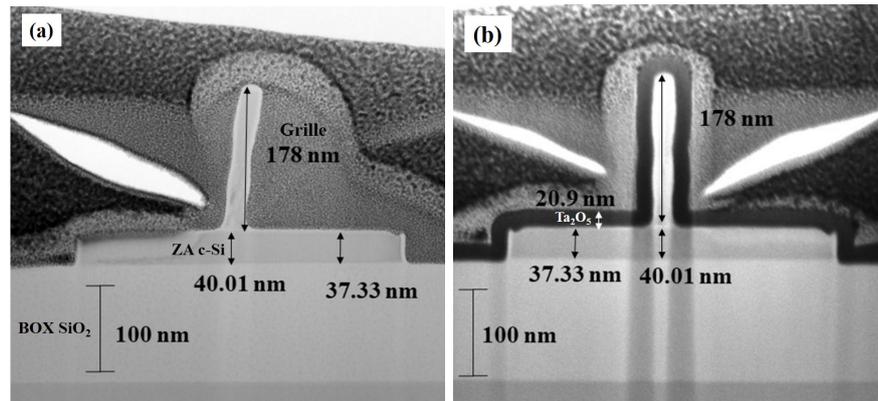


FIGURE 3.6 – (a) Image TEM du motif 3D avant le dépôt PE(ALD), constitué de l'empilement  $SiO_2$ -145 nm/ Si active - 36 nm/Grille Poly-Si 100 nm/  $Si_3N_4$  masque dur - 78 nm. (b) Image TEM de la structure 3D après 200 cycles de dépôt de  $Ta_2O_5$  par PE(ALD).

L'analyse par EDX permet d'identifier la grille en poly-Si surmontée de  $Si_3N_4$ , elle-même déposée sur la zone active en Si (figure 3.7). De plus, les analyses EDX des éléments oxygène et tantale valident la conformité du film de  $Ta_2O_5$  élaboré en PE(ALD) sur toutes les surfaces (horizontales et verticales) de la structure 3D avec une épaisseur constante.

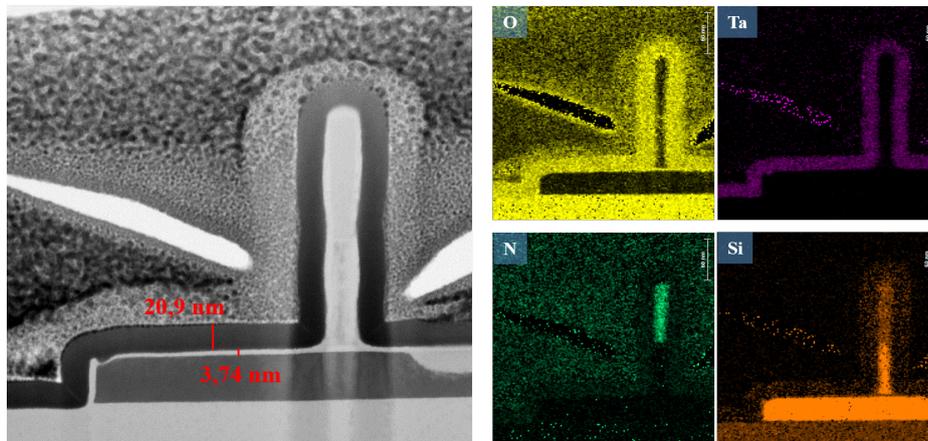


FIGURE 3.7 – Images TEM-EDX du dépôt conforme de  $Ta_2O_5$  réalisé sur la structure 3D après 200 cycles de dépôt par PE(ALD).

L'image TEM montre également la présence d'un film d'interface d'une épaisseur de 3 à 4 nm entre la zone active en Si et le film  $Ta_2O_5$  élaboré, révélé par un contraste en niveau de gris (figure 3.7). Ce contraste, directement lié à l'interaction du faisceau d'électrons avec les matériaux en fonction de leurs densités, permet de distinguer le  $Ta_2O_5$  du  $SiO_2$  vu l'importante différence de leurs densités, comme l'a montrée précédemment l'analyse XRR. Afin de vérifier la nature de ce film, nous avons extrait les concentrations atomiques élémentaires sur la région d'interface entre le film  $Ta_2O_5$  et la zone active en

Si. Ces analyses confirment la présence d'un film mince interfacial d'oxyde. En comparant l'épaisseur de ce film interfacial d'oxyde mesurée sur une structure 3D à celle mesurée sur le substrat 2D par XRR, nous constatons qu'elles ne sont pas similaires. Cela est attribuable à une couche d'oxyde formée lors du procédé de fabrication de la structure 3D avant le dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Nous pouvons identifier cette couche clairement dans l'image TEM de la structure 3D vierge, présentée nettement sur les parois verticales de la zone active (figure 3.6.a).

### 3.1.3 Conclusion

Nous avons optimisé le procédé de dépôt PE(ALD) du film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sur Si avec  $\text{SiO}_2$  natif. Nous avons déterminé une GPC de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  égale à 1 Å/cycle. Le dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  obtenu est peu rugueux (RMS = 0,61 nm) et montre une stœchiométrie de Ta/O de 2,48. De plus, la densité massique de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déterminée en XRR à  $7,43 \text{ g/cm}^3$  est conforme aux résultats de la littérature. Ainsi, le procédé PE(ALD) appliqué sur une structure 3D montre une excellente conformité du film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  avec une épaisseur constante sur toutes les surfaces de la structure 3D.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons nous focaliser sur l'étape de gravure anisotrope par pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ .

## 3.2 Pulvérisation physique en $\text{Ar}^+$ du film de $\text{Ta}_2\text{O}_5$

La deuxième étape de l'approche en super-cycle consiste en une pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  du film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé horizontalement sur la structure 3D. Deux critères essentiels doivent être mis en évidence lors du développement de cette étape : Premièrement, la pulvérisation doit être anisotrope avec du flux ionique directionnel, afin de retirer uniquement le film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé horizontalement sur la structure 3D. Deuxièmement, il est crucial que la pulvérisation du film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  soit sélective par rapport aux couches sous-jacentes de  $\text{SiO}_2$  et de Si, pour minimiser la consommation de ces dernières. En effet, dans le procédé de fabrication d'un transistor tridimensionnel, une consommation excessive de la zone active en Si peut entraîner un effet néfaste sur l'étape d'épitaxie de la source et du drain du transistor. Cette étape dépend fortement de l'état de la surface de la zone active après la réalisation des espaceurs [16]. De même, une consommation excessive sur le masque dur et le BOX ( $\text{SiO}_2$ ) peut entraîner son retrait lors du nettoyage pré-épitaxie, effectué à l'aide d'un acide fluorhydrique. Cela peut conduire à une reprise d'épitaxie parasite par le haut de la grille [122]. Par la suite, nous détaillons les mécanismes de la pulvérisation physique, ainsi que les optimisations effectuées respectant les deux critères présentés précédemment.

La pulvérisation physique (ionique) est un des principaux effets de l'interaction ion-matière. Un ion incident énergétique qui pénètre dans la matière, peut parcourir une certaine distance, en perdant son énergie lors de collisions successives avec les atomes avoisinants, avant d'être finalement arrêté ou éjecté de la matière [123]-[124]. Plusieurs mécanisme d'interactions sont mises en jeu entre les ions énergétiques et les atomes de la matière, expliquant leur ralentissement.

Le premier mécanisme d'interaction est l'arrêt par collision électronique, qui représente le principal moyen de perte d'énergie pour les ions de haute énergie (»keV) [125]. En effet, la plupart des ions n'entrent pas en collision directe avec les atomes du matériau, mais plutôt à proximité de ceux-ci. Étant donné que les ions restent chargés tant qu'ils conservent une certaine vitesse, une interaction électrostatique se

produira entre ces ions et les électrons ainsi que les charges nucléaires des atomes du matériau (collisions inélastiques). Ces interactions excitent ou ionisent les atomes de matière, entraînant également le ralentissement des ions incidents. Ce mécanisme est quantifié par l'équation suivante [123] :

$$\frac{dE}{dx} = -N \times S_e(E) \quad (3.1)$$

où,  $N$  est la densité atomique et  $S_e(E)$  la section efficace d'arrêt électronique pour l'énergie  $E$ .

Le deuxième mécanisme d'interaction est l'arrêt par collision nucléaire, qui constitue le principal moyen de perte d'énergie pour les ions faible énergie ( $\sim$  keV) [126]-[127]. Les ions incidents entrent en collision avec les atomes de la matière et diffusent élastiquement, ils ralentissent progressivement en transférant leur quantité de mouvement à ces atomes [128]. Ainsi, ce mécanisme est quantifié par l'équation suivante [123] :

$$\frac{dE}{dx} = -N \times S_n(E) \quad (3.2)$$

où,  $N$  est la densité atomique et  $S_n(E)$  la section efficace d'arrêt nucléaire pour l'énergie  $E$ .

Pour les ions lourds avec des énergies de l'ordre du keV, un troisième mécanisme moins fréquent que les mécanismes d'interaction nucléaires est la collision inélastique [129]. Une partie de l'énergie cinétique des ions incidents est transférée aux atomes avoisinants, cela implique que un ou plusieurs de leurs électrons subiront des modifications d'état. Trois sous mécanismes composent ces collisions inélastique : la capture électronique, l'excitation et l'ionisation [130]. Le premier implique la capture d'un ou de plusieurs électrons d'un atome de la matière par l'ion incident [131]. Le deuxième se produit lors de la collision entre l'ions incidente et un atome de la matière, où un électron de la matière peut être transféré vers un état moins lié. La désexcitation de cet état se produit par l'émission d'un photon ou d'un électron par respectivement un processus radiatif ou par effet Auger [132]. Le dernier, celui de l'ionisation, survient lorsque l'énergie d'un ions transférée à la matière, entraîne l'arrachement d'un ou de plusieurs électrons de l'atome de la matière [125]. La probabilité d'ionisation dépend de la nature spécifique de cet atome.

Dans la section précédente, nous avons exposé les mécanismes de collisions entre les ions incidents et les atomes de la matière soumise au bombardement ionique, expliquant ainsi le transfert d'énergie entre ces entités. Maintenant, nous allons approfondir l'étude du phénomène de pulvérisation physique, en examinant en détail les différents régimes qui y sont associés. Ensuite, nous introduirons la notion de rendement de pulvérisation et énumérerons les paramètres qui influent sur ce rendement.

L'effet principal de l'ensemble des collisions entre les ions incidents et les atomes de la matière se manifeste d'une part dans la perte d'énergie des ions et d'autre part dans la modification de la matière bombardée. Cette modification est principalement influencée par l'énergie des ions incidents. Lorsque l'énergie transmise à l'atome de la matière est supérieure à son énergie de déplacement, cela entraîne le départ de l'atome de sa position initiale, générant ainsi une série de chocs avec d'autres atomes de la matière. En réalité, un atome éjecté peut quitter la matière s'il a assez d'énergie pour compenser les pertes lors de sa traversée, acquérant une vitesse dirigée vers l'extérieur de la matière après des collisions. De surcroît, il doit conserver suffisamment d'énergie pour surmonter les forces de liaison de surface (de 1 à

quelques dizaines d'eV) afin d'être finalement éjecté de la surface. C'est ce que l'on appelle la pulvérisation physique. Trois régimes de collisions peuvent être distingués en fonction de la quantité des atomes mises en mouvement lors du passage de l'ion primaire dans la matière. Le premier régime correspond au cas où l'ion ne met qu'un petit nombre d'atomes en mouvement. Ce régime est appelé le régime de collisions simples. Dans ce mode, l'énergie de l'ion primaire est légèrement supérieure à l'énergie de liaison des atomes ou des molécules de la matière, soit entre environ 50 eV et 1 keV [133]. Le deuxième régime correspond au cas où les atomes de la matière acquièrent une quantité d'énergie suffisante pour provoquer le recul d'autres atomes, créant ainsi un régime en cascades. Cependant, la densité de ce régime est relativement faible, ce qui rend les collisions entre atomes en mouvement très improbables. Ce régime est appelé le régime des cascades linéaires, il s'applique dans une gamme d'énergie de quelques keV [134]. Le troisième régime correspond au cas où les atomes de la matière subissent une densité significative de mouvement à l'intérieur d'un certain volume de la matière. Ceci est appelé le régime des points thermiques et est atteint lorsque des ions lourds sont soumis à des énergies élevées (20-80 keV) [135].

Au-delà de cette description générale du phénomène de pulvérisation physique ainsi que des régimes de collisions, nous examinons maintenant la manière de le quantifier. Le paramètre le plus important dans ce contexte est le rendement de pulvérisation  $Y(E)$ , qui équivaut au nombre d'atomes éjectés par ion incident. Le rendement de pulvérisation en incidence normale  $Y_0$ , s'écrit par l'équation suivante [136] :

$$Y_0(E) = \frac{3}{4 \times \pi^2} \times \alpha \times \frac{\gamma \times E_0}{U_0} \quad (3.3)$$

où :

- $\alpha$  le facteur dépendant du rapport  $M_2/M_1$ .
- $E_0$  l'énergie de l'ion incident.
- $U_0$  l'énergie de liaisons des atomes de surface .
- $\gamma$  le coefficient de transfert d'énergie =  $\frac{4 \times M_1 \times M_2}{(M_1 + M_2)^2}$ .

La valeur  $\gamma \times E_0$  représente en réalité l'énergie maximale transférée à un atome de la matière lors d'une collision. Cette énergie atteint son maximum (et par conséquent, le rendement de pulvérisation également) lorsque les masses de l'ion incident et de l'atome de la matière sont égales.

Par la suite, nous allons principalement décrire les paramètres ayant une influence sur le rendement de pulvérisation physique. Nous commencerons par l'énergie des ions, puis nous examinerons l'influence de l'angle d'incidence des ions, enfin, nous aborderons l'impact des propriétés de la matière, telles la cristallinité de celle-ci.

L'énergie incidente des ions est un paramètre important dans le phénomène de pulvérisation. Ce paramètre contrôle la quantité d'atomes mise en mouvement à l'intérieur du volume de matière ainsi que la quantité des atomes éjectés en surface. En effet, le phénomène de pulvérisation se produira lorsque l'énergie des ions incidentes atteindra un minimum appelé énergie de seuil. Dans ce contexte, chaque matière présente une énergie seuil qui dépend du rapport entre la masse de l'atome et celle de l'ion incident, ainsi que de l'énergie des liaisons de l'atome au sein de la matière. Cette énergie est exprimée par l'équation suivante [137] :

$$E_s = \frac{4 \times \mu}{(\mu + 1)^2} \times U_{Liaison} \quad (3.4)$$

où,  $\mu$  comme le rapport entre la masse de l'atome-matière et celle d'ion incident, et  $U_{Liaison}$  comme l'énergie de liaison de l'atome au sein du matière.

L'angle d'incidence des ions est aussi un paramètre important dans ce phénomène. Le rendement de pulvérisation s'accroît avec l'écart de l'angle d'incidence par rapport à la normale, favorisant ainsi la transformation d'une plus grande quantité d'énergie des ions près de la surface de la matière, dû à une partie tangentielle du vecteur d'incidence. Cependant, au-delà d'un angle critique ( $\sim 70^\circ$ ), cette composante tangentielle devient trop importante et les ions, au lieu de pénétrer seront réfléchis. L'équation du rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence s'exprime dans le modèle de Sigmund comme suivant [138] :

$$Y(\theta_i) \approx \frac{Y_0}{\cos^f(\theta_i)} \quad (3.5)$$

où :

- $Y_0$  est le rendement de pulvérisation.
- $\theta_i$  est l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface.
- $f$  est un paramètre dépendant des conditions de pulvérisation et du rapport des masses des ions incidents et des atomes de la matière.

Expérimentalement,  $f$  varie entre 0,7 et 2,5. Le rendement maximal est obtenu pour un angle d'incidents allant de 0 à  $45^\circ$  par rapport à la normal [139].

La structure de la matière bombardée est également un paramètre influant le rendement de pulvérisation physique. Dans les matériaux cristallins, il dépend du plan qui subit le bombardement ionique. Dans le cas où les ions incidents sont alignés avec les directions cristallographiques privilégiées de la matière, le parcours de pénétration des ions est beaucoup plus important que dans le cas de la matière amorphe. L'alignement des atomes dans des matériaux cristallins engendre une faible perte d'énergie pour les ions incidents. Cela se traduit par un rendement de pulvérisation ( $Y$ ) plus faible, car les collisions se produisent en profondeur, réduisant la probabilité d'éjection des atomes [140]-[141]. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet de canalisation.

Après avoir exposé l'aspect théorique du phénomène de la pulvérisation physique et dans le contexte de l'étude sur la sélectivité de la pulvérisation de  $Ta_2O_5$  par rapport au Si ou  $SiO_2$ , nous allons ensuite analyser les seuils de pulvérisation des trois matériaux à travers un plasma d' $Ar^+$ .

### 3.2.1 Étude des seuils de pulvérisation physique en $Ar^+$ du film de $Ta_2O_5$ , de Si et de $SiO_2$

Le protocole expérimental suivi pour déterminer le seuil de pulvérisation physique en  $Ar^+$  de chacun des trois matériaux ( $Ta_2O_5$ ,  $SiO_2$ , Si) consiste à mesurer *in-situ* leur vitesse de pulvérisation en fonction de la puissance RF bias appliquée sur le porte-substrat. Une fois que nous détectons une pulvérisation

physique en  $\text{Ar}^+$  de chacun des matériaux, nous en déduisons que l'énergie ( $E_i$ ) des ions arrivant en surface dépasse le seuil de pulvérisation en  $\text{Ar}^+$ . Nous avons analysé un film de 20 nm de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé sur Si par le procédé PE(ALD) décrit dans le sous-section 3.1.1, un film d'oxyde thermique ( $\text{SiO}_2$ ) d'épaisseur 100 nm sur Si (100), et un film de 70 nm de Si (100) sur Box de 140 nm. Dans ce dernier cas, nous avons pris soin de retirer la couche d'oxyde natif  $\text{SiO}_2$  en surface de Si par une trempette HF juste avant chargement dans le réacteur.

Pour chacun de ces trois films, les pulvérisations ont été réalisées en plasma ICP d'argon ( $P_{ICP}$  300 W, durée 10 minutes) sous une pression de 15 mTorr, en appliquant une puissance RF bias allant de zéro à 50 W au niveau du porte-substrat. La vitesse de pulvérisation de chaque matériau a été déterminée à partir de la pente de l'épaisseur mesurée en fonction du temps, pour chaque valeur de puissance RF bias appliquée.

La figure 3.8 rassemble les résultats obtenus pour les trois matériaux. La vitesse de pulvérisation de  $\text{SiO}_2$  est faible, proche de 0,05 nm/min pour une puissance RF bias inférieure à 10 W, qui correspond à sa puissance RF bias seuil. En effet, au-delà de cette valeur, la pulvérisation physique de  $\text{SiO}_2$  est effective et augmente proportionnellement pour atteindre 0,6 nm/min à 50 W. Pour une puissance RF bias inférieure à 21 W, la vitesse de pulvérisation de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est négligeable, proche de 0,05 nm/min. Au-delà de ce seuil de 21 W, sa vitesse de gravure augmente linéairement avec la puissance pour atteindre une valeur de 0,5 nm/min à 50 W. Enfin, concernant le substrat en Si monocristallin, la vitesse de pulvérisation reste négligeable ( $< 0,05$  nm/min) à une puissance RF bias inférieure à 21 W, tandis qu'au-delà du seuil de 21 W, la vitesse de pulvérisation augmente linéairement jusqu'à 0,4 nm/min.

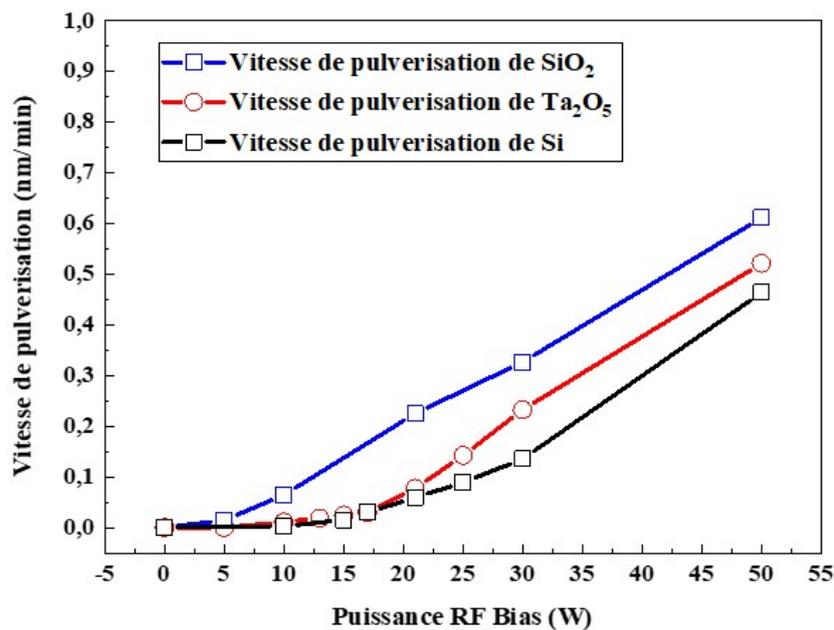


FIGURE 3.8 – Évolutions des vitesses de pulvérisation de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et Si en fonction de la puissance RF bias appliquée au niveau du porte-substrat.

Différentes hypothèses peuvent expliquer les différences de vitesse de pulvérisation mesurées pour chacun des trois matériaux (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> et Si). Ces trois matériaux se divisent en deux familles morphologiques : une famille de matériau amorphe qui regroupe le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et SiO<sub>2</sub> et une famille de matériau monocristallin représentée par le Si.

Pour la première famille, la vitesse de pulvérisation est plus élevée pour SiO<sub>2</sub> que pour Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, lorsque la pulvérisation des deux matériaux est effective. Ainsi, le seuil de pulvérisation de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est presque deux fois plus élevé que celui SiO<sub>2</sub>. Cette observation est cohérente avec les valeurs respectives des énergies de liaison  $U_0$  des atomes au sein de ces deux matériaux ( $U_{Ta-O} = 839,7$  kJ/mol,  $U_{Si-O} = 398$  kJ/mol) [142]. A noter que ces résultats sont également en conformité avec les travaux menés par D.R. Baer et al. *et al.* portant sur la pulvérisation des films de métal oxydé Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> [143].

En ce qui concerne l'évolution de la vitesse de gravure de Si monocristallin, nous mesurons une vitesse de pulvérisation plus faible que celles de SiO<sub>2</sub> et de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Une analyse en énergie de liaison au sein de matériau Si tel que proposée ci-dessus ne permet pas d'expliquer ce comportement, puisque l'énergie de  $U_{Si-Si}$  qui est de 310 kJ/mol, est inférieure à celles du Si-O et de Ta-O [142]. Cependant, l'orientation cristalline 100 du Si monocristallin peut entraîner un effet de canalisation qui expliquent la faible vitesse de pulvérisation physique de Si mesurée. Comme nous l'avons déjà précisé dans le paragraphe précédent, lorsque les ions incidents pénètrent un matériau cristallin (Si monocristallin) selon la direction cristallographique, la probabilité de collision entre les ions incidents et les atomes de Si diminue par rapport à une pénétration dans un matériau amorphe. De plus, les ions incidents pénètrent plus profondément dans le Si. Cette pénétration des ions réduit le rendement de la pulvérisation ionique en surface. Cet effet pourrait expliquer la différence de la vitesse de pulvérisation observée en surface de Si par rapport aux matériaux de SiO<sub>2</sub> et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, qui sont amorphes.

### 3.2.2 Sélectivité de la pulvérisation physique de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par rapport au SiO<sub>2</sub> et Si

La sélectivité de la pulvérisation de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vis-à-vis de SiO<sub>2</sub> et de Si est un paramètre essentiel pour comprendre l'impact de l'étape de pulvérisation physique de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur les surfaces horizontales de la structure 3D. Elle s'exprime par les relations suivantes :

$$S_1 = \frac{V_{Ta_2O_5}}{V_{SiO_2}} \quad (3.6)$$

$$S_2 = \frac{V_{Ta_2O_5}}{V_{Si}} \quad (3.7)$$

où :  $V$  représente la vitesse de pulvérisation d'un matériau Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Si et SiO<sub>2</sub>.

Un rapport  $S_1$  inférieur ou égal à 1 ne permet pas d'assurer la non-pulvérisation du film SiO<sub>2</sub> sous-jacent, générant alors des effets de consommation et d'endommagement de la sous-couche SiO<sub>2</sub>. Dans le cas où le rapport  $S_1$  est supérieur à 1, la sélectivité de la pulvérisation de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vis-à-vis de SiO<sub>2</sub> permet un arrêt de la pulvérisation lorsque la sous-couche SiO<sub>2</sub> est dévoilée. Le même raisonnement peut être étendu au paramètre  $S_2$ , qui exprime la sélectivité de la pulvérisation de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vis-à-vis de Si monocristallin.

La figure 3.9 montre la variation des sélectivités  $S_1$  (courbe noire) et  $S_2$  (courbe rouge) en fonction de la puissance RF bias appliquée.  $S_1$  reste inférieure à 1 quelle que soit la puissance, sans arrêt de la pulvérisation lorsque la sous-couche  $\text{SiO}_2$  est dévoilée par le retrait complet de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . À faible puissance RF bias ( $< 17$  W), la sélectivité  $S_2$  de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  vis-à-vis de Si reste proche de 1. Alors que, pour des puissances supérieures à 25 W, elle se stabilise à une valeur de 1,6. Une forte puissance RF bias ( $> 25$  W) rend ainsi la pulvérisation physique de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sélective vis-à-vis de Si monocristallin, limitant théoriquement les effets d'endommagement et de consommation. Ce point sera abordé dans les paragraphes ci-dessous.

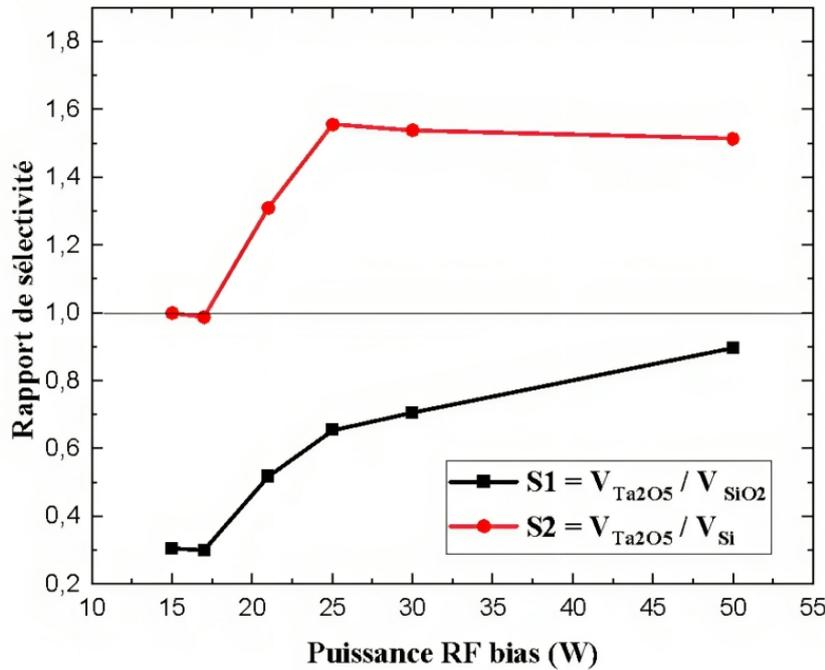


FIGURE 3.9 – Évolution du rapport de sélectivité de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  vis-à-vis de  $\text{SiO}_2$  (courbe noire) et de Si (courbe rouge) en fonction de la puissance RF bias.

### 3.2.3 Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie, l'influence du paramètre puissance RF bias, qui traduit l'énergie des ions incidents lors de la pulvérisation en  $\text{Ar}^+$  des trois matériaux  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  et Si. Nous notons l'absence de sélectivité de gravure de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sur  $\text{SiO}_2$  quelle que soit la puissance RF bias appliquée. En revanche, nous avons mesuré un paramètre de sélectivité entre le film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et Si égal à 1,6 pour une puissance supérieure à 25 W. Ainsi, nous anticipons que  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pourrait être gravé par pulvérisation, avec arrêt sur Si monocristallin, après gravure de  $\text{SiO}_2$  interfacial.

Dans la partie suivante de ce chapitre, nous mettons en place l'approche par super-cycles « PE(ALD)/Pulvérisation physique » sur la structure 3D de la figure 3.6.a, afin d'évaluer l'endommagement et la consommation des différents matériaux (sur zone active en Si, grille poly-Si et  $\text{SiO}_2$ ) d'un transistor 3D.

### 3.3 Optimisation du procédé TSD latéral de $Ta_2O_5$

Afin d'optimiser les paramètres du procédé TSD latéral de  $Ta_2O_5$ , nous allons dans un premier temps développer l'approche en super-cycle « PE(ALD)/ Pulvérisation physique » sur pleine plaque de silicium. Puis, dans un second temps, nous l'appliquons à une structure 3D.

#### 3.3.1 Étude sur pleine plaque de silicium

Plusieurs paramètres doivent être déterminés pour initier un dépôt TSD latéral de  $Ta_2O_5$ . En particulier, le nombre de cycles de dépôt PE(ALD) de  $Ta_2O_5$ , et la durée de pulvérisation physique nécessaire pour retirer le film  $Ta_2O_5$  déposé horizontalement sont les deux paramètres les plus importants. Pour réaliser des espaceurs de  $Ta_2O_5$  présentant une épaisseur de 25 nm, nous avons développé une solution en cinq super-cycles successifs. Chaque super-cycle est constitué de 50 cycles de PE(ALD), suivis d'une pulvérisation physique par plasma d' $Ar^+$  ( $P_{ICP} = 300$  W, Pression = 15 mTorr). Pour optimiser un super-cycle, nous avons utilisés les paramètres de chaque procédé individuel (pression, flux, température, etc. . .) définis dans les deux premières parties de ce chapitre, et adapté la durée de la pulvérisation physique en conséquent. Nous avons choisi d'appliquer une puissance RF bias de 50 W afin de réduire la durée globale du procédé TSD. A cette valeur de puissance RF bias, il est important de noter que la vitesse de pulvérisation de  $Ta_2O_5$  est plus élevée que celle de Si, mais elle demeure inférieure à celle de  $SiO_2$ . Nous avons appliqué un modèle ellipsométrique fourni par le fabricant de l'outil, qui donne en temps réel l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  sur une couche de  $SiO_2$  d'épaisseur fixée à 1,5 nm sur un substrat Si.

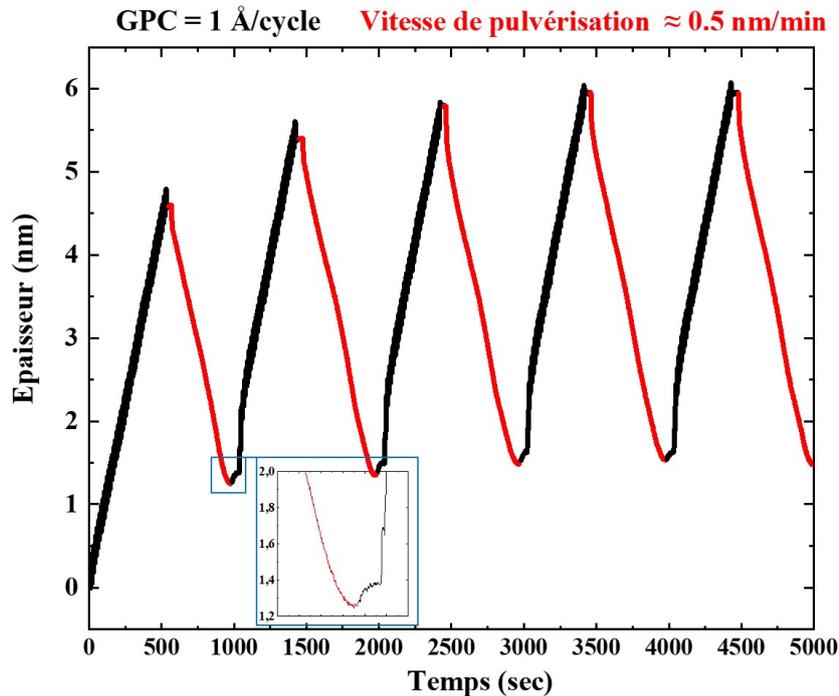


FIGURE 3.10 – Mesures *in-situ* de l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  pendant cinq super-cycles.

Sur la figure 3.10, on distingue en noir la séquence de dépôt PE(ALD) de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , et en rouge la séquence de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  répétée 5 fois en alternance. Au cours de la première séquence, l'épaisseur maximale mesurée est de 5 nm, incluant l'épaisseur d'une interface de  $\text{SiO}_2$  formée lors de l'application du plasma  $\text{O}_2$  au cours des premiers cycles PE(ALD). La vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ , de 0,5 nm/min s'atténue à partir de 6 min de traitement pour atteindre une valeur proche de zéro (insert de la figure 3.10), ce qui correspond au retrait total de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et de  $\text{SiO}_2$ . À ce point particulier, le modèle ellipsométrique donne une valeur résiduelle de 1,5 nm, bien qu'il ne soit plus adapté pour donner une valeur fiable d'épaisseur de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Il est intéressant de noter que cette valeur ne redescend pas à sa valeur initiale avant dépôt. De plus, la même épaisseur résiduelle de 1,5 nm est mesurée à l'issue de chacun des quatre super-cycles suivants.

### 3.3.1.1 Vérification de la pulvérisation physique totale du film $\text{Ta}_2\text{O}_5$ déposé

L'image TEM de l'état de surface du substrat de Si montre que le dépôt  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est clairement retiré par la pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  (figure 3.11.a). L'analyse élémentaire EDX en tantale montre la présence d'un faible résidu en surface du substrat de Si (figure 3.11.b). Ce résidu peut être attribué à l'effet d'incorporation d'atomes de tantale à la surface de substrat de Si, induit par une pulvérisation physique énergétique. Il convient de noter la présence d'oxygène à l'interface de Si, lié soit au Ta, soit au Si. Cette présence d'oxygène peut également s'expliquer par d'incorporation d'atomes d'oxygène provenant du film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , due à la pulvérisation physique énergétique. De plus, la ré-oxydation du Si lors de la remise à l'air de l'échantillon, juste avant l'analyse EDX, contribue également à la présence d'oxygène à l'interface.

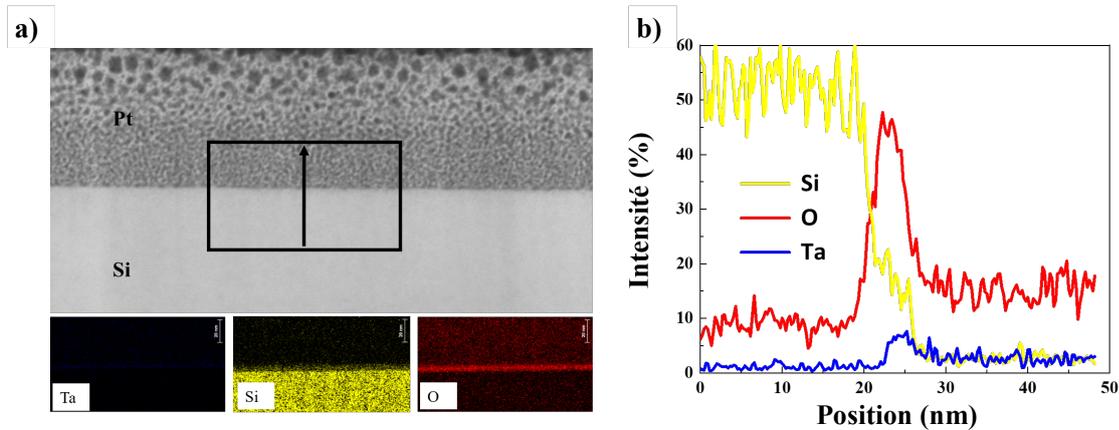


FIGURE 3.11 – (a) Image TEM et (b) Profils élémentaires de concentration des atomes Ta, O et Si mesurés par l'analyse EDX sur pleine plaque de Si après cinq super-cycles.

### 3.3.1.2 Impact du procédé TSD sur la morphologie de la pleine plaque de silicium

La rugosité du substrat évaluée avant et après le procédé TSD de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (figure 3.12.a et figure 3.12.b) montre une faible augmentation de l'ordre de 0,06 nm RMS, soit l'équivalent de quelques atomes de différence. Le coefficient de dissymétrie  $Ssk$  (skewness) (figure 3.12.c et figure 3.12.d), qui exprime les

dissymétries du relief par rapport au plan de référence de la surface a également été tracé. Une valeur positive de l'indice  $Ssk$  signale une prédominance des saillants sur les creux. Les résultats montrent que l'indice  $Ssk$  est nul avant et après le procédé TSD, c'est ce qui n'est pas attendu. Cette faible variation de la rugosité peut s'expliquer par un biais sur la mesure effectuée par AFM, lié à la formation d'une couche d'oxydation natif  $\text{SiO}_2$  en surface de Si d'une épaisseur 1 nm après remise du substrat 2D à l'aire. Pour montrer l'impact du procédé TSD sur la morphologie de la surface horizontale, il sera intéressant de passer à une structure 3D bien définie pour avoir la variation de l'épaisseur de Si par une image TEM.

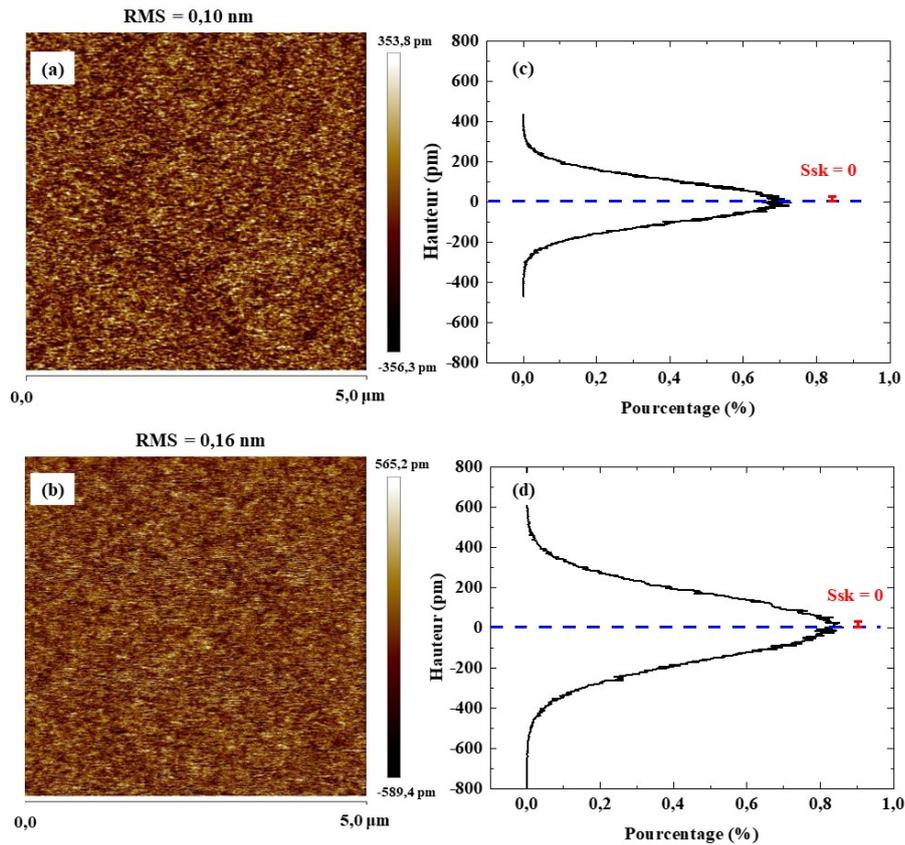


FIGURE 3.12 – Images AFM de la surface du substrat de Si (a) avant et (b) après cinq super-cycles. Courbes de distribution de hauteur ( $Z$ ) en fonction des pourcentages de points (%) (c) avant et (d) après cinq super-cycles.

### 3.3.2 Étude de l'approche super-cycle sur une structure 3D

L'étude menée sur une pleine plaque de silicium, telle que présentée ci-dessus, a démontré la possibilité de déposer et de retirer un film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en utilisant l'approche en super-cycle « PE(ALD)/ Pulvérisation physique ». Par définition, l'étude menée sur une pleine plaque de silicium ne permet pas de prouver le concept d'un dépôt TSD latéral du film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Pour cela, nous avons appliqué l'approche en super-

cycle sur la structure 3D présentée dans la figure 3.6.a. L'image TEM en cross-section montre qu'un dépôt TSD latéral est obtenu par l'approche en super-cycle (figure 3.13). À chaque séquence de dépôt, le film  $Ta_2O_5$  croît de manière conforme sur toutes les surfaces (verticales et horizontales) de la structure 3D tel que déjà montré dans le sous-sous-section 3.1.2.4. Puis, pendant la séquence de pulvérisation physique en  $Ar^+$ , le film de  $Ta_2O_5$  est retiré sélectivement des surfaces horizontales de la structure 3D grâce à l'anisotropie du plasma d'ions  $Ar^+$ . La caractérisation par EDX des éléments tantale, oxygène, silicium et azote de la structure 3D est visible à droite de la figure 3.13. Le tantale et l'oxygène sont présents latéralement, confirmant la présence du dépôt TSD latéral de  $Ta_2O_5$ .

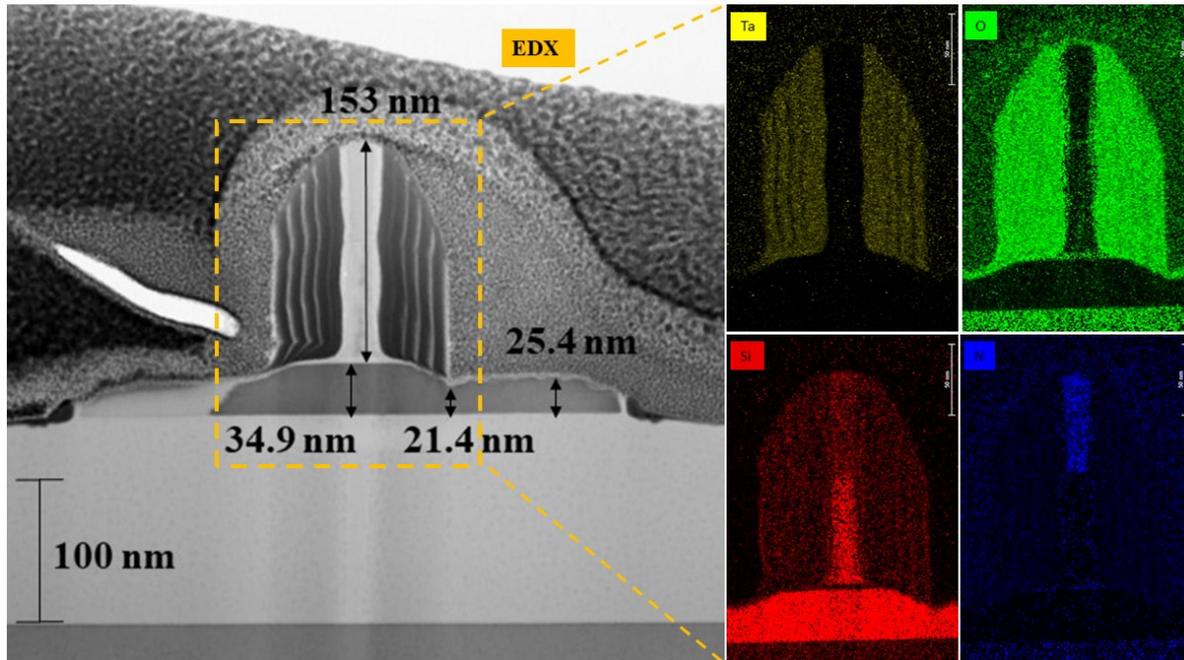


FIGURE 3.13 – Images TEM et EDX de la structure 3D après cinq super-cycles «PE(ALD)/pulvérisation physique en  $Ar^+$ ».

Cependant, en comparant l'image TEM de la structure 3D avant (figure 3.6.a) et après le procédé TSD (figure 3.13), nous constatons que les surfaces horizontales exposées au flux d' $Ar^+$  présentent un fort endommagement, malgré une sélectivité  $S_2$  égale à 1.6 entre les matériaux  $Ta_2O_5$  et Si. Environ 25 % de l'épaisseur de la zone active en Si sont pulvérisés, et presque 10 % de hauteur de la grille (masque dur).

Enfin, l'analyse fine de l'image TEM en contraste de densité indique la présence de cinq franges dans le film  $Ta_2O_5$  latéral sur les flancs droit et gauche de la grille. Afin d'identifier l'origine de ces franges, nous avons extrait les profils élémentaires de l'oxygène, du tantale et du silicium, le long d'une ligne horizontale traversant la structure 3D (figure 3.14).

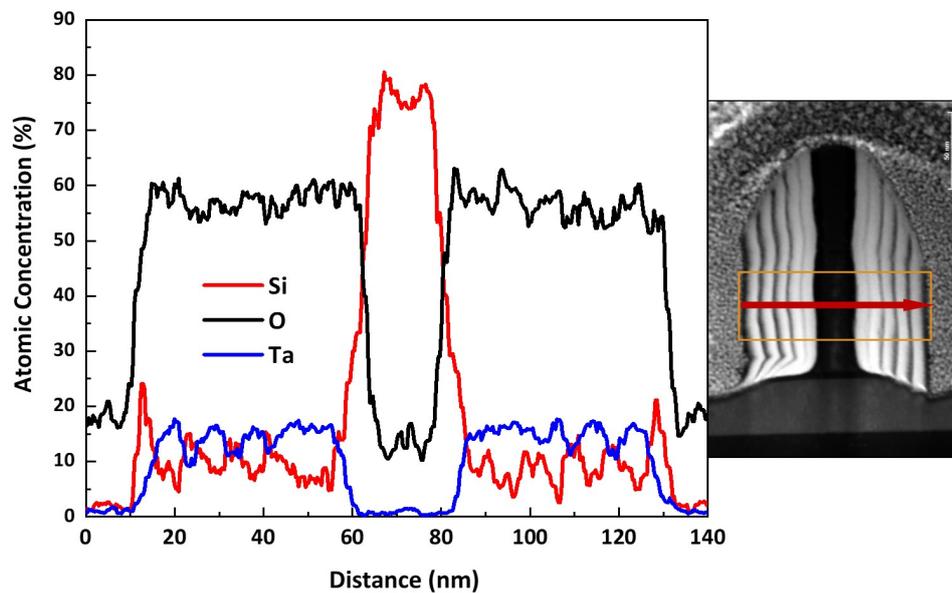


FIGURE 3.14 – Profils élémentaires de la concentration des atomes de Ta, O et Si mesurés par analyse EDX, et contraste de densité de la structure 3D.

Les résultats indiquent que les cinq interfaces sont composées d'atomes de silicium, provenant probablement des zones horizontales pulvérisées sous l'action du plasma  $Ar^+$  et conduisant au re-dépôt de la matière sur les flancs. Bien que l'approche développée ici présente toutes les caractéristiques d'un dépôt TSD latéral, les défauts induits par l'étape de la pulvérisation physique en  $Ar^+$  sur les surfaces horizontales limitent l'utilisation d'une telle approche en nanotechnologie. Nous avons vu qu'il était possible d'obtenir une sélectivité de la pulvérisation physique sur une pleine plaque entre  $Ta_2O_5$  et Si, mais malgré cela, les surfaces horizontales de la zone active en Si sont fortement impactées. Ainsi, il semble que le niveau de sélectivité entre  $Ta_2O_5$  et Si est insuffisant. La sélectivité observée dans le cadre de ce procédé est exclusivement engendrée par les phénomènes physiques, plus spécifiquement par la canalisation des ions  $Ar^+$  dans la maille du Si. Ce mécanisme présente une complexité remarquable en termes de contrôle, étant donné que ce type de mécanismes dépend de la trajectoire et l'interaction des ions au sein de la structure cristalline, lesquels exhibent des propriétés intrinsèquement variables. Cette variabilité rendant la maîtrise de ce procédé difficile à contrôler. Afin d'améliorer la sélectivité, il serait souhaitable donc d'intégrer une part chimique à la gravure, introduisant ainsi une sélectivité chimique supplémentaire. Cela nous amène à proposer une amélioration de l'approche par super-cycle, en remplaçant l'étape de pulvérisation physique par un procédé de gravure ALE.

### 3.4 Conclusion

Nous avons démontré dans ce chapitre la faisabilité d'un dépôt TSD latéral reposant sur l'alternance de séquences de dépôt conforme de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par PE(ALD) et d'étapes de pulvérisation physique anisotropes en  $\text{Ar}^+$  dans un seul et même réacteur.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié la croissance de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par PE(ALD) sur substrat de Si. Nous avons montré que la vitesse de cette croissance est de  $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$ , et qu'elle est constante avec le nombre de cycles. Nous avons également vu que le dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par plasma réactif  $\text{O}_2$  induit la formation d'une couche  $\text{SiO}_2$  sous-jacente sur Si. En effet, en nous basant sur les travaux réalisés par A.Chaker, nous avons confirmé qu'il était possible de réaliser une étape de pulvérisation physique anisotrope par un plasma d' $\text{Ar}^+$  à basse pression (15 mTorr), en appliquant une puissance RF bias au niveau du porte-substrat. Nous avons également pu déterminer les vitesses de pulvérisation physique de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  et Si, grâce à des mesures ellipsométriques *in-situ*. Nous avons étudié l'évolution de la vitesse de pulvérisation physique ainsi que la sélectivité de pulvérisation entre les trois matériaux en fonction de la puissance RF bias appliquée afin de prévoir l'endommagement et la consommation des couches sous-jacentes.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons réalisé le dépôt TSD de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sur les flancs d'une structure 3D. Après avoir effectué cinq super-cycles formés des étapes de dépôt PE(ALD) et des étapes de pulvérisation physique anisotrope en  $\text{Ar}^+$ , nous avons obtenu un dépôt TSD latéral de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sur les flancs verticaux de la structure 3D. Cependant, nous avons constaté la présence de défauts morphologiques sur les surfaces horizontales de la structure 3D. L'endommagement, bien visible sur la zone active en Si, conduit à un re-dépôt des atomes de Si dans le film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé latéralement. Nous concluons que l'approche par super-cycle basée sur des étapes de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  n'est pas compatible pour la réalisation des espaceurs de la grille à une échelle sub-10 nm. Le tableau 3.2 résume les résultats de ce chapitre, en partant de la structure 3D à gauche jusqu'au résultat du dépôt TSD de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  grâce à l'approche en super-cycle « PE(ALD)/ Pulvérisation physique ».

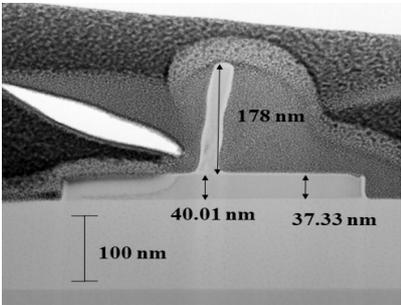
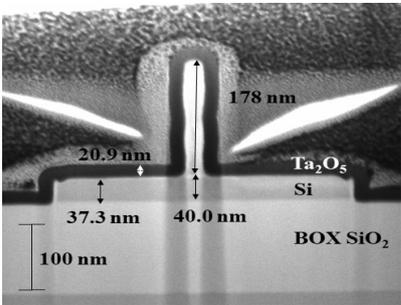
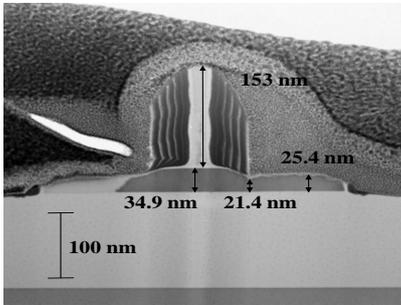
Images TEM en cross-section de la structure 3D		
Avant un dépôt TSD	Après un dépôt de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en PE(ALD)	Après un dépôt TSD
		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une grille de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si poly de 178 nm de hauteur réalisée sur SOI (Si/SiO<sub>2</sub>) et comportant une dimension critique de 37 nm.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dépôt conforme de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur les parois (horizontales et verticales) du motif.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réalisation d'un dépôt sélectif topographique de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.</li> <li>• Endommagement important des surfaces horizontales.</li> <li>• Re-dépôt de silicium dans Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, visible à travers des franges de contraste.</li> </ul>

TABLE 3.2 – Récapitulatif des résultats obtenus dans le chapitre 3.



## Chapitre 4

# Développement d'un procédé de gravure par couche atomique (ALE) pour un dépôt sélectif topographique (TSD)

Dans ce chapitre, nous explorons les intérêts de l'intégration d'un procédé de gravure ALE plasma dans la fabrication des espaceurs de la grille du transistor 3D. L'objectif principal est donc d'optimiser un procédé TSD latéral de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par l'alternance d'un dépôt PE(ALD) conforme suivi par une gravure ALE anisotrope.

Cinq parties mettent en évidence les contributions de ce chapitre :

La première partie présente un état de l'art sur la gravure plasma de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Elle se concentre sur les mécanismes d'interaction de plasma à base des différentes chimies avec la surface de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , dans le but de déterminer la chimie la plus appropriée pour la gravure ALE.

La deuxième partie se consacre à une étude paramétrique expérimentale des étapes du procédé ALE de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Nous examinerons également le procédé développé en calculant la synergie de la gravure entre les étapes clés.

La troisième partie porte sur les développements et les optimisations d'un procédé TSD latéral de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en appliquant l'approche en super-cycle « PE(ALD)/ALE ».

La quatrième partie se focalise sur une étude de l'origine de la contamination croisée induite par le procédé ALE sur l'approche en super-cycle. Nous exposons les effets de ce type de contamination sur le procédé de dépôt, sur le procédé de gravure, ainsi que sur le procédé TSD au global.

Dans la partie finale de ce chapitre, nous présenterons les améliorations notables apportées sur l'approche en super-cycle, en vue de réaliser des espaceurs latéraux de la grille 3D pour des nœuds sub-10 nm.

## 4.1 Gravure par couche atomique (ALE) de $\text{Ta}_2\text{O}_5$

Selon l'état de l'art présenté dans le chapitre 1, la méthode de gravure ALE plasma est l'une des méthodes les plus performantes pour la gravure des espaceurs latéraux. Cette méthode de gravure présente plusieurs avantages, tels qu'une précision de gravure à l'échelle quasi atomique, une très bonne sélectivité de gravure grâce à l'utilisation de chimies adaptées, ainsi qu'une gravure anisotrope sur des structures 3D [144]-[145]-[146]. Dans ce chapitre, nous visons à présenter pour la première fois une optimisation d'une gravure ALE plasma de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  à haute température. Cette démarche vise à mettre en évidence une approche TSD innovante pour la fabrication des espaceurs latéraux de la grille de transistors 3D. Les spécifications du cahier des charges à respecter sont les suivantes :

- Réduire la consommation de silicium au sein de la zone active du transistor 3D, avec une épaisseur de consommation représentant moins de 5 % de l'épaisseur totale, soit une épaisseur inférieure à 5 nm.
- Réaliser des espaceurs latéraux de la grille 3D en limitant le redépôt de silicium sur les flancs des espaceurs. Cela a été observé en utilisant un procédé de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ , comme déjà montré dans la figure 3.13.

Pour satisfaire à toutes ces spécifications, notre travail s'est concentré sur le développement du procédé ALE cyclique avec une gravure anisotrope. Dans ce contexte, nous présenterons dans les paragraphes suivants l'identification des paramètres dès les étapes du procédé ALE cyclique de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Tout d'abord, notre intérêt se porte sur l'optimisation des paramètres expérimentaux de la première étape clé du procédé ALE, qui consiste à modifier chimiquement la couche superficielle du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Ensuite, nous abordons l'optimisation des paramètres expérimentaux de la deuxième étape clé du procédé ALE, qui consiste à pulvériser physiquement la couche superficielle modifiée de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , telle qu'illustrée dans la figure 4.1.

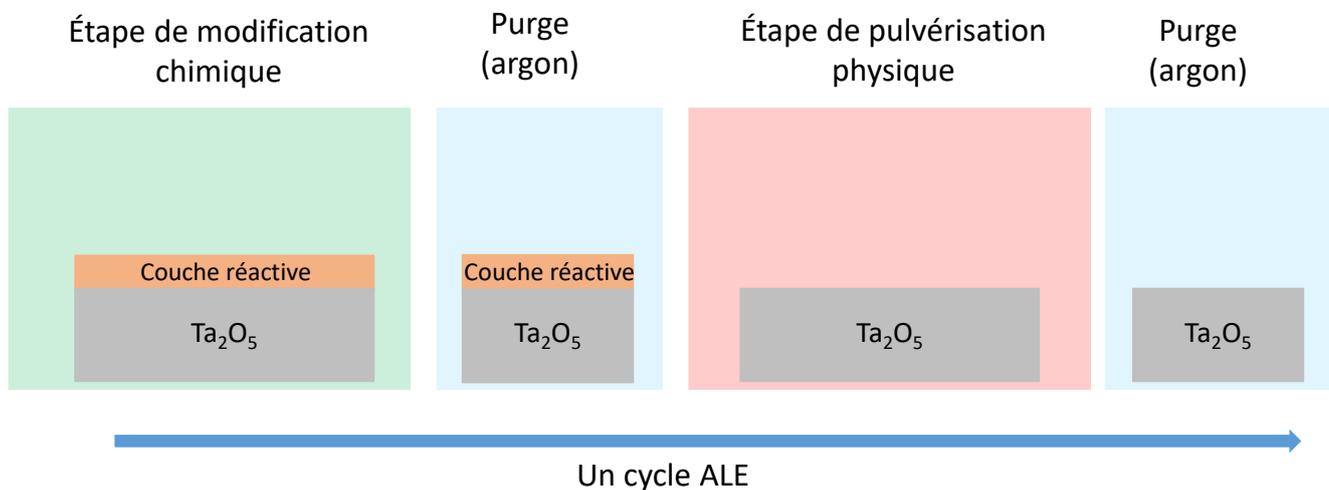


FIGURE 4.1 – Résumé d'un cycle ALE plasma du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

L'étape de modification chimique lors d'un procédé ALE est basée sur la formation d'une couche réactive en surface du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Cette couche est créée par l'interaction des espèces réactives du

plasma chimique avec la couche superficielle. La composition et l'épaisseur de la couche réactivée ont une influence importante sur la vitesse de la gravure EPC du film  $Ta_2O_5$  et elles peuvent également améliorer la sélectivité de la gravure de  $Ta_2O_5$  par rapport aux couches sous-jacentes, telles que le Si et le  $SiO_2$ . Les paramètres du plasma sont ceux qui influencent la composition et l'épaisseur de la couche réactive en surface. Ils incluent le choix des chimies utilisées, la pression du plasma, la puissance source ICP et la puissance RF bias, ainsi que la température du substrat et les conditions de parois de chambre (température, etc...) [147].

En ce qui concerne le choix des chimies pour le plasma, il est généralement reconnu que la chimie à base de chlore (Cl) est considérée comme la meilleure option pour réaliser la modification chimique lors de la première étape du procédé ALE plasma. Alors que, dans notre cas, nous accordons une attention particulière à la chimie halogénée à base de fluor ( $SF_6$ ,  $C_4F_8$  ou  $CF_4$ ). Cette orientation est due au fait que les chimies à base de chlore sont interdites à utiliser dans notre réacteur FLEXAL en raison des limitations techniques. En effet, les parois de la chambre du réacteur sont en aluminium, ce qui restreint l'utilisation de certains gaz et réactifs contenant du chlore en raison des risques de corrosion [148]. Par la suite, nous présenterons un état de l'art sur la gravure plasma conventionnelle du film  $Ta_2O_5$  plasma à base de chimie fluorocarbonée, en examinant les chimies les plus prometteuses afin d'établir une fenêtre optimale de l'étape de la modification chimique en surface, tout en évitant la gravure chimique pendant cette étape.

#### 4.1.1 Gravure plasma de $Ta_2O_5$ , Si et $SiO_2$ à base de chimie $SF_6$

La chaîne de dissociation de l'hexafluorure de soufre ( $SF_6$ ) engendre des concentrations significatives de fluor atomique, des réactifs et d'espèces ioniques dans le plasma chimique. Ces composants jouent un rôle primordial dans les mécanismes réactionnels impliqués en surface de  $Ta_2O_5$ , de  $SiO_2$  et de Si lors de la gravure plasma [149].

Le procédé gravure plasma conventionnelle du film  $Ta_2O_5$  en utilisant de chimie  $SF_6$  conduit à la formation de produits volatiles de type  $TaF_x$ , tels que le  $TaF_5$  [150]. De même, lors de la gravure plasma de  $SiO_2$  des produits volatiles de type  $SiF_x$  et  $SOF_x$ , tels que le  $SiF_4$ ,  $SOF_2$  et  $SOF_4$ , se forment en surface [151]. Ces produits sont ensuite évacués de la chambre de gravure. Aussi, le plasma à base de chimie  $SF_6$  est largement utilisé lors la gravure de Si en raison de sa capacité à générer des concentrations élevées des atomes de fluor réactifs. Ces atomes interagissent de manière spontanée avec la surface de Si, conduisant à la formation d'espèces volatiles, principalement le  $SiF_4$ , avec des proportions non négligeables d'autres espèces telles que le  $Si_2F_6$  et le  $Si_3F_8$  [152].

L'introduction progressive de gaz d'argon (Ar) ou de l' $O_2$  dans le plasma de  $SF_6$  a permis de modifier les mécanismes réactionnels de la gravure en surface de différents matériaux. En effet, l'injection d'un faible débit de l' $O_2$  dans un plasma  $SF_6/O_2$ , favorise la création d'oxygène atomique (O), qui réagit avec les espèces  $SF_x$  pour produire des molécules telles que  $SOF_2$ ,  $SO_2F_2$  et  $SOF_4$ . Cela induit une libération supplémentaire de fluor atomique (F) dans la phase gazeuse du plasma [153]. En utilisant un débit élevé de l' $O_2$  dans le plasma  $SF_6/O_2$ , les mécanismes de formation de couche de passivation sont favorisés en surface de Si. Ces mécanismes sont expliqués par le fait que les produits volatiles  $SiF_4$  se dissocient dans le plasma en espèces  $SiF_x$ , qui se re-déposent en surface de Si. Les radicaux d'oxygène dans le plasma réagissent avec les sites  $SiF_x$  pour former une couche de passivation de  $SiO_xF_y$  en surface de Si [154]. Cette couche de passivation limite la gravure en surface et conduit à une vitesse de gravure plus faible sur le Si que sur le  $SiO_2$  et  $Ta_2O_5$ .

La dilution de la chimie  $\text{SF}_6$  par un gaz rare tel que l'Ar permet de stabiliser la décharge plasma, d'améliorer la dissociation des gaz fluorés, ainsi que l'uniformité du plasma. L'Ar est également utilisé pour améliorer les mécanismes de gravure plasma en créant un effet de bombardement ionique à la présence d'ions  $\text{Ar}^+$ . Ces ions permettent de briser les liaisons en surface et de créer des sites actifs supplémentaires sur lesquels les radicaux  $\text{SF}_x$  peuvent s'adsorber. De plus, ces ions favorisent la désorption des produits volatiles de la surface et permettent d'obtenir des vitesses de gravure plus importantes. Par exemple, l'impact des ions  $\text{Ar}^+$  lors de la gravure de Si par un plasma  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  se traduit par une cascade de collisions dans la couche  $\text{SiF}_x$ , entraînant la rupture de certaines liaisons Si-Si et Si-F et à leur recombinaison, ce qui conduit à la formation des espèces volatiles  $\text{SiF}_4$  avec une concentration plus importante.

Dans leur étude, Kyu-Pile Lee et al. ont étudié les mécanismes de la gravure de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et de Si, ainsi que l'évolution de la sélectivité de gravure du film Si par rapport au  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [155]. Les mécanismes de la gravure du film Si et du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ont été déterminés en utilisant deux chimies à base de  $\text{SF}_6$  : le  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  et le  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . Les résultats montrent que les vitesses de gravure du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sont plus élevées avec la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  qu'avec la chimie  $\text{SF}_6/\text{Ar}$ . Cette différence est confirmée par le fait que la dilution de  $\text{SF}_6$  avec du gaz  $\text{O}_2$  augmente la concentration de fluor atomique dans la phase plasma, favorisant ainsi la production d'espèces volatiles ( $\text{TaF}_5$ ) supplémentaires en surface du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . L'évolution de la vitesse de gravure de Si est plus faible avec la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  qu'avec la chimie  $\text{SF}_6/\text{Ar}$ . Cette observation est confirmée par le fait que les radicaux d'oxygène conduisent à la création d'une couche de passivation  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  en surface de Si, et également par le fait que les ions d' $\text{Ar}^+$  conduisent à l'augmentation de la vitesse de gravure en Si. Les résultats sur la figure 4.2 confirment que la vitesse de gravure de Si est plus élevée que celle de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , que ce soit avec la chimie  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  ou  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . La sélectivité de la gravure de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par rapport au Si est relativement plus faible ( $< 1$ ), soit de 0,16 avec une chimie  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  et de 0,20 avec une chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  [150].

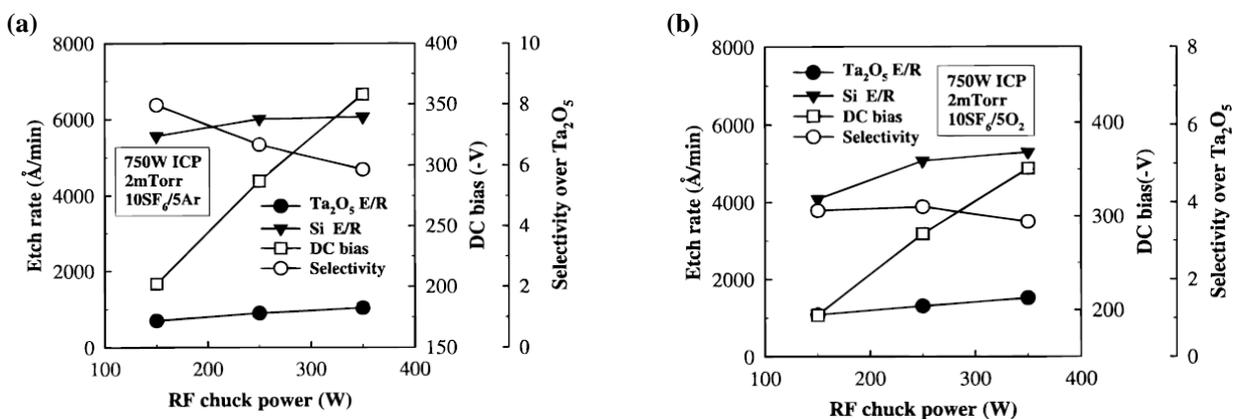


FIGURE 4.2 – Évolution de la vitesse de gravure de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et de Si, ainsi que de la sélectivité de gravure Si/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en fonction de la puissance RF du porte-substrat avec des chimies (a)  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  et (b)  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  [155].

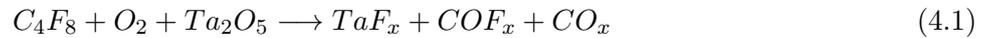
En se basant sur les études précédemment mentionnées, il est envisageable de conclure que l'étape

de modification chimique en surface du film  $Ta_2O_5$ , réalisée à l'aide de la chimie  $SF_6$ , entraîne une consommation significative de la couche sous-jacente (Si), une fois la totalité de la couche  $Ta_2O_5$  aurait été retirée. Pour améliorer la sélectivité de la gravure de  $Ta_2O_5$  par rapport au Si, ainsi que pour éviter les effets indésirables (consommation), il serait nécessaire d'étudier l'utilisation de la chimie fluorocarbonée pour réaliser l'étape de modification chimique du film  $Ta_2O_5$ .

#### 4.1.2 Gravure plasma de $Ta_2O_5$ , Si et $SiO_2$ à base de la chimie fluorocarbonée

Les chimies fluorocarbonées sont largement utilisées dans le domaine de la gravure plasma. Elles sont associées à différents gaz réactifs tels que le  $CF_4$ , le  $C_4F_8$  et le  $CHF_3$ . L'utilisation d'une chimie fluorocarbonée plutôt qu'une chimie  $SF_6$  se révèle essentielle pour améliorer la sélectivité de la gravure des oxydes, tels que le  $Ta_2O_5$  et le  $SiO_2$ , par rapport au matériau Si [154]-[156]. D'ailleurs, l'introduction progressive de gaz tels que l' $O_2$  et le  $H_2$  dans la chimie fluorocarbonée a permis de modifier les mécanismes réactionnels de la gravure plasma, améliorant les sélectivités de gravure des oxydes ( $Ta_2O_5$ ,  $SiO_2$ ) par rapport au Si. Cette amélioration sera expliquée en détails par la suite, en étudiant les mécanismes de gravure plasma des trois matériaux ( $Ta_2O_5$ ,  $SiO_2$ , Si).

Les mécanismes réactionnels de la gravure plasma du film  $Ta_2O_5$  à base de chimie fluorocarbonée sont similaires à ceux en surface du film  $SiO_2$ . Des radicaux  $CF_x$ ,  $C_x$  et O, ainsi que du fluor atomique (F) et de l'oxygène atomique (O) sont générés sous l'effet de l'énergie fournie par la décharge d'un plasma  $C_4F_8/O_2$ . En raison de leur grande réactivité, le fluor atomique (F) réagit avec les atomes de tantale (Ta) présents en surface de  $Ta_2O_5$ , formant des composés volatils  $TaF_x$ . De même, les radicaux  $CF_x$  et  $C_x$  réagissent également avec l'oxygène de  $Ta_2O_5$ , ce qui produit des espèces volatiles supplémentaires telles que les  $CO_x$  et  $COF_x$ . Ces deux mécanismes réactionnels de gravure de  $Ta_2O_5$  sont présentés par l'équation suivante [150]-[157] :



Dans leurs travaux, M. Muttalib et al ont étudié les mécanismes de gravure de  $Ta_2O_5$  en fonction du rapport des débits  $C_4F_8/O_2$  [157]. Ils ont observé une diminution de la vitesse de gravure de  $Ta_2O_5$ , qui commence à se produire lorsque le débit d'injection de la chimie  $C_4F_8$  dans le plasma dépasse 38 sccm, avec un débit constant de 2 sccm pour le gaz  $O_2$  (comme présenté dans la figure 4.3.a). Cette variation est attribuable à la formation d'une couche de polymère  $C_xF_y$  à la surface du film  $Ta_2O_5$ . On en déduit que, lorsque le débit d' $O_2$  est compris entre 2 et 10 sccm, la vitesse de gravure de  $Ta_2O_5$  augmente légèrement en raison de la réaction de l'oxygène avec le carbone déposé à la surface. Cela empêche l'accumulation de polymères  $C_xF_y$  en surface du film  $Ta_2O_5$  (figure 4.3.b). Cependant, en augmentant le débit d' $O_2$  au-delà de 10 sccm, la vitesse de gravure diminue en raison de la réduction de la concentration du fluor atomique dans la phase gazeuse du plasma  $C_4F_8/O_2$  [157].

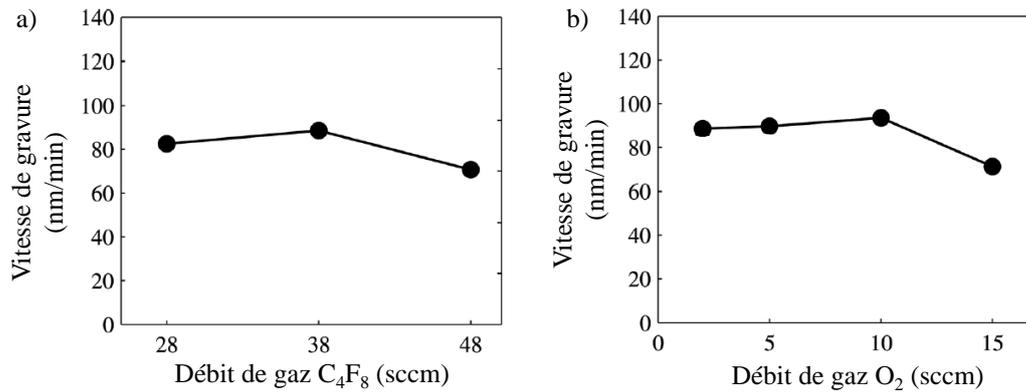


FIGURE 4.3 – Variation de la vitesse de gravure de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a) en fonction du débit de gaz C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> dans le plasma ICP avec un débit constant de gaz O<sub>2</sub> égal à 2 sccm, (b) en fonction du débit de gaz O<sub>2</sub> dans le plasma ICP avec un débit constant de gaz C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> égal à 38 sccm [157].

#### 4.1.2.1 La sélectivité de la gravure de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par rapport au Si et SiO<sub>2</sub>

L'injection d'un faible débit de l'O<sub>2</sub> dans un plasma à base de la chimie fluorocarbonée engendre une réaction entre les radicaux d'oxygène et les espèces CF<sub>x</sub>, ce qui conduit à la formation de radicaux F ainsi que d'espèces stables telles que CO, CO<sub>2</sub> et COF<sub>2</sub> [158]-[159]. Ces derniers réduisent le taux de recombinaison avec les radicaux F, augmentant ainsi la concentration de fluor atomique et accélérant la vitesse de la gravure de Si par rapport à celle des oxydes (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>)[160]. Ces mécanismes réactionnels ont été confirmés par la corrélation entre la vitesse de gravure de Si et la concentration de fluor atomique mesurée dans la phase gazeuse d'un plasma CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> [159]. Dans de telles conditions, la sélectivité de la gravure des oxydes (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>) est faible par rapport au Si.

L'effet inverse de l'injection du débit de l'O<sub>2</sub> dans la chimie fluorocarbonée a également été étudié dans la littérature. En ajoutant un débit élevé de l'O<sub>2</sub>, la production de fluor atomique dans le plasma fluorocarboné est réduite, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de gravure de Si en fonction de la concentration relative en oxygène. La réduction de fluor atomique est due à différents facteurs, telles que des changements dans les mécanismes réactionnels, la densité du plasma ou la température électronique. Selon Mogab et al., une forte concentration en oxygène peut entraîner une diminution du taux de dissociation des molécules de CF<sub>4</sub>, ce qui réduit la production de fluor atomique. Cette diminution de la dissociation est causée par une baisse de l'énergie des électrons résultant d'un excès d'oxygène [159]. Kushner et al. ont également étudié la décharge RF d'un mélange de CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> et ont montré que l'ajout d'oxygène réduit à la fois la densité électronique et l'énergie des électrons [161]. Dans de telles conditions, la sélectivité de la gravure des oxydes tels que Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reste faible par rapport au Si, étant donné que le fluor atomique joue un rôle clé dans les mécanismes de gravure plasma tant pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que pour le Si.

La dilution de la chimie fluorocarbonée (CF<sub>4</sub>) par un débit d'H<sub>2</sub> a pour effet de favoriser la formation d'espèces HF stables pendant les mécanismes de gravure plasma de Si [35]. Les espèces HF entraînent une réduction de la concentration de fluor atomique (F), conduisant à réduire la vitesse de gravure sur Si par rapport à celle des oxydes [162]. De plus, la dilution de la chimie fluorocarbonée par l'H<sub>2</sub> augmente

la vitesse de dépôt de polymère  $C_xF_y$ , ce qui permet d'atteindre un régime où la gravure de Si est complètement bloquée tandis que les oxydes continuent d'être gravés [163]. Dans de telles conditions, la sélectivité de la gravure des oxydes tels que  $Ta_2O_5$  est élevée par rapport au Si. Cette sélectivité entraîne une réduction de la consommation de la couche sous-jacente (Si) une fois que la totalité de la couche  $Ta_2O_5$  aurait été retirée. D'où, l'injection d' $H_2$  dans un plasma fluorocarboné ( $CF_4$ ) permet d'optimiser l'étape de modification chimique du procédé ALE, en ralentissant la gravure chimique en surface du film  $Ta_2O_5$  tout en maintenant une sélectivité de gravure ALE entre  $Ta_2O_5$  et Si. L'étude menée par Seki et al. met en évidence ces avantages de manière significative. Ils ont étudié les mécanismes de la gravure plasma de  $Ta_2O_5$ ,  $SiO_2$  et Si en utilisant trois chimies à base fluorocarbonée ( $CF_4$ ) [164]. La première chimie repose sur l'utilisation du gaz réactif  $CF_4$  pur, la deuxième sur une combinaison de 80 sccm de gaz réactif  $CF_4$  et 20 sccm de gaz  $H_2$ , tandis que la troisième repose sur une combinaison de 95 sccm de gaz réactif  $CF_4$  et 5 sccm de gaz  $O_2$ . Le tableau 4.1 présente les vitesses de gravure plasma de trois matériaux ( $Ta_2O_5$ ,  $SiO_2$ , Si) obtenues en utilisant les trois chimies.

	Vitesse de gravure de $Ta_2O_5$ ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	Vitesse de gravure de $SiO_2$ ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	Vitesse de gravure de Si ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	Sélectivité ( $Ta_2O_5/SiO_2$ )	Sélectivité ( $Ta_2O_5/Si$ )
$CF_4$	190	330	270	0,57	0,7
$CF_4/H_2$	140	300	100	0,46	1,4
$CF_4/O_2$	200	380	300	0,52	0,66

TABLE 4.1 – L'évolution de la vitesse de gravure RIE de  $Ta_2O_5$ ,  $SiO_2$  et Si, et la sélectivité de gravure de  $Ta_2O_5$  par rapport au  $SiO_2$  et au Si en fonction des différentes chimies ( $CF_4$  -  $CF_4/H_2$  -  $CF_4/O_2$ ) [164].

Les résultats sont interprétés de la manière suivante : Tout d'abord, en utilisant une chimie  $CF_4$  pur, la vitesse de gravure plasma du film  $Ta_2O_5$  a été mesurée à 190  $\text{\AA}/\text{min}$ , celle de  $SiO_2$  à 330  $\text{\AA}/\text{min}$  et celle de Si à 270  $\text{\AA}/\text{min}$ . Ils ont constaté une faible sélectivité de gravure du film  $Ta_2O_5$  par rapport au  $SiO_2$  et au Si. La faible vitesse de gravure de  $Ta_2O_5$  par rapport au  $SiO_2$  est principalement liée à l'énergie de liaison Ta-O ( $U_{Ta-O} = 839,7$  kJ/mol), qui est supérieure à celle de Si-O ( $U_{Si-O} = 398$  kJ/mol) [165]. Cela conduit à une réduction de la rupture des liaisons en surface du film  $Ta_2O_5$  par rapport à celles en surface du film  $SiO_2$ .

Dans le cas où la chimie  $CF_4$  (80 sccm) est diluée par un gaz  $H_2$  (20 sccm), la vitesse de gravure plasma de  $Ta_2O_5$  est réduite à 140  $\text{\AA}/\text{min}$ , celle de  $SiO_2$  est réduite à 300  $\text{\AA}/\text{min}$  et celle de Si est réduite à 100  $\text{\AA}/\text{min}$ . Ils ont constaté une bonne sélectivité de gravure plasma de  $Ta_2O_5$  par rapport au Si, atteignant une valeur de 1,4. Par conséquent, la forte réduction de la vitesse de gravure en Si est liée principalement à la réduction de la concentration de fluor atomique en phase gazeuse du plasma  $CF_4/H_2$ , en raison de la formation des espèces HF [35]-[163]. Cependant, la présence d'oxygène en surface de  $SiO_2$  et  $Ta_2O_5$  atténue la forte réduction de leur vitesse de gravure, car l'oxygène réagissant avec les espèces réactives du plasma forme des produits volatils tels que CO,  $CO_2$  et  $COF_2$ .

Dans le cas où la chimie  $CF_4$  (95 sccm) est diluée par un faible débit de gaz  $O_2$  (5 sccm), la vitesse de gravure du film  $Ta_2O_5$  est augmentée à 200  $\text{\AA}/\text{min}$ , celle du film  $SiO_2$  est augmentée à 380  $\text{\AA}/\text{min}$  et celle

du film Si est augmentée à 300 Å/min. Ces augmentations ont déjà été expliquées par M. Muttalib et al., qui ont mis en évidence le rôle crucial de l'O<sub>2</sub> dans la réduction de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée en surface des matériaux [157]. Ils ont souligné son rôle dans l'augmentation de la concentration de fluor atomique dans la phase gazeuse du plasma CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Ces deux rôles expliquent l'effet négatif de l'O<sub>2</sub> dans l'amélioration de la sélectivité de la gravure entre Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et SiO<sub>2</sub> ou entre Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Si.

Après avoir examiné les différents mécanismes de gravure plasma des matériaux Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> et Si, la dilution de la chimie fluorocarbonée CF<sub>4</sub> par H<sub>2</sub>, permet de créer une étape de modification chimique du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en ayant une vitesse de gravure chimique minimale parmi les combinaisons possibles de chimies fluorocarbonées. Ainsi, en combinant une chimie CF<sub>4</sub> avec un gaz H<sub>2</sub>, il est possible d'atteindre une sélectivité de gravure efficace entre le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et le Si, tout en réduisant la consommation en surface de la couche sous-jacente (Si) une fois que la totalité de la couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été retirée.

#### 4.1.2.2 Effet de la température du substrat sur l'étape de modification chimique

La température du substrat joue un rôle important en influençant la cinétique de réaction chimique en surface lors d'un procédé de gravure plasma, ainsi que sur la sélectivité entre les matériaux. Afin de faciliter l'alternance des procédés PE(ALD) et ALE appliqués au film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au sein d'un même équipement dans le cadre de l'approche en super-cycle, l'étape de modification chimique du procédé ALE a été optimisée à une température de substrat de 250°C, correspondant à la température de dépôt PE(ALD). À cette température, la modification chimique ne provoque pas le dépôt d'une couche fluorocarbonée réactive à la surface du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, étant donné que la température de dépôt de ce type de couche est généralement inférieure à 220°C [166]. Pour atteindre l'objectif de l'étape de modification chimique, nous avons choisi de mettre en place une étape de fluorination par un plasma CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, permettant ainsi de modifier chimiquement la surface du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de produire des composants de type Ta-F. Cette étape de fluorination a pour effet de fragiliser la couche superficielle de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, étant donné que l'énergie de liaison Ta-F ( $U_{Ta-F} = 573 \pm 13$  kJ/mol) est inférieure à celle du Ta-O ( $U_{Ta-O} = 839,7$  kJ/mol) [165].

## 4.2 Développement d'un procédé de gravure ALE de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Les conditions optimales des étapes clés du procédé de gravure ALE plasma de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seront déterminées à travers des études paramétriques approfondies. Nous allons dans un premier temps étudier les effets des paramètres du plasma ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> sur l'étape de fluorination de la couche superficielle du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ensuite, nous allons analyser en détail les paramètres du plasma ICP d'Ar ayant un impact sur l'étape de pulvérisation physique en Ar<sup>+</sup> anisotrope de la couche fluorée en surface de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Enfin, nous allons successivement combiner l'aspect chimique et l'aspect physique de la gravure plasma de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en optimisant le procédé de gravure cyclique ALE plasma.

### 4.2.1 Étape de fluorination de la couche superficielle de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

L'étape de la fluorination de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doit être autolimitée en surface, indépendamment de la durée d'exposition au plasma CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, afin que la gravure ALE soit idéale. De plus, il est essentiel que la vitesse de gravure en surface de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soit négligeable pendant cette étape. Dans ce contexte, nous avons généré un plasma ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> sans appliquer une puissance RF bias (tension de polarisation  $V_{dc}$ ) sur le porte-substrat, dans le but d'éviter le bombardement ionique de la surface. Quant à la pression dans le réacteur, elle est fixée à 80 mTorr, afin de réduire le degré de dissociation des molécules de CF<sub>4</sub>, ce qui diminue la concentration de fluor atomique dans le plasma CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, et limite ainsi la gravure chimique de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Par la suite, nous prévoyons d'optimiser l'étape de la fluorination de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en étudiant les différents paramètres du plasma ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, tels que les débits des gaz (CF<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>) et la durée d'exposition de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au plasma ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Une fois que nous aurons déterminé les conditions optimales, nous confirmerons la création de la couche fluorée Ta-F en surface de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en réalisant des analyses XPS.

#### 4.2.1.1 Influence de la dilution de CF<sub>4</sub> par H<sub>2</sub>

Le premier paramètre à étudier pour créer une étape de fluorination de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sans induire une gravure chimique est le rapport des débits de gaz de CF<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub>. Avant d'entamer l'étude, les conditions initiales du plasma ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> sont les suivantes : une puissance source ICP de 100 W, une pression de 80 mTorr, une durée de plasma CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> de 10 sec sans puissance RF bias (tension de polarisation  $V_{dc}$ ) sur le porte-substrat. Ensuite, nous avons fait varier le rapport des débits CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Avec chaque rapport CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, nous avons exposé le film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par 30 cycles pour déterminer le rapport optimal permettant de fluorer la surface de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Chaque cycle est composé de deux étapes : un plasma de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> de 10 sec et une purge d'Ar de 10 sec. Nous avons mesuré en temps réel la vitesse moyenne de la gravure de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur l'ensemble des 30 cycles à l'aide d'une acquisition ellipsométrique *in-situ*. Les résultats obtenus illustrés dans la figure 4.4 s'expliquent comme suit. Pour un plasma CF<sub>4</sub> pur, nous avons observé une gravure chimique de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, avec une vitesse de gravure chimique élevée égale à 1,2 nm/cycle. Cette gravure chimique est liée principalement à la quantité importante de fluor atomique généré dans la phase gazeuse du plasma ICP, dans ce cas, le plasma CF<sub>4</sub> pur ne peut pas être utilisé pour créer une réaction de fluorination autolimitée en surface de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La dilution du plasma CF<sub>4</sub> avec du gaz H<sub>2</sub> montre une diminution considérable de la vitesse de la gravure chimique de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, jusqu'à devenir quasi-nulle (0,07 nm/cycle) pour une forte dilution par un gaz H<sub>2</sub> (un rapport de débit CF<sub>4</sub> (5 sccm) /H<sub>2</sub> (40 sccm) << 1). Cette réduction de la vitesse de gravure de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est principalement due à la dilution de plasma

$\text{CF}_4$  par un flux important d' $\text{H}_2$ , réduisant la concentration atomique de fluor dans la phase gazeuse du plasma ICP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ . Cela réduit la formation de produits volatils de Ta-F en surface de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . En plus, le film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est généralement considéré comme chimiquement stable et résistant aux réactions avec les espèces hydrogènes dans des conditions standards [167]. Pour conclure, le rapport des débits  $\text{CF}_4$  (5 sccm) /  $\text{H}_2$  (40 sccm) est le plus optimal pour générer une réaction chimique autolimitée en surface de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par un plasma ICP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  lors de l'étape de fluorination.

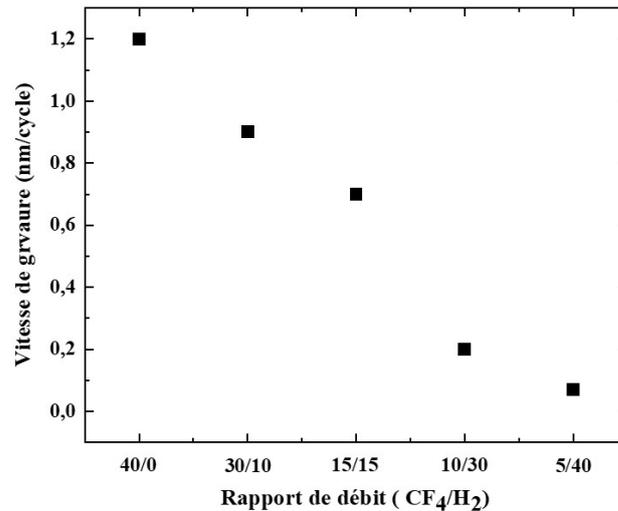


FIGURE 4.4 – L'évolution de la vitesse de gravure de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  lors l'étape de fluorination en fonction du rapport des débits (débit  $\text{CF}_4$ )/(débit  $\text{H}_2$ ).

#### 4.2.1.2 Influence de la durée du plasma $\text{CF}_4/\text{H}_2$

Par la suite, nous avons examiné l'impact de la durée de l'exposition du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  au plasma ICP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  sur la réaction chimique autolimitée en surface. Les conditions initiales du plasma ICP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  sont les mêmes que celles sélectionnées dans le paragraphe précédent : une puissance source ICP de 100 W, une pression de 80 mTorr, un rapport des débits  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  à 5 pour 40, et une température du substrat de  $250^\circ\text{C}$ . Dans notre étude, nous avons réalisé une mesure *in-situ* de l'épaisseur d'une couche de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en temps réel pendant une exposition de 3 min au plasma  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ . Nous avons utilisé un modèle ellipsométrique bicouche pour effectuer cette mesure. Ce modèle consiste en une couche de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  formée sur une couche interfaciale de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur fixée à 1.5 nm sur le substrat de Si.

Avec ce modèle, nous avons détecté une légère évolution stable de l'épaisseur en surface de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  dans la plage de temps de 10 sec à 100 sec d'exposition au plasma ICP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  (comme illustré dans la figure 4.5). Cette évolution confirme la modification chimique en surface, mais sans formation de couche de fluorocarbonée (CF), comme la température du substrat est égal à  $250^\circ\text{C}$ . Ainsi, nous pouvons confirmer que l'étape de la fluorination de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est autolimitée en surface.

Au-delà de 100 sec d'exposition au plasma ICP de  $CF_4/H_2$ , la modification chimique en surface de  $Ta_2O_5$  conduit à une diminution progressive de son épaisseur. Ceci peut s'expliquer par un changement de l'indice optique de la couche modifiée, ou elle pourrait représenter un début d'une région de gravure chimique en surface de  $Ta_2O_5$ . Afin d'atteindre une gravure ALE idéale tout en garantissant une réaction chimique autolimitée en surface de  $Ta_2O_5$  pendant l'étape de fluorination, nous avons choisi de fixer la durée du plasma ICP de  $CF_4/H_2$  à 10 sec.

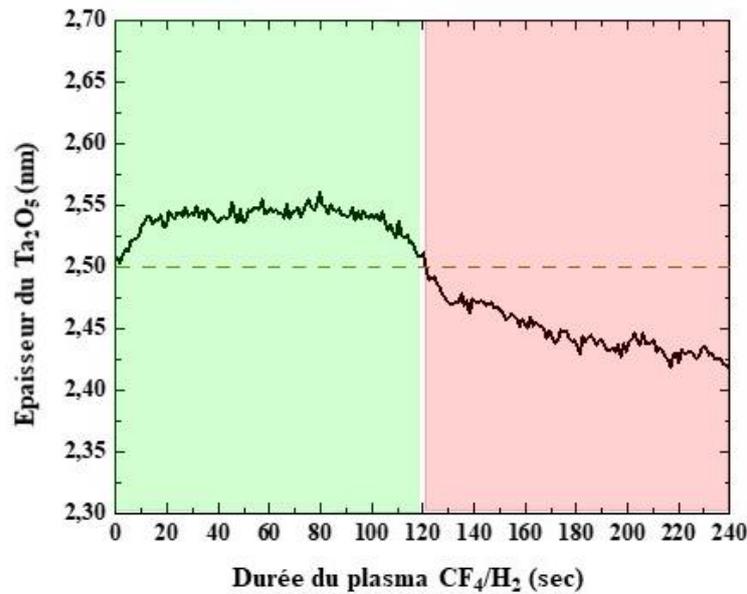


FIGURE 4.5 – L'évolution de l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  mesuré par ellipsométrie en fonction de la durée de plasma ICP de  $CF_4/H_2$ .

#### 4.2.1.3 État de fluorination de la couche superficielle de $Ta_2O_5$

Des analyses XPS angulaires ont été réalisées sur un film de  $Ta_2O_5$  fluoré dans le but de confirmer l'étape de la fluorination optimisée précédemment. Nous avons tout d'abord exposé un film de  $Ta_2O_5$  au plasma ICP de  $CF_4/H_2$  en utilisant les conditions déterminées précédemment : une puissance source ICP de 100 W, une pression de plasma de 80 mTorr, un rapport de débit  $CF_4/H_2$  égale à 5/40 et une durée de plasma  $CF_4/H_2$  de 10 s. Ensuite, nous avons réalisé des analyses XPS angulaires dans des conditions *ex-situ* (c'est à dire avec une remise à l'air du film  $Ta_2O_5$  fluoré avant les analyses XPS). Les résultats des analyses XPS *ex-situ* ne reflètent pas exactement l'état de surface de  $Ta_2O_5$  fluoré obtenu dans le réacteur sous vide, mais ils permettent toutefois de confirmer la formation d'une couche superficielle fluorée Ta-F en surface de  $Ta_2O_5$ . La figure 4.6.a et la figure 4.6.b présentent les spectres  $C1s$  et  $F1s$  détectés avec un angle  $76,23^\circ$  de mesure, sensible à l'état de surface de  $Ta_2O_5$ . Nous avons analysé précisément ces spectres XPS afin de confirmer la formation de liaisons F-Ta en surface de  $Ta_2O_5$ . Le pic attribué à la liaison Ta-F (685 eV) sur le spectre  $F1s$  confirme la fluorination de la surface de  $Ta_2O_5$  [168]. En outre, le spectre  $C1s$  présente trois pics correspondant à des liaisons C-C, C-O et C=O [95]. Ces contributions

sont attribuées à la contamination carbonée de la surface due à l'exposition de la surface à l'air avant l'analyse XPS. Il convient de souligner que nous n'avons identifié aucun pic correspondant aux liaisons C-F dans les spectres  $C1s$  et  $F1s$ . Ce résultat confirme l'absence de formation d'une couche fluorocarbonée en surface de  $Ta_2O_5$  lié à la température élevée ( $250^\circ C$ ) du substrat pendant cette étape. En plus, les analyses XPS angulaires en fonction de profondeur du film  $Ta_2O_5$ , montrent la présence des composantes F-Ta principalement en surface du film  $Ta_2O_5$  (figure 4.6.c).

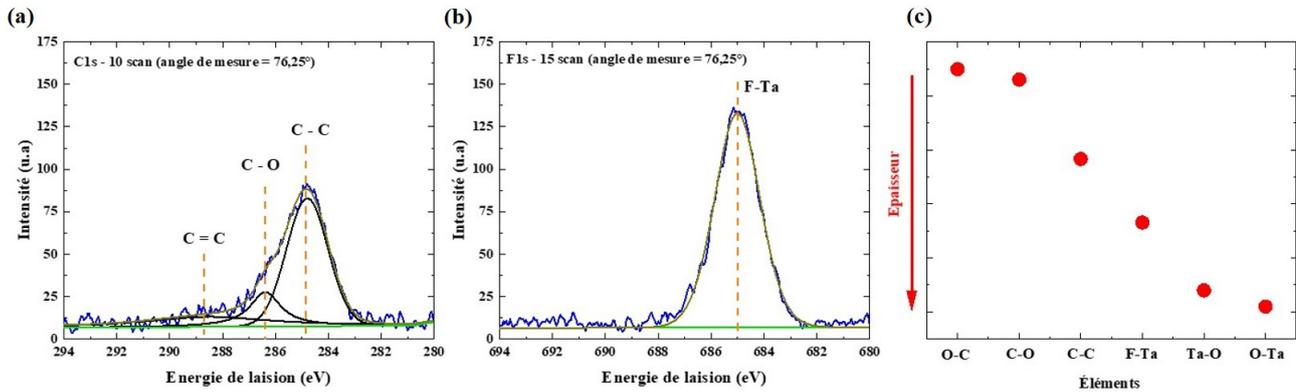


FIGURE 4.6 – Vérification de l'étape de fluorination du film  $Ta_2O_5$  par mesure XPS angulaire avec un angle sensible en surface ( $76,25^\circ$ ) : (a) Spectre  $C1s$ , (b)  $F1s$  et (c) Distribution atomique en fonction de l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  fluoré.

Ainsi, nous avons confirmé grâce aux analyses XPS, que les paramètres du plasma  $CF_4/H_2$  précédemment optimisés conduisent à une étape de fluorination en surface de  $Ta_2O_5$ . Dans le paragraphe suivant, nous aborderons l'optimisation de la deuxième étape clé d'un procédé de gravure ALE, qui est l'étape d'élimination physique de la couche superficielle fluorée de  $Ta_2O_5$ .

### 4.2.2 Optimisation de l'étape de pulvérisation physique de la couche fluorée

Deux critères ont été pris en considération en vue de l'optimisation de l'étape de pulvérisation physique de la couche superficielle fluorée de  $Ta_2O_5$ . Le premier critère visait à garantir l'anisotropie de la gravure ALE, afin de retirer uniquement la couche superficielle fluorée de  $Ta_2O_5$  à la surface horizontale de la structure 3D. Le deuxième critère à respecter consistait à retirer sélectivement la couche fluorée (Ta-F) vis-à-vis de  $Ta_2O_5$ . Pour répondre à ces exigences, nous avons utilisé un plasma d'Ar à faible pression ( $< 20$  mTorr). Cette condition de plasma permet d'obtenir une étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$  anisotrope en raison d'un bombardement ionique directif (gaine du plasma est non-collisionnelle). De plus, pour avoir une sélectivité de gravure  $Ta_2O_5$  fluoré :  $Ta_2O_5$ , l'énergie des ions doit être supérieure au seuil de pulvérisation physique de  $Ta_2O_5$  fluoré et inférieure au seuil de pulvérisation de  $Ta_2O_5$  ( $E_{seuil}$  de  $Ta_2O_5$  fluorée  $< E_{ion} < E_{seuil}$  de  $Ta_2O_5$ ). Pour mettre en évidence les deux critères mentionnés précédemment, nous avons évalué par des mesures ellipsométriques *in-situ*, la vitesse de pulvérisation physique de  $Ta_2O_5$  par des ions  $Ar^+$  en fonction de la puissance de polarisation RF bias appliquée sur le porte-substrat (figure 4.7). Il convient de noter que l'étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$  de  $Ta_2O_5$  a été réalisée avec les conditions suivantes : la puissance source de plasma ICP d'Ar égale à 300W et la pression dans le réacteur égale à 15 mTorr.

La vitesse de pulvérisation physique de  $Ta_2O_5$  en fonction de la puissance RF bias présente l'évolution suivante (courbe noire) : pour une puissance inférieure à 19 W, la vitesse de pulvérisation est négligeable et proche de 0,05 nm/min. Au-delà de cette puissance, la vitesse de gravure du film  $Ta_2O_5$  augmente linéairement pour atteindre une valeur de 0,5 nm/min à 50 W. Le seuil de pulvérisation du film  $Ta_2O_5$  est donc d'environ 19 W.

La durée du plasma d'Ar a été suffisamment longue (10 minutes) à chaque niveau de puissance de polarisation RF bias appliquée afin de pouvoir détecter des effets de pulvérisation physique en  $Ar^+$  de la surface de  $Ta_2O_5$ . Afin de comprendre la raison de ces faibles effets, nous avons mesuré l'énergie moyenne des ions créés par un plasma ICP d'Ar et arrivant au porte-substrat pour chaque puissance de polarisation RF bias appliquée. L'énergie moyenne mesurée de ces ions, présente une évolution entre 12 et 162 eV lorsque la puissance de polarisation RF est augmentée de 0 à 50 W (courbe rouge), comme présenté par la figure 4.7. Dans leurs travaux, Kessels et al ont estimé l'énergie des ions créés par un plasma ICP d'Ar dans le même type de réacteur FLEXAL et sous les conditions suivantes :  $P_{ICP} = 100$  W et une pression de 8 mTorr [169]. Ils ont démontré une variation de l'énergie des ions allant de 25 à 265 eV lorsque la puissance de polarisation RF bias appliquée sur porte-substrat était augmentée de 0 à 50 W. En comparant l'évolution de l'énergie des ions mesurée dans notre réacteur à celle estimée par Kessels et al, nous avons constaté que les ions atteignant le porte-substrat dans notre réacteur présentaient des énergies ioniques relativement faibles. Cette observation explique pourquoi il est nécessaire d'appliquer un long plasma d'Ar pour avoir d'effet de pulvérisation physique en  $Ar^+$  de  $Ta_2O_5$ . En raison de cette faible énergie des ions atteignant le porte-substrat, nous avons éprouvé des difficultés pour déterminer le seuil de pulvérisation physique en  $Ar^+$  de  $Ta_2O_5$  fluoré en utilisant des mesures ellipsométriques *in-situ*.

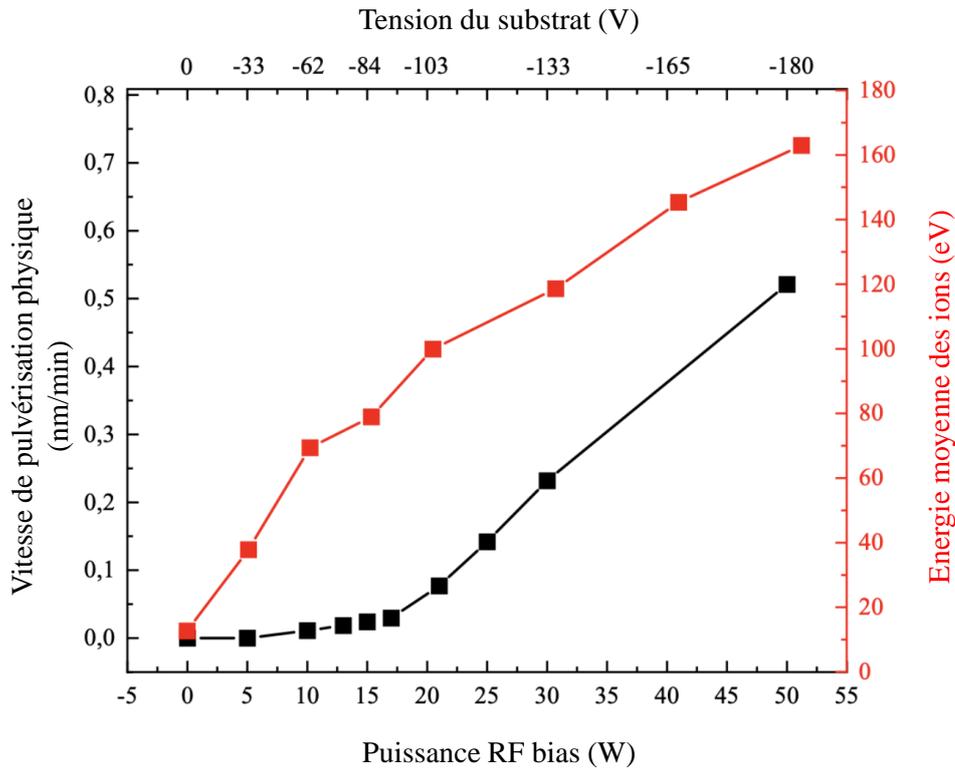


FIGURE 4.7 – Vitesse de la pulvérisation physique de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par des ions  $\text{Ar}^+$  et l'énergie moyenne des ions d' $\text{Ar}^+$  en fonction de la puissance RF bias (W) et de la tension  $V_{dc}$  du substrat (V).

Pour déterminer le temps d'exposition au plasma d' $\text{Ar}^+$  nécessaire pour retirer la couche fluorée de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et que la couche fluorée en surface de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est gravée plus rapidement que la celle non-fluorée, nous avons appliqué une puissance RF bias légèrement supérieure à la puissance seuil de pulvérisation de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Dans ce contexte, nous avons suivi en temps réel l'évolution de l'épaisseur de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  fluoré soumis à un plasma d' $\text{Ar}^+$  ( $P_{ICP} = 300$  W, pression = 15 mTorr) sous une puissance RF bias de 21 W appliquée au porte-substrat (figure 4.8). Les deux mesures sont effectuées dans des conditions où les parois du réacteur sont parfaitement propres, afin d'éviter tout effet de contamination des parois sur la cinétique de gravure de la couche fluorée Ta-F.

Tout d'abord, une diminution linéaire de l'épaisseur de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a été observée en fonction de la durée d'application du plasma d' $\text{Ar}^+$  (courbe bleue), indiquant que la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est constante (0,15 nm/min). Cependant, une diminution non-linéaire de l'épaisseur du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  fluoré a été détectée en fonction de la durée d'exposition au plasma d' $\text{Ar}^+$  (courbe rouge), elle devient linéaire après un certain temps avec une valeur de vitesse de pulvérisation égale à celle de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (0,15 nm/min). En fait, au cours des 15 premières secondes du plasma  $\text{Ar}^+$ , la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  fluoré présente une valeur relativement élevée, principalement due à pulvérisation physique de la couche modifiée Ta-F en surface, puisque l'énergie de liaison des composants Ta-F est inférieure à celle du Ta-O. La diminution de la vitesse de pulvérisation physique en

$Ar^+$  de  $Ta_2O_5$  fluoré avant d'atteindre une valeur identique à celle de  $Ta_2O_5$ , est probablement liée à la pénétration des espèces fluorées en profondeur du film  $Ta_2O_5$ . Cela se produit à la fois lors l'étape de fluorination et pendant l'étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$  directionnelle.

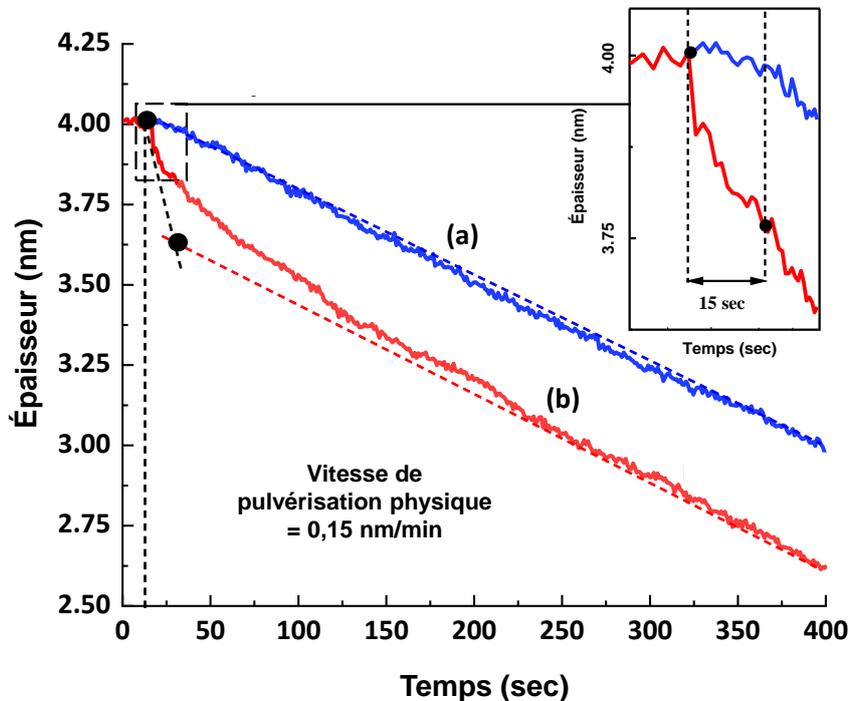


FIGURE 4.8 – L'évolution de l'épaisseur de (a)  $Ta_2O_5$  (courbe bleue); (b)  $Ta_2O_5$  préalablement soumis à l'étape de fluorination ( $P_{ICP} = 100W$ , pression = 80 mTorr, temps= 10 sec,  $CF_4$  (5 sccm)/  $H_2$  (40 sccm)) (courbe rouge), sous une pulvérisation d' $Ar$  avec une puissance bias égale à 21 W.

L'évolution de l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  et de  $Ta_2O_5$  fluoré pendant un plasma d' $Ar$  ( $P_{ICP} = 300 W$ , pression = 15 mTorr,  $P_{bias} = 21 W$ ) montre qu'il est nécessaire d'appliquer 15 sec de pulvérisation physique en  $Ar^+$  pour éliminer la couche fluorée Ta-F en surface de  $Ta_2O_5$  fluoré. De plus, nous avons démontré également que la pulvérisation physique en  $Ar^+$  n'était pas autolimitée en surface. Ainsi, nous avons catégorisé le mode de gravure ALE que nous avons développé comme un mode de gravure quasi-ALE. Par la suite de notre étude, nous confirmerons l'optimisation globale du procédé de gravure quasi-ALE cyclique de  $Ta_2O_5$  en alternant une étape de la fluorination chimique avec une étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$  dans chaque cycle de la gravure, tout en déterminant la synergie du procédé quasi-ALE.

### 4.2.3 Optimisation du procédé ALE de $Ta_2O_5$

Le procédé quasi-ALE se compose d'étapes successives, telles qu'illustrées dans la figure 4.9.a. Tout d'abord, une étape de stabilisation de pression de la chambre à 80 mTorr est effectuée avec un flux de  $CF_4$  (5 sccm)/ $H_2$  (40 sccm) pendant 4s. Ensuite, le film de  $Ta_2O_5$  est exposé au plasma de  $CF_4/H_2$  ( $P_{ICP} = 100 W$ , pression = 80 mTorr,  $CF_4$  (5 sccm)/ $H_2$  (40 sccm)) pendant 10 sec pour réaliser l'étape de

fluorination en surface. Une étape de purge de la chambre est ensuite effectuée afin d'évacuer du réacteur les gaz réactifs, en utilisant du gaz inerte (Ar) pendant 10 sec sous une pression de 80 mTorr. Ensuite, une étape de stabilisation de la pression de la chambre à 15 mTorr est effectuée en faisant circuler un flux d'Ar pendant 3 sec. La troisième étape consiste à pulvériser la couche fluorée en surface de  $Ta_2O_5$  à l'aide d'un plasma d'Ar ( $P_{ICP} = 300$  W,  $P_{bias} = 21$  W, temps = 15 sec, pression = 15 mTorr). Enfin, une seconde étape de purge de 10 sec est répétée sous une pression de 80 mTorr avec de l'Ar.

L'épaisseur du film  $Ta_2O_5$  a été mesurée en temps réel au cours de chaque étape du procédé quasi-ALE (figure 4.9.b). Pendant l'étape de fluorination par le plasma  $CF_4/H_2$ , la réaction de modification chimique en surface devient autolimitée après 10 sec, ce qui est illustré par la stabilisation de l'épaisseur mesurée de  $Ta_2O_5$  fluoré (courbe verte). Alors que, pendant les 15 sec de l'étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$  de  $Ta_2O_5$  fluoré (courbe rouge), la réaction d'élimination physique en surface n'est pas autolimitée puisqu'on observe une diminution continue de l'épaisseur mesurée. Cependant, le procédé quasi-ALE montre une vitesse de gravure de  $0,95 \text{ \AA}/\text{cycle}$ . Bien que cette vitesse de gravure soit proche de la vitesse GPC de  $Ta_2O_5$  ( $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$ ), ces résultats suggèrent qu'un cycle quasi-ALE élimine une épaisseur de  $Ta_2O_5$  équivalente à celle déposée en un cycle de dépôt PE(ALD).

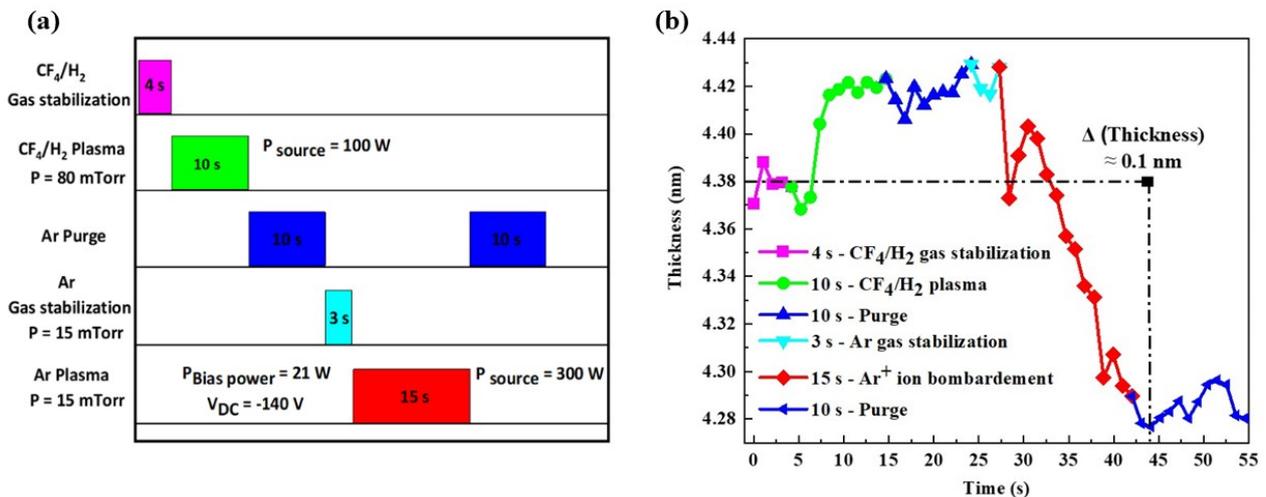


FIGURE 4.9 – (a) Détails du procédé quasi-ALE de  $Ta_2O_5$  et (b) Mesure *in-situ* de l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  pendant un cycle du procédé quasi-ALE développé.

Pour évaluer la performance du procédé quasi-ALE de  $Ta_2O_5$ , nous avons examiné la synergie entre l'étape de fluorination et l'étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$  de  $Ta_2O_5$ . Pour la déterminer, nous avons utilisé l'équation 1.12, en calculant la vitesse de gravure de film  $Ta_2O_5$  lors de l'exécution indépendante de l'étape de fluorination et de l'étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$ .

La vitesse de gravure de  $Ta_2O_5$  pendant l'étape de fluorination est négligeable, puisque la réaction de modification chimique est autolimitée en surface. En revanche, pour évaluer la vitesse de gravure de  $Ta_2O_5$  lors de l'étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$ , nous avons effectué 30 cycles de gravure dans des conditions où les parois de la chambre ont été contaminées par le fluor. Chacun de ces cycles est composé d'un plasma d' $Ar^+$  ( $P_{ICP} = 300$  W, pression = 15 mTorr) de 15 sec sous une puissance RF bias égale

à 21 W ( $V_{dc} = -140$  V), suivi d'une étape de purge en Ar de 10 sec. Nous avons mesuré une vitesse de pulvérisation physique en  $Ar^+$  de  $Ta_2O_5$  égal à  $0,25 \text{ \AA}/\text{cycle}$  (figure 4.10).

Les vitesses mesurées sont comme suit : celle de gravure chimique de  $Ta_2O_5$  pendant l'étape de fluorination est négligeable, quant à la gravure physique de  $Ta_2O_5$  lors de l'étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$  est de  $0,25 \text{ \AA}/\text{cycle}$ , ainsi que la vitesse de gravure EPC du procédé quasi-ALE est de  $0,95 \text{ \AA}/\text{cycle}$ . À partir de ces valeurs de vitesse, nous avons déduit une synergie de 73 % du procédé quasi-ALE développé. Bien que relativement faible, cette synergie est principalement attribuable à la vitesse de gravure élevée observée lors de l'étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$  de  $Ta_2O_5$ . Deux facteurs y contribuent : premièrement, la contamination des parois de la chambre par le fluor, et deuxièmement, l'énergie élevée des ions atteignant le porte-substrat, dépassant ainsi le seuil de pulvérisation de  $Ta_2O_5$ . Ces deux facteurs entraînent un contrôle de gravure limité, en particulier au niveau de l'interface entre le film  $Ta_2O_5$  et les couches sous-jacentes (Si,  $SiO_2$ ). De plus, il est probable que des effets de consommation et des endommagements seraient observés au niveau de l'interface de  $Ta_2O_5$ . Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous allons développer des stratégies visant à prévenir l'effet de contamination des parois par le fluor, dans le but d'obtenir une gravure ALE idéale, avec une synergie s'approchant des 100 %.

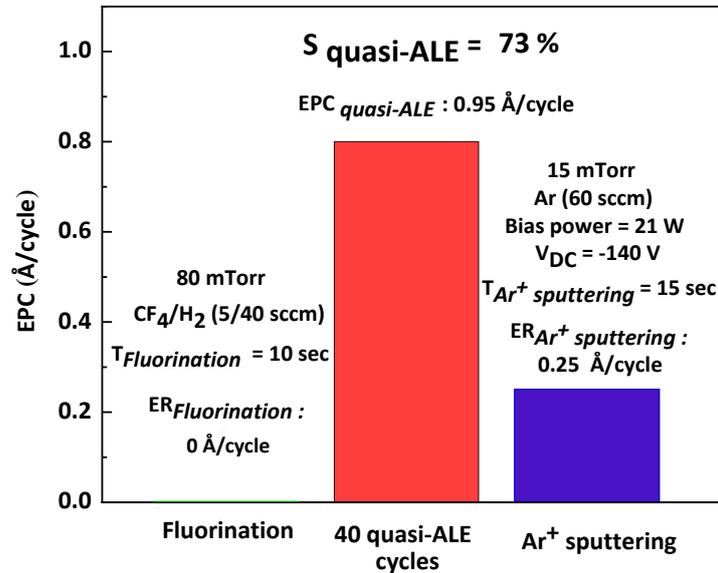


FIGURE 4.10 – Variations des vitesses de gravure EPC en fonction de différents modes de gravure : illustration de l'effet de synergie ALE ( $CF_4/H_2 - Ar$ ).

Pour conclure, nous avons déterminé les paramètres optimaux pour réaliser l'étape de fluorination en surface de  $Ta_2O_5$ , ainsi que l'étape de pulvérisation physique en  $Ar^+$  anisotrope. Nous avons confirmé la formation d'une couche fluorée en surface de  $Ta_2O_5$  grâce à des mesures XPS, en détectant un pic correspondant à la liaison Ta-F (à 685 eV) dans le spectre F1s. Nous avons ainsi démontré qu'avec un plasma d'Ar sous une puissance RF bias de 21 W, la couche fluorée en surface de  $Ta_2O_5$  peut être éliminée en 15 sec. Nous avons également étudié l'optimisation d'un procédé quasi-ALE dans le but de réaliser une gravure anisotrope des espaceurs de  $Ta_2O_5$ . La vitesse de gravure EPC de  $Ta_2O_5$  égale est de

0,95 Å/cycle, avec une synergie du procédé ALE atteignant les 73%. Par la suite, nous allons présenter l'optimisation d'une approche en super-cycle basée sur le procédé de gravure quasi-ALE plasma.

### 4.3 Dépôt TSD latéral de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ à base d'une gravure quasi-ALE

Dans ce paragraphe, nous présentons l'optimisation du dépôt TSD des espaceurs latéraux de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , en utilisant l'approche super-cycles. Cette fois-ci, nous avons combiné un dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  conforme par PE(ALD) avec une gravure quasi-ALE anisotrope qui avait été développée précédemment. Deux études seront présentées par la suite. La première étude portera sur l'optimisation de l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE» sur un substrat pleine plaque de Si. La deuxième étude se concentrera sur l'application de cette approche optimisée sur une structure 3D. L'objectif de cette deuxième étude est de mettre en évidence, de manière comparative, les avantages de l'intégration d'une gravure quasi-ALE anisotrope dans la réalisation des espaceurs latéraux de la grille du transistor 3D. Pour évaluer ces avantages, nous examinerons deux critères : le premier est l'état de la surface horizontale de Si de la structure 3D (représentant la surface horizontale de la zone active du transistor 3D) après l'application de l'approche en super-cycle. Et le deuxième portera sur l'état morphologique des espaceurs déposés sur les flancs latéraux de la structure 3D.

#### 4.3.1 Étude de dépôt TSD sur une pleine plaque (2D)

Le protocole expérimental suivi pour optimiser l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE» consistait à utiliser le même nombre de super-cycles « PE(ALD)/pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  » qu'on a développé dans le chapitre 3. Cela, nous a permis de comparer précisément l'effet du remplacement de l'étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  par un procédé de gravure quasi-ALE. Dans cette optique, cinq super-cycles ont été réalisés sur un substrat pleine plaque de Si. Chaque super-cycle comprenait un dépôt conforme de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  à travers 40 cycles de procédé PE(ALD), suivi d'une gravure cyclique quasi-ALE anisotrope. Cette dernière est elle-même composée de deux étapes clés qui ont été optimisées précédemment : L'étape de fluorination générée par un plasma  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  ( $P_{ICP} = 100$  W, pression = 80 mTorr) et l'étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  anisotrope générée par un plasma Ar ( $P_{ICP} = 300$  W, pression = 15 mTorr et  $P_{bias} = 21$  W). La figure 4.11 présente l'évolution de l'épaisseur de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mesurée en fonction du temps réel des cinq super-cycles «PE(ALD)/quasi-ALE».

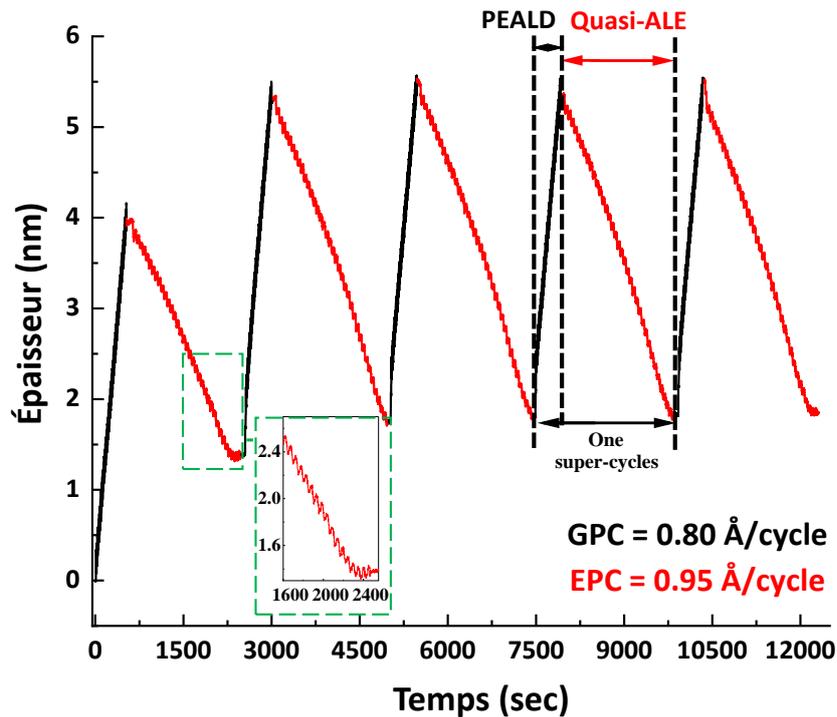


FIGURE 4.11 – Cinq super-cycles de PE(ALD)/quasi-ALE.

Au cours du premier super-cycle, l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  évolue de manière linéaire en fonction du nombre de cycles PE(ALD), avec un GPC de  $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$  (première courbe noire). Ensuite, le procédé quasi-ALE de  $Ta_2O_5$  a montré une vitesse de gravure EPC égale à  $0,95 \text{ \AA}/\text{cycle}$  (première courbe rouge). Cette dernière est diminuée pour devenir nulle après 30 cycles du procédé quasi-ALE, indiquant que la totalité du film  $Ta_2O_5$  a été gravé (un plateau en épaisseur apparaît). Cela se confirme par le fait que le modèle ellipsométrique utilisé ne prenait en compte que l'évolution de l'épaisseur du film  $Ta_2O_5$ . Il convient de noter que les 4 nm de dépôt mesurés lors du premier super-cycle grâce aux 40 cycles de PE(ALD), ne sont pas exclusivement composés de  $Ta_2O_5$ , mais plutôt de 1,5 nm d'épaisseur de la couche de  $SiO_2$  formée auparavant à l'interface de  $SiO_2$  natif et de  $Ta_2O_5$ , ainsi que de 2,5 nm d'épaisseur de  $Ta_2O_5$  déposé (comme déjà expliqué dans le chapitre 3). Durant les 4 super-cycles restants, la vitesse de dépôt diminue de  $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$  à  $0,8 \text{ nm}/\text{cycle}$ . Cette faible diminution de vitesse GPC ( $\sim 20\%$ ) est fortement liée à la contamination dès les parois de la chambre par le fluor pendant le procédé quasi-ALE. L'effet de cette contamination sur le mécanisme de dépôt de  $Ta_2O_5$  sera étudié ultérieurement dans la sous-section 4.3.3.

Une première analyse a été réalisée sur le substrat pleine plaque de Si afin d'évaluer les effets du procédé de gravure quasi-ALE sur la morphologie de la surface. Cette analyse a consisté en une étude AFM effectuée après avoir appliqué les cinq super-cycles « PE(ALD) /quasi-ALE ». La rugosité (RMS) en surface montre une valeur  $0,10 \text{ nm}$  (figure 4.12.b), identique à celle de Si vierge (figure 4.12.a). Ces résultats ont indiqué que le procédé de gravure quasi-ALE prévient efficacement la modification de la morphologie en surface horizontale, contrairement aux étapes de pulvérisation physique en  $Ar^+$ , qui

entraînent une augmentation de la rugosité (RMS) à 0,16 nm (figure 4.12.c). Ces résultats suggèrent que l'utilisation de l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE» pourrait potentiellement réduire l'endommagement et la consommation de la surface horizontale de la structure 3D.

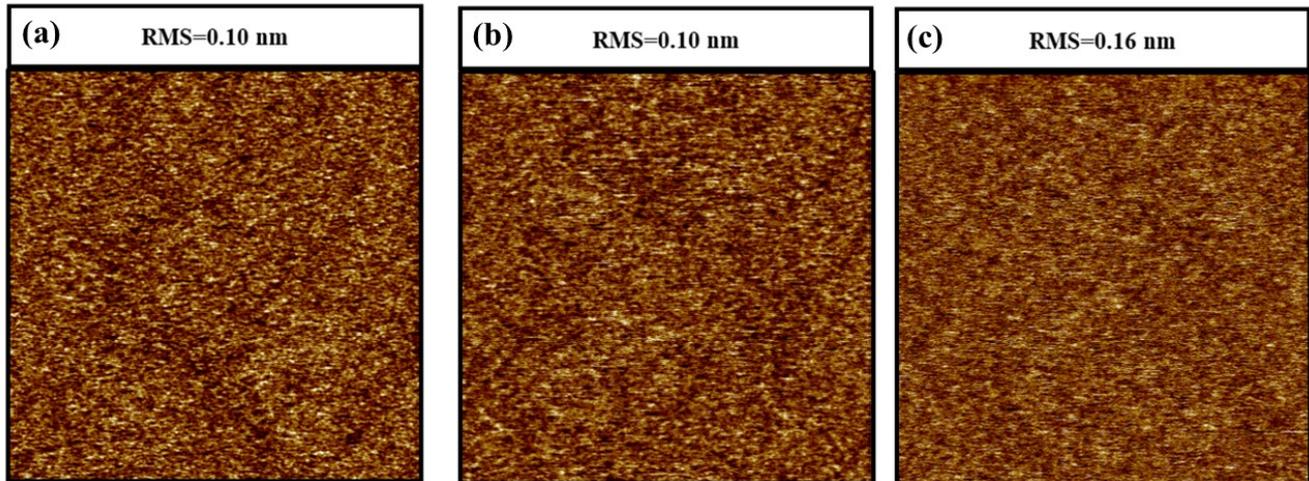


FIGURE 4.12 – Analyses AFM sur une pleine plaque de Si : (a) avant les super-cycles, (b) après cinq super-cycles « PE(ALD)/ quasi-ALE », (c) après cinq super-cycles « PE(ALD)/ pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  ».

### 4.3.2 Étude de dépôt TSD sur un motif 3D

Dans le cadre de la présentation de la faisabilité d'un dépôt TSD latéral de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  grâce à l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE », nous avons transposé les cinq super-cycles optimisés sur une structure 3D. L'image TEM en cross-section de la structure 3D, montre un dépôt TSD latéral de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , clairement visible sur les flancs latéraux de la structure 3D et confirmé par l'analyse EDX (figure 4.13.a). Ces résultats confirment que le procédé quasi-ALE permet d'effectuer une gravure anisotrope, ce qui permet de retirer uniquement le film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé horizontalement sur la structure 3D. De plus, toujours selon l'image TEM en cross-section, nous avons examiné l'état de la surface horizontale de la structure 3D et l'état des espaceurs déposés latéraux, afin de démontrer les avantages de l'utilisation d'un procédé quasi-ALE lors de l'approche en super-cycles. En ce qui concerne l'état morphologique de la surface horizontale de la structure 3D exposée au procédé quasi-ALE, nous avons constaté un faible taux de consommation, soit environ 5 % de la surface de la zone active en silicium et environ 3 % de la hauteur totale de la grille en poly-Si/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En ce qui concerne l'état des espaceurs, nous avons observé à nouveau cinq interfaces symétriques dans le film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé sur le flanc droit et gauche de la grille 3D. Nous avons remarqué que ces interfaces étaient plus fines en utilisant un procédé quasi-ALE (figure 4.13.a) que lors de l'utilisation d'étapes de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  (figure 4.13.b) pendant l'approche en super-cycles.

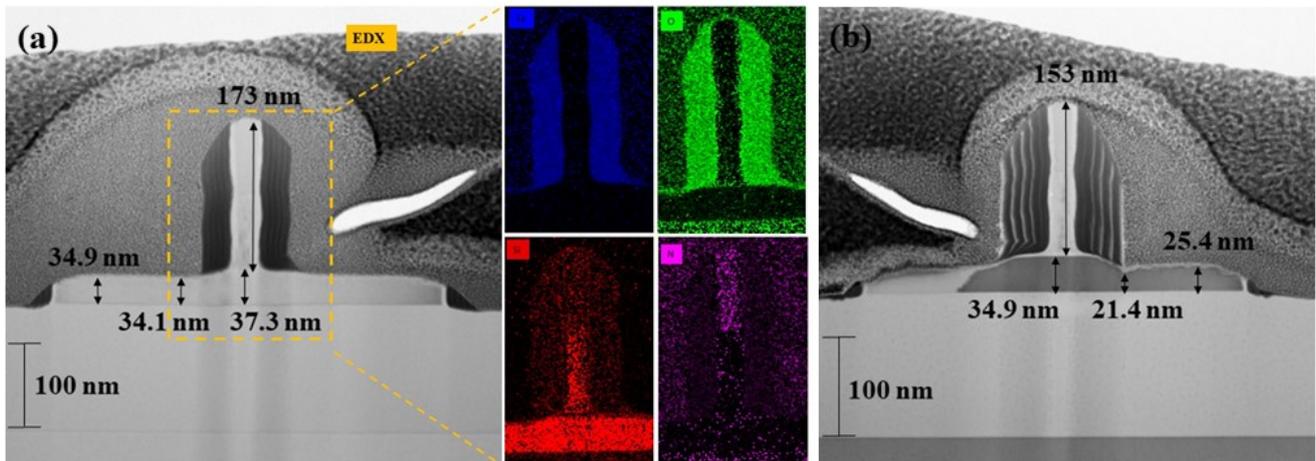


FIGURE 4.13 – (a) Images TEM et analyses EDX enregistrées d'une structure 3D après avoir réalisé cinq super-cycles « PE(ALD)/quasi-ALE ». (b) Images TEM enregistrées d'une structure 3D, après avoir réalisé cinq super-cycles « PE(ALD)/pulvérisation physique d' $Ar^+$  ».

Des analyses EDX ont été effectuées pour caractériser la nature de ces interfaces fines. Nous avons tracé les profils des concentrations atomiques des éléments Ta, O et Si sur le long d'une ligne horizontale traversant la structure 3D (figure 4.14).

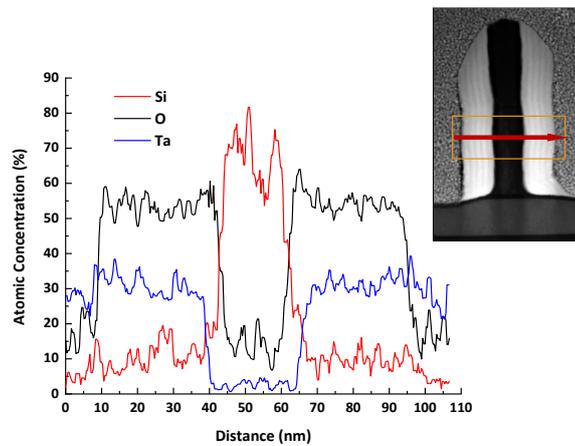


FIGURE 4.14 – Les profils élémentaires de la concentration atomique des atomes Ta, O et Si, mesurés par l'analyse EDX.

Le profil de la concentration atomique des atomes de Si montre une absence de l'effet de re-dépôt de ces derniers dans le film  $Ta_2O_5$  déposé latéralement. Cette élimination est due à l'effet faible de l'endommagement de la surface horizontale de la zone active en Si, lors de la gravure quasi-ALE. D'ailleurs, nous avons suggéré que les cinq interfaces fines étaient probablement liées à l'adsorption des espèces fluorées sur les flancs de la structure 3D, pendant chaque procédé quasi-ALE appliqué lors de l'approche

en super-cycle. Cette hypothèse sera étudiée dans le paragraphe suivant.

Pour conclure, le premier avantage de l'utilisation d'un procédé quasi-ALE lors d'un procédé TSD est donc la réduction significative du taux d'endommagement de la zone active en Si de 25% à 5% grâce à l'application des procédés quasi-ALE. Le deuxième avantage est la réduction de l'effet de re-dépôt des atomes de Si sur les flancs verticaux des espaceurs. Dans le paragraphe suivant, nous étudierons l'hypothèse selon laquelle les espèces fluorées sont intercalées dans les espaceurs  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposés latéralement. Cette étude sera réalisée à travers des analyses chimiques, notamment des mesures XPS et ToF-SIMS. Nous étudierons également les effets de ces espèces sur la faisabilité du procédé TSD, tout en prenant en compte leur impact sur le mécanisme de croissance du dépôt  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par PE(ALD), ainsi que sur les propriétés des espaceurs  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposés latéralement.

### 4.3.3 Problématique de la contamination croisée par le fluor sur le procédé TSD

La particularité de notre réacteur est de pouvoir réaliser successivement un procédé de dépôt PE(ALD) et un procédé de gravure quasi-ALE dans une seule et même chambre. Cependant, cette particularité peut entraîner une répercussion négative sur le développement du procédé TSD, ainsi que sur les propriétés des espaceurs  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposés latéralement. En fait, les états chimiques de toutes les surfaces à l'intérieur du réacteur FLEXAL sont des facteurs très importants qui déterminent le sort des procédés assistés par plasma [170]-[171]. Pendant l'approche en super-cycle « PE(ALD)/quasi-ALE », les espèces fluorées générées lors de l'étape de fluorination peuvent être adsorbées sur toutes les surfaces présente dans le réacteur et non seulement sur celles des structures 3D. Elles peuvent avoir un effet sur les mécanismes des procédés développés, tels que PE(ALD) et quasi-ALE.

Dans la figure 4.15, nous présentons une schématique de la structure 3D au cours de chaque procédé effectué pendant trois super-cycles « PE(ALD)/quasi-ALE ». L'objectif est de démontrer théoriquement ce qui se produit sur chaque surface (horizontale/verticale) de la structure 3D et comment les espèces fluorées adsorbées sur les parois de la chambre peuvent s'intercaler dans les espaceurs déposés latéralement. Durant le premier super-cycle, un dépôt conforme PE(ALD) de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est effectué sur toutes les surfaces de la structure 3D. Ensuite, lors du procédé quasi-ALE, et plus précisément pendant les étapes de fluorination isotropes, les espèces fluorées sont adsorbées de manière isotrope sur les flancs verticaux et horizontaux de la structure 3D. Durant les étapes de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  anisotrope, les flancs verticaux ne sont pas directement exposés au flux ionique directionnel. Ainsi, les espèces fluorées adsorbées sur ces flancs sont protégées de l'étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  directionnelle. Ces espèces fluorées adsorbées latéralement peuvent être piégées par le dépôt PE(ALD) suivant réalisé lors du deuxième super-cycle. De même, les espèces fluorées sont intercalées pendant les deuxième et troisième super-cycles. Il est important de noter qu'au cours des étapes de fluorination, les espèces fluorées sont aussi présentes sur les parois du réacteur, qui sont maintenues à une température de  $130^\circ\text{C}$ . La contamination des parois du réacteur a probablement aussi un effet sur la présence d'espèces fluorées dans les espaceurs de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposés lors du procédé PE(ALD) pendant chaque super-cycle.

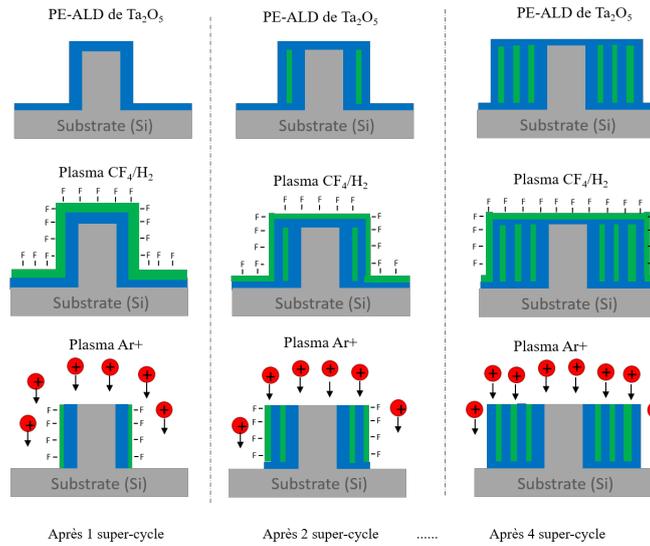


FIGURE 4.15 – Illustration de la structure 3D au cours de chaque procédé effectué pendant trois super-cycles « PE(ALD)/quasi-ALE».

Puisque le procédé TSD est effectué sur des structures 3D à une échelle nanométrique, il n'est pas possible de réaliser directement des analyses XPS et TOF-SIMS sur les parois latérales des structures pour confirmer la contamination croisée par le fluor. Afin de contourner cette limitation, nous avons suivi un protocole expérimental consistant à réaliser l'approche en super-cycles « PEALD/étape de fluorination » sur une pleine plaque de Si (figure 4.16). Au cours de chaque super-cycle, l'étape de fluorination a été réalisée de manière continue, sur une durée équivalente à la durée totale des étapes de fluorination réalisées lors du procédé quasi-ALE. En suivant ce protocole, nous pouvons d'abord étudier l'effet de la contamination croisée par le fluor sur la croissance de dépôt PE(ALD) grâce à des mesures ellipso-métriques *in-situ*. Ainsi, nous pouvons quantifier, à l'aide de mesures XPS et TOF-SIMS, la quantité d'espèces fluorées intercalées dans le film  $Ta_2O_5$  déposé sur une pleine plaque de Si. Cette quantité représente également les espèces fluorées intercalées dans les espaceurs  $Ta_2O_5$  déposés latéralement. Ces deux études sont détaillées par la suite.

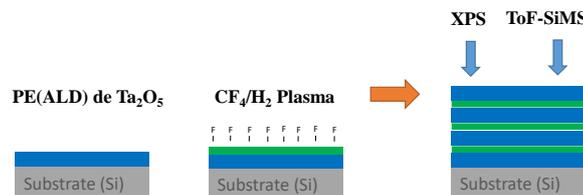


FIGURE 4.16 – Illustration de l'approche super-cycle « PE(ALD)/plasma ICP de  $CF_4/H_2$  » appliquée sur une pleine plaque de Si.

#### 4.3.4 Effet de la contamination croisée par le fluor sur le mécanisme de la croissance de dépôt PE(ALD)

Deux dépôts ont été effectués sur des pleines plaques en Si pour étudier les effets des espèces fluorées sur le mécanisme de croissance de dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en PE(ALD). Le protocole expérimental pour chaque dépôt est le suivant :

- Pour le premier dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , nous avons effectué 200 cycles du procédé PE(ALD) dans des conditions où les parois du réacteur étaient parfaitement propres. Afin d'atteindre ces conditions des parois, nous les avons exposés à des plasmas  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  et Ar, pendant 3 minutes chacun. Ensuite, nous avons réalisé un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  thermique pour confirmer que l'ensemble des surfaces internes de la chambre étaient parfaitement propres.
- Pour le deuxième dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , nous avons réalisé trois super-cycles « PE(ALD)/étape de fluorination » dans des conditions initiales où les parois du réacteur étaient parfaitement propres. Chaque super-cycle comprenait 50 cycles du procédé PE(ALD), suivi d'un plasma ICP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  (avec  $P_{ICP} = 100$  W et pression = 80 mTorr) pendant 5 min. La durée totale de 5 min du plasma  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  correspond à la somme des durées de toutes les étapes de fluorination réalisées pendant le procédé quasi-ALE. Finalement, après les trois super-cycles, nous avons effectué 50 cycles du procédé PE(ALD) pour encapsuler les espèces fluorées qui s'étaient adsorbées à la surface de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  durant la dernière étape de fluoroination.

La figure 4.17.a présente les mesures *in-situ* de l'épaisseur de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  lors de deux dépôts réalisés sur une pleine plaque de Si. Dans des conditions où les parois du réacteur étaient propres, l'épaisseur de dépôt montre une croissance linéaire avec une GPC de 1 Å/cycle (courbe noire). L'incorporation d'étapes de fluorination pendant le premier super-cycle «PE(ALD)/étape de fluorination» a entraîné une diminution de la vitesse de dépôt GPC à 0,85 Å/cycle pendant le deuxième super-cycle (courbe bleue), qui est restée constante pendant les super-cycles suivants.

La figure 4.17.b présente l'évolution de la vitesse de dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pour les deux dépôts en fonction du nombre de super-cycles. La diminution de la GPC observée lors du deuxième super-cycle est principalement attribuée aux espèces fluorées adsorbées sur les parois du réacteur ainsi que sur la couche superficielle de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Ces espèces créent un effet de retrad de nucléation de la croissance de dépôt du film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pendant le procédé PE(ALD), puisque le fluor peut inhiber les sites d'adsorption du pré-curseur TBDTMAT, limitant ainsi la densité de sites de nucléation d'îlots [172]. Nous pouvons conclure que le premier effet négatif de la contamination croisée par le fluor se présente sous la forme d'un dérivé du procédé PE(ALD), notamment en termes de vitesse de dépôt GPC des espaceurs  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

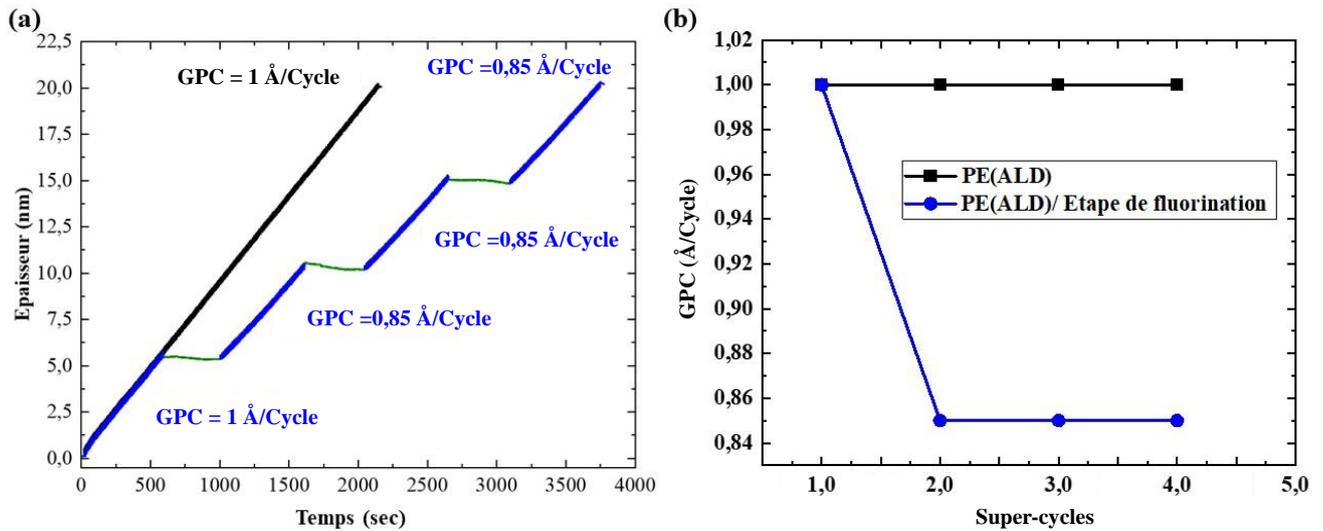


FIGURE 4.17 – (a) L'épaisseur de  $Ta_2O_5$  élaborée en utilisant un procédé PE(ALD) dans un réacteur propre (en noir) ; L'épaisseur de  $Ta_2O_5$  élaborée avec l'incorporation des étapes de fluorination effectuées par un plasma  $CF_4/H_2$  ( $P_{ICP}$  100 W à 80 mTorr) (en bleu/vert). (b) L'évolution de la vitesse de dépôt de  $Ta_2O_5$  pour les deux dépôts en fonction du nombre de super-cycles.

#### 4.3.5 Analyses ToF-SIMS

Pour démontrer l'incorporation des espèces fluorées dans les espaceurs  $Ta_2O_5$ , nous avons effectué des analyses ToF-SIMS sur les deux dépôts précédemment réalisés (l'un avec et l'autre sans l'incorporation des étapes de fluorination). La première analyse ToF-SIMS a été effectuée sur le film  $Ta_2O_5$  de 20 nm réalisé dans des conditions où les parois du réacteur étaient parfaitement propres. Les profils de concentration des éléments détectés par ToF-SIMS montrent que le film ne contient pas d'atomes de fluor (figure 4.18.a). Ces résultats confirment que la recette de nettoyage décrite précédemment permet d'éviter toute la contamination croisée par le fluor et de maintenir les parois du réacteur dans un état parfaitement propre.

La deuxième analyse ToF-SIMS a été réalisée sur le film  $Ta_2O_5$  de 20 nm avec l'incorporation des étapes de fluorination par un plasma ICP de  $CF_4/H_2$ . Le profil de concentration atomique de fluor détecté par ToF-SIMS présente trois pics correspondant à des zones riches en fluor, notamment au niveau des interfaces (figure 4.18.b). L'intensité des pics augmente en fonction du nombre d'étapes de fluorination. Cette augmentation s'explique par le fait que plus nous appliquons des étapes de fluorination dans le réacteur, plus la quantité d'espèces fluorées adsorbées sur les parois du réacteur augmente, participant ainsi de manière plus significative au dépôt par PE(ALD) suivant. La concentration atomique de fluor, qui ne revient pas à zéro entre chaque super-cycle, montre que la contamination croisée par le fluor provient de deux sources différentes. La première source est la couche Ta-F formée à l'interface lors de l'étape de fluorination, tandis que la deuxième source provient de la participation des espèces fluorées adsorbées sur les parois de la chambre. Ainsi, nous pouvons confirmer que les franges claires observées par la figure 4.13 dans les espaceurs latéraux réalisés à travers l'approche en super-cycles « PE(ALD)/quasi-ALE » sont

dues aux interfaces liées aux espèces fluorées incorporées lors de l'étape de fluoration.

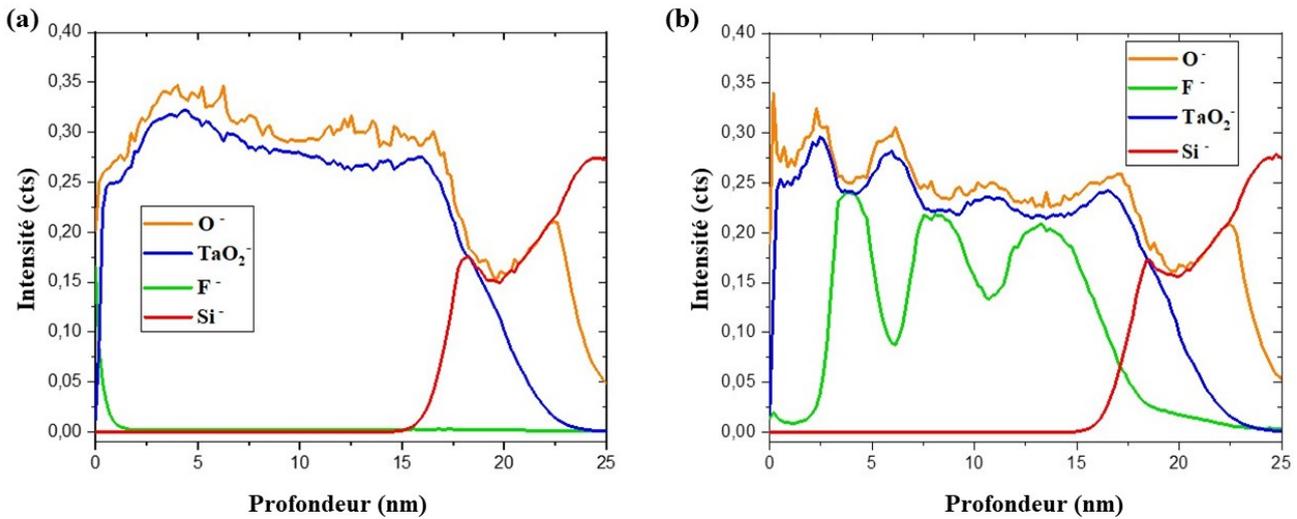


FIGURE 4.18 – Comparaison des analyses TOF-SIMS (a) de dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par PE(ALD) et (b) alternance entre un dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et une étape de fluorination effectuée par un plasma CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (P<sub>ICP</sub> de 100 W à 80 mTorr).

### 4.3.6 Analyses XPS

Dans le cadre de l'estimation de la quantité d'espèces fluorées incorporées dans les espaces Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposés latéralement, des analyses XPS ont été menées sur le dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> réalisé par l'approche en super-cycle « PE(ALD)/étape de fluorination (5 min) » sur une pleine plaque de Si. Étant donné la sensibilité limitée de l'analyse XPS en profondeur, une épaisseur de 2,5 nm a été déposée dans chacun des trois super-cycles, ainsi qu'une couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 2,5 nm, en tant que couche d'encapsulation, comme illustré dans la figure 4.19.

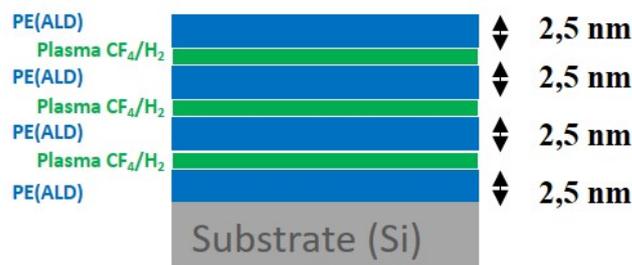


FIGURE 4.19 – Illustration de l'approche en super-cycle « PE(ALD)/plasma ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> » appliquée sur une pleine plaque de Si pour des analyses XPS.

Les spectres XPS du Ta4f, O1s, C1s et F1s détectés lors de l'analyse de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposé avec l'in-

corporation d'étapes de fluorination, sont présentés dans la figure 4.20. Le spectre  $Ta4f$  présente deux pics doubles, le premier ayant une contribution principale correspondant aux liaisons Ta-O à 26 eV et le second ayant une contribution principale plus faible, attribuée à des liaisons Ta-F à 27 eV. De plus, le spectre  $F1s$  présente une contribution correspondant aux liaisons F-Ta à 684 eV [168]. Ces résultats confirment la présence d'espèces fluorées intercalées dans la couche de  $Ta_2O_5$  déposée latéralement.

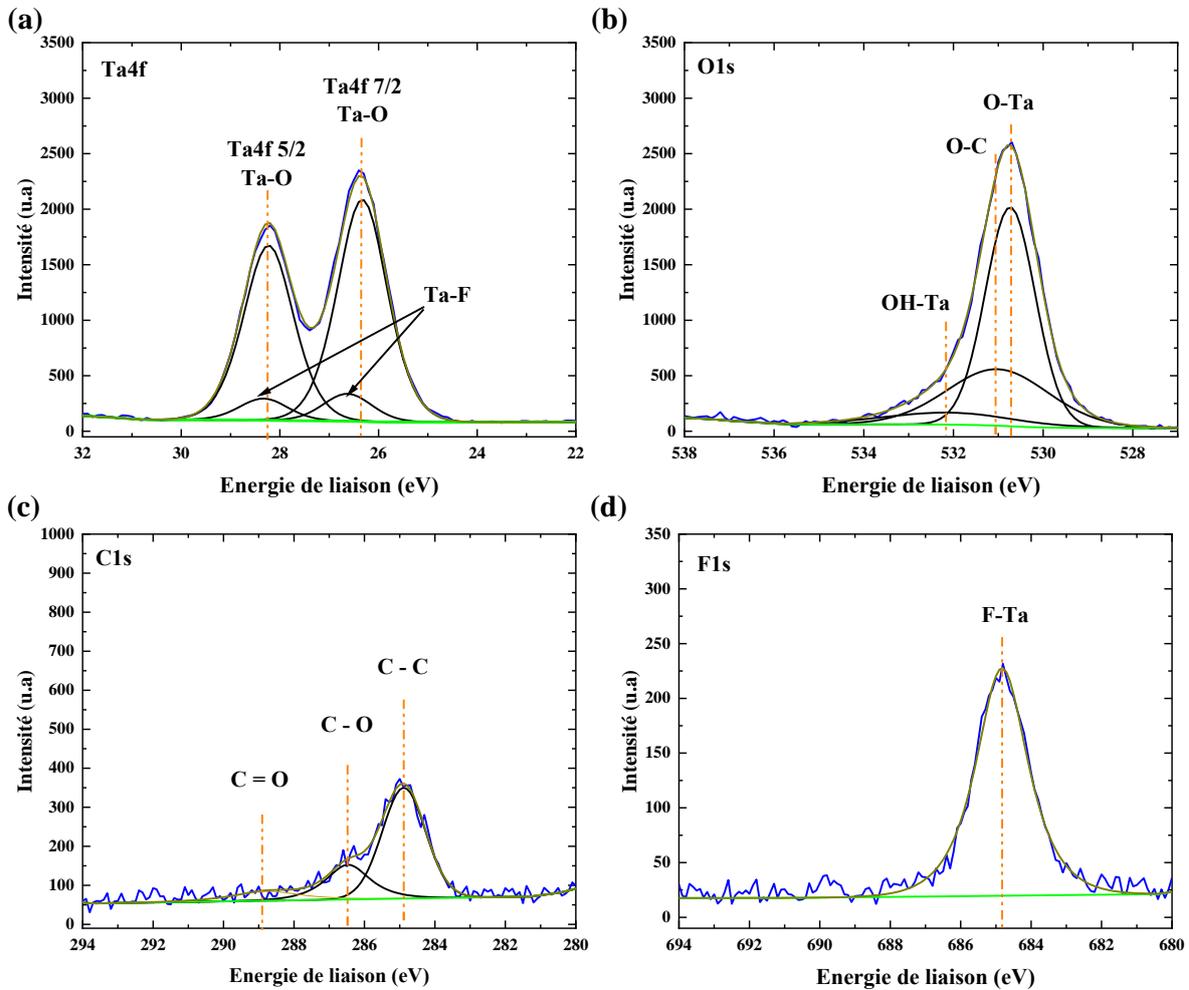


FIGURE 4.20 – Comparaison des pics XPS  $Ta4f$  et  $F1s$  du dépôt  $Ta_2O_5$  séparé par des étapes de fluorination par un plasma  $CF_4/H_2$  ( $P_{ICP}$  de 100 W à 80 mTorr).

À partir des résultats, nous avons déterminé les pourcentages atomiques des liaisons au sein du film  $Ta_2O_5$ , afin d'estimer la quantité de fluor intercalée dans les espaces déposés latéralement. La figure 4.21 présente une comparaison des pourcentages atomiques des liaisons détectées au sein  $Ta_2O_5$  déposé par un procédé PE(ALD) avec celles du film  $Ta_2O_5$  déposé par une procédé PE(ALD) incluant les étapes de fluorination.

Les pourcentages atomiques des liaisons de carbone (C-C) détectés au sein du film de  $Ta_2O_5$  déposé

avec et sans l'incorporation d'étapes de fluorination sont similaires. Cela confirme l'absence d'une couche fluorocarbonée (CF) formée en surface du film de  $Ta_2O_5$  lors de l'étape de fluorination, puisque la température du substrat est de  $250^\circ C$ . Cependant, une réduction du pourcentage atomique des liaisons (O-Ta) a été observée, passant de 57 % à 50 % après l'incorporation des étapes de fluorination. De plus, un pourcentage de 8 % de liaisons F-Ta a été mesuré après cette incorporation. Ces résultats indiquent que 8 % des espèces fluorées s'intercalent au sein des espaceurs  $Ta_2O_5$  déposés latéralement, et que ces espèces fluorées réagissent avec les atomes de tantale (Ta) du film  $Ta_2O_5$  et forment ainsi des liaisons Ta-F.

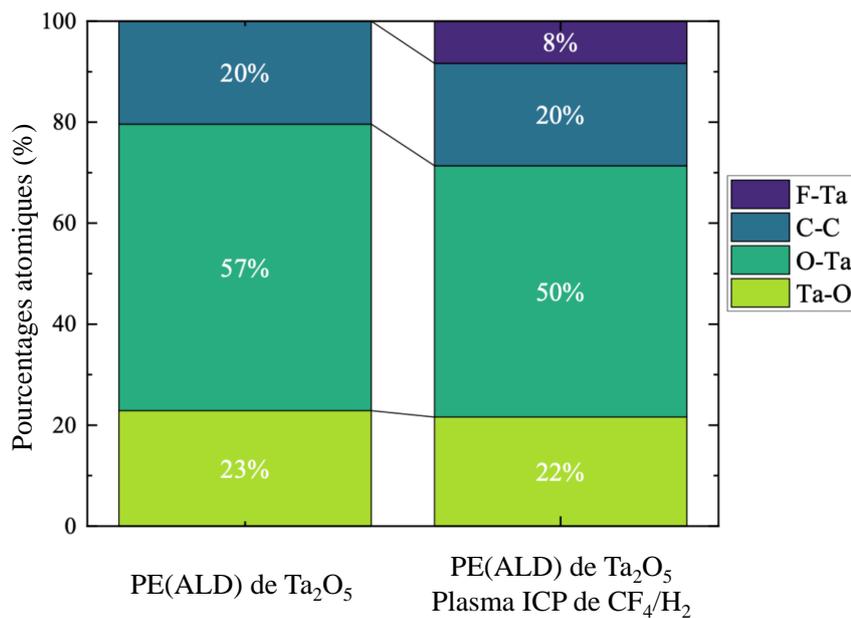


FIGURE 4.21 – Comparaison des pourcentages atomiques de la contribution de chaque liaison présente dans un dépôt PE(ALD) de  $Ta_2O_5$  et un dépôt  $Ta_2O_5$  séparés par des plasmas ICP de  $CF_4/H_2$ .

### 4.3.7 Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons présenté l'optimisation d'un procédé TSD par l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE». Nous avons montré que l'utilisation du procédé quasi-ALE entraîne des améliorations sur l'état morphologique des espaceurs ainsi que sur l'état de la surface horizontale de la structure 3D. La première amélioration est présentée par la réduction du taux d'endommagement de la surface horizontale à 5 %, ce qui représente la surface horizontale de la zone active du transistor 3D. La deuxième amélioration est présentée par la réduction de l'effet de re-dépôt des atomes de Si dans les espaceurs réalisés latéralement. Cependant, nous avons également mis en évidence un effet de contamination croisée par le fluor lors l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE», avec une

incorporation de 8 % d'espèces fluorées dans les espaceurs  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposés latéralement.

## 4.4 Origine de la contamination croisée par le fluor

Dans les paragraphes précédents, nous avons constaté qu'au minimum 8 % de fluor était piégé dans les espaceurs réalisés latéralement lorsque nous utilisons un plasma ICP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  lors l'approche en super-cycle. Dans cette partie, nous cherchons à comprendre l'origine de cette contamination involontaire croisée par le fluor, afin de la contrôler et la limiter. Notre réacteur est constitué d'une chambre principale de dépôt et d'une chambre source ou zone de génération du plasma ICP. La chambre de dépôt est délimitée par des parois en aluminium épaisses, tandis que la zone du plasma ICP inclut un cylindre en céramique fritté à base de zircon. Ces deux régions peuvent être isolées et étudiées indépendamment, grâce à une vanne d'isolation. Par ailleurs, nous nous sommes aperçus à travers un hublot de la chambre de dépôt qu'un plasma de type capacitif (Capacitive Coupled plasma (CCP)) pouvait être généré *in-situ* dans la chambre de dépôt avec la vanne d'isolation fermée, soit sans utilisation de la source ICP. Ceci est possible grâce à la puissance de polarisation RF bias appliquée sur le porte-substrat, le reste des parois de la chambre étant à la masse (figure 4.22). Ainsi, le champ électrique peut se déployer dans une région basse pression, proche du substrat, ou un plasma de type capacitif peut-être allumé et la décharge est entretenue sous certaines conditions de polarisation du porte-substrat. Dans ces conditions, la puissance RF bias joue le rôle de puissance CCP.

Notre stratégie pour déterminer l'origine de la contamination consiste à étudier l'effet des parois contaminées de la chambre de dépôt sur les procédés plasma (PE(ALD) - quasi-ALE)). Dans ce cadre, les parois du réacteur sont initialement propres, en effectuant le traitement de conditionnement décrit en détail dans la sous-section 4.3.4. Ensuite, un plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  est créé avec une vanne intermédiaire fermée, ce qui permet de contaminer uniquement les parois de la chambre de dépôt (figure 4.22). De plus, cette vanne intermédiaire empêche la diffusion du fluor induite par le plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  vers la chambre de la source ICP. Par la suite, nous allons étudier les effets de l'état des parois de la chambre de dépôt et de la chambre du plasma ICP sur le procédé de dépôt PE(ALD) ainsi que sur le procédé de gravure ALE.

### 4.4.1 Effets de la contamination croisée par le fluor sur le procédé PE(ALD)

Le mécanisme de croissance de dépôt PE(ALD) de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  peut être influencé par l'état des parois de la chambre de dépôt. Pour étudier cette influence, nous avons effectué deux dépôts. En premier, un dépôt standard du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a été relâissé dans un réacteur propre (les parois de la chambre de dépôt et de la chambre de la source ICP ont été conditionnées avant le dépôt). Puis, une recette de dépôt en super-cycle a été relancée, en insérant trois étapes de fluorination par du fluor. Chaque super-cycle inclut un dépôt de 5 nm de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en mode PE(ALD) via l'utilisation d'un plasma ICP d' $\text{O}_2$ . Ainsi, dans chaque super-cycle, une étape de fluorination a été réalisée par un plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  ( $P_{CCP} = 5$  W et pression = 80 mTorr) pendant 5 minutes. Pendant cette étape, la vanne d'isolation a été fermée pour prévenir la diffusion du fluor vers les parois de la source ICP. Le dépôt PE(ALD) a toujours été effectué avec une source ICP conditionnée, c'est-à-dire sans fluor initial. Après le trois super-cycle et afin d'encapsuler les espèces fluorées adsorbées en surface, nous déposons 5 nm supplémentaires de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

La figure 4.23.a présente l'épaisseur du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en fonction du nombre de cycles PE(ALD). Nous

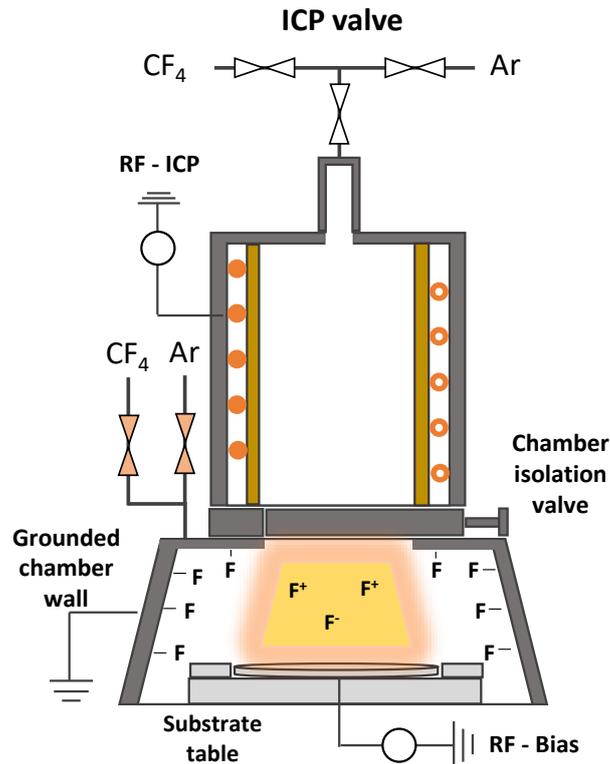


FIGURE 4.22 – Illustration de stratégie de contamination des parois de la chambre de dépôt uniquement.

avons mesuré une GPC de  $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$  sous les conditions où la chambre de dépôt et la chambre de plasma ICP sont conditionnées avant le dépôt. Après l'étape de contamination effectuée par un plasma CPP de  $CF_4/H_2$ , la GPC du dépôt  $Ta_2O_5$  diminue à  $0,9 \text{ \AA}/\text{cycle}$ , la chute de la GPC est de 10% par rapport à la GPC standard. Cette réduction peut s'expliquer par la saturation par le fluor des liaisons en surface du film de  $Ta_2O_5$ , et conduisant à limiter le nombre de sites de greffages actifs au moment de l'exposition de la surface au précurseur TBDTMAT. Dans le cas où on inclut des étapes de contamination effectuée par un plasma ICP  $CF_4/H_2$  (comme déjà montré dans la sous-section 4.3.4) et représenté dans la figure 4.23.b, la vitesse de dépôt  $Ta_2O_5$  est réduite à  $0,85 \text{ \AA}/\text{cycle}$ . Dans ce dernier cas, la chute de la GPC est de 15 % par rapport à la GPC standard, montrant un impact conséquent lorsque le plasma  $CF_4/H_2$  de la contamination est appliqué par l'intermédiaire de la source ICP. Ainsi, nous imaginons que la part de fluor induite par les parois de la source ICP est notable, notamment parce que la paroi est constituée d'une céramique frittée.

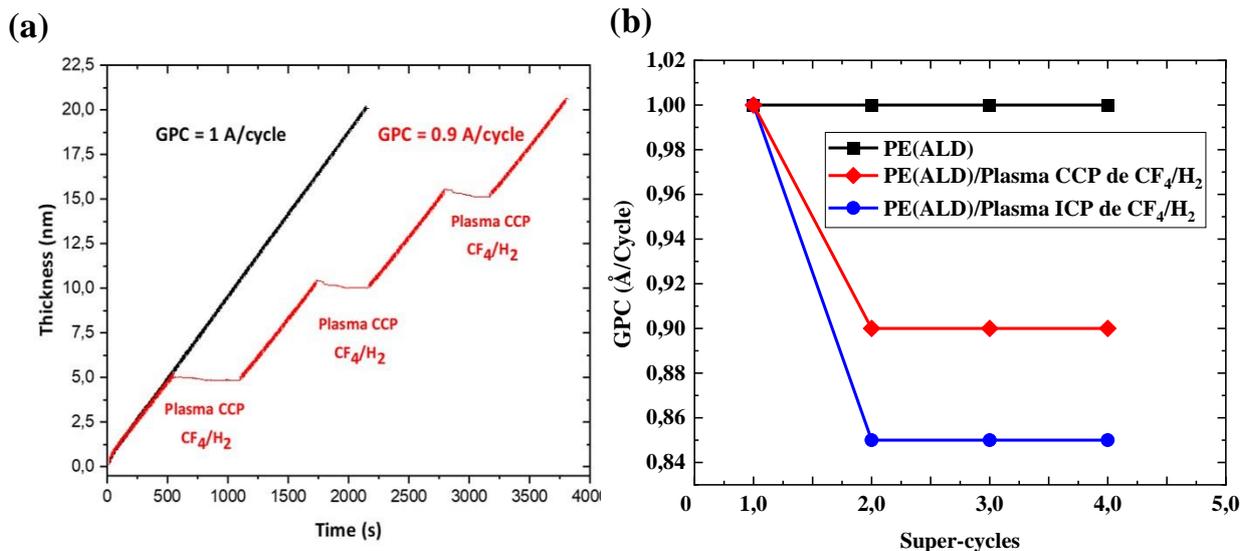


FIGURE 4.23 – (a) L'épaisseur de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> élaborée en utilisant de procédé PE(ALD) standard dans un réacteur propre (en noir) ; l'épaisseur de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> élaborée avec d'insertion des plasmas CCP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ( $P_{CCP} = 5$  W, pression = 80 mTorr) chaque 50 cycle de PE(ALD) (en rouge). (b) L'évolution de la vitesse de dépôt de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour les trois dépôts en fonction du nombre de super-cycles : (cas 1 : un dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ; (cas 2 : un dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> séparé par des plasmas CCP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) ; (cas 3 : un dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> séparé par des plasmas ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>).

#### 4.4.1.1 Analyses ToF-SiMS

Nous avons ensuite réalisé une analyse ToF-SiMS des films de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposés précédemment afin de mettre en évidence l'incorporation de fluor provenant des parois de la chambre de dépôt contaminées et les surfaces fluorées de substrat par l'étape de fluorination. Le profil de concentration atomique de fluor mesuré est visible en figure 4.24.a. Il montre clairement la présence de fluor piégé en volume ainsi que la distribution périodique dans le film de l'élément lié aux trois étapes de contamination en fluor successives. Nous avons noté en particulier que, dans le cas où la fluorination a été effectuée avec un plasma CCP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, la dose globale de fluor intégrée est plus faible en volume par rapport au cas où la contamination a été effectuée avec un plasma ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (figure 4.24.b). Cette observation confirme une part de la contamination croisée par le fluor induite au niveau de la source ICP. Enfin, on constate un décalage de périodicité entre le signal d'oxygène et fluor, confirmant que le fluor prend la place de l'oxygène, probablement en formant des liaisons Ta-F, ce qui ralentit ainsi la GPC en saturant les sites de nucléation du précurseur TBTDMT en surface.

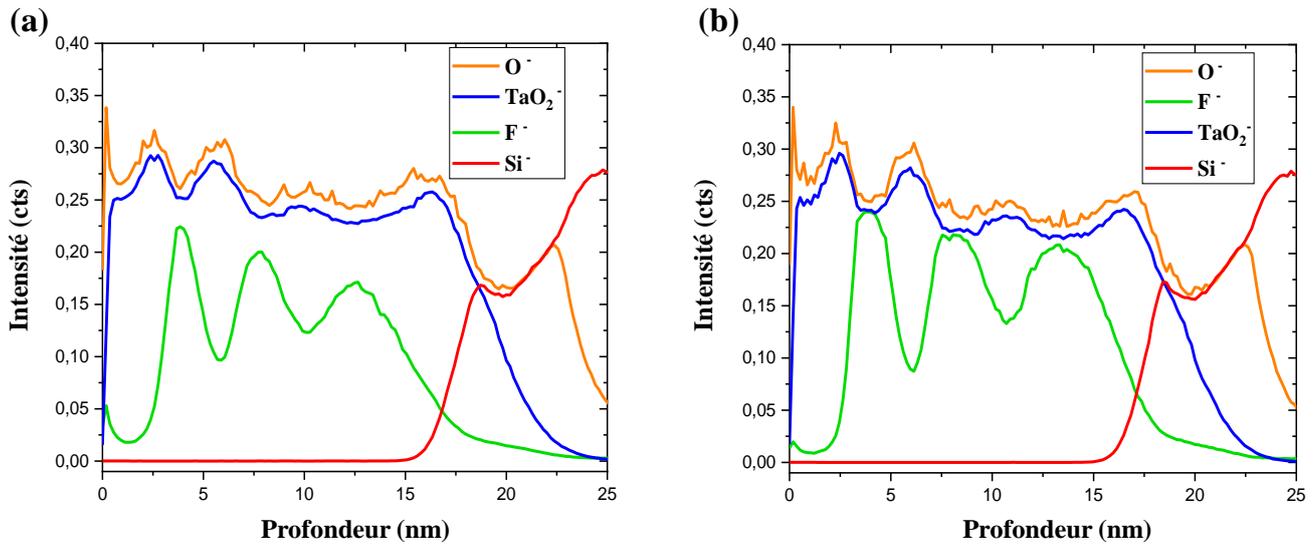


FIGURE 4.24 – Analyse ToF-SIMS du dépôt PE(ALD) de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (a) avec des plasmas CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  (b) avec des plasmas ICP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ .

#### 4.4.1.2 Analyses XPS

La réduction de l'incorporation de fluor dans le film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a été évaluée par des analyses XPS complémentaires effectuées sur un film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé en suivant la méthode présentée dans la figure 4.19. Cependant, cette fois-ci, nous avons appliqué un plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  en tant que source de contamination en fluor où les parois de source ICP sont restées propres. La figure 4.25 présente les pourcentages atomiques des liaisons de film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mesurés en fonction de la source de contamination (un plasma ICP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  ou un plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ ). Nous avons constaté que le pourcentage de liaisons F-Ta montre une réduction de 8 % à 4 % lorsque nous avons uniquement contaminé les parois de la chambre de dépôt, à l'aide d'un plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ . Ces quantités de fluor incorporées proviennent des parois de la chambre de dépôt contaminées, ainsi que des espèces fluorées adsorbées à l'interface du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , pendant chaque étape de fluorination. Nous pouvons conclure que le dépôt avec des parois de source ICP propres, permet de réduire de 50 % la quantité de fluor incorporée dans le film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , lors de l'approche en super-cycle.

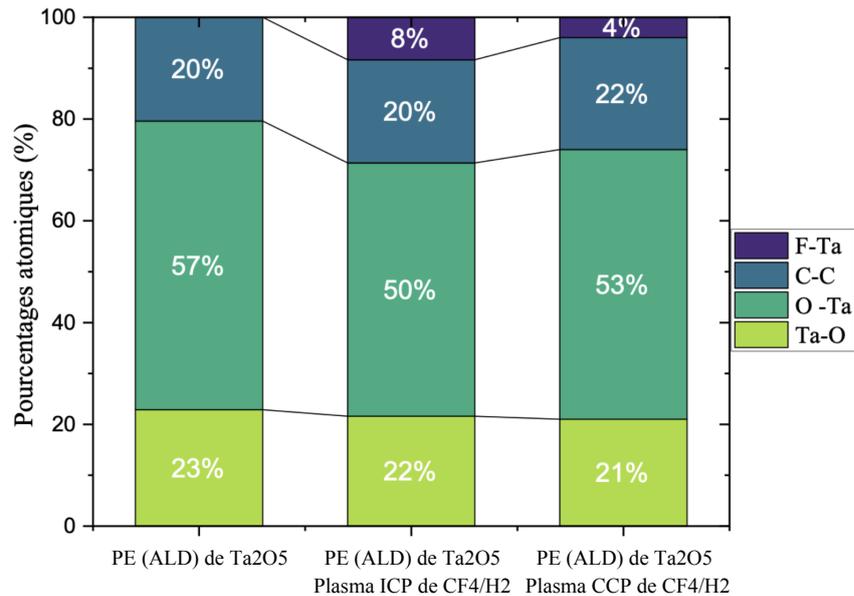


FIGURE 4.25 – Comparaison des pourcentages atomiques de chaque liaison présente dans un dépôt PE(ALD) de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cas 1), un dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> séparé par des plasmas ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (cas 2) et un dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> séparé par des plasmas CCP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (cas 3).

#### 4.4.2 Effets de la contamination croisée par le fluor sur le procédé quasi-ALE

La contamination des parois du réacteur en fluor résiduel peut avoir un effet direct sur la vitesse de pulvérisation physique en Ar<sup>+</sup> de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lors du procédé de gravure quasi-ALE. Nous allons donc étudier l'évolution de cette vitesse en fonction de l'état des parois de la chambre de dépôt et de la chambre de la source ICP.

La variation de la vitesse de pulvérisation physique en Ar<sup>+</sup> de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été étudiée en fonction de la puissance RF bias appliquée au niveau du porte-substrat durant le plasma ICP d'Ar ( $P_{ICP} = 300$  W et pression = 15 mTorr). Cette étude a été menée sous trois conditions différentes des parois du réacteur. La première condition des parois correspond aux parois du réacteur propres. Dans la deuxième condition, les parois de la chambre de dépôt ont été soumises à une contamination par un plasma CCP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> pendant 3 minutes avec une vanne intermédiaire fermée. La troisième condition correspond aux contaminations des parois du réacteur (à la fois celles de la chambre de dépôt et celles de la chambre de source ICP) par un plasma ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ( $P_{ICP} = 100$  W, pression = 15 mTorr) pendant 3 minutes.

Les évolutions quasi-identiques de la vitesse de pulvérisation physique en Ar<sup>+</sup> de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mesurée dans le cas où les parois du réacteur sont propres (courbe noire) et dans le cas où les parois de la chambre de dépôt sont contaminées (courbe rouge), confirment l'absence d'impact de la contamination des parois de la chambre de dépôt sur la vitesse de pulvérisation physique en Ar<sup>+</sup> de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figure 4.26). En revanche, après la contamination de la source ICP (courbe bleue), nous avons constaté un impact significatif à partir de 15W de la puissance bias RF sur la vitesse de pulvérisation physique en Ar<sup>+</sup> de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figure 4.26). Ainsi, non seulement le fluor induit par la contamination de la source ICP a

un effet sur la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ , mais également cette vitesse peut-être altérée par l'application d'une puissance RF bias élevée (50 W) au niveau du porte-substrat, montrant un effet involontaire et difficilement contrôlable, induit par la présence de fluor dans la décharge plasma CCP.

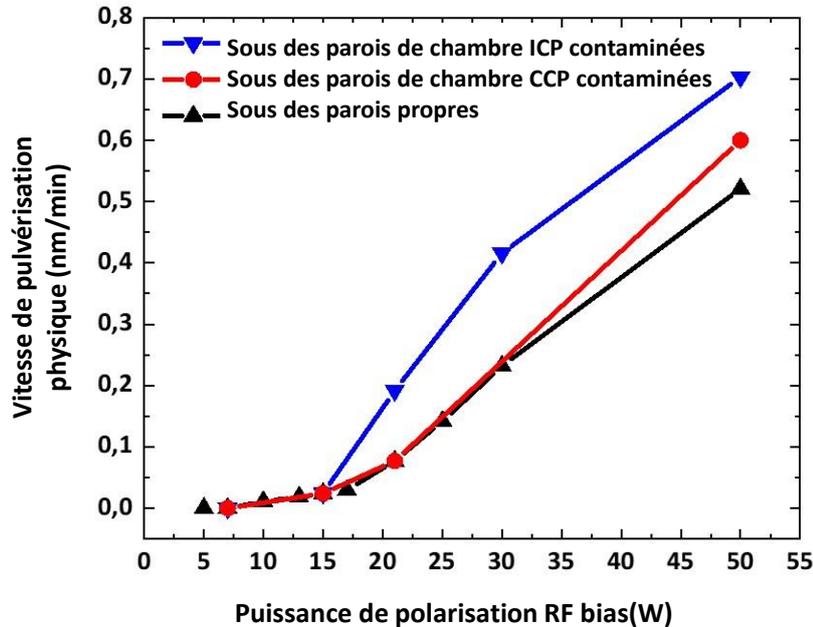


FIGURE 4.26 – Les évolutions de la vitesse de pulvérisation physique du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , en fonction de la puissance de polarisation RF bias sous trois états des parois du réacteur : (en noir) réacteur propre, (en rouge) parois de source ICP propres et parois de la chambre dépôt contaminées, (en bleu) parois de source ICP contaminées et parois de la chambre de dépôt contaminées.

#### 4.4.3 Conclusion

Pour conclure sur cette partie, nous avons déterminé l'origine principale de la contamination croisée par le fluor observée dans l'approche super-cycle. En premier lieu, nous avons envisagé trois scénarios pour évaluer la part induite de la contamination en fluor des éléments du réacteur, en utilisant astucieusement le plasma ICP, le plasma CCP, et la vanne d'isolation. Nous constatons que la contamination croisée par le fluor provient principalement de la source ICP. Cette contamination a un impact significatif sur les mécanismes de dépôt PE(ALD) ainsi que sur la gravure quasi-ALE de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Nous suspectons que la céramique de la paroi de la source ICP participe pleinement à cette contamination du réacteur en étant fortement fluorée. Puisque nous ne pouvons pas substituer la céramique de la paroi par un matériel moins absorbant au fluor, nous devons tenir compte de cette limitation dans la suite de l'étude, et envisager d'autres solutions pour diminuer encore cette part de contamination par le fluor.

## 4.5 Amélioration de l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE»

Dans cette dernière partie du manuscrit, nous présentons l'amélioration apportée à l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE». Trois axes sont proposés ci-dessous :

- Le premier axe porte sur l'amélioration du mécanisme de gravure quasi-ALE, afin de se rapprocher d'une gravure ALE idéale, soit avec une synergie avoisinant les 100%.
- Le deuxième axe vise à réduire l'incorporation des espèces fluorées dans les espaceurs réalisés latéralement.
- Enfin, dans le troisième axe, nous avons optimisé le procédé de dépôt de l'approche en super-cycle dans l'optique de protéger la surface horizontale de la structure 3D contre l'endommagement et la consommation.

### 4.5.1 Amélioration du mécanisme de gravure quasi-ALE

Le procédé de la gravure quasi-ALE de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  développé pour la première fois durant les travaux précédents présentait une synergie de 73 %, loin de l'idéal attendu à 100 %. Nous avons vu que cette limitation en synergie est notamment causée par la contamination des parois de la source ICP en fluor, ainsi que par l'énergie des flux ions d' $\text{Ar}^+$  arrivant en surface dont l'énergie est supérieure au seuil de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Par ailleurs, nous avons montré que la contribution en fluor des parois de la chambre de dépôt présente un impact limité sur la vitesse de pulvérisation physique de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en utilisant de manière astucieuse la vanne d'isolation entre la chambre de dépôt et la chambre de source ICP. À partir de ces résultats, nous avons décidé d'étudier le procédé de gravure ALE en utilisant uniquement le plasma CCP pour effectuer les deux étapes clés du procédé ALE (étape de modification chimique et étape d'élimination physique), et évaluer la synergie dans cette condition.

#### 4.5.1.1 Étude du procédé quasi-ALE en mode CCP

Dans cette étude, nous avons utilisé le plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  pour fluorer les couches superficielles de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ainsi que dans ce même régime, nous avons utilisé le plasma CCP d' $\text{Ar}^+$  pour retirer sélectivement la couche fluorée (Ta-F). Ces deux plasmas, en mode CCP, sont générés dans la chambre de dépôt, en appliquant une puissance CCP uniquement au porte-substrat. Les paramètres pour chaque condition plasma  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  et  $\text{Ar}^+$ , ainsi que la vitesse de gravure de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mesurée à chaque étape, sont détaillés ci-dessous.

#### Étape de fluorination du film $\text{Ta}_2\text{O}_5$ en mode CCP

Les conditions de l'étape de fluorination par un plasma de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  utilisées et optimisées en mode ICP dans la section 4.2, sont conservées ici en mode plasma CCP (pression = 80 mTorr,  $\text{CF}_4/\text{H}_2 = 5/40$ , température du substrat = 250°C). Pour limiter la gravure chimique en surface du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pendant cette étape, il est important d'appliquer une puissance CCP la plus faible possible. Afin de déterminer cette puissance seuil d'allumage du plasma en mode CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ , nous avons utilisé une méthode optique *in-situ* via la mise en œuvre d'une mesure OES. Les premières raies d'émission optique apparaissent à partir d'une puissance CCP seuil de 5 W. Nous avons ensuite utilisé l'ellipsométrie *in-situ*,

afin évaluer la vitesse de gravure chimique du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Pour cela, nous avons effectué 30 cycles de fluorination sur un film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , chaque cycle consistant en un plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  ( $P_{\text{CCP}} = 5 \text{ W}$ , pression = 80 mTorr, temps = 10 sec), suivi d'une purge en Ar de 10 sec. Nous avons mesuré une vitesse de gravure chimique du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , égale à 0,04 Å/cycle, soit très proche de zéro.

#### Étape de pulvérisation physique en $\text{Ar}^+$ du film $\text{Ta}_2\text{O}_5$ non-fluoré en mode CCP

Pour l'étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , nous avons fait le choix d'un plasma d'Ar à pression de 15 mTorr, ceci afin de garantir la création d'un flux ionique d' $\text{Ar}^+$  directionnel. Nous avons également relevé des caractérisations optiques *in-situ* par l'OES sur le plasma CCP d'Ar en fonction de la puissance CCP. Ces analyses optiques nous ont permis de constater que le seuil d'allumage du plasma CCP d' $\text{Ar}^+$  à une pression de 15 mTorr est égale à 7 W ( $V_{dc} = -100 \text{ V}$ ). Ensuite, nous avons mesuré l'évolution de la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en fonction de la puissance bias entre 7 W et 17 W (c'est -à-dire entre  $V_{dc} = -100 \text{ V}$  et  $V_{dc} = -140 \text{ V}$ ). L'évolution de la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  est évaluée en appliquant 30 cycles, chacun comprenant un plasma CCP d' $\text{Ar}^+$  (pression = 15 mTorr, temps = 15 sec), suivi de 10 secondes de purge en Ar. La figure 4.27 montre la vitesse EPC de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  obtenue *in-situ* sous trois puissances CCP appliquées. À 7 W ( $V_{dc} = -100 \text{ V}$ ), la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est très faible, égale à 0,015 Å/cycle et elle augmente d'une décade à 0,1 Å/cycle à 17 W ( $V_{dc} = -140 \text{ V}$ ).

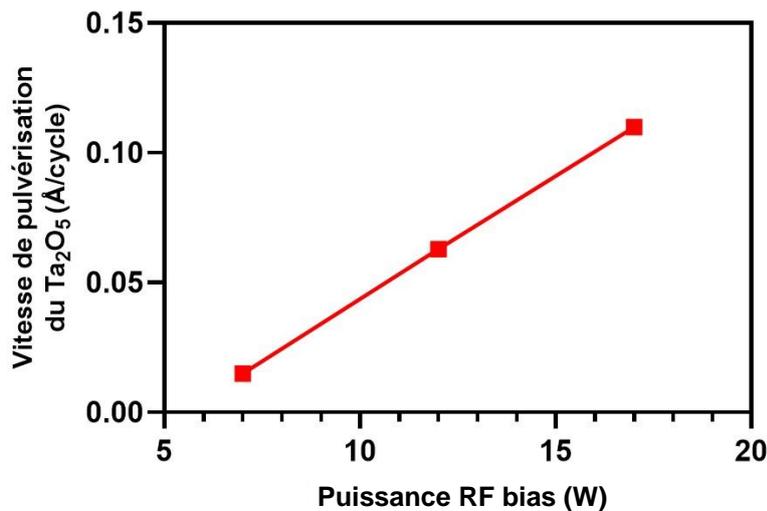


FIGURE 4.27 – Variation de la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en fonction de la puissance RF bias (CCP) appliquée lors de l'étape d'élimination physique pure.

#### 4.5.1.2 Gravure quasi-ALE en mode CCP

Nous avons optimisé le concept de la gravure ALE cyclique sur un film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en mode CCP. Ainsi, au début de chaque cycle de procédé ALE, la surface de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est exposée à une étape de fluorination

à l'aide d'un plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ . Les conditions du plasma sont les suivantes : une pression de 80 mTorr et avec une puissance CCP de 5 W pendant 10 sec. Après le plasma  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ , une étape de purge à l'Ar est effectuée pendant 10 sec. Ensuite, une étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  directionnel à basse pression (15 mtorr) est effectuée en utilisant un plasma CCP à l'Ar pendant 15 sec. Dans les quatre étapes du procédé ALE, la puissance source ICP est maintenue à zéro et la vanne intermédiaire reste fermée. La figure 4.28 montre la variation de la vitesse de gravure EPC du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en fonction de la puissance CCP appliquée pendant l'étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  directionnel. Ainsi à 7 W ( $V_{dc} = -100$  V) de puissance CCP, la vitesse évaluée est de 0,3 Å/cycle et 0,6 Å/cycle à 17 W ( $V_{dc} = -140$  V). Nous avons noté l'évolution quasi-linéaire de cette vitesse avec la puissance CCP appliquée.

Nous pouvons commencer à décorrélérer la part de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  de la part de modification chimique assistée par la fluorination du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pendant le procédé de gravure ALE cyclique. En particulier, nous avons déjà montré qu'à 7 W ( $V_{dc} = -100$  V), la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pure est quasi-nulle égale à 0.015 Å/cycle. Donc, la vitesse EPC est égale à 0.3 Å/cycle, mesurée dans les mêmes conditions mais avec la modification chimique en surface de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par l'étape de fluorination. Cette étape est globalement induite par un effet de fragilisation de la couche superficielle de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en créant de liaisons Ta-F. De même, sous une puissance CCP de 17 W ( $V_{dc} = -140$  V), nous avons montré que la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est de 0.1 Å/cycle. Ensuite, l'addition d'une étape de fluorination conduit à augmenter la vitesse de gravure EPC du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  à 0.6 Å/cycle.

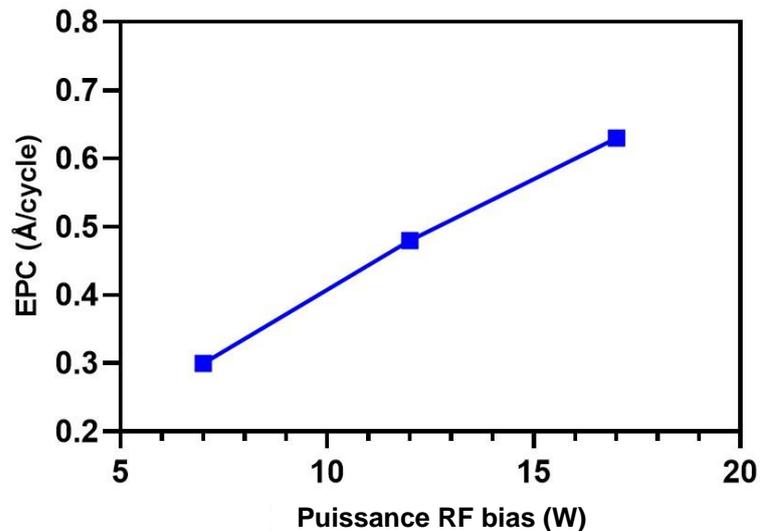


FIGURE 4.28 – Variation de la vitesse EPC du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en fonction de la puissance RF bias (CCP) appliquée sur le porte-substrat lors du procédé quasi-ALE.

Dans le paragraphe suivant, nous allons évaluer la synergie entre l'étape de modification chimique et l'étape d'élimination physique du procédé quasi-ALE développée en mode CCP.

### 4.5.1.3 Synergie du procédé quasi-ALE en mode CCP

La synergie de ce procédé quasi-ALE en mode CCP a été évaluée pour les trois faibles puissances CCP. En appliquant l'équation 1.12, nous avons calculé et tracé l'évolution de la synergie de gravure quasi-ALE du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en figure 4.29. Cette dernière décroît de 84 % jusqu'à 77.5 % lorsque la puissance CCP passe de 7 W ( $V_{dc} = -100$  V) à 17 W ( $V_{dc} = -140$  V). La réduction de la synergie observée est attribuée à l'augmentation de la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  pur du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , en fonction de la puissance CCP, telle qu'illustrée dans la figure 4.27.

La figure 4.29 permet également de comparer les synergies calculées avec les valeurs des vitesses de gravure du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  obtenues en mode ICP. Nous remarquons qu'à la même puissance CCP ( $V_{dc} = -140$  V) appliquée dans les deux modes, la synergie est plus élevée pour le procédé quasi-ALE en mode CCP (77.5 %) que pour celui en ICP (72.5 %). Cette augmentation de la synergie est liée à la réduction de la vitesse de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , en raison d'une diminution de l'impact du fluor résiduel dans le mode CCP. En conclusion, nous avons vu que l'utilisation du plasma CCP dans le développement du procédé quasi-ALE permet un gain de synergie de gravure ALE. Ainsi, ce mode plasma permet de se rapprocher d'une gravure idéale ALE du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  à une faible puissance CCP appliquée sur le porte-substrat.

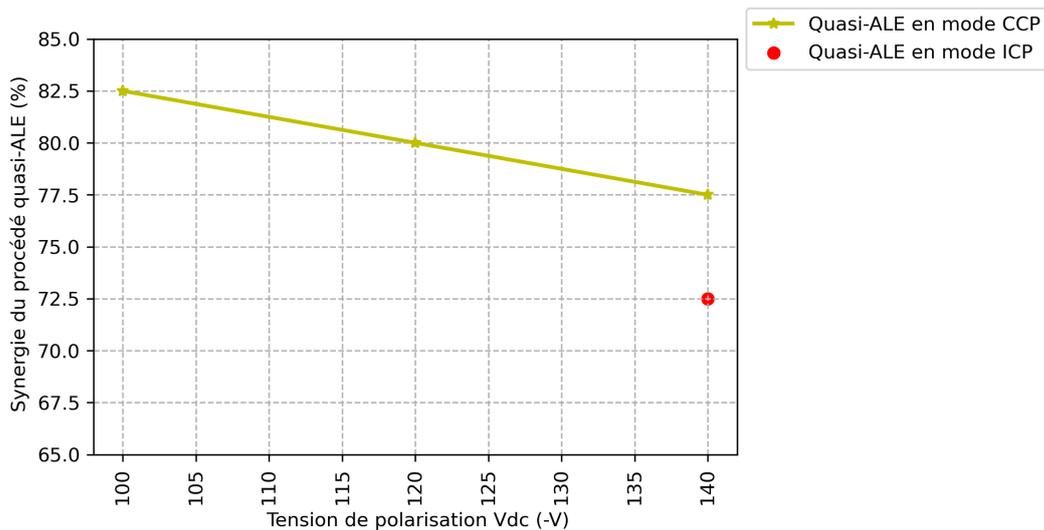


FIGURE 4.29 – Évolution de la synergie du procédé quasi-ALE du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en mode CCP en fonction des faibles puissances CCP/ $V_{dc}$  (courbe en jaune). La synergie du procédé quasi-ALE de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en mode ICP (point en rouge) sous une tension  $V_{dc}$  égale à -140 V.

### 4.5.2 Réduction de l'incorporation des espèces fluorées dans les espaces

La principale source de contamination durant l'approche en super-cycle était associée aux espèces fluorées adsorbées sur les parois de la source ICP, tandis que les parois de la chambre CCP présentaient une faible propension à l'adsorption des espèces fluorées. Ces résultats soulignent l'intérêt de réaliser le procédé de dépôt en mode ICP, ainsi que de mener le procédé ALE en mode CCP avec la vanne d'isolation

fermée entre les deux sources plasma. L'impact de la contamination croisée par le fluor sur la constante diélectrique des espaceurs n'a pas été évalué dans ce travail de thèse, mais nous nous sommes demandés s'il était possible de réduire cette quantité de contamination autant que possible.

Dans cette partie, nous proposons de suivre une stratégie consistant à ajouter une étape de nettoyage *in-situ* à la fin de chaque procédé de gravure quasi-ALE en mode CCP. Ainsi, nous avons choisi d'étudier l'insertion d'une étape de nettoyage avec une vanne d'isolation fermée, l'idée étant de réserver la source ICP (mode ICP) propre au dépôt PE(ALD) du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et la chambre de dépôt (mode CCP) à la gravure ALE, et de ne chercher à nettoyer que les murs de la chambre de dépôt, ces derniers étant exposés au fluor. Un plasma d'O<sub>2</sub> est souvent utilisé dans les procédés de nettoyage des chambres de gravure. En effet, le rôle de l'oxygène dans un plasma d'O<sub>2</sub> est de consommer la couche fluorocarbonée pour former des composés volatils tels que le CO, CO<sub>2</sub> et COF<sub>2</sub>-[173]-[174]-[175]. Ces derniers peuvent être facilement extraits par pompage. Pour limiter l'impact potentiel du plasma O<sub>2</sub> sur la surface du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> exposée, nous avons cherché à augmenter la pression de chambre à 80 mtorr afin de réduire l'énergie des ions arrivant à la surface du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. L'étape de nettoyage a ainsi été appliquée par un plasma CCP de O<sub>2</sub> selon les paramètres suivants :  $P_{CCP} = 5$  W, pression = 80 mTorr, temps = 5 minutes.

Afin d'évaluer l'efficacité du plasma CCP d'O<sub>2</sub> pour le nettoyage des parois de la chambre de dépôt au cours de l'approche en super-cycle, nous avons appliqué trois super-cycles sur une pleine plaque de Si. Chaque super-cycle inclut un dépôt de 5 nm de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par PE(ALD) en mode ICP, suivie d'une étape de fluorination par un plasma CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> en mode CCP, et enfin une étape de nettoyage par un plasma O<sub>2</sub> en mode CCP. Un dépôt final de 5 nm de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par PE(ALD) a été effectué *in-situ* en dernier, afin d'encapsuler la dernière surface de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fluorée.

Le suivi *in-situ* de la croissance de dépôt PE(ALD) du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au cours des trois super-cycles montre une GPC constante de 1 Å/cycle (figure 4.30.a). Ainsi comparée au cas d'absence de l'étape de nettoyage, une GPC constante de 1 Å/cycle est mesurée à chaque procédé de dépôt PE(ALD), montrant qu'on supprime la dérive du procédé (figure 4.30.b). Cette correction est principalement liée au fait que les espèces oxygénées créées par le plasma d'O<sub>2</sub> permettent de nettoyer les parois de la chambre CCP. De plus, ces espèces oxygénées réagissent avec la surface Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contaminée par des atomes de fluor. Plus précisément, le plasma O<sub>2</sub> réagit avec les atomes de tantale en surface du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ce qui conduit à un dégazage des atomes de fluor en surface.

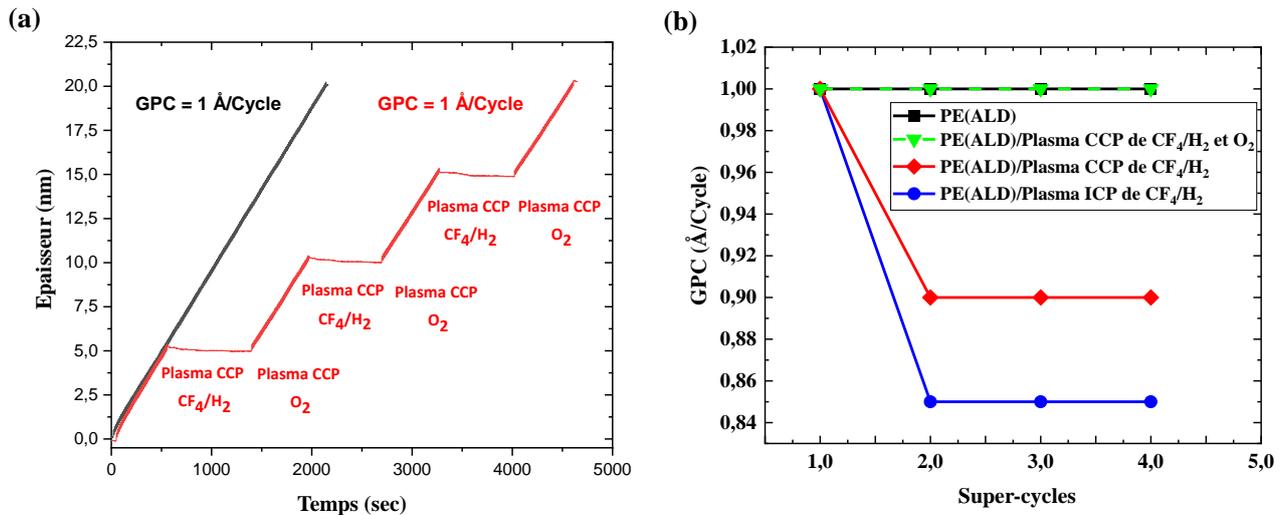


FIGURE 4.30 – (a) L'épaisseur de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> élaborée en utilisant de procédé PE(ALD) dans un réacteur propre (en noir) ; l'épaisseur de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> élaborée avec l'approche en super-cycle avec l'insertion des plasmas CCP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ( $P_{CCP} = 5$  W, pression = 80 mTorr , temps = 5 min) suivi par un plasma CCP de O<sub>2</sub> ( $P_{CCP} = 5$  W, pression = 80 mTorr , temps = 5 min ) chaque 50 cycles de PE(ALD) effectués (en rouge). (b) L'évolution de la GPC de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du nombre de super-cycles pour les quatre dépôts :(cas 1 : un dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ; (cas 2 : un dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> séparé par des plasmas CCP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) ; (cas 3 : un dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> séparé par des plasmas CCP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) ; (cas 4 : un dépôt Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> séparé par des plasmas ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>).

### 4.5.3 Analyses ToF-SiMS

Afin de vérifier l'impact positif de l'insertion de l'étape de nettoyage O<sub>2</sub> sur l'incorporation du fluor dans les espaceurs remises par l'approche en super-cycle, nous avons effectué une analyse ToF-SiMS du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposé à l'aide de trois super-cycle, qui combinent un dépôt de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par PE(ALD) de 5 nm, un plasma CCP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> sur 3 minutes et un plasma CCP de O<sub>2</sub> sur 5 minutes. La figure 4.31 présente les profils en profondeur d'espèces Ta, O, F et Si. Le profil du fluor montre clairement une réduction significative de la quantité d'atomes de fluor incorporés dans le film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par rapport à celle détectée dans le film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposé en utilisant l'approche en super-cycle sans étape de nettoyage en figure 4.18.b. Cette réduction est principalement liée à la protection des parois de la source ICP contre la contamination, car nous avons réalisé le procédé de gravure ALE en mode CCP avec une vanne d'isolation fermée. De plus, l'étape de nettoyage par un plasma CCP d'O<sub>2</sub> à la fin de chaque super-cycle permet de nettoyer les parois de la chambre CCP et la surface du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fluorée. Cependant, une faible quantité d'atomes de fluor incorporée persiste détectée dans le film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> malgré les deux stratégies suivies. Cette faible quantité reste détectable même après la création d'un plasma CCP d'O<sub>2</sub> pendant 10 minutes, ce qui se pose en tant que limite de la réduction totale des atomes de fluor incorporés.

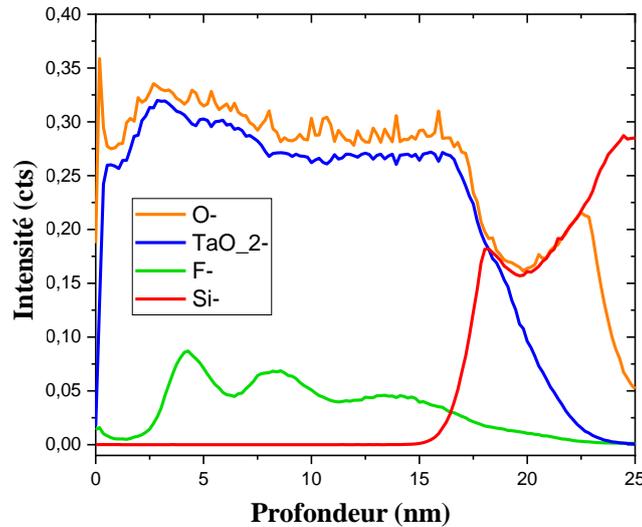


FIGURE 4.31 – (a) Analyse ToF-SIMS du dépôt PE(ALD) de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  séparé par de plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  suivi par un plasma CCP de  $\text{O}_2$ .

## 4.6 Elimination de la consommation en surface horizontale de la structure 3D

Il convient de noter que, au cours de nos travaux, une synergie de 100 % du procédé ALE de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  n'a pas été réalisée. De plus, le procédé ALE développé ne présente pas de sélectivité de gravure entre le film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et les couches sous-jacentes, telles que le Si et le  $\text{SiO}_2$ . Ces deux aspects contribuent à des effets de consommation et d'endommagement en surface de la zone active du transistor 3D. Ils peuvent-être critiques notamment pour un canal de silicium mince de l'ordre de 5 à 7 nm d'épaisseur pour les nœuds les plus avancés.

Dans le troisième axe d'amélioration du procédé TSD, nous nous sommes intéressés à limiter la consommation des films et couches sous-jacentes, en conservant une couche de protection résiduelle en  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposée dès le premier super-cycle qui sera retirée au dernier. Cette couche de protection permet de protéger les surfaces horizontales pendant l'approche en super-cycles contre le procédé de gravure. Elle est formée par la gravure partielle du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  lors du premier super-cycle (figure 4.32). Nous avons déjà démontré que, pendant le premier super-cycle, notamment lors du procédé de dépôt PE(ALD) de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , une couche d'interface de 2 nm était créée en surface de Si. Ainsi, la gravure partielle du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  lors du premier super-cycle a été arrêtée à une épaisseur de 3 nm. De cette manière, nous avons assuré la création d'une couche de protection de 1 nm de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sur les surfaces de la zone active en Si. Nous avons cherché à appliquer l'ensemble des optimisations précédentes et à compiler chaque apport individuel dans ce dernier procédé de dépôt TSD de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Ainsi, un procédé TSD comprenant trois super-cycles a été défini. Chaque super-cycle se compose des étapes successives suivantes : un dépôt PE(ALD) conforme de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  de 4 nm, suivi d'un procédé quasi-ALE anisotrope en mode CCP, impliquant un plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  ( $P_{CCP} = 5$  W, pression

= 80 mTorr, temps = 10 sec) puis un plasma CCP de Ar ( $P_{CCP} = 7$  W, pression = 15 mTorr, temps = 15 sec). Enfin, après chaque super-cycle, un plasma CCP d' $O_2$  ( $P_{CCP} = 5$  W, pression = 80 mTorr, temps = 5 min) a été créé pour nettoyer les parois de la chambre de dépôt et les interfaces latérales des espaceurs  $Ta_2O_5$  fluorés. La figure 4.32 présente l'évolution de l'épaisseur de  $Ta_2O_5$  au cours des trois super-cycles sur une pleine plaque de Si.

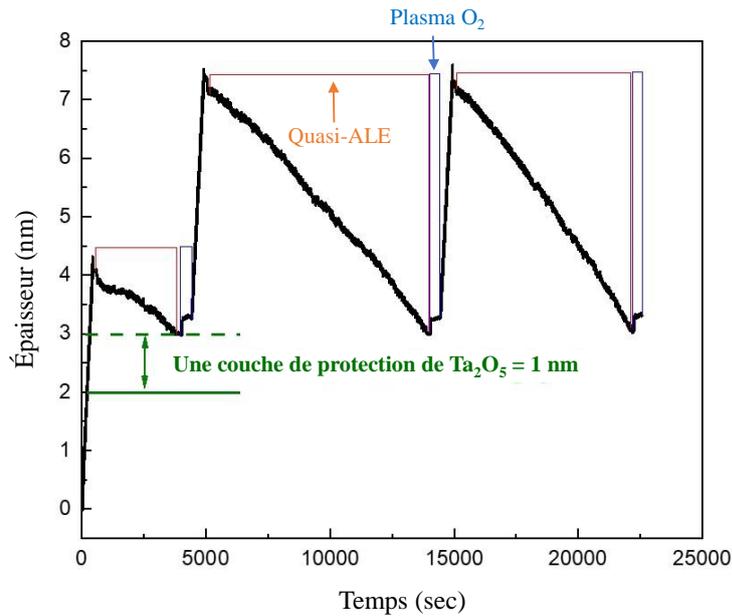


FIGURE 4.32 – Mesure *in-situ* de l'épaisseur du film  $Ta_2O_5$  mesuré en fonction de trois super-cycles « PE(ALD)/Quasi-ALE/Plasma  $O_2$  » optimisés sur une pleine plaque de Si, avec une couche de protection de 1 nm de  $Ta_2O_5$ .

Cette optimisation sur la pleine plaque de Si a été appliquée sur une structure 3D afin d'évaluer les améliorations apportées sur le procédé TSD par les optimisations successives. La figure 4.33 montre une image TEM en cross-section de la structure 3D, sur laquelle un dépôt TSD latéral des espaceurs a été réalisé sur les flancs latéraux de la grille 3D. L'état morphologique des espaceurs du film  $Ta_2O_5$  déposés latéralement est bien homogène en contraste. Ainsi, et contrairement à l'image TEM présentée par la figure 4.13.a, aucune interface (frange claire) n'est visible dans le volume du film  $Ta_2O_5$ , ce qui peut être attribué à l'absence de contamination croisée par le fluor et à l'absence de re-déposition d'atomes de silicium issus de la zone active en Si. De plus, l'image TEM montre également l'absence de consommation de la surface horizontale de la zone active en Si, grâce à la présence d'une couche de protection résiduelle du film  $Ta_2O_5$  en surface horizontale de structure 3D.

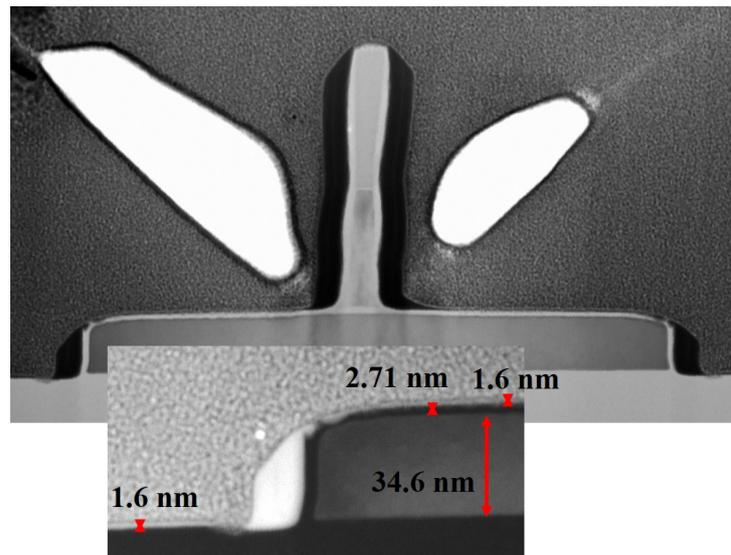


FIGURE 4.33 – Image TEM après avoir réalisé trois super-cycles « PE(ALD)/Quasi-ALE/plasma O<sub>2</sub> » sur une structure 3D.

## 4.7 Conclusion

Dans ce dernier chapitre de mon manuscrit, nous avons amélioré l'approche en super-cycle de dépôt TSD latéral pour le rendre plus adaptée à la fabrication des espaceurs de la grille du transistor 3D pour des nœuds sub-10 nm.

Dans la première partie, nous avons dressé un état de l'art sur les différents types de chimies utilisées dans la gravure plasma du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous avons conclu que la chimie (CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) était la plus adaptée pour fragiliser la couche superficielle du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lors de l'étape de modification chimique du procédé ALE.

Dans la deuxième partie, nous avons optimisé le procédé quasi-ALE de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur une pleine plaque de Si. Cette optimisation a été réalisée à travers des études paramétriques de l'étape de fluorination du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de l'étape de pulvérisation physique en Ar<sup>+</sup> du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fluoré. Dans un premier temps, nous avons optimisé un plasma ICP de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ( $P_{ICP} = 100$  W ; pression = 80 mTorr ; temps = 10 sec ; CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 5/40 sccm) pour fragiliser la couche superficielle du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en produisant des liaisons Ta-F. Ces liaisons ont été vérifiées par des analyses XPS. Après cela, nous avons optimisé l'étape de pulvérisation physique en Ar<sup>+</sup> de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fluoré en utilisant un plasma d'Ar ( $P_{ICP} = 300$  W ; pression = 15 mTorr ;  $P_{bias} = 21$  W ; temps = 15 sec) pour retirer les couches de Ta-F. Malgré l'optimisation du procédé ALE, nous n'avons pas obtenu de sélectivité entre la couche modifiée (Ta-F) et la couche sous-jacente non modifiée (Ta-O). Cela est dû à l'énergie élevée des ions et à la contamination en fluor des parois du réacteur. Pour cela, notre procédé de gravure est appelé quasi-ALE et présente une synergie qui a été évaluée à 72 %.

Dans la troisième partie, nous avons développé cinq super-cycles « PE(ALD)/quasi-ALE » sur une structure 3D. Nous avons réussi à obtenir un dépôt TSD latéral de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, spécifiquement sur les flancs verticaux de la structure 3D. Le procédé quasi-ALE du film Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a permis de réduire significativement le

rapport d'endommagement des surfaces horizontales de la structure 3D. De plus, nous avons constaté une réduction de l'effet de re-déposition des atomes de Si dans le film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé latéralement. Cependant, nous avons observé un effet de contamination croisée par le fluor lors du dépôt TSD de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Nous avons confirmé l'incorporation d'atomes de fluor en effectuant des analyses ToF-SIMS et XPS, qui ont révélé que 8 % des liaisons (Ta-F) étaient présentes dans le film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé latéralement.

Dans la quatrième partie, nous avons identifié l'origine de la contamination croisée par le fluor durant l'approche en super-cycle. Après avoir démontré la possibilité de contaminer uniquement les parois de la chambre de dépôt avec un plasma CCP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ , nous avons étudié l'effet de la contamination de chaque partie de la paroi du réacteur (les parois de la source ICP et les parois de chambre de dépôt) sur les mécanismes de dépôt par un procédé PE(ALD) et de gravure par un procédé quasi-ALE.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons proposé trois axes d'amélioration de l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE». Tout d'abord, il est essentiel d'optimiser le mécanisme de gravure quasi-ALE du film  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en se rapprochant d'une gravure ALE idéale, en maximisant la synergie entre les plasmas de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  et d'Ar en mode CCP. Le deuxième axe propose de réduire l'incorporation d'espèces fluorées dans les espaceurs latéraux en introduisant une étape de nettoyage *in-situ* en mode CCP après chaque gravure quasi-ALE. Enfin, le troisième axe met l'accent sur l'optimisation de la partie dépôt de l'approche en super-cycle, visant à protéger la surface horizontale de la structure 3D. Ces axes ont permis d'éviter l'incorporation du fluor atomique dans les espaceurs  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposés latéralement, ainsi que d'améliorer la synergie de la gravure quasi-ALE jusqu'à 82 %. De plus, ils ont permis d'éviter définitivement l'effet de la consommation en surface de la zone active en Si (surface horizontale de la structure 3D).

# Conclusion générale

Au cours de ce sujet de thèse, nous avons approfondi la connaissance et compréhension des dépôts sélectifs topographiques (TSD). En particulier, nous avons mis au point un procédé de dépôt TSD latéral, faisant usage de la topographie des substrats pour induire une croissance de dépôt sélective. Ce procédé de croissance sélective a été adapté pour la fabrication des espaceurs des grilles de transistors CMOS ayant d'architecture 3D. En effet, le dimensionnel des composants électroniques a atteint une échelle inférieure à 10 nm de nos jours. Notre objectif est de répondre à cette miniaturisation 3D en proposant de nouvelles voies de dépôt sélectif des matériaux, en évitant, quand cela est possible, des étapes de photolithographies. Le dépôt TSD représente une nouvelle voie de recherche visant à rendre le dépôt de matériaux plus contrôlé, avec une précision à l'échelle nanométrique, tout en réduisant le nombre d'équipements de fabrication nécessaires (équipement de dépôt, gravure, lithographie).

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons commencé par présenter le principe de fonctionnement des transistors MOS, en mettant en évidence les défis imposés par la miniaturisation. Nous avons également abordé les technologies mises en œuvre pour répondre à ces enjeux. Ensuite, nous avons détaillé les étapes de fabrication du transistor 3D, en mettant un accent particulier sur les étapes de fabrication des espaceurs de grille et les limites des procédés actuelles, notamment en gravure sèche, pour répondre aux nœuds technologiques inférieurs à 10 nm. Ainsi, nous avons présenté la gravure plasma des espaceurs, et ses limitations actuelles ainsi que son extension en régime ALE. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons abordé les alternatives et autres stratégies pour la réalisation des espaceurs, en mettant en avant les approches de croissance dites « bottom-up », telles que le dépôt TSD. En conclusion de ce chapitre, nous avons proposé une nouvelle approche de dépôt TSD en utilisant une approche « super-cycle », qui repose sur l'alternance d'un procédé de dépôt conforme par PE(ALD) suivi par un procédé de gravure plasma anisotrope, le tout réalisé dans un seul et même équipement.

L'approche en super-cycle est étudiée dans un réacteur de dépôt présenté en chapitre 2. Ce réacteur permet le dépôt en mode PE(ALD) via une source plasma ICP déportée. Il embarque aussi une option de polarisation RF au niveau du porte-substrat. La combinaison de ces deux possibilités ouvre la voie au développement de procédés de dépôts TSD qui peut inclure une séquence de procédé de gravure par plasma en accélérant les espèces ionisées en direction du porte-substrat. En particulier, la polarisation du porte-substrat peut être ajustée à un niveau très faible, de l'ordre de quelques volts, ce qui a permis d'optimiser un procédé de gravure plasma à très faible énergie avec un impact physique limité sur les couches sous-jacentes. La polarisation du substrat offre une modulation très précise de l'énergie cinétique des ions arrivant à la surface, ce qui en fonction de la gamme d'énergie peut modifier ou pulvériser les couches

superficielles. Ainsi, nous avons introduit le phénomène d'auto-polarisation du substrat conduisant au seuil de pulvérisation du matériau à graver. En outre, nous avons également présenté les techniques de caractérisations physico-chimiques, ainsi que des caractérisations ioniques des plasmas qui ont été utilisés dans le cadre de ce manuscrit.

Dans le chapitre 3 de ce manuscrit, nous avons ré-optimisé l'approche en super-cycle sur une structure 3D à l'échelle nanométrique, en nous appuyant sur les travaux de Chaker. Ce chapitre se divise en trois parties distinctes. La première est dédiée à l'optimisation d'un procédé de dépôt PE(ALD) de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . La seconde partie se concentre sur l'étude de la pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Enfin, la troisième partie porte sur l'alternance du procédé PE(ALD) et de l'étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  via l'approche en super-cycle. Nous avons appliqué cette approche sur une structure 3D afin d'évaluer l'endommagement sur les surfaces de la structure 3D (grille, zone active). En effet, il est attendu qu'une gravure par pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  entraîne un endommagement significatif des surfaces exposées au flux ionique. Nous avons notamment cherché à évaluer le seuil de pulvérisation des matériaux exposés et à quantifier la sélectivité de la gravure de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par rapport Si, obtenant une sélectivité d'environ 1,6. Mais, l'objectif principal de ce chapitre était d'étudier la croissance sélective latérale induite par la topographie des structures 3D. Ainsi, le dépôt TSD développé via l'approche en super-cycle «PE(ALD)/Pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ » sur une structure 3D démontre la possibilité de réaliser un dépôt latéral de matériaux de manière directe et sélective sur les parois latérales. Cela signifie qu'il est possible de réaliser des espaceurs latéraux de la grille de transistor 3D en un seul procédé en utilisant un unique réacteur de dépôt/gravure. Cependant, nous notons une consommation importante du silicium sur la zone active, ainsi qu'un endommagement significatif sur la grille 3D.

Il est clair que l'utilisation d'une étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  ne répond pas de manière optimale aux besoins du dépôt TSD latéral à l'échelle inférieure à 10 nm. Ainsi, il est impératif d'introduire une contribution chimique au procédé de la gravure plasma afin de réduire l'endommagement des couches sous-jacentes. Dans le chapitre 4, notre objectif était de déterminer si un procédé de gravure basé sur le mode ALE pourrait satisfaire les besoins du dépôt TSD sur de structures 3D. Pour cela nous avons commencé par déterminer la chimie la plus adaptée pour la gravure ALE de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Nous montrons qu'une chimie  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  provoque une étape de fluorination de la surface de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ce qui rend les liaisons en surface de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  plus fragiles. Nous avons confirmé la formation d'une fine couche de Ta-F après l'exposition de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  à un plasma ICP de  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  fonctionnant à une puissance source de 100 W. Ensuite, cette couche fluorée et fragilisée a été retirée par une étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ , à une énergie bien inférieure à celle requise pour pulvériser le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  lui-même. L'étude fine par ellipsométrie *in-situ* du régime ALE montre que l'étape de fluorination conduisant à la formation d'un Ta-F est autolimitée, alors que son retrait sous l'étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ , se poursuit dans le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sous-jacent. Ceci se produit bien que l'énergie appliquée soit bien plus faible que l'énergie seuil nécessaire à la pulvérisation du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Étant donné que l'autolimitation n'est que partielle à chaque étape d'un cycle ALE, nous nous trouvons dans un régime dit « quasi-ALE ».

L'application de ce procédé en super-cycle, combinant un procédé PE(ALD) et quasi-ALE, a entraîné une limitation significative de la consommation de zone active en Si aux surfaces horizontales. Cependant, nous avons noté la présence de fluor résiduel au cœur du dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et nous avons cherché à en déterminer sa source. En multipliant les expériences, en modifiant la puissance source ICP, nous

avons constaté que du fluor était piégé dans la céramique en zircone frittée qui compose la paroi de la chambre ICP. Cette contamination se produit au cours de l'étape de fluorination, et du fluor était libéré dans le plasma pendant l'étape d'activation de surface du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Cet apport de fluor involontaire permet aussi d'expliquer partiellement la faible synergie du procédé ALE. Nous pensons que du fluor résiduel est relargué dans l'ambiance sous vide pendant l'étape de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ , et participe de fait à la pulvérisation physique de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

En approfondissant notre analyse des effets induits par la présence du fluor involontaire, nous avons remarqué que la géométrie du réacteur, en particulier les lignes de champs induites par la polarisation du porte-substrat, permettait la formation d'un plasma local de type capacitif (CCP) dans la chambre de dépôt. Nous avons donc étudié et quantifié la contribution de ce plasma CCP au régime ALE. Nous avons démontré qu'il était possible d'utiliser cette contribution pour réaliser la pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  avec un seuil d'énergie plus bas. De plus, il est important de noter que ce plasma de type CCP est créé indépendamment de la source ICP, ainsi que la chambre ICP pouvant être physiquement isolée par une vanne dédiée. Nous avons démontré qu'il était possible d'utiliser ce mode plasma CCP sans ICP pendant les cycles de gravure ALE. Ainsi, nous avons prouvé que l'utilisation combiné du mode CCP dans l'ALE ainsi que l'isolation de la chambre ICP conduit à une réduction importante de la quantité de fluor résiduel dans le dépôt TSD de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

En conclusion générale, cette thèse a exploré avec succès le domaine des dépôts sélectifs topographiques (TSD) en vue de la fabrication d'espaceurs de grilles de transistors CMOS en architecture 3D. L'introduction du procédé TSD en super-cycle, combinant le dépôt PE(ALD) et la pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ , a représenté une avancée significative, réduisant notablement les étapes de la fabrication des espaceurs. Cependant, les résultats ont mis en évidence des défis importants. L'application de la pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$  a entraîné une consommation significative de Si, suscitant des préoccupations majeures quant à la performance du dispositif. L'introduction d'une contribution chimique avec le mode ALE a partiellement résolu ces problèmes, tout en respectant les spécifications du cahier des charges établi au début de notre travail. Ces spécifications visent à réduire la consommation de la zone active en Si du transistor 3D, avec une épaisseur de consommation représentant moins de 5 % de l'épaisseur totale. De plus, la réalisation des espaceurs latéraux de la grille 3D a été effectuée en évitant l'effet de re-dépôt d'atomes de Si sur les flancs des espaceurs. Cette observation a été faite lors de l'utilisation des étapes de pulvérisation physique en  $\text{Ar}^+$ . En résumé, cette recherche offre des perspectives prometteuses pour le dépôt TSD latéral, mais met aussi en évidence la nécessité d'ajustements significatifs afin de répondre pleinement aux exigences des dispositifs à l'échelle inférieure à 10 nm. Les résultats obtenus fournissent une base solide pour des recherches futures visant à perfectionner le procédé et à garantir une conformité plus robuste aux spécifications du cahier des charges pour les dispositifs CMOS en 3D.



# Perspectives

À partir des résultats décrits dans ce manuscrit, de nombreux champs d'investigation sont à explorer. Ces perspectives peuvent être envisagées selon trois axes. Le premier axe porte sur l'optimisation en plus de l'approche en super-cycle «PE(ALD)/quasi-ALE». Le deuxième axe consiste à transférer ce procédé aux matériaux low-k tels que  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mieux adaptés aux espaceurs de grille en raison de leurs constantes diélectriques. Enfin, le dernier axe concerne l'étude du découplage des plasmas entre la source plasma ICP et CPP. Ces perspectives de recherche ouvrent la voie à des avancées significatives dans le domaine de la fabrication de dispositifs à l'échelle nanométrique.

Dans le cadre du premier axe, il serait pertinent de poursuivre l'étude des matériaux, en mettant particulièrement l'accent sur l'impact du fluor résiduel sur les propriétés électriques de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Ceci pourrait être réalisé sur dispositifs élémentaires de type capacité afin d'extraire la constante diélectrique et d'évaluer son évolution en présence de fluor résiduel. Par ailleurs, il est important de noter que le procédé TSD proposé est relativement long, nécessitant environ 3 heures pour réaliser un dépôt sélectif latéral de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  d'une épaisseur de 20 nm, ce qui le rend non-industrialisable. Il s'agit donc de considérer chaque sous-étape individuellement, notamment les étapes de purge, et d'étudier l'impact de leurs réductions en temps sur le résultat final. Enfin, il serait intéressant d'évaluer la possibilité d'utiliser une solution diélectrique satisfaisante permettant de remplacer la céramique en zircone qui constitue les parois de la chambre de l'ICP. Par exemple, le quartz pourrait être envisagé comme une alternative potentielle pour réduire le piégeage du fluor.

En ce qui concerne le deuxième axe des perspectives, nous avons récemment installé un précurseur de Si à base de Di-Iodo-Silane (DIS :  $\text{H}_2\text{I}_2\text{Si}$ ), ce qui permet de travailler sur le transfert du procédé TSD pour la fabrication d'espaceurs en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Le choix s'est porté sur ce précurseur pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le précurseur  $\text{H}_2\text{I}_2\text{Si}$  est accessible pour réagir avec les plasmas  $\text{H}_2/\text{N}_2$  et  $\text{NH}_3$ , entraînant ainsi la croissance d'une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Cette approche élargit le champ de recherche pour comprendre et adapter les propriétés de la couche  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en fonction du plasma utilisé dans la croissance de dépôt PE(ALD). De plus, la taille relativement petite de la molécule de précurseur  $\text{H}_2\text{I}_2\text{Si}$  par rapport à d'autres options facilite son adsorption au fond de la structure 3D à une échelle inférieure à 10 nm, contribuant ainsi à un dépôt plus conforme. Ces avantages positionnent le précurseur DIS comme une option prometteuse pour optimiser le procédé TSD et répondre aux exigences spécifiques de la fabrication d'espaceurs en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , représentant ainsi une avancée significative dans la recherche sur les procédés TSD.

Dans le dernier axe de perspective, il est essentiel de poursuivre l'étude du découplage de plasma entre la source ICP et CCP. En particulier, il faudrait comprendre comment la géométrie du réacteur influence la formation du plasma CCP à travers une simulation des lignes de champs électriques proche du porte substrat.



# Bibliographie

- [1] J. BARDEEN et W. H. BRATTAIN, « The transistor, a semi-conductor triode, » *Physical Review*, t. 74, n° 2, p. 230, 1948. DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.74.230>.
- [2] J. S. KILBY, « Miniaturized electronic circuits [US Patent No. 3,138, 743], » *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, t. 12, n° 2, p. 44-54, 2007. DOI : [10.1109/N-SSC.2007.4785580](https://doi.org/10.1109/N-SSC.2007.4785580).
- [3] D. BURG et J. H. AUSUBEL, « Moore's Law revisited through Intel chip density, » *PLOS ONE*, t. 16, n° 8, T. AL-AMERI, éd., e0256245, 2021. DOI : [10.1371/journal.pone.0256245](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0256245).
- [4] G. E. MOORE, « Cramming more components onto integrated circuits, » *Proceedings of the IEEE*, t. 68, n° 1, p. 82-85, 1965. DOI : [10.1109/N-SSC.2006.4785860](https://doi.org/10.1109/N-SSC.2006.4785860).
- [5] J.-P. COLINGE et al., « FinFETs and other multi-gate transistors, » *New York : Springer*, t. 73, 2008.
- [6] S. M. SZE, « Semiconductor devices : physics and technology, » *John wiley & sons*, 2008.
- [7] F. PRÉGALDINY, « Etude et modélisation du comportement électrique des transistors MOS fortement submicroniques, » Thèse, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2003.
- [8] A. CHAUDHRY et M. J. KUMAR, « Controlling Short-channel Effects in Deep Submicron SOI MOSFETs for Improved Reliability : A Review, » *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, t. 4, n° 1, p. 99-109, 2004. DOI : [10.1109/TDMR.2004.824359](https://doi.org/10.1109/TDMR.2004.824359).
- [9] U. E. AVCI, D. H. MORRIS et I. A. YOUNG, « Tunnel Field-Effect Transistors : Prospects and Challenges, » *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, t. 3, n° 3, p. 88-95, 2015. DOI : [10.1109/JEDS.2015.2390591](https://doi.org/10.1109/JEDS.2015.2390591).
- [10] S. GUISSI, « Everything You Need to Know about FDSOI Technology – Advantages, Disadvantages, and Applications of FDSOI, » 2018.
- [11] V. P. YANAMBAKA, S. P. MOHANTY, E. KOUGIANOS, D. GHAI et G. GHAI, « Process Variation Analysis and Optimization of a FinFET-Based VCO, » *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, t. 30, n° 2, p. 126-134, 2017. DOI : [10.1109/TSM.2017.2669314](https://doi.org/10.1109/TSM.2017.2669314).
- [12] S. YE, K. YAMABE et T. ENDOH, « Ultimate vertical gate-all-around metal-oxide-semiconductor field-effect transistor and its three-dimensional integrated circuits, » t. 134, p. 106 046, 2021. DOI : [10.1016/j.mssp.2021.106046](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106046).
- [13] R. COURTLAND, « The next high-performance transistor [News], » *IEEE Spectrum*, t. 53, n° 10, p. 11-12, 2016. DOI : [10.1109/MSPEC.2016.7572523](https://doi.org/10.1109/MSPEC.2016.7572523).

- [14] M. M. WALDROP, « More than moore, » *Nature*, t. 530, n° 7589, p. 144-148, 2016, Publisher : Nature Publishing Group.
- [15] S. BARRAUD, B. PREVITALI, C. VIZIOZ et al., « 7-Levels-Stacked Nanosheet GAA Transistors for High Performance Computing, » *2020 IEEE Symposium on VLSI Technology*, p. 1-2, 2020. DOI : 10.1109/VLSITechnology18217.2020.9265025.
- [16] V. 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, » Thèse, Université Grenoble Alpes, 2022.
- [17] V. 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, » Thèse, Université Grenoble Alpes, 2022.
- [18] C. BENCHER, Y. CHEN, H. DAI, W. MONTGOMERY et L. HULI, « 22nm half-pitch patterning by CVD spacer self alignment double patterning (SADP), » *SPIE Advanced Lithography*, 69244E, 2008. DOI : 10.1117/12.772953.
- [19] S. BARNOLA, P. PIMENTA BARROS, C. ARVET et al., « Plasma etching and integration challenges using alternative patterning techniques for 11nm node and beyond, » *Advanced Etch Technology for Nanopatterning III*, t. 9054, G. S. OEHRLEIN, Q. LIN et Y. ZHANG, éd., 90540E, 2014. DOI : 10.1117/12.2046251.
- [20] N. MOHAPATRA, M. DESAI, S. NARENDRA et V. RAMGOPAL RAO, « Modeling of parasitic capacitances in deep submicrometer conventional and high-K dielectric MOS transistors, » *IEEE Transactions on Electron Devices*, t. 50, n° 4, p. 959-966, 2003. DOI : 10.1109/TED.2003.811387.
- [21] F. KOEHLER, D. H. TRIYOSO, I. HUSSAIN, S. MUTAS et H. BERNHARDT, « Atomic Layer Deposition of SiN for spacer applications in high-end logic devices, » t. 41, n° 1, p. 012006, 2012. DOI : 10.1088/1757-899X/41/1/012006.
- [22] D. BENOIT, J. MAZURIER, B. VARADARAJAN 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)*, Washington, DC, USA : IEEE, 2015, p. 8.6.1-8.6.4, ISBN : 978-1-4673-9894-7. DOI : 10.1109/IEDM.2015.7409656.
- [23] V. AH-LEUNG, « Développement de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour les technologies sub-10nm, » Thèse , Université Grenoble Alpes, 2022.
- [24] R. S. CASERO, « Etude de la gravure du SiN contrôlée a l'échelle atomique par implantation d'O<sub>2</sub> suivi de gravure ultra-sélective SiO<sub>2</sub>/SiN en plasma déporté NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, » Thèse, Université Grenoble Alpes, 2019.
- [25] P. CHABERT et N. BRAITHWAITE, *Physics of radio-frequency plasmas*. Cambridge University Press, 2011.
- [26] N. MATSUNAMI, Y. YAMAMURA, Y. ITIKAWA et al., « Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids, » *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, t. 31, n° 1, p. 1-80, 1984. DOI : 10.1016/0092-640X(84)90016-0.
- [27] C. STEINBRÜCHEL, « Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy, » *Applied Physics Letters*, t. 55, n° 19, p. 1960-1962, 1989. DOI : 10.1063/1.102336.

- [28] J. W. COBURN et H. F. WINTERS, « Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching, » t. 50, n° 5, p. 3189-3196, 1979. DOI : 10.1063/1.326355.
- [29] M. G. BARROS, « Developpement et caracterisation de procedes de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm, » thèse de doct., Universite Grenoble Alpes, 2018.
- [30] D. L. FLAMM, « Mechanisms of silicon etching in fluorine-and chlorine-containing plasmas, » *Pure and Applied Chemistry*, t. 62, n° 9, p. 1709-1720, 1990. DOI : 10.1351/pac199062091709..
- [31] T. STANDAERT, M. SCHAEPKENS, N. RUEGER, P. SEBEL, G. OEHRLEIN et J. 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 & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 16, n° 1, p. 239-249, 1998. DOI : 10.1116/1.580978.
- [32] M. SCHAEPKENS, T. STANDAERT, N. RUEGER, P. SEBEL, G. OEHRLEIN et J. COOK, « 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 & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 17, n° 1, p. 26-37, 1999. DOI : 10.1116/1.582108.
- [33] N. KUBOI, T. TATSUMI, T. KINOSHITA et al., « Prediction of plasma-induced damage distribution during silicon nitride etching using advanced three-dimensional voxel model, » *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 33, n° 6, 2015. DOI : 10.1116/1.4931782.
- [34] C. PARK, H. KIM, C. LEE, N. LEE et H. MOK, « 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*, t. 85, n° 2, p. 375-387, 2008. DOI : 10.1016/j.mee.2007.07.012.
- [35] D. C. MARRA et E. 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 : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 15, n° 5, p. 2508-2517, 1997. DOI : 10.1116/1.580762.
- [36] R. BLANC, F. LEVERD, M. DARNON, G. CUNGE, S. DAVID et O. 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, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, t. 32, n° 2, p. 021 807, 2014. DOI : 10.1116/1.4867357.
- [37] N. POSSÉMÉ, M. GARCIA-BARROS, C. ARVET, O. POLLET, F. LEVERD et S. BARNOLA, « 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*, t. 38, n° 3, 2020. DOI : 10.1116/1.5145158.
- [38] M. YODER, « Current Status of Diamond Thin Films, » in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide II : Recent Developments Proceedings of the 2nd International Conference, Santa Clara, CA, December 15—16, 1988*, Springer, 1989, p. 130-134.
- [39] C. MANNEQUIN, C. VALLÉE, K. AKIMOTO et al., « Comparative study of two atomic layer etching processes for GaN, » *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 38, n° 3, p. 032 602, 2020. DOI : 10.1116/1.5134130.

- [40] K. J. KANARIK, T. LILL, E. A. HUDSON et al., « Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry, » en, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 33, n° 2, p. 020 802, mars 2015, ISSN : 0734-2101, 1520-8559. DOI : 10.1116/1.4913379.
- [41] E. CHENG et G. S. HWANG, « Dissociative chemisorption of methyl fluoride and its implications for atomic layer etching of silicon nitride, » *Applied Surface Science*, t. 543, p. 148 557, 2021. DOI : 10.1016/j.apsusc.2020.148557.
- [42] D. S. KIM, J. E. KIM, Y. J. GILL et al., « Anisotropic/Isotropic Atomic Layer Etching of Metals, » *Applied Science and Convergence Technology*, t. 29, n° 3, p. 41-49, 2020. DOI : 10.5757/ASCT.2020.29.3.041.
- [43] N. POSSEME, O. POLLET et S. BARNOLA, « Alternative process for thin layer etching : Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium, » *Applied Physics Letters*, t. 105, n° 5, p. 051 605, 2014. DOI : 10.1063/1.4892543.
- [44] T. MATSUURA, Y. HONDA et J. MUROTA, « Atomic-order layer-by-layer role-share etching of silicon nitride using an electron cyclotron resonance plasma, » *Applied Physics Letters*, t. 74, n° 23, p. 3573-3575, 1999. DOI : 10.1063/1.124165.
- [45] S. M. GEORGE, « Mechanisms of Thermal Atomic Layer Etching, » en, *Accounts of Chemical Research*, t. 53, n° 6, p. 1151-1160, juin 2020, ISSN : 0001-4842, 1520-4898. DOI : 10.1021/acs.accounts.0c00084.
- [46] V. SHARMA, S. D. ELLIOTT, T. BLOMBERG et al., « Thermal Atomic Layer Etching of Aluminum Oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Using Sequential Exposures of Niobium Pentafluoride (NbF<sub>5</sub>) and Carbon Tetrachloride (CCl<sub>4</sub>) : A Combined Experimental and Density Functional Theory Study of the Etch Mechanism, » *Chemistry of Materials*, t. 33, n° 8, p. 2883-2893, 2021. DOI : 10.1021/acs.chemmater.1c00142.
- [47] Y. ISHII, K. OKUMA, T. SALDANA, K. MAEDA, N. NEGISHI et J. MANOS, « Atomic layer etching of silicon nitride using cyclic process with hydrofluorocarbon chemistry, » *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 56, n° 6, 06HB07, 2017. DOI : 10.7567/JJAP.56.06HB07.
- [48] M. BONVALOT, C. VALLÉE, C. MANNEQUIN et al., « Area selective deposition using alternate deposition and etch super-cycle strategies, » *Dalton Transactions*, t. 51, n° 2, p. 442-450, 2022. DOI : 10.1039/D1DT03456A.
- [49] C. VALLÉE, M. BONVALOT, T. YEGHOYAN et al., « Strategies for a Selective Deposition Process Combining Deposition and Etching Steps, » in *AVS 67 VIRTUAL SYMPOSIUM*, 2021.
- [50] H. XU, M. K. AKBARI et S. ZHUIYKOV, « 2D semiconductor nanomaterials and heterostructures : Controlled synthesis and functional applications, » *Nanoscale Research Letters*, t. 16, n° 1, p. 94, 2021. DOI : 10.1186/s11671-021-03551-w.
- [51] V. CREMERS, R. L. PUURUNEN et J. DENDOOVEN, « Conformality in atomic layer deposition : Current status overview of analysis and modelling, » *Applied Physics Reviews*, t. 6, n° 2, 2019. DOI : 10.1063/1.5060967.
- [52] M. KARINIEMI, J. NIINISTÖ, M. VEHKAMÄKI et al., « Conformality of remote plasma-enhanced atomic layer deposition processes : An experimental study, » *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 30, n° 1, 2012. DOI : 10.1116/1.3659699.

- [53] J. DENDOOVEN et C. DETAVERNIER, « Basics of atomic layer deposition : growth characteristics and conformality, » *Atomic layer deposition in energy conversion applications*, p. 1-40, 2017.
- [54] D. HAUSMANN, « Tech Brief : A Look at Atomic Layer Deposition (ALD), » 2017.
- [55] W. H. KIM, F. S. MINAYE HASHEMI, A. J. M. MACKUS et al., « A Process for Topographically Selective Deposition on 3D Nanostructures by Ion Implantation, » *ACS Nano*, t. 10, n° 4, p. 4451-4458, 2016. DOI : 10.1021/acsnano.6b00094.
- [56] T. FARAZ, « Expanding the toolbox of atomic scale processing, » English, Proefschrift, thèse de doct., Applied Physics et Science Education, juin 2019, ISBN : 978-90-386-4793-7.
- [57] T. FARAZ, H. C. KNOOPS, M. A. VERHEIJEN et al., « Tuning material properties of oxides and nitrides by substrate biasing during plasma-enhanced atomic layer deposition on planar and 3D substrate topographies, » t. 10, n° 15, p. 13 158-13 180, 2018. DOI : 10.1021/acscami.8b00183.
- [58] R. A. OVANESYAN, N. LEICK, K. M. KELCHNER, D. M. HAUSMANN et S. AGARWAL, « Atomic Layer Deposition of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Using Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> Plasma, » *Chemistry of Materials*, t. 29, n° 15, p. 6269-6278, 2017. DOI : 10.1021/acs.chemmater.7b01358.
- [59] A. CHAKER, C. VALLEE, V. PESCE et al., « Topographically selective deposition, » *Applied Physics Letters*, t. 114, n° 4, p. 043 101, 2019, Publisher : AIP Publishing LLC. DOI : org/10.1063/1.5065801.
- [60] O. INSTRUCTIONS, « Oxford Instruments Plasma Technology FlexAL, » 2011.
- [61] T. FARAZ, « Expanding the toolbox of atomic scale processing, » English, OCLC : 8153707339, Technische Universiteit Eindhoven, 2019.
- [62] M. A. LIEBERMAN et A. J. LICHTENBERG, « Principles of plasma discharges and materials processing, » *MRS Bulletin*, t. 30, n° 12, p. 899-901, 1994.
- [63] S. BELAHSEN, « Elaboration d'empilements TiN/HfO<sub>2</sub>/TiN par Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition assistée par les ions en vue de la fabrication de mémoires ferroélectriques, » thèse de doct., Université Grenoble Alpes, 2022.
- [64] J. PEREIRA, « ANALYSES ET COMPORTEMENTS DES PARTICULES CREEES DANS UN PLASMA RADIOFREQUENCE BASSE PRESSION EN MELANGE METHANE/AZOTE., » thèse de doct., Université d'Orléans, 2007.
- [65] E. AHVENNIEMI, A. R. AKBASHEV, T. TÖRNDAHL, J. R. van OMMEN et C. WIEMER, « Review Article : Recommended reading list of early publications on atomic layer deposition—Outcome of the “Virtual Project on the History of ALD”, » *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 35, n° 1, p. 010 801, 2017. DOI : 10.1116/1.4971389.
- [66] R. L. PUURUNEN, « A short history of atomic layer deposition : Tuomo Suntola's atomic layer epitaxy, » *Chemical Vapor Deposition*, t. 20, n° 10-11-12, p. 332-344, 2014. DOI : 10.1002/cvde.201402012.
- [67] F. ZAERA, « Mechanisms of surface reactions in thin solid film chemical deposition processes, » *Coordination Chemistry Reviews*, t. 257, n° 23-24, p. 3177-3191, 2013. DOI : 10.1016/j.ccr.2013.04.006.

- [68] N. E. RICHEY, C. DE PAULA et S. F. BENT, « Understanding chemical and physical mechanisms in atomic layer deposition, » *The Journal of chemical physics*, t. 152, n° 4, 2020. DOI : 10.1063/1.5133390.
- [69] L. NIINISTÖ et M. LESKELÄ, « Atomic layer epitaxy : chemical opportunities and challenges, » en, *Thin Solid Films*, t. 225, n° 1-2, p. 130-135, 1993, ISSN : 00406090. DOI : 10.1016/0040-6090(93)90141-B.
- [70] M. VOS, « Atomic-Layer Deposition Process Development-10 steps to successfully develop, optimize and characterize ALD recipes, » *EPFL : Swiss Federal Institute of Technology Lausanne*, 2019.
- [71] H. KNOOPS, S. POTTS, A. BOL et W. KESSELS, « Atomic Layer Deposition, » *Handbook of Crystal Growth*, p. 1101-1134, 2015. DOI : 10.1016/B978-0-444-63304-0.00027-5.
- [72] J. SCHMIDT, B. VEITH, F. WERNER, D. ZIELKE et R. BRENDDEL, « Silicon surface passivation by ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiN<sub>x</sub> stacks, » *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, p. 000885-000890, 2010. DOI : 10.1109/PVSC.2010.5614132.
- [73] S. E. POTTS, W. KEUNING, E. LANGEREIS, G. DINGEMANS, M. C. M. van de SANDEN et W. M. M. KESSELS, « Low Temperature Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Metal Oxide Thin Films, » *Journal of The Electrochemical Society*, t. 157, n° 7, P66, 2010. DOI : 10.1149/1.3428705.
- [74] J. VAN HEMMEN, S. HEIL, J. KLOOTWIJK et al., « Plasma and thermal ALD of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a commercial 200 mm ALD reactor, » *Journal of The Electrochemical Society*, t. 154, n° 7, G165, 2007. DOI : 10.1149/1.2737629.
- [75] R. VALLAT, « Dépôts sélectifs d'oxydes de Titane et de Tantale par ajout d'un plasma de gravure dans un procédé PEALD pour application aux mémoires résistives, » thèse de doct., Université Grenoble Alpes (ComUE), 2018.
- [76] V. Y. VASILIEV, « Composition, structure, and functional properties of thin silicon nitride films grown by atomic layer deposition for microelectronic applications (review of 25 years of research), » *Journal of Structural Chemistry*, t. 63, n° 7, p. 1019-1050, 2022. DOI : 10.1134/S0022476622070022.
- [77] O.-K. KWON, S.-H. KWON, H.-S. PARK et S.-W. KANG, « PEALD of a ruthenium adhesion layer for copper interconnects, » *Journal of The Electrochemical Society*, t. 151, n° 12, p. C753, 2004.
- [78] J. MUSSCHOOT, Q. XIE, D. DEDUYTSCHÉ, S. VAN DEN BERGHE, R. VAN MEIRHAEGHE et C. DETAVERNIER, « Atomic layer deposition of titanium nitride from TDMAT precursor, » *Microelectronic Engineering*, t. 86, n° 1, p. 72-77, 2009. DOI : 10.1016/j.mee.2008.09.036.
- [79] A. FISCHER, A. ROUTZAHN, S. M. GEORGE et T. LILL, « Thermal atomic layer etching : A review, » *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 39, n° 3, 2021.
- [80] T. LILL, V. VAHEDI et R. GOTTSCHO, « Etching of semiconductor devices, » *Materials Science and Technology*, p. 1-25, 2019.
- [81] N. GHELLAI, A. BENMANSOUR et N.-E. CHABANE SARI, « Ellipsométrie spectroscopique, » *Photoniques*, n° 51, p. 22-27, jan. 2011, ISSN : 1629-4475. DOI : 10.1051/photon/20115122.

- [82] F. BERNOUX, J.-P. PIEL, B. CASTELLON, C. DEFRANOUX, J.-H. LECAT et P. BOHER, « Ellipsométrie. Théorie, » *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, n° R6490, R6490-1, 2003. DOI : 10.51257/a-v1-r6490.
- [83] E. A. IRENE et H. G. TOMPKINS, *Handbook of ellipsometry*. William Andrew Pub., 2005, ISBN : 1-59124-849-3.
- [84] A.-S. KEITA, « Etude par ellipsométrie spectroscopique des effets de taille sur les propriétés optiques de couches composites à matrice diélectrique et du silicium nanostructuré, » thèse de doct., Université de Lorraine, 2012.
- [85] N. NGUYEN, C. RICHTER, Y. J. CHO, G. ALERS et L. STIRLING, « Effects of high-temperature annealing on the dielectric function of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films observed by spectroscopic ellipsometry, » *Applied Physics Letters*, t. 77, n° 19, p. 3012-3014, 2000. DOI : 10.1063/1.1324730.
- [86] E. LANGEREIS, S. HEIL, H. C. KNOOPS, W. KEUNING, M. VAN DE SANDEN et W. KESSELS, « In situ spectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition, » *Journal of Physics D : Applied Physics*, t. 42, n° 7, p. 073 001, 2009. DOI : 10.1088/0022-3727/42/7/073001.
- [87] D. V. LIKHACHEV, N. MALKOVA et L. POSLAVSKY, « Modified Tauc-Lorentz dispersion model leading to a more accurate representation of absorption features below the bandgap, » *Thin Solid Films*, t. 589, p. 844-851, 2015. DOI : 10.1016/j.tsf.2015.07.035.
- [88] T. BELMONTE, C. NOËL, T. GRIES, J. MARTIN et G. HENRION, « Theoretical background of optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasmas, » *Plasma Sources Science and Technology*, t. 24, n° 6, p. 064 003, 2015. DOI : 10.1088/0963-0252/24/6/064003.
- [89] P. INSTRUMENTS, *Acton Series SP-2750 Operating Instructions*.
- [90] V. MILOSAVLJEVIĆ, A. R. ELLINGBOE et S. DANIELS, « Influence of plasma chemistry on oxygen triplets, » *The European Physical Journal D*, t. 64, p. 437-445, 2011.
- [91] D. GAHAN, B. DOLINAJ et M. B. HOPKINS, « Retarding field analyzer for ion energy distribution measurements at a radio-frequency biased electrode, » *Review of Scientific Instruments*, t. 79, n° 3, p. 033 502, 2008. DOI : 10.1063/1.2890100.
- [92] S. SHARMA, D. GAHAN, S. KECHKAR, S. DANIELS et M. HOPKINS, « A spatially resolved retarding field energy analyzer design suitable for uniformity analysis across the surface of a semiconductor wafer, » *Review of Scientific Instruments*, t. 85, n° 4, 2014.
- [93] T. FARAZ, K. ARTS, S. KARWAL, H. C. M. KNOOPS et W. M. M. KESSELS, « Energetic ions during plasma-enhanced atomic layer deposition and their role in tailoring material properties, » *Plasma Sources Science and Technology*, t. 28, n° 2, p. 024 002, fév. 2019, ISSN : 1361-6595. DOI : 10.1088/1361-6595/aaf2c7.
- [94] K. SIEGBAHN, « Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy, » in *ESCA*, 1967.
- [95] J. CHASTAIN et R. C. KING JR, « Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, » *Perkin-Elmer Corporation*, t. 40, p. 221, 1992.

- [96] T. L. ALFORD, L. C. FELDMAN et J. W. MAYER, « Fundamentals of nanoscale film analysis, » 2007.
- [97] L. KAWAHARA, « Spectroscopie à effet tunnel d'adatoms Kondo et de molécules uniques sur une surface magnétique, » sept. 2012.
- [98] S. TANUMA, C. J. POWELL et D. R. PENN, « Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials, » *Surface and Interface Analysis*, t. 11, n° 11, p. 577-589, 1988. DOI : 10.1002/sia.740111107.
- [99] A. CHAKER, « Etude des structures MIM à base de dioxyde de titane pour des applications DRAM, » Thèse, Université Grenoble Alpes, 2018.
- [100] THERMOXPS, « Base de données fournie avec le logiciel « Advantage » par l'équipementier ThermoXPS, » 2019.
- [101] R. DE OLIVEIRA, D. ALBUQUERQUE, T. CRUZ, F. YAMAJI et F. LEITE, « Measurement of the nanoscale roughness by atomic force microscopy : basic principles and applications, » *Atomic force microscopy-imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale*, t. 3, 2012. DOI : 10.5772/37583.
- [102] B. CAPPELLA et G. DIETLER, « Force-distance curves by atomic force microscopy, » *Surface science reports*, t. 34, n° 1-3, p. 1-104, 1999. DOI : 10.1016/S0167-5729(99)00003-5.
- [103] A. BENNINGHOVEN, « Chemical analysis of inorganic and organic surfaces and thin films by static time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS), » *Angewandte Chemie International Edition in English*, t. 33, n° 10, p. 1023-1043, 1994. DOI : 10.1002/anie.199410231.
- [104] Y. LENG, *Materials characterization : introduction to microscopic and spectroscopic methods*. John Wiley & Sons, 2009. DOI : 10.1002/9780470823002.
- [105] V. RENAUD, « Vers une rupture technologique des procédés plasma pour la structuration de la matière avec une précision sub-nanométrique, » Theses, Université Grenoble Alpes [2020-....], nov. 2020. adresse : <https://theses.hal.science/tel-03143814>.
- [106] M. E. HAYAT, *Basic techniques for transmission electron microscopy*. Elsevier, 2012.
- [107] Y. LIU, « 'Tri-3D'electron microscopy tomography by FIB, SEM and TEM : Application to polymer nanocomposites, » thèse de doct., Lyon, INSA, 2013.
- [108] G. SIBIUDE, « Nanostructuration de couches actives pour piles à combustible PEM, » 2011. adresse : <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:190491259>.
- [109] G. BRACCO et B. HOLST, *Surface science techniques*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [110] F. JIMÉNEZ-VILLACORTA, « Basic principles of x-ray reflectivity in thin films, » *Northeasters University, February*, t. 24, 2011.
- [111] P. FEDOROV, D. NAZAROV, O. MEDVEDEV et al., « Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Tantalum (V) Oxide, » *Coatings*, t. 11, n° 10, p. 1206, 2021. DOI : 10.3390/coatings11101206.
- [112] P. R. NARANGARI, S. K. KARUTURI, Y. WU et al., « Ultrathin Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electron-selective contacts for high efficiency InP solar cells, » *Nanoscale*, t. 11, n° 15, p. 7497-7505, 2019. DOI : 10.1039/C8NR09932D.

- [113] S. Y. WONG, M. W. LIAO, T. K. CHIN et T. P. PERNG, « Au nanoparticles loaded Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@nanohoneycomb structure for visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution, » *Applied Surface Science*, t. 599, p. 153 620, 2022. DOI : 10.1016/j.apsusc.2022.153620.
- [114] C. H. KAO, H. CHEN, J. S. CHIU, K. S. CHEN et Y. T. PAN, « Physical and electrical characteristics of the high-k Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (tantalum pentoxide) dielectric deposited on the polycrystalline silicon, » *Applied Physics Letters*, t. 96, n° 11, p. 112 901, 2010. DOI : 10.1063/1.3334725.
- [115] S. KORKOS, N. J. XANTHOPOULOS, M. A. BOTZAKAKI et al., « XPS analysis and electrical conduction mechanisms of atomic layer deposition grown Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films onto p-Si substrates, » *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 38, n° 3, p. 032 402, 2020. DOI : 10.1116/1.5134764.
- [116] T. YEGHOYAN, V. PESCE, M. JAFFAL et al., « Low temperature Topographically Selective Deposition by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition with ion bombardment assistance, » en, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 39, n° 3, p. 032 416, mai 2021, ISSN : 0734-2101, 1520-8559. DOI : 10.1116/6.0000649.
- [117] M. MORITA, T. OHMI, E. HASEGAWA, M. KAWAKAMI et M. OHWADA, « Growth of native oxide on a silicon surface, » en, *Journal of Applied Physics*, t. 68, n° 3, p. 1272-1281, août 1990, ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.347181.
- [118] G. B. ALERS, D. J. WERDER, Y. CHABAL et al., « Intermixing at the tantalum oxide/silicon interface in gate dielectric structures, » *Applied Physics Letters*, t. 73, n° 11, p. 1517-1519, 1998. DOI : 10.1063/1.122191.
- [119] H. ONO et K.-i. KOYANAGI, « Formation of silicon-oxide layers at the interface between tantalum oxide and silicon substrate, » en, *Applied Physics Letters*, t. 75, n° 22, p. 3521-3523, 1999. DOI : 10.1063/1.125375.
- [120] E. ATANASSOVA et D. SPASSOV, « X-ray photoelectron spectroscopy of thermal thin Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films on Si, » en, *Applied Surface Science*, t. 135, n° 1-4, p. 71-82, sept. 1998, ISSN : 01694332. DOI : 10.1016/S0169-4332(98)00278-5.
- [121] T. FARAZ, F. ROOZEBOOM, H. C. M. KNOOPS et W. M. M. KESSELS, « Atomic Layer Etching : What Can We Learn from Atomic Layer Deposition ? » *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, t. 4, n° 6, N5023-N5032, 2015. DOI : 10.1149/2.0051506jss.
- [122] B. M. GARCIA, « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCO pour la technologie FDSOI 14nm, » Thèse, Université Grenoble Alpes, 2018.
- [123] G. PATRICK, « Etude de l'évolution de l'état de surface de matériaux optiques sous bombardement ionique à faible énergie, » Thèse, Université de Namur, 2011.
- [124] N. MATSUNAMI, M. SATAKA, S. OKAYASU et B. TSUCHIYA, « Charge State Effect of High Energy Ions on Material Modification in the Electronic Stopping Region, » *Atoms*, t. 9, n° 3, p. 36, 2021. DOI : 10.3390/atoms9030036.
- [125] A. KRASHENINNIKOV et K. NORDLUND, « Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials, » *Journal of applied physics*, t. 107, n° 7, 2010. DOI : 10.1063/1.3318261.
- [126] D. GOEBL, K. KHALAL-KOUACHE, D. ROTH, E. STEINBAUER et P. BAUER, « Energy loss of low-energy ions in transmission and backscattering experiments, » *Physical Review A*, t. 88, n° 3, p. 032 901, 2013. DOI : 10.1103/PhysRevA.88.03290.

- [127] M. NASTASI et J. W. MAYER, « Ion stopping, » *Ion Implantation and Synthesis of Materials*, p. 49-61, 2006. DOI : 10.1007/978-3-540-45298-0\_5.
- [128] G. SPIERINGS, I. URAZGIL'DIN, P. Z. van EMMICHOVEN et A. NIEHAUS, « Kinetic electron emission in keV ion-surface collisions, » *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, t. 115, n° 1-4, p. 220-223, 1996. DOI : 10.1016/0168-583X(95)01540-X.
- [129] M. AKBULUT, N. J. SACK et T. E. MADEY, « Elastic and inelastic processes in the interaction of 1–10 eV ions with solids : ion transport through surface layers, » *Surface science reports*, t. 28, n° 7-8, p. 177-245, 1997. DOI : 10.1016/S0167-5729(97)80004-0.
- [130] A. MÜLLER, « Electron–ion collisions : fundamental processes in the focus of applied research, » *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, t. 55, p. 293-417, 2008. DOI : 10.1016/S1049-250X(07)55006-8.
- [131] D. GROSS et H. KALINOWSKI, « On the mechanism of heavy ion collision leading to a compound system and to deep inelastic reactions, » *Physics Letters B*, t. 48, n° 4, p. 302-306, 1974. DOI : 10.1016/0370-2693(74)90595-4.
- [132] V. GRILL, J. SHEN, C. EVANS et R. G. COOKS, « Collisions of ions with surfaces at chemically relevant energies : Instrumentation and phenomena, » *Review of Scientific Instruments*, t. 72, n° 8, p. 3149-3179, 2001. DOI : 10.1063/1.1382641.
- [133] W. MÖLLER, « Fundamentals of ion-surface interaction, » *Short resume of a lecture*, 2004.
- [134] M. THOMPSON, « Atomic collision cascades in solids, » *Vacuum*, t. 66, n° 2, p. 99-114, 2002. DOI : 10.1016/S0042-207X(02)00179-3.
- [135] M. TOULEMONDE, E. PAUMIER et C. DUFOUR, « Thermal spike model in the electronic stopping power regime, » *Radiation Effects and Defects in Solids*, t. 126, n° 1-4, p. 201-206, 1993. DOI : 10.1080/10420159308219709.
- [136] N. MAHNE, M. ČEKADA et M. PANJAN, « Total and Differential Sputtering Yields Explored by SRIM Simulations, » *Coatings*, t. 12, n° 10, p. 1541, 2022. DOI : 10.3390/coatings12101541.
- [137] R. C. BRADLEY, « Sputtering of alkali atoms by inert gas ions of low energy, » *Physical Review*, t. 93, n° 4, p. 719, 1954.
- [138] P. SIGMUND, « Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets, » *Physical review*, t. 184, n° 2, p. 383, 1969. DOI : 10.1103/PhysRev.187.768.
- [139] V. S. SMENTKOWSKI, « Trends in sputtering, » *Progress in Surface Science*, t. 64, n° 1-2, p. 1-58, 2000. DOI : 10.1016/S0079-6816(99)00021-0.
- [140] K. CHO, W. ALLEN, T. FINSTAD, W. CHU, J. LIU et J. WORTMAN, « Channeling effect for low energy ion implantation in Si, » *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, t. 7, p. 265-272, 1985. DOI : 10.1016/0168-583X(85)90564-6.
- [141] H. E. ROOSENDAL, « Sputtering yields of single crystalline targets, » *Sputtering by Particle Bombardment I : Physical Sputtering of Single-Element Solids*, p. 219-256, 2005.
- [142] Y. LUO, « Handbook of chemistry and physics, » CRC Press, rapp. tech., 2009, p. 65.

- [143] D. R. BAER, M. H. ENGELHARD, A. S. LEA et al., « Comparison of the sputter rates of oxide films relative to the sputter rate of SiO<sub>2</sub>, » *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 28, n° 5, p. 1060-1072, 2010. DOI : 10.1116/1.3456123.
- [144] D. METZLER, R. L. BRUCE, S. ENGELMANN, E. A. JOSEPH et G. S. OEHRLEIN, « Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO<sub>2</sub> using cyclic ar/c<sub>4</sub>f<sub>8</sub> plasma, » en, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 32, n° 2, p. 020 603, mars 2014, ISSN : 0734-2101, 1520-8559. DOI : 10.1116/1.4843575.
- [145] G. S. OEHRLEIN, D. METZLER et C. LI, « Atomic layer etching at the tipping point : an overview, » en, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, t. 4, n° 6, N5041-N5053, 2015, ISSN : 2162-8769, 2162-8777. DOI : 10.1149/2.0061506jss.
- [146] K. J. KANARIK, T. LILL, E. A. HUDSON et al., « Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry, » *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 33, n° 2, p. 020 802, 2015. DOI : 10.1116/1.4913379.
- [147] L. B. JONSSON, J. WESTLINDER, F. ENGELMARK et al., « Patterning of tantalum pentoxide, a high epsilon material, by inductively coupled plasma etching, » en, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, t. 18, n° 4, p. 1906, 2000, ISSN : 0734211X. DOI : 10.1116/1.1306305.
- [148] K. NOJIRI, *Dry etching technology for semiconductors*. New York : Springer, 2015, ISBN : 3-319-10295-8.
- [149] D. A. TONELI, R. S. PESSOA et M. ROBERTO, « Investigation of inductively coupled SF<sub>6</sub> plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> through a global model coupled with langmuir adsorption kinetics, » in *2016 IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS)*, Banff, AB, Canada : IEEE, juin 2016, p. 1-1, ISBN : 978-1-4673-9601-1. DOI : 10.1109/PLASMA.2016.7533983.
- [150] K. P. LEE, H. CHO, R. K. SINGH, S. J. PEARTON, C. HOBBS et P. TOBIN, « Ultraviolet light enhancement of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dry etch rates, » en, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, t. 18, n° 1, p. 293, 2000, ISSN : 0734211X. DOI : 10.1116/1.591240.
- [151] R. D'AGOSTINO et D. L. FLAMM, « Plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> in SF<sub>6</sub> – O<sub>2</sub> mixtures, » en, *Journal of Applied Physics*, t. 52, n° 1, p. 162-167, jan. 1981, ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.328468.
- [152] P. BRAULT, P. RANSON, H. ESTRADÉ-SZWARCKOPF et B. ROUSSEAU, « Chemical physics of fluorine plasma-etched silicon surfaces : Study of surface contaminations, » en, *Journal of Applied Physics*, t. 68, n° 4, p. 1702-1709, août 1990, ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.346625.
- [153] J. M. STILLAHN, J. ZHANG et E. R. FISHER, « Surface interactions of SO<sub>2</sub> and passivation chemistry during etching of Si and SiO<sub>2</sub> in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasmas, » en, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 29, n° 1, p. 011 014, jan. 2011, ISSN : 0734-2101, 1520-8559. DOI : 10.1116/1.3520126.
- [154] X. MELLHAOUI, R. DUSSART, T. TILLOCHER et al., « SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> passivation layer in silicon cryoetching, » en, *Journal of Applied Physics*, t. 98, n° 10, p. 104901, nov. 2005, ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.2133896.

- [155] B. PETIT et J. PELLETIER, « Mécanismes d'anisotropie dans la gravure du silicium en plasma SF<sub>6</sub>. Modèle de gravure, » *Revue de Physique Appliquée*, t. 21, n° 6, p. 377-399, 1986, ISSN : 0035-1687. DOI : 10.1051/rphysap:01986002106037700.
- [156] R. D'AGOSTINO et D. L. FLAMM, « Plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> in SF<sub>6</sub> – O<sub>2</sub> mixtures, » en, *Journal of Applied Physics*, t. 52, n° 1, p. 162-167, jan. 1981, ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.328468.
- [157] M. F. A. MUTTALIB, R. Y. CHEN, S. J. PEARCE et M. D. CHARLTON, « Anisotropic Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> waveguide etching using inductively coupled plasma etching, » *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 32, n° 4, 2014. DOI : 10.1116/1.4884557.
- [158] Y. ZHANG, G. S. OEHRLEIN et F. H. BELL, « 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, » en, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 14, n° 4, p. 2127-2137, juill. 1996, ISSN : 0734-2101, 1520-8559. DOI : 10.1116/1.580091.
- [159] C. J. MOGAB, A. C. ADAMS et D. L. FLAMM, « Plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> —The effect of oxygen additions to CF<sub>4</sub> plasmas, » *Journal of Applied Physics*, t. 49, n° 7, p. 3796-3803, juill. 1978, ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.325382.
- [160] K. R. RYAN et I. C. PLUMB, « Gas-phase reactions of CF<sub>2</sub> with O(3P) to produce COF : Their significance in plasma processing, » *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, t. 4, n° 4, p. 271-283, déc. 1984, ISSN : 0272-4324, 1572-8986. DOI : 10.1007/BF00568981.
- [161] M. J. KUSHNER, « A kinetic study of the plasma-etching process. I. A model for the etching of Si and SiO<sub>2</sub> in CnFm/H<sub>2</sub> and CnFm/O<sub>2</sub> plasmas, » *Journal of Applied Physics*, t. 53, n° 4, p. 2923-2938, avr. 1982, ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.331074.
- [162] R. A. HEINECKE, « Control of relative etch rates of SiO<sub>2</sub> and Si in plasma etching, » en, *Solid-State Electronics*, t. 18, n° 12, p. 1146-1147, déc. 1975, ISSN : 00381101. DOI : 10.1016/0038-1101(75)90184-7.
- [163] G. S. OEHRLEIN et H. L. WILLIAMS, « Silicon etching mechanisms in a CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> glow discharge, » en, *Journal of Applied Physics*, t. 62, n° 2, p. 662-672, juill. 1987, ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.339766.
- [164] S. SEKI, B. TSUJIYAMA et T. UNAGAMI, « Reactive ion etching of tantalum pentoxide, » *J. Electrochem. Soc. ;(United States)*, t. 130, n° 12, 1983. DOI : 10.1149/1.2119624..
- [165] Y.-R. LUO et J. A. KERR, « Bond dissociation energies, » *CRC handbook of chemistry and physics*, t. 89, p. 89, 2012.
- [166] C. T. NELSON, L. J. OVERZET et M. J. GOECKNER, « Role of surface temperature in fluorocarbon plasma-surface interactions, » en, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 30, n° 4, p. 041 305, juill. 2012, ISSN : 0734-2101, 1520-8559. DOI : 10.1116/1.4729445.
- [167] C. CHANELIERE, J. AUTRAN, R. DEVINE et B. BALLAND, « Tantalum pentoxide (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films for advanced dielectric applications, » *Materials Science and Engineering : R : Reports*, t. 22, n° 6, p. 269-322, 1998. DOI : 10.1016/S0927-796X(97)00023-5.

- [168] R. VALLAT, R. GASSILLOUD, B. EYCHENNE et C. VALLÉE, « Selective deposition of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by adding plasma etching super-cycles in plasma enhanced atomic layer deposition steps, » en, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 35, n° 1, 01B104, jan. 2017, ISSN : 0734-2101, 1520-8559. DOI : 10.1116/1.4965966.
- [169] H. B. PROFIJT et W. KESSELS, « Ion Bombardment during Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition, » *ECS Transactions*, t. 50, n° 13, p. 23-34, 2013, ISSN : 1938-5862, 1938-6737. DOI : 10.1149/05013.0023ecst.
- [170] H. K. YASUDA, Q. S. YU, C. M. REDDY, C. E. MOFFITT et D. M. WIELICZKA, « Effects of wall contamination on consecutive plasma processes, » en, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 19, n° 5, p. 2074-2082, sept. 2001, ISSN : 0734-2101, 1520-8559. DOI : 10.1116/1.1372902.
- [171] D. HRUNSKI, B. RECH, R. SCHMITZ et al., « Influence of contaminations on the performance of thin-film silicon solar cells prepared after in situ reactor plasma cleaning, » *Thin Solid Films*, t. 516, n° 14, p. 4639-4644, mai 2008, ISSN : 00406090. DOI : 10.1016/j.tsf.2007.06.013.
- [172] J. W. ELAM, A. V. V. ZINOVEV, M. J. PELLIN, D. J. COMSTOCK et M. C. HERSAM, « Nucleation and Growth of Noble Metals on Oxide Surfaces Using Atomic Layer Deposition, » *ECS Transactions*, t. 3, n° 15, p. 271-278, 18 juill. 2007, ISSN : 1938-5862, 1938-6737. DOI : 10.1149/1.2721496.
- [173] A. J. BARIYA, C. W. FRANK et J. P. MCVITTIE, « A surface kinetic model for plasma polymerization with application to plasma etching, » *Journal of the Electrochemical Society*, t. 137, n° 8, p. 2575, 1990. DOI : 10.1149/1.2086989.
- [174] M. MATSUI, T. TATSUMI et M. SEKINE, « Relationship of etch reaction and reactive species flux in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/O<sub>2</sub> plasma for SiO<sub>2</sub> selective etching over Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, » *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 19, n° 5, p. 2089-2096, 2001. DOI : <https://doi.org/10.1116/1.1376709>.
- [175] T. MELE, J. NULMAN et J. KRUSIUS, « Selective and anisotropic reactive ion etch of LPCVD silicon nitride with CHF<sub>3</sub> based gases, » *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics Processing and Phenomena*, t. 2, n° 4, p. 684-687, 1984. DOI : <https://doi.org/10.1116/1.582863>.