

Gravure de la grille en silicium pour les filières CMOS sub-0,1 μm

Latifa El Kortobi-Desvoivres

▶ **To cite this version:**

Latifa El Kortobi-Desvoivres. Gravure de la grille en silicium pour les filières CMOS sub-0,1 μm. Physique [physics]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2000. Français. NNT : . tel-00009026

HAL Id: tel-00009026

https://theses.hal.science/tel-00009026

Submitted on 15 Apr 2005

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : **Microélectronique**

Préparée au centre France Telecom Recherche et Développement à Meylan
Dans le cadre de l'école doctorale **«Electronique, Electrotechnique, Automatique, Télécommunications, Signal»**

présentée et soutenue publiquement

le 17 novembre 2000

par

Latifa EL KORTOBI-DESVOIVRES

Gravure de la grille en silicium pour les filières CMOS sub-0,1 µm

JURY

M. Gérard GHIBAUDO (LPCS/INPG, Grenoble)	**Président**
M. André BOUCHOULE (GREMI/ESPEO, Orléans)	**Rapporteur**
M. Ferdinand BELL (Infineon, Munich)	**Rapporteur**
M. Christophe CARDINAUD (LPCM/CNRS, Nantes)	**Rapporteur**
M. Olivier JOUBERT (LTM/CNRS, Grenoble)	**Directeur de thèse**
M. Laurent VALLIER (LTM/CNRS, Grenoble)	**Co-encadrant**
M. Jacques BOULMER (IEF, Paris Sud)	**Examinateur**
M. Jean GALVIER (STMicroelectronics, Grenoble)	**Invité**

Remerciements

A travers ces quelques mots, je souhaiterai dire un grand merci à toutes les personnes qui ont participé au bon déroulement de ce travail de thèse et celles qui m'ont soutenue pendant ces trois années.

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein d'une équipe mixte CNRS/Centre National d'Etudes des Télécommunications (CNET) de Meylan (France Telecom R&D). Je voudrais commencer par exprimer ma profonde reconnaissance aux directeurs du CNET qui m'ont accueillie: Monsieur Daniel Bois et son successeur Monsieur Jean-Paul Klein. Mes sincères remerciements s'adressent également à Messieurs: Daniel Bensahel, Jean Galvier et Daniel Henry qui m'ont permis de réaliser ce travail au sein du CNET. Je voudrais également remercier Jean-Luc Verhoeven, chef du département auquel j'étais rattachée.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes directeurs de thèse: Olivier Joubert, Laurent Vallier et René-Louis Inglebert, au contact de qui j'ai appris tant de choses. Je les remercie pour leurs compétences scientifiques et leurs précieux conseils.

Je souhaiterais également exprimer ma reconnaissance aux différents membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont témoigné pour ce travail de thèse et dont certains sont venus de loin pour écouter mon exposé. Tout d'abord, je voudrais remercier Messieurs: Ferdinand Bell, André Bouchoule et Christophe Cardinaud qui ont accepté d'être rapporteurs. Je remercie vivement Monsieur Gérard Ghibaudo qui a présidé le jury. Je suis aussi reconnaissante à Messieurs Jacques Boulmer et Jean Galvier pour leur participation au jury.

Je voudrais remercier conjointement les équipes de salle blanche du CNET et du LETI qui ont élaboré, dans le cadre du consortium GRESSI, des plaquettes de silicium de 200 mm de diamètre, dédiées à ce projet de recherche et sans qui ce travail de thèse n'aurait pas pu être réalisé: Alain Prola, Brigitte Dalbon, Christiane Tallaron, Yves Campidelli, Serge Tedesco Bernard Dal'zotto et Françoise Vinet. Je remercie chaleureusement Elisabeth Henrisey, Roland Pantel, Daniel Jourdain, Marc Juhel et Hughes Kéjikian pour les différentes caractérisations effectuées. Un grand merci à André Schiltz et Jean-Marc Temerson pour les nombreuses discussions concernant la gravure.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à Béatrice Tormen pour les échanges mutuels de résultats expérimentaux, pour la bonne humeur et la collaboration pendant ces trois années. Un grand merci à Maryse Paoli pour les longues discussions concernant la technologie et surtout pour sa disponibilité et son sourire. Je n'oublierai pas non plus de remercier Nicole Guillard, Nicole Collot, Monique Regache et Serge Blonkowski. Je ne manquerai pas de remercier Pascal Cerruti pour ses précieux conseils lors des observations au microscope électronique à balayage en salle blanche, sa disponibilité et son efficacité. Je remercie également Philippe Gouagout pour nos nombreuses discussions savoyardes et marocaines.

Je voudrais remercier aussi tous les grimpeurs de l'ASPTT Grenoble, section montagne et en particulier, Didier Moulin, Philippe Mejean, André Abrial, Thierry Noël et Pierre Thorel. Je n'oublierai jamais la bonne ambiance et les bons souvenirs de la semaine d'escalade aux Alpilles.

Je remercie les membres de l'équipe LTM/CNRS que je n'ai pas encore cités, à savoir: Marceline Bonvalot, Gilles Cunge, Xavier Detter, Johan Foucher, David Fuard, Cécile Gourgon, Agnès Henry, Thierry Lucciani, Corinne Perret et Patrick Schiavone. Je n'oublierai pas non plus de remercier Myriam Assous et Jean Duport de Pontcharra (alias 'Pompon').

Je remercie collectivement tous les membres du service informatique du CNET, ainsi que Patrick Tartari, Jacques Lemonnier et Etienne Stauffert. Merci pour tout.

Un grand merci à Marie-Jeanne Bouzid, Christine Mourrain pour leur sympathie. Mes sincères remerciements à mes amies: Marie Pierre Samson pour le café et les délicieux gâteaux et Marie-Laure Villani pour sa bonne humeur, merci à toutes les deux pour votre soutien à tout moment. A tous mes amis thésards, merci pour la bonne ambiance, les bonnes soirées et les bons repas:

- Frédérique Chaudier qui m'a fait découvrir les joies de l'escalade avec l'ASPTT,
- Sandrine Four pour son bon gâteau poire-chocolat et les cours de step,
- Damien Lenoble qui apprécie la danse orientale,
- Thierry Devoivre, mon quasi-homonyme dont je recevais courrier, fax et appels téléphoniques (et vice-versa),
- Sébastien Jouan qui progresse en arabe,
- Romain Gwozieski qui, malgré son exil en Italie, n'a pas raté la 'couscous party',
- Benoît Vandelle et Olivier Kermarrec, mes anciens voisins de bureau (F023),
- François Neuilly, mon voisin de labo,
- Pascal Ribot, notre champion de pétanque,
- Emmanuel Josse pour sa tarte aux poires (sans cacahuètes) et ses blagues,
- Xavier Avale, fournisseur de grande table et chaises,

Sans oublier les autres thésards anciens ou non: Pascal Czuprinski, Cedric Monget, Bénédicte Mortini, Olivier Toublan, Hélène et Stéphan Niel, Laurence Ailoud, Elisabeth de Berranger, Caroline Hernandez, Jérôme Alieu, Hélène Baudry, Valérie Girault, Brice Tavel, Stéphane Monfray et Alexandre Talbot.

Je réserve le mot de la fin à ma famille. Tout d'abord, je tiens à remercier mes parents et surtout ma mère qui m'a toujours encouragée dans mon parcours d'étudiante, je lui dédie entièrement cette thèse. Je remercie également mes beaux-parents pour leur aide et soutien permanents. Je remercie aussi mes sœurs: Fatima et Khadija, mes frères: Mostafa, Abderrahim et Hassan, leurs encouragements m'ont toujours accompagnée et aidée à atteindre mes buts. Un grand merci à mon cousin Faïçal. Je pense aussi aux autres membres de la famille restés au Maroc, **merci beaucoup à tous (شكرا كثيرا لكم جميعا).**

Enfin, je ne saurai jamais assez remercier Emmanuel, mon mari, qui m'a toujours soutenue et a supporté mes états d'âme de 'thésarde', avec beaucoup de patience.

Table des matières

Tableau de conversion des unités utilisées en microélectronique dans le système international..... 7

Index des abréviations et sigles..... 8

CHAPITRE I : Introduction générale..... 11

I.1- Technologie du silicium en microélectronique..... 11
I.1.1- Technologie CMOS..... 12
I.1.2- Fabrication d'un transistor MOS..... 13
I.1.3- Impératifs industriels de la microélectronique..... 15
I.2- Etat de l'art de la gravure plasma..... 16
I.2.1- Aperçu historique..... 16
I.2.1.1- Les prémices de la gravure : la gravure humide..... 16
I.2.1.2- Gravure plasma..... 17
I.2.2- Critères requis pour la gravure submicronique..... 18
I.2.3- Mécanismes de la gravure plasma..... 19
I.2.3.1- La gravure chimique..... 20
I.2.3.2- La gravure physique..... 21
I.2.4- Défauts induits par la gravure plasma..... 22
I.2.4.1- Gravure sous le masque (ou 'undercut')..... 22
I.2.4.2- 'Notching'..... 24
a- Origine électrique..... 25
b- Origine mécanique..... 26
c- Origine chimique..... 26
I.2.4.3- 'Microtrenching'..... 27
I.2.5- Evolution de la chimie en gravure plasma..... 27
I.2.5.1- Plasmas fluorés..... 28
I.2.5.2- Plasmas fluorocarbonés..... 29
I.2.5.3- Plasmas à base d'autres halogènes (Cl, Br, I)..... 31
I.3- Objectifs de la thèse..... 32
Références..... 33

CHAPITRE II : Description du dispositif expérimental..... 38

II.1- La plate-forme expérimentale de gravure..... 38
II.1.1- La source Hélicon..... 39
II.1.2- Le réacteur..... 40
II.1.3- Outils de diagnostics in situ..... 41
II.1.3.1- Ellipsométrie..... 41
II.1.3.2- La chambre d'analyse XPS..... 45
a- Description de la technique XPS..... 45
b- Procédure d'analyse..... 48
II.1.3.3- Emission optique..... 54
II.1.3.4- Sonde ionique..... 55

II.2- Caractérisations ex situ..... 55
II.2.1- Microscopie électronique à balayage..... 55
II.2.2- Microscopie électronique à transmission..... 55
II.2.3- Microscopie à force atomique..... 56
II.2.4- Spectroscopie de masse d'ions secondaires en temps de vol..... 56
II.3- Description des échantillons..... 57
Références..... 60

Chapitre III : Optimisation d'un procédé de gravure plasma pour des grilles sub-0,1 µm..... 62

Introduction..... 62
III.1- Cinétiques de gravure et sélectivités..... 63
III.2- Réduction du microtrenching..... 70
III.3- Procédé de gravure de la grille en silicium..... 72
III.4- Procédé de gravure standard..... 77
Conclusion..... 79
Références..... 80

Chapitre IV : Comportement des oxydes de grille (< 2 nm) pendant l'étape de surgravure..... 83

IV.1- Augmentation de l'épaisseur équivalente après gravure en HBr/O_2..... 83
IV.1.1-Analyse par ellipsométrie..... 84
IV.1.2- Confirmation par analyse XPS..... 87
IV.2- Rôle de l'oxygène pendant l'étape de surgravure..... 89

IV.3- Influence de l'hydrogène sur le substrat de silicium : amorphisation..... 91
IV.3.1- Analyse ellipsométrique..... 91
IV.3.2- Analyse par TOF-SIMS..... 96
IV.3.3- Caractérisation par XPS..... 97
IV.3.3.1-Analyse de l'orbitale $Si2p_{3/2}$..... 97
IV.3.3.2-Analyse XPS angulaire..... 98
IV.3.4- Effet d'une exposition de longue durée au plasma H_2..... 100
IV.3.5- Conclusion..... 101
IV.4- Influence de la polarisation du substrat..... 102
IV.4.1- Analyse par ellipsométrie et XPS..... 102
IV.4.2- Discussion..... 104
IV.4.2.1- Implantation..... 104
IV.4.2.2- Diffusion..... 106
a- Dans l'oxyde de silicium..... 106
b- Dans le silicium..... 108
IV.5- Impact de la chimie sur l'intégrité des oxydes minces..... 109
IV.6- Rôle de la pression..... 110
IV.6.1- Etude menée dans la source Hélicon..... 110
IV.6.2- Etude menée dans la LAM TCP 9400SE..... 112
IV.7- Impact de la durée d'exposition au plasma..... 113
IV.8- Evolution de la rugosité de l'oxyde mince pendant l'exposition au plasma HBr/O_2..... 115
IV.8.1- Mesures AFM..... 115

IV.8.2- Confirmations morphologiques..... 119
IV.9- Conclusion..... 121
Références..... 121

Chapitre V : Etude physico-chimique des films de passivation par spectroscopie de photoélectrons X..... 124

V.1- Composition chimique de la grille : cas d'un masque dur..... 124

V.1.1- Analyse XPS des structures après gravure en chimie HBr/O_2..... 127
V.1.1.1-Identification des éléments présents à la surface des motifs après gravure partielle..... 128
V.1.1.2-Détermination des éléments présents à la surface des motifs après gravure complète..... 134
V.1.1.3-Résultats de l'analyse XPS quantitative..... 140
V.1.2- Impact de la durée de surgravure en plasma HBr/O_2..... 142
V.1.3- Effet de l'ajout d'oxygène dans un plasma à base de HBr..... 149
V.1.4- Evolution de la couche de passivation au passage à l'air..... 151
V.1.5- Influence de l'énergie des ions sur la formation de la couche de passivation..... 154
V.1.6- Influence de la chimie pendant l'étape de gravure principale..... 156
V.1.7- Morphologie de la couche de passivation..... 158
V.2- Influence de la nature du masque sur les profils..... 160
V.3- Bilan et discussion..... 161
V.4- Conclusion..... 163
Références..... 164

CHAPITRE VI : Conclusion générale..... 167

VI.1- Bilan..... 167
VI.2- Perspectives..... 169

Annexe AI : Descriptif des échantillons E-Beam..... 171

Annexe AII : Plate-forme de gravure Alliance..... 172

Annexe AIII : Liste de publications..... 174

Tableau de conversion des unités utilisées en microélectronique dans le système international

Grandeur	Unité usuelle en microélectronique	Unité dans le système international (S.I)
	1 pied ⟷	0,33 m
Pression dans le réacteur	1 mtorr ⟷	$1{,}33.10^{-1}$ Pa
Vitesse de gravure	1 nm/mn ⟷	$1{,}7.10^{-11}$ m/s
Densité	1 ion/cm^3 ⟷	10^6 ion/m^3
Energie	1 eV ⟷	$1{,}6.10^{-19}$ J
Température électronique (kT_e)	1 eV ⟷	11.600 K
Débit volumique	1 sccm @ 1 bar ⟷	$1{,}7.10^{-8}$ m^3/s
	1 sccm @ 3 mtorr ⟷	$4{,}3.10^{-3}$ m^3/s

Index des abréviations et sigles

CNET	**C**entre **N**ational d'**E**tudes des **T**élécommunications
GRESSI	**GRE**noble **S**ubmicron **S**ilicium **I**nitiative
LETI	**L**aboratoire d'**E**lectronique de **T**echnologie et d'**I**nstrumentation
MOS	**M**etal **O**xide **S**emiconductor : métal oxyde semiconducteur
CMOS	**C**omplementary **M**etal **O**xide **S**emiconductor
sccm	**s**tandard **c**ubic **c**entimeter per **m**inute : cm^3/mn dans les conditions standards (pression égale à 1 bar)
HM	**H**ard **M**ask : masque dur
DUV	**D**eep **U**ltra **V**iolet : ultra violets lonitains
PECVD	**P**lasma **E**nhanced **C**hemical **V**apor **D**eposition : dépôt plasma en phase vapeur
CD	**C**ritical **D**imension : dimension critique
E-Beam	**E**lectron **B**eam : faisceau d'électrons
BT	**B**reakthrough : amorçage
ME1	**M**ain **E**tch 1 : gravure principale 1
ME2	**M**ain **E**tch 2 : gravure principale 2
OE	**O**ver**E**tch : surgravure
DFA	**D**étection de **F**in d'**A**ttaque
R.F.	**R**adio **F**réquence
XPS	**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy : spectroscopie de photoélectrons X
AES	**A**uger **E**lectron **S**pectroscopy : spectroscopie d'électrons Auger
MEB	**M**icroscopie (ou **M**icroscope) **E**lectronique à **B**alayage
MET	**M**icroscopie (ou **M**icroscope) **E**lectronique à **T**ransmission

AFM	**A**tomic **F**orce **M**icroscopy (**M**icroscope) : **M**icroscopie (ou **M**icroscope) à **F**orce **A**tomique
FIB	**F**ocused **I**on **B**eam : faisceau d'ions focalisé
TRIM	**TR**ansport of **I**ons in **M**atter : transport d'ions dans la matière
HDP	**H**igh **D**ensity **P**lasma : plasma à haute densité
RIE	**R**eactive **I**on **E**tching : gravure ionique réactive
TCP	**T**ransformed **C**oupled **P**lasma
ICP	**I**nductively **C**oupled **P**lasma : plasma à couplage inductif
TOF-SIMS	**T**ime **O**f **F**light **S**econdary **I**on **M**ass **S**pectroscopy : spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol
EELS	**E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy : spectroscopie de perte d'énergie des électrons
FWHM	**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum: largeur à mi-hauteur
rms	**r**oot **m**ean **s**quare : écart quadratique moyen
ULSI	**U**ltra **L**arge **S**ilicon **I**ntegration : très haute densité d'intégration du silicium
SE	**S**pectroscopic **E**llipsometry : ellipsométrie spectroscopique
CP	**C**ouche **P**erturbée
c.p.s	**c**oups **p**ar **s**econde
ARDE	**A**spect **R**atio **D**ependent **E**tching : gravure dépendant du rapport d'aspect
RIE Lag	**R**eactive **I**on **E**tching **L**ag : perte de gravure ionique réactive
u.a	**u**nité **a**rbitraire

CHAPITRE I : Introduction générale

I.1- Technologie du silicium en microélectronique..... 11

I.1.1- Technologie CMOS..... 12
I.1.2- Fabrication d'un transistor MOS..... 13
I.1.3- Impératifs industriels de la microélectronique..... 15

I.2- Etat de l'art de la gravure plasma..... 16

I.2.1- Aperçu historique..... 16
I.2.1.1- Les prémices de la gravure : la gravure humide..... 16
I.2.1.2- Gravure plasma..... 17
I.2.2- Critères requis pour la gravure submicronique..... 18
I.2.3- Mécanismes de la gravure plasma..... 19
I.2.3.1- La gravure chimique..... 20
I.2.3.2- La gravure physique..... 21
I.2.4- Défauts induits par la gravure plasma..... 22
I.2.4.1- Gravure sous le masque (ou 'undercut')..... 22
I.2.4.2- 'Notching'..... 24
a- Origine électrique..... 25
b- Origine mécanique..... 26
c- Origine chimique..... 26

I.2.4.3- 'Microtrenching'..... 27
I.2.5- Evolution de la chimie en gravure plasma..... 27
I.2.5.1- Plasmas fluorés..... 28
I.2.5.2- Plasmas fluorocarbonés..... 29
I.2.5.3- Plasmas à base d'autres halogènes (Cl, Br, I)..... 31

I.3- Objectifs de la thèse..... 32

Références..... 33

CHAPITRE I

Introduction générale

Dans ce chapitre, nous exposons l'évolution de la gravure en microélectronique, depuis la gravure humide jusqu'à la gravure plasma. Nous recensons les besoins actuels de la gravure des grilles pour les futures générations sub-0,1 µm. Par la suite, nous présentons les objectifs de la thèse qui se résument aux points suivants :

- **développer et optimiser un procédé de gravure plasma de la grille en silicium pour les futures générations (sub-0,1 µm) et déterminer les limites technologiques afférentes,**
- **comprendre le mécanisme de formation des couches de passivation sur les flancs de la grille en silicium pour maîtriser le contrôle de la dimension de la largeur des grilles.**

I.1- Technologie du silicium en microélectronique

La microélectronique a commencé avec l'invention du transistor en 1947, par John Bardeen et Walter Brittain des 'Bell Laboratories' [1,2]. L'introduction des masques en oxydes de silicium par C. J. Forsch et L. Derick date de 1955 [3]. L'intérêt de leur utilisation était le contrôle de la diffusion des dopants dans le silicium. Il s'agissait d'une étape clé dans le domaine de la fabrication des circuits intégrés à base de silicium.

D'une invention de laboratoire, la microélectronique à base de silicium est alors devenue une industrie lourde, à la croissance exponentielle. Les progrès à la fois techniques et économiques permettent de réaliser actuellement un système électronique complet et complexe sur un seul circuit intégré. Un circuit intégré est un montage électronique, composé d'un ensemble de dispositifs élémentaires, transistors, diodes, capacités et résistances, réalisés sur du silicium monocristallin (noté c-Si) et d'un réseau de conducteurs métalliques en surface. Le premier a été élaboré par Kilby de Texas Instruments en 1958. Les premiers circuits intégrés étaient constitués de structures de dimension typique 25 à 40 µm. Le premier microprocesseur fut fabriqué par Intel en 1971 et comprenait 2200 transistors sur 13 mm^2. Depuis le milieu des années 60, la microélectronique progresse au rythme de la loi de Moore. Cette loi empirique, énoncé par Gordon Moore, ingénieur et

co-fondateur d'Intel, prévoit un doublement de la densité d'intégration des circuits électroniques tous les 2 ans [4]. Cette loi de croissance est valable depuis près de 30 ans.

Les circuits intégrés ont alors gagné tous les domaines : de la montre au téléphone portable, de la voiture aux satellites. Ils permettent de modifier un signal électrique de manière contrôlée. Le plus souvent, ce signal ne prend que deux valeurs (0 et 1) et le traitement du signal consiste à transférer de proche en proche cette information binaire : le circuit est alors dit numérique et l'élément actif de base, le transistor MOS (Métal Oxyde Semiconducteur). Il est composé de 3 électrodes : la source (émetteur d'information), le drain (ou collecteur d'information) et la grille de commande qui laisse passer ou non l'information. Il constitue la brique élémentaire des circuits CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) qui est réalisée par l'association des transistors NMOS (MOS dopé N) et PMOS (MOS dopé P). Le progrès continu de la microélectronique est rendu possible par une réduction d'échelle de tous les composants des circuits intégrés, en particulier le transistor.

Dans la section suivante, nous allons décrire brièvement la technologie CMOS : terminologie et procédés de fabrication tout en situant notre travail de thèse.

I.1.1- Technologie CMOS

Le transistor MOS est le composant actif le plus utilisé dans la plupart des circuits intégrés (voir la figure I.1). Il constitue l'élément de base des dispositifs à haute densité d'intégration. Le transistor MOS est composé de trois éléments essentiels :

- la source et le drain qui sont des régions du substrat du silicium dopées : type N (dopage à l'arsenic par exemple), ou type P (dopage au bore par exemple). La source est l'émetteur d'information alors que le drain est le collecteur d'information,

- l'oxyde de grille qui est un oxyde de silicium servant à isoler électriquement la grille du transistor,

- la grille ou électrode de commande, métallique à l'origine, est maintenant réalisée en silicium polycristallin (polysilicium que l'on note ici poly Si). Elle permet de contrôler le courant qui circule entre la source et le drain. Dans notre travail de thèse, l'étude porte sur l'élaboration de la grille en silicium pour les applications CMOS sub-0,1 µm.

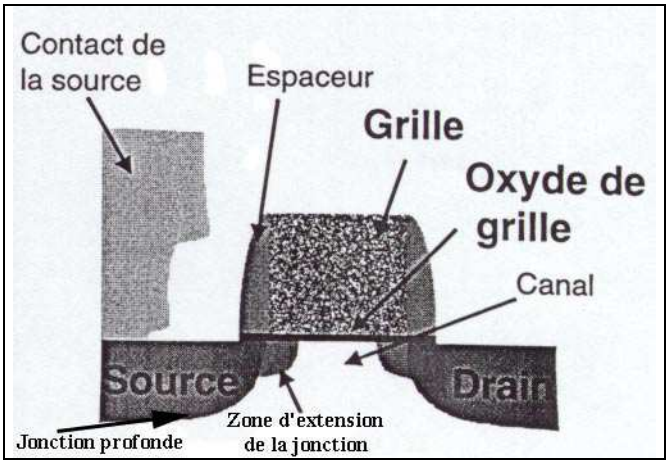


Figure I.1 : Schéma d'un transistor MOS.

Le transistor MOS peut être modélisé par un interrupteur séparant la source du drain. Il permet d'assurer le transfert de l'information en agissant sur la polarisation de la grille. Son succès repose sur sa capacité à permettre une miniaturisation de plus en plus poussée en vue d'améliorer les performances électriques du circuit en terme de vitesse de fonctionnement et de consommation. Plus le transistor est petit, plus le drain est proche de la source et la longueur du canal est courte. Comme le courant passant dans le transistor (à tension d'alimentation constante, autour de 1 V pour les technologies sub-0,1 µm) est inversement proportionnel à la longueur du canal, la capacité de charge va se charger ou se décharger rapidement. Il s'ensuit alors que les dispositifs fabriqués fonctionnent à des fréquences élevées (de l'ordre du GHz pour les futures générations).

I.1.2- Fabrication d'un transistor MOS

Dans cette section, nous présentons succinctement la séquence des étapes nécessaires à la réalisation technologique des transistors MOS, au niveau 'front-end' (étapes élémentaires d'élaboration de la partie active du transistor). Le procédé de fabrication des circuits intégrés comporte de nombreuses étapes. Il est courant d'enchaîner 150 à 200 opérations élémentaires : dépôt de différents matériaux, microphotolithographie (étape permettant la définition des dimensions des dispositifs élémentaires), gravure et retrait du masque.

Le matériau de départ est une plaque de silicium monocristallin de 200 mm de diamètre, de moins de 1 mm d'épaisseur. Les différentes étapes de la fabrication d'un transistor MOS sont :

- **formation de l'isolement entre les dispositifs** : c'est la première étape de fabrication. Elle permet de séparer les zones actives (où le transistor sera fabriqué) par des tranchées remplies d'oxyde afin d'isoler électriquement les différents composants. Cette étape comprend le dépôt d'un oxyde et d'un masque dur en nitrure sur le substrat de silicium. La microphotolithographie et la gravure du masque et de l'oxyde sont effectuées pour réaliser des tranchées d'isolement. La tranchée est ensuite gravée puis

remplie par un oxyde. La planarisation se fait ensuite par un polissage mécano-chimique. Le masque dur et l'oxyde sont ensuite retirés dans un bain à base de produits chimiques (HF par exemple),

- **implantation des caissons N** (Phosphore) et **P** (Bore) : pour former des transistors NMOS et PMOS,

- **formation de l'oxyde de grille** : la plaque est alors oxydée à très haute température (entre 900 et 1000°C) après un nettoyage adapté de la zone active déterminant pour la qualité finale de l'oxyde de grille. Cette oxydation permet de créer une couche isolant électriquement la grille du reste du transistor. L'oxyde de silicium thermique dont l'épaisseur est de 2 nm, soit quelques monocouches atomiques, est un oxyde de bonne qualité tant au plan structural (planéité à l'atome près) qu'électrique. Ces propriétés sont à la base de son succès,

- **formation de l'électrode de grille standard** : le matériau de l'électrode de commande, traditionnellement du silicium polycristallin (poly Si), est alors déposé. Un dopage de type N (Phosphore) ou P (Bore) est effectué pour former des grilles duales dopées N ou P. Puis, le matériau est délimité par la combinaison de l'étape de microphotolithographie, suivie de la gravure. La microphotolithographie consiste à transférer le dessin d'un circuit dans un masque (résine ou oxyde de silicium) sur la plaque. Les motifs du masque ainsi obtenus servent de caches pour l'étape technologique suivante : la gravure. Cette étape consiste à attaquer une couche de matériau dans les zones non protégées par le masque et transférer ainsi le dessin dans la couche sous-jacente. Ce travail de thèse se situe à ce niveau de fabrication des transistors. La séquence microphotolithographie-gravure est critique puisqu'elle se déroule en plusieurs étapes. Elle conditionne la dimension de la grille (largeur de la ligne) et par conséquent les performances électriques du transistor MOS,

- **implantation des extensions source et drain** : la source et le drain du transistor vont maintenant être réalisés. A l'aide d'un implanteur (accélérateur de particules), les extensions des jonctions du transistor NMOS sont implantées avec des atomes comme l'arsenic en utilisant un masque de résine servant à protéger la région non implantée. Ensuite, la résine est retirée, le masque de résine complémentaire est utilisé pour les extensions du PMOS par implantation ionique du bore. Les dopants vont pénétrer à la surface de la plaque et modifier localement les propriétés électriques du silicium. Ainsi, la source et le drain du transistor sont localisés autour de la grille,

- **formation des espaceurs** : le transistor ainsi formé est encapsulé par un isolant (oxyde ou nitrure de silicium) qui sert à isoler électriquement la grille des régions source et drain. Suite à ce dépôt, une gravure plasma est effectuée sans microphotolithographie préalable; ce qui donne la forme finale indiquée dans la figure I.1,

- **implantation des jonctions** : le procédé de réalisation des transistors se termine par une implantation des jonctions de type N (transistor NMOS) avec de l'arsenic et des jonctions de type P (transistor PMOS) avec du bore,

- **fin de procédé** : une couche de diélectrique sert de passivation, elle est ensuite planarisée. Par des trous effectués dans cette couche, les électrodes du transistor seront mises en contact avec les interconnexions qui connecteront les transistors entre eux pour créer ainsi des circuits intégrés. Le premier niveau de métal étant en tungstène, les

niveaux suivants sont actuellement en aluminium, ils seront remplacés par du cuivre pour les futures générations (meilleure conductivité du cuivre par rapport à l'aluminium).

I.1.3- Impératifs industriels de la microélectronique

La taille des motifs réalisés en microélectronique a diminué d'année en année (voir la table I.1). Cela permet d'augmenter la densité d'intégration, de réduire les coûts (plus de puces par plaque de silicium fabriquée), d'augmenter les performances (vitesse accrue, plus de fonctions, et grande capacité mémoire). Les progrès continus de la microélectronique, liés à la réalisation de cette haute intégration de circuits, dépendent des performances des techniques telles que l'implantation ionique, la microphotolithographie, la gravure plasma et les dépôts de films.

De plus, dans les circuits intégrés actuels, plusieurs couches de connexions métalliques (7 niveaux de métal pour la technologie 0,12 µm) sont réalisées afin d'assurer une interconnexion efficace des divers composants. Pour les générations 0,25 µm, une puce électronique comporte jusqu'à 10 millions de transistors alors qu'en 2010, les circuits comporteront 1 milliard de transistors et auront une fréquence d'horloge de 10 GHz.

Année	1976	1980	1984	1988	1993	1995	1997 *	1999 *	2002 *	**2005 ***	2008 *	2011 *
Largeur de la grille (nm)	5000	3000	2000	1000	500	350	250	180	130	**100**	70	50
Epaisseur de l'oxyde de grille (nm)	100	60	40	20	12	8	4-5	3-4	2-3	**1,5-2**	<1,5	<1

Table I.1 : Evolution des dimensions caractéristiques des transistors MOS.

Les dispositifs MOS constituent les éléments fondamentaux de la majorité des circuits électroniques (mémoires, microprocesseurs,…). La largeur de grille des transistors MOS caractérise une génération. La vitesse de fonctionnement de ces dispositifs est étroitement liée à la largeur de la grille. Elle est d'autant plus grande que leur largeur est faible. C'est pourquoi, la course à la miniaturisation entraîne une réduction de cette dimension d'un facteur 5 en 14 ans (d'après les prévisions de ´Semiconductor Industry Association (SIA) Roadmaps´ (cf. table I.1).

De plus, le coût unitaire d'une mémoire diminue quand la densité d'intégration augmente, ce qui permet à l'industrie microélectronique de poursuivre le développement de la technologie des mémoires.

* (D'après 'The International Technology Roadmap for Semiconductors, 1998 Update').

La largeur de la grille s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille dont la formule est donnée par :

$$\mathbf{T_{ox}} = \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon_{ox}}{\mathbf{C_{ox}}}$$

où ε_0 est la permittivité du vide ($(36x\pi.10^9)^{-1}$ en S.I), ε_{ox} est la constante diélectrique de l'oxyde de grille et C_{ox} est la capacité de l'oxyde de grille par unité de surface (F/m^2). L'objectif de la réduction de l'épaisseur est d'obtenir une capacité d'oxyde importante. La largeur de la grille a été réduite d'un facteur 40 en 25 ans et l'épaisseur de l'oxyde de grille d'un facteur 30 environ.

Après ce rappel général de la technologie CMOS et des impératifs industriels, nous allons donner un aperçu de la gravure plasma dans la section suivante.

I.2- Etat de l'art de la gravure plasma

I.2.1- Aperçu historique

I.2.1.1- Les prémices de la gravure : la gravure humide

Les premiers procédés de gravure consistaient à attaquer chimiquement la plaque à graver par des liquides tels que des acides ou des bases. Par exemple, l'acide nitrique (HNO_3) était utilisé pour graver du silicium alors que l'acide fluorhydrique (HF) servait pour l'oxyde de silicium [5]. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont les suivants :

$$\mathbf{Si + 2HNO_3 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2HNO_2 + 2H_2O}$$
$$\mathbf{SiO_2 + 6HF \rightarrow SiF_6 + H_2 + 2H_2O}$$

La gravure humide est très souvent sélective et rapide. La vitesse de gravure de l'oxyde de silicium, dans un bain de HF dilué à 1%, est de l'ordre de 2 nm/mn. Une vitesse de gravure typique pour le silicium est d'environ 1 µm/mn. Cependant, elle est isotrope et favorise une gravure sous le masque (figure I.2.c) : la gravure n'est pas directionnelle [6]. Bien que la gravure humide génère des profils de gravure isotrope, elle convient parfaitement aux circuits de dimensions caractéristiques comprises entre 5 et 10 µm.

Cependant elle ne permet pas de reproduire fidèlement le transfert des motifs du masque avec les dimensions fixées lors de l'étape de microphotolithographie. Elle est donc à proscrire dans le cadre de l'élaboration des structures submicroniques. Elle n'est plus utilisée

dans les procédés de gravure actuels, sauf pendant les étapes de désoxydation où l'on cherche à éliminer totalement une couche d'oxyde de silicium sélectivement par rapport au silicium sous-jacent.

I.2.1.2- Gravure plasma

La première introduction des plasmas dans le domaine de fabrication des circuits intégrés à base de silicium remonte à la fin des années 60. Des plasmas d'oxygène étaient utilisés afin d'éliminer la couche de résine devenue inutile après la gravure [7]. Cependant, leur utilisation à cette fin fut abandonnée dix ans plus tard en raison de l'altération des caractéristiques électriques des dispositifs obtenus.

Dès le début des années 70, des plasmas à base de CF_4 et de O_2 furent utilisés pour la gravure du silicium [8]. La gravure plasma présentait l'avantage de former des profils rigoureusement verticaux (voir la figure I.2.b), contrairement à la gravure humide. Vers les années 80, la gravure plasma remplaça définitivement la gravure humide car elle permet d'assurer une anisotropie de gravure compatible avec les exigences de la miniaturisation. Cela permet de maîtriser convenablement la taille et la forme des circuits fabriqués.

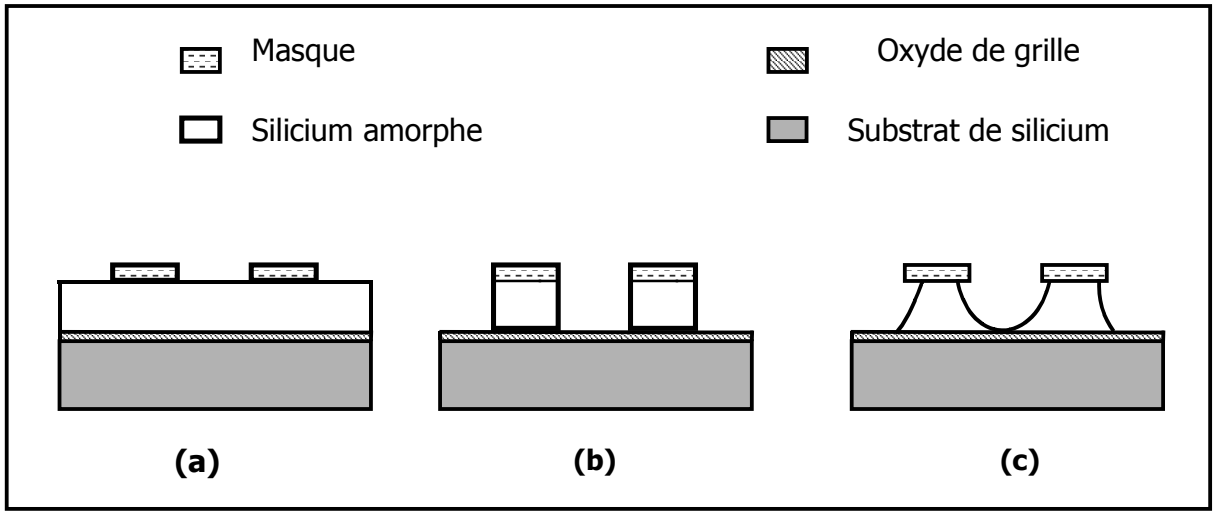


Figure I.2 : Structure des échantillons avant gravure (a), exemples de profils de gravure : anisotropes (b), isotropes (c).

Comme la densité d'intégration des circuits électroniques augmente pendant que la dimension caractéristique de la grille diminue, la gravure anisotrope devient impérativement nécessaire pour l'élaboration des structures de dimension micronique, voire submicronique. De plus, les circuits intégrés à haute densité exigent des procédés de gravure reproductibles et générant peu de défauts. Bien que la gravure plasma soit anisotrope, elle peut induire dans certaines conditions des défauts de gravure. Nous en verrons quelques exemples au paragraphe I.2.4.

I.2.2- Critères requis pour la gravure submicronique

Les structures à graver sont de plus en plus complexes, conduisant à une multiplication des étapes de gravure. Les films à graver sont le plus souvent constitués d'empilements de matériaux qui imposent de choisir des procédés minimisant les interactions entre une étape de gravure et la suivante. Les besoins requis sont souvent contradictoires : anisotropie, uniformité de gravure et sélectivité. Ils doivent faire l'objet de compromis pour garantir le rendement de l'opération. La gravure doit alors satisfaire aux exigences suivantes :

- **rapidité** : en milieu industriel, les équipements de gravure doivent être capables de traiter un nombre important de plaques (environ 30 par heure). La durée du procédé doit être minimisée afin que le rendement soit correct. Or, la vitesse de gravure dépendant fortement de la chimie utilisée et des conditions de plasma, il est impératif d'optimiser ces paramètres.

- **anisotropie de gravure** : elle est mesurée par $\mathbf{1 - \frac{V_H}{V_V}}$; où V_H est la vitesse de gravure horizontale et V_V la vitesse de gravure verticale. Une anisotropie de gravure parfaite correspond à une vitesse de gravure horizontale nulle. Elle est l'une des caractéristiques de la gravure plasma directionnelle, activée par le bombardement ionique et favorisée par la formation d'une couche de passivation sur les flancs des motifs gravés. Elle résulte d'un dépôt de polymères ou de films inorganiques. Elle est influencée par d'autres facteurs tels que la nature des matériaux à graver, du masque utilisé (résine ou masque dur d'oxyde de silicium) et la chimie. Le profil de gravure est contrôlé par l'incidence des ions, par le dépôt généré par les espèces réactives de la phase gazeuse et par les produits de réaction sur les flancs des structures. La compétition dépôt-gravure est souvent délicate à contrôler. Pour la gravure d'oxyde de silicium, des profils de gravure droits ont été obtenus avec l'utilisation d'une chimie polymérisante, par exemple CHF_3 [9, 10] ou CF_4/H_2 [11-16]. Il se forme un film de polymère sur les parois verticales du motif ne subissant pas de bombardement ionique, ce film empêche toute gravure latérale. Des plasmas à base de chimies $HBr/Cl_2/O_2$ sont utilisés pour la gravure du silicium [17].

- **uniformité de gravure** : elle est mesurée par $\frac{V_{max} - V_{min}}{V_{max} + V_{min}}$, où V_{min}, V_{max} sont respectivement les vitesses de gravure minimale et maximale du poly Si. Une bonne uniformité ne doit pas excéder 10 % à 3σ *. Une faible différence entre les vitesses de gravure en tout point de la plaque est indispensable. D'une plaque à l'autre, l'uniformité est déterminante pour assurer une bonne reproductibilité. L'uniformité de gravure est devenue l'un des facteurs les plus importants à contrôler pour un procédé plasma.

---

* σ: écart quadratique moyen d'une loi de répartition gaussienne de la vitesse autour d'une valeur moyenne de la vitesse.
3σ : largeur de l'intervalle de confiance pour un niveau de confiance égale à 99,7%.

- **sélectivité** : elle est calculée par $S=\frac{\text{vitesse de gravure de la couche à graver}}{\text{vitesse de gravure de la couche sous-jacente}}$.

  Une bonne sélectivité du masque par rapport à la couche sous-jacente (S=0) est exigée pour le maintien des cotes de transfert. L'érosion latérale du masque doit être minimisée dans le cadre d'une gravure traditionnelle afin de transférer aussi fidèlement que possible la cote du masque (ou dimension nominale). Récemment, le 'resist trimming', procédé de gravure plasma basé sur une gravure latérale du masque en résine s'est développé. Il consiste à réduire la cote du masque en résine vers des dimensions sub-0,1 µm afin de pallier les limitations des méthodes de microphotolithographies actuelles.
  Pour la gravure d'un empilement silicium/oxyde de silicium, la sélectivité doit être la plus élevée possible ($S=\infty$) afin d'éviter une consommation trop importante de l'oxyde. Le besoin d'obtenir des sélectivités élevées provient de la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille (< 2 nm). Dans ce cas, la sélectivité doit être suffisamment élevée (voisine de 100) pour ne pas percer l'oxyde de grille dont seule une consommation faible est tolérée (environ 0,5 nm). La sélectivité de gravure du silicium vis à vis de l'oxyde de grille est obtenue par la réduction du bombardement ionique (faible énergie cinétique des ions : < 60 eV), l'utilisation d'une chimie polymérisante [18] et le contrôle de la température du substrat [19],

- **Contrôle de la dimension critique :** la dimension nominale (dimension initialement envisagée) est fixée par l'étape de microphotolithographie et l'étape de gravure permet de transférer le masque dans la couche sous-jacente, par exemple une grille en silicium. L'étape de gravure est une étape critique qui doit assurer une bonne anisotropie de gravure avec une variation inférieure à 10% de la dimension. Cet écart par rapport à la dimension nominale est appelé dimension critique (CD). Ainsi, pour une ligne de 100 nm, seule une variation de ±7 nm est tolérée. Le contrôle dimensionnel doit être impérativement maîtrisé en optimisant à la fois les procédés de microphotolithographie et de gravure.

I.2.3- Mécanismes de la gravure plasma

Les principaux mécanismes que nous exposons ici sont applicables à plusieurs matériaux (silicium, oxyde de silicium, nitrure,…), métaux (aluminium, cuivre, tungstène,…). Pour plus de détails, le lecteur peut se reporter aux références [19-21].

Le mécanisme de la gravure plasma est généralement considéré comme la résultante de deux composantes :

- chimique : action des espèces neutres du plasma,

- physique : régie par le bombardement mécanique des ions.

I.2.3.1- La gravure chimique

Elle est essentiellement due à l'interaction entre le substrat à graver et les espèces réactives du gaz utilisé en l'absence du bombardement ionique. Il s'agit là d'une gravure spontanée ou réactive dont le mécanisme peut se décomposer en trois séquences principales :

- adsorption des espèces réactives à la surface avec éventuellement une dissociation des molécules moyennant une énergie d'activation supplémentaire apportée,

- formation des produits de réaction volatils,

- désorption des produits de réaction.

Les chimies à base d'halogènes sont souvent utilisées dans la gravure du silicium car elles permettent la formation de produits de réaction volatils de type SiX_4 (où X= F, Cl, ou Br) [22]. De même, la réaction de l'oxygène sur la résine aboutit à la formation de CO_2 et H_2O. Ces réactions sont spontanées, elles sont parfaitement sélectives puisqu'elles ne dépendent que de l'interaction entre le matériau et le réactif.

Les différentes séquences de la gravure spontanée s'enchaînent. La séquence la plus lente des trois impose sa vitesse de gravure qui reste faible (de l'ordre de quelques nm/mn). Cependant, le mécanisme de la gravure spontanée s'amplifie quand l'échantillon à graver est soumis à un flux d'ions très énergétiques. Coburn & Winters l'ont illustré par une expérience en 1979 [12]. Dans cette expérience, des ions argon (Ar^+) très énergétiques (450 eV) ont été utilisés pour bombarder la surface du silicium et accélérer la cinétique de gravure. La figure I.3 montre l'influence du bombardement ionique sur la vitesse de gravure du silicium.

La vitesse de gravure du silicium est multipliée par un facteur 12 environ grâce à la synergie existant entre la gravure chimique assurée par la molécule XeF_2 et le bombardement ionique des ions Ar^+.

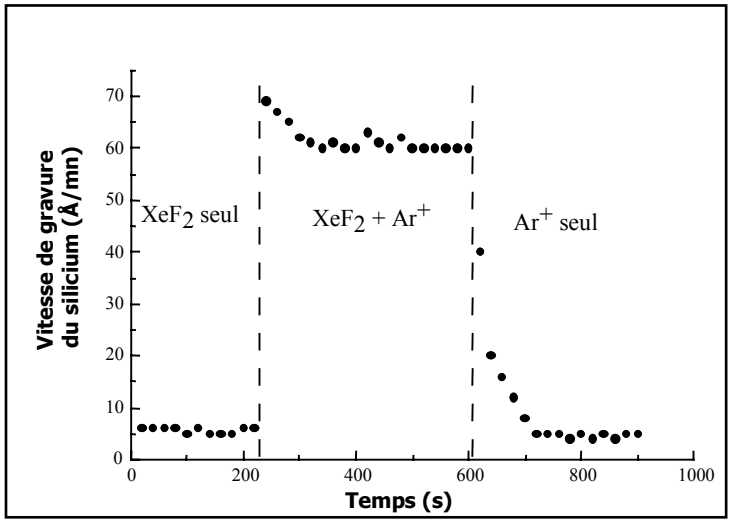


Figure I.3 : Mise en évidence de la synergie ions/neutres réactifs dans les mécanismes de la gravure du silicium (d'après Coburn et al. [12]).

I.2.3.2- La gravure physique :

L'interaction entre le matériau à graver et le flux d'ions auquel il est soumis aboutit à l'éjection des constituants du matériau. Lorsque des ions très énergétiques (quelques centaines d'eV) entrent en collision avec des atomes de la surface, ceux-ci peuvent gagner assez d'énergie par impact ionique et quitter ainsi la surface de l'échantillon. Il s'agit de la pulvérisation physique par bombardement ionique [23].

Le bombardement ionique permet d'accélérer les cinétiques de gravure des différentes étapes élémentaires :

- adsorption : grâce au bombardement ionique, des molécules neutres vont se dissocier à la surface du substrat à graver et le nombre de sites d'adsorption va augmenter,

- réaction : en créant des défauts de structures et des liaisons pendantes à la surface, le bombardement ionique augmente la probabilité de réaction des molécules gazeuses incidentes. Il peut ainsi favoriser la formation des produits de réaction.

- désorption : des produits de réaction désorbent grâce au bombardement ionique.

Un procédé de gravure peut se décomposer en plusieurs étapes élémentaires. Prenons par exemple le cas du silicium gravé par un plasma de chlore (Cl_2) pur :

a- formation d'ions et d'électrons (e^-) : $e^- + \{Cl, Cl_2\} \rightarrow \{Cl^+, Cl_2^+\} + 2e^-$.

b- formation des espèces réactives : $e^- + Cl_2 \rightarrow 2Cl + e^-$.

c- adsorption des produits de gravure à la surface du substrat selon la réaction :

$$\{Cl, Cl_2\} \rightarrow Si_{surf} - nCl$$

d- Formation des produits de réaction favorisée par le bombardement ionique :

$$Si - nCl \longrightarrow SiCl_{x(ads)}$$

e- Désorption des produits assistée également par bombardement ionique :

$$SiCl_{x(ads)} \rightarrow SiCl_{x(gaz)}.$$

I.2.4- Défauts induits par la gravure plasma

La gravure plasma est assistée par bombardement ionique. Elle peut engendrer des défauts dans certaines conditions de gravure. Les fortes énergies de bombardement des ions sont responsables de la génération de défauts structuraux qui peuvent perturber les performances d'un circuit. Parmi ces défauts, citons la gravure sous le masque (ou 'undercut'), le 'notching*' et le 'microtrenching*' (cf. figure I.4) [24-27]. Puisque les dimensions des structures diminuent, il est impératif de comprendre l'origine physique de ces défauts et les réduire afin que les dispositifs fabriqués soient électriquement fiables.

I.2.4.1- Gravure sous le masque (ou 'undercut') :

Elle est la conséquence de la pulvérisation du masque par des ions énergétiques (figure I.4.a) [27, 28]. L'érosion du masque peut être attribuée à la diffusion et la réflexion des ions sur les motifs voisins [29, 30], cette interprétation est renforcée par l'absence de gravure sous le masque pour des lignes isolées [27]. Dans le cas de la gravure de poly Si, des espèces neutres comme le chlore ou le brome peuvent générer une gravure latérale sous le masque. La gravure sous le masque peut également s'interpréter par la désorption d'espèces réactives à partir du fond des tranchées [31, 32].

*Nous avons gardé l'appellation anglaise car ces mots sont couramment utilisés et consacrés par l'usage.

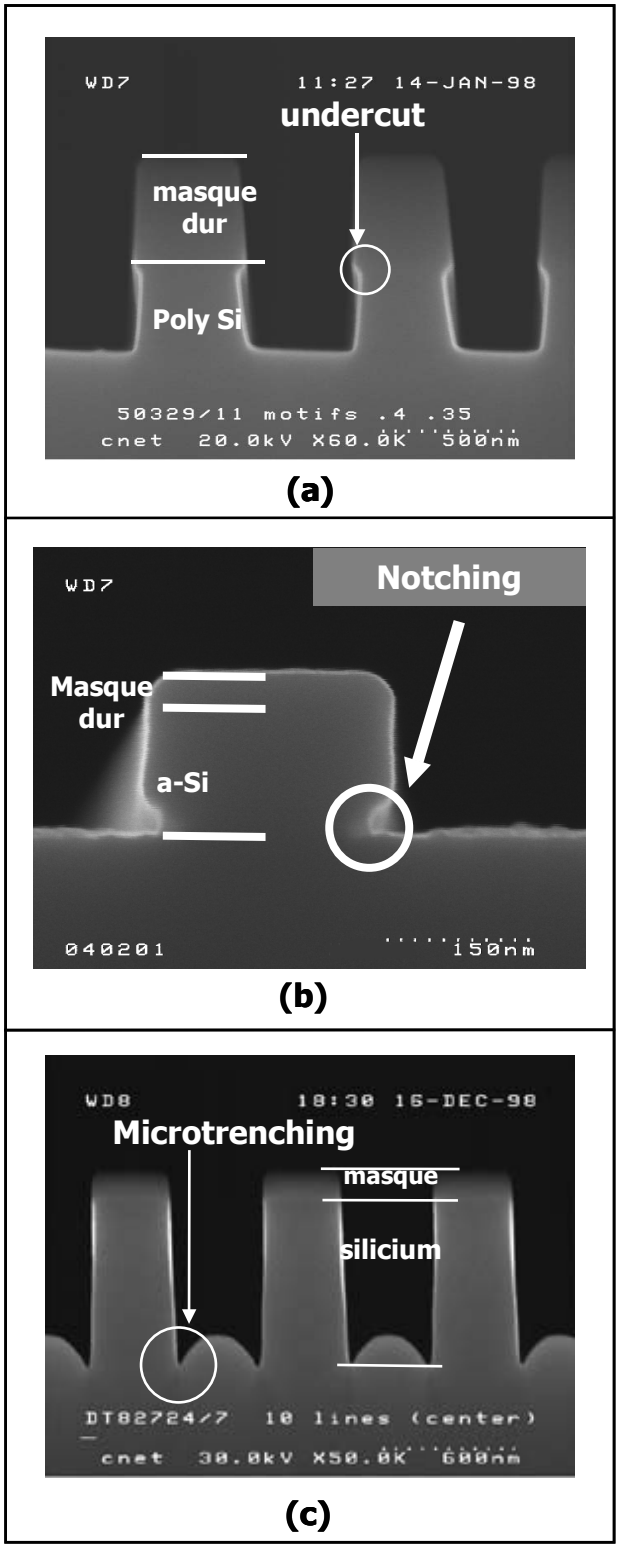


Figure I.4 : Différents types de défauts survenant pendant la gravure : undercut (a), notching (b), microtrenching (c).

I.2.4.2- 'Notching' :

Le notching est un défaut sous forme d'encoche horizontale apparaissant au pied du motif pendant l'étape de surgravure (voir la figure I.4.b), dans un matériau conducteur (grille en silicium), à l'interface avec un matériau isolant (oxyde de grille) [28, 33-36]. Le notching apparaît pendant l'étape de surgravure dans des sources HDP. Il se présente perpendiculairement à la direction des ions. D'après Nozawa et al. [33], dans un réseau dense constitué de lignes et espaces (L/S), il apparaît seulement au niveau de la ligne la plus extérieure. Dès que les lignes sont connectées électriquement, un faible notching est observé au pied de toutes les lignes.

Le notching dépend de plusieurs paramètres [37] :

- la densité de la structure à graver : zone dense ou zone ouverte [38],
- la température électronique [39],
- la densité électronique pendant l'étape de surgravure dans des plasmas à haute densité [40],
- l'épaisseur du masque [41],
- la masse des ions présents dans la phase gazeuse [42],
- la fréquence du plasma permet de diminuer le notching et l'utilisation d'un plasma pulsé le supprime [43].

L'interprétation du notching est un problème très complexe : une compréhension des réactions de surface et de la diffusion des ions est nécessaire, les fonctions de distribution angulaire et d'énergie des ions incidents et des électrons sont indispensables. Pour simuler l'apparition de ce défaut, les modèles tiennent compte de nombreux phénomènes tels que : le transfert de charge au sein des matériaux conducteurs, les effets électrostatiques, les courants de surface, les courants tunnels pour des oxydes de grille très minces.

Dans la littérature, on peut trouver une grande quantité d'articles de revues consacrés uniquement à ce sujet mais les théories avancées et les modèles de simulation qui en découlent pour expliquer l'origine de ce phénomène sont très différents. A l'heure actuelle, l'origine de ce phénomène est encore débattue. La question qui se pose encore est : la formation du notching est-elle uniquement chimique ou physique ou les deux ?

Certaines équipes attribuent l'apparition du notching à une origine purement physique (électrique) [34-40, 44-47] : il peut se former par la déflexion des ions au voisinage de l'oxyde de grille. D'autres suggèrent que la formation du notching est due en partie à des contraintes mécaniques qui accélèrent la gravure spontanée [48]. Des auteurs associent le notching à une origine purement chimique [17, 43] : le notching apparaîtrait à cause d'une passivation insuffisante des flancs. Enfin, Lee et al. [49] proposent une alternative combinant des effets électrique et chimique : effets de charge et réaction entre le silicium et des atomes de brome ou de chlore. Détaillons à présent ces différentes hypothèses.

a- Origine électrique :

La théorie de Hwang et Giapis [37-42] est basée sur la différence de potentiel entre le haut des flancs des lignes de silicium (masque d'oxyde ou de résine) qui attirent les électrons et se chargent négativement et le fond des tranchées (SiO_2) qui se chargent positivement (voir la figure I.5). Dans le plasma, les distributions angulaires des vitesses des ions et des électrons sont isotropes. Elles sont fortement modifiées par la traversée de la gaine. Les électrons ont une fonction de distribution angulaire isotrope alors que celle des ions est fortement anisotrope. Peu d'électrons vont atteindre le fond des tranchées, ils vont essentiellement s'accumuler sur le haut des flancs sur le masque isolant. En revanche, le fond des motifs est soumis à un flux d'ions important et par conséquent, il se charge positivement. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet de charge.

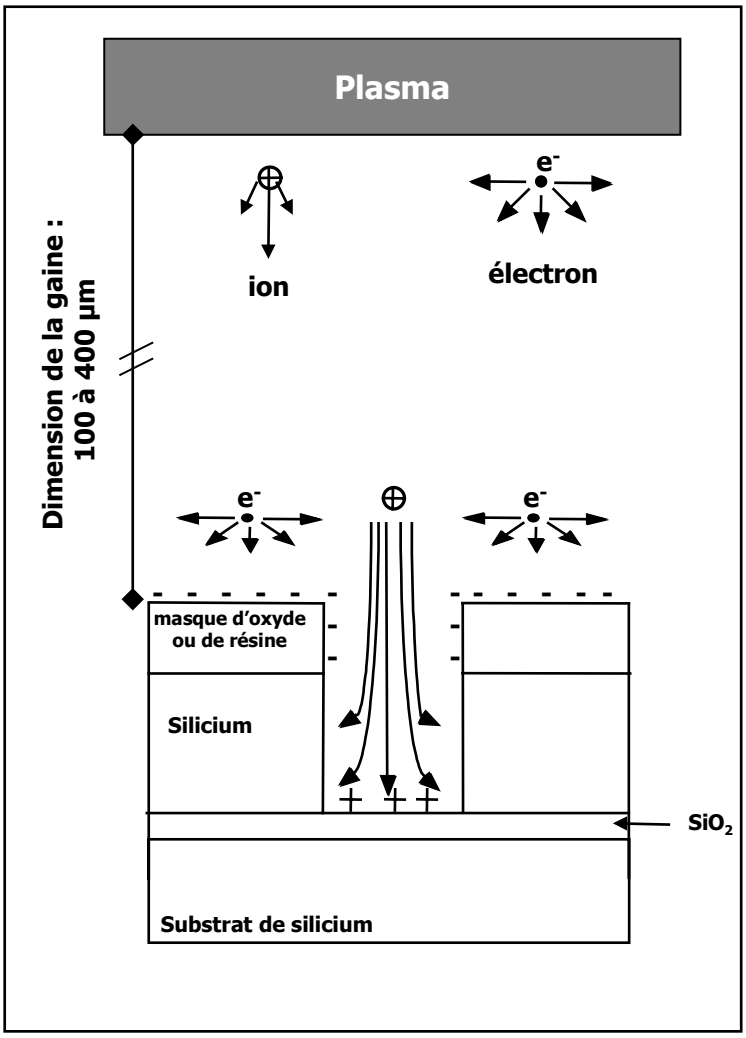


Figure I.5 : Distributions angulaires des vitesses des ions et des électrons avant et après traversée de la gaine. Le sommet et les flancs d'un réseau dense se chargent négativement alors que des charges positives s'accumulent au fond des tranchées.

Hwang et Giapis [50, 51] ont établi un modèle du notching, tenant compte des effets de charge, des distorsions des trajectoires des ions et des phénomènes de diffusion et de réaction (pulvérisation physique et chimique) se produisant pendant l'étape de surgravure. Ils ont montré que l'origine du notching est due à la distorsion des trajectoires des ions induites par la présence de champs électriques locaux. Dans des structures à fort rapport d'aspect, le haut du masque (résine ou oxyde) se charge négativement alors que le fond des tranchées (SiO_2) se charge positivement. Le potentiel positif de la surface de SiO_2 augmente et peut provoquer la déflexion des ions. Une ligne, se trouvant au bord extérieur du réseau et proche d'une zone ouverte, est maintenue à un potentiel faible grâce aux électrons arrivant à la surface du côté de la zone ouverte. Des ions défléchis vont alors bombarder et graver le poly Si au pied de la ligne la plus externe, créant ainsi le notching. Quand les lignes de poly Si sont connectées électriquement, le notching apparaît dans tout le réseau. Leurs travaux ont également révélé l'importance de la diffusion inélastique des ions pendant la gravure dans l'apparition du notching [29].

b- Origine mécanique :

Chang et Sawin [48] ont montré que le notching ne résulte pas uniquement d'un effet de charge d'une structure donnée. Ils l'attribuent en partie à l'existence de contraintes mécaniques à l'interface poly Si/SiO_2. Ces contraintes mécaniques appliquées à des échantillons de poly Si masqués leur ont permis de réduire ou d'augmenter le notching. Ces contraintes accélèrent la gravure spontanée du poly Si par les espèces neutres réactives, engendrant ainsi l'apparition du notching. Des champs de contraintes non uniformes sont observés dans les lignes de poly Si et des contraintes importantes sont localisées à l'interface poly Si/SiO_2, au pied de la grille. La concentration en contraintes à l'interface poly Si/SiO_2 peut accélérer les cinétiques de réaction de surface pendant la gravure et favoriser l'apparition du notching. Soulignons cependant que les travaux de Hershkowitz et al. ont clairement montré le lien direct entre l'apparition du notching et les effets de charge [47].

c- Origine chimique :

Le notching apparaît également sous forme symétrique dans des sources HDP. Bell et al.[17] et Morioka et al.[43] attribuent son apparition à un manque de passivation des flancs de la grille en poly Si. En effet, pendant la gravure, il se forme des films de protection sur les flancs pour bloquer toute gravure latérale et spontanée. Si cette couche n'est pas suffisamment protectrice, le notching peut apparaître. Il est souvent réduit en utilisant une chimie permettant de déposer une couche de passivation sur les flancs. Cependant, si cette chimie est très polymérisante, la couche peut devenir très épaisse et les variations de CD peuvent être assez importantes. Morioka et al. ont montré que le notching peut être totalement supprimé en diminuant la fréquence de la source HDP de 13,56 MHz à 400 kHz ou en utilisant un plasma pulsé.

Enfin, Lee et al. [49] associent l'apparition du notching, dans une source HDP pendant la gravure de Si dans un plasma HBr/Cl_2 ou HBr/O_2, à la combinaison d'un effet de charge lié au plasma et à des réactions chimiques entre le poly Si et les atomes de chlore ou de brome. Ils ont observé un film de passivation sur les flancs plus épais au sommet qu'au pied de la

grille. Le pied de la grille étant la zone du motif la moins exposée au dépôt des produits de réaction de gravure.

I.2.4.3- 'Microtrenching' :

Le microtrenching est un défaut de gravure se produisant verticalement au pied de la grille [24, 52, 53] (cf. figure I.4.c). Il se traduit, en présence de plasma Cl_2, par des vitesses de gravure plus importantes au pied de la grille qu'au fond des tranchées [24-26, 54, 55]. Le microtrenching dépend de nombreux facteurs : la chimie utilisée, la puissance R.F. de la source, l'énergie de bombardement des ions, la pression dans le réacteur et de la profondeur gravée [27, 28, 55, 56].

Comme pour le notching, le mécanisme du microtrenching fait l'objet de nombreuses recherches à la fois au niveau théorique et expérimental. Les théories permettant d'expliquer l'origine de ce phénomène sont nombreuses et controversées.

Certains auteurs [24, 29, 52] attribuent le microtrenching à la réflexion spéculaire des ions à la surface des flancs des motifs. Les ions réfléchis se focalisent au pied de la grille, entraînant ainsi une vitesse de gravure localement importante. Hwang et al.[29] ont suggéré que le microtrenching pourrait être dû à l'énergie de bombardement des ions et à l'angle d'incidence non nul des ions sur les flancs au cours du procédé.

Les électrons vont essentiellement s'accumuler sur le masque isolant. En revanche, le fond des motifs est soumis à un flux d'ions important. Des simulations ont montré que des champs électriques intenses (100 kV/cm) peuvent apparaître entre le fond de la tranchée (chargée positivement) et le sommet du masque (chargé négativement) [37, 46]. Ils sont susceptibles de dévier les ions incidents de faible énergie qui peuvent alors se réfléchir sur les flancs des motifs et rebondir [28, 37, 38, 46]. Ils génèrent ainsi le microtrenching au pied de la grille.

Cette idée a été remise en cause récemment par Bogart et al. [56] qui ont démontré expérimentalement que dans certaines conditions de gravure (haute puissance R.F. de la source et faible puissance de polarisation du substrat), les profils obtenus avec du Si masqué par SiO_2 (isolant) ou W (conducteur) et du Si sans masque étaient similaires. Ainsi, d'après eux, le chargement électrostatique d'un masque isolant ne semble pas être la principale cause de l'apparition du microtrenching pendant la gravure. L'alternative la plus plausible selon eux est l'existence d'une composante horizontale non nulle de la vitesse des ions. Une distribution angulaire ionique large peut entraîner une réflexion des ions sur les flancs des structures provoquant ainsi l'apparition du microtrenching, rejoignant ainsi la première explication.

I.2.5- Evolution de la chimie en gravure plasma

Différentes chimies ont été utilisées pour répondre aux exigences propres de chaque génération en vue d'obtenir les meilleures uniformité, sélectivité et anisotropie de gravure et réduire les défauts de gravure.

I.2.5.1- Plasmas fluorés

Ils incluent XeF_2 [12, 57], CF_4 [58, 59], SiF_4 [60], C_2F_6, SF_6 [61], NF_3 [62], ClF_3 [63], CHF_3 , avec ou sans additifs tels que : Ar, H_2, O_2, N_2,... Les sources d'atomes de fluor les plus utilisées dans l'industrie sont SF_6, NF_3, CF_4, C_2F_6, CHF_3, avec ou sans oxygène. Le choix de l'une de ces chimies est basée sur des considérations économiques et sur la compatibilité de la chimie avec les exigences du procédé de gravure.

Les gaz à base de SF_6, NF_3, CF_4 sont moins toxiques que F_2. Les gaz SF_6 et CF_4, forment des espèces insaturées sous forme de CF_2 et S_xF_y dans la décharge qui réagissent avec des atomes libres de fluor pour former des polymères [64].

Les plasmas à base de fluor sont connus pour leur gravure chimique spontanée très rapide de Si. La vitesse de gravure suit une loi d'Arrhenius [20], proportionnelle à :

$$\mathbf{T^{1/2} e^{-(E_a/RT)}}$$

où **T** est la température du porte substrat, **R** vaut 8,31 $J.K^{-1}$ et $\mathbf{E_a}$ est l'énergie d'activation qui correspond à la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour réagir entre eux et se combiner. Dans ces conditions, les vitesses de gravure de Si et SiO_2, à température ambiante, sont respectivement égales à : 225 nm/mn et 5,5 nm/mn.

Un plasma à base de ClF_3 pur se dissocie essentiellement en atomes de fluor et une faible quantité de chlore [20]. La gravure de Si par ClF_3 est alors uniquement chimique et donc isotrope. Des produits de gravure stables sont formés selon le mécanisme suivant [65]:

$$\mathbf{F + F - Si_{surf} - \rightarrow \left\{ \begin{matrix} SiF_2 \\ ou \\ Si_2F_6 \end{matrix} \right\}}$$

$$\mathbf{\left\{ \begin{matrix} SiF_2 \\ ou \\ Si_2F_6 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} F \\ F_2 \end{matrix} \right\} \rightarrow SiF_3^* + F + SiF_4}$$

$$\mathbf{SiF_3^* \rightarrow SiF_3 + h\nu}$$

Quand une surface propre de silicium est exposée à des atomes de fluor, elle réagit rapidement avec le fluor pour former quelques monocouches (typiquement 5) de produits SiF_x. Les atomes de fluor pénètrent dans cette couche et attaquent les liaisons Si-Si en surface pour libérer essentiellement des produits de désorption stables comme SiF_4. A température ambiante, la sélectivité de gravure de Si par rapport à SiO_2 peut atteindre 44, elle est réduite et vaut 25 quand la température de la surface du substrat est de 100°C [19].

Dans le paragraphe 1.2.3.1, nous avons vu que la gravure de Si en chimie XeF_2 pure est une gravure uniquement chimique et spontanée. La vitesse de gravure de Si augmente fortement par l'addition d'ions Ar^+ énergétiques (450 eV d'énergie) et vaut 6 nm/mn.

Des plasmas à base de SF_6 (avec ou sans O_2) ont été introduits pour la gravure du tungstène (pour les interconnexions) [66, 67], du silicium (électrodes de grille ou tranchées d'isolation) [68, 69] et des polymères comme la résine [70].

Pendant la gravure du tungstène par SF_6, il se forme une couche réactive en surface d'épaisseur caractéristique voisine de 5 nm. Cette couche contient du tungstène, du fluor, de l'oxygène et une faible quantité de soufre, elle est constituée d'un composé WO_XF_Y en surface et WF_4 dans sa partie inférieure [69, 71].

La gravure du silicium par SF_6 présente le défaut rédhibitoire d'être fortement isotrope, le processus de gravure étant piloté par les neutres. La vitesse de gravure augmente avec la pression partielle de fluor atomique [68]. En revanche, dans des sources RIE, la dilution de SF_6 dans un gaz rare tel que He ou Ar engendre une gravure moins isotrope, avec une gravure sous le masque [72]. Dans une source ICP, pendant la gravure de tranchées profondes de silicium (environ 500 µm), la vitesse de gravure est de 7 µm/mn à température ambiante [73].

Les plasmas SF_6/O_2 ont été largement utilisés pour la gravure de la résine. Ainsi, pour un mélange gazeux contenant 10% de SF_6, des vitesses de gravure importantes, typiquement 1 µm/mn, peuvent être atteintes [74]. La dissociation de SF_6 constitue une source de fluor atomique qui, pendant l'oxydation de la surface de la résine, génère des sites d'adsorption pour l'oxygène en réagissant avec l'hydrogène pour former HF volatil [65].

Les plasmas NF_3/Ar sont des plasmas produisant des atomes de fluor, ils ont l'avantage de ne pas former de résidu carboné à la surface du matériau gravé.

En général, les plasmas à base de fluor ne permettent pas d'obtenir une très bonne sélectivité de Si par rapport à SiO_2 [75, 76] et ils induisent une gravure isotrope compatible avec l'élaboration des motifs de dimension ≥ 2 µm. Cependant, elle est à proscrire quand il s'agit de fabriquer des structures sub-0,1 µm.

I.2.5.2- Plasmas fluorocarbonés

Des profils de gravure anisotrope ont été obtenus en présence de plasma CF_4 dans différents réacteurs planaires, opérant à basse pression [77]. Cependant, la gravure plasma dans ces systèmes n'est pas sélective et il est difficile de s'arrêter sur des oxydes de silicium d'épaisseur < 20 nm à cause du fluor.

La gravure des trous de contact dans des couches de SiO_2 (~1 µm d'épaisseur) est un bon exemple de gravure en plasma à base de CF_4. Une bonne sélectivité de gravure de SiO_2 par rapport au substrat de Si est atteinte avec des mélanges de gaz polymérisants : CHF_3 et CF_4/H_2 dans des sources RIE et C_4F_8/H_2 dans des sources à haute densité de plasma.

Un plasma à base de CHF_3 permet d'obtenir une gravure anisotrope de SiO_2 et sélective par rapport à Si. Des radicaux CF_x, provenant de la phase gazeuse, réagissent avec la surface de SiO_2 pour former une couche fluorocarbonée qui protège la sous-couche de silicium et les parois de la tranchée de l'attaque chimique du fluor. Une sélectivité de gravure de SiO_2 par rapport à Si d'environ 20 peut être obtenue dans un réacteur RIE.

Un plasma à base de CF_4/H_2 permet d'obtenir une bonne sélectivité de gravure de SiO_2 par rapport à Si. Dans une source RIE, il est connu que ce type de plasma tend à diminuer la vitesse de gravure de Si sans modifier de façon significative celle de SiO_2 [11, 13, 65, 78, 79]. Ce phénomène, découvert pour la première fois par Heinecke [11], est dû à la formation d'un film fluorocarboné à la surface de Si et non pas à la surface de SiO_2. L'ajout de H_2 dans un plasma de CF_4 permet la gravure sélective de SiO_2 sur Si à cause de la polymérisation importante sur Si.

L'oxygène est fréquemment rajouté dans les plasmas fluorocarbonés. Il a deux effets principaux:

- l'oxygène réagit avec des radicaux fluorocarbonés insaturés pour former des produits comme COF_2, CO, CO_2 et libérer beaucoup de fluor. L'ajout de O_2 à un plasma de CF_4 permet donc d'augmenter la vitesse de gravure du silicium et d'obtenir une gravure anisotrope sélective de Si vis à vis de SiO_2.

$$\left\{\begin{matrix}\mathbf{O}\\\mathbf{O_2}\end{matrix}\right\} + \mathbf{CF_x} \rightarrow \left\{\begin{matrix}\mathbf{COF_2}\\\mathbf{CO}\\\mathbf{CO_2}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\mathbf{F}\\\mathbf{F_2}\end{matrix}\right\}$$

- quand la quantité de O_2, rajoutée dans la phase gazeuse de CF_4 est assez importante, une chimisorption de l'oxygène est possible à la surface de Si. Elle entraîne la formation d'une couche d'oxyde qui ralentit la gravure de Si.

Pour les plasmas fluorocarbonés (CHF_3, CF_4/H_2, C_4F_8/H_2) utilisés pour la gravure de SiO_2, la sélectivité est alors améliorée par le dépôt d'un polymère. Cependant, ce polymère peut être épais à la surface de SiO_2 et par conséquent, il peut entraîner un arrêt de la gravure de SiO_2 [80, 81]. De plus, ce dépôt de polymère est responsable de l'effet 'RIE lag' (les grands motifs se gravent plus vite que les petits) [80]. Par ailleurs, le polymère se dépose également sur les parois du réacteur, ce qui induit une dérive de la vitesse et de la qualité de la gravure en fonction du temps écoulé depuis le dernier nettoyage du réacteur. Ces problèmes peuvent avoir des conséquences néfastes sur les procédés de gravure.

Des travaux récents indiquent que les plasmas fluorocarbonés pourraient être de nouveau largement employés [82]. Des équipes modélisent les mécanismes de gravure du silicium et de l'oxyde de silicium par l'intermédiaire de certains paramètres tels que : la densité ionique, la distribution d'énergie des ions puisque les ions générés dans un plasma fluorocarboné jouent un rôle important dans la gravure.

Xu et al. [83] ont montré que l'addition de CF_4 dans un plasma à base de HBr, pendant la gravure de la grille en silicium, permet de diminuer le dépôt d'oxyde de silicium sur les flancs des motifs. Le polymère fluorocarboné, formé pendant la gravure, peut être éliminé par une faible quantité d'oxygène rajouté dans le plasma. Le rapport optimal de O_2/CF_4 permettant de supprimer simultanément le polymère et l'oxyde de silicium est de 1:4. Ces mélanges permettent d'avoir des procédés non polymérisants.

I.2.5.3- Plasmas à base d'autres halogènes (Cl, Br, I)

Des plasmas à base de Cl_2 ont été introduits dès 1979 pour graver le silicium dans des réacteurs planaires avec une bonne anisotropie ainsi qu'une sélectivité correcte de Si par rapport à SiO_2 [84]. Depuis, l'utilisation des plasmas à base d'halogènes (Cl, Br) a permis de grands progrès dans la fabrication des circuits intégrés [76, 85, 86]. Ils sont utilisés pour la gravure du silicium, de l'aluminium, des semiconducteurs III-V et d'autres matériaux. Ces plasmas sont intéressants car ils ne réagissent pas (ou très peu) spontanément avec le silicium (en absence de bombardement ionique) [65], contrairement au fluor.

Pour les générations comprises entre 0,5 et 0,25 µm, les plasmas fluorés ont été abandonnés puisqu'ils induisaient une perte d'anisotropie à cause de la forte réactivité des atomes de fluor avec le poly Si générant une gravure sous le masque [64, 76]. Ainsi, les plasmas à base de Cl_2 ont été largement utilisés parce qu'ils gravent très rapidement le poly Si, la vitesse de gravure peut atteindre 300 nm/mn et la sélectivité de gravure de Si vis à vis de SiO_2 est d'environ 20 à 30 [53]. La gravure plasma en présence de chlore est une gravure assistée par bombardement ionique [76], des profils de gravure droits sont alors obtenus.

En présence de Cl_2/O_2, l'anisotropie de gravure est assurée par la formation d'une couche de passivation sur les flancs du poly Si permettant de bloquer toute gravure latérale spontanée des tranchées de poly Si [85-88]. Cette couche de protection est constituée d'un oxyde de silicium riche en chlore. En revanche, en chimie Cl_2 pure, il ne se forme aucun film de passivation sur les flancs [85]; toutefois, un film fin d'oxyde peut se déposer, résultant de l'érosion du tube en quartz du réacteur Hélicon [86].

Bien que les plasmas à base de chlore garantissent une bonne anisotropie de gravure, ils induisent des défauts de gravure tel que le 'microtrenching' [28, 53, 56]. Ce défaut est néfaste pour les structures sub-0,1 µm car il peut être transféré dans l'oxyde de silicium très mince (< 2 nm).

Les atomes de chlore et de brome ont des caractéristiques de gravure relativement similaires vis à vis du substrat à graver. Cependant, le chlore a largement été employé parce qu'il possède une pression de vapeur saturante supérieure à celle du brome. Il est également moins corrosif et tend à former des produits de réaction moins toxiques que le brome.

Néanmoins, l'intérêt des plasmas à base de Br s'est accru pour la gravure des structures submicroniques [89-91]. Br_2 n'est pas facile à manipuler alors que HBr, moins corrosif, est une source de Br plus intéressante pour la gravure plasma [92]. Différents travaux portant sur les plasmas à base de HBr ont permis d'explorer leurs potentialités en gravure telles que la sélectivité, l'anisotropie et la vitesse de gravure à la fois pour le poly Si et le silicium monocristallin [90-99]. La sélectivité de gravure de poly Si par rapport à SiO_2 est très faible (environ 10) pour conserver l'intégrité des oxydes de silicium de 2 nm des futures générations.

Des plasmas à base de $HBr/Cl_2/O_2$ ont été utilisés pour améliorer la sélectivité tout en assurant la formation de profils de gravure droits pour les générations 0,5 µm [94] et 0,25 µm [17, 100, 101]. L'épaisseur de l'oxyde de grille étant de 6 nm pour les générations 0,25 µm, la présence de Cl_2 dans la phase gazeuse n'étant pas critique. La vitesse de gravure du poly Si et l'uniformité sont comparables à celles obtenues avec un plasma à base de chlore. La sélectivité de gravure de Si vis à vis de SiO_2 est supérieure à 200 (> à celle atteinte avec

Cl_2). Elle permet ainsi une consommation maximale de l'oxyde de silicium estimée à 2 nm. L'ajout de HBr dans un plasma à base de Cl_2 retarde la gravure de l'oxyde de silicium. De plus, il a été démontré qu'une faible dilution en oxygène améliore la sélectivité de gravure de Si par rapport à SiO_2 et l'anisotropie de gravure [100, 102]. En effet, l'addition d'une faible quantité de O_2 entraîne une vitesse de gravure de SiO_2 plus faible alors que celle du poly Si reste suffisamment grande. Il suffit d'ajouter 10% de O_2 dans le mélange HBr/Cl_2 pour que la sélectivité soit multipliée par 6 [100].

Des analyses XPS effectuées par Bell et al. [17] ont révélé qu'une couche de passivation se forme sur les flancs de la grille en silicium. Elle est formée par le re-dépôt des produits de gravure issus de la pulvérisation de la couche réactive au fond des tranchées. Cette couche est constituée d'un oxyde de silicium riche en chlore, sa composition chimique est indépendante du type de masque utilisé (résine ou masque dur d'oxyde) et son épaisseur dépend de la dilution en oxygène.

Les chimies traditionnelles à base de chlore ou de brome permettent d'obtenir une anisotropie de gravure parfaite assurée par la formation des films de passivation sur les flancs de la grille. De ce fait, la passivation affecte fortement le contrôle de CD pour les futures générations. C'est pourquoi certaines équipes proposent l'iodure d'hydrogène (HI) comme une alternative aux chimies traditionnelles pour la gravure des grilles en poly Si [103]. Dans une source RIE, ils ont établi que la sélectivité de poly Si vis à vis de SiO_2 peut atteindre 200 et que les profils de gravure sont droits et ne présentent aucun défaut de gravure. Néanmoins, pour des raisons de sécurité, l'emploi de ce gaz est très strictement réglementé, ce qui explique le développement restreint de son utilisation.

Contrairement aux plasmas Cl_2/O_2 et $HBr/Cl_2/O_2$, l'utilisation des plasmas HBr/O_2 est en plein essor. Des études préliminaires montrent qu'ils permettent en effet d'obtenir de meilleures sélectivités pour des oxydes très minces (< 3 nm), associées à une bonne anisotropie de gravure [104, 105].

I.3- Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement de procédés de gravure de la grille en silicium pour les générations sub-0,1 µm. Dans ce contexte, les principaux objectifs de cette étude sont :

- développer un procédé de gravure robuste et performant capable d'assurer les meilleures anisotropies, sélectivités et uniformités de gravure et de conserver l'intégrité de l'oxyde de grille très mince (< 2 nm),

- mettre en évidence et expliquer les limitations physiques et technologiques inhérentes à l'utilisation de l'oxyde de silicium très mince,

- comprendre les mécanismes de formation de la couche de passivation qui se forme sur les flancs de la grille lors de la gravure. Cette couche qui permet d'empêcher toute gravure spontanée, est étudiée en fonction des conditions de gravure.

Références :

1 L. Bardeen et W. H. Braittain, Lettre à l'éditeur, Phys. Rev **74**, 230 (1948).

2 W. H. Braittain et L. Bardeen, Phys. Rev **74**, 231 (1948).

3 C. J. Forsch et L. Derick, J. Electrochem. Soc **104**, 547 (1957).

4 G. E. Moore, *Caltech. Conf. On Very Large Scale Integration* (California Institute of Technology, Pasadena, 1979).

5 S. Wolf et R. N. Tauber, *Silicon Processing for VLSI Era : vol 1, Process Technology*, California, 1986).

6 R. G. Brandes et R. H. Dudley, J. Electrochem. Soc **120**, 140 (1973).

7 S. M. Irving, Solid State Technol **14**, 47 (1971).

8 S. M. Irving, K. E. Lemons, et G. E. Bobos, (3, US, 1971), Vol. 615, p. 956.

9 C. Le Goff, M. C. Peignon, et G. Turban, J .Vac. Sci. Technol. A **15**, 579 (1997).

10 M. Delfino, S. Salimian, et D. Hodul, J. Appl. Phys. **70**, 1712 (1991).

11 R. A. H. Heinecke, Solid-State Electron **18**, 1146 (1975).

12 J. W. Coburn et H. F. Winters, J. Appl. Phys. **50**, 3189 (1979).

13 M. A. Jaso et G. S. Oehrlein, J. vac. Technol. A **6**, 1397 (1988).

14 D. C. Murra et E. S. Aydil, J. Vac. Technol. A **15** (1997).

15 L. M. Loewenstein, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 1984 (1988).

16 G. S. Oehrlein, A. A. Bright, et S. W. Robey, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 1989 (1988).

17 F. H. Bell et O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B. **15**, 88 (1997).

18 O. Joubert, *Microelectronic Engineering* (Elsevier, Grèce, 1998), Vol. 41/42, p. 17.

19 D. L. Flamm, *Plasma Processing of Semiconductors*, edited by P. F. Williams (Kluwer Academic, Dordrecht, 1997), Vol. Series E: Applied Sciences-Vol 336.

20 D. M. Manos et D. L. Flamm, *Plasma Etching-An Introduction* (Academic Press, Boston, 1989).

21 S. M. Sze, *VLSI Technology* (McGraw-Hill, New York, 1983).

22 G. J. Collins, Lecture notes, Colorado State University , 76 (1984).

23 P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969).

24 T. J. Dalton, J. C. Arnold, H. H. Sawin, *et al.*, J. Electrochem. Soc **140**, 2395 (1993).

25 S. V. Nguyen, D. Dobuzinsky, S. R. Stiffler, *et al.*, J. Electrochem. Soc **138**, 1112 (1991).

26 R. J. Hoekstra, M. J. Kushner, V. Sukharev, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2102 (1998).

27 J. M. Lane, F. P. Klemens, K. H. A. Bogart, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A. **18**, 188 (2000).

28 M. A. Vyvoda, M. Li, et D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 3293 (1999).

29 G. S. Hwang, C. M. Anderson, M. J. Gordon, *et al.*, Phys. Rev. Lett **77**, 3049 (1996).

30 S. Ohki, M. Oda, H. Akiya, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 1611 (1987).

31 V. K. Singh, E. S. G. Shaqfeh, et J. P. McVittie, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1091 (1992).

32 V. K. Singh, E. S. G. Shaqfeh, et J. P. McVittie, **12**, 2952 (1994).

33 T. Nozawa, T. Kinoshita, T. Nishizuka, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys **34**, 2107 (1995).

34 N. Fujiwara, T. Maruyama, et M. Yoneda, Jpn. J. Appl. Phys **34**, 2095 (1995).

35 N. Fujiwara, T. Maruyama, et M. Yoneda, Jpn. J. Appl. Phys **35**, 2450 (1996).

36 K. K. Chi, H. S. Shin, W. J. Yoo, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys **35**, 2440 (1996).

37 G. S. Hwang et K. P. Giapis, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 70 (1997).

38 G. S. Hwang et K. P. Giapis, J. Appl. Phys **82**, 566 (1997).

39 G. S. Hwang et K. P. Giapis, Phys. Rev. Lett **79**, 845 (1997).

40 G. S. Hwang et K. P. Giapis, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1839 (1997).

41 G. S. Hwang et K. P. Giapis, J. Appl. Phys **81**, 3433 (1997).

42 G. S. Hwang et K. P. Giapis, Appl. Phys. Lett **71**, 1942 (1997).

43 H. Morioka, D. Matsunaga, et H. Yagi, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1588 (1998).

44 G. S. Hwang et K. P. Giapis, J. Appl. Phys. **82**, 572 (1997).

45 H. Ootera, T. Oomori, M. Tuda, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys **33**, 4276 (1994).

46 T. Kinoshita, M. Hane, et J. P. McVittie, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 560 (1996).

47 N. Hershkowitz et A. K. Quick, *American Vacuum Society*, Baltimore, 1998), p. 9.

48 J. P. Chang et H. H. Sawin, *American Vacuum Society*, Baltimore, MD., 1998), p. 10.

49 H. C. Lee, Y.-B. Kim, S. Beckx, *et al.*, *American Vacuum Society*, Baltimore, MD, 1998), p. 11.

50 G. S. Hwang et K. P. Giapis, Appl. Phys. Lett **70**, 2377 (1997).

51 G. S. Hwang et K. P. Giapis, Appl. Phys. Lett **71**, 458 (1997).

52 A. C. Westerheim, A. H. Labun, J. H. Dubash, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A. **13**, 853 (1995).

53 F. H. Bell, O. Joubert, et L. Vallier, J. Vac. Sci. Technol. B. **14**, 96 (1996).

54 S. Murakawa et J. P. McVittie, Jpn. J. Appl. Phys **Part 1**, 2184 (1994).

55 M. A. Vyvoda, H. Lee, M. V. Malyshev, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 3247 (1998).

56 K. H. A. Bogart, F. P. Klemens, M. V. Malyshev, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A. **18**, 197 (2000).

57 D. L. Flamm, M. V. Donnelly, et J. A. Mucha, J. Appl. Phys. **52**, 3633 (1981).

58 C. J. Mogab, A. C. Adams, et D. L. Flamm, J. Appl. Phys. **49**, 3796 (1979).

59 G. Smolinsky et D. L. Flamm, J. Appl. Phys. **50**, 4982 (1979).

60 H. Boyd et M. S. Tang, Solid State Technol **25**, 133 (1979).

61 R. d'Agostino et D. L. Flamm, J. Appl. Phys. **52**, 162 (1981).

62 D. L. Flamm, D. N. K. Wang, et D. Maydan, J. Electrochem. Soc. **129**, 2755 (1982).

63 D. L. Flamm, D. Maydan, et D. N. K. Wang, (4, US, 1982), Vol. 310, p. 380.

64 D. L. Flamm et G. K. Herb, *Plasma Etching Technology-An Introduction*, edited by D. M. Manos et F. D. L. (Academic Press, Boston, 1989).

65 D. L. Flamm et V. M. Donnelly, Plasma Chem & Plasma Proc **1**, 317 (1981).

66 C. C. Tang et D. W. Hess, J. Electrochem. Soc **31**, 115 (1984).

67 N. Mutsukura et G. Turban, J. Electrochem. Soc **137.,**, 225 (1990).

68 B. Bouyer, thèse: *Gravure sélective et sans dommage du silicium en mode triode synchronisé assistée d'un champ magnétique: application à la technologie CCD*, (Université Joseph Fourier, Grenoble 1, Grenoble, 1990), p. 241.

69 R. Petri, thèse: *Etude de l'influence de la température sur les mécanismes de gravure de W et de Si en plasma SF_6 et SF_6/O_2 dans un réacteur Hélicon*, (Université Joseph Fourier, Grenoble 1, Grenoble, 1993), p. 154.

70 O. Joubert, thèse: *Etude expérimentale de la gravure des polymères dans les plasmas multipolaires micro-onde à base de O_2 et de SF_6* , (Université Joseph Fourier, Grenoble, 1990), p. 121.

71 B. Kim, J. H. Sun, C. J. Choi, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A. **18**, 417 (2000).

72 W. Beinvogl et B. Hasler, *Proc of Silicon Material Science Technology Symposium*, Minneapolis, MN, 1981), p. 648.

73 J. Kiihamäki et S. Franssila, J. Vac. Soc. Technol. A **17**, 2280 (1999).

74 M. A. Harteney, D. W. Hess, et D. S. Soane, J. Vac. Soc. Technol. B **7**, 1 (1989).

75 D. L. Flamm, M. V. Donnelly, et D. E. Ibbotson, *VLSI Electronics Microstructure Science*, Orlando, 1984).

76 H. F. Winters et J. W. Coburn, Surf. Sci. Rep. **14**, 161 (1992).

77 J. A. Bondur, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1023 (1976).

78 J. W. Coburn, J. Appl. Phys **50**, 5210 (1979).

79 D. C. Marra et E. S. Aydil, J. vac. Technol. A **13**, 2355 (1995).

80 O. Joubert, G. S. Oehrlein, M. Surendra, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A. **12**, 1957 (1994).

81 O. Joubert, P. Czuprynski, F. H. Bell, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B. **15** (1997).

82 C. J. Choi, J. Vac. Sci. Technol. B. **18**, 811 (2000).

83 S. Xu, Z. Sun, A. Chen, *et al.*, *Dry Process Symposium*, Japan, 1999), p. 121.

84 G. C. Schwartz et P. M. Schaible, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 410 (1979).

85 K. V. Guinn et V. M. Donnelly, J. Appl. Phys **75**, 2227 (1994).

86 F. H. Bell, O. Joubert, et L. Vallier, J. Vac. Sci. Technol. B. **14**, 1796 (1996).

87 D. J. Oostra, R. P. Van Ingen, A. Haring, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **50**, 1506 (1987).

88 K. V. Guinn, C. C. Cheng, et V. M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 214 (1995).

89 S. Matsuo, Appl. Phys. Lett, **36**, 768 (1980).

90 L. Y. Tsou, J. Electrochem. Soc **136**, 3003 (1989).

91 T. D. Bestwick et G. S. Oehrlein, J. Vac. Soc. Technol. A **8**, 1696 (1990).

92 M. Nakamura, K. Lizuka, et H. Yano, Jpn. J. Appl. Phys. **Part 1**, 2142 (1989).

93 O. S. Nakagawa, S. Ashok, et J. K. Kruger, J. Appl. Phys **69**, 2057 (1991).

94 X. A. Ma, T. A. Lin, et C. H. Chen, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 1217 (1992).

95 J. F. Rembetski, Y. D. Chan, E. Boden, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 3023 (1993).

96 K. Koshino, J. Matsuo, et M. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **Part 1**, 3063 (1993).

97 M. Haverlag, G. S. Oehrlein, et D. Vender, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 96 (1994).

98 C. C. Cheng, K. V. Guinn, I. P. Herman, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1970 (1995).

99 S. Kuroda et H. Iwakuro, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1846 (1998).

100 C. Vérove, thèse: *Etude des mécanismes de gravure des grilles polysilicium en plasma haute densité pour les technologies CMOS submicroniques - Caractérisation des défauts électriques induits sur structures MOS*, (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Grenoble, 1997).

101 N. Layadi, S. J. Molloy, T. C. Esry, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 2630 (1999).

102 F. H. Bell, thèse : *Development and characterization of polysilicon gate patterning processes in a high density plasma Helicon source*, (Université de Nantes, Grenoble, 1996).

103 H. H. Richter, M.-A. Aminpur, H. B. Erzgräber, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys **36**, 4849 (1997).

104 V. M. Donnelly et N. Layadi, J. Vac. Sci. Technol. A. **16**, 1571 (1998).

105 V. M. Donnelly, F. P. Klemens, T. W. Sorsch, *et al.*, Appl. Phys. Lett **74**, 1260 (1999).

CHAPITRE II : Description du dispositif expérimental

II.1- La plate-forme expérimentale de gravure..... 38

II.1.1- La source Hélicon..... 39
II.1.2- Le réacteur..... 40
II.1.3- Outils de diagnostics in situ..... 41
II.1.3.1- Ellipsométrie..... 41
II.1.3.2- La chambre d'analyse XPS..... 45
a- Description de la technique XPS..... 45
b- Procédure d'analyse..... 48
II.1.3.3- Emission optique..... 54
II.1.3.4- Sonde ionique..... 55

II.2- Caractérisations ex situ..... 55

II.2.1- Microscopie électronique à balayage..... 55
II.2.2- Microscopie électronique à transmission..... 55
II.2.3- Microscopie à force atomique..... 56
II.2.4- Spectroscopie de masse d'ions secondaires en temps de vol..... 56

II.3- Description des échantillons..... 57

Références..... 60

Chapitre II

Description du dispositif expérimental

Ce chapitre est consacré à la présentation du matériel utilisé lors de ce travail de thèse : réacteur de gravure et outils caractérisations associés. Cette étude a été réalisée sur la plate-forme de gravure du CNET, équipée : d'une source de type Hélicon et d'outils de caractérisation de la surface des matériaux gravés et du plasma.

II.1- La plate-forme expérimentale de gravure

La plate-forme de gravure est constituée de cinq chambres (voir la figure II.1) :

- un sas de chargement : dédié au chargement et déchargement des plaques de 200 mm de diamètre, situé dans une salle blanche de classe 10 (moins de 10 particules (de 0,5 µm de diamètre) par pied^3),

- une chambre de gravure (source de type Hélicon) : réservée à la gravure de la grille,

- une chambre de gravure (Electrotech) pour la gravure des métaux,

- une chambre d'analyse XPS : équipée d'un système d'analyse de surface, elle est consacrée aux caractérisations in situ. Elle permet d'effectuer des analyses par spectroscopie de photoélectrons X, plus communément connue sous le nom de XPS.

- une chambre de transfert sous vide secondaire des plaques du sas de chargement vers le réacteur ou la chambre d'analyse. Le transfert des plaques de la chambre de chargement vers les autres chambres est assuré par un robot localisé dans la chambre de transfert et piloté par ordinateur.

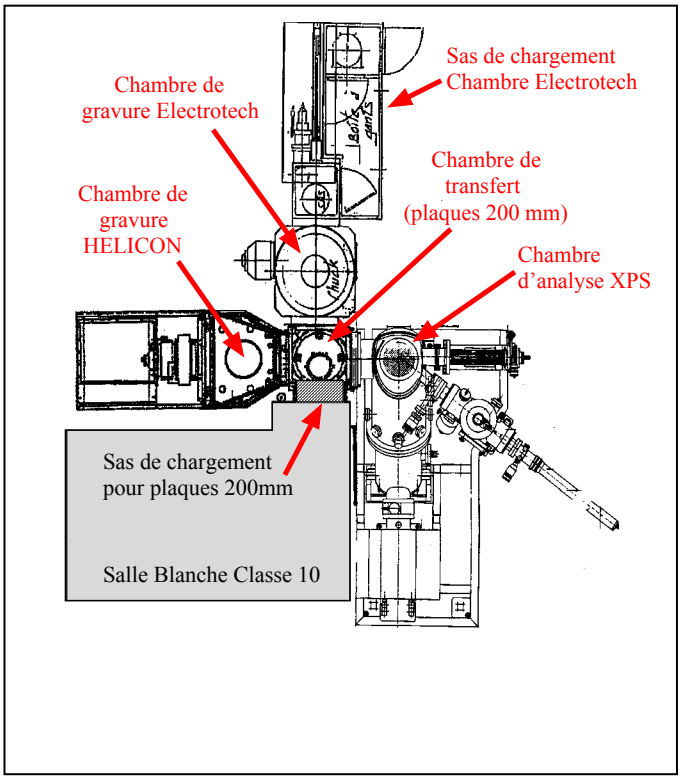


Figure II.1 : Schéma de la plate-forme de gravure.

II.1.1- La source Hélicon

La source utilisée dans ce travail est de type Hélicon, fabriquée par les laboratoires Lucas ©,*, le plasma y est généré par l'action d'un champ magnétique constitué de deux composantes :

- Un champ magnétique axial B_0 constant ajustable, généré par le réglage du courant dans deux solénoïdes S_1 et S_2 externes, en position de Helmholtz. Le champ magnétique est d'environ 50 Gauss.

- Un champ alternatif radial B_{rf} créé par une antenne à deux brins, proposée par Boswell [1], extérieure à l'enceinte diélectrique contenant le plasma (tube en quartz). Ce dernier est alimenté par un générateur R.F. à 13,56 MHz, d'une puissance maximale de 2,5 kW (figure II.2).

Ce type d'excitation est d'un grand intérêt car il n'existe aucune électrode métallique en contact avec le plasma; ce qui permet d'éviter toute contamination due à l'électrode. Un très bon couplage énergétique est assuré et une haute densité de plasma est maintenue au niveau de l'échantillon pour favoriser une bonne uniformité de gravure (10 % à 3 σ). La densité ionique mesurée dans la région de diffusion est de l'ordre de 10^{12} ions/cm^3 quand la puissance injectée dans la source est de 2,5 kW.

* : Lucas Labs Inc., 470C Lakeside Drive, Sunnyvale, CA (USA).

L'impédance électrique du plasma varie en fonction de différents paramètres, à savoir la pression, les gaz utilisés dans le plasma et leurs débits. Afin de régler l'impédance d'entrée à environ 50 Ohms et de diminuer la puissance réfléchie par la source, une boîte d'accord automatique est contrôlée par ordinateur.

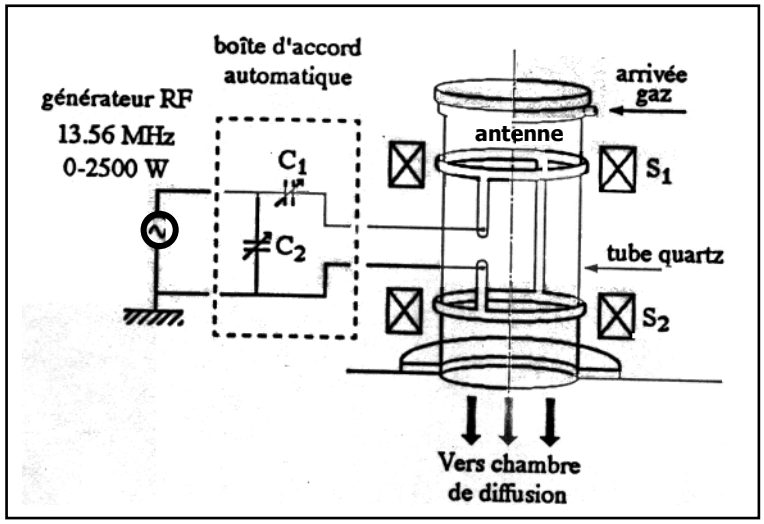


Figure II.2 : Schéma de la source Hélicon

II.1.2- Le réacteur

Le schéma d'ensemble du réacteur est donné dans la figure II.3. Le plasma créé dans la source diffuse dans la chambre de diffusion où il est confiné par deux solénoïdes S_3 et S_4. En ajustant l'intensité du courant dans ces deux solénoïdes, nous pouvons agir à la fois sur la densité et sur l'uniformité du plasma au niveau de la plaque. Ainsi, il est possible d'engendrer des variations de vitesse et d'uniformité de gravure.

Grâce à un générateur R.F. à 13,56 MHz dont la puissance maximale est de 600 W, le porte substrat, qui reçoit des plaques de 200 mm de diamètre, est polarisé de façon indépendante de la source. L'énergie des ions qui arrivent à la surface de l'échantillon est alors contrôlée indépendamment de la puissance injectée dans la source. Ce générateur permet de développer des tensions d'auto-polarisation variant de 0 à 300 V, sur le substrat isolé électriquement par des capacités.

Les gaz dont nous disposons sont les suivants : SF_6, Ar, He, O_2, O_2/He, HBr, Cl_2, H_2, N_2. La température du porte substrat est contrôlée par une circulation d'Hélium, à une pression de 10 torr, située entre la face arrière du porte substrat et l'échantillon.

Le pompage de la chambre est assuré par deux pompes turbo moléculaires de marque Alcatel, d'une capacité de 900 $l.s^{-1}$, le pompage primaire étant réalisé par une pompe primaire mécanique. Dans ces conditions, le vide limite obtenu est de 5.10^{-7} torr. Une vanne, située en amont des 2 pompes turbo moléculaires, permet de maintenir une régulation de la

pression de la décharge (0 à 0,1 torr). Cette régulation est pilotée par une jauge de type Baratron.

Le réacteur travaille à basse pression (quelques mtorr) pour préserver le caractère directionnel du flux dans la gaine (régime sans collision) et améliorer ainsi l'anisotropie de gravure.

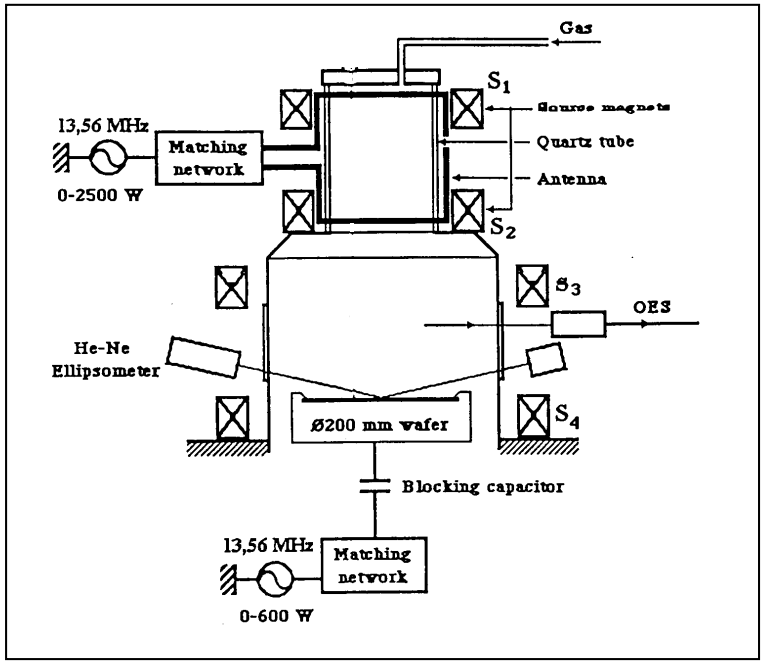


Figure II.3 : Vue d'ensemble du réacteur Hélicon.

II.1.3- Outils de diagnostics in situ

La plate-forme de gravure est équipée d'outils in situ permettant de :

- contrôler la gravure en temps réel par ellipsométrie,
- analyser la surface des échantillons par XPS sans passage à l'air de la plaque,
- caractériser le plasma par émission optique et mesurer ses caractéristiques par une sonde de type Langmuir,

II.1.3.1- Ellipsométrie

L'ellispométrie est une technique optique de mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. Elle permet de déterminer l'indice

optique du matériau analysé et certaines caractéristiques d'une structure multicouche telles que l'épaisseur, les compositions et l'état des interfaces.

Les atouts de cette technique sont :

- son caractère non destructif : l'utilisation d'une source lumineuse de faible puissance ne perturbe pas l'échantillon analysé,
- la mesure d'une gamme large d'épaisseurs : d'une fraction de quelques monocouches à quelques µm,
- le contrôle en temps réel de procédés de gravure ou de croissance de couches.

Le principal inconvénient de cette technique est qu'elle ne renseigne pas sur la nature chimique des matériaux analysés.

Dans cette étude, un ellipsomètre spectroscopique est installé sur la chambre de gravure. Il permet de travailler dans une large gamme de longueurs d'onde allant de l'ultra violet jusqu'au visible : de 250 à 800 nm, soit une énergie de 5 à 1,5 eV. Il est placé à un angle de 72° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Cet outil est représenté dans la figure II.4.

La lumière d'une lampe Xénon à haute pression est polarisée rectilignement grâce à un polariseur. Un modulateur photoélastique modifie l'état de polarisation de la lumière. En l'occurrence, il est utilisé pour obtenir une onde polarisée elliptiquement. Cette onde se réfléchit sur l'échantillon, passe à travers un analyseur avant de traverser un monochromateur. Le signal est ensuite analysé par un photodétecteur (tube photomultiplicateur). Puis, il est converti, amplifié et échantillonné par un ordinateur.

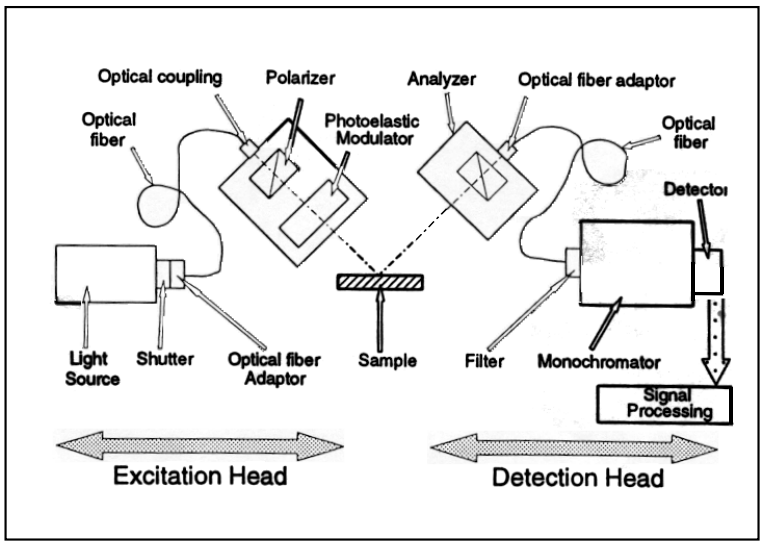


Figure II.4 : Schéma du montage ellipsométrique (tiré de la documentation).

La lumière utilisée peut être assimilée à une onde électromagnétique plane. Son vecteur champ électrique $\overrightarrow{E_i}$ peut se décomposer en deux nombres complexes suivant deux axes (cf. figure II.5) :

- $\overrightarrow{E_i^p}$: composante parallèle au plan d'incidence,
- $\overrightarrow{E_i^s}$: composante perpendiculaire au plan d'incidence.

Après réflexion à la surface de l'échantillon, la modification du champ électrique est représentée par deux coefficients de réflexion en amplitude r_p et r_s complexes, définis par :

$$r_p = E_r^p / E_i^p$$

$$r_s = E_r^s / E_i^s$$

où E_r^p et E_r^s sont respectivement les composantes complexes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, après réflexion. Leurs modules représentent les modifications apportées à l'amplitude des composantes du champ et leurs phases représentent le retard induit par la réflexion.

En pratique, les grandeurs mesurables simultanément par ellipsométrie sont les angles psi (ψ) et delta (Δ) donnés par la formule suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\psi \times \exp(i\Delta)$$

Ces deux angles ellipsométriques reflètent le changement de polarisation elliptique en amplitude et en phase à la surface de l'échantillon. L'angle ψ est compris entre 0 et 90° alors que l'angle Δ est compris entre 0 et 360°.

Les coefficients de réflexion à l'interface air-milieu 1 sont donnés par les relations de Fresnel [2, 3], appliquées à la structure donnée dans la figure II.5 :

$$r_p = \frac{n_1 \cos\phi_i - \cos\phi_t}{n_1 \cos\phi_i + \cos\phi_t}$$

$$r_s = \frac{\cos\phi_i - n_1 \cos\phi_t}{\cos\phi_i + n_1 \cos\phi_t}$$

où n_1 est l'indice de la couche à analyser, ϕ_i est l'angle d'incidence et ϕ_t est l'angle de réfraction.

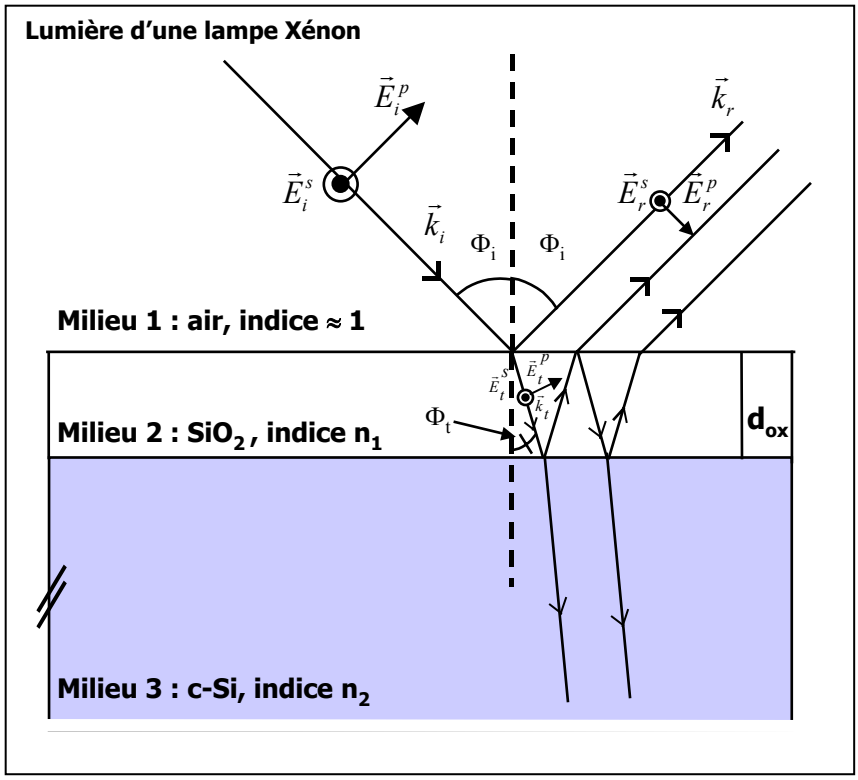


Figure II.5 : Principe de l'ellipsométrie.

L'ellipsométrie permet de caractériser indirectement le ou les matériaux constituant l'échantillon analysé par l'intermédiaire de leurs fonctions diélectriques. Connaissant l'indice optique du substrat n_2, l'indice du milieu 1 (air), la longueur d'onde λ et l'angle d'incidence Φ_i, il est alors possible de déterminer l'épaisseur ou l'indice de réfraction n_1 du film (n_1= n+ik). Dans la gamme de longueur d'onde, l'oxyde de silicium est transparent, le calcul revient alors à déterminer son indice réel n et son épaisseur $\mathbf{d_{ox}}$.

L'épaisseur $\mathbf{d_{ox}}$ est déterminée à partir de la signature spectroscopique et des indices n et k de références existantes. Cette signature est enregistrée sur un oxyde de silicium dans la gamme d'énergie de 1,5 à 5 eV (figure II.6). L'épaisseur est obtenue par une modélisation basée sur une structure monocouche, constituée d'une couche de SiO_2 sur un substrat de silicium épais. On cherche alors à obtenir le meilleur ajustement entre les données expérimentales et théoriques, par une régression numérique. L'estimation de l'épaisseur est considérée correcte quand la différence entre les valeurs mesurées et simulées est inférieure à 1.

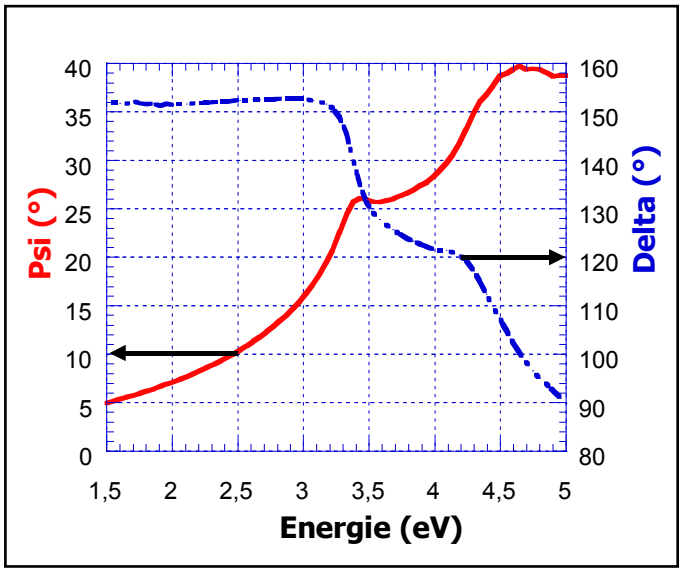


Figure II.6 : Signature spectroscopique enregistrée sur un oxyde de silicium mince (1,8 nm).

De plus, l'ellipsométrie permet d'obtenir une véritable signature des procédés de gravure dans des zones ouvertes mais également dans des zones masquées. Cette signature est utilisée en temps réel comme un moyen de contrôle in situ de la gravure [4,5]. Elle peut être également utilisée pour vérifier la reproductibilité des procédés de gravure et leurs dérives éventuelles. Pour la gravure d'un empilement grille, on peut observer la signature caractéristique de la transition Si/SiO_2, pour chaque longueur d'onde. Cette signature est dépendante de la géométrie et de la nature du masque. Elle permet également de modifier les conditions opératoires du plasma avant d'atteindre l'oxyde de grille en réalisant une détection de fin d'attaque (DFA) ou fin de gravure.

II.1.3.2- La chambre d'analyse XPS

a- Description de la technique XPS

La technique de caractérisation par XPS consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis par un échantillon sous l'effet de son irradiation par des photons monoénergétiques [6,7]. Un photon X d'énergie hν peut être absorbé par un électron sur un niveau électronique d'énergie de liaison $E_{liaison}$, la référence étant le niveau de Fermi. Il est alors émis avec une énergie cinétique $E_{cinétique}$.

La relation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$h\nu = E_{liaison} + E_{cinétique} + \phi_{spectro} \qquad \text{(Eq. II.1)}$$

où $\phi_{spectro}$ est la différence de travail de sortie entre l'échantillon et l'analyseur en énergie.

Tout électron de cœur d'énergie de liaison inférieure à hν peut être excité. Si l'énergie des photons X est suffisamment grande, on peut mesurer les énergies de liaison électroniques des principaux niveaux du matériau excité par le faisceau de photons en analysant les énergies des photoélectrons émis.

La chambre d'analyse XPS (voir la figure II.7) est équipée d'une source de photons X, d'un spectromètre de photoélectrons X (Fisons Surface systems ESCALAB 220i) et d'un canon à électrons (VG modèle 41). Cette chambre est maintenue sous ultra-vide (pression de base 10^{-10} torr) afin d'éviter toute pollution de la surface. Elle est reliée à une pompe ionique de capacité 300 l/s (Meca 2000) et une pompe à sublimation de titane refroidie par eau (Meca 2000). Une autre pompe (Varian, 8 l/s) est localisée entre la source de photons X $Al_{K\alpha}$ (raies K_α de Al) et le monochromateur. La pression durant les analyses XPS demeure constante, autour de 5.10^{-10} torr. La chambre a été modifiée par MECA 2000 pour permettre de transférer et d'analyser des plaques de silicium de 200 mm de diamètre.

L'émission de rayons X est obtenue par bombardement d'anode métallique (d'aluminium ou de magnésium) avec des électrons énergétiques (inférieure à 20 keV). Dans le spectre d'émission, sur un fond continu large, apparaissent des raies d'émission caractéristiques : raies $K_{\alpha 1}$ (transitions du niveau $2p_{3/2}$ vers 1s) et $K_{\alpha 2}$ (transitions du niveau $2p_{1/2}$ vers 1s). La chambre d'analyse est équipée de deux sources de rayons X :

- une source non-monochromatique : constituée d'une anode standard double. Deux sources ($Al_{K\alpha}$ à 1486,6 eV ou $Mg_{K\alpha}$ à 1253,6 eV) peuvent être utilisées. La résolution en énergie de la source $Al_{K\alpha}$ est estimée par analyse d'un échantillon d'argent. Elle est définie comme la largeur à mi-hauteur (ou FWHM) du pic $Ag3d_{5/2}$ soit 0,8 eV avec une sensibilité (définie en coups par seconde (c.p.s)) d'environ 350 000 c.p.s.

- une source monochromatique $Al_{K\alpha}$: la résolution en énergie du pic $Ag3d_{5/2}$ est meilleure que 0,47 eV, avec une sensibilité de 25 000 c.p.s. La taille de la zone analysée est déterminée par une série de lentilles électrostatiques contrôlées par ordinateur et d'iris contrôlés mécaniquement.

La résolution en énergie dépend fortement de l'énergie de passage des photoélectrons émis dans le spectromètre d'énergie. En ajustant l'énergie de passage entre 5 et 30 eV, nous agissons sur la résolution en énergie pour obtenir la meilleure valeur.

La résolution spatiale, pour des zones analysées petites, est définie comme la distance entre deux points d'une lame d'argent se déplaçant sous le faisceau X pour lesquels l'intensité du pic Ag $3d_{5/2}$ est respectivement 20% et 80% de sa valeur maximum. En fonction de l'ouverture des iris et des tensions appliquées aux lentilles électrostatiques, des résolutions spatiales de l'ordre de 150 µm ($Ag3d_{5/2}$: sensibilité : 5 000 c.p.s, FWHM : 0,8 eV) ou 60 µm ($Ag3d_{5/2}$: sensibilité : 5 000 c.p.s et FWHM : 1,4 eV) peuvent être obtenues avec la source de rayons X $Mg_{K\alpha}$.

La source monochromatique $Al_{K\alpha}$ peut fonctionner dans plusieurs modes de résolution spatiale : 1 000, 250, 150 et 60 µm. En fonction de la taille du faisceau X, la sensibilité

décroît rapidement : de 25 000 c.p.s à 250 μm de résolution spatiale ($Ag3d_{5/2}$: FWHM de 0,48 eV) jusqu'à 1 000 c.p.s à 60 μm de résolution spatiale ($Ag3d_{5/2}$: FWHM de 0,47 eV).

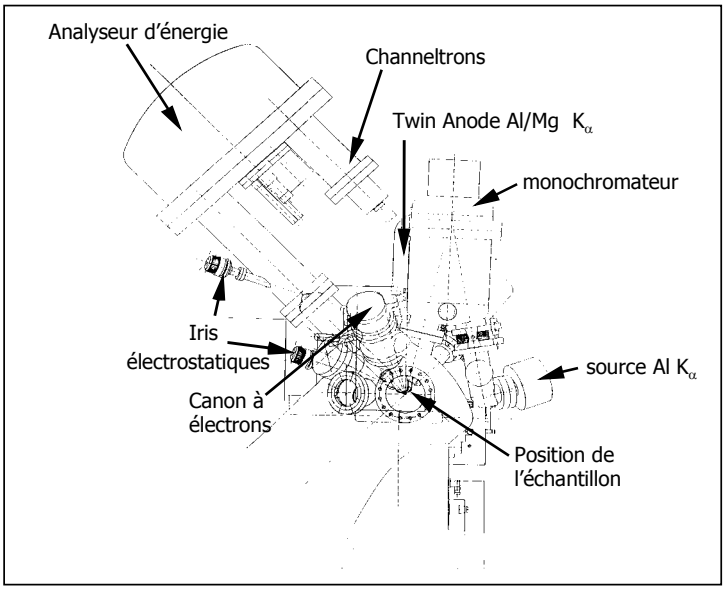


Figure II.7 : Vue générale de la chambre d'analyse XPS.

Le diamètre du faisceau de rayons X au niveau de l'échantillon est très large (il arrose l'échantillon sur une surface de 2x1 mm^2) quand les sources non monochromatiques $Al_{K\alpha}$ et $Mg_{K\alpha}$ sont utilisées. Il est inférieur à 1 mm pour la source monochromatique $Al_{K\alpha}$ travaillant à 1 mm de résolution spatiale.

L'analyseur en énergie des électrons se présente sous forme d'un hémisphère de rayon moyen égal à 150 mm. Le détecteur est en général un multiplicateur d'électrons (de type Channeltron), placé après la fente de sortie de l'analyseur. Dans ce système, six détecteurs permettent de recueillir les électrons en mode spectroscopique.

Un canon à électrons de faible énergie (inférieure à 80 eV), est installé sur la chambre d'analyse. Il fournit jusqu'à 70 μA de courant à la surface de l'échantillon. Il sert à charger la surface des zones isolantes de l'échantillon analysé. Ainsi, les contributions provenant de ces zones peuvent être séparées de celles des zones conductrices.

Le système de chargement des plaquettes dans la chambre d'analyse est double :

- d'un côté, un sas de chargement connecté à la chambre d'analyse permet d'introduire de petits échantillons (taille maximale : 1×2 cm^2). Ce sas est relié à une pompe turbo-moléculaire de capacité 230 l/s assurant un vide limite de 10^{-8} torr. Une fois le sas sous vide, l'échantillon peut être transféré sur un micromanipulateur placé dans la chambre d'analyse. Ce manipulateur permet alors de déplacer l'échantillon suivant les trois axes x, y et z. Le porte échantillon peut aussi pivoter autour de l'axe de transfert pour réaliser des analyses angulaires,

- le second système de transfert permet de transférer sous vide des plaques de 200 mm de diamètre. Après gravure, la plaque est placée sur trois plots dans la partie basse de la chambre d'analyse. Elle est placée ensuite dans le plan focal de l'analyseur d'énergie et de la source de rayons X. L'échantillon peut alors être déplacé dans le plan horizontal (x,y) et pivoter autour d'un axe vertical. Une caméra est alignée avec le point focal des rayons X et permet ainsi de visualiser la zone à analyser.

b- Procédure d'analyse

L'analyse XPS est une technique d'analyse de surface, elle permet de sonder une surface maximale de 10 nm d'épaisseur. Elle renseigne sur l'environnement chimique des atomes de la couche analysée. Elle permet d'identifier les différents éléments chimiques présents dans cette couche. La figure II.8 montre un spectre XPS du niveau de cœur de Si2p, enregistré sur un oxyde de silicium d'épaisseur notée $\mathbf{d_{ox}}$. Le spectre représente l'intensité des pics (c.p.s) en fonction de l'énergie de liaison. Il est composé de deux pics :

- un doublet représentant la contribution du substrat de silicium de la couche sous-jacente, noté Si-Si et formé par les pics $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$. Les deux orbitales $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$ sont localisées à des énergies de liaison respectives de 100,2 et 99,6 eV,

- un pic provenant du film d'oxyde de silicium thermique, noté SiO_2, il est situé à une énergie de liaison de 104 eV.

Les électrons du niveau de cœur de Si2p sont sensibles à l'environnement chimique de chaque atome. Pour le pic SiO_2, il s'agit d'un atome de silicium entouré de 4 atomes d'oxygène alors que pour l'autre pic, le silicium est entouré d'atomes de silicium.

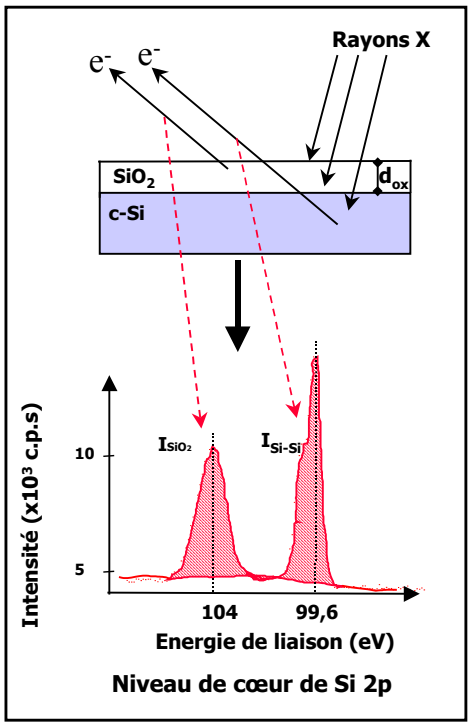


Figure II.8 : Spectre XPS Si2p enregistré sur un oxyde de silicium très mince (1,8 nm)

L'analyse XPS renseigne sur la composition chimique des surfaces analysées masquées ou non. Lors de l'analyse, une méthode basée sur la séparation des contributions provenant des flancs, du fond et du sommet des motifs [8] gravés permet d'évaluer la concentration des éléments chimiques présents dans la surface analysée.

Le masque dédié aux analyses XPS est un assemblage de plusieurs zones dont l'aire de chacune est de 2x2 mm^2 (cf. annexe AI.b) :

- des tranchées denses (notées L/S) dont la largeur des lignes est égale à celle de l'espace entre chaque ligne, de dimension typique égale à 100/100 nm, 125/125 nm, 150/150 nm, 175/175 nm et 200/200 nm,

- des tranchées denses L/S constituées de réseaux de différents facteurs de forme : 100/150 nm, 100/175 nm, 125/175 nm et 150/200 nm,

- une zone masque : constituée d'un masque dur d'oxyde sur le substrat de silicium,

- une zone ouverte ou sans motif : composée d'un film de silicium amorphe sur l'oxyde de grille.

Le signal enregistré est une moyenne des photoélectrons émis par l'ensemble des motifs identiques présents dans la zone analysée.

Avant chaque analyse, les profils après gravure sont observés sur un échantillon témoin au microscope électronique à balayage et les épaisseurs du masque sont également mesurées. Cette procédure nous permet alors de sélectionner le réseau adapté à l'analyse de

la zone désirée (sommet et flancs du masque + flancs du motif ou encore sommet et fond du motif). Il faut alors séparer les contributions provenant des différentes parties du motif. La différenciation de ces contributions, issues des différentes surfaces, utilise deux principes, l'effet d'ombrage et l'effet de charge :

- L'effet d'ombrage par des motifs adjacents (décrit dans les figures II.9 et II.10) : les lignes du réseau sont parallèles (mode parallèle (a)) ou perpendiculaires (mode perpendiculaire (b)) à l'analyseur d'énergie. Dans la configuration parallèle, on analyse le fond et le sommet des tranchées (cf. figure II.10.a) alors que dans la configuration perpendiculaire, on détecte les photoélectrons du sommet et des flancs des motifs (cf. figure II.10.b), plus ou moins profondément selon l'espace entre les motifs. L'axe central de l'analyseur d'énergie est fixé à 45° par rapport au plan de l'échantillon. La source de rayons X monochromatique et l'analyseur sont tous les deux dans un plan perpendiculaire à celui de l'échantillon. L'angle de l'analyseur d'énergie étant de 45° (cf. figure II.10), les photoélectrons émis des différentes parties du motif ont un angle d'émission de 45° par rapport à la normale locale de la surface émettrice. Le libre parcours moyen des photoélectrons émis par le niveau 2p du silicium dans le film de SiO_2 analysé (ou encore longueur d'échappement des photoélectrons Si2p dans SiO_2) étant très faible (environ 4 nm), l'ombrage est possible. L'effet d'ombrage permet ainsi de sélectionner la surface à analyser par simple effet géométrique.

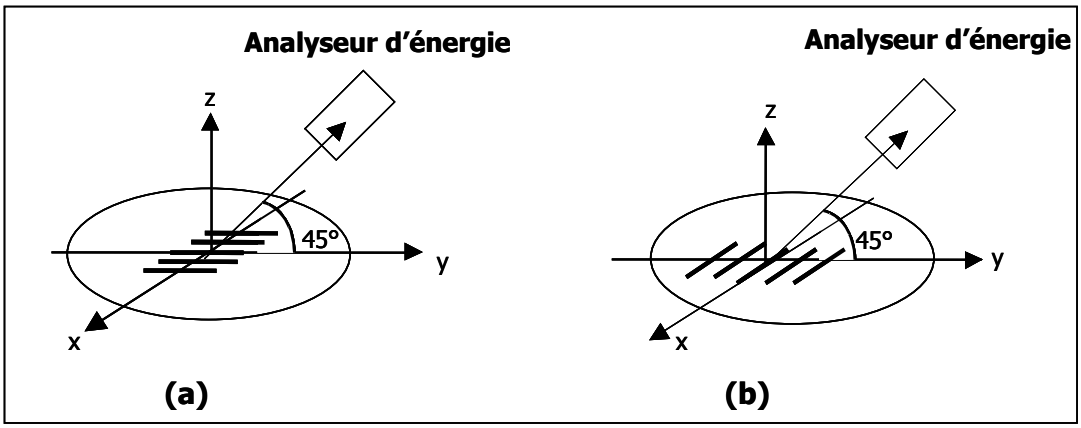


Figure II.9 : Analyse XPS en mode parallèle (a) et en mode perpendiculaire (b).

- L'effet de charge est utilisé simultanément au cours de l'analyse topographique chimique. L'échantillon est chargé artificiellement à l'aide du canon à électrons de faible énergie [9] afin de séparer les contributions des zones isolantes et conductrices. Le flux d'électrons charge les surfaces isolantes alors que les charges sont évacuées sur les zones conductrices.

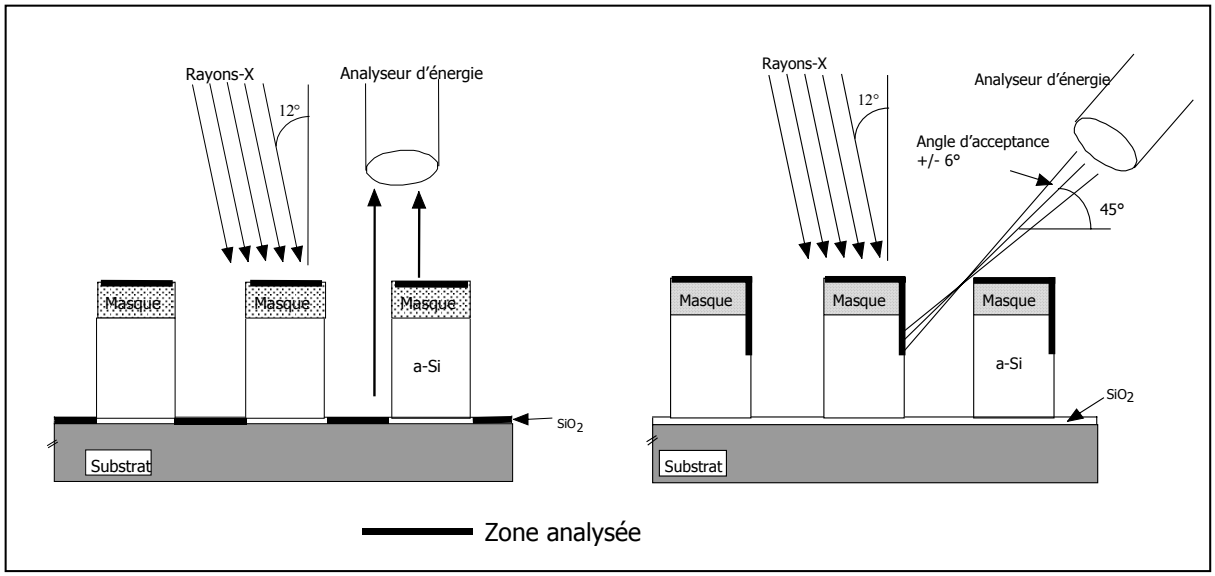


Figure II.10 : Configuration des échantillons en analyse XPS : mode parallèle (a), mode perpendiculaire (b).

Dans le cas d'une surface isolante soumise à un flux de rayons X, l'équation (Eq.II.1) devient alors :

$$\mathbf{h}\nu = \mathbf{E_{liaison}} + \mathbf{E_{cinétique}} + \phi_{\mathbf{spectre}} + \mathbf{eV}_{\mathbf{charge}} \qquad \text{(Eq. II.2)}$$

où $\mathbf{V_{charge}}$ est le potentiel électrostatique créé à la surface du matériau isolant, $\mathbf{E_{liaison}}$ et $\mathbf{E_{cinétique}}$ sont respectivement les énergies de liaison (qui reste la même pour chaque niveau) et cinétique du photoélectron.

Pour des surfaces isolantes chargées négativement par le canon à électrons ($|\mathbf{V_{charge}}|$ = quelques V à quelques 10 V et $\mathbf{V_{charge}} < 0$), l'énergie cinétique des photoélectrons émis augmente et se traduit par une diminution apparente de l'énergie de liaison. Il en résulte alors un décalage des pics XPS permettant de séparer le signal d'un même élément situé dans une zone conductrice et dans une zone isolante. De plus, une simple comparaison des spectres acquis en présence ou en absence du canon à électrons indique l'origine des contributions. Comme l'angle d'incidence du canon à électrons est de 30°, le sommet des motifs se charge plus que le fond. La figure II.11 illustre l'effet de charge à la surface des motifs dans la configuration parallèle. Le spectre XPS O1s de cette figure, réalisé quand le canon à électrons est utilisé, montre deux contributions : un pic provenant de l'oxyde de grille non chargé localisé à 531 eV et un autre originaire du masque dur décalé vers les basses énergies de liaison (520 eV). L'oxyde de silicium mince (épaisseur < 3 nm) ne se charge jamais car il conduit (courant de type Fowler-Nordheim).

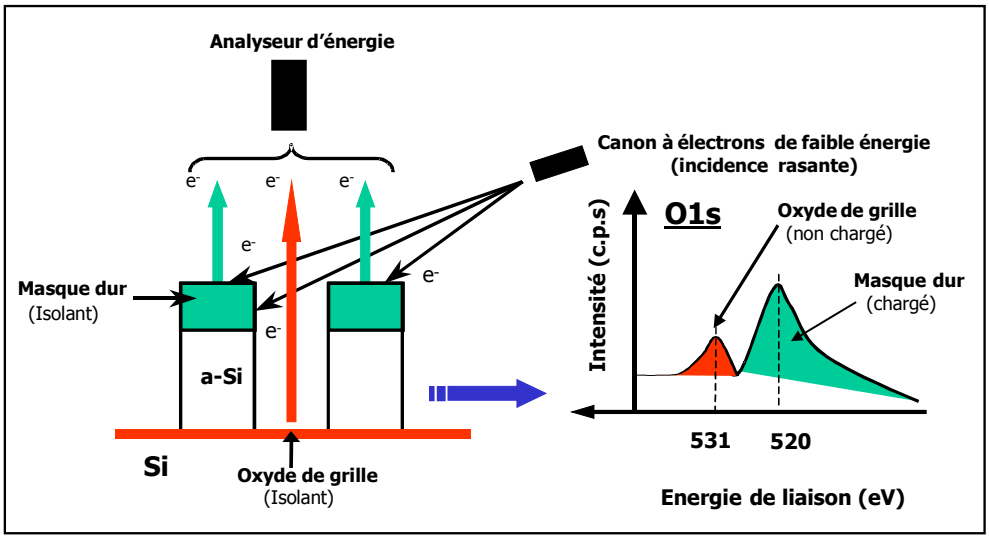


Figure II.11 : Analyse XPS des motifs en mode parallèle, avec le canon à électrons.

Dans toutes les zones analysées, l'acquisition d'un spectre XPS global, à basse résolution (le domaine d'énergie de liaison va de 0 à 1400 eV) permet d'identifier les différents éléments présents à la surface de l'échantillon. Ensuite, la région spectrale correspondant à chaque élément est analysée en haute résolution avec un pas en énergie de 0,05 eV. Les spectres sont obtenus en fonction de l'énergie de liaison. Comme le logiciel d'acquisition ne tient pas compte de l'effet de charge dû à l'interaction entre le faisceau des rayons X et la surface du matériau, une correction de l'énergie des pics peut être effectuée. Pour cela, nous prenons comme référence le décalage des pics $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$ par rapport à leurs positions de référence, trouvées dans la littérature (99,6 eV et 100,2 eV) [10]. Les principaux éléments détectés dans nos échantillons au cours de cette étude sont regroupés dans la table II.1 avec les énergies de liaison propres à leur environnement chimique.

Elément	Energie de liaison (eV)	Liaison	Facteur de Scofield
Doublet Si2p: $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$	100,2 - 99,6 104	Si-Si Si-O	0,82
O1s	531	O-Si	2,93
C1s	284	C-C	1
Doublet Br3d: $Br3d_{3/2}$ et $Br3d_{5/2}$	70 - 69	Br-Br	2,84
Doublet Cl2p: $Cl2p_{1/2}$ et $Cl2p_{3/2}$	200 - 199	Cl-Cl	2,29

Table II.1 : Energie de liaison des principaux éléments détectés dans les zones analysées.

La procédure de traitement des spectres est d'une grande importance. Elle comporte plusieurs étapes : le lissage, la détermination de la ligne de base et la décomposition spectrale.

- Le lissage : les spectres enregistrés sont souvent accompagnés d'un bruit qui peut prendre une importance certaine et donc masquer des détails si le signal est faible. Cependant, il faut utiliser cette procédure de lissage avec prudence car elle peut engendrer une distorsion dans le signal. Si le bruit est trop important, il est alors nécessaire de procéder à une accumulation sur une durée plus longue afin d'améliorer le rapport signal sur bruit,

- La détermination de la ligne de base : les signaux XPS caractéristiques reposent sur un fond spectral important qu'il faut retrancher pour avoir une estimation la plus précise possible de l'aire à calculer. Il est donc important de définir une ligne de base et les limites du spectre de part et d'autre du signal considéré. Pour chaque spectre, nous effectuons une soustraction de la ligne de base due aux électrons qui ont subi des chocs inélastiques avant de sortir de l'échantillon. La méthode la plus couramment utilisée est la méthode de Shirley [11].

- La décomposition spectrale : elle consiste à déterminer dans une enveloppe spectrale complexe la répartition des signaux élémentaires représentant les photoélectrons caractéristiques d'une orbitale, d'un atome et d'un environnement chimique donnés. Cette décomposition nécessite de choisir un nombre de composantes défini pour lesquelles seront fixés ou calculés les paramètres suivants : la position en énergie, la hauteur du pic, la largeur à mi-hauteur et la forme (gaussienne, lorentzienne ou combinée). Nous avons déterminé l'aire de chaque pic en utilisant la combinaison d'une lorentzienne (largeur naturelle de la raie) et d'une gaussienne (tenant compte de l'élargissement instrumental). Pour chaque pic, certaines restrictions doivent être respectées. En effet, des composantes répertoriées dans la littérature doivent être imposées pendant le traitement informatique des spectres : énergie de liaison, largeur à mi-hauteur. Dans un doublet, l'écart énergétique entre deux pics doit être égal à celui de la littérature (0,6 eV pour Si2p), le rapport des aires des deux pics doit correspondre à la théorie (0,5 pour les pics $Si2p_{3/2}$ et $Si2p_{1/2}$). De plus, les pics d'un doublet doivent avoir la même la largeur à mi-hauteur. Une régression numérique permet d'ajuster certains paramètres comme l'énergie de liaison, l'intensité et la largeur à mi-hauteur de chaque pic. Durant le traitement, il faut vérifier que la solution trouvée est réaliste.

Une fois que le traitement des spectres est terminé, nous pouvons déterminer de manière très précise l'épaisseur de l'oxyde de silicium, $\mathbf{d_{ox}}$, à partir du rapport des aires des pics SiO_2 et Si-Si provenant de la couche sous-jacente, extraits du spectre XPS Si2p de la figure II.8. La formule (II.3) qui relie $\mathbf{d_{ox}}$ au rapport des aires des pics SiO_2 et Si-Si est donnée par [12] :

$$\mathbf{d_{ox}} = \lambda_{\mathbf{SiO_2}} \times \mathbf{cos}\theta \times \mathbf{ln}\left(\mathbf{1} + \frac{\mathbf{I_{SiO_2}}(\theta) \times \mathbf{I^{\infty}_{Si\text{-}Si}}(\theta)}{\mathbf{I_{Si\text{-}Si}}(\theta) \times \mathbf{I^{\infty}_{SiO_2}}(\theta)}\right) \qquad \text{(II.3)}$$

λ_{SiO_2} est le libre parcours moyen des photoélectrons émis par le niveau 2p du silicium dans le film de SiO_2 considéré, il est estimé à (4±0,5 nm) (cf. § IV.1.2). θ est l'angle d'analyse entre l'analyseur d'énergie et la surface de la plaquette (de l'anglais *take-off angle*), $I_{SiO2}(\theta)$ est l'intensité du pic Si2p (à 104 eV) provenant du film de SiO_2 et $I_{Si\text{-}Si}(\theta)$ est l'intensité du pic Si2p (doublet à 99,6 eV) originaire du silicium massif. $I^{\infty}_{Si\text{-}Si}(\theta)$ est l'intensité mesurée sur un échantillon de silicium propre, après nettoyage dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 1 % pour retirer l'oxyde natif se trouvant à la surface de l'échantillon. Dans les mêmes conditions expérimentales, $I^{\infty}_{SiO_2}(\theta)$ est l'intensité enregistrée sur un film épais d'oxyde de silicium (20 nm). L'épaisseur de l'oxyde est déterminée avec une précision de 0,2 nm. La technique XPS permet d'analyser une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur maximale d'environ ($3\lambda_{\mathbf{SiO_2}}\mathbf{cos}\theta$), soit environ 10 nm. En effet, 95% du signal XPS provient d'une telle épaisseur.

Pour obtenir la composition chimique des différents éléments constituant l'échantillon, il faut ensuite diviser l'aire de chaque pic par le facteur de Scofield correspondant [13]. Ce facteur est assimilé à une section efficace d'émission de photoélectrons à partir du matériau analysé, il permet alors de normaliser l'aire de chaque pic. Le facteur de Scofield de référence est celui du niveau 1s du carbone, il est égal à 1 (cf. table II.1). Un pourcentage (ou concentration chimique), issu de cette quantification, est ensuite obtenu à partir des contributions de toutes les espèces détectées dans les surfaces analysées. La somme des concentrations des différents éléments présents dans le film analysé est supposée égale à 100%, l'hydrogène étant non détectable par XPS. Les procédures de décomposition et de quantification n'induisent pas des erreurs importantes. La principale source d'erreur provient essentiellement des valeurs théoriques des facteurs de Scofield que nous utilisons. Néanmoins, nous ne nous intéressons qu'aux variations relatives des concentrations des éléments chimiques détectés dans la zone analysée, ce qui conduit à une précision de 5 %.

II.1.3.3- Emission optique

Un système d'émission optique (de la société SOFIE) géré par ordinateur est installé sur la machine de gravure. Il permet de caractériser directement la lumière émise par le plasma et de détecter directement la fin de la gravure du silicium en enregistrant une raie d'émission caractéristique du matériau à graver.

Il est équipé d'un réseau qui balaye une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. La résolution spectrale de ce système optique est de 0,6 nm. Un logiciel permet à la fois de faire une acquisition de spectres dans le domaine de longueur d'onde 200-800 nm et de suivre une ou plusieurs raies émises au cours de la gravure. Ainsi, la fin de la gravure du silicium est détectée par le suivi de l'intensité de la raie associée à Si et située soit à 251 nm ou à 288 nm.

II.1.3.4- Sonde ionique

Une sonde est introduite dans la source ou dans la chambre de diffusion pour mesurer le courant ionique du plasma et remonter ainsi à la densité ionique. Cette sonde est polarisée grâce à un générateur R.F. à la fréquence de 10 MHz. Le flux ionique est déterminé au travers de la décharge d'une capacité reliée en série à la sonde. Cette sonde est insensible aux dépôts occasionnés à sa surface, en présence de plasmas polymérisants (comme les plasmas fluorocarbonés).

II.2- Caractérisations ex situ

II.2.1- Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie de surface. Elle est fréquemment utilisée pour observer des structures de taille sub-micronique. C'est un moyen rapide et efficace pour étudier la morphologie de l'échantillon analysé. Elle donne des informations sur les dimensions des motifs observés, les épaisseurs des différentes couches de l'échantillon.

Cette technique permet d'atteindre une meilleure résolution, un fort grandissement et une plus grande profondeur de champ que la microscopie optique. En effet, la résolution est de l'ordre de quelques 1 à 10 nm et le grandissement des structures est typiquement de 10 à 150 000 fois.

Des observations réalisées en vue de dessus ou en section transverse sont possibles. La première sert à analyser la surface de l'échantillon alors que la seconde renseigne sur la morphologie des profils, après gravure par exemple.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est le suivant : une source permet d'émettre un faisceau d'électrons qui sera accéléré jusqu'à une énergie inférieure à 40 keV. Ce faisceau est focalisé à la surface de l'échantillon dans un petit diamètre. L'interaction électron-matière génère en particulier l'émission d'électrons d'énergie variable dont les électrons de plus faible énergie sont appelés électrons secondaires. Ils résultent des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé. Il est alors possible de reconstituer l'image de la surface par balayage. Précisons que seuls les électrons proches de la surface peuvent s'échapper de l'échantillon à cause de leur faible énergie.

II.2.2- Microscopie électronique à transmission

A l'heure actuelle, la microscopie électronique à transmission (MET) est le moyen le mieux adapté à l'observation à très haute résolution des microstructures sub-microniques. Des détails sur la morphologie des structures et leurs dimensions sont obtenus à fort grandissement (700 000 fois). La résolution d'un microscope électronique à transmission est typiquement de 0,2 nm alors que celle du microscope électronique à balayage est dans la

gamme de 2 à 3 nm. L'image obtenue est produite par transmission des électrons du faisceau incident, accélérés à 200 keV, après interaction avec l'échantillon [14, 15].

Les échantillons destinés aux observations par MET doivent être très minces pour que le faisceau électronique soit transmis sans effet d'absorption. La préparation de tels échantillons, en une coupe très fine et régulière d'environ 15 µm d'épaisseur, est réalisée par la technique d'amincissement par faisceau d'ions focalisés (ou FIB) [16, 17]. Elle consiste à graver l'échantillon par des ions gallium de 50 keV d'énergie. En microélectronique, cette technique d'amincissement est de plus en plus courante et devient même incontournable en microélectronique où actuellement des dimensions de 0,18 µm sont atteintes en production. Contrairement à d'autres techniques d'amincissement où l'on ne contrôle pas l'usinage (comme l'abrasion ionique par faisceau d'argon), le FIB est un outil très précis, il offre la possibilité de choisir la zone à amincir avec une bonne précision (50 nm).

Le microscope électronique à transmission est équipé d'un spectromètre d'électrons permettant de réaliser une analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) [18]. Cette technique de caractérisation consiste à analyser la distribution en énergie des électrons ayant traversé un échantillon très mince. Le processus primaire analysé en spectroscopie de perte d'énergie des électrons est la diffusion inélastique. En effet, l'interaction des électrons primaires du faisceau incident avec les électrons de l'échantillon induit un transfert de l'énergie à la cible. Par conséquent, la spectroscopie de perte d'énergie des électrons permet d'analyser les variations d'énergie des électrons qui ont traversé l'échantillon. Elle renseigne sur la nature chimique des matériaux constituant l'échantillon.

II.2.3- Microscopie à force atomique

Cette technique de caractérisation permet d'étudier différentes propriétés d'un matériau telles que la dureté, l'adhésion mais aussi la rugosité.

Des forces s'exercent entre les atomes de la pointe sonde et ceux de la surface à analyser quand la distance qui les sépare est de l'ordre de quelques angströms. Elles subissent des variations qui sont détectées par la pointe [19] et qui engendrent une déflexion d'un levier porteur de la pointe, proportionnelle à la force exercée [20]. Cette déflexion peut être mesurée à l'aide d'un courant tunnel ou d'une diode laser. Dans le cas de la diode laser, en chaque point de la surface analysée, le faisceau laser est réfléchi par une photodiode placée sur le dessus du levier et il est analysé par un détecteur de position. A partir d'une image topographique de la surface réalisée en mode balayage, nous pouvons évaluer la rugosité de l'échantillon par l'intermédiaire de la valeur de l'écart quadratique moyen des hauteurs mesurées, exprimée en rms.

II.2.4- Spectroscopie de masse d'ions secondaires en temps de vol

Le prinicipe de base de la spectroscopie de masse d'ions secondaires (de l'anglais SIMS) repose sur l'interaction entre un faisceau ionique énergétique et une cible constituée d'un matériau solide, maintenu dans l'enceinte sous vide d'un spectromètre [21]. Des ions primaires incidents de type Ga^+ ou Cs^+, de 30 keV d'énergie cinétique, pénètrent dans la cible où une série de collisions binaires intervient et pulvérisent la matière. Ils se retrouvent

au repos en fin de processus et toute leur énergie est communiquée aux éléments constituant la cible. Des ions positifs et négatifs éjectés sont différenciés par le rapport masse sur charge (m/e) dans un spectromètre de masse à temps de vol, d'où l'appellation TOF-SIMS. Les ions analysés, issus de faible potentiel d'ionisation (H^+, Na^+, K^+), ou de forte affinité (O^-, F^-, Cl^-, Br^-) ou de combinaisons complexes, permettent une analyse qualitative ou semi-quantitative du matériau analysé.

Les principaux inconvénients de cette technique sont :

- l'aspect destructif : le solide soumis à un bombardement ionique énergétique, plus ou moins focalisé sur la surface, est physiquement et chimiquement transformé. De la matière est alors arrachée et des modifications structurales peuvent conduire à un matériau partiellement amorphe, du moins en surface, alors qu'il était initialement bien structuré et cristallisé,

- la nécessité de connaître le rendement de pulvérisation des matériaux : celui-ci est défini par la quantité de particules émises sous l'impact d'un ion incident et il dépend de nombreux paramètres (nature et énergie des ions incidents, angle d'incidence). Afin de rendre l'information issue du SIMS la plus quantitative possible, il est nécessaire de connaître le rendement de pulvérisation des matériaux.

Cependant le grand avantage de cette technique d'analyse est que tous les éléments partant de l'hydrogène jusqu'aux atomes les plus lourds du tableau périodique sont détectables jusqu'à des concentrations qui peuvent descendre jusqu'au ppm, voire ppb (1 pour 10^6 ou 10^9).

II.3- Description des échantillons

Dans cette étude, nous avons utilisé deux sortes d'échantillons : une structure grille ou des substrats de silicium massif masqués par un oxyde (masque dur) (cf. figure II.12).

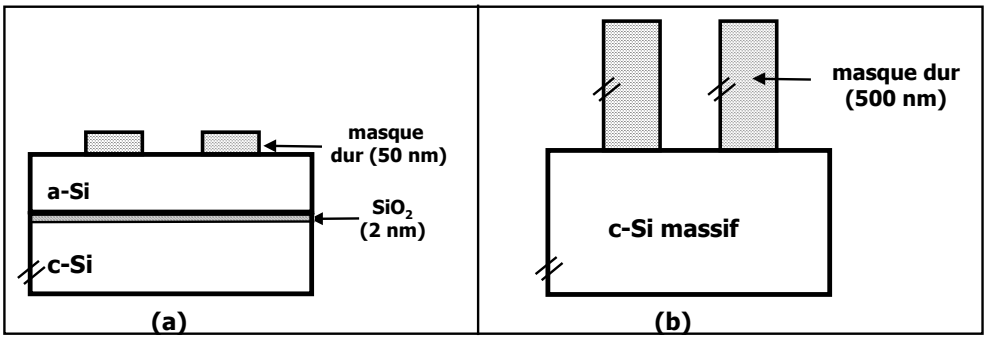


Figure II.12 : Empilement de type grille (a) ou films de silicium massif (b).

Pour les structures de grille, traditionnellement, la grille est en polysilicium. Notre choix a porté sur la grille en silicium amorphe pour les raisons suivantes :

- la rugosité générée lors de la gravure du silicium amorphe est faible, comparé au polysilicium qui est composé de gros grains (typiquement 30 nm),

- dans le polysilicium, les dopants diffusent à travers les joints de grains. Il est difficile de maîtriser le contrôle de l'implantation des dopants dans la grille. En revanche, dans le silicium amorphe, en raison de l'absence des joints de grains, la diffusion des dopants peut être mieux contrôlée.

Pour le masque, nous avons choisi un masque inorganique, appelé masque dur par opposition au masque de résine (produit organique). Les raisons de ce choix sont basées sur l'obtention de la meilleure sélectivité lors de la gravure d'oxyde de silicium. La résine est un polymère contenant du carbone. Lors de la gravure du silicium, elle est pulvérisée et le carbone est bien connu pour activer la gravure de l'oxyde. Afin de préserver l'intégrité de l'oxyde de grille très mince (< 2 nm), il est obligatoire d'utiliser un masque dur inorganique.

Pour les empilements de grille, les échantillons sont d'abord fabriqués au CNET. Un film de silicium amorphe de 150 nm d'épaisseur est déposé sur un oxyde de grille (oxyde de silicium thermique) très mince d'épaisseur inférieure à 2 nm. Puis, un masque dur PECVD de 50 nm d'épaisseur est déposé. Ensuite, la microphotolithographie est réalisée par écriture directe par faisceau d'électrons au LETI, dans le cadre de GRESSI. L'écriture d'un champ (E-Beam) par faisceau d'électrons dans une résine négative est effectuée au voisinage du centre de la plaquette. Puis, une microphotolithographie DUV est réalisée sans optimisation sur la plaquette (cf. annexe AI.a). De toute la plaquette, les différentes analyses et observations seront effectuées sur ce champ.

Pour ce faire, le programme de la machine d'écriture directe par électron (LEICA) permet de générer dans le champ deux types de motifs :

- motif dédié à l'analyse XPS (cf. annexe AI.b),

- motif réservé aux observations MEB (cf. annexe AI.c) : comporte des réseaux de 5 lignes, de différents rapports d'aspects valant 2 au maximum (100/100 nm, 100/150 nm, 100/175 nm, 125/125 nm, 125/175 nm, 150/150 nm, 150/200 nm, 175/175 nm, 200/200 nm), des réseaux 100/500 nm et 100/2000 nm et des structures isolées de différentes dimensions : 100 nm, 125 nm, 150 nm, 175 nm, 200 nm.

L'étape suivante concerne le développement de la résine qui sera suivi par la gravure du masque dur dans une machine TEL UNITY. Ensuite, la résine est retirée et les plaquettes reviennent au CNET pour la gravure de la grille.

Dans notre étude, l'écriture directe par faisceau d'électrons concerne des réseaux denses; ce qui génère des problèmes au niveau des lignes. Pendant l'écriture d'une ligne, des électrons secondaires rétro-diffusés, en provenance de la ligne précédente déjà écrite, viennent perturber l'écriture de la ligne suivante. Cela peut générer des rugosités, il arrive parfois que les lignes soient rompues ou pontées (figure II.13).

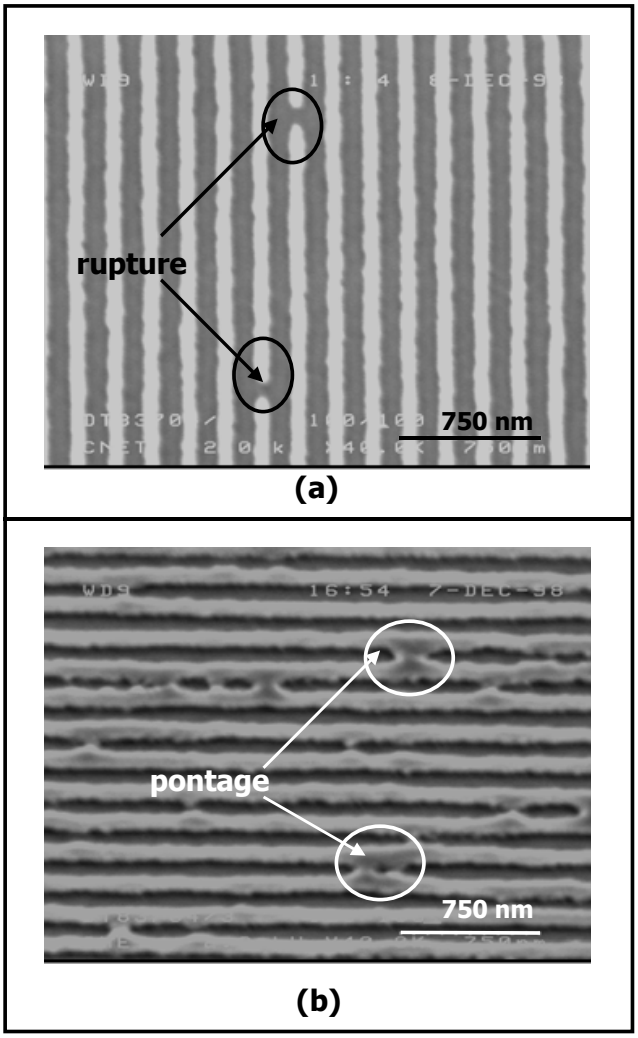


Figure II.13 : Vue de dessus du masque, réalisée au MEB après la microphotolithographie par faisceau électronique : réseau dense du motif XPS constitué de L=S=100 nm.

Des efforts considérables ont été déployés par l'équipe de microphotolithographie du LETI afin d'arriver à développer des lignes denses et isolées correctes. Ce travail n'a jamais abouti au développement correct du réseau dense formé de lignes dont la largeur est égale à 100 nm, espacées de 100 nm (100/100 nm) malgré la prospection de différentes résines négatives.

La microphotolithographie réalisée par écriture directe par faisceau d'électrons n'est pas utilisée en production industrielle, vu le temps d'écriture nécessaire pour insoler totalement une plaque de 200 mm. Par contre, elle reste, à l'heure actuelle, un outil très puissant permettant d'obtenir des produits spécifiques en petite série, avec des règles de dessin de tailles inférieures à ce que l'on peut réaliser en microphotolithographie optique. Elle permet le développement des architectures des futurs transistors puisque des lignes de 50 nm de largeur, voire inférieures, peuvent être atteintes.

D'autres échantillons sont dédiés à l'analyse des profils de tranchées de silicium profondes en fonction de la chimie. Ils sont constitués d'un masque dur de 500 nm d'épaisseur, déposé sur un film de silicium épais. Le masque est constitué de lignes isolées et de réseaux denses de différents rapports d'aspects (L=S; S= 1,5L; S= 2L). La plus petite dimension est de 0,4 µm. Des échantillons non masquées (vierges) de poly Si épais (1 µm) ou d'oxyde de silicium épais (100 nm) ont été également utilisés dans le cadre de la détermination des vitesses de gravure en fonction de la chimie et des conditions de plasma.

Références :

1 W. BOSWELL, Phys. Lett. **33 A**, 457 (1970).

2 R. M. A. Azzam et N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light.* (North-Holland Publishing Compagny, 1979).

3 J. M. Brébec, *Ondes* (Hachette Supérieur, 1997).

4 S. Vallon et L. Vallier, Electrochemical Society Proceedings. **9**, 168 (1997).

5 S. Vallon, O. Joubert, L. Vallier, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A. **15**, 865 (1997).

6 G. Hollinger, *Spectroscopie de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS*, *Techniques de l'ingénieur*, **volume P4, P2625** (1986).

7 J. Grimblot, *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques* (Masson, 1995).

8 K. V. Guinn, C. C. Cheng, et V. M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 214 (1995).

9 D. A. Huchital et R. T. McKeon, Appl. Phys. Lett. **20**, 158 (1972).

10 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, *et al.*, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy,* (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Minnesota, 1992).

11 D. A. Shirley, Phys. Rev. B. **5**, 4709 (1972).

12 F. H. Bell, thèse : *Development and characterization of polysilicon gate patterning processes in a high density plasma Helicon source*, (Université de Nantes, Grenoble, 1996).

13 J. H. Scofield, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 129 (1976).

14 D. B. Williams et C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science,* (Plenum Press, New York et London, 1996).

15 C. Bernardi, thèse *: Analyse haute résolution spatiale par spectrométrie des pertes d'énergie d'électrons transmis: application en microélectronique à la caractérisation de couches minces (<8 nm) d'oxydes nitrurés,* (Université Joseph Fourier, Grenoble, 1996).

16 Melngailis, J. Vac. Sci. Technol. B. **5**, 469 (1987).

17 R. Pantel, G. Auvert, G. Mascarin, *et al.*, ICEM **13**, 1007 (1994).

18 R. F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope.* (Plenum Press, New York, 1986).

19 F. Salvan, *Techniques de l'ingénieur*, **P1, Art P895** (1989).

20 F. Chollet, thèse : *Epitaxie à basse température de couches de Si et de $Si_{1-x}Ge_x$: étude par microscopie à force atomique*, (Université Joseph Fourier, Grenoble, 1997).

21 B. Blanchard, *Analyse par émission ionique secondaire SIMS*, *Techniques de l'ingénieur,* **volume P3, P2618** (1981).

Chapitre III : Optimisation d'un procédé de gravure plasma pour des grilles sub-0,1 µm

Introduction..... 62

III.1- Cinétiques de gravure et sélectivités..... 63

III.2- Réduction du microtrenching..... 70

III.3- Procédé de gravure de la grille en silicium..... 72

III.4- Procédé de gravure standard..... 77

Conclusion..... 79

Références..... 80

Chapitre III

Optimisation d'un procédé de gravure plasma pour des grilles sub-0,1 µm

Le but de ce chapitre est de définir la démarche adoptée pour développer et optimiser un procédé de gravure plasma dans une source de plasma à haute densité de type Hélicon pour les grilles sub-0,1 µm.

Il présente des résultats de cinétiques et de sélectivités de gravure en fonction de la chimie : Cl_2, HCl et HBr avec différentes dilutions d'oxygène et de la polarisation du substrat.

L'aspect morphologique des profils de gravure est également étudié en présence de différentes chimies : Cl_2, HCl et HBr purs. Il s'agit de trouver le meilleur candidat à la gravure des grilles sub-0,1 µm en terme de sélectivité, d'uniformité et d'anisotropie de gravure.

Introduction

La gravure de la grille en silicium permet d'élaborer la partie active du transistor. Cette gravure d'un empilement d'une couche mince (150 nm) de silicium déposée sur un oxyde de grille (SiO_2) très mince (< 2 nm) nécessite le développement d'un procédé de gravure très robuste. Il doit garantir une bonne anisotropie, une bonne uniformité de gravure et une très bonne sélectivité de gravure du silicium vis à vis de l'oxyde de grille (Si/SiO_2). La sélectivité de gravure est un paramètre clé qu'il est nécessaire d'optimiser puisque seule une consommation très faible de l'oxyde de grille est tolérée : pour un oxyde de silicium de 2 nm d'épaisseur, une consommation d'environ 0,5 nm pendant la gravure est la limite maximale tolérable.

Un des défis technologiques de la gravure de la grille pour les générations sub-0,1 µm est de développer un procédé de gravure capable d'assurer le contrôle de la dimension critique (CD) de la grille tout en maintenant l'intégrité de l'oxyde de grille [1-7]. En règle générale, pour une grille de dimension nominale l (largeur envisagée et fixée par l'étape de la microphotolithographie), on s'autorise une déviation inférieure à ±10% autour de l. Cette tolérance englobe à la fois les variations de la dimension de la ligne après les étapes de microphotolithographie et de gravure. Ainsi, la dimension finale est l_f avec :

$0,9l < l_f < 1,1l$. Quand on travaille avec des structures dont la dimension nominale est de 100 nm, la variation autorisée de CD n'est que de ± 7 nm. Pour les très petites dimensions, environ 50 nm, elle n'est plus que de ± 3 nm. D'où la nécessité de développer un procédé de gravure capable d'obtenir des profils de gravure droits afin de respecter aussi fidèlement que possible la dimension nominale définie par l'étape de la microphotolithographie.

III.1- Cinétiques de gravure et sélectivités

Pour qu'un procédé de gravure plasma soit transférable en milieu industriel, il doit permettre d'obtenir des vitesses de gravure du silicium importantes pour minimiser la durée du procédé et son coût. Une bonne uniformité de la vitesse de gravure sur l'ensemble du substrat est également requise pour que les différents circuits fabriqués possèdent des caractéristiques électriques identiques et que le rendement de la fabrication soit élevé.

L'anisotropie de gravure, nécessaire à l'obtention des petites dimensions, est assurée en général dans des conditions où des ions énergétiques bombardent le substrat (environ 100 à 150 eV). Au contraire, la sélectivité est obtenue dans des conditions de bombardement plus modéré (autour de 50 eV) [7]. Il est nécessaire dans un procédé industriel de trouver un compromis entre ces deux exigences.

De nombreux travaux portant sur la grille en silicium ont prouvé que des plasmas à base de fluor sont inadéquats lorsque l'épaisseur de l'oxyde de grille est inférieure à 10 nm. Bien que les plasmas fluorés permettent d'atteindre des vitesses de gravure très importantes, il est très difficile d'obtenir une sélectivité suffisante sans perturber l'intégrité de l'oxyde de grille très mince [8-10].

Une chimie à base de Cl_2 permet de graver très rapidement le silicium (250 nm/mn) grâce au bombardement ionique [9,11] et l'anisotropie de gravure est alors obtenue par la formation d'une couche mince de passivation sur les flancs du poly silicium [12,13]. Les plasmas contenant du chlore sont largement utilisés dans le domaine de la gravure du silicium en microélectronique. Historiquement, les chimies à base de chlore et d'oxygène ont remplacé les chimies à base de fluor puisqu'elles permettent d'obtenir des sélectivités de gravure beaucoup plus élevées, préservant l'intégrité des oxydes minces (4-5 nm d'épaisseur). Cependant, pour les futures générations où l'oxyde de grille très mince a une épaisseur d'environ 2 nm, le chlore présente également des limitations importantes puisqu'il grave très vite l'oxyde. En effet, bien que plus élevée que dans des gaz fluorés, la sélectivité de gravure est trop faible (~40) pour des oxydes très minces. De plus, les plasmas à base de chlore génèrent des défauts structuraux au pied des grilles tels que le microtrenching [14-16].

Les plasmas de HBr sont prometteurs parce qu'ils permettent d'obtenir de meilleures sélectivités, compatibles avec l'utilisation des oxydes minces [17-20]. D'autres travaux ont démontré qu'une faible quantité d'oxygène rajoutée dans une phase gazeuse d'un mélange de HBr/Cl_2 permet d'améliorer la sélectivité tout en assurant une bonne anisotropie de gravure [3,12,21,22].

Partant des résultats de la littérature, nous avons réalisé une série d'expériences, visant à déterminer la meilleure chimie pour la gravure des grilles de petites dimensions. Nous avons déterminé les vitesses de gravure du poly Si et de l'oxyde de silicium en fonction

de la puissance de polarisation du substrat (variant entre 0 et 200 W), de la chimie utilisée (Cl_2, HCl et HBr purs), et de la quantité d'oxygène rajoutée dans la phase gazeuse.

Dans cette étude, la puissance R.F. injectée dans la source est de 2500 W, permettant d'obtenir une densité de plasma dans la chambre de gravure d'environ 10^{12} ions/cm^3. Cette puissance appliquée au niveau de la source permet également d'obtenir une uniformité de gravure de l'ordre de 10 % à 3σ. La pression dans le réacteur est maintenue à 3 mtorr.

Les vitesses de gravure du poly Si et de l'oxyde de silicium sont déterminées en temps réel par ellipsométrie. Elles sont extraites des mesures ellipsométriques effectuées à une longueur d'onde de 632,8 nm (soit une énergie de photon de 1,96 eV) en supposant que l'indice de réfraction du poly Si et de l'oxyde sont respectivement : 3,866 - 0,028i et 1,465 à cette longueur d'onde. Pour un échantillon donné, soit du poly Si ou SiO_2, la forme de la trace, enregistrée en temps réel pendant la gravure, dépend de l'épaisseur et du coefficient d'absorption du matériau gravé à la longueur d'onde d'enregistrement.

Les figures III.1, III.2 et III.3 montrent à la fois l'évolution des vitesses de gravure du poly Si et de SiO_2 respectivement en chimies HCl, Cl_2 et HBr en fonction de la puissance de polarisation du porte substrat et de la quantité d'oxygène rajoutée dans la phase gazeuse.

Quelle que soit la chimie utilisée, la vitesse de gravure du poly Si augmente avec la puissance de polarisation, donc avec l'énergie des ions. La gravure du silicium est assurée par le bombardement ionique. Chang et al. ont démontré que la vitesse de gravure du poly Si est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie des ions [23]. En effet, quand un ion énergétique bombarde la surface, des matériaux à base de silicium sont éjectés avec un rendement de pulvérisation variant comme la racine carrée de l'énergie des ions. Ce modèle a déjà été proposé par Steinbrüchel [24] pour des ions d'énergie inférieure à 1 keV.

La vitesse de gravure du poly Si croît très rapidement dans le cas de Cl_2 pur (cf. figure III.2). Pendant la gravure du silicium en présence de Cl_2 et HBr pur, il se forme une couche réactive constituée essentiellement de produits de réaction de type $SiCl_x$ ou $SiBr_x$ ($x<4$) qui résultent de l'interaction physique et chimique du plasma avec le silicium [6,25]. Cette couche réactive est renouvelée en permanence par les espèces du plasma. Dans le cas de HCl et HBr purs, la vitesse de gravure du poly Si augmente fortement avec la puissance de polarisation dans l'intervalle 0-100 W, mais semble saturer à partir de 100 W (cf. figure III.1 et III.3).

La saturation de la vitesse du poly Si dans le cas de HBr, contrairement au cas de Cl_2, peut s'expliquer par la différence du taux de couverture de Cl et Br après gravure. En effet, Cheng et al.[6] ont observé dans les mêmes conditions opératoires, après gravure du silicium en Cl_2 un taux de couverture de Cl 1,6 fois plus grand que celui de Br après gravure en HBr. Cette différence de taux de couverture peut être attribuée à la présence d'atomes d'hydrogène (provenant de la décharge) adsorbés à la surface dans le cas de HBr et qui bloquent les sites d'adsorption du brome. Elle peut également s'expliquer par la différence des rayons : le rayon covalent de Br est de 1,15 Å et celui de Cl est de 1 Å. En général, le taux de couverture des halogènes peut être limité par le flux des espèces neutres, le flux ionique et par l'encombrement stérique. La vitesse de gravure est alors limitée par la formation de produits de gravure à la surface du silicium.

La vitesse de gravure du poly Si est légèrement supérieure pour une chimie à base de HCl, comparé à une chimie à base de HBr. Elle est plus élevée dans le cas de Cl_2 que dans le

cas de HBr et HCl, pour une puissance de polarisation donnée, quelle que soit la quantité d'oxygène présente dans la phase gazeuse. Pour une puissance de polarisation de 150 W, la vitesse de gravure du poly Si est de 175 nm/mn en HBr/O_2 (figure III.3), 214 nm/mn en HCl/O_2 (figure III.1) et 308 nm/mn en Cl_2/O_2 (figure III.2). La quantité d'oxygène est de 8 sccm pour un débit de 50 sccm de HBr, HCl ou Cl_2. Pour une puissance de polarisation donnée, elle ne varie pas de façon significative en fonction de la dilution dans une phase gazeuse de HBr, HCl ou Cl_2.

Comme pour le poly Si, la gravure de SiO_2 est très fortement assistée par le bombardement ionique. Elle augmente rapidement de 10 à 200 W en chimies pures : une chimie Cl_2 pure grave très vite l'oxyde de silicium, pour une polarisation de 50 W, la vitesse de gravure est d'environ 27 nm/mn (cf. figure III.2). Elle est fortement influencée par l'ajout de O_2 dans la décharge, quelle que soit la chimie : quand 8 sccm de O_2 sont rajoutés au plasma de Cl_2, elle ne vaut plus que 5 nm/mn. Pour un plasma à base de HBr, à une puissance de polarisation de 50 W, elle diminue de 11,4 nm/mn à 1,9 nm/mn quand la quantité de O_2 rajoutée est de 8 sccm, elle est donc diminuée d'un facteur 6 (cf. figure III.3).

La sélectivité de gravure de Si/SiO_2 est très faible en présence d'une chimie HBr, HCl ou Cl_2 pure. Pour une puissance de polarisation de 50 W, elle est inférieure à 10 dans le cas de Cl_2 pur (cf. figure III.4). Dès que l'on rajoute une faible quantité (8 sccm) de O_2 dans HBr pur, la sélectivité est alors améliorée considérablement, elle est multipliée par un facteur 8 (cf. figure III.4).

La sélectivité de gravure devient très importante (> 100) pour une puissance de polarisation inférieure à 30 W quand une quantité de 8 sccm de O_2 est rajoutée dans un plasma de HBr ou HCl (cf. figure III.4). En pratique, à cette puissance de polarisation, l'énergie des ions est vraisemblablement inférieure au seuil de l'énergie de pulvérisation de la couche réactive qui se forme à la surface de l'oxyde de silicium. Typiquement, le seuil de pulvérisation de SiO_2 est de 50 eV en présence d'ions Cl^+, d'après Holber [26]. En dessous de 30 W, la gravure de l'oxyde de silicium s'arrête et la sélectivité devient très grande quand le mélange gazeux contient 8 sccm d'oxygène.

Pour le mélange HBr/O_2 (50/8 sccm), la vitesse de gravure du poly Si est de 120 nm/mn pour une puissance de polarisation de 30 W, elle est de 180 nm/mn quand la puissance augmente de 30 à 150 W. Le poly Si se grave très doucement à faible potentiel de polarisation (~ 30 V) à cause de la formation d'une couche épaisse de SiO_xBr_y (avec x proche de 2) (voir le chapitre V) [18,20,27,28].

L'énergie des ions est donc le facteur le plus influent sur la sélectivité de gravure. Dans le cas du mélange Cl_2/O_2 (50/8 sccm), la sélectivité de gravure est la plus faible, pour une puissance de polarisation du porte substrat de 60 W. Elle est typiquement égale à 35 et ne permet pas de préserver l'intégrité de l'oxyde de grille très mince. Dans les mêmes conditions, en chimie HCl/O_2, elle vaut 40.

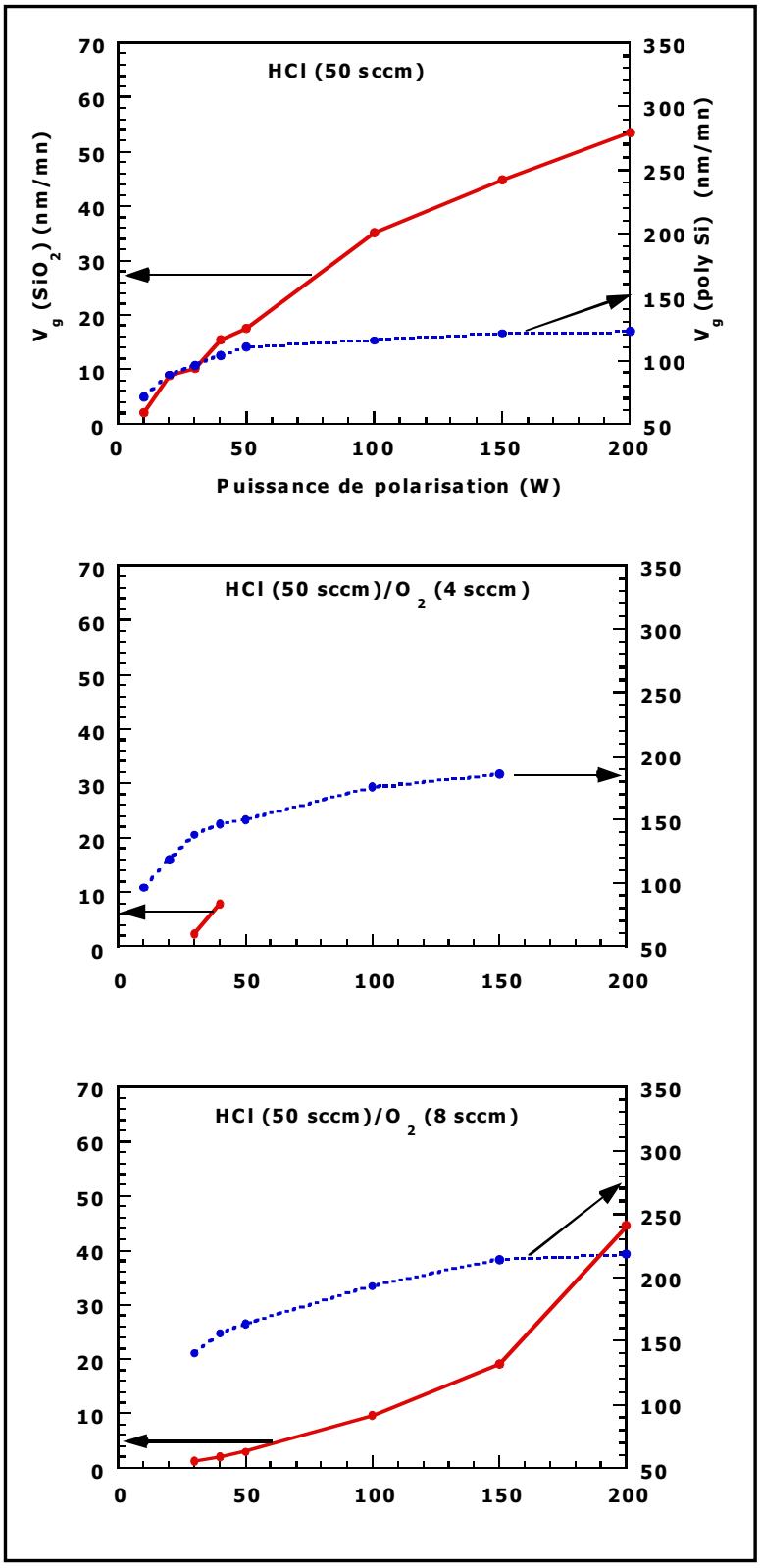


Figure III.1 : Vitesses de gravure du poly Si et de SiO_2 en fonction de la puissance de polarisation, en présence de HCl avec différentes dilutions d'oxygène. La puissance R.F. de la source est de 2500 W et la pression dans le réacteur est de 3 mtorr.

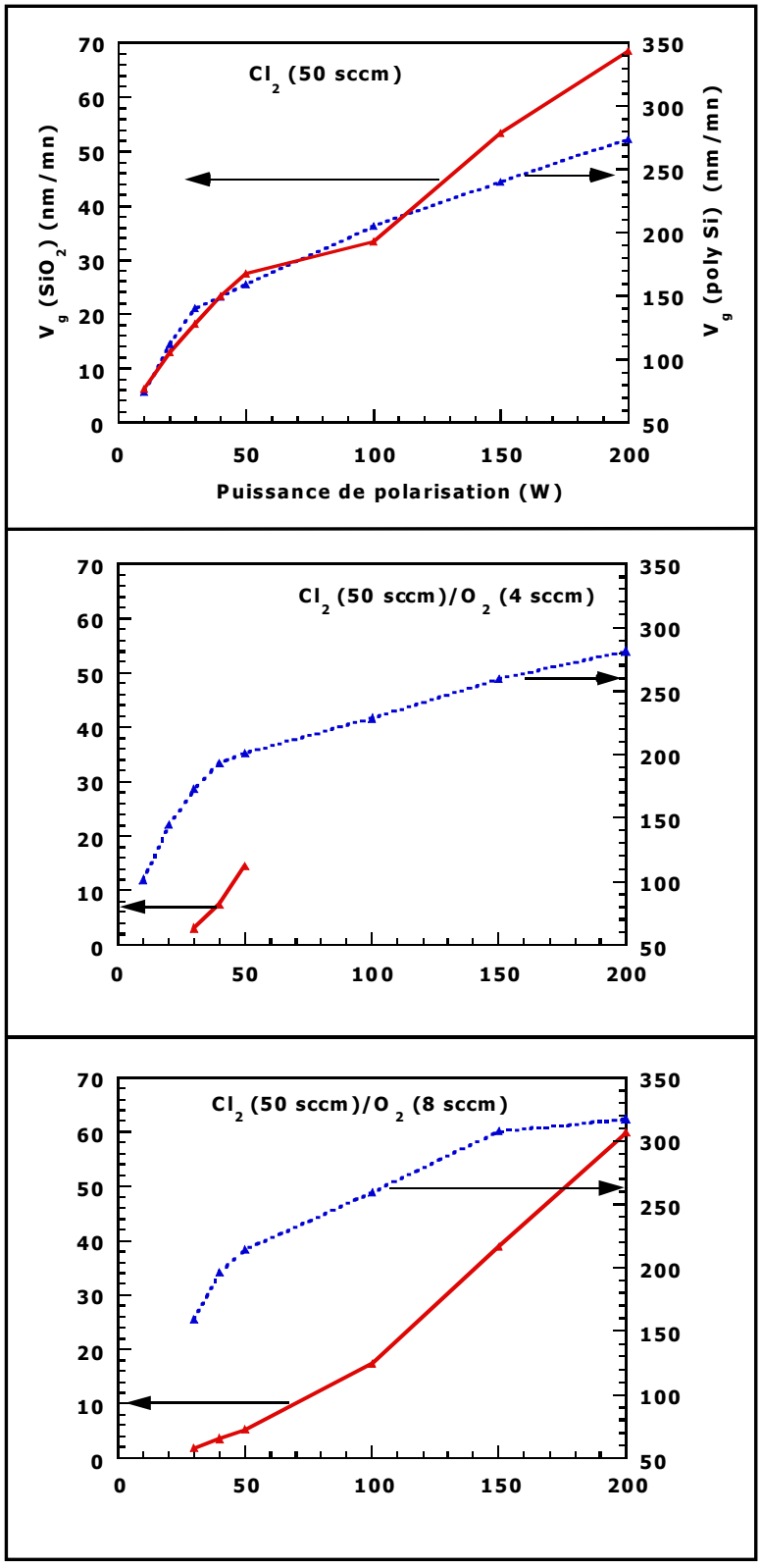


Figure III.2 : Vitesses de gravure du poly Si et de SiO_2 en fonction de la puissance de polarisation, en présence de Cl_2 avec différentes dilutions d'oxygène. La puissance R.F. de la source est de 2500 W et la pression dans le réacteur est de 3 mtorr.

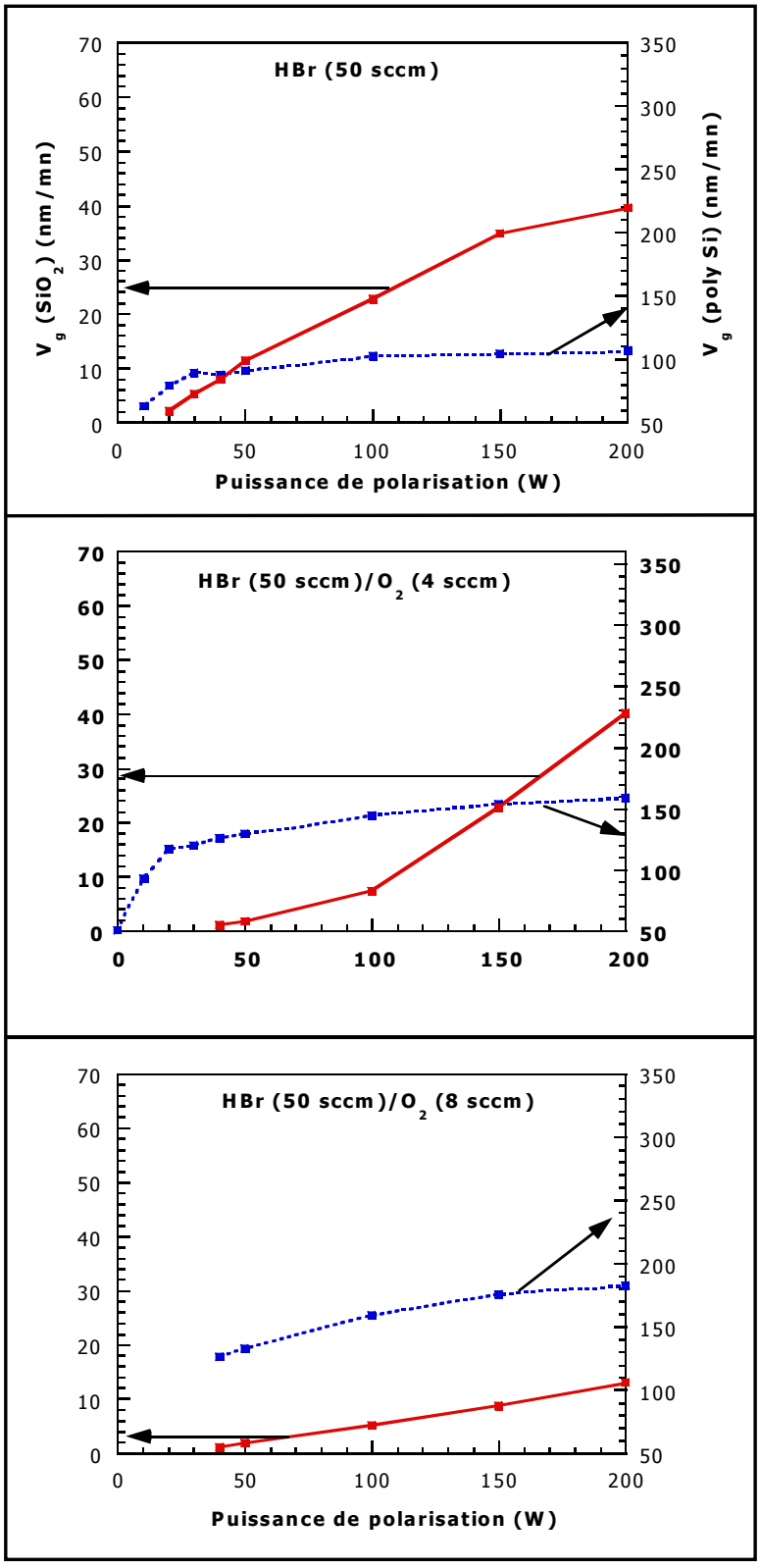


Figure III.3 : Vitesses de gravure du poly Si et de SiO_2 en fonction de la puissance de polarisation, en présence de HBr avec différentes dilutions d'oxygène. La puissance R.F. de la source est de 2500 W et la pression dans le réacteur est de 3 mtorr.

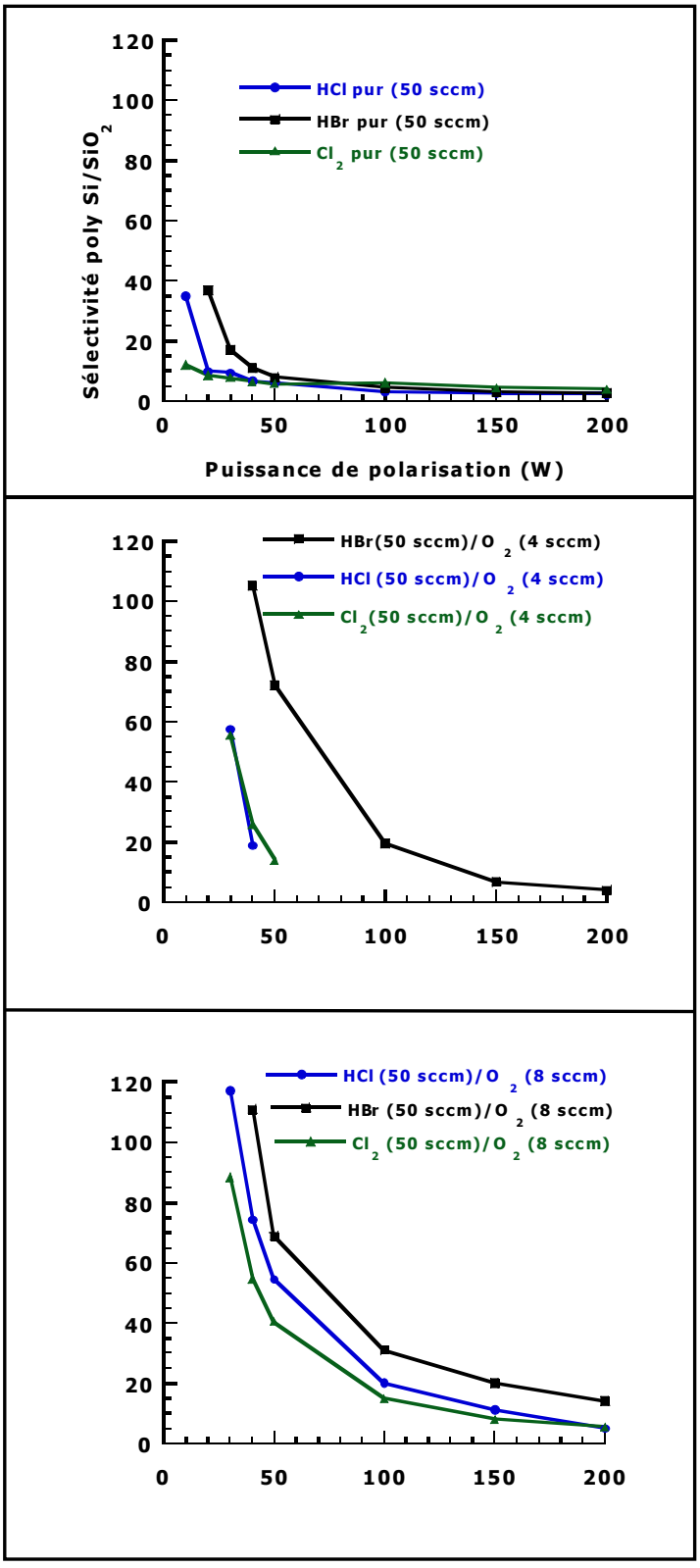


Figure III.4 : Sélectivités de gravure (Si/SiO_2) en fonction de la puissance de polarisation, de la chimie utilisée (Cl_2, HCl, HBr) et de la quantité d'oxygène rajoutée. La puissance R.F. de la source est de 2500 W et la pression dans le réacteur est de 3 mtorr.

La meilleure sélectivité de gravure est obtenue pour le mélange HBr/O_2 (50/8 sccm) pour une puissance de polarisation du porte substrat de l'ordre de 60 W, elle est estimée égale à 60. Dans ce cas, on estime qu'une consommation maximale de l'oxyde de grille est de l'ordre de 0,6 nm pour une durée de 15 s d'exposition au plasma.

Outre la sélectivité de poly Si/SiO_2 qui doit être élevée, un procédé de gravure de la grille en silicium doit éviter la création de défauts structuraux au bord des grilles. Pour cela, il est nécessaire de minimiser autant que possible l'amplitude du microtrenching qui apparaît naturellement au pied de la grille lors de la gravure.

III.2- Réduction du microtrenching

Le microtrenching se traduit par des vitesses de gravure plus importantes au pied de la grille induisant ainsi des défauts et en particulier des effets de micro-perçage de l'oxyde de grille très mince [14,16,29-31]. C'est un phénomène critique dont il est nécessaire de comprendre l'origine afin de le maîtriser.

Ce défaut, induit par la gravure plasma, apparaît essentiellement en présence d'un plasma à base de Cl_2, il est dépendant des conditions du plasma, du facteur de forme des structures gravées et de la chimie utilisée [14,15,28,29]. Le microtrenching semble résulter de la déflexion des ions sur les flancs des motifs, ce qui induit une augmentation de la vitesse de gravure du silicium aux bords du motif [32]. Cette réflexion est aussi responsable de la formation des défauts aux pieds de la grille qui peuvent être complètement transférés dans l'oxyde de grille très mince. Cependant, il est possible de réduire son amplitude en diminuant l'énergie des ions arrivant à la surface de l'échantillon ainsi qu'en modifiant la chimie [31].

Nous avons étudié l'amplitude du microtrenching en fonction de la chimie pour déterminer la plus appropriée à la gravure de la grille. Afin d'étudier plus précisément l'effet de la chimie sur le microtrenching, nous avons gravé, avec différentes chimies, des tranchées de silicium assez profondes (environ 350 nm) masquées par un film de SiO_2 d'épaisseur 500 nm. La puissance de polarisation appliquée au porte substrat est de 150 W en vue d'assurer une vitesse de gravure suffisante pour graver ces structures. Les chimies utilisées sont HBr, HCl et Cl_2 purs, le débit de chaque gaz étant de 50 sccm. Les vitesses de gravure du silicium en présence de HBr, HCl et Cl_2 purs sont respectivement égales à : 170 nm/mn, 180 nm/mn et 300 nm/mn.

Dans le cas de Cl_2 pur, un microtrenching important est observé dans la figure III.5.b alors que ni HBr pur, ni HCl pur (figures respectives III.5.a et III.5.c) ne présentent du microtrenching. Les chimies HBr et HCl pures engendrent une gravure sous le masque, elle semble plus importante dans le cas de HBr. Pendant la gravure de la grille en silicium avec une chimie à base de Cl_2/O_2 ou de HBr/O_2, il se forme une couche de passivation sur les flancs des motifs [21,28]. Des produits de gravure non volatils de type SiO_xBr_y ou SiO_xCl_y ($x\sim2$) sont formés par pulvérisation de la couche réactive au fond des tranchées. Ils vont ensuite se déposer sur les flancs de la grille et former la couche de passivation qui permet de bloquer toute gravure latérale. Une gravure sous le masque en présence de HCl ou HBr pur indique que les flancs de la grille ne sont pas suffisamment protégés. Un ajout d'oxygène dans la phase gazeuse permet d'améliorer l'anisotropie de gravure [3,12,21,22].

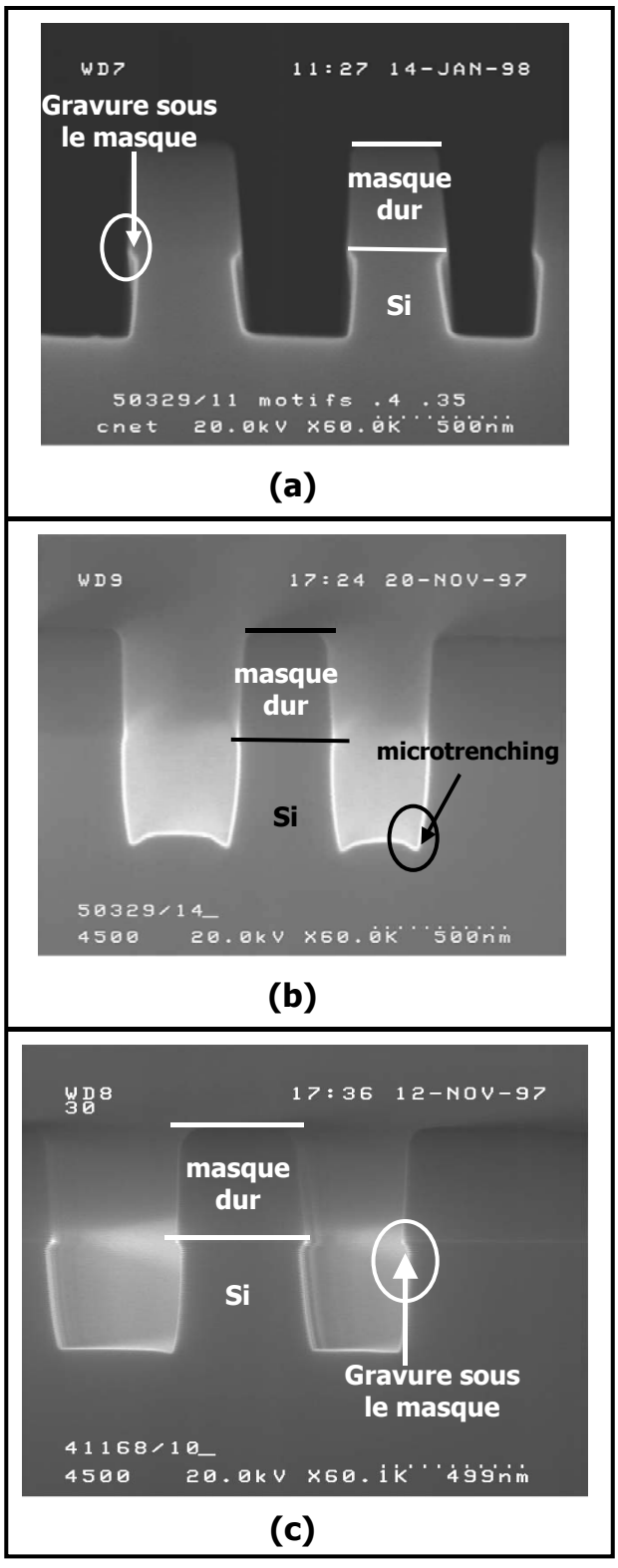


Figure III.5 : Tranchées de silicium massif masquées par SiO_2 et gravés dans les conditions de l'étape de gravure principale, à une puissance de polarisation du porte substrat de 150 W, avec (a) HBr pur, (b) Cl_2 pur, (c) HCl pur. La pression dans le réacteur est de 3 mtorr et la puissance R.F. dans la source est de 2500 W.

III.3- Procédé de gravure de la grille en silicium

En présence de HBr pur, les profils présentent une gravure sous le masque (cf. figure III.5.a). Une augmentation de la quantité d'oxygène dans le mélange HBr/O_2 de 4 à 6 sccm aboutit à des profils rentrant (figure III.6.a (4 sccm), figure III.6.b (6 sccm)). Des profils droits sont obtenus quand le mélange gazeux HBr/O_2 est constitué de 50 sccm de HBr et de 8 sccm de O_2 (figure III.6.c).

Par ailleurs, nous avons constaté expérimentalement que les vitesses de gravure du poly Si et de a-Si sont très proches dans les mêmes conditions de gravure, la différence est estimée égale à environ 3%. C'est pourquoi, nous avons utilisé les valeurs des vitesses de gravure mesurées sur du poly Si à la place de celles de a-Si pour l'optimisation d'un procédé de gravure de la grille en a-Si de dimension 0,1 µm. Ce procédé a été développé sur la base des résultats présentés précédemment et portant à la fois sur les cinétiques de gravure, l'investigation de la meilleure sélectivité, l'anisotropie de gravure et sur la minimisation des effets du microtrenching.

L'empilement utilisé est un film en a-Si d'épaisseur égale à 150 nm, déposé sur un oxyde de grille en SiO_2 thermique d'épaisseur inférieure à 2 nm. Les motifs sont réalisés par écriture directe par faisceau d'électrons dans une résine négative puis ils sont transférés dans un film d'oxyde PECVD de 50 nm servant de masque dur lors de l'étape de la gravure de la grille.

Le procédé développé comprend 3 étapes principalement à base de HBr/O_2 (voir le tableau III.1), composé d'une première étape, appelée étape de perçage (de l'anglais breakthrough (BT)) à base de Cl_2/O_2. Pendant cette étape, une forte puissance de polarisation de l'échantillon d'environ 300 W est appliquée au porte substrat afin d'éliminer l'oxyde natif présent à la surface du silicium amorphe. Cette étape ne dure que 5 s puisqu'elle est très peu sélective (sélectivité d'environ 15) par rapport au masque dur et entraîne donc sa consommation.

La deuxième étape est appelée étape de gravure principale (de l'anglais main etch (ME)). La puissance de polarisation appliquée à l'échantillon est de 150 W, la couche de a-Si est entièrement gravée à une vitesse de gravure de 170 nm/mn. Puis, une étape de surgravure (de l'anglais overetch (OE)) est appliquée à une faible puissance de polarisation (60 W) pour une durée correspondant à 30 % de la gravure principale. Le but de cette surgravure est d'éliminer les résidus de la gravure du silicium tout en conservant l'intégrité de l'oxyde de grille très mince. Les étapes de gravure principale et de surgravure utilisent une chimie HBr/O_2 (contenant 14% d'oxygène). Dans ces conditions, la sélectivité de gravure vis à vis de l'oxyde de silicium est d'environ 60, elle est estimée à partir des vitesses de gravure déterminées sur des oxydes de silicium et des films de poly Si massifs.

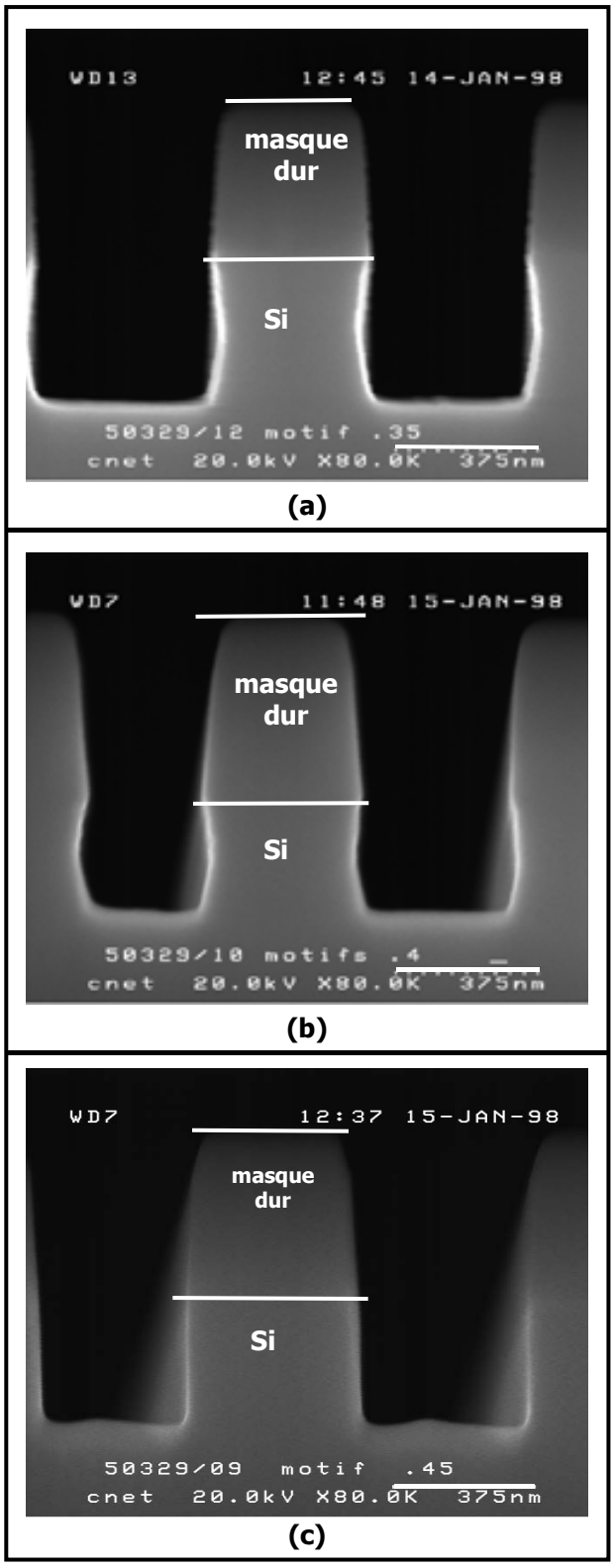


Figure III.6 : Observations au microscope électronique à balayage en section transverse de tranchées dans le silicium, gravées à une puissance de polarisation de 150 W, utilisant un mélange HBr/O_2 dont la dilution d'oxygène varie de 4 à 8 sccm : (a) 4, (b) 6 et (c) 8. Le flux de HBr étant de 50 sccm. La puissance de la source est de 2500 W et la pression dans le réacteur est de 3 mtorr.

Etapes de gravure	Chimie	Puissance (W)	Durée (s)	Pression (mtorr)
Breakthrough (BT)	Cl_2/O_2 (50/8 sccm)	source : 2500 substrat : **300**	5	3
Main etch (ME)	HBr/O_2 (50/8 sccm)	source : 2500 substrat : **150**	53	3
Overetch (OE)	HBr/O_2 (50/8 sccm)	Source : 2500 substrat : **60**	16 (**30 %** d'OE)	3

Table III.1 : Procédé de gravure en 3 étapes, développé pour la gravure de grilles en a-Si masquées avec SiO_2.

L'enchaînement des différentes étapes de gravure est minutieusement contrôlé en temps réel par l'intermédiaire d'un ellipsomètre in situ dans une zone non masquée au centre du substrat. L'échantillon analysé est un empilement d'un film de a-Si (150 nm) et d'une couche mince d'oxyde de grille (< 2 nm) sur un substrat de silicium cristallin.

La signature ellipsométrique en temps réel permet de repérer sans ambiguïté les différentes phases de la gravure. Les angles psi et delta, déduits de la mesure ellipsométrique, expriment le changement de l'état de la polarisation de la lumière quand elle se réfléchit à la surface de l'échantillon. Ils varient avec les fonctions diélectriques complexes des différentes couches et du substrat et de l'épaisseur des couches. Plus précisément, ces deux grandeurs sont déterminées par la mesure des coefficients de réflexion (ou coefficients de Fresnel) à chaque interface : a-Si/SiO_2, SiO_2/substrat Si. La signature ellipsométrique, enregistrée en temps réel à une longueur d'onde λ, évolue avec l'épaisseur et le coefficient d'absorption du matériau gravé.

La figure III.7 montre l'évolution des angles ellipsométriques psi et delta en fonction du temps de gravure. En l'absence du plasma, les angles psi et delta ne varient pas. Dès que le procédé commence (début du plasma), psi et delta subissent des variations propres à la gravure de chaque couche. L'angle delta diminue alors que psi augmente pendant les 5 secondes de l'étape de perçage où un oxyde natif d'environ 1 nm d'épaisseur est éliminé. Ces variations de psi et delta correspondent à la gravure de cet oxyde natif. Ensuite, les signaux sinusoïdaux, observés à la fois sur psi et delta, correspondent à des franges d'interférences de lames minces. Elles représentent la gravure du film de a-Si et chaque période correspond à une épaisseur d'environ 75 nm. Une fois que la gravure du film de a-Si est terminée, delta augmente légèrement alors que psi décroît pendant 1 s : il s'agit de la gravure d'une couche perturbée formée lors de la gravure du silicium en présence d'une chimie HBr/O_2 [20,28]. La détection de la fin de la gravure du silicium amorphe, appelée DFA, correspondant à la montée de delta, permet d'enclencher l'étape de surgravure sans ambiguïté en vue d'éliminer tous les résidus de la gravure de la grille en a-Si.

Cependant, la figure III.7 montre que l'angle ellipsométrique delta décroît à partir de la DFA alors qu'il devrait diminuer pour indiquer une gravure de l'oxyde de grille. Cette décroissance laisse supposer que non seulement l'oxyde ne se grave pas mais en plus, une

augmentation de son épaisseur est observée après gravure. Le chapitre IV sera entièrement dédié à l'étude de ce phénomène inhabituel et inattendu de la gravure de la grille en silicium.

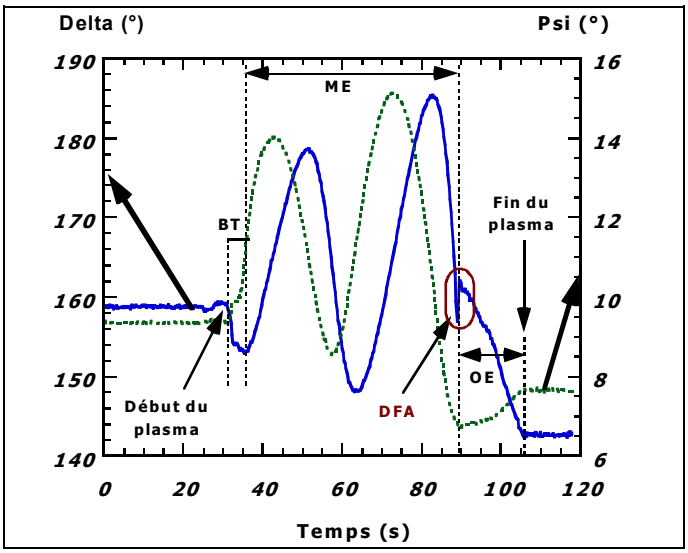


Figure III.7 : Variation cinétique de l'angle ellipsométrique delta mesuré à une longueur d'onde de 632,8 nm au centre de la plaquette pendant la gravure d'une structure de grille. Le procédé de gravure utilisé est décrit dans la table III.1.

Ce procédé de gravure en 3 étapes permet d'obtenir des profils de gravure verticaux. La figure III.8 montre des lignes de dimension 0,25 µm après gravure plasma utilisant le procédé développé et après une trempe dans un bain HF dilué à 1 % pour éliminer l'oxyde de grille restant entre les lignes. Cette image, obtenue par microscopie électronique à balayage (grandissement de 30 000), montre qu'il n'y a aucun défaut au bord des lignes de a-Si.

Cependant, malgré la robustesse du procédé de gravure en 3 étapes, on voit apparaître des trous en zone ouverte, entre des lignes 100 nm espacées de 150 nm (cf. figure III.9.a) à un grandissement de 700 000 au microscope électronique à balayage, travaillant à haute résolution (cf. figure III.9.b). Ce léger perçage dans le silicium résulte de l'arrivée d'ions assez énergétiques à la surface de l'oxyde de grille pendant l'étape de surgravure. Il est alors indispensable d'adapter les conditions opératoires du procédé afin de supprimer le perçage de l'oxyde de grille, susceptible d'être transféré dans le substrat de silicium. En effet si des défauts sont créés dans le substrat de silicium, ils peuvent conduire à une dégradation des propriétés électriques du dispositif.

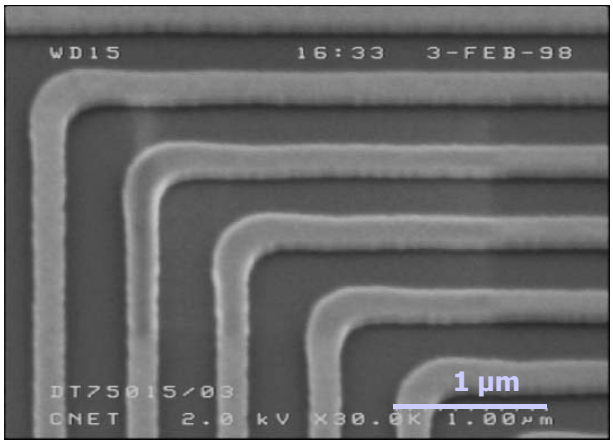


Figure III.8 : Observation au microscope électronique à balayage de lignes dont la dimension est égale à 0,25 µm, après le procédé de gravure décrit dans la table III.1.

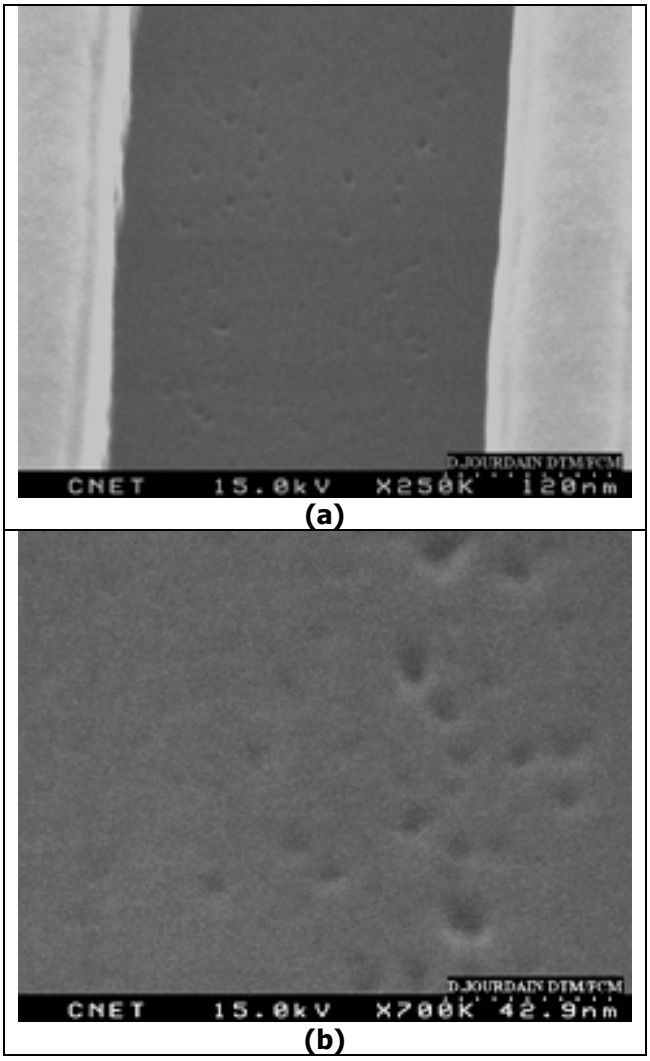


Figure III.9 : Observations au microscope électronique à balayage en section transverse du réseau dense 100/150 nm, après le procédé de gravure décrit dans la table III.1 et 150 s de trempe HF.

III.4- Procédé de gravure standard

Pour s'affranchir du perçage de l'oxyde de grille très mince d'épaisseur inférieure à 2 nm, nous avons développé un procédé de gravure en 4 étapes, à base de HBr/O_2 (détaillé dans la table III.2). Ce procédé, que l'on appellera par la suite procédé de gravure standard, permet d'éviter le perçage de l'oxyde. Dans ce procédé, une étape supplémentaire où l'on applique une faible puissance de polarisation (60 W) au porte substrat précède l'étape de surgravure.

Cette étape intermédiaire est déclenchée alors qu'il reste encore 20 à 30 nm de silicium amorphe (c'est-à-dire avant d'arriver sur l'oxyde de grille). Elle permet d'arriver sur l'oxyde de grille avec des ions faiblement énergétiques (environ 65 eV) afin de le conserver dans son intégrité.

Dans ce nouveau procédé, la puissance R.F. injectée dans la source n'est que de 1500 W. Nous avons dû modifier la puissance injectée dans la source suite à des modifications du réacteur Hélicon où nous avons notamment changé le tube en quartz et l'antenne de la source. Cette nouvelle valeur de la puissance R.F. injectée permet d'obtenir des valeurs de densités ioniques identiques à celles que nous avions dans la configuration précédente mais en appliquant 2500 W dans la source.

Etapes de gravure	Chimie	Puissance (W)	Durée (s)	Pression (mtorr)
Breakthrough (BT)	Cl_2/O_2 (50/8 sccm)	source : 1500 substrat : **300**	5	3
Main etch 1 (ME1)	HBr/O_2 (50/8 sccm)	source : 1500 substrat : **150**	46	3
Main etch 2 (ME2)	HBr/O_2 (50/8 sccm)	source : 1500 substrat : **60**	3	3
Overetch (OE)	HBr/O_2 (50/8 sccm)	Source : 1500 Substrat : **60**	16 (**30 %** d'OE)	3

Table III.2 : Procédé de gravure standard pour la gravure de grilles sub-0,1 µm.

La signature ellipsométrique obtenue in situ pendant la gravure est représentée dans la figure III.10. Elle est enregistrée dans la zone ouverte, au centre de la plaquette, à une longueur d'onde de 632,8 nm. Après l'étape de perçage visant à nettoyer la surface du silicium, la première étape de gravure principale est appliquée pendant 46 s, la vitesse de gravure de a-Si est de 170 nm/mn. Avant d'atteindre l'oxyde de grille, l'étape intermédiaire est effectuée à une puissance de polarisation assez faible jusqu'à la DFA (pendant 3 s) afin d'arriver sur l'oxyde de grille sans générer de perçage. Ensuite, une surgravure représentant 30% de la durée totale de la gravure principale est appliquée.

Le procédé de gravure standard, développé pour la gravure des grilles en silicium pour les générations sub-0,1 µm, est un procédé très robuste, il permet d'arriver sur l'oxyde de grille très mince (< 2 nm) sans le percer. Il assure également une bonne anisotropie de gravure.

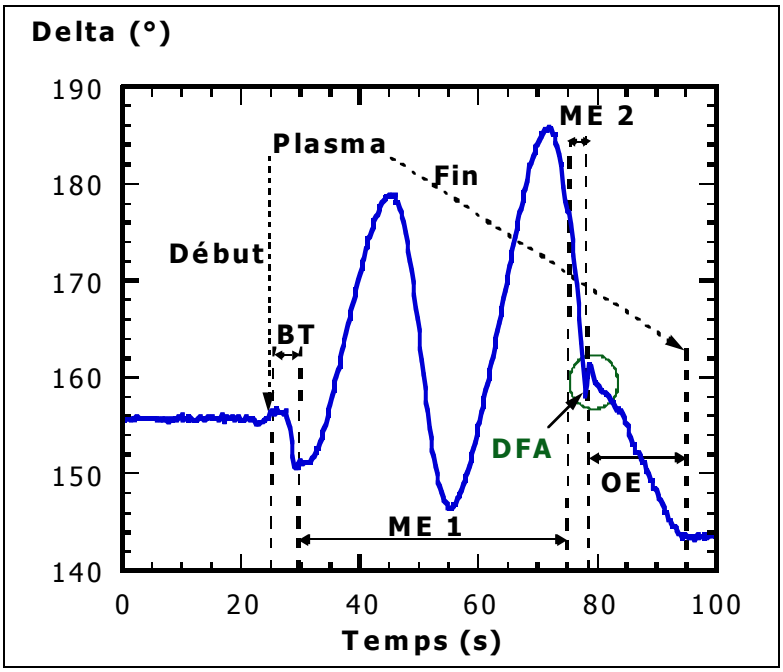


Figure III.10 : Signature ellipsométrique enregistrée à une longueur d'onde de 632,8 nm correspondant au procédé de gravure standard décrit dans la table III.2.

La figure III.11 est une image obtenue au microscope électronique à balayage à haute résolution. Elle représente une grille d'un réseau dense, de dimension nominale égale à 100 nm, gravée en utilisant le procédé de gravure standard, suivi d'une trempe dans un bain HF dilué à 1%. Le motif ainsi gravé est droit et ne présente pas de défauts structuraux au pied de la grille.

La figure montre également que la ligne observée présente une rugosité importante à droite de l'image. Elle est vraisemblablement due à l'étape de la microphotolithographie et il est probable que la rugosité ait été transférée pendant la gravure.

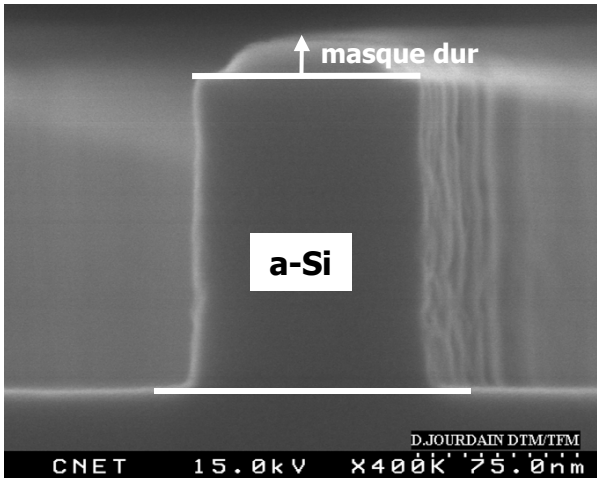


Figure III.11 : Observation au microscope électronique à balayage en section transverse du réseau 100/150 nm après le procédé de gravure standard et une trempe HF de 2 mn 30 s.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les résultats concernant le développement et l'optimisation d'un procédé de gravure plasma pour des grilles en silicium amorphe de dimensions sub-0,1 µm.

Après une étude prospective de la vitesse de gravure du silicium et de la sélectivité de gravure (Si/SiO_2), en fonction du potentiel de polarisation et de la chimie dans le plasma (HCl, Cl_2 ou HBr purs ou avec ajout d'oxygène), nous avons obtenu une sélectivité correcte (environ 60) dans un plasma HBr/O_2, constitué de 50 sccm de HBr et de 8 sccm de O_2.

A la lumière de ces résultats, nous avons développé et optimisé un procédé de gravure plasma pour les grilles sub-0,1 µm, en injectant une forte puissance R.F. dans la source 1500 W, générant ainsi une densité ionique de l'ordre de 10^{11} ions/cm^3 et en travaillant à basse pression (3 mtorr). Ce procédé est composé de 4 étapes de gravure, il permet d'arriver sur l'oxyde de grille très mince avec des ions de faible énergie (65 eV) afin de ne pas générer de perçage au pied de la grille.

Le temps de surgravure correspond à 30% de la durée totale de la gravure principale. La surgravure permet de redresser le pied de la grille et d'obtenir des profils parfaitement droits et ne présentant aucune anomalie au pied de la grille. L'anisotropie de gravure est améliorée par l'ajout d'oxygène dans le plasma de HBr grâce à la formation d'une couche de passivation sur les flancs de la grille en silicium, elle permet d'empêcher toute gravure latérale. Cette couche est d'une grande importance puisqu'elle influe sur l'anisotropie de gravure. C'est pourquoi, nous consacrons le chapitre V à l'étude de la morphologie de la couche de passivation, sa sensibilité aux conditions plasma des procédés de gravure afin d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme de sa formation.

Au cours de l'optimisation et du développement du procédé de gravure standard, nous avons mis en évidence un comportement inhabituel et inattendu de l'oxyde de grille

pendant la gravure. En effet, son épaisseur finale semble être supérieure à son épaisseur initiale. Le chapitre IV sera entièrement dédié à l'étude du comportement de l'oxyde de grille très mince pendant la gravure et la compréhension de ce phénomène.

Références :

1 F. H. Bell, O. Joubert, et L. Vallier, MicroElectronic Engineering **30,** 333 (1996).

2 F. H. Bell, O. Joubert, et L. Vallier, J. Vac. Sci. Technol. B **14,** 96 (1996).

3 F. H. Bell et O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B **15,** 88 (1997).

4 F. H. Bell et O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B. **14,** 2493 (1996).

5 C. Vérove, Thèse: *Etude des mécanismes de gravure des grilles polysilicium en plasma haute densité pour les technologies CMOS submicroniques - Caractérisation des défauts électriques induits sur structures MOS*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1997.

6 C. C. Cheng, K. V. Guinn, I. P. Herman, et V. M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. A **13,** 1970 (1995).

7 N. Layadi, J. I. Colonell, et J. T. C. Lee, Bell Labs Technical Journal**,** 155 (1999).

8 D. L. Flamm, M. V. Donnelly, et D. E. Ibbotson, , Vol. 189 (Orlando, 1984).

9 H. F. Winters et J. W. Coburn, Surf. Sci. Rep. **14,** 161 (1992).

10 D. L. Flamm, M. V. Donnelly, et J. A. Muche, J. Appl. Phys. **52,** 3633 (1981).

11 D. J. Oostra, R. P. Van Ingen, A. Haring, et A. E. de Vries, Appl. Phys. Lett. **50,** 1506 (1987).

12 K. V. Guinn et V. M. Donnelly, J. Appl. Phys **75,** 2227 (1994).

13 F. H. Bell, O. Joubert, et L. Vallier, J. Vac. Sci. Technol. B. **14,** 1796 (1996).

14 M. A. Vyvoda, M. Li, et D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **17,** 3293 (1999).

15 K. H. A. Bogart, F. P. Klemens, M. V. Malyshev, J. I. Colonell, V. M. Donnelly, J. T. C. Lee, et J. M. Lane, J. Vac. Sci. Technol. A. **18,** 197 (2000).

16 J. M. Lane, F. P. Klemens, K. H. A. Bogart, M. V. Malyshev, et J. T. C. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A. **18,** 188 (2000).

17 X. A. Ma, T. A. Lin, et C. H. Chen, J. Vac. Sci. Technol. A **10,** 1217 (1992).

18 K. Koshino, J. Matsuo, et M. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **Part 1,** 3063 (1993).

19 J. F. Rembetski, Y. D. Chan, E. Boden, T. Gu, O. O. Awadelkarim, R. A. Ditizio, S. J. Fonash, X. Li, et C. R. Viswanathan, Jpn. J. Appl. Phys. **32,** 3023 (1993).

20 S. Kuroda et H. Iwakuro, J. Vac. Sci. Technol. B **16,** 1846 (1998).

21 K. V. Guinn, C. C. Cheng, et V. M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. B **13,** 214 (1995).

22 I. Tepermeister, T. N. Blayo, F. P. Klemens, D. E. Ibbotson, R. A. Gottscho, J. T. C. Lee, et H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **12,** 2310 (1994).

23 J. P. Chang, J. C. Arnold, G. C. H. Zau, H. S. Shin, et H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A. **15,** 1853 (1997).

24 C. Seinbrüchel, Appl. Phys. Lett. **55,** 1960 (1989).

25 S. Vallon et L. Vallier, Electrochemical Society Proceedings. **9,** 168 (1997).

26 W. M. Holber, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1990).

27 C. Vérove, C. Vincent, et J.-M. Francou, CIP'95 proceedings, 10th International Colloquium on plasma processes et short course program**,** 197 (1995).

28 F. H. Bell, Thèse: *Development and characterization of polysilicon gate patterning processes in a high density plasma Helicon source*, Université de Nantes, 1996.

29 M. A. Vyvoda, H. Lee, M. V. Malyshev, F. P. Klemens, M. Cerullo, V. M. Donnelly, D. B. Graves, A. Kornbilt, et J. T. C. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A **16,** 3247 (1998).

30 R. J. Hoekstra, M. J. Kushner, V. Sukharev, et P. Schoeborn, J. Vac. Sci. Technol. B **16,** 2102 (1998).

31 F. H. Bell et O. Joubert, J. Electrochem. Soc **144,** 1854 (1997).

32 S. V. Nguyen, D. Dobuzinsky, S. R. Stiffler, et G. Chrisman, J. Electrochem. Soc. **138,** 1112 (1991).

Chapitre IV : Comportement des oxydes de grille (< 2 nm) pendant l'étape de surgravure

IV.1- Augmentation de l'épaisseur équivalente après gravure en HBr/O_2..... 83

IV.1.1-Analyse par ellipsométrie..... 84
IV.1.2- Confirmation par analyse XPS..... 87

IV.2- Rôle de l'oxygène pendant l'étape de surgravure..... 89

IV.3- Influence de l'hydrogène sur le substrat de silicium : amorphisation..... 91

IV.3.1- Analyse ellipsométrique..... 91
IV.3.2- Analyse par TOF-SIMS..... 96
IV.3.3- Caractérisation par XPS..... 97
IV.3.3.1-Analyse de l'orbitale $Si2p_{3/2}$..... 97
IV.3.3.2-Analyse XPS angulaire..... 98
IV.3.4- Effet d'une exposition de longue durée au plasma H_2..... 100
IV.3.5- Conclusion..... 101

IV.4- Influence de la polarisation du substrat..... 102

IV.4.1- Analyse par ellipsométrie et XPS..... 102
IV.4.2- Discussion..... 104
IV.4.2.1- Implantation..... 104
IV.4.2.2- Diffusion..... 106
a- Dans l'oxyde de silicium..... 106
b- Dans le silicium..... 108

IV.5- Impact de la chimie sur l'intégrité des oxydes minces..... 109

IV.6- Rôle de la pression..... 110

IV.6.1- Etude menée dans la source Hélicon..... 110
IV.6.2- Etude menée dans la LAM TCP 9400SE..... 112

IV.7- Impact de la durée d'exposition au plasma..... 113

IV.8- Evolution de la rugosité de l'oxyde mince pendant l'exposition au plasma HBr/O_2..... 115

IV.8.1- Mesures AFM..... 115
IV.8.2- Confirmations morphologiques..... 119

IV.9- Conclusion..... 121

Références..... 121

Chapitre IV

Comportement des oxydes de grille (< 2 nm) pendant l'étape de surgravure

Ce chapitre a pour but de mettre en évidence les limitations technologiques et physiques de l'utilisation d'oxydes de silicium très minces (< 2 nm) dans le cas des grilles sub-0,1 µm.

Dans un premier temps, nous décrivons une évolution inhabituelle des oxydes minces exposés au plasma de surgravure HBr/O_2, qui se traduit, en particulier, par une augmentation de l'épaisseur initiale de l'oxyde. Ce phénomène est mis en évidence par différentes techniques de mesure : ellipsométrie, spectroscopie de photoélectrons X et observations au microscope électronique à transmission.

Dans un deuxième temps, nous proposons une explication de ce phénomène, basée sur l'influence des conditions plasma (chimie, polarisation du substrat, pression du gaz dans le réacteur) sur les oxydes très minces. Dans ce cadre, des mesures au microscope à force atomique ainsi que des observations au microscope électronique à transmission sont également présentées.

IV.1- Augmentation de l'épaisseur équivalente après gravure en HBr/O_2

Lors de l'optimisation et du développement d'un procédé de gravure de la grille en silicium amorphe, nous avons constaté une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde de grille très mince pendant l'étape de surgravure du procédé standard. Les caractéristiques de ce procédé sont rappelées dans la table IV.1. Après la gravure d'un empilement grille complet de 150 nm de a-Si sur 1,8 nm de SiO_2, l'épaisseur finale mesurée de l'oxyde de grille est supérieure à l'épaisseur initiale. Ces mesures sont obtenues par ellipsométrie spectroscopique et par XPS : l'ellipsométrie donne une épaisseur de 6 nm et l'XPS 5 nm. Donnelly et al. ont récemment observé ce phénomène de l'accroissement de l'épaisseur de l'oxyde de silicium très mince (épaisseur < 3 nm) sous d'autres conditions de plasma [1].

Etapes de gravure	Chimie (débit en sccm)	Puissance du substrat (W)
BreakThrough (BT)	Cl_2/O_2 (50/8)	**300**
Main Etch1 (ME1)	HBr/O_2 (50/8)	**150**
Main Etch2 (ME2)	HBr/O_2 (50/8)	**60**
OverEtch (OE)	HBr/O_2 (50/8)	**60**

Table IV.1 : Résumé des caractéristiques du procédé de gravure standard, développé au § III.4. La puissance R.F. injectée dans la source est de 1500 W, la pression de travail dans le réacteur est de 3 mtorr.

IV.1.1-Analyse par ellipsométrie

Un examen de la signature ellipsométrique de ce procédé de gravure (cf. figure IV.1) montre que l'angle ellipsométrique delta, mesuré à une longueur d'onde de 632,8 nm sur une zone non masquée, au centre de la plaquette, décroît après la détection de la fin de la gravure (DFA).

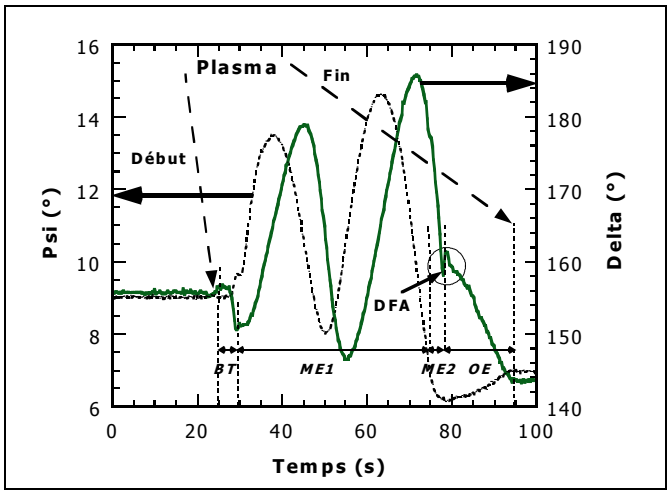


Figure IV.1 : Variation des angles ellipsométriques psi et delta, enregistrés en fonction du temps, à une longueur d'onde de 632,8 nm pendant la gravure d'une structure de grille.

Afin de mieux comprendre la signature ellipsométrique après la DFA, nous avons eu recours à des simulations effectuées grâce au logiciel ELLI43 (Isa Jobin-Yvon/SPEX). Ces simulations portent sur la variation de l'angle ellipsométrique delta en fonction du temps dans le cas d'une gravure homogène du même empilement grille; les indices de réfraction utilisés sont fournis dans la librairie accompagnant le logiciel.

Les résultats de ces simulations sont présentés dans la figure IV.2 dans le cas de la gravure d'une couche de a-Si suivie soit de la gravure homogène d'un oxyde de silicium de

1,8 nm d'épaisseur (à une vitesse de gravure de 9 nm/min) (cf. figure IV.2.a), soit du dépôt homogène à la même vitesse d'un oxyde de silicium de même épaisseur (cf. figure IV.2.b).

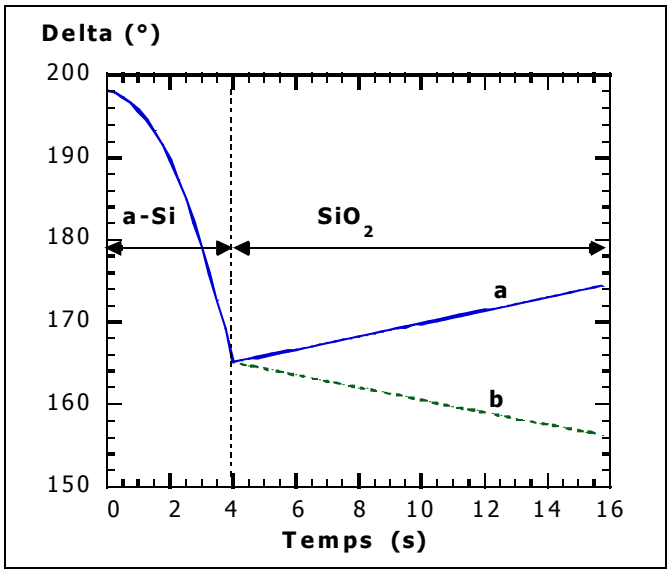


Figure IV.2 : Simulation de l'évolution de l'angle ellipsométrique delta en fonction du temps, à une longueur d'onde de 632,8 nm, à la transition a-Si/SiO_2. Gravure homogène d'un film a-Si suivie d'une gravure à 9 nm/mn d'un film de SiO_2 (1,8 nm) (a) ou d'un dépôt homogène à la même vitesse du même film (b).

Ces simulations montrent qu'une croissance de delta peut être attribuée à une gravure d'oxyde alors qu'une décroissance de delta correspondrait plutôt à un dépôt d'oxyde.

Par ailleurs, la transition de a-Si vers SiO_2 est très nette à la fois dans le cas de la gravure ou du dépôt d'oxyde. Cette transition simulée est légèrement différente de celle expérimentale (cf. figure IV.3) puisqu'il se forme une couche de perturbation à la surface du silicium lors de la gravure en chimie à base de HBr [2,3]. La gravure de cette couche, formée de silicium, d'oxygène et de brome [3], est représentée par un signal montrant une transition entre la fin de la gravure de a-Si et le démarrage de la gravure de SiO_2 et se traduit sans doute par la remontée du signal delta après la DFA.

La figure IV.3 représente la signature ellipsométrique de la gravure d'un empilement grille, à la transition a-Si/SiO_2. La signature (a) représente les variations de l'angle delta au cours du temps, en appliquant tout au long les conditions opératoires associées à l'étape de gravure principale (main etch 1 de la table IV.1). Dans le cas de la signature (b), l'étape de surgravure est enclenchée à la suite de la gravure principale. Une fois la gravure de la couche perturbée terminée (palier entre le a-Si et SiO_2), une augmentation de l'angle delta est observée dans le cas a. Elle peut s'interpréter comme une gravure de l'oxyde de silicium à une puissance de polarisation de 150 W. Cette constatation est confortée par les simulations et par l'analyse XPS qui montre qu'aucun oxyde n'est détecté dans ces conditions. La signature de la figure IV.3 (cas b) montre, au contraire, une diminution de l'angle delta à une puissance de polarisation de 60 W. Elle peut s'interpréter comme une croissance ou un dépôt d'une couche d'oxyde de silicium vu les résultats de la simulation.

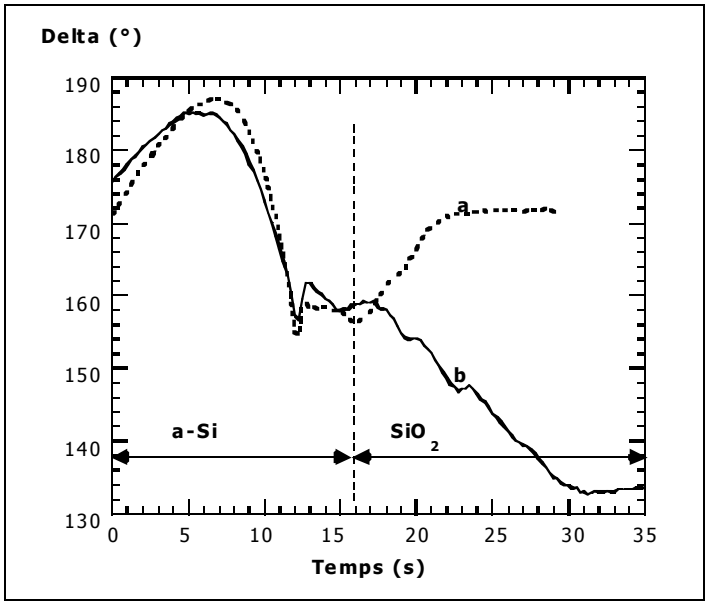


Figure IV.3 : Signature ellipsométrique de l'angle delta enregistré à une longueur d'onde de 632,8 nm. Conditions opératoires : étape de gravure principale (a), étape de surgravure (b) du procédé de gravure standard.

Les résultats ellipsométriques, accompagnés des simulations, semblent montrer que l'oxyde de grille n'est pas consommé après gravure et qu'il devient plus épais que l'oxyde initial très mince de 1,8 nm d'épaisseur. Cette augmentation de l'épaisseur est en contradiction avec la mesure d'une vitesse de gravure dans les mêmes conditions de plasma sur des oxydes de silicium plus épais (> 12 nm) (cf. paragraphe III.1). La figure IV.4 illustre une comparaison des signatures de l'angle delta sur des oxydes de silicium thermiques d'épaisseurs différentes : 1,8 nm (a) et 12 nm (b), pendant l'étape de surgravure du procédé de gravure standard. Dans le cas de l'oxyde très mince, la décroissance de l'angle delta indique que l'oxyde ne se grave pas, mais qu'au contraire une couche d'oxyde croît pendant la gravure. Cependant, la croissance de delta en fonction du temps, dans le cas de l'oxyde épais, indique qu'il se grave, il est partiellement consommé en quelques secondes. Un calcul simple permet de déduire une estimation de l'épaisseur d'oxyde consommé pendant l'étape de surgravure. En effet, elle est donnée par :

$$\mathbf{V_g(SiO_2)} \times \mathbf{t_{OE}}$$

Dans notre cas, $\mathbf{V_g(SiO_2)}$, vitesse de gravure de l'oxyde de silicium (déterminée au paragraphe III.1), est de 2,4 nm/mn à une puissance de polarisation de 60 W et $\mathbf{t_{OE}}$ est la durée de l'étape de surgravure (15 s). L'épaisseur d'oxyde consommé dans ce cas est alors de 0,6 nm.

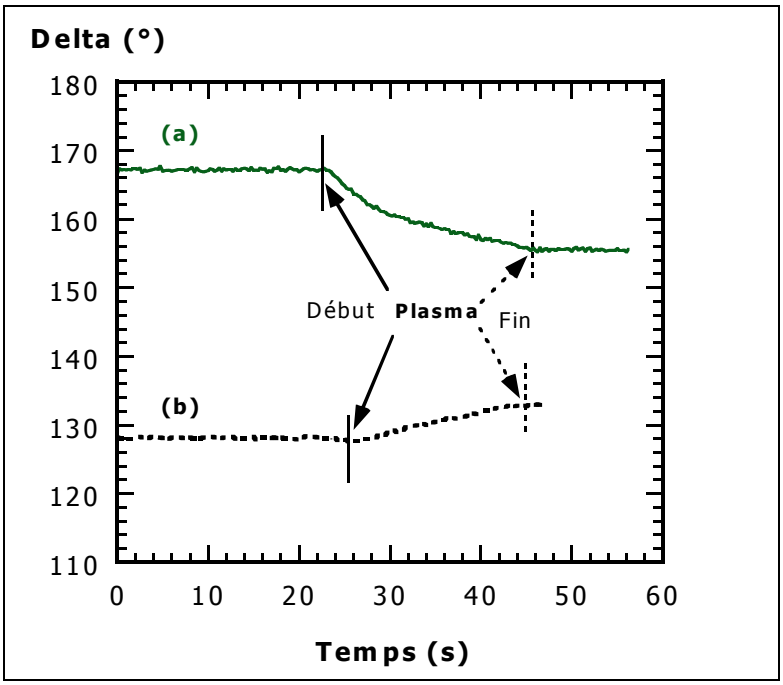


Figure IV.4 : Signatures de l'angle ellipsométrique delta enregistrées à une longueur d'onde de 632,8 nm sur des oxydes de silicium thermiques d'épaisseurs différentes (a) : 1,8 nm; (b) : 12 nm, après l'étape de surgravure du procédé décrit dans la table IV.1.

L'ellipsométrie montre des comportements différents entre des oxydes très minces (1,8 nm) et épais (> 12 nm), exposés à un plasma de gravure à base de HBr/O_2, pendant la surgravure. Ce comportement suggère l'existence d'une compétition entre gravure et oxydation. Quand l'oxyde est suffisamment épais, il constitue une barrière à l'oxydation du substrat de silicium. On peut alors mesurer une vitesse de gravure, V_g (SiO_2), de l'ordre de 2,4 nm/mn (cf. § III.1). En revanche, dans le cas d'un oxyde très mince, l'oxydation du substrat de silicium semble plus rapide que la gravure de SiO_2.

IV.1.2- Confirmation par analyse XPS

Contrairement à l'ellipsométrie qui ne peut sonder que des zones non masquées, l'XPS permet l'analyse de surfaces masquées ou non masquées. Nous avons toujours mesuré une épaisseur finale de l'oxyde de grille supérieure à l'épaisseur initiale à la fois dans des zones ouvertes et des zones masquées.

L'analyse XPS est effectuée dans des structures denses de différents facteurs de forme. Le but est d'analyser le fond des tranchées afin d'en extraire l'épaisseur de l'oxyde de grille. Le principe de cette méthode est développé dans le chapitre II (§ II.1.3.2.b) : l'épaisseur de l'oxyde de grille SiO_2, $\mathbf{d_{ox}}$, est donnée par :

$$\mathbf{d_{ox}} = \lambda_{\mathbf{SiO_2}} \times \mathbf{cos}\theta \times \mathbf{ln}\left(\mathbf{1} + \frac{\mathbf{I_{SiO_2}}(\theta) \times \mathbf{I^{\infty}_{Si\text{-}Si}}(\theta)}{\mathbf{I_{Si\text{-}Si}}(\theta) \times \mathbf{I^{\infty}_{SiO_2}}(\theta)}\right) \qquad \text{(II.3)}$$

Dans la configuration géométrique de notre étude expérimentale, l'angle θ entre l'analyseur d'énergie et la surface de la plaquette vaut 45°. $\mathrm{I}_{\mathbf{SiO_2}}(\theta)$ est l'intensité du pic Si2p provenant du film de SiO_2 et $\mathrm{I}_{\mathbf{Si\text{-}Si}}(\theta)$ est l'intensité du pic Si2p originaire du silicium massif sous-jacent.

Des études faites au préalable [4] ont permis d'étalonner le rapport des intensités mesurées sur du silicium propre massif et l'oxyde épais massif en fonction de l'angle θ. Ce rapport ($\mathrm{I}^{\infty}_{\mathbf{Si\text{-}Si}}(\theta)/\mathrm{I}^{\infty}_{\mathbf{SiO_2}}(\theta)$) est égal à 1,1 pour une valeur de θ égale à 45°. Dans la littérature, les valeurs de la longueur d'échappement des photoélectrons, émis par le niveau 2p du silicium (Si2p) et issus de la couche d'oxyde, sont comprises entre 2,4 et 3,8 nm [5-11]. Conformément aux résultats obtenus par Bell et al. [4] et Saoudi et al. [12], nous avons choisi une valeur moyenne de 3,5 nm pour $\lambda_{\mathrm{SiO_2}}$. La technique XPS permet alors d'analyser une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur maximale d'environ ($3\lambda_{\mathrm{SiO_2}}\cos\theta$), soit environ 10 nm; 95% du signal XPS provient d'une telle épaisseur.

Compte tenu des spectres Si2p enregistrés, nous pouvons obtenir expérimentalement le rapport $\mathrm{I}_{\mathbf{SiO_2}}(\theta)/\mathrm{I}_{\mathbf{Si\text{-}Si}}(\theta)$ et déduire l'épaisseur de l'oxyde à partir de la formule (II.3). La table IV.2 résume les valeurs de l'épaisseur de l'oxyde de grille, après gravure, déterminée par XPS en fonction de la densité des réseaux analysés. Ces valeurs sont données avec une précision de 0,2 nm.

Dans tous les cas, après le procédé de gravure standard (cf. table IV.2), l'oxyde de grille a une épaisseur supérieure à celle qu'il avait initialement (1,8 nm) et qui est mesurée sur un oxyde de silicium thermique témoin, à la sortie du four. De plus, il est plus épais en zone ouverte qu'en zone dense et l'épaisseur est d'autant plus importante que l'espace entre les lignes est grand. La raison en est qu'une grande surface se grave plus rapidement que des lignes denses peu espacées. L'angle solide de collection des espèces neutres est plus faible dans le cas d'un réseau dense, comparé à une zone ouverte. C'est l'effet de la topologie ou ´microloading´. Il en résulte que la zone ouverte est exposée plus longtemps au plasma de surgravure qu'une zone dense.

L/S (nm/nm)	Epaisseur de l'oxyde de grille (nm)
100/150	3,7
125/125	3,9
150/150	4,1
175/175	4,2
200/200	4,2
Zone ouverte	5

Table IV.2 : Epaisseur de l'oxyde de grille déterminée par analyse XPS dans différentes zones, après le procédé de gravure standard, décrit dans la table IV.1.

Dans ce travail de thèse, nous utilisons systématiquement à la fois les techniques XPS et ellipsométrie spectroscopique UV-visible pour déterminer l'épaisseur des oxydes de silicium avant et après gravure. Ces deux techniques combinées permettent de déterminer avec précision les épaisseurs d'oxydes. Néanmoins, l'analyse XPS renseigne sur l'environnement chimique des atomes et de ce fait, elle fournit une information sur les liaisons dans lesquelles les atomes sont engagés. Au contraire, l'ellipsométrie est basée sur la modélisation par une structure de couches homogènes et planes qu'il faut traiter avec précaution. La détermination de l'épaisseur par analyse XPS est donc plus précise. Dans les deux cas, les techniques d'analyse XPS et ellipsométrie montrent que l'oxyde de grille est plus épais après gravure en plasma HBr/O_2.

IV.2- Rôle de l'oxygène pendant l'étape de surgravure

Comme le procédé de gravure standard utilise une chimie à base d'hydrogène et d'oxygène, nous avons étudié séparément l'action de l'oxygène et de l'hydrogène afin de déterminer les effets induits par chaque espèce pendant la gravure. Dans cette section, nous analysons l'effet de l'oxygène présent dans la phase gazeuse alors que nous analyserons dans la section IV.3 le rôle de l'hydrogène dans le cas d'un oxyde de silicium très mince.

Nous avons entrepris une étude du rôle de l'oxygène pendant l'exposition de l'oxyde de silicium au plasma. Nous avons exposé des oxydes de silicium thermiques vierges, de différentes épaisseurs variant de 1,8 à 6,2 nm, à un plasma d'oxygène pur pendant une durée de 20 s. Les conditions opératoires sont celles de l'étape de surgravure du procédé de gravure standard (cf. table IV.1). La figure IV.5 montre les signatures ellipsométriques obtenues dans ces conditions.

Une forte décroissance de l'angle delta est observée pour les oxydes dont l'épaisseur est inférieure à 4,5 nm, démontrant que l'épaisseur d'oxyde augmente d'après les simulations (cf. figure IV.2). La décroissance la plus forte de l'angle delta est observée pour l'oxyde de silicium le plus mince à l'origine (1,8 nm). Cette variation de l'angle delta d'environ 10° correspond à une augmentation de l'épaisseur initiale de l'ordre de 2 nm.

Aucune variation significative de l'angle delta n'est observée sur l'oxyde d'épaisseur 6,2 nm, ce qui prouve qu'il n'est pas affecté par le traitement d'oxygène pur. Le décrochement sur la signature au démarrage du plasma (~1°), observé à la fois dans le cas des oxydes de 3,1 et 6,2 nm, peut être attribué à un artefact de l'expérimentation. Ces résultats montrent très clairement que des oxydes de silicium d'épaisseur supérieure à 4,5 nm environ ne sont pas affectés par le plasma d'oxygène pur, contrairement aux oxydes très minces.

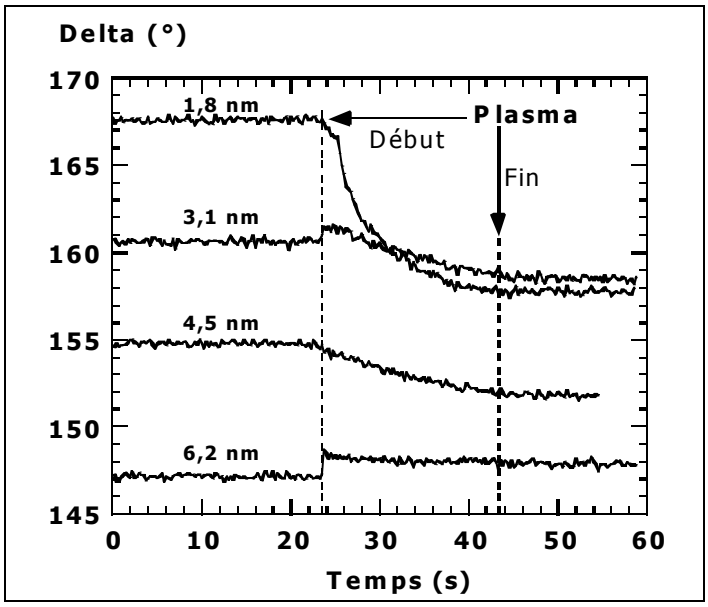


Figure IV.5 : Variations de l'angle delta en fonction du temps, enregistré à une longueur d'onde de 632,8 nm, sur des oxydes de silicium d'épaisseurs : 1,8; 3,1; 4,5 et 6,2 nm exposés à un plasma d'oxygène pur.

La table IV.3 résume les valeurs des épaisseurs de l'oxyde de silicium avant et après exposition au plasma d'oxygène pur, évaluées à la fois par XPS et ellipsométrie spectroscopique. Avant le traitement par un plasma d'oxygène pur, les épaisseurs déterminées par ellipsométrie basée sur un modèle monocouche et par XPS sont identiques à 0,4 nm près. Le modèle monocouche utilisé est constitué d'une couche d'oxyde de silicium sur du silicium cristallin Si (SiO_2/substrat). Après le traitement, l'analyse XPS donne une épaisseur d'oxyde avec une précision de 0,2 nm et l'ellipsométrie utilisant un modèle monocouche est précise à 0,5 nm près. Les deux mesures sont en très bon accord et indiquent que l'épaisseur finale de l'oxyde de silicium, après le plasma d'oxygène pur, est supérieure à son épaisseur initiale pour des oxydes de silicium d'épaisseurs inférieures à **4,5 nm** environ.

Epaisseur **avant** traitement **(nm)**	Epaisseur **après** traitement **(nm)**	
XPS et SE (modèle monocouche)	XPS	SE (modèle monocouche)
1,8	**3,8**	**3,7**
3,1	**3,8**	**3,7**
4,5	**5,3**	**5,3**
6,2	6,6	6,1

Table IV.3 : Valeurs de l'épaisseur de SiO_2 mesurées par XPS et ellipsométrie spectroscopique (SE), avant et après exposition au plasma d'oxygène pur.

L'oxygène, espèce réactive présente dans le plasma de HBr/O_2 du procédé de gravure standard, a une influence sur l'ensemble oxyde de silicium/substrat, dans le cas d'un oxyde très mince. Il induit une oxydation du substrat de silicium conduisant ainsi à une épaisseur finale supérieure à l'initiale. Le paragraphe IV.4 traite de l'impact de la puissance de polarisation dans les conditions de la surgravure. Nous y verrons que si les ions ne sont pas accélérés, le phénomène d'oxydation du substrat de silicium n'existe pas. L'oxygène semble traverser la fine couche d'oxyde de silicium et pénétrer dans le substrat pour l'oxyder [1,13-17]. Dans la section suivante, nous présentons les effets de l'hydrogène, espèce présente dans le plasma HBr/O_2 du procédé de gravure standard.

IV.3- Influence de l'hydrogène sur le substrat de silicium : amorphisation

Dans ce paragraphe, nous montrons l'effet induit par l'hydrogène présent dans la phase gazeuse lors de l'exposition d'un oxyde de silicium très mince à un plasma de H_2 pur. Comme précédemment, nous avons soumis des oxydes d'épaisseurs variables (1,8 à 10,4 nm) et un échantillon de silicium cristallin massif à un plasma d'hydrogène pur pendant 20 s, dans les conditions opératoires de l'étape de surgravure (cf. table IV.1).

IV.3.1- Analyse ellipsométrique

La figure IV.6 représente les signatures ellipsométriques de l'angle delta, enregistrées en temps réel, pendant l'exposition au plasma d'hydrogène pur, à la fois sur des oxydes de silicium d'épaisseurs différentes (1,8; 3,8; 4,6; 6,6 et 10,4 nm) et sur du silicium cristallin massif jouant le rôle d'une référence.

L'angle ellipsométrique delta subit une forte décroissance, pour des oxydes d'épaisseurs inférieures ou égales à 4,6 nm, pouvant atteindre 15° dans le cas de l'oxyde de 1,8 nm. De plus, la variation de l'angle ellipsométrique delta, enregistrée sur du silicium cristallin massif pendant le traitement par plasma d'hydrogène pur, est comparable à celle enregistrée sur un oxyde de 1,8 nm d'épaisseur subissant le même traitement. Ce résultat

prouve que le substrat est perturbé par l'exposition au plasma d'hydrogène tant que la couche d'oxyde de silicium est fine.

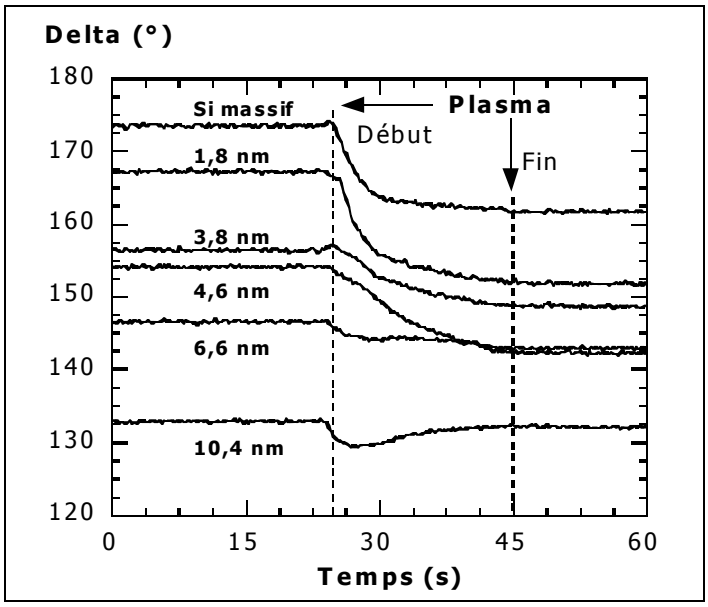


Figure IV.6 : Evolution de l'angle delta enregistré à une longueur d'onde de 632,8 nm sur des oxydes de silicium, d'épaisseurs différentes (1,8; 3,8; 4,6; 6,6 et 10,4 nm) et du silicium massif, exposés à un plasma d'hydrogène pur.

Avant le traitement par plasma d'hydrogène, l'analyse XPS et l'ellipsométrie (basée sur le modèle monocouche) sont en bon accord. Elles donnent une épaisseur d'oxyde de silicium avec une différence de 0,4 nm. Après le traitement, l'épaisseur finale de l'oxyde, déterminée par analyse XPS, reste identique à son épaisseur initiale (voir la table IV.4). Dans le cas de l'oxyde de silicium très épais (10,4 nm), l'épaisseur est déterminée uniquement par ellipsométrie. L'évaluation de cette épaisseur par XPS n'est pas possible car le pic S-Si, originaire du substrat, est écranté par la couche d'oxyde.

Après le traitement par plasma d'hydrogène, les épaisseurs des oxydes de silicium, obtenues à partir des mesures ellipsométriques utilisant le modèle monocouche, s'avèrent très différentes de celles déterminées par XPS (cf. table IV.4). Le résultat le plus surprenant concerne le silicium massif : après exposition, l'analyse XPS n'indique aucune trace d'oxygène et l'on ne détecte aucun oxyde de silicium. Le spectre XPS Si2p, enregistré dans ce cas, montre un doublet Si2p, noté Si-Si, localisé à une énergie de liaison de 99,6 eV (cf. figure IV.7). Il ne laisse apparaître aucun pic SiO_2 vers une énergie de liaison de 104 eV, indiquant l'absence d'un oxyde de silicium; ce résultat est compatible avec le traitement par hydrogène (la phase gazeuse ne comporte pas d'oxygène). Par contre, les mesures ellipsométriques interprétées par le modèle monocouche donnent une épaisseur d'oxyde de 3,4 nm. De même, dans le cas des oxydes de silicium d'épaisseurs variables, nous pouvons noter que les épaisseurs déterminées par ellipsométrie et par XPS sont très différentes. Ces résultats contradictoires prouvent que le modèle monocouche, utilisé pour les mesures par ellipsométrie spectroscopique, n'est pas adapté à l'estimation de l'épaisseur des oxydes de silicium après traitement par plasma d'hydrogène.

Epaisseur (nm) avant traitement	**Epaisseur (nm) après traitement**		
XPS et SE (modèle monocouche)	XPS	SE (modèle monocouche) SiO_2	SE (modèle bicouche) SiO_2/**CP**
0	0	3,4	0 / **6,9**
1,8	1,5	5,6	1,5 / **8,2**
3,8	3,6	6,4	3,6 / **5,0**
4,6	5,1	7,9	5,1 / **5,0**
6,6	6	8	6 / **3,1**
10,4	n.a.*	11	10 / **1,7**

Table IV.4 : Epaisseurs de SiO_2 mesurées par ellipsométrie spectroscopique (SE) et XPS avant et après traitement par plasma d'hydrogène pur et épaisseurs de la couche perturbée (CP) correspondante. (* : l'XPS n'est pas applicable).

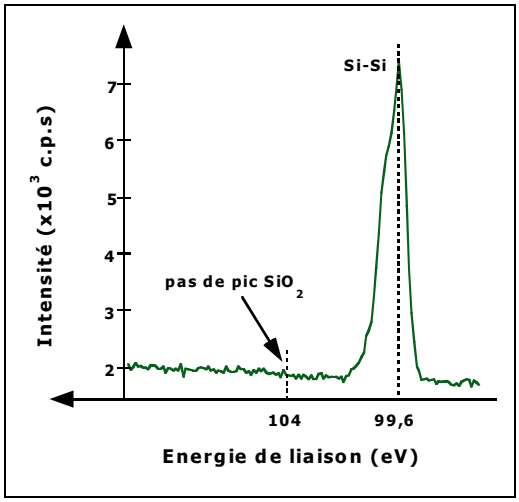


Figure IV.7 : Spectre XPS Si2p enregistré sur du silicium massif après exposition au plasma d'hydrogène.

Ces considérations nous ont conduits à utiliser un modèle bicouche dans lequel nous introduisons une couche supplémentaire, appelée couche perturbée (CP) dans le modèle monocouche (voir la figure IV.8). La présence de cette couche traduit l'amorphisation du substrat de silicium sous l'impact de l'hydrogène.

Afin d'évaluer la composition chimique et l'épaisseur de la couche perturbée, nous supposons qu'elle est constituée d'un mélange de silicium cristallin, de silicium amorphe et de vide et nous cherchons à simuler les résultats expérimentaux obtenus sur le silicium exposé au plasma d'hydrogène pur. Le meilleur ajustement entre l'expérience (silicium cristallin massif) et le modèle aboutit à une couche perturbée composée de 37 % de silicium

cristallin, 39 % de silicium amorphe et 24 % de vide et dont l'épaisseur est d'environ 6,9 nm. La composition de la couche est donnée avec une précision de 2 % et son épaisseur est déterminée à 0,5 nm près.

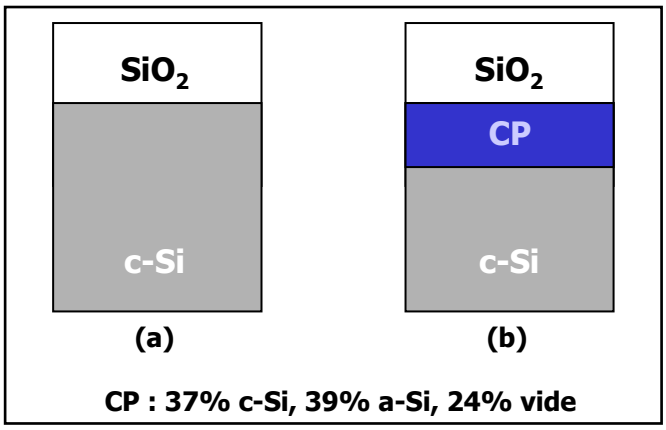


Figure IV.8 : Modèles optiques considérés pour la modélisation de la structure SiO_2/Si après gravure. Modèle monocouche (a), modèle bicouche (b).

D'un point de vue physique, cette composition semble réaliste parce que la couche perturbée contient :

- du silicium cristallin qui est le matériau du substrat avant exposition au plasma d'hydrogène,
- du silicium amorphe qui est le résultat de l'amorphisation du silicium cristallin par l'hydrogène,
- du vide qui traduit la création de défauts dans le réseau cristallin par l'hydrogène, d'où la porosité de la couche perturbée.

Ce type de modélisation a été abordée par d'autres auteurs étudiant la gravure du silicium et les défauts induits dans le substrat de silicium pendant la gravure de l'oxyde de silicium ou l'oxydation plasma du silicium [18-21].

Le modèle de la couche perturbée est un modèle réaliste. Des expériences de diffraction des rayons X rasants en fonction de l'angle d'analyse pourraient être effectuées sur du silicium cristallin après exposition au plasma d'hydrogène pur et permettre de confirmer le modèle ellipsométrique.

La fonction diélectrique du mélange constituant la couche perturbée (donnée ci-dessus) est calculée grâce à l'approximation de Bruggeman des milieux effectifs [22]. Les données de l'ellipsométrie spectroscopique, enregistrées sur le substrat de silicium traité par un plasma d'hydrogène pur et l'ajustement basé sur cette fonction diélectrique sont en très bon accord.

A l'aide du modèle bicouche (SiO_2/CP), nous avons simulé les résultats ellipsométriques des différents oxydes pour déterminer l'épaisseur de la couche perturbée dans chaque cas (cf. table IV.4). Pour ce faire, la composition chimique de la couche perturbée est maintenue fixe lors de la simulation alors que son épaisseur est un paramètre libre. L'épaisseur de l'oxyde est maintenue fixe et égale à celle déterminée par XPS puisque les spectres XPS Si2p enregistrés avant et après exposition au plasma d'hydrogène pur sont relativement identiques. La figure IV.9 montre une très faible variation de l'épaisseur finale de l'oxyde en fonction de son épaisseur initiale; la régression linéaire est obtenue avec un bon facteur de corrélation (0,98). La précision sur la détermination de l'épaisseur par XPS est de 0,2 nm.

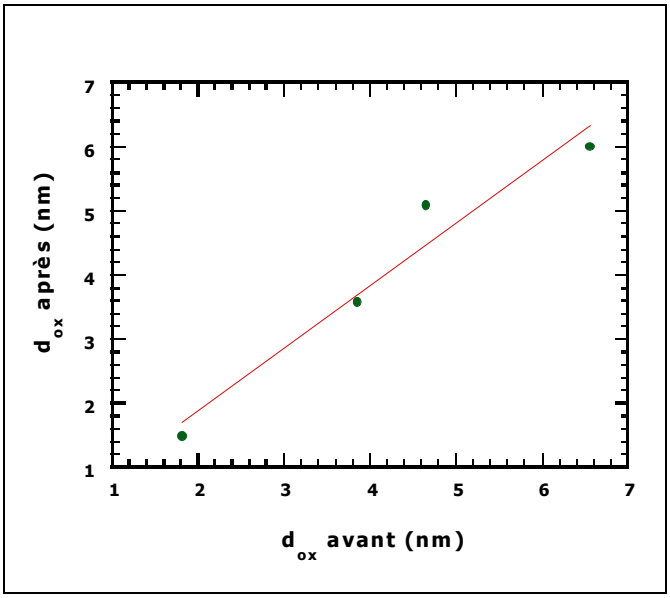


Figure IV.9 : Evolution de l'épaisseur de l'oxyde de silicium avant et après exposition au plasma d'hydrogène pur, mesurée par XPS.

Après exposition au plasma d'hydrogène, les résultats interprétés par le modèle bicouche montrent que l'épaisseur de la couche perturbée est d'autant plus importante que l'oxyde de silicium est mince (cf. table IV.4). Pour un oxyde de silicium d'épaisseur inférieure à 4,6 nm, il se forme une couche perturbée dont l'épaisseur varie entre 5 et 8 nm. Elle est de 8 nm dans le cas d'un oxyde de silicium très mince (1,8 nm). L'oxyde le plus épais ne peut pas être sondé par analyse XPS, après traitement, car le pic Si2p provenant du substrat de silicium cristallin est écranté par la couche d'oxyde. Dans ce cas, seule l'ellipsométrie est utilisée pour déterminer l'épaisseur des couches. Nous obtenons alors une même valeur de l'épaisseur de l'oxyde en utilisant les deux modèles (monocouche et bicouche) et la couche perturbée a une épaisseur de 1,7 nm. En général, l'épaisseur équivalente de l'ensemble oxyde de silicium et couche perturbée est comprise entre 10 et 12 nm.

Pour confirmer l'amorphisation du substrat de silicium induite par l'hydrogène, nous avons effectué des simulations de l'implantation des ions hydrogène. Elles sont réalisées à l'aide du logiciel TRIM qui utilise une méthode Monte Carlo et sert à calculer la profondeur de pénétration des ions dans les solides [23]. L'énergie de ces ions est de 100 eV, de l'ordre de celle des ions pendant l'étape de surgravure (80 eV). Ces simulations indiquent que la

profondeur d'amorphisation du silicium (pénétration des ions hydrogène dans le substrat) est d'environ 8 nm, quelle que soit l'épaisseur de l'oxyde de silicium (1,8 à 6 nm). Elle est du même ordre de grandeur que l'épaisseur équivalente évaluée par le modèle bicouche (10 à 12 nm). En résumé, pendant la surgravure, l'hydrogène, créé dans la décharge, traverse la couche d'oxyde de silicium et s'implante dans le silicium. Il engendre ainsi des défauts dans le substrat de silicium et participe à la formation de la couche perturbée.

IV.3.2- Analyse par TOF-SIMS

Puisque l'hydrogène ne peut pas être détecté par analyse XPS, nous avons réalisé des analyses par SIMS en temps de vol (TOF-SIMS) pour le localiser. Cette analyse en profondeur est effectuée sur deux oxydes de silicium thermiques très minces (1,8 nm) :

- oxyde de référence sans aucun traitement,

- oxyde exposé pendant 20 s au plasma d'hydrogène pur, dans les conditions de la surgravure du procédé de gravure standard (cf. table IV.1).

La figure IV.10 représente les profils d'hydrogène enregistrés sur ces oxydes en fonction du temps d'érosion. La diminution du signal pendant les cinq premières secondes est un effet de surface bien connu en analyse SIMS. Le signal d'hydrogène, associé à l'exposition au plasma, présente une concentration maximale d'hydrogène au voisinage de l'interface SiO_2/Si (environ 7.10^5 coups). En comparaison avec l'oxyde de silicium de référence, le signal d'hydrogène (après exposition) est 1,9 fois supérieur à celui détecté dans l'oxyde de référence. L'origine probable de la présence d'hydrogène dans ce dernier peut être attribuée à la contamination par l'eau présente dans l'atmosphère résiduelle ou à la présence d'hydrogène pendant l'oxydation du silicium dans le four en vue de son élaboration. Beckman et Harrick ont montré qu'il existe 10^{20} groupes Si-H/cm^3 dans des oxydes faits sous oxydation sèche [24].

De plus, le signal d'hydrogène dans la zone substrat de silicium est plus important après exposition que dans la référence. Ce résultat montre que l'hydrogène pénètre profondément dans le substrat de silicium et induit une amorphisation partielle du substrat. Ce résultat confirme à la fois les résultats de la modélisation par ellipsométrie et de la simulation TRIM, suggérant une amorphisation partielle du silicium cristallin dans le cas d'un oxyde très mince.

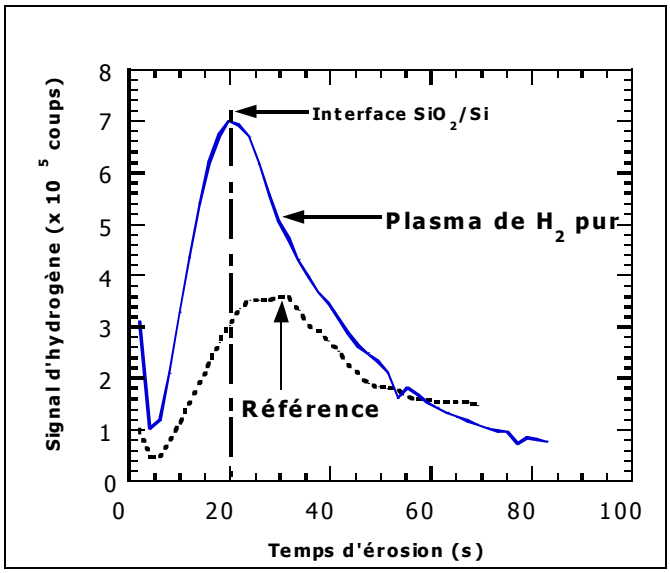


Figure IV.10 : Profils d'hydrogène obtenus par analyse TOF-SIMS dans le cas d'un oxyde de silicium vierge de 1,8 nm d'épaisseur (référence) et d'un autre oxyde de même épaisseur après plasma d'hydrogène pur.

IV.3.3- Caractérisation par XPS

IV.3.3.1-Analyse de l'orbitale $Si2p_{3/2}$

Afin de compléter l'étude de la couche partiellement amorphisée du substrat de silicium et de confirmer les premiers résultats expérimentaux, nous avons réalisé une analyse XPS à haute résolution en énergie. Dans la région spectrale Si2p, le doublet Si2p est constitué de la contribution associée aux orbitales $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$. Il est possible de séparer a posteriori les contributions de ces deux orbitales, sachant que [25] :

- les deux orbitales $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$ ont un écart en énergie de 0,6 eV,
- le rapport des aires des pics $Si2p_{1/2}/Si2p_{3/2}$ vaut 0,5.

Le but de cette soustraction est de s'affranchir du recouvrement des deux orbitales $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$. A partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur de l'orbitale $Si2p_{3/2}$, nous obtenons une information sur le degré d'amorphisation du silicium.

Cette analyse XPS est effectuée sur des oxydes de silicium thermiques très minces (1,8 nm d'épaisseur), avant et après exposition au plasma d'hydrogène pur ou d'oxygène pur. La figure IV.11 présente le pic $Si2p_{3/2}$ dans les cas suivants :

- oxyde témoin sans aucun traitement,
- oxyde exposé à un plasma d'oxygène à une puissance de polarisation de 60 W,
- oxyde exposé à un plasma d'hydrogène sans polarisation (potentiel flottant),

- oxyde exposé à un plasma d'hydrogène à une puissance de polarisation de 60 W.

Dans les trois premiers cas, les pics $Si2p_{3/2}$ sont parfaitement identiques (cf. figure IV.11, courbes en pointillés), leurs largeurs à mi-hauteur sont autour de 0,48 eV, avec une précision de 0,01 eV. En revanche, après traitement par plasma d'hydrogène à une puissance de polarisation de 60 W, la largeur à mi-hauteur du pic est de 0,57 eV (cf. figure IV.11, courbe en trait plein). Or, celle mesurée sur le silicium cristallin témoin est de 0,47 eV. Il y a donc un élargissement de la largeur à mi-hauteur de 0,1 eV par rapport au silicium cristallin.

De plus, dans les mêmes conditions d'analyse XPS, la largeur à mi-hauteur mesurée sur du silicium amorphe est de 0,72 eV. Par conséquent, l'élargissement du pic $Si2p_{3/2}$ observé expérimentalement, suggère que des ions hydrogène énergétiques induisent une amorphisation partielle du substrat de silicium sous un oxyde de silicium très mince [26]. Ce résultat confirme l'analyse par TOF-SIMS décrite ci-dessus, indiquant une présence d'hydrogène dans le substrat de silicium, et le modèle bicouche utilisé en ellipsométrie.

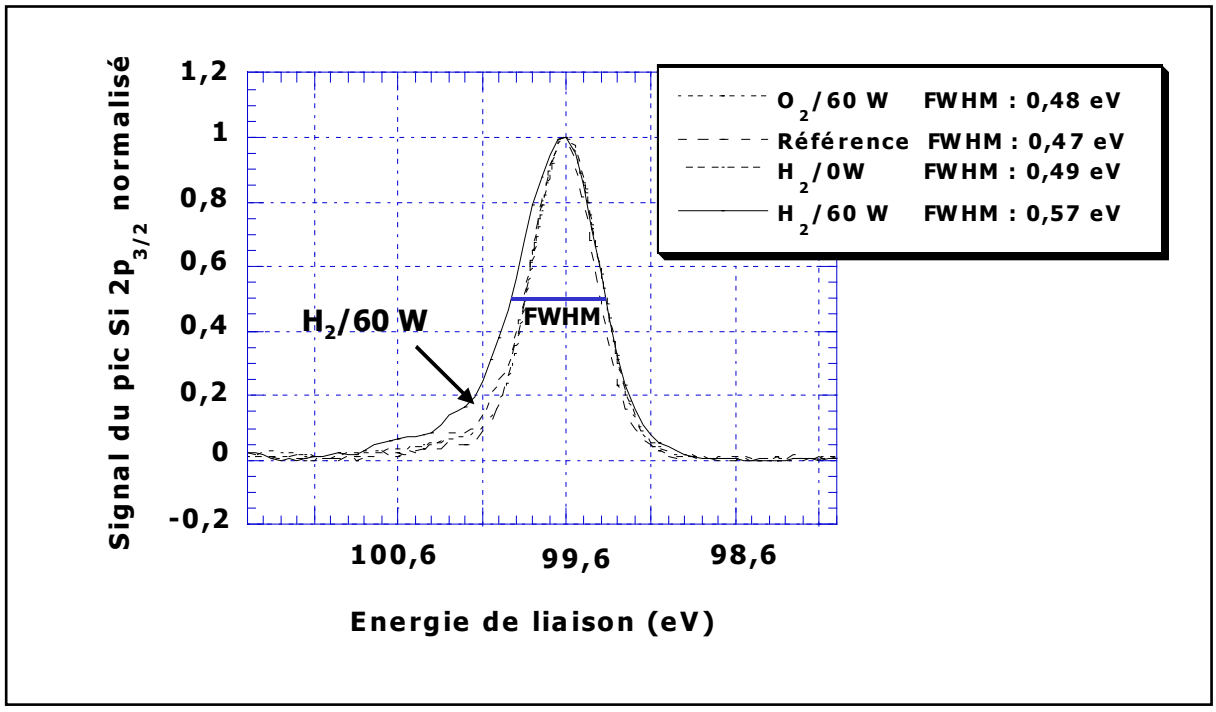


Figure IV.11 : Spectres XPS $Si2p_{3/2}$, après soustraction de l'orbitale $Si2p_{1/2}$, enregistrés sur des oxydes de silicium très minces de 1,8 nm d'épaisseur, à la fois avant et après exposition à un plasma d'hydrogène ou d'oxygène, à différentes puissances de polarisation. Une référence est montrée pour comparaison.

IV.3.3.2-Analyse XPS angulaire

Une autre manière de vérifier que le silicium est partiellement amorphisé dans le volume est d'étudier les variations du signal XPS en fonction de l'angle d'analyse θ, ou angle

d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon. Il est ainsi possible de sonder en profondeur le substrat de silicium en utilisant la diffraction des électrons par le réseau cristallin dans une direction donnée [27].

Nous avons réalisé une analyse XPS angulaire sur un oxyde de silicium de 1,8 nm d'épaisseur, avant et après exposition au plasma d'hydrogène pur, à une puissance de polarisation de 60 W. L'angle d'analyse θ varie de 0° (émission normale à l'échantillon) à 70° par pas de 5°. La figure IV.12 montre une représentation tridimensionnelle des spectres Si2p enregistrés dans ces conditions où la troisième dimension correspond à l'angle θ.

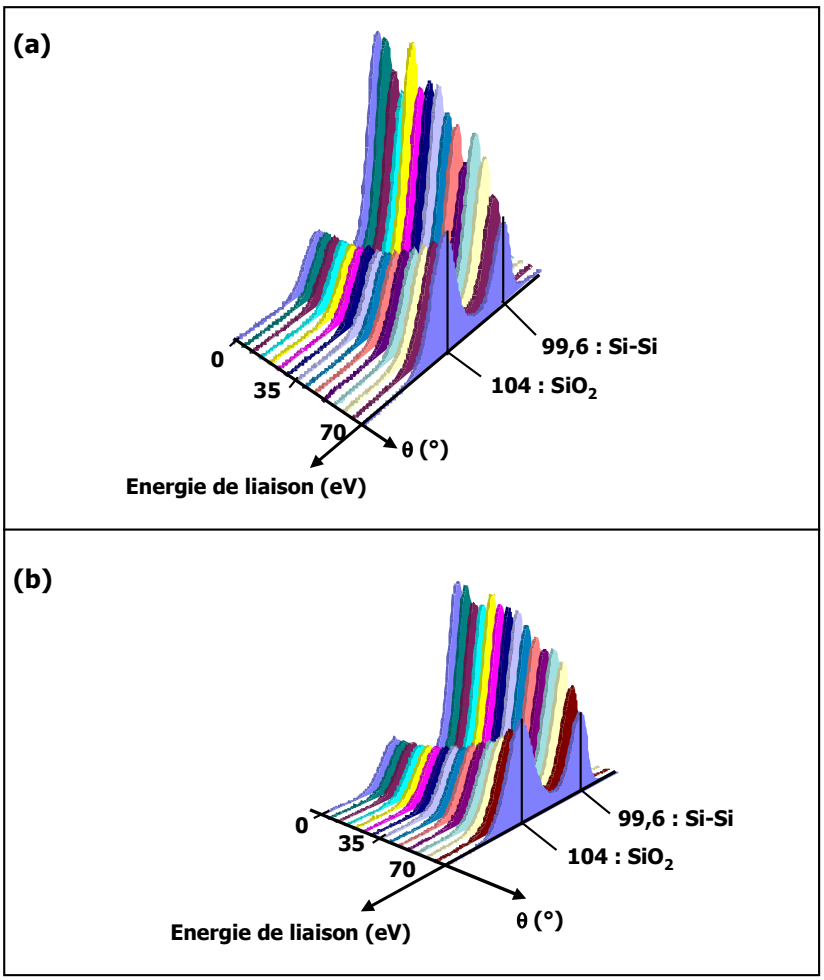


Figure IV.12 : Spectres XPS Si2p, obtenus par analyse angulaire réalisée sur un oxyde de silicium d'épaisseur égale à 1,8 nm, avant (a) et après (b) exposition au plasma d'hydrogène pur pendant 20 s. L'angle d'analyse θ variant de 0 à 70° par pas de 5°.

Les pics Si2p localisés à 99,6 eV proviennent du Si massif sous la couche d'oxyde qui génère les pics SiO_2. L'intensité du pic SiO_2 augmente régulièrement avec l'angle d'analyse θ à la fois avant et après exposition au plasma d'hydrogène. En revanche, une comparaison des pics Si-Si montre une variation de leur intensité en fonction de l'angle θ avant exposition au plasma d'hydrogène (cf. figure IV.12.a). Cette dépendance indique que la diffraction se fait dans des directions privilégiées dans le cas du silicium cristallin (cas a). Cependant, ces

directions privilégiées apparaissent moins nettement après le traitement (cas b). Ce résultat confirme que le substrat de silicium est moins ordonné après le traitement par plasma d'hydrogène, il est partiellement amorphisé.

IV.3.4- Effet d'une exposition de longue durée au plasma H_2

Les résultats de l'analyse par TOF-SIMS et de l'analyse XPS (angulaire et à haute résolution en énergie) viennent appuyer l'hypothèse de l'amorphisation partielle du substrat de silicium et justifier l'existence et la création d'une couche perturbée sous l'oxyde de silicium. Ils confirment clairement la nécessité d'utiliser un modèle bicouche en ellipsométrie.

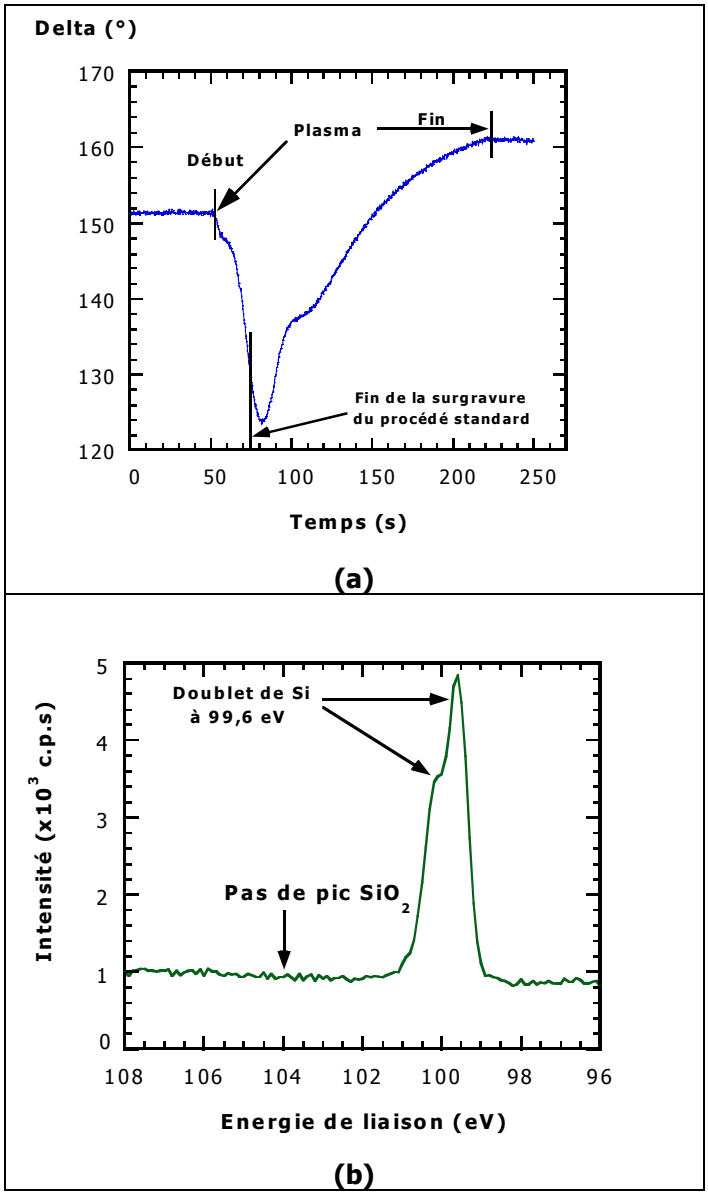


Figure IV.13 : Signature ellipsométrique enregistrée sur un oxyde de silicium thermique très mince (1,8 nm) en fonction du temps d'exposition à un plasma d'hydrogène long (a). Spectre XPS Si2p enregistré sur ce même échantillon après traitement (b).

En résumé, un plasma d'hydrogène, appliqué à une polarisation de 60 W sur un oxyde de silicium très mince pendant 20 s, induit une amorphisation partielle du substrat de silicium. Quand la durée d'exposition est très longue (200 s), la signature ellipsométrique de l'angle delta, à une longueur d'onde de 632,8 nm, s'avère complexe (cf. figure IV.13.a).

L'angle delta décroît pendant environ 30 s, indiquant la croissance probable d'une couche perturbée sous l'oxyde de silicium (d'après les simulations). Ensuite, il augmente pendant les 150 s qui suivent; cette signature semble indiquer que l'oxyde de silicium est gravé. Au bout de 200 s, il est complètement réduit par l'hydrogène, une analyse XPS de l'échantillon révèle en effet l'absence du pic SiO_2 dans le spectre XPS Si2p (cf. figure IV.13.b).

IV.3.5- Conclusion

Lors de l'étape de surgravure de notre procédé de gravure à base de HBr/O_2, appliquée à un oxyde très mince, le substrat de silicium est perturbé par l'hydrogène et l'oxygène, espèces présentes dans la phase gazeuse. Des travaux récents menés par Donnelly et al. ont également montré que le plasma de HBr/O_2 affecte les oxydes de silicium très minces (< 3 nm) [1,28]. Nos résultats expérimentaux indiquent que l'hydrogène et l'oxygène sont respectivement responsables d'une amorphisation et une oxydation du substrat de silicium (voir le schéma de la figure IV.14). Comme l'oxyde de silicium est fin, il ne constitue plus une barrière à la pénétration des espèces réactives dans la couche sous-jacente. Il se forme ainsi une couche perturbée partiellement amorphe. De plus, l'oxygène présent dans la phase gazeuse oxyde le substrat de silicium, générant ainsi une consommation du silicium à l'interface SiO_2/Si. Nous verrons dans la section suivante que les espèces pénètrent essentiellement dans le substrat par implantation ionique.

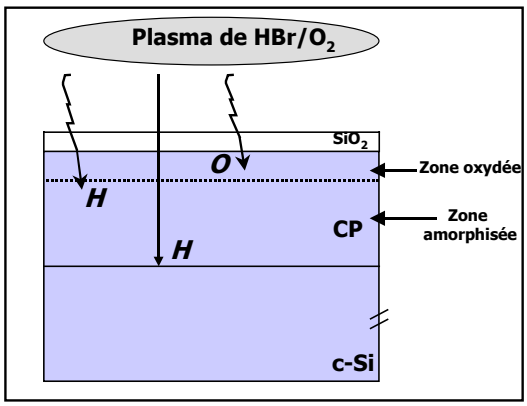


Figure IV.14 : Schéma de la structure de la couche perturbée (CP) formée à l'interface SiO_2/Si, après exposition de l'oxyde très mince au plasma HBr/O_2.

IV.4- Influence de la polarisation du substrat

Afin de mieux comprendre l'influence de la polarisation du substrat sur les oxydes de silicium pendant l'étape de surgravure, nous avons exposé des oxydes d'épaisseur égale à 1,8 nm à des plasmas d'hydrogène et d'oxygène purs sans appliquer de polarisation au porte substrat.

IV.4.1- Analyse par ellipsométrie et XPS

Dans cette configuration, le substrat est au potentiel flottant, les ions arrivent avec des énergies très basses de l'ordre de 15 eV (généralement inférieures au seuil de pulvérisation). La figure IV.15.a montre la signature ellipsométrique enregistrée, en temps réel à une longueur d'onde de 632,8 nm. Une faible variation de l'angle delta (~ 1 à 2°) est observée en l'absence de polarisation du substrat, quel que soit le plasma. Ni l'oxyde de grille, ni le substrat de silicium ne sont perturbés par les plasmas d'hydrogène ou d'oxygène. Ceci est confirmé par l'analyse XPS.

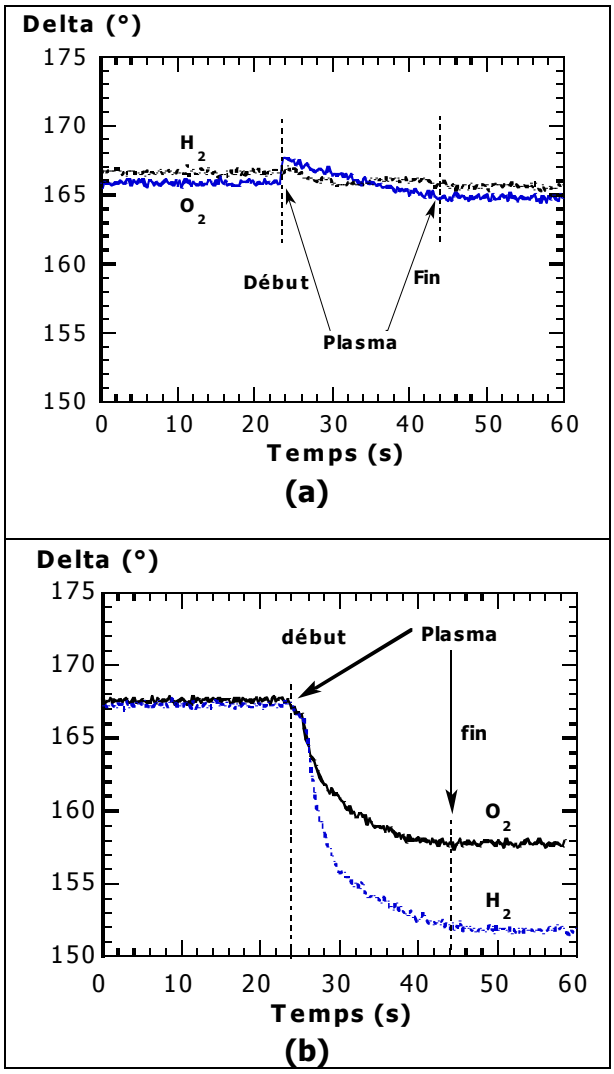


Figure IV.15 : Signatures ellipsométriques enregistrées sur des oxydes de silicium thermiques de 1,8 nm d'épaisseur, exposés pendant 20 s à des plasmas de H_2 et de O_2 : (a) sans polarisation, (b) puissance de polarisation de 60 W.

Les mesures d'épaisseur par analyse XPS donnent 1,6 nm et 2,1 nm respectivement après exposition aux plasmas d'hydrogène et d'oxygène sans polarisation. Comme la précision de détermination de l'épaisseur est de 0,2 nm, nous pouvons affirmer que l'exposition sans polarisation n'induit pas de changement de l'épaisseur des oxydes minces.

En revanche, dès que nous appliquons une puissance de polarisation de 60 W au porte substrat, les variations de delta sont importantes : 10° dans le cas d'un plasma d'oxygène et 15 ° pour un plasma d'hydrogène (cf. figure IV.15.b). L'analyse XPS indique des épaisseurs de 1,5 nm et 4,1 nm respectivement après traitement par hydrogène et oxygène avec polarisation. De plus, le modèle ellipsométrique bicouche permet d'obtenir un meilleur ajustement, dans le cas du traitement par le plasma d'hydrogène, pour la structure 1,5 nm SiO_2/8 nm CP (cf. § IV.3).

IV.4.2- Discussion

Les résultats précédents montrent clairement le rôle du champ électrique qui se développe dans la gaine au-dessus du substrat. Lorsqu'une polarisation est appliquée à l'échantillon, les mesures ellipsométriques montrent qu'il se forme une couche perturbée de 8 nm d'épaisseur sous l'oxyde de silicium sous l'impact des ions hydrogène qui pénètrent profondément dans le substrat et le rendent partiellement amorphe. Pendant ce temps, les ions oxygène s'implantent également dans le substrat mais beaucoup moins profondément que l'hydrogène étant donné leur masse.

IV.4.2.1- Implantation :

Pour interpréter ces résultats, nous avons effectué des simulations avec le programme TRIM afin d'estimer la profondeur de pénétration des espèces présentes dans le plasma HBr/O_2 utilisé dans notre procédé de gravure standard. Les profondeurs de pénétration de l'hydrogène, de l'oxygène et du brome sont calculées, à une énergie d'implantation de 100 eV, dans une structure SiO_2/Substrat en fonction de l'épaisseur de l'oxyde. La concentration des ions implantés en fonction de la position est une gaussienne centrée en R_p (la profondeur de pénétration) et dont l'écart type est noté ΔR_p. La figure IV.16 montre l'évolution de R_p et $(R_p+\Delta R_p)$ en fonction de l'épaisseur de l'oxyde (de 1,8 à 6 nm).

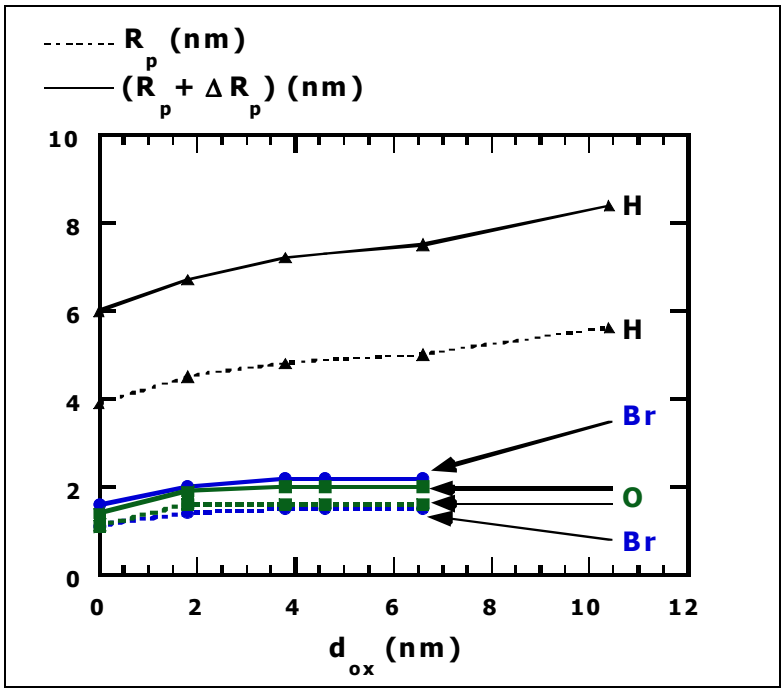


Figure IV.16 : Simulation de l'implantation de l'hydrogène, de l'oxygène et du brome à une énergie de 100 eV dans l'ensemble SiO_2/Substrat pour différentes épaisseurs de SiO_2.

L'hydrogène s'implante profondément (jusqu'à 8 nm), quelle que soit l'épaisseur de l'oxyde. En revanche, l'oxygène et le brome ont une profondeur de pénétration 3 fois plus faible que celle de l'hydrogène, dans le cas d'un oxyde très mince (1,8 nm). En effet, comme leurs masses sont plus importantes que celles de l'hydrogène, l'oxygène et le brome pénètrent dans SiO_2/Substrat et sont très rapidement arrêtés dans le réseau des atomes cibles (vers 2 nm).

Nous avons également comparé la somme des épaisseurs de la couche perturbée et de l'oxyde, après exposition au plasma d'hydrogène pur avec une puissance de polarisation de 60 W et la profondeur d'implantation de l'hydrogène dans SiO_2/Substrat (voir la figure IV.17). Cette comparaison indique une évolution linéaire entre ces deux grandeurs, avec un facteur de corrélation de 0,87. Ce résultat suggère que le modèle bicouche utilisé en ellipsométrie est compatible avec l'implantation de l'hydrogène à travers la fine couche d'oxyde, engendrant ainsi une amorphisation du substrat.

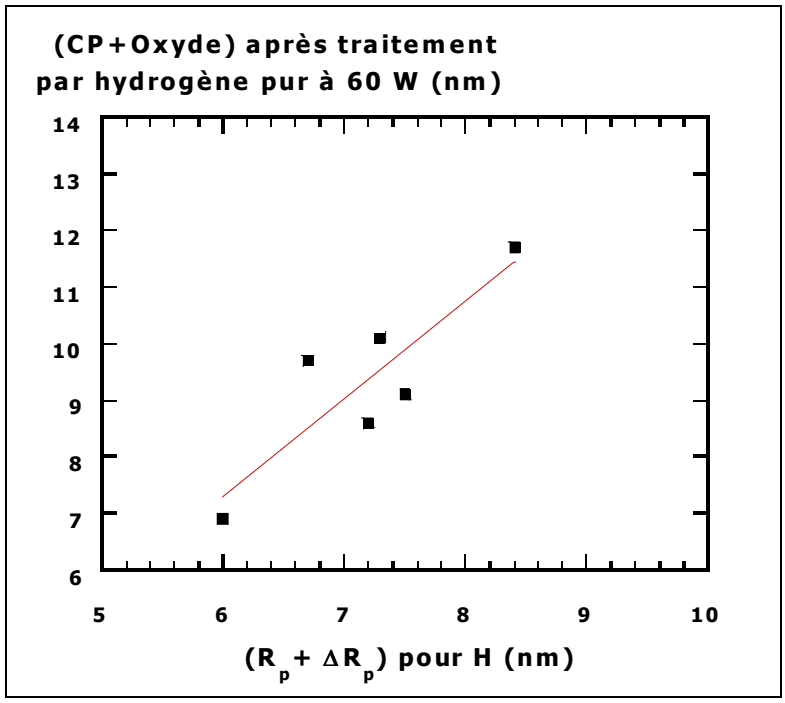


Figure IV.17 : Comparaison des résultats de la simulation de l'implantation de l'hydrogène par le logiciel TRIM et du modèle ellipsométrique bicouche.

D'après les résultats précédents, les ions hydrogène du plasma qui sont accélérés par le champ électrique pendant l'étape de surgravure arrivent à la surface avec une énergie d'environ 80 eV et s'implantent profondément dans le substrat de silicium à travers l'oxyde.

IV.4.2.2- Diffusion

En plus du phénomène d'implantation ionique des espèces hydrogène et oxygène, une diffusion des espèces neutres ou chargées pourrait être envisagée. Le coefficient de diffusion D ($m^2.s^{-1}$) est donné par :

$$\mathbf{D = D_0 exp(-E_a / k_B T)}$$

où $\mathbf{E_a}$ est l'énergie d'activation, $\mathbf{k_B}$ la constante de Boltzmann ($1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$), **T** la température (K) et $\mathbf{D_0}$ ($m^2.s^{-1}$) est la limite de **D** quand la température tend vers l'infini. La longueur caractéristique de la diffusion d'une espèce dans un matériau donné s'exprime alors par :

$$\mathbf{L_{diff} \propto \sqrt{Dt}}$$

où t est le temps caractéristique de la diffusion.

Dans notre cas, le temps caractéristique de la diffusion correspond à la durée de la surgravure de l'oxyde de silicium, soit environ 20 s. La table IV.5 résume les résultats relatifs à une diffusion éventuelle de différentes espèces dans l'oxyde de silicium ou dans le silicium. Ces résultats sont calculés en utilisant des travaux précédents. Les coefficients et longueur caractéristique de diffusion sont donnés à température ambiante, soit la température du porte substrat pendant la gravure.

a- Dans l'oxyde de silicium

Dans certaines conditions de température, l'hydrogène peut diffuser dans l'oxyde de silicium sous forme de molécules H_2, d'atomes H ou de groupements hydroxyles OH^- [29-32].

Les premières tentatives visant à quantifier la perméabilité de la molécule d'hydrogène dans l'oxyde de silicium ont été effectuées par Brückner [29]. Ses travaux ont montré que la diffusion de la molécule d'hydrogène dans l'oxyde de silicium s'effectue sans grande interaction avec le réseau, dans la plage de températures 200-1000°C. Les caractéristiques de diffusion (D_o et E_a) sont données dans la table IV.5 (référence [29]). A partir de ces données, l'extrapolation du coefficient de diffusion à une température proche de l'ambiante donne une longueur de diffusion de la molécule d'hydrogène d'environ 90 nm. Cet ordre de grandeur reste comparable à celui estimé à partir des caractéristiques de diffusion données par Lee et al. [30] et qui est de 170 nm. Ces résultats signifient que la molécule d'hydrogène traverse entièrement l'oxyde de silicium très mince de 1,8 nm d'épaisseur.

A température ambiante, l'atome d'hydrogène a un coefficient de diffusion de l'ordre de $9{,}5.10^{-12}$ $m^2.s^{-1}$ et la longueur de diffusion caractéristique est d'environ 10^{-5} m. L'atome d'hydrogène peut vraisemblablement diffuser à travers l'ensemble SiO_2/substrat [30,31].

Dans certaines conditions (température < 500°C), la diffusion moléculaire de l'hydrogène dans l'oxyde de silicium peut être accompagnée d'une diffusion ionique. L'hydrogène réagit avec des ions Si^{4+} en présence d'ions oxygène pour produire des groupements silicium-hydroxyles (-Si-OH) libres dont la concentration est proportionnelle à la racine carrée de la pression partielle de la molécule d'hydrogène [29,30]. Cette diffusion des groupements OH^- s'effectue selon l'équilibre suivant :

$$Si^{4+} + 2O^{2-} + \frac{1}{2}H_2 \Leftrightarrow Si^{3+}O^{2-}OH^-$$

En reprenant les caractéristiques établies par Brückner [29], la longueur typique de diffusion, extrapolée à l'ambiante est d'environ 2,2 nm. Dans ces conditions, l'ion oxygène possède les mêmes caractéristiques de diffusion.

	D_0 ($m^2.s^{-1}$)	E_a (eV)	Gamme de températures (°C)	D ($m^2.s^{-1}$) @ T= 300 K	L_{diff} (nm)
H_2 dans SiO_2 [29]:	$6,5.10^{-8}$	0,49	200-1000	10^{-16}	90
H_2 dans SiO_2 [30]:	$5,65.10^{-8}$	0,45		10^{-15}	170
H dans SiO_2 [30,31]	10^{-8}	0,18	25	$9,5.10^{-12}$	10000
O^{2-} dans SiO_2 [29] **H_2 dans SiO_2** (formation de **OH^-**) [29,30]	$9,5.10^{-8}$	0,69	< 500	$2,5.10^{-19}$	2,2
H_2O dans SiO_2 [32]	10^{-10}	0,79	_	10^{-24}	10^{-2}
H dans Si [33]			25	10^{-14}	450
O_2 dans Si [34]	7.10^{-6}	2,44	_	10^{-47}	10^{-23}

Table IV.5 : Diffusion de différentes espèces dans SiO_2 et Si.

Cette hypothèse de la diffusion simultanée des groupements OH^- et de la molécule H_2 par transport ionique semble se vérifier par des expériences d'émission optique effectuées dans notre travail. Nous avons comparé des spectres enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde (200-600 nm), en présence du mélange HBr/O_2 et de HBr pur, dans les conditions opératoires de notre procédé standard (cf. figure IV.18). Cette comparaison montre qu'en présence de HBr pur, la bande OH localisée autour de 308 nm n'existe pas, mais qu'au contraire, elle est très intense dès qu'un plasma HBr/O_2 est utilisé. Le plasma contient à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène et l'on peut considérer une diffusion de la molécule d'hydrogène assistée par le transport ionique comme nous l'avons évoqué précédemment. Ainsi, il se forme des groupements hydroxyles OH^- qui vont se greffer sur le silicium pour produire des liaisons (–Si-OH) qui peuvent être mises en évidence par absorption IR (infrarouge) [35] ; leur bande d'absorption étant située à 3650 cm^{-1}. Dans notre cas, l'oxyde de silicium est très mince (1,8 nm) et de ce fait, il ne se prête pas à cette analyse.

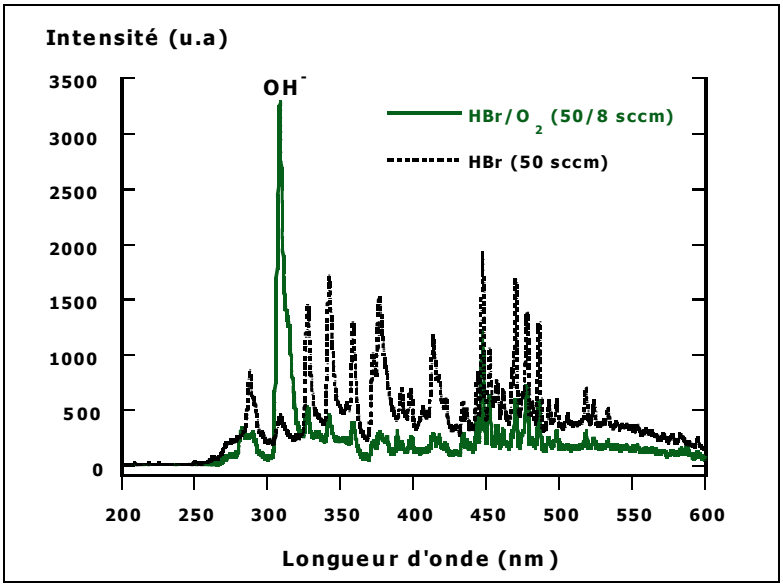


Figure IV.18 : Spectres d'émission optique enregistrés en présence de plasmas de HBr pur et HBr/O_2. Les conditions opératoires sont celles du procédé de gravure standard.

Enfin, la diffusion de la molécule H_2O dans l'oxyde de silicium n'est pas probable, la longueur de diffusion caractéristique étant négligeable devant l'épaisseur de l'oxyde (cf. table IV.5) [32].

b- Dans le silicium

Dans le cas du silicium, à température ambiante, l'atome d'hydrogène est plus mobile que la molécule d'hydrogène. Le coefficient de diffusion de l'atome d'hydrogène est largement supérieur à celui de la molécule d'hydrogène [36,37]. En effet, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le silicium est d'environ 10^{-14} $m^2.s^{-1}$ [33], la longueur de diffusion

associée est de 450 nm. En revanche, la molécule d'oxygène ne diffuse pas dans le silicium à température ambiante, le coefficient de diffusion étant négligeable (10^{-47} $m^2.s^{-1}$) [34].

IV.5- Impact de la chimie sur l'intégrité des oxydes minces

Afin d'évaluer l'influence de la chimie sur l'ensemble oxyde très mince/substrat pendant l'étape de surgravure, nous avons testé différentes chimies. Contrairement à la chimie HBr/O_2, un plasma à base de HBr pur grave très rapidement l'oxyde de silicium très mince (1,8 nm d'épaisseur), dans les conditions de la surgravure du procédé de gravure standard (cf. figure IV.19.a). La vitesse de gravure de l'oxyde de silicium exposé à un plasma de HBr pur est de 14 nm/mn alors qu'elle n'est que de 2,4 nm/mn en présence de HBr/O_2 contenant 14% d'oxygène (cf. chapitre III.1).

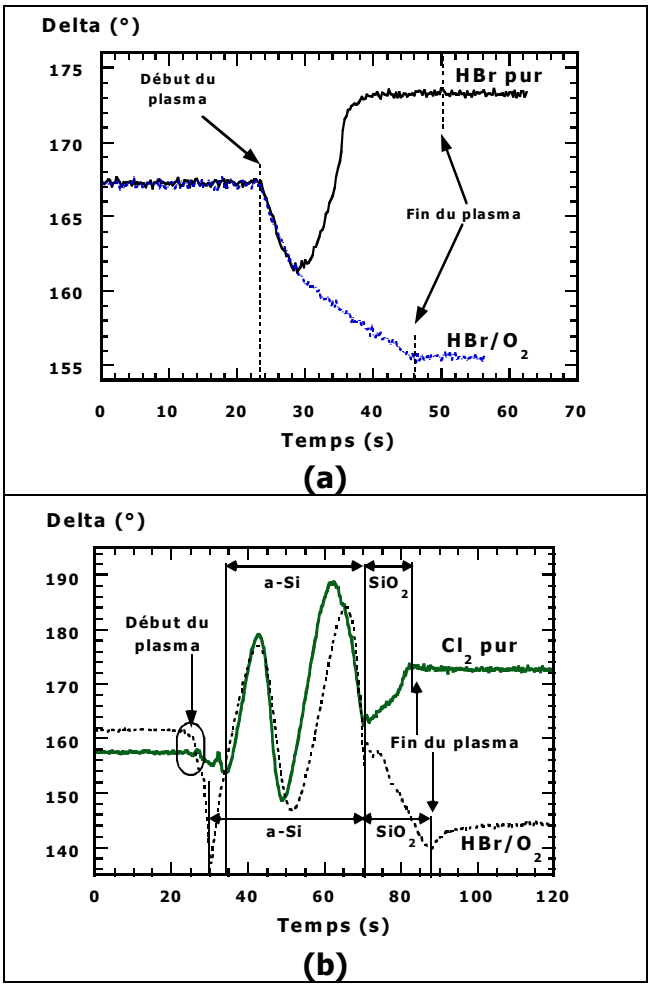


Figure IV.19 : Signatures ellipsométriques à 632,8 nm de la gravure : (a) oxyde mince de 1,8 nm (plasma de surgravure en HBr pur et HBr/O_2); (b) structure grille 150 nm a Si/1,8 nm SiO_2 (gravure complète : l'étape de surgravure utilise HBr/O_2 ou Cl_2 pur).

Les signatures ellipsométriques enregistrées sur des oxydes minces à une longueur d'onde de 632,8 nm, en présence de plasmas HBr pur et HBr/O_2, se superposent parfaitement pendant les 5 premières secondes après le début du plasma. Cette portion de la signature peut s'interpréter par une amorphisation partielle du substrat de silicium par implantation des ions hydrogènes. Puis, l'angle delta augmente dans le cas HBr pur indiquant une gravure d'oxyde alors qu'il décroît dans le cas HBr/O_2 révélant l'oxydation du substrat de silicium. Dans le cas de HBr pur, une fois l'oxyde de silicium consommé, delta ne varie plus, il vaut environ 173°; cette valeur correspond au substrat de silicium. L'analyse XPS indique qu'il n'y a plus d'oxygène dans la couche, l'oxyde est complètement éliminé.

Nous avons également comparé l'effet du chlore pur et de HBr/O_2 pendant la gravure d'une structure de grille. En effet, des empilements constitués d'un film de 150 nm de a-Si sur un oxyde de silicium très mince (1,8 nm) ont été gravés en utilisant le procédé de gravure standard ou en modifiant la chimie pendant l'étape de surgravure.

Les conditions opératoires du plasma sont identiques à celles du procédé standard, à l'exception de la puissance de polarisation appliquée pendant la surgravure. Elle est de 60 W quand la chimie HBr/O_2 est utilisée alors qu'elle est seulement de 20 W dans le cas de la chimie Cl_2. Quand la surgravure est à base de la chimie Cl_2 pure, l'oxyde de silicium se grave très rapidement même si la puissance de polarisation est assez faible (voir la figure IV.19.b).

Les chimies HBr et Cl_2 pures sont très agressives vis-à-vis de l'oxyde de silicium. L'oxyde de silicium très fin est consommé en quelques secondes. Par contre, dès que l'on rajoute de l'oxygène dans HBr, la vitesse de gravure de l'oxyde de grille décroît rapidement. Une oxydation du substrat de silicium sous-jacent est observée pour des concentrations élevées d'oxygène (14 % dans notre procédé). Cette étude montre le rôle capital de l'oxygène dans un plasma de HBr pour éviter la consommation de l'oxyde de grille.

IV.6- Rôle de la pression

IV.6.1- Etude menée dans la source Hélicon

Nous avons exposé des oxydes minces (1,8 nm) à des plasmas de HBr/O_2, en faisant varier la pression entre 3 et 50 mtorr (3, 6, 8, 10, 12, 20, et 50 mtorr). La figure IV.20 représente les signatures ellipsométriques correspondantes. Par souci de comparaison, nous avons superposé toutes les signatures au début du plasma. Ainsi, le niveau 0 correspond à un oxyde de silicium d'épaisseur initiale égale à 1,8 nm.

L'évolution de la signature en fonction de la pression dans le réacteur montre que la pression joue un rôle important. Quelle que soit la pression, l'oxyde de silicium n'est pas consommé pendant son exposition au plasma de HBr/O_2 et le substrat est oxydé.

L'oxydation du substrat est d'autant plus importante que la pression est faible (3 à 8 mtorr). Elle correspond à une variation de l'angle delta de 13°, soit l'oxydation d'une couche d'épaisseur égale à 2,6 nm lorsque l'épaisseur initiale de l'oxyde est de 1,8 nm. En revanche, de 10 à 50 mtorr, la variation de l'angle delta n'est que de 4°. Elle représente une oxydation du silicium de l'ordre de 1 nm; l'épaisseur finale est alors d'environ 2,8 nm.

Les signatures ellipsométriques sont comparées dans la figure IV.20 et les épaisseurs des oxydes déterminées par XPS après la surgravure sont résumées dans la table IV.6. La précision de détermination de l'épaisseur de l'oxyde par XPS est de 0,2 nm. Pour une pression dans le réacteur supérieure à 20 mtorr, l'oxydation du substrat de silicium sous l'oxyde est limitée. En effet, une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde d'environ 20 % est observée pour des pressions supérieures à 20 mtorr alors qu'elle est de l'ordre de 130 % pour des basses pressions (3 à 8 mtorr). Expérimentalement, nous constatons un faible flux ionique à haute pression en plasma HBr/O_2, ce qui peut probablement expliquer une oxydation moindre dans ces conditions. Travailler à haute pression ne suffirait pas à éviter une oxydation du substrat de silicium. Cependant, l'oxydation du substrat de silicium est ainsi limitée sensiblement.

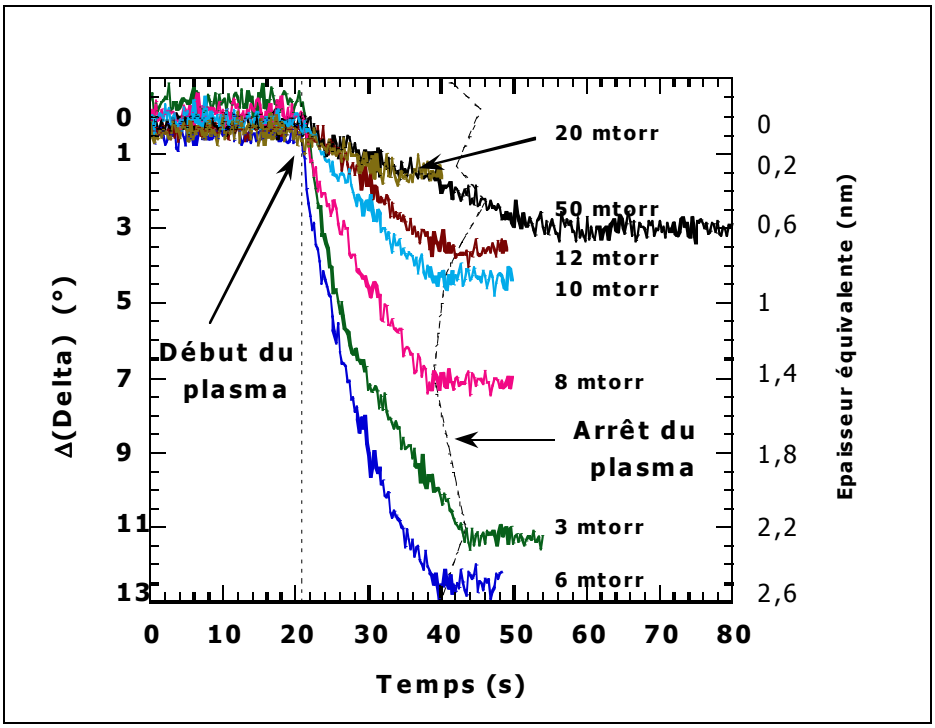


Figure IV.20 : Représentation de la variation de l'angle delta et de l'épaisseur de la couche oxydée, en fonction de la pression dans le réacteur. Les signatures sont enregistrées sur des oxydes de 1,8 nm d'épaisseur à une longueur d'onde de 632,8 nm. L'étape de surgravure utilisée est décrite dans la table IV.1.

Pression du réacteur (mtorr)	Epaisseur déterminée par XPS après surgravure (nm)
3	4
6	4
8	4,2
10	2,8
12	2,7
20	**2,1**
50	**2,2**

Table IV.6 : Exposition d'oxydes d'épaisseur initiale de 1,8 nm à des plasmas HBr/O_2 de différentes pressions.

IV.6.2- Etude menée dans la LAM TCP 9400SE

Afin de vérifier que le comportement de l'oxyde de silicium très mince exposé à un plasma de HBr/O_2 n'est pas lié à la source plasma Hélicon, nous l'avons également recherché dans la machine LAM TCP 9400SE (cf. annexe AII), chambre de gravure de l'atelier technologique du CNET. Une étude comparative des résultats obtenus à la fois dans la source Hélicon et dans la LAM TCP 9400SE a été réalisée.

Nous avons soumis deux oxydes de silicium, d'épaisseurs initiales différentes : 1,8 nm et 12,7 nm, à un plasma HBr/O_2 contenant 14 % d'oxygène dans la phase gazeuse, mélange utilisé dans le procédé de gravure standard que nous avons développé. Nous avons travaillé à une pression de 5 mtorr (la plus basse pression de travail dans ce réacteur). La puissance R.F. injectée dans la source est de 220 W et la puissance de polarisation appliquée au porte substrat est de 100 W afin de travailler dans des conditions équivalentes à celles de l'Hélicon. La durée de l'exposition au plasma est de 20 s. Les résultats sont indiqués dans la table IV.7.

L'oxyde de silicium épais (12,7 nm) se grave à une vitesse de 5,4 nm/mn (l'épaisseur diminue de 12,7 à 10,9 nm) alors que l'oxyde de silicium très mince (1,8 nm) voit son épaisseur augmenter après exposition au plasma. L'épaisseur de l'oxyde est déterminée à la fois par ellipsométrie et par analyse XPS dans le cas de l'oxyde très mince, comme précédemment, alors que pour l'oxyde épais, elle est seulement déterminée par ellipsométrie spectroscopique.

	Epaisseur **avant** gravure	Epaisseur **après** gravure
XPS et SE	1,8	3,3
SE	12,7	10,9

Table IV.7 : Epaisseur de l'oxyde de silicium avant et après gravure dans la machine LAM TCP 9400SE.

Ces résultats indiquent les problèmes liés à la faible épaisseur (< 2 nm) de l'oxyde de silicium dans deux réacteurs différents : source de type Hélicon (machine semi-industrielle) et LAM TCP 9400SE (machine industrielle). Il est évident que le substrat de silicium est perturbé lors de l'exposition au plasma dans les deux machines de gravure quand la chimie HBr/O_2 très sélective est utilisée. Au lieu d'être légèrement consommé, l'oxyde de silicium très mince présente une épaisseur finale supérieure à son épaisseur initiale.

Ce phénomène est également observé lorsque l'on expose un oxyde de silicium très mince (1,8 nm) dans des conditions plasmas recommandées par l'équipementier. Les conditions de la puissance R.F. sont les mêmes que précédemment, mais la pression de travail dans le réacteur est de 60 mtorr alors que la concentration de l'oxygène dans la phase gazeuse n'est que de 0,5 %. Dans ces conditions, nous mesurons une augmentation de 0,6 nm de l'épaisseur de l'oxyde de silicium (initialement égale à 1,8 nm).

Ces résultats montrent que quelles que soient les conditions plasmas utilisées, une oxydation du silicium sous l'oxyde de grille très mince est observée. Ce phénomène est donc intrinsèquement lié à l'épaisseur de l'oxyde de grille. Toutefois, nous avons observé que la perturbation induite par le plasma est étroitement liée à la pression de travail dans le réacteur : l'oxydation du substrat de silicium est plus importante à basse pression. D'après les mécanismes évoqués précédemment, privilégiant une implantation des ions O_2^+, O^+, H_2^+, à travers l'oxyde de grille, il est en effet clair que l'énergie des ions est réduite à forte pression par des collisions ions-neutres dans la gaine du plasma et en plus, le flux ionique est faible. Il en résulte donc une profondeur de pénétration moins importante des ions dans le substrat de silicium.

IV.7- Impact de la durée d'exposition au plasma

Comme le substrat de silicium est fortement perturbé au cours de l'exposition de l'oxyde de silicium au plasma HBr/O_2, nous avons étudié l'effet du temps de surgravure sur l'oxyde de silicium. Les durées de surgravure correspondent à 40 %, 80 %, 120 % et 500 % de l'étape de gravure principale. La puissance R.F. de la source est de 1500 W, la puissance de polarisation du porte substrat est de 60 W et la pression dans le réacteur est de 3 mtorr.

L'évolution de l'angle ellipsométrique delta en fonction du temps de gravure, au cours des différentes expositions au plasma de HBr/O_2, montre une forte décroissance de delta, d'autant plus importante que la durée de surgravure est longue (voir la figure IV.21). Cette forte décroissance de l'angle delta est attribuée à une oxydation du substrat de silicium. Une variation maximale d'environ 70° est obtenue dans le cas de l'étape de surgravure la plus longue (durée de 256 s). Au bout de 180 s de surgravure, la décroissance de delta s'arrête laissant supposer que l'oxydation et l'amorphisation du substrat de silicium n'évoluent plus.

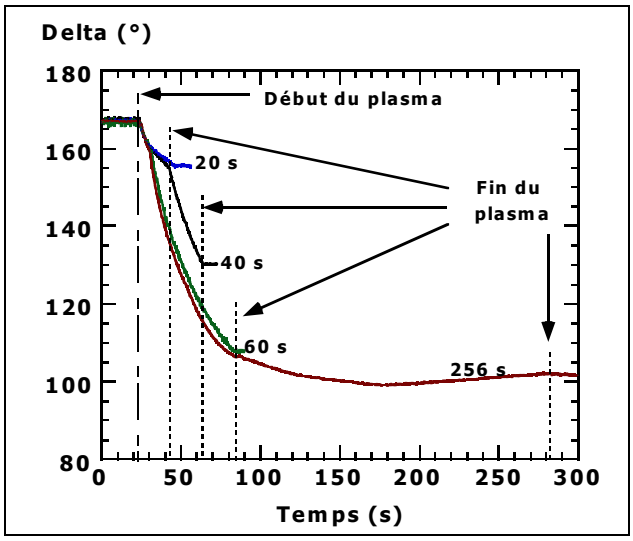


Figure IV.21 : Signatures ellipsométriques de l'angle delta, enregistrées à une longueur d'onde de 632,8 nm, sur différents oxydes de silicium très minces, de 1,8 nm d'épaisseur initiale. Les durées d'exposition au plasma HBr/O_2 sont de : 20, 40, 60 et 256 s.

Les épaisseurs des oxydes de silicium après différentes expositions aux plasmas de HBr/O_2 sont présentées dans la table IV.8. Elles sont déterminées par spectroscopie de photoélectrons X. L'analyse XPS montre que l'oxyde de silicium est plus épais que l'oxyde initial et son épaisseur est d'autant plus importante que la durée d'exposition au plasma HBr/O_2 est longue. Pour une durée de 256 s, l'oxyde est tellement épais que le silicium sous-jacent est écranté, il n'est plus détecté par XPS et on ne peut plus mesurer l'épaisseur de l'oxyde.

Le modèle ellipsométrique bicouche permet d'évaluer l'épaisseur de l'oxyde de silicium et l'épaisseur de la couche perturbée après exposition au plasma. Les résultats montrent que le substrat de silicium se trouve très perturbé pour une durée de surgravure très longue. L'épaisseur de la couche perturbée est de 8 nm au bout de 60 s (équivalent à une surgravure de 120 % de la gravure principale).

Durée de la surgravure (s)	Epaisseur mesurée par XPS (nm)
20	5
40	6
60	6,2
256	Non mesurable par XPS

Table IV.8 : Tableau récapitulatif des épaisseurs d'oxydes de silicium après le traitement d'oxydes de 1,8 nm d'épaisseur, par plasma HBr/O_2 à différentes durées de surgravure : 20, 40, 60 et 256 s.

Le spectre XPS Si2p montre clairement que l'intensité du pic Si-Si, provenant du substrat de silicium, décroît lorsque le temps d'exposition au plasma augmente (voir la

figure IV.22). En effet, le substrat de silicium est écranté par un oxyde de silicium très épais. Pour une durée d'exposition de 60 s, le pic SiO_2 est plus large que celui du témoin. De plus, il subit un déplacement de 0,9 eV vers les hautes énergies de liaison. Ce déplacement vers les hautes énergies peut être attribué à un piégeage des charges positives à la surface de l'oxyde de silicium. Ce déplacement chimique est également observé par Donnelly et al. [28] et Koshino et al. [13].

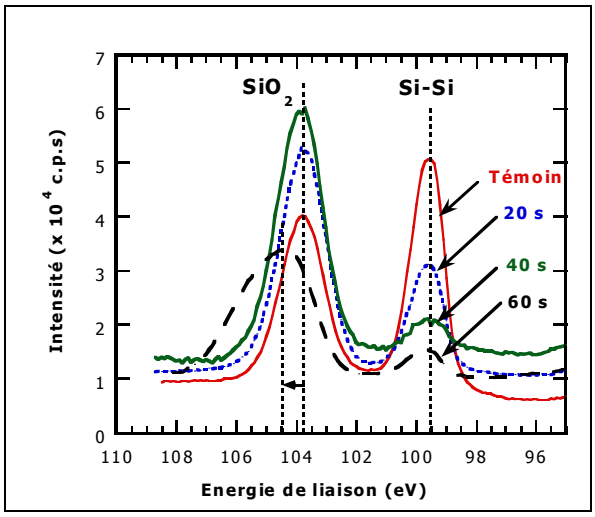


Figure IV.22 : Spectres XPS Si2p enregistrés sur différents oxydes de silicium très minces d'épaisseur égale à 1,8 nm après exposition au plasma HBr/O_2 pendant 20, 40 et 60 s. Un spectre Si2p acquis sur un oxyde de silicium vierge est également présenté pour référence.

IV.8- Evolution de la rugosité de l'oxyde mince pendant l'exposition au plasma HBr/O_2

IV.8.1- Mesures AFM

Un contrôle de la rugosité des films d'oxydes de silicium est réalisé par des analyses AFM de la surface (cf. table IV.9 et figure IV.23). Les valeurs de la rugosité sont estimées à partir de l'écart quadratique (rms). Elles sont reportées dans la table IV.9 et la précision de la mesure est de 0,2 nm. La rugosité mesurée sur un oxyde de silicium thermique témoin d'épaisseur 1,8 nm et n'ayant subi aucun traitement, est de 0,1 nm. Après 20 s de surgravure (cf. table IV.1), l'épaisseur de l'oxyde de silicium déterminée par analyse XPS est de 4 nm et la rugosité est de 0,3 nm (figure IV.23.b).

Au bout de 40 s de surgravure, l'oxyde de silicium a une épaisseur de 6 nm et la rugosité mesurée est de 3 nm. La figure IV.23.c révèle la présence d'îlots en relief, indiquant une rugosité importante. La rugosité est donc accrue après une exposition longue (40 s) au plasma de HBr/O_2.

Une telle rugosité à la surface de l'oxyde ne semble pas induire une rugosité au niveau du substrat sous-jacent. En effet, le substrat de silicium n'est pas rugueux (cf. table IV.9 et figure IV.23.d). Une gravure chimique de l'oxyde de silicium dans un bain HF dilué à 1% pendant 2 mn 30 s permet d'éliminer l'oxyde de silicium qui s'est formé, sans trop perturber la surface sous-jacente. La rugosité mesurée après la trempe HF n'est que de 0,2 nm. Elle est comparable à celle mesurée sur l'oxyde de silicium témoin (rms= 0,1 nm).

Traitement	Epaisseur XPS après traitement (nm)	Rugosité à la surface de l'oxyde, rms (nm)	Rugosité à la surface de Si, rms (nm)
Aucun	1,8	**0,1**	_
20 s de HBr/O_2	3,7	0,3	_
40 s de HBr/O_2	**6**	**3**	_
40 s de HBr/O_2 + trempe HF de 2 mn 30 s	0		**0,2**

Table IV.9 : Tableau récapitulatif de la rugosité mesurée sur des oxydes de silicium de 1,8 nm d'épaisseur sans aucun traitement et après exposition au plasma de HBr/O_2 à des temps de surgravure de 20 et 40 s et après 40 s de plasma suivis d'une trempe HF de 2 mn 30 s.

Le contrôle de la rugosité du substrat de silicium est nécessaire pour s'assurer qu'il n'est pas défectueux afin que les étapes suivantes de l'élaboration des grilles CMOS soient réalisées dans de bonnes conditions. En effet, une fois la grille formée, une désoxydation est effectuée pour retirer l'oxyde restant, puis la source et le drain sont dopés (implantation source-drain). Il est donc impératif que le substrat de silicium soit non rugueux et sans défaut. Nos mesures AFM montrent que la rugosité n'est pas transférée dans le silicium.

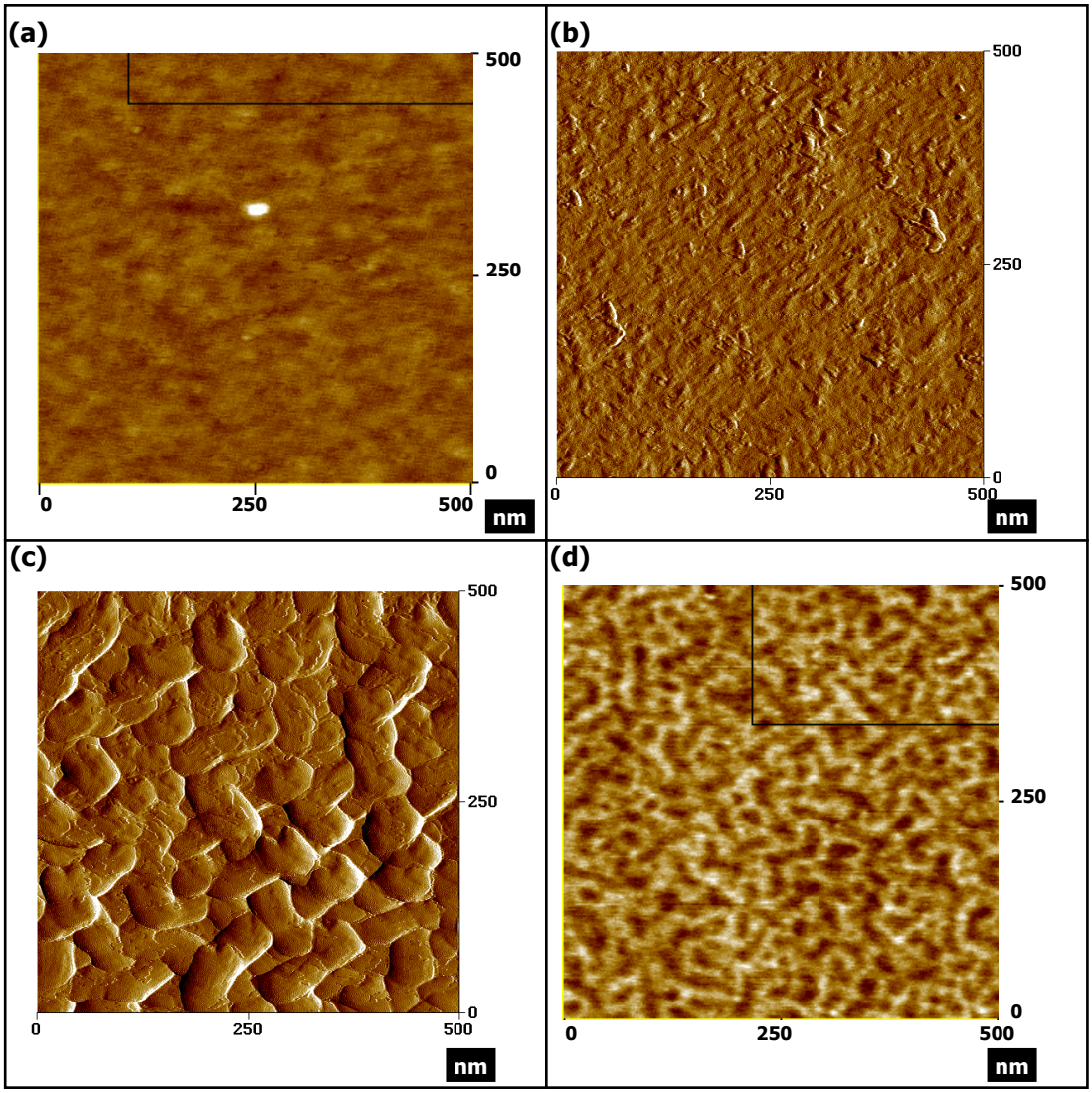


Figure IV.23 : Images réalisées par AFM enregistrées sur différents oxydes de silicium très minces d'épaisseur initiale égale à 1,8 nm : témoin (a), après traitement par plasma HBr/O_2 pendant 20 s (b), 40 s (c), après exposition au plasma de gravure HBr/O_2 pendant 40 s suivie d'une trempe HF durant 2 mn 30 s (d).

Lors de l'exposition d'un oxyde de silicium très mince (1,8 nm) au plasma HBr/O_2, il existe une compétition entre la gravure de l'oxyde et l'oxydation du substrat. Après 40 s de traitement, l'oxyde initial très mince est presque entièrement consommé (voir la figure IV.24). Cependant, l'oxyde, qui s'est formé par oxydation du substrat de silicium, a une épaisseur de 6 nm, la rugosité mesurée à sa surface est très importante (3 nm). L'oxyde formé est un oxyde plasma, de moins bonne qualité électrique qu'un oxyde thermique qui sert de référence en matière de qualité électrique. Il est entièrement éliminé après une trempe HF. Un contrôle de la rugosité du substrat de silicium montre que celui-ci n'est pas rugueux.

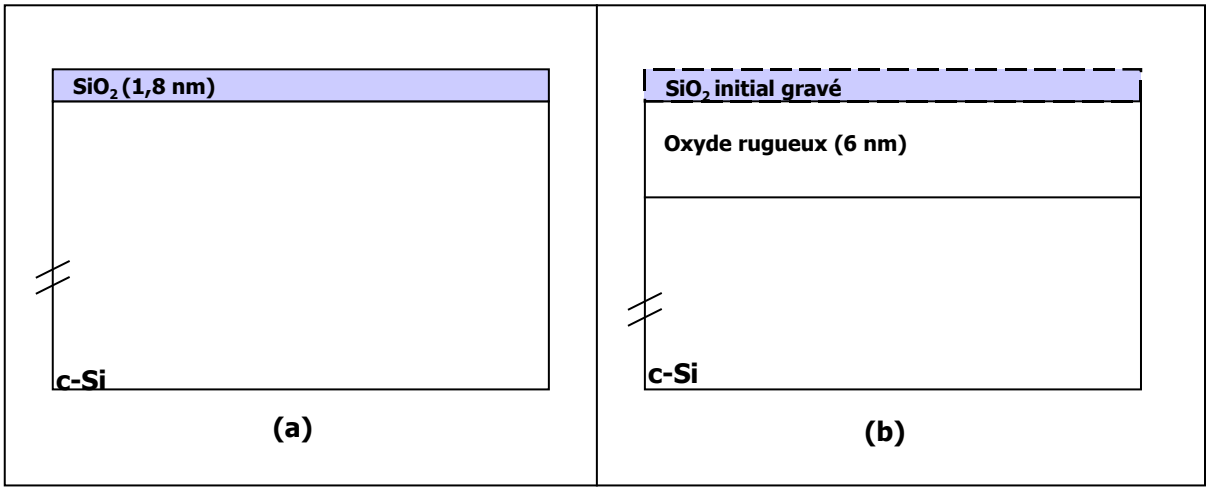


Figure IV.24 : Représentation de la structure oxyde sur substrat de silicium avant (a) et après (b) 40 s d'exposition au plasma HBr/O_2.

Enfin, la rugosité des oxydes de silicium très minces de 1,8 nm d'épaisseur, est essentiellement attribuée au plasma utilisant simultanément HBr et O_2. Ni un plasma d'hydrogène pur, ni un plasma d'oxygène pur n'engendrent une rugosité importante à la surface de l'oxyde. Elle est seulement de 0,1 nm dans les deux cas (voir la figure IV.25). Elle est donc identique à celle mesurée sur un oxyde de silicium très mince (1,8 nm d'épaisseur) vierge, n'ayant subi aucun traitement. Quand l'oxyde de silicium très mince est exposé à un plasma HBr/O_2 de longue durée, la rugosité développée peut alors être attribuée à la création de défauts par le brome dans le réseau du substrat de silicium.

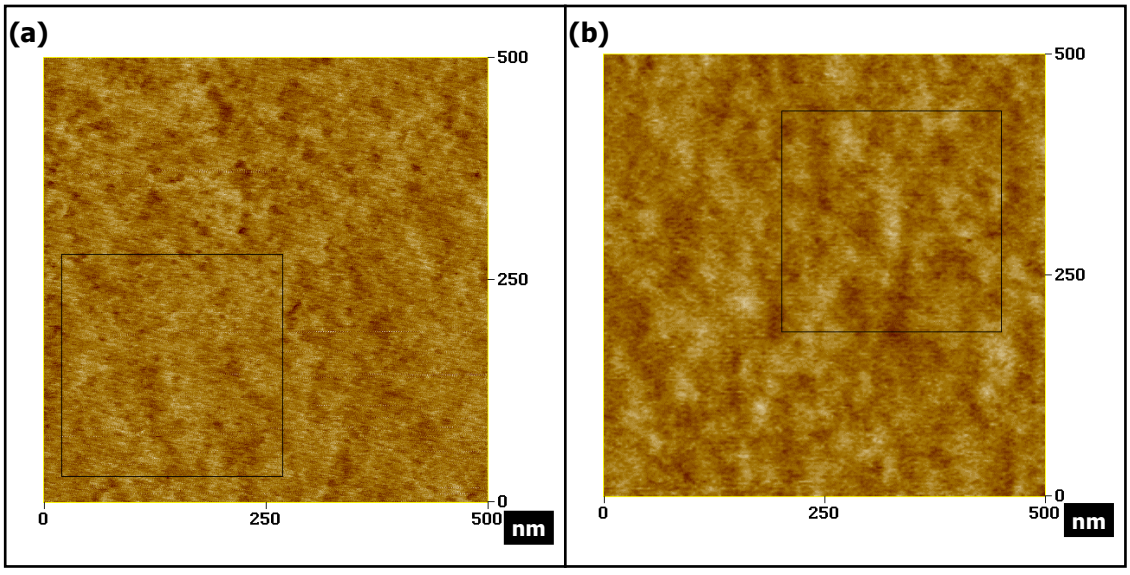


Figure IV.25 : Images réalisées par AFM enregistrées sur différents oxydes de silicium très minces d'épaisseur égale à 1,8 nm, exposés pendant 20 s à des plasmas d'hydrogène et d'oxygène purs dans les conditions opératoires de la surgravure.

IV.8.2- Confirmations morphologiques

Pour la gravure des grilles en a-Si ou poly Si, les oxydes de grille en oxydes de silicium thermiques très minces (< 2 nm) sont fortement affectés par un plasma de HBr/O_2, du type de ceux que l'on utilise pendant l'étape de surgravure d'un procédé de gravure de la grille en silicium. En effet, le substrat de silicium est à la fois amorphisé par diffusion et implantation de l'hydrogène à travers l'oxyde de grille et en même temps oxydé.

Après le procédé de gravure standard, nous avons réalisé des observations au microscope électronique à transmission. La figure IV.26.a montre un réseau dense formé de lignes de dimension égale à 100 nm, après un dépôt d'un film de poly Si d'encapsulation pour l'observation. L'analyse de la morphologie des grilles montre que l'oxyde restant au fond des tranchées est rugueux et plus épais que celui sous la grille qui lui n'est pas exposé au plasma.

Au pied de la grille, nous pouvons noter un léger décrochement qui se traduit par l'utilisation d'une faible puissance de polarisation (60 W) à environ 30 nm, avant d'arriver sur l'oxyde de grille afin de ne pas générer de perçage. Ce décrochement peut être entièrement éliminé en fonction de la durée de surgravure. Une observation réalisée à fort grandissement (x 110 000) au pied de la grille montre que l'épaisseur de l'oxyde, mesurée au fond des tranchées, est d'environ 4 nm (figure IV.26.b). Ces observations confirment les résultats de l'ellipsométrie et de l'analyse XPS traduisant une oxydation du substrat de silicium ainsi que le contrôle de la rugosité par microscopie à force atomique.

Après une gravure chimique dans un bain HF dilué à 1% visant à retirer l'oxyde restant, une nouvelle observation au MET montre clairement que le niveau du substrat de silicium est alors plus bas au fond des tranchées que sous la grille (figure IV.26.c). Cette dernière observation confirme complètement la consommation du substrat de silicium sous forme d'oxyde par exposition au plasma. Le décalage vers le bas du niveau du silicium, mesuré dans cette zone, est typiquement de l'ordre de 4 nm au maximum.

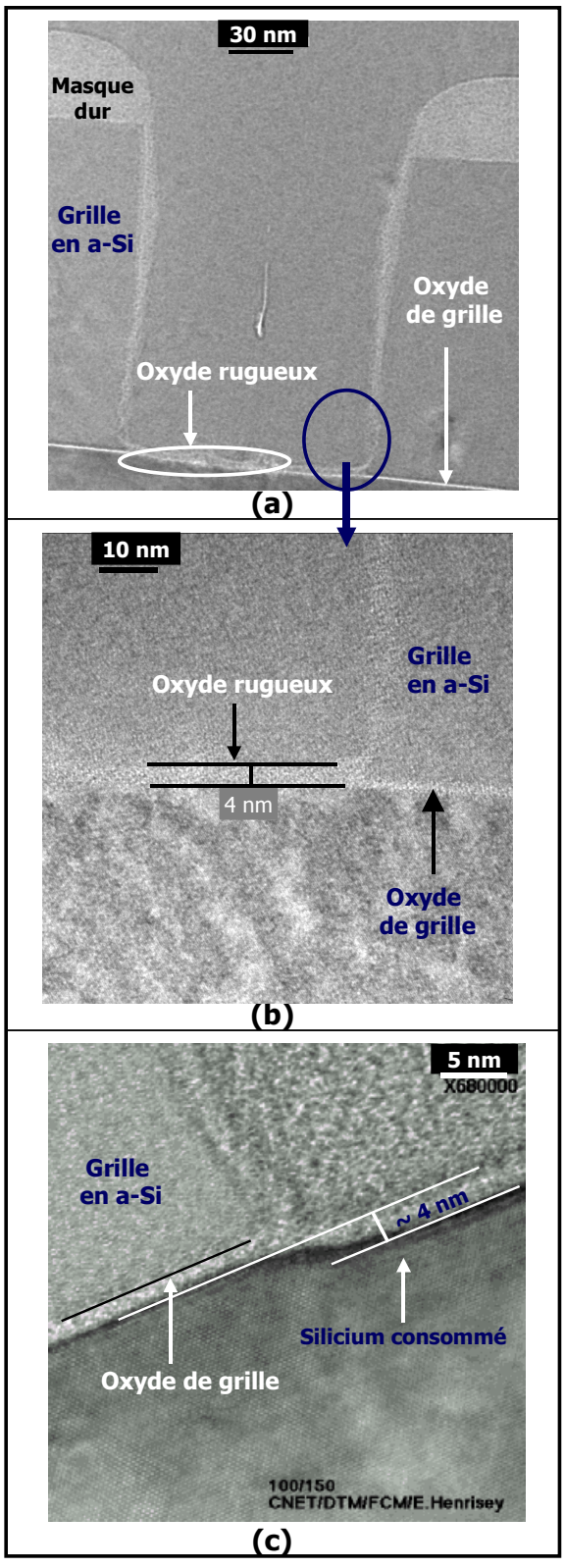


Figure IV.26 : Observations au MET du réseau formé de grilles de dimensions 100 nm (L/S). (a) : après le procédé de gravure décrit dans la table IV.1, (b) : fort grandissement (x 110 000) au pied de la grille, (c) : après gravure et trempe HF.

Les observations au microscope électronique à haute résolution montrent également qu'une couche de passivation s'est formée sur les flancs de la grille pendant la gravure (figure IV.25.a). Cette couche est nécessaire à la formation de profils parfaitement droits, elle sert à empêcher toute gravure latérale. Dans le chapitre V, nous présentons le mécanisme de formation de cette couche et nous montrons sa sensibilité aux plasmas de gravure.

IV.9- Conclusion

Pour la gravure des grilles en silicium pour les applications CMOS sub-0,1 µm, nous avons développé un procédé de gravure standard à base de HBr/O_2 permettant d'assurer une gravure anisotrope sans consommer l'oxyde de grille. Cependant, la sélectivité de ce procédé est pratiquement infinie étant donné que l'oxyde de grille finale est plus épais que l'oxyde initial.

Cette augmentation de l'épaisseur équivalente de l'oxyde est le résultat d'une implantation d'espèces réactives oxygénées qui oxydent le substrat de silicium. Elle peut s'accompagner d'une implantation de l'hydrogène qui contribue à la formation d'une couche perturbée partiellement amorphisée sous l'oxyde.

La polarisation du substrat est un facteur très important. En absence de polarisation, donc de champ électrique d'accélération des ions (si l'on fait abstraction du champ électrique existant dû à la différence entre le potentiel plasma et le potentiel flottant), on observe ni oxydation ni amorphisation du substrat de silicium. Il est donc vraisemblable que l'oxydation et l'amorphisation du substrat de silicium soient obtenues par implantation d'oxygène et d'hydrogène à travers l'oxyde de grille. Une éventuelle diffusion simultanée de la molécule d'hydrogène et des groupements hydroxyles, assistée par transport ionique, peut également expliquer l'oxydation du substrat de silicium.

Références :

1 V. M. Donnelly, F. P. Klemens, T. W. Sorsch, G. L. Timp, et F. H. Baumann, Appl. Phys. Lett **74,** 1260 (1999).

2 S. Vallon, O. Joubert, L. Vallier, F. Ferrieu, B. Drévillon, et N. Blayo, J. Vac. Sci. Technol. A. **15,** 865 (1997).

3 S. Vallon et L. Vallier, Electrochemical Society Proceedings. **9,** 168 (1997).

4 F. H. Bell et O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B **15,** 88 (1997).

5 F. H. Bell et O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B **14,** 3473 (1996).

6 S. Tanuma, C. J. Powell, et S. Pen, Surf. Interface Anal **11,** 577 (1988).

7 M. F. Hochella et A. H. Carim, Surf. Sci. **197,** 260 (1988).

8 R. P. Vasquez et F. J. Grunthaler, Surf. Sci. **99,** 681 (1980).

9 M. F. Ebel et W. Liebl, J. Electron Spectrosc. related Phenomena **16,** 463 (1979).

10 Z. H. Lu, J. P. McCaffrey, B. Brar, G. D. Wilk, R. M. Wallace, L. C. Feldman, et S. P. Tay, Appl. Phys. Lett **71,** 2764 (1997).

11 D. A. Cole, J. R. Shallenberger, S. W. Novak, R. L. Moore, M. J. Edgell, S. S.P., C. J. Hitzman, J. F. Kirchhoff, E. Principe, W. Niveen, F. K. Huang, S. Biswas, R. J. Bleiler, et K. Jones, J. Vac. Sci. Technol. B **18,** 440 (2000).

12 R. Saoudi, G. Hollinger, A. Gagnaire, P. Ferret, et M. Pitaval, J. Phys. (France) **III,** 1479 (1993).

13 K. Koshino, J. Matsuo, et M. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **Part 1,** 3063 (1993).

14 T. Morimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **Part 1,** 1253 (1993).

15 K. Kim, M. H. An, Y. G. Shin, S. Suh, C. J. Youn, Y. H. Lee, K. B. Lee, C. J. Youn, et H. J. Lee, J. Vac. Sci. Technol. B. **14,** 2667 (1996).

16 A. Dolique et A. H. Reader, J. Non-Cryst. Solids. **187,** 29 (1995).

17 D. A. Carl, A. H. Hess, et M. A. Liebermann, J. Vac. Sci. Technol. A **8,** 2924 (1990).

18 T. Gu, R. A. Ditizio, S. J. Fonash, O. O. Awadelkarim, J. Ruzyllo, R. W. Collins, et H. J. Leary, J. Vac. Sci. Technol. B. **12,** 567 (1994).

19 J. Joseph, Y. Z. Hu, et E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B. **10,** 611 (1992).

20 Y. Z. Hu, M. Li, Y. Wang, E. A. Irene, M. C. Hugon, F. Varniere, N. Jiang, M. Froment, et B. Agius, J. Vac. Sci. Technol. B **13,** 227 (1995).

21 Y. Z. Hu, J. Joseph, et E. A. Irene, Appl. Phys. Lett. **59,** 1353 (1991).

22 D. E. Aspnes, Thin Solid Films **89** (1982).

23 J. F. Ziegler, J. P. Biersack, et U. Ittmark, *The stopping et range of ions in solids.* (Pergamon press, New York, 1985).

24 K. H. Beckman et N. J. Harrick, J. Electrochem. Soc. **118,** 614 (1971).

25 M. T. Sieger, D. A. Luh, T. Miller, et T. C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **77,** 2758 (1996).

26 T. Tatsumi, S. Fukuda, et S. Kadomura, Jpn. J. Appl. Phys. **32,** 6114 (1993).

27 R. Annequin et J. Boutigny, *Cours de sciences physiques-Optique 2.* (Vuibert, Paris, 1974).

28 V. M. Donnelly et N. Layadi, J. Vac. Sci. Technol. A. **16,** 1571 (1998).

29 R. Brückner, J. of Non-Crystalline Solids. **5,** 177 (1971).

30 R. W. Lee, Phys. Chem. Glasses. **5,** 35 (1964).

31 D. L. Griscom, J. Appl. Phys. **58,** 2524 (1985).

32 S. M. Sze, *VLSI Technnology.* (McGraw-Hill Book Campagny., 1983).

33 D. Fink, J. Krauser, D. Nagengast, T. A. Murphy, J. Erxmeier, L. Palmetshofer, D. Braünig, et A. Weidinger, Appl. Phys. A. **61** (1995).

34 J. C. Mikkelsen, Appl. Phys. Lett. **40,** 336 (1982).

35 J. E. Shelby, J. Appl. Phys. **51,** 2589 (1980).

36 T. S. Shi, N. S. Sahu, J. W. Corbett, et L. C. Snyder, Scientica Sinica. **27,** 98 (1984).

37 S. J. Pearton, J. W. Corbett, et T. S. Shi, Appl. Phys. A. **43,** 153-195 (1987).

Chapitre V : Etude physico-chimique des films de passivation par spectroscopie de photoélectrons X

V.1- Composition chimique de la grille : cas d'un masque dur..... 124

V.1.1- Analyse XPS des structures après gravure en chimie HBr/O_2..... 127

V.1.1.1-Identification des éléments présents à la surface des motifs après gravure partielle..... 128

V.1.1.2-Détermination des éléments présents à la surface des motifs après gravure complète..... 134

V.1.1.3-Résultats de l'analyse XPS quantitative..... 140

V.1.2- Impact de la durée de surgravure en plasma HBr/O_2..... 142

V.1.3- Effet de l'ajout d'oxygène dans un plasma à base de HBr..... 149

V.1.4- Evolution de la couche de passivation au passage à l'air..... 151

V.1.5- Influence de l'énergie des ions sur la formation de la couche de passivation..... 154

V.1.6- Influence de la chimie pendant l'étape de gravure principale..... 156

V.1.7- Morphologie de la couche de passivation..... 158

V.2- Influence de la nature du masque sur les profils..... 160

V.3- Bilan et discussion..... 161

V.4- Conclusion..... 163

Références..... 164

Chapitre V

Etude physico-chimique des films de passivation par spectroscopie de photoélectrons X

Dans ce chapitre, nous présentons l'évolution des films de passivation en fonction des conditions opératoires du plasma, de la chimie utilisée et leur réaction au passage à l'air. Nous expliquons le mécanisme de formation des films de passivation sur les flancs de la grille en silicium pendant la gravure. La composition chimique des films de passivation est déterminée par analyse XPS sur des structures grilles masquées par un film d'oxyde.

V.1- Composition chimique de la grille : cas d'un masque dur

Avec la réduction des dimensions des circuits intégrés à très haute densité d'intégration, le contrôle de la dimension critique (CD) de la grille en silicium devient un problème sérieux. La dimension de la grille permet de fixer la vitesse de fonctionnement du transistor. Afin de réaliser des circuits performants, on s'autorise une variation de la largeur de la ligne inférieure à 10% de la dimension nominale (c'est-à-dire de la largeur visée de la ligne). Ainsi, pour des grilles sub-0,1 µm, la variation tolérée est d'environ ± 7 nm.

Les fluctuations de CD sont souvent dues à la microphotolithographie [1], étape déterminante définissant les dimensions des lignes, ainsi qu'à la gravure. Il est donc nécessaire d'évaluer et de minimiser individuellement les variations de CD propres à chaque étape. Pour les générations précédentes (jusqu'à 0,18 µm), les variations de CD étaient essentiellement attribuées à la microphotolithographie; la contribution du procédé de gravure n'était pas critique. Un contrôle sérieux du procédé de microphotolithographie suffisait pour minimiser les variations de CD. Pour les futures générations, la dimension de la grille sera de 100 nm en 2003, puis 50 nm avant 2010 [*]. A de telles dimensions, l'étape de gravure peut influer énormément sur la variation de CD. La non-uniformité du plasma entraîne des vitesses de gravure différentes. De plus, la gravure dépend du rapport d'aspect : plus il est faible, plus le réseau se grave vite [2-10]. Ce phénomène, appelé ARDE, se

[*] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) (1998 Update).

manifeste à l'échelle microscopique; les flux des espèces neutres et chargées dépendant fortement de la topologie.

Un bon procédé doit assurer une parfaite anisotropie de gravure afin d'obtenir des profils de gravure droits. Elle est obtenue par la formation d'une couche de passivation sur les flancs de silicium permettant d'éviter toute gravure spontanée latérale[11-15]. Cette couche induit donc un élargissement des lignes et influe beaucoup sur la maîtrise de CD.

En plus de l'influence du film de passivation formé sur les flancs de la grille [16-22], l'anisotropie de gravure dépend de la distribution angulaire des ions, celle des électrons et des espèces neutres bombardant les parois [3,6,23,24], de la température du substrat [25], de la nature chimique du masque et de l'interaction du plasma avec les parois du réacteur. Afin de mieux comprendre le mécanisme de formation des films de passivation pour les motifs de dimension submicronique et d'évaluer leur influence sur les variations de CD, la spectroscopie d'électrons Auger (AES) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) sont les seules techniques appropriées. Elles permettent d'effectuer une identification des différents éléments présents dans la zone sondée et d'obtenir une analyse quantitative de la composition chimique de ces films.

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié par XPS l'évolution de la formation de la couche de passivation en fonction des conditions du plasma, de la chimie utilisée pendant la gravure et de l'exposition éventuelle de l'échantillon à l'air. Les analyses XPS sont effectuées sur une surface de 2 mm x 2 mm, constituée d'un réseau dense dont la dimension nominale des lignes et des espaces (L/S) est de 125 nm. Dans tout le champ E-Beam, ce réseau utilise au mieux les effets d'ombrage pour les dimensions qui nous intéressent. Après gravure, le rapport d'aspect maximal de ce réseau est d'environ 1,5 si l'on tient compte des dimensions nominales (S= 125 nm) et de la consommation du masque au cours de la gravure (10 nm). Les photoélectrons qui s'échappent d'une profondeur de 125 nm seront théoriquement détectés par l'analyseur d'énergie. Cependant, des observations au MEB nous ont révélé que la largeur réelle de l'espace du réseau analysé est souvent supérieure à la valeur nominale (environ 150 nm au lieu de 125 nm), la raison en est que la microphotolithographie par écriture directe par faisceau d'électrons n'était pas optimisée. Pour l'analyse des flancs de la grille, les lignes sont disposées perpendiculairement à l'analyseur d'énergie des photoélectrons. Les zones analysées sont alors constituées à la fois du sommet (surface du masque dur), des flancs des structures (masque dur et silicium amorphe (a-Si)) [15,26-28]. Nous détectons en plus le fond des tranchées (a-Si, après gravure principale) et l'oxyde de grille (après procédé de gravure standard) (voir la figure V.1.a).

Afin de distinguer la contribution du masque de celle de la couche de passivation formée sur les flancs, nous avons utilisé un canon à électrons permettant de charger les surfaces isolantes (masque dur) (cf. chapitre II, § II.1.3.2.b, figure II.11). Le but est de séparer la contribution des photoélectrons provenant des surfaces isolantes de ceux issus des couches conductrices.

La zone masque et la zone ouverte (cf. annexe AII.b)sont analysées avec ou sans le canon à électrons, le but étant de comparer leurs spectres avec ceux enregistrés en mode perpendiculaire. Les spectres de ces deux zones servent alors de référence et permettent d'identifier la contribution du masque et de l'oxyde de grille dans les différents spectres obtenus en mode perpendiculaire.

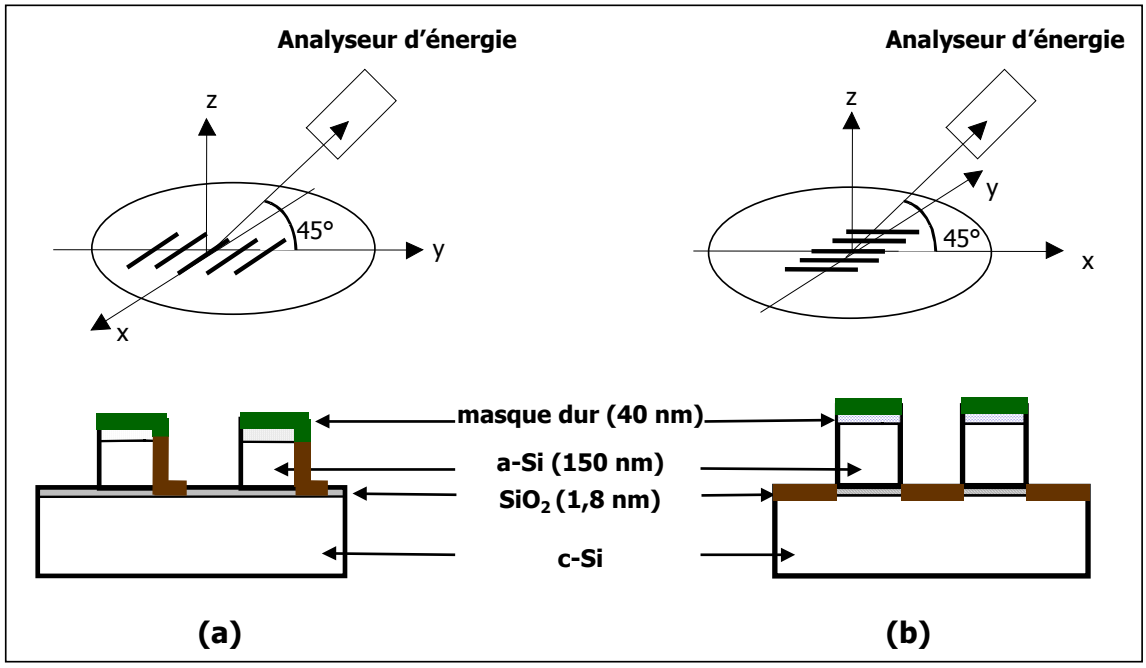


Figure V.1 : Configuration des motifs analysés en XPS après gravure, en présence du canon à électrons : mode perpendiculaire (a), mode parallèle (b). Les zones analysées sont représentées en traits épais.

La composition chimique de la couche analysée est déterminée par le calcul du taux de couverture des différents éléments qui la constituent. Les concentrations de l'oxygène, du chlore et du brome sont déterminées à partir des régions spectrales des niveaux de cœur de O1s, Cl2p et Br3d. Dans les mêmes conditions d'analyse, les concentrations du silicium non oxydé (Si^{0+}) noté par la suite Si-Si et du silicium à différents états d'oxydation (Si^{n+} avec n= 1 à 3), que l'on note SiO_x (x<2), sont extraites du spectre Si2p. Cette dernière notation regroupe les contributions de SiO_x, $SiBr_x$, SiO_xBr_y.

Pour déterminer les aires des pics des éléments présents dans la couche de passivation, une déconvolution des spectres est effectuée. Après soustraction du bruit de fond par une fonction de type Shirley [29], les différents pics sont simulés par la combinaison de deux fonctions : lorentzienne et gaussienne. La procédure du traitement des spectres est expliquée en détails dans le chapitre II (§ II.1.3.2.b).

La concentration de chaque élément est obtenue à partir de l'aire des pics, normalisée par rapport à la section efficace d'ionisation associée à chaque élément, appelée aussi facteur de Scofield (Si2p : 0,82; O1s : 2,93 ; Br3d : 2,84; Cl2p : 2,29) [30]. La somme des concentrations de ces différents éléments est supposée égale à 100%, l'hydrogène éventuellement présent dans le film n'étant pas détectable par XPS.

Dans le chapitre III (section III.4), nous avons montré que des grilles en silicium peuvent être gravées de façon anisotrope en plasma HBr/O_2. Dans la section suivante, nous utilisons la technique d'analyse topographique chimique pour déterminer la composition chimique des flancs, du sommet et du fond des motifs. Nous présentons les résultats de l'analyse XPS des films de passivation après gravure en HBr/O_2.

V.1.1- Analyse XPS des structures après gravure en chimie HBr/O_2

Les analyses XPS sont effectuées sur deux types d'échantillons. Le premier échantillon est celui dont la gravure est volontairement arrêtée dans le film de silicium amorphe, 30 nm avant d'atteindre l'oxyde de grille. Dans ce cas, on fait alors référence à une gravure partielle (§ III.4). Le second échantillon analysé est gravé complètement en utilisant le procédé de gravure standard. Dans ces conditions, la gravure est arrêtée dans l'oxyde de grille après un temps de surgravure de 30% (gravure complète).

La gravure est contrôlée en temps réel par ellipsométrie. La figure V.2 montre les variations du signal de l'angle ellipsométrique delta en fonction du temps. Cet enregistrement est effectué à une longueur d'onde de 632,8 nm. La courbe en trait plein correspond à la gravure partielle et celle en pointillés représente la signature de la gravure complète.

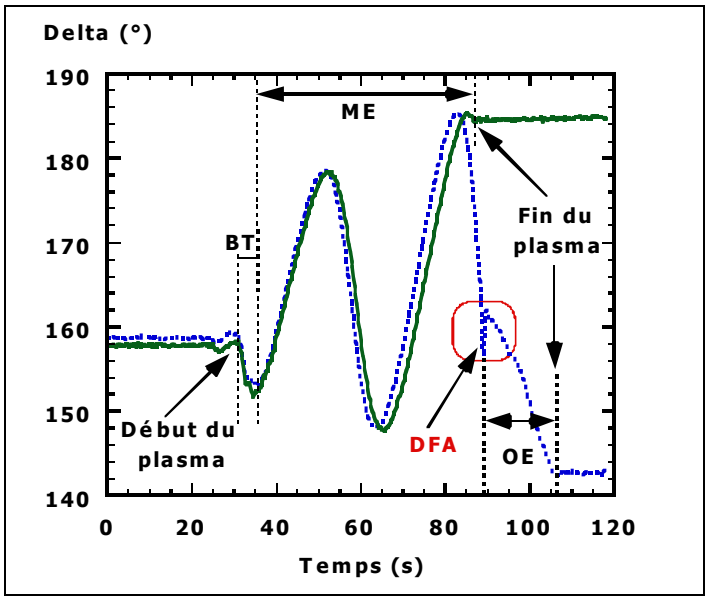


Figure V.2 : Variations du signal de l'angle ellipsométrique en fonction du temps, enregistrées à une longueur d'onde de 632,8 nm. Gravure partielle (trait plein) et gravure complète (pointillés).

Des observations réalisées au microscope électronique à transmission permettent d'avoir une image des motifs du réseau dense 125/125 nm à la fois après gravure jusqu'à la DFA (cf. figure V.3.a) et après gravure complète (cf. figure V.3.b). Les motifs présentent des profils droits et l'anisotropie de gravure est assurée par la formation d'une couche de passivation sur les flancs de la grille. Le but de cette étude, basée sur des analyses XPS, est de comprendre le mécanisme de formation des films de passivation et l'évolution de leur nature chimique au cours de chaque étape du procédé de gravure standard.

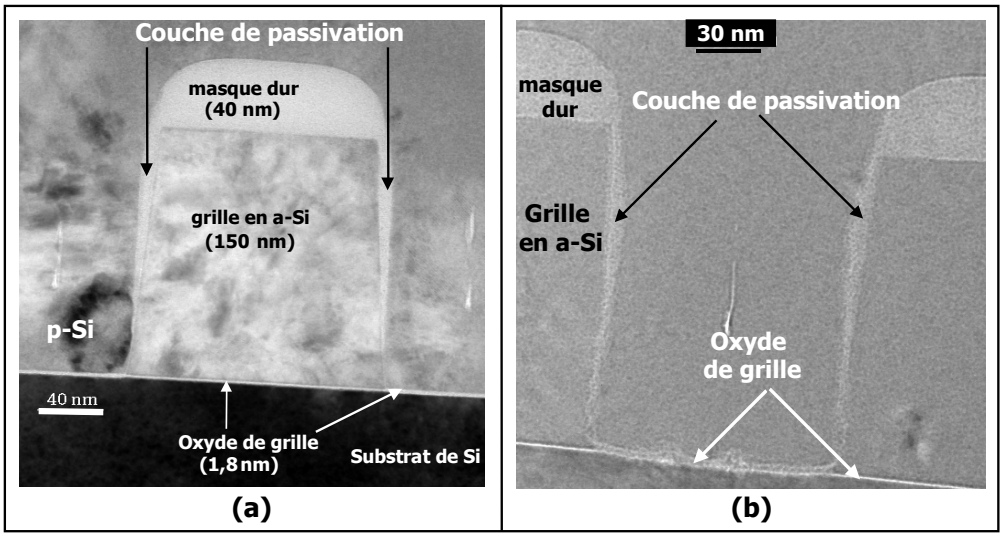


Figure V.3 : Observations au microscope électronique à transmission après gravure jusqu'à la DFA (a) et gravure complète (b) d'une structure grille.

V.1.1.1-Identification des éléments présents à la surface des motifs *après gravure partielle*

La figure V.4 montre les spectres XPS Si2p enregistrés en mode perpendiculaire à la fois sans (a) et avec le canon à électrons (b), après gravure partielle. Dans ces conditions d'analyse, nous détectons également le fond des tranchées puisque l'espace est supérieur à 125 nm. Lorsque les analyses XPS sont effectuées sans le canon à électrons, la séparation des pics est impossible. Avec le canon à électrons, l'identification des éléments provenant du sommet des motifs (masque dur) et des flancs de la grille en silicium amorphe (a-Si) devient possible grâce à l'effet de charge. Les surfaces isolantes seront chargées et de ce fait, les éléments qui y sont présents auront une énergie de liaison décalée vers les basses énergies. En revanche, des éléments appartenant aux surfaces conductrices auront la même énergie de liaison, avec ou sans le canon à électrons.

En l'absence du canon à électrons (figure V.4.a), le spectre Si2p comporte deux contributions :

- le doublet Si2p, composé des pics $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$, provenant à la fois du fond des tranchées et des flancs de la grille en silicium amorphe, d'énergies de liaison respectives 100,2 et 99,6 eV,

- un pic SiO_2 situé à environ 105 eV, attribué à la fois à l'oxyde du masque dur et à l'oxyde de la couche de passivation. Le recouvrement de ces deux contributions nécessite l'utilisation du canon à électrons afin de charger les surfaces isolantes (masque dur) et de séparer leur contribution de celle des surfaces conductrices (flancs de la grille).

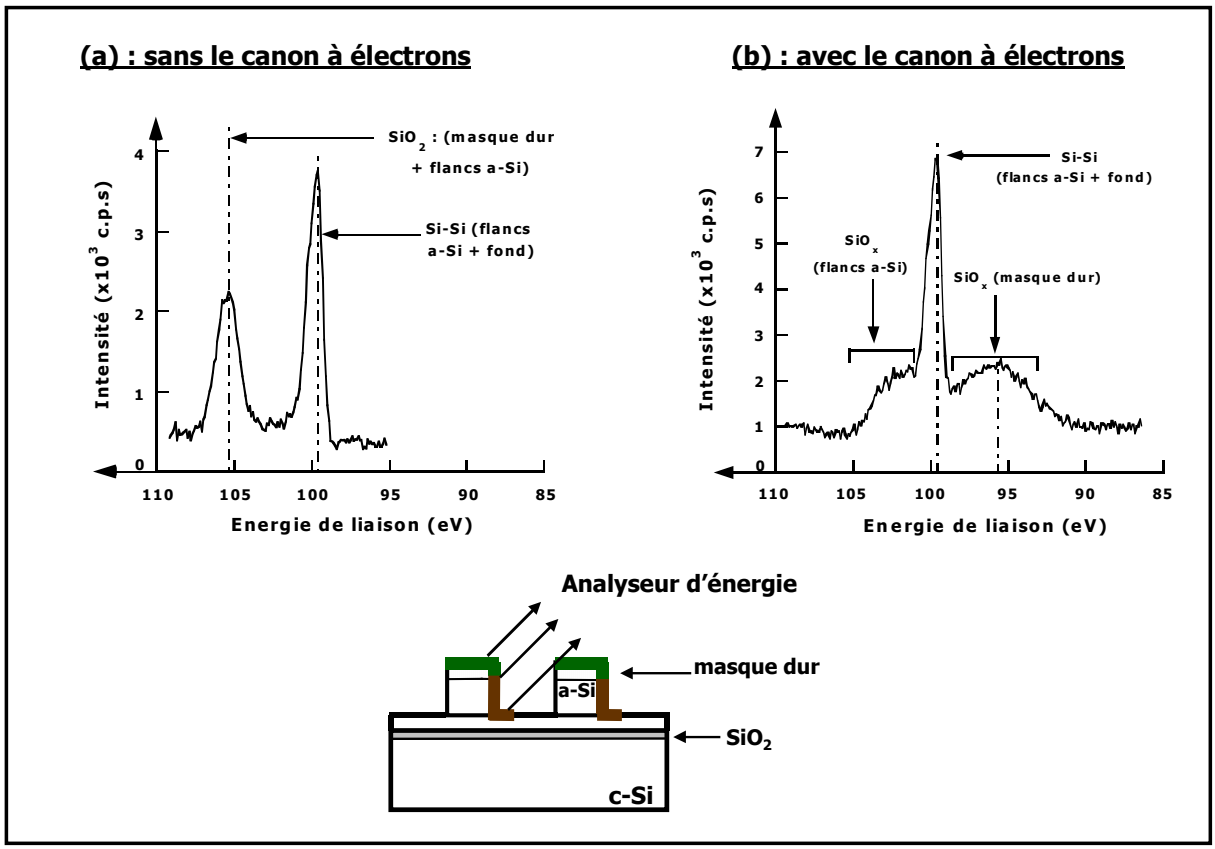


Figure V.4 : Spectres XPS Si2p enregistrés sans (a) et avec (b) le canon à électrons, en mode perpendiculaire après gravure partielle.

Avec le canon à électrons, le spectre Si2p se sépare en trois contributions (cf. figure V.4.b) :

- le doublet Si2p composé des pics $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$, d'énergies de liaison respectives 100,2 et 99,6 eV et qui sont issus des flancs de la grille en a-Si et du fond des tranchées,

- l'oxyde du masque dur dont le pic est décalé vers les basses énergies de liaison à 96 eV. Ce pic subit un décalage important (environ 10 eV) puisque le masque dur est isolant,

- une contribution constituée de pics situés aux énergies de liaison entre 100 et 103 eV. Ces pics correspondent à différents états d'oxydation du silicium Si^{n+} (n= 1 à 3) ou SiO_x (avec x<2), ils sont attribués à des 'sous oxydes' formés sur les flancs de la grille. Leur énergie de liaison est inférieure à celle d'un oxyde de silicium thermique (Si^{n+} avec n=4). Pour le traitement des spectres, nous supposons que l'écart énergétique entre deux pics (c'est-à-dire par degré d'oxydation du silicium) est de 1,1 eV, la couche étant assimilée à un oxyde de silicium sans brome. Le but de la procédure est de mesurer l'aire totale de la contribution du silicium sous les différents états d'oxydation possibles.

Après gravure partielle, l'analyse ellipsométrique montre qu'il reste environ 30 nm de silicium (voir la figure V.2). Afin de s'assurer que la gravure ne débouche pas sur l'oxyde de grille, l'analyse XPS est effectuée en mode parallèle (voir la figure V.1.b). Dans cette configuration, les zones analysées sont le sommet (masque dur) et le fond des tranchées (silicium amorphe). Le canon à électrons est indispensable pour séparer les contributions du masque dur et du silicium amorphe se trouvant au fond des tranchées. On peut ainsi vérifier que l'on ne détecte aucun signal issu de l'oxyde de grille. En effet, dans ces conditions d'analyse, un pic d'oxygène de faible intensité, situé à 530,4 eV, est détecté dans le silicium amorphe, au fond des tranchées (voir figure V.5.b). Cependant, aucun pic SiO_2 n'est observé dans le spectre Si2p (figure V.6.b). La gravure s'est donc arrêtée dans le silicium amorphe (légèrement oxygéné) et l'oxyde de grille n'est pas détecté.

En mode perpendiculaire, la figure V.5.a montre que le spectre O1s, enregistré avec le canon à électrons se sépare en deux pics. Un pic très large et très intense est localisé à une énergie de liaison de 524,4 eV. Ce pic subit un décalage d'environ 8 eV par rapport à la position enregistrée sans le canon à électrons. Il est attribué à l'oxyde du masque dur puisque le décalage le plus important est dû aux zones les plus isolantes. L'autre pic de la figure V.5.a, d'énergie de liaison de 529,8 eV, est attribué à l'oxygène provenant des flancs de la grille en a-Si. Ce pic est légèrement décalé vers les basses énergies de liaison par rapport au pic O1s détecté au fond des tranchées (cf. figure V.5.b). Ce résultat indique que l'oxyde des flancs est très épais.

Remarquons que l'énergie de liaison du pic O1s du masque dur dépend fortement des conditions opératoires du canon à électrons. En mode parallèle (cf. figure V.5.b), ce pic est situé à une énergie de liaison de 519 eV alors qu'en zone masque (cf. figure V.5.d), il est localisé à 524 eV d'énergie de liaison. On peut estimer que les fluctuations du canon à électrons sont d'environ 5 eV en énergie de liaison. Nous retrouvons ce même résultat dans les spectres Si2p (cf. figure V.6) et Br3d (cf. figure V.7).

Ces différentes contributions sont également observées dans la région spectrale Br3d (figure V.7.a), enregistrée en mode perpendiculaire avec le canon à électrons. Le pic situé à 61 eV est associé au brome à la surface du masque dur et le doublet Br3d ($Br3d_{3/2}$ et $Br3d_{5/2}$), d'énergies de liaison de 69,4 et 68,4 eV, représente le brome dans la couche de passivation des flancs. Un doublet Br3d ($Br3d_{3/2}$ et $Br3d_{5/2}$) très intense, d'énergies de liaison respectives de 69,2 et 68,2 eV, est détecté dans le silicium amorphe, à la fois au fond des tranchées et en zone ouverte (figures V.7.b et c).

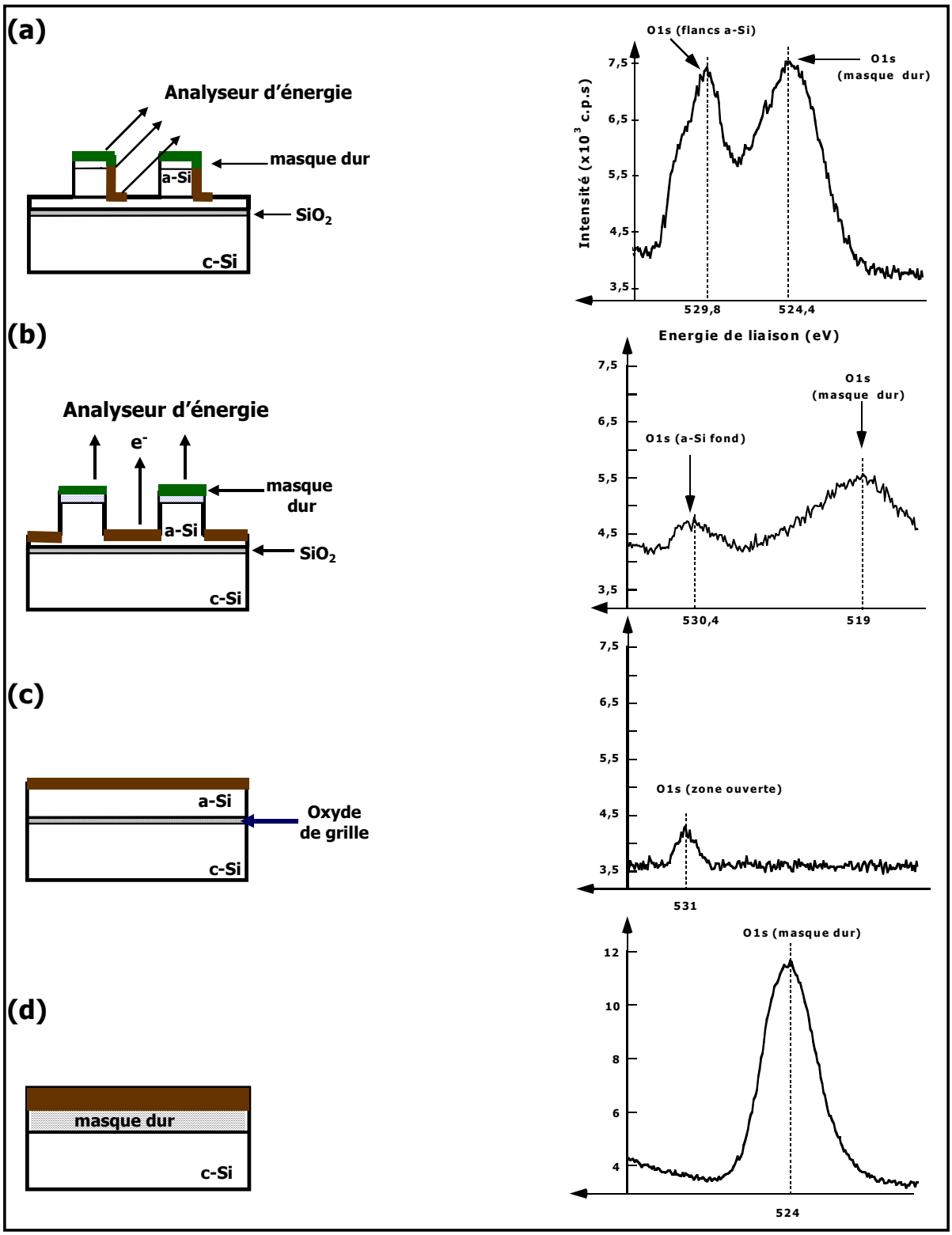


Figure V.5 : Spectres XPS O1s enregistrés avec le canon à électrons, dans le réseau dense 125/125 nm, après gravure partielle, en mode perpendiculaire (a), parallèle (b), dans la zone ouverte (c) et la zone masque (d).

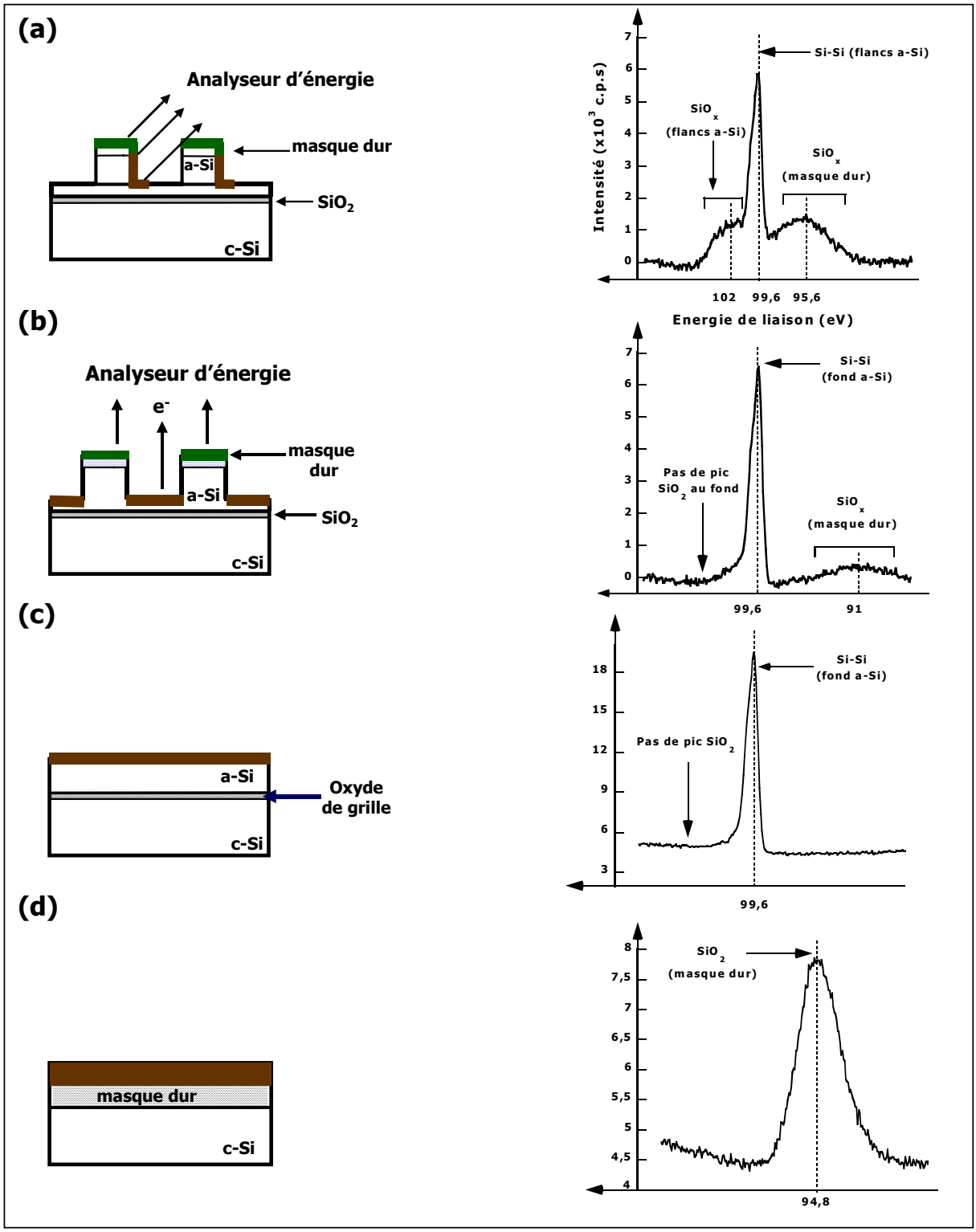


Figure V.6 : Spectres XPS Si2p enregistrés avec le canon à électrons, dans le réseau dense 125/125 nm, après gravure partielle, en mode perpendiculaire (a), parallèle (b), dans la zone ouverte (c) et la zone masque (d).

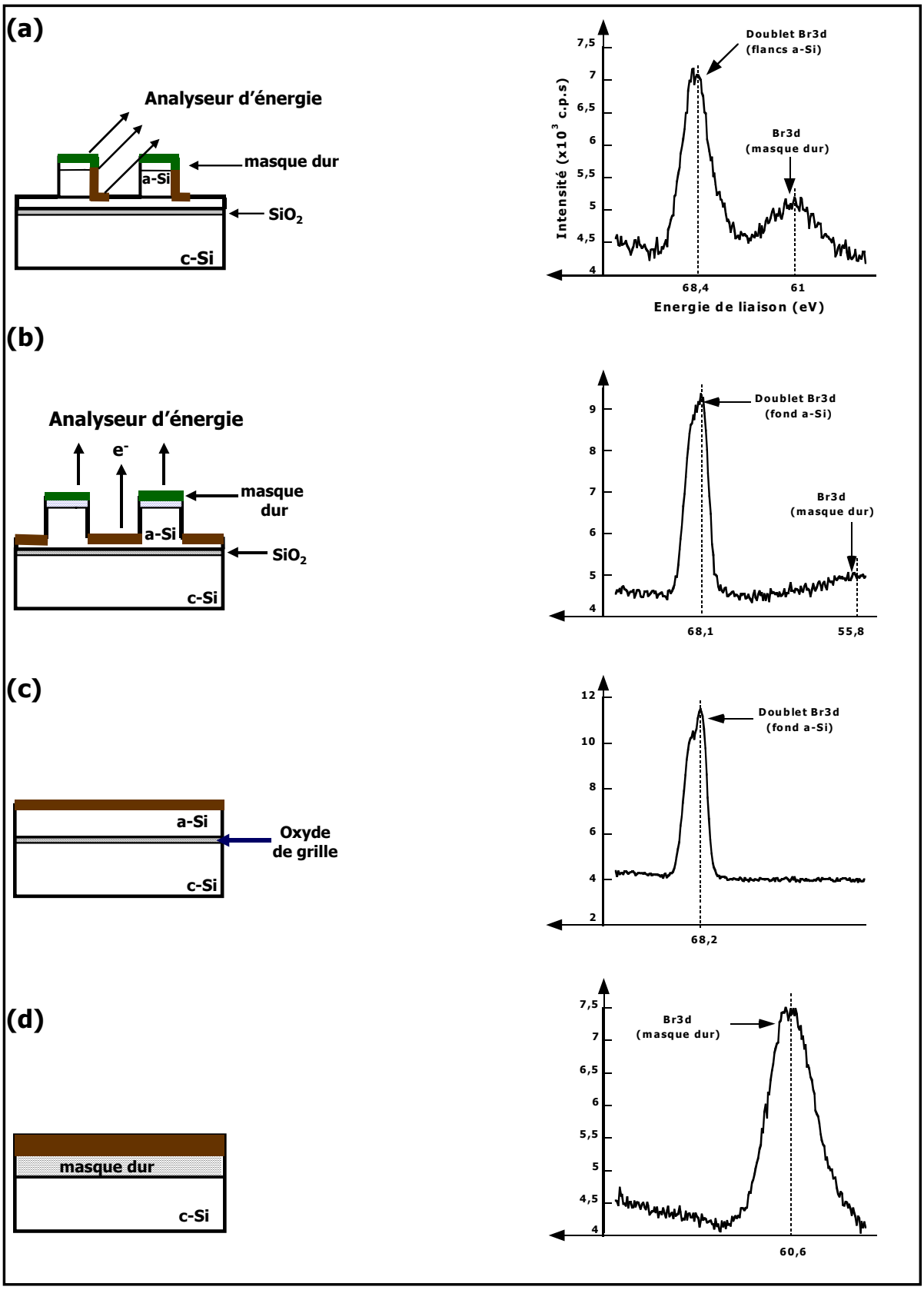


Figure V.7 : Spectres XPS Br3d enregistrés avec le canon à électrons, dans le réseau dense 125/125 nm, après gravure partielle, en mode perpendiculaire (a), parallèle (b), dans la zone ouverte (c) et la zone masque (d).

V.1.1.2-Détermination des éléments présents à la surface des motifs *après gravure complète*

Dans cette section, nous présentons les résultats de l'analyse XPS effectuée après gravure complète (procédé de gravure standard). La figure V.8 représente les spectres XPS Si2p, enregistrés en mode perpendiculaire, après gravure complète sans (a) et avec (b) le canon à électrons. Dans ces conditions, puisque le réseau dense analysé est tel que la largeur de l'espace est supérieure à celle d'une ligne, nous détectons une faible contribution de l'oxyde de grille.

Dans le cas où le canon à électrons n'est pas utilisé, le spectre Si2p (cf. figure V.8.a) comporte des contributions identiques à celles identifiées après une gravure partielle :

- le doublet Si2p, constitué des orbitales $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$ d'énergies de liaison respectives de 100,2 et 99,6 eV, qui est composé à la fois du signal provenant des flancs et du substrat de silicium. Ce dernier est détecté car l'oxyde de grille est suffisamment mince (~2 nm) pour ne pas écranter le signal du substrat,

- un pic SiO_x situé à environ 105 eV, qui regroupe la contribution du masque dur, celle des flancs de la grille et de celle de l'oxyde de grille.

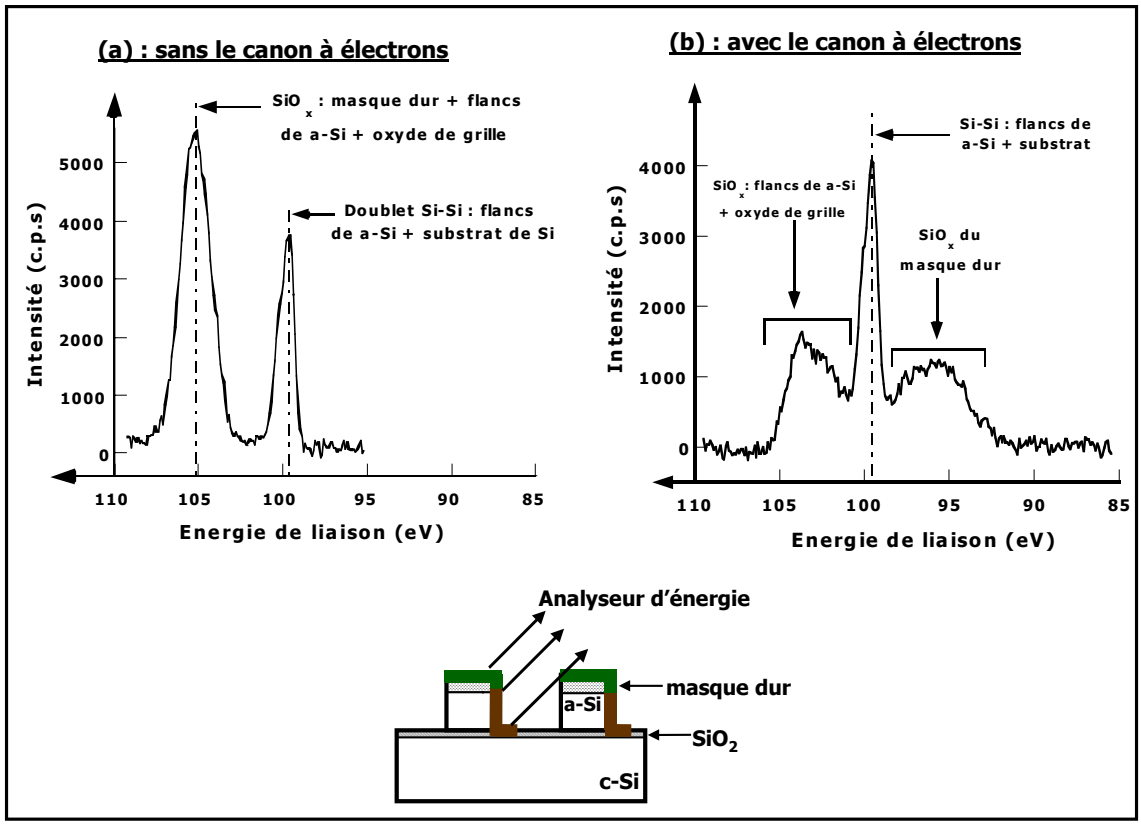


Figure V.8 : Spectres XPS Si2p enregistrés sans (a) et avec (b) le canon à électrons, en mode perpendiculaire après gravure complète.

Dès que le canon à électrons est utilisé, le pic SiO_x est séparé en deux contributions. Un pic situé à 95 eV, attribué au masque dur puisqu'il subit, sous l'effet de charge, un décalage de 10 eV. La deuxième contribution est constituée de pics SiO_x qui correspondent à la fois au signal originaire des flancs et de l'oxyde de grille. Le doublet Si2p reste aux mêmes énergies de liaison puisqu'il est originaire de zones conductrices : flancs de la grille en silicium et substrat de silicium sous l'oxyde de grille. Les figures V.9, V.10 et V.11 correspondent respectivement aux spectres O1s, Si2p et Br3d enregistrés après gravure complète dans différentes régions d'analyse.

En mode parallèle, nous détectons deux pics dans la région O1s (cf. figure V.9.b) :

- un pic vers une énergie de liaison de 525,4 eV (décalage d'environ 9 eV par rapport à la position enregistrée sans le canon à électrons). Ce pic est attribué à l'oxygène provenant du masque. Dans la zone masque (cf. figure V.9.d), il est situé à une énergie de liaison de 524 eV, indiquant que le chargement du masque est le même partout dans ces conditions opératoires,

- un pic dont l'énergie de liaison est de 532,3 eV et que l'on attribue à l'oxyde de grille. En zone ouverte, ce pic est localisé à une énergie de 532,9 eV (cf. figure V.9.c),

La fenêtre Si2p comporte 3 pics (figure V.10.b) :

- un pic très large SiO_x venant de l'oxyde du masque dur et situé vers 95 eV d'énergie de liaison,

- le doublet Si2p composé des pics $Si2p_{3/2}$ et $Si2p_{1/2}$ se trouvant à des énergies de liaison de 99,6 et 100,2 eV, ce signal est issu du substrat de silicium,

- un pic SiO_2 vers 103,8 eV, attribué à l'oxyde de grille. En zone ouverte, ce pic se trouve à une énergie de liaison de 104,3 eV (figure V.10.c). Il est donc décalé de 0,5 eV vers les hautes énergies de liaison. Ce décalage peut s'interpréter par la différence des vitesses de gravure entre une zone ouverte et une zone dense. Une zone ouverte se grave plus vite qu'une zone dense puisque l'angle solide de collection des espèces arrivant à la surface est plus grand en zone ouverte qu'en zone dense. Ainsi, on débouche plus vite sur l'oxyde de grille en zone ouverte qu'en zone dense. De plus, nous avons montré au chapitre IV, au paragraphe IV.1.2, qu'après gravure standard, l'oxyde de grille est plus épais en zone ouverte qu'en zone dense (5 nm au lieu de 4 nm). Il se charge (positivement) plus en zone ouverte qu'en zone dense. En effet, le pic SiO_2 provenant de l'oxyde de grille se déplace vers les hautes valeurs d'énergie de liaison en zone ouverte.

En mode perpendiculaire, nous identifions dans le spectre O1s (cf. figure V.9.a) les trois pics suivants :

- un pic très large, attribué à l'oxygène provenant du masque dur, situé à une énergie de liaison de 524 eV (décalage d'environ 9 eV par rapport à la position enregistrée sans le canon à électrons). En zone masque, ce pic est localisé à la

même énergie de liaison (figure V.9.d). On vérifie que ce décalage est identique à celui observé en mode parallèle,

- un pic correspondant à la contribution de l'oxyde de grille, localisé à 531,9 eV. Il se trouve à 532,9 eV en zone ouverte (figure V.9.c). Il a une énergie de liaison de 532,3 eV dans le réseau dense analysé en mode parallèle. Comme le pic SiO_2, ce pic se déplace vers les basses énergies de liaison d'une zone ouverte à une zone dense (l'oxyde de grille étant plus épais en zone ouverte). Il se charge plus en zone ouverte car il est plus épais,

- un pic dont l'énergie de liaison est de 530,1 eV et que l'on attribue aux flancs de la grille en silicium amorphe (cf. figure V.9.a). Cet oxyde s'est déposé sur les flancs, il se charge un peu plus que l'oxyde de grille.

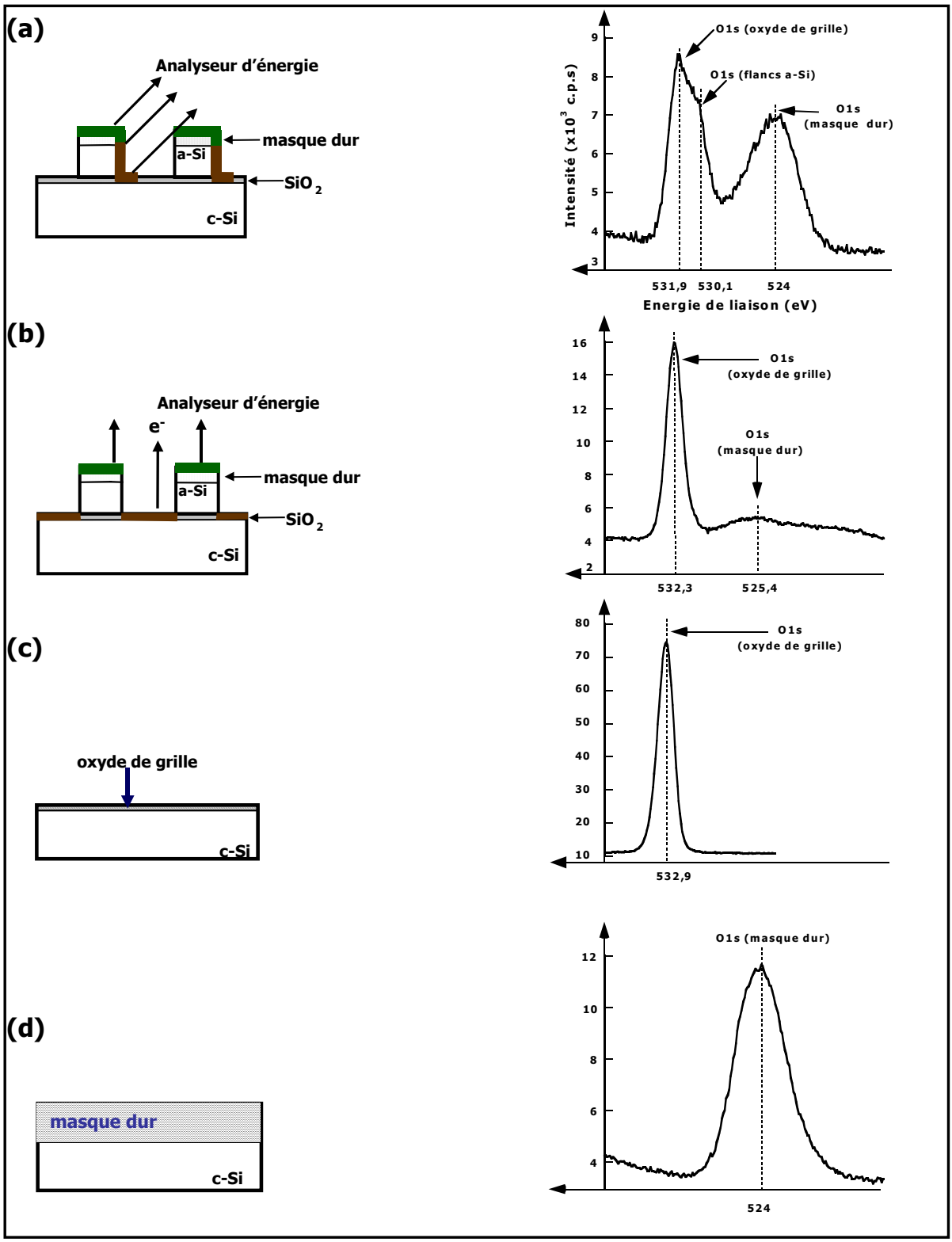


Figure V.9 : Spectres XPS O1s enregistrés avec le canon à électrons, dans le réseau dense 125/125 nm, après le procédé de gravure standard en mode perpendiculaire (a), parallèle (b), dans la zone ouverte (c) et la zone masque (d).

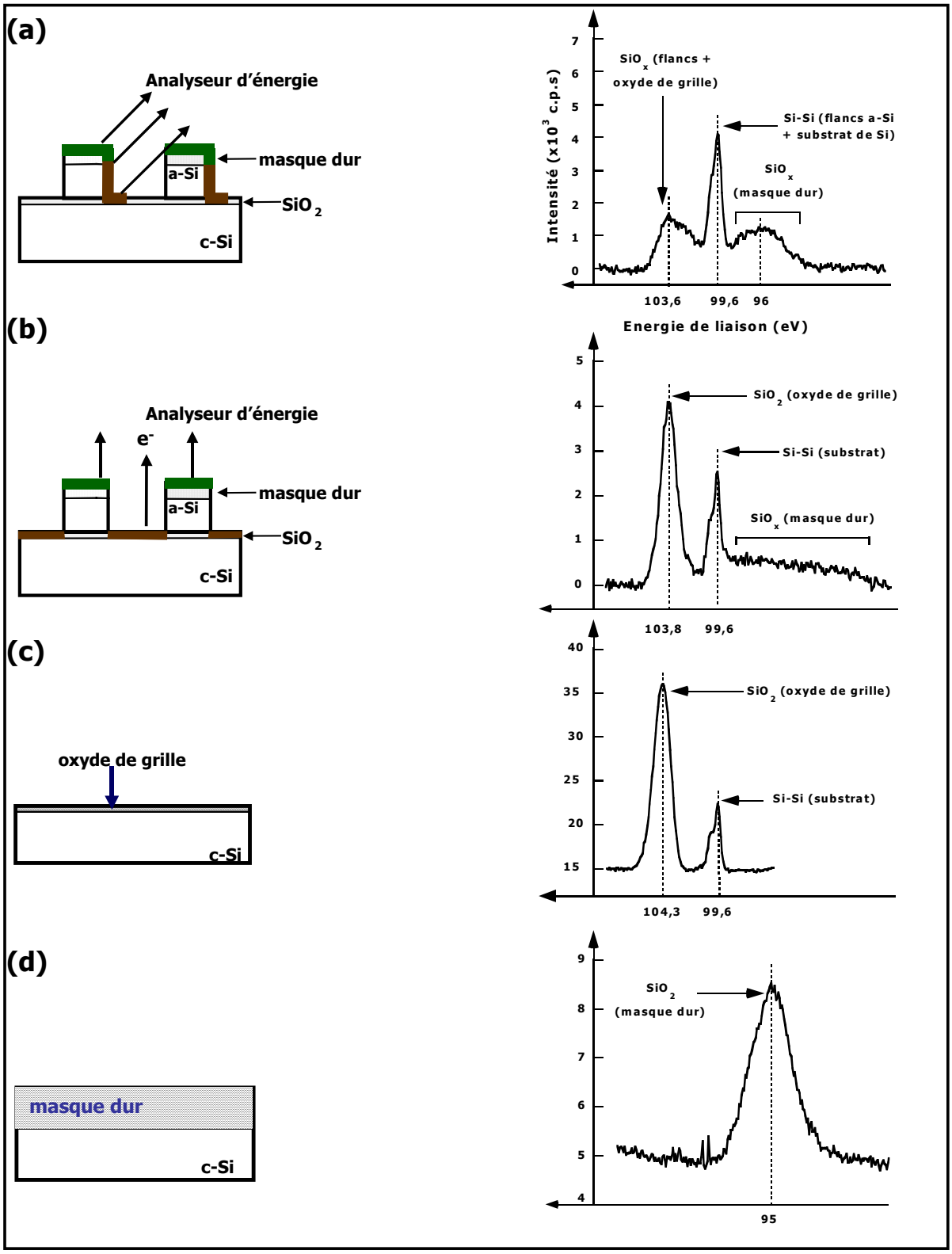


Figure V.10 : Spectres XPS Si2p enregistrés avec le canon à électrons, dans le réseau dense 125/125 nm, après le procédé de gravure standard en mode perpendiculaire (a), parallèle (b), dans la zone ouverte (c) et la zone masque (d).

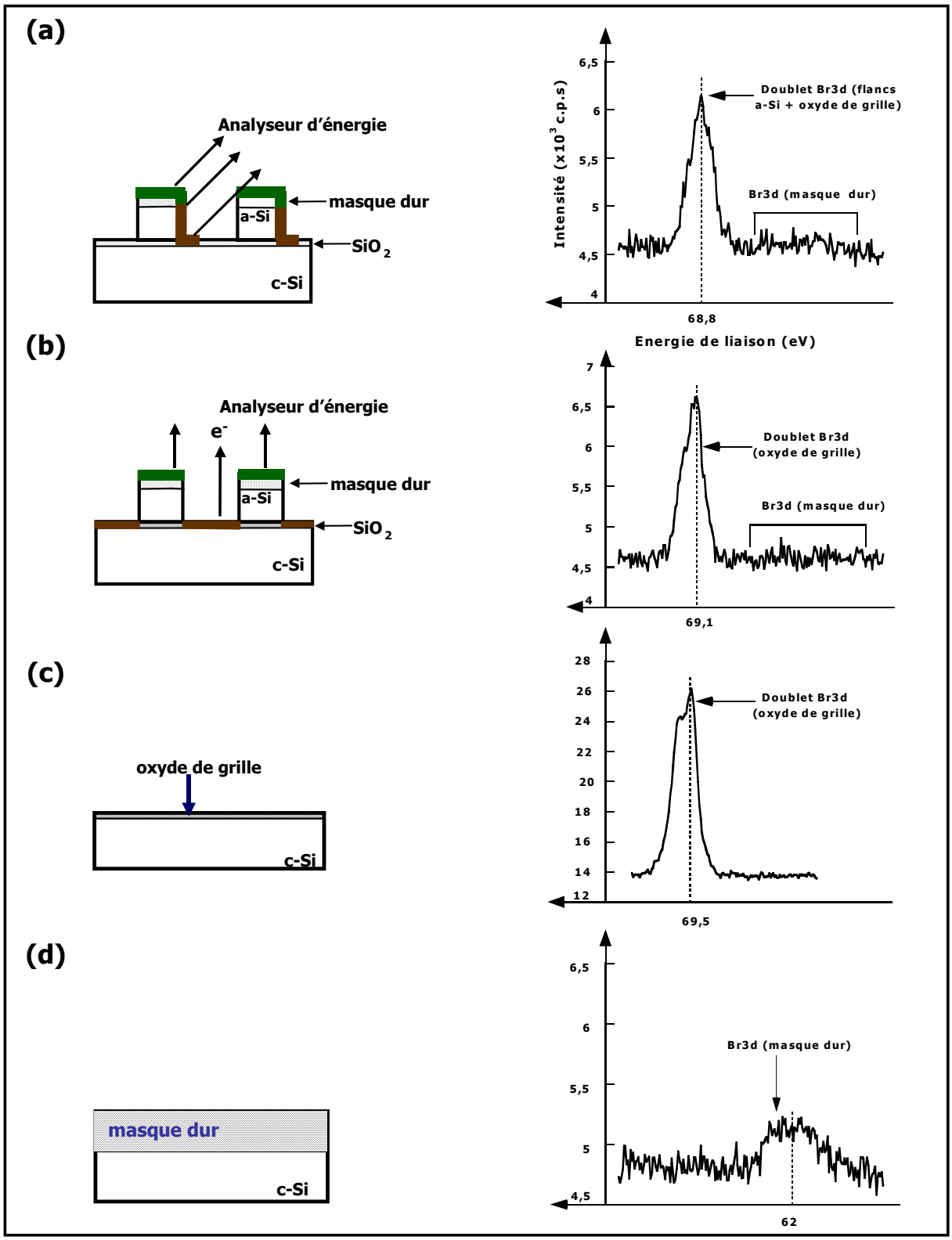


Figure V.11 : Spectres XPS Br3d enregistrés avec le canon à électrons, dans le réseau dense 125/125 nm, après le procédé de gravure standard en mode perpendiculaire (a), parallèle (b), dans la zone ouverte (c) et la zone masque (d).

Dans le spectre Br3d, nous détectons le doublet $Br3d_{3/2}$ et $Br3d_{5/2}$ aux énergies de liaison respectives 70,1 et 69,1 eV en mode parallèle (cf. figure V.11.b). En zone ouverte (cf. figure V.11.c), les énergies sont de 70,5 et 69,5 eV. L'oxyde de grille contient du brome.

En mode perpendiculaire, nous identifions le doublet $Br3d_{3/2}$ et $Br3d_{5/2}$ aux positions énergétiques de 67,8 et 68,8 eV (cf. figure V.11.a). Il s'agit du brome détecté à la fois dans les flancs de la grille et l'oxyde de grille.

En mode perpendiculaire, en comparant les spectres XPS Si2p obtenus avec le canon à électrons à la fois après gravure partielle et gravure complète, un décalage chimique de l'énergie de liaison des contributions SiO_x est observé. Dans le cas de la gravure partielle, des contributions SiO_x provenant de la couche de passivation sont localisées aux énergies de liaison de 100 et 103 eV. En revanche, après gravure complète (où nous détectons en plus une faible contribution de l'oxyde de grille), les pics SiO_x se trouvent aux énergies de liaison plus proches de 101,8 eV et 103,6 eV. Ce décalage de l'énergie de liaison suggère que la couche de passivation se modifie chimiquement au cours de la gravure et principalement au cours de l'étape de surgravure.

La nature chimique de la couche de passivation évolue en fonction des étapes du procédé de gravure : les équilibres chimiques locaux sont modifiés entre l'étape de gravure principale et de surgravure. Après l'étape de surgravure, il ne reste plus de silicium (contrairement à l'étape de gravure principale).

V.1.1.3-Résultats de l'analyse XPS quantitative

Dans ce paragraphe, nous discutons les résultats des analyses quantitatives extraites des spectres XPS présentés précédemment. La composition chimique des éléments présents dans le réseau dense L=S=125 nm, sur les flancs et au fond des motifs, en zone ouverte et en zone masque, est résumée dans la table V.1. La précision de détermination des concentrations est de l'ordre de 5%.

Dans le cas de la gravure complète, nous avons vu précédemment que l'oxyde de grille est détecté quand l'analyse est effectuée en mode perpendiculaire. Afin d'éliminer la contribution de l'oxyde de grille dans les spectres enregistrés, nous avons développé une méthodologie de traitement des spectres. Cette correction consiste à calculer le rapport de l'aire du pic O1s attribué à l'oxyde de grille dans la configuration perpendiculaire et de celle du pic O1s identifié en zone ouverte (c'est-à-dire sur l'oxyde de grille sans motif et donc sans ombrage). Ce rapport correctif est calculé à partir des spectres a et c de la figure V.9, soit (O1s @ 531,9 eV)/(O1s @ 532,9 eV) de l'ordre de 20%. Ce rapport représente le facteur géométrique de la contribution de l'oxyde de grille au spectre enregistré. Il est ensuite multiplié par les aires des différents pics identifiés en zone ouverte (cf. figures V.9.c, V.10.c et V.11.c). Pour chaque pic, le résultat est soustrait de l'aire initiale calculée à partir du spectre original, acquis en mode perpendiculaire. Cette correction permet de soustraire la contribution de l'oxyde de grille aux spectres enregistrés en mode perpendiculaire. Nous pouvons ainsi en déduire la contribution issue uniquement des flancs de la grille en silicium amorphe.

Dans le cas d'une gravure partielle, comme nous détectons à la fois la contribution du fond des tranchées et des flancs de la grille (car dans le réseau analysé, l'espace est plus large que les lignes), les résultats de l'analyse quantitative des flancs de la grille surestiment

légèrement la concentration en Si-Si et en Br. C'est pourquoi, nous avons également donné, dans la table V.1, la composition chimique au fond des tranchées.

Concentration (%)	**Gravure partielle**				**Gravure complète**			
	Si-Si	**SiO_x**	**O**	**Br**	**Si-Si**	**SiO_2**	**O**	**Br**
Flancs de la grille	30	24	34	12	31	23	42	4
Fond des tranchées	55	17	5	23	10	32	53	5
Zone ouverte	69	12	2	17	6	35	54	5
Zone masque	x	39	51	10	x	41	58	1

Table V.1 : Composition chimique évaluée après gravure partielle et gravure complète.

Après gravure partielle, les flancs de la grille sont constitués d'un oxyde de silicium contenant au maximum 12% de brome. Après le procédé de gravure standard, cette couche d'oxyde ne contient plus que 4% de brome (cf. table V.1). La concentration de l'oxygène présent dans la couche de passivation augmente de 34 à 42% après la surgravure. Cela suggère que pendant la surgravure, la couche d'oxyde relativement riche en brome est oxydée par l'oxygène provenant de la phase gazeuse. La couche de passivation qui est constituée d'un 'sous oxyde' bromé après gravure principale semble donc se transformer (SiO_xBr_y se transforme en SiO_2) grâce au remplacement du brome par de l'oxygène au cours de la surgravure.

Après l'étape de gravure principale, la zone masque contient 10% de brome. Après le procédé de gravure standard, la concentration du brome diminue jusqu'à 1% indiquant une désorption complète du brome pendant l'étape de surgravure.

Dans le chapitre IV (section IV.1.2), nous avons vu que l'épaisseur de l'oxyde de silicium est proportionnelle au rapport SiO_2/Si-Si [31]. De manière similaire, l'épaisseur de la couche de passivation est proportionnelle au rapport SiO_x/Si-Si. Ce rapport reste inchangé et égal à 0,8 après gravure partielle et gravure complète. Ce résultat suggère que la couche de passivation se forme essentiellement pendant l'étape de gravure principale [15,26,27]. En supposant que la longueur d'échappement des photoélectrons du niveau Si2p issus de la couche de passivation est identique à celle mesurée dans un oxyde de silicium (4±0,5 nm), nous estimons que l'épaisseur équivalente du film de passivation est égale à (1,5±0,2 nm). Comme la couche de passivation et l'oxyde de silicium thermique n'ont pas la même densité, leurs longueurs d'échappement ne sont pas rigoureusement identiques. Par conséquent, l'épaisseur équivalente de la couche de passivation estimée ici n'est qu'une approximation. De plus, cette épaisseur est uniquement une épaisseur moyenne puisque le signal XPS enregistré est la moyenne des signaux issus des flancs des différents motifs analysés.

L'analyse du fond des tranchées indique la présence d'une couche contenant très peu d'oxygène après l'étape de gravure principale (5%). Par contre, la concentration d'oxygène augmente rapidement après le procédé de gravure standard (53%) car l'oxygène détecté après gravure complète provient de l'oxyde de grille. Le rapport SiO_x/Si-Si augmente de 0,3

(gravure partielle) à 3,2 (surgravure). Il indique que l'épaisseur de l'oxyde de silicium augmente fortement après le procédé de gravure standard jusqu'à atteindre 4 nm, l'épaisseur initiale étant de 1,8 nm. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats du chapitre IV, montrant que le plasma de HBr/O_2 (contenant 14% d'oxygène) induit une oxydation du substrat de silicium. La désorption du brome est confirmée par la forte diminution de sa concentration (23 à 5%) après l'étape de surgravure.

En zone ouverte, le rapport SiO_x/Si-Si augmente de 0,2 à 5,8 entre la gravure principale et la surgravure. Ce rapport est supérieur à celui calculé au fond des tranchées, il prouve que l'oxyde de silicium est plus épais en zone ouverte qu'au fond des tranchées. Après le procédé de gravure standard, l'épaisseur mesurée par XPS avec une précision de 0,2 nm, est de 5 nm en zone ouverte alors qu'elle vaut 4 nm au fond des tranchées. Ce résultat s'explique par l'effet de la topologie : vitesse de gravure plus importante en zone ouverte qu'en zone dense.

Dans cette section, nous avons montré par analyse XPS que pendant la gravure principale à base de la chimie HBr/O_2, des produits de réaction de type SiO_xBr_y se déposent sur les flancs de la grille pour former des films de passivation qui protègent les flancs de la grille de toute gravure latérale. Ces produits viennent probablement principalement du fond des tranchées où se produisent gravure et pulvérisation de la couche réactive. Après l'étape de gravure principale, ces films sont des oxydes de silicium bromés, ils constituent des sous oxydes poreux (sous stœchiométriques en oxygène). De ce fait, ils sont réactifs et se densifient pendant l'étape de surgravure grâce à une désorption totale du brome.

Dans la section suivante, nous présentons les résultats de l'effet de la durée de surgravure en chimie HBr/O_2 sur les films de passivation.

V.1.2- Impact de la durée de surgravure en plasma HBr/O_2

Nous avons réalisé différentes étapes de gravure sur la même plaque. L'échantillon est d'abord gravé en appliquant les conditions de l'étape de gravure principale jusqu'au voisinage de la détection de la fin de la gravure du silicium (DFA); il reste encore du silicium. Dans ce cas, on fait référence à l'échantillon gravé avec 0% de surgravure. Puis, la plaque est analysée par XPS dans la configuration perpendiculaire. Ensuite, des étapes de surgravure sont appliquées avec des durées différentes : 10, 30 et 60%. L'analyse XPS est effectuée après chaque étape de surgravure. Les conditions opératoires de la gravure sont celles du procédé de gravure standard, développé dans le chapitre III (section III.4).

Les spectres XPS O1s, Si2p et Br3d, enregistrés avec le canon à électrons en mode perpendiculaire après les différentes étapes de gravure, sont représentés dans les figures V.12, V.13 et V.14.

Pour chaque spectre O1s correspondant à 0, 10, 30 et 60% de surgravure, la figure V.12 présente trois contributions :

- un pic provenant du masque dur, situé entre 523 et 525 eV suivant les conditions opératoires du canon à électron,

- un pic situé entre 531,6 et 532,4 eV, attribué à l'oxygène de l'oxyde de grille. En zone ouverte, l'oxygène issu de l'oxyde de grille (spectre non montré ici) se trouve également autour de 532 eV,

- un pic attribué à l'oxygène provenant des flancs de la grille. Son énergie de liaison se trouve entre 529 vers 531 eV quand la durée de surgravure augmente.

Dans chaque spectre Si2p (figure V.13), nous détectons les pics suivants :

- un pic large SiO_x provenant du masque entre 95 et 97 eV,

- un doublet Si2p ($Si2p_{3/2}$ et $Si2p_{½}$) situé à 99,6 et 100,2 eV, originaire du silicium amorphe des flancs,

- un pic SiO_x englobant à la fois la contribution des flancs de la grille et de l'oxyde de grille, situé aux énergies de liaisons comprises entre 101 et 104 eV. Cette hypothèse est justifiée par la présence du pic d'oxygène attribué à l'oxyde de grille et situé entre 531,6 à 532,4 eV suivant l'étape de gravure utilisée (voir la figure V.12).

Dans la région Br3d (cf. figure V.14), nous retrouvons également les différentes contributions détectées dans les spectres O1s (cf. figure V.12) et Si2p (cf. figure V.13) :

- un pic originaire du masque dur, situé entre 59,8 et 62,2 eV,

- un pic provenant des flancs, localisé à une énergie de liaison variant de 66,2 à 68,5 eV,

- un doublet attribué à la fois aux flancs et à l'oxyde de grille, son énergie de liaison varie de 68,1 et 68,5 eV quand la durée de surgravure augmente.

La méthode de correction, basée sur la soustraction de la contribution de l'oxyde de grille aux spectres enregistrés dans la configuration perpendiculaire, est utilisée. Elle permet de séparer le signal issu des flancs et celui provenant de l'oxyde de grille détecté au fond des structures après les différentes étapes de gravure.

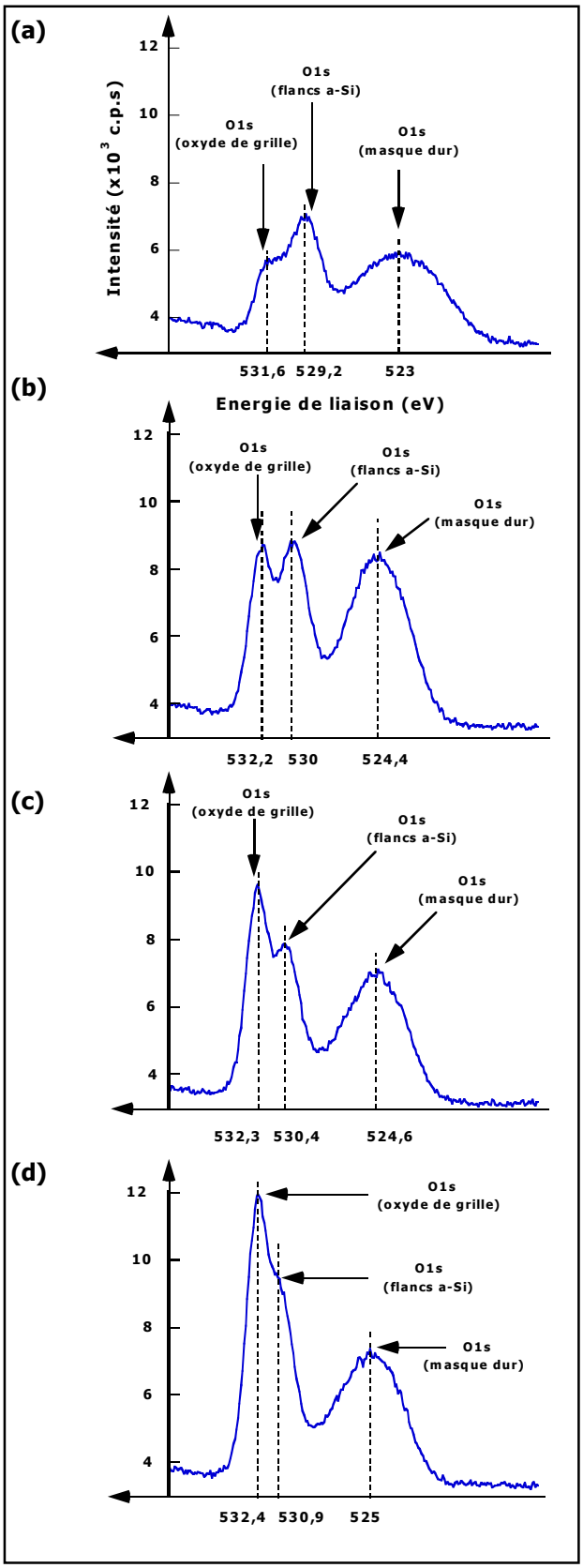


Figure V.12 : Spectres XPS O1s enregistrés avec le canon à électrons, en mode perpendiculaire après : (a) gravure partielle jusqu'à la DFA (0% de surgravure), suivie de différentes étapes de surgravure : 10% (b), 30% (c) et 60% (d).

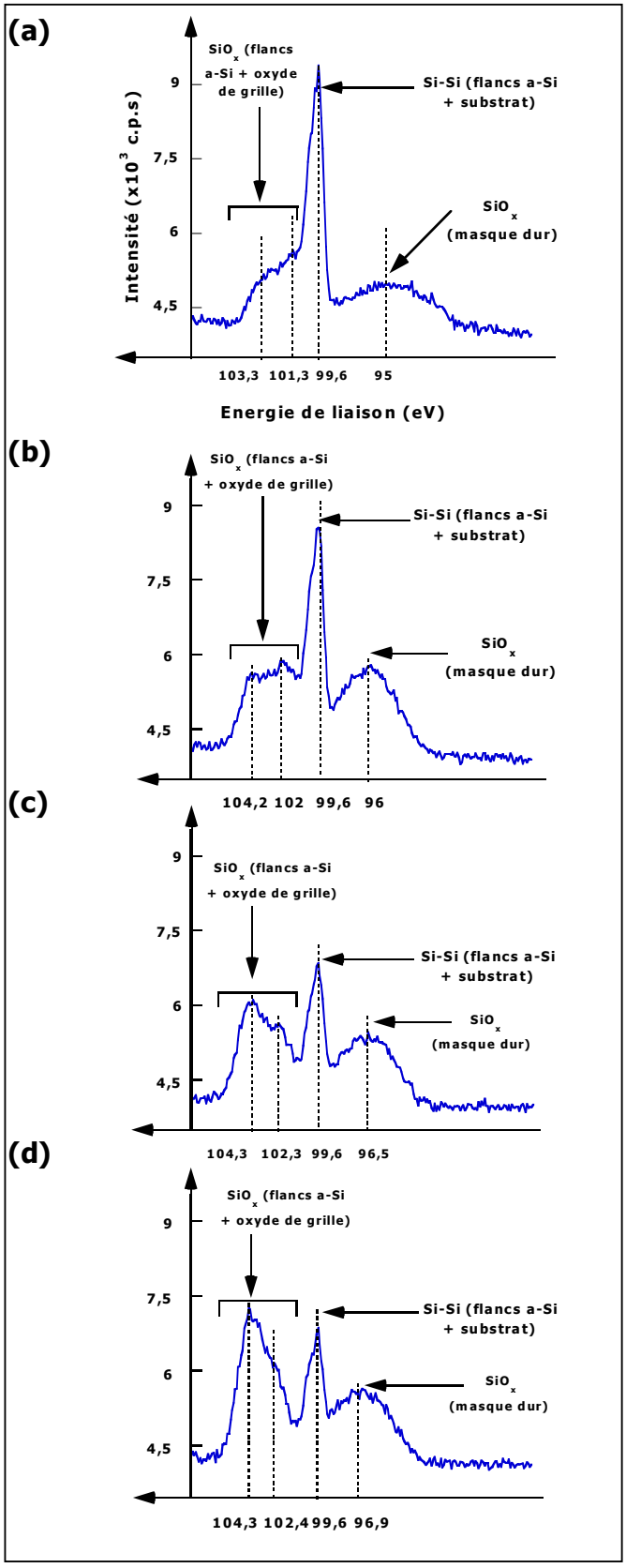


Figure V.13 : Spectres XPS Si2p enregistrés avec le canon à électrons, en mode perpendiculaire après : (a) gravure partielle jusqu'à la DFA (0% de surgravure), suivie de différentes étapes de surgravure : 10% (b), 30% (c) et 60 % (d).

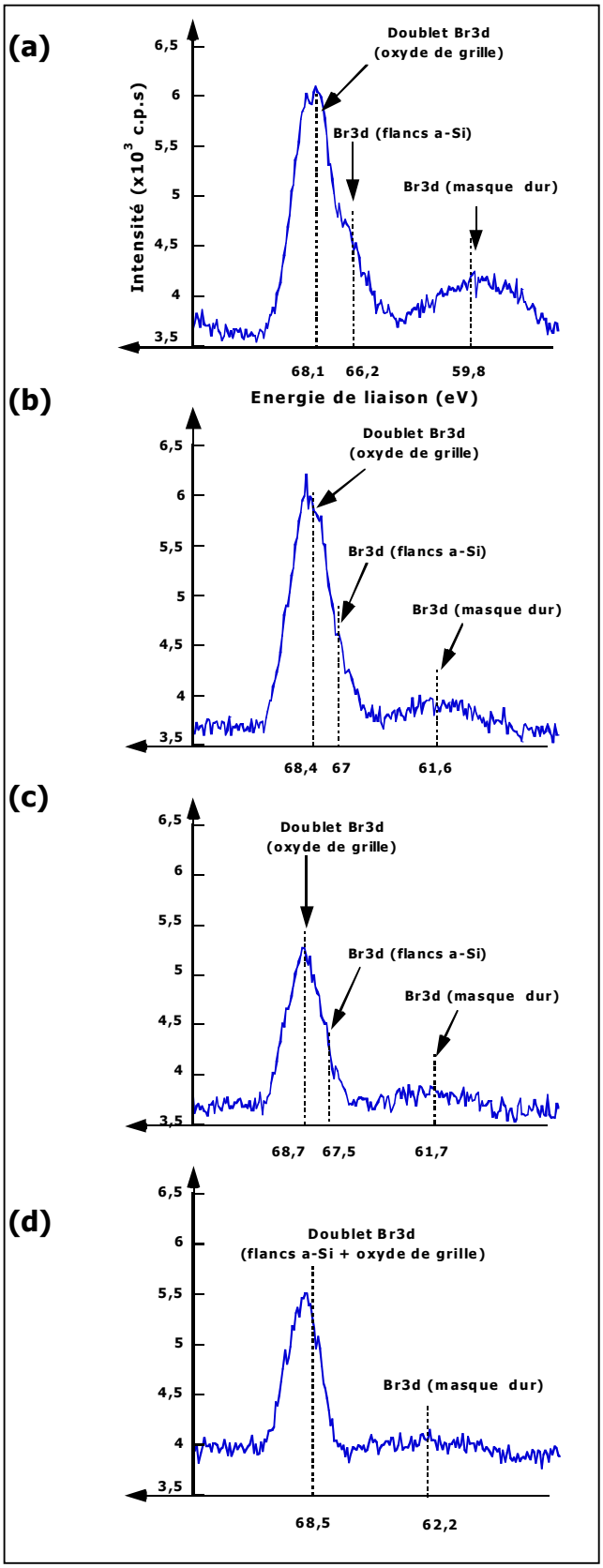


Figure V.14 : Spectres XPS Br3d enregistrés avec le canon à électrons, en mode perpendiculaire après : (a) gravure partielle jusqu'à la DFA (0% de surgravure), suivie de différentes étapes de surgravure : 10% (b), 30% (c) et 60 % (d).

Lorsque la durée de surgravure augmente de 0 à 60% de la gravure principale, les pics O1s, Si2p et Br3d, originaires des flancs de la grille, se déplacent vers les hautes énergies de liaison. Ce déplacement indique que les films de passivation formés sur les flancs de la grille évoluent en fonction du temps d'exposition au plasma HBr/O_2 et que leur nature chimique est modifiée.

L'analyse XPS quantitative permet de déterminer les différents éléments présents dans la couche de passivation après chaque étape de gravure. La figure V.15 représente la composition chimique de cette couche à la fois après gravure principale jusqu'à la DFA et les différentes étapes de surgravure.

La concentration de SiO_x présent dans la couche de passivation reste constante (30 à 35%) en fonction de la durée de surgravure. Ce résultat indique à nouveau que la couche de passivation s'est nécessairement formée pendant la gravure principale par le dépôt de produits de réaction sur les flancs de la grille [14,26]. Ces produits sont formés par pulvérisation sous l'action du bombardement ionique, ils sont sous forme de SiO_xBr_y. Comme l'intensité du pic Si-Si décroît en fonction de la durée de surgarvure, le rapport SiO_x/Si-Si croît, suggérant ainsi une éventuelle augmentation de l'épaisseur de la couche de passivation. Cependant, simultanément, la concentration en oxygène augmente indiquant probablement une densification du film de passivation.

De plus, la concentration en oxygène augmente alors que celle du brome diminue quand la durée de surgravure croît de 0 à 60%. Cette augmentation suggère que la couche de passivation s'oxyde dès le début de l'étape de surgravure (environ 10%). Au contraire, la concentration en brome diminue d'un facteur 3 avec la durée de surgravure indiquant une substitution du brome par de l'oxygène. Ce départ de brome entraîne une densification de la couche, démontrée par la décroissance de l'intensité du pic Si-Si alors que la concentration de SiO_x reste constante.

En effet, comme la couche de passivation devient plus dense après la surgravure (dès 30% de surgravure), la longueur d'échappement des photoélectrons dans le film de passivation diminue. Par conséquent, la densification engendre une diminution apparente de la concentration du silicium de la grille (voir la figure V.15, Si-Si). Le silicium amorphe sous la couche de passivation est écranté quand le film passivant devient très dense. La couche de passivation s'oxyde grâce à la substitution du brome par de l'oxygène. Elle est donc consolidée pendant l'étape de surgravure.

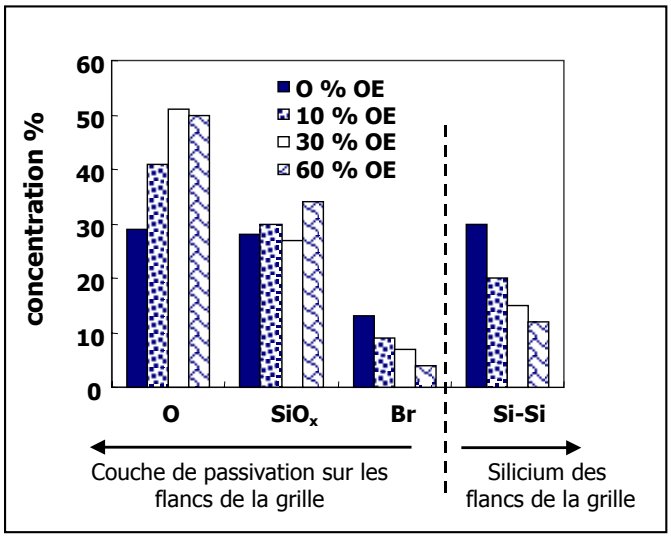


Figure V.15 : Composition chimique de la couche de passivation du réseau dense 125/125 nm déterminée après différentes durées de surgravure en HBr/O_2.

Les résultats de l'analyse XPS quantitative réalisée au fond des tranchées sont résumés dans la table V.2. Ils correspondent aux différentes étapes de gravure : gravure principale jusqu'au voisinage de la DFA (0% de surgravure) et étapes de surgravure successives (10, 30 et 60% de surgravure).

Durée de surgravure	Si-Si (%)	SiO_2 (%)	O (%)	Br (%)
0%	24	30	37	9
10%	11	31	53	5
30%	6	34	56	4
60%	5	35	56	4

Table V.2 : Composition chimique au fond du réseau 125/125 nm après différentes durées de surgravure.

Quand la durée de surgravure augmente, le rapport SiO_2/Si-Si augmente de 1,25 à 7; ce qui signifie que l'épaisseur de l'oxyde de grille croît de 2,2 à 5,3 nm. Nous vérifions à nouveau que le substrat de silicium s'oxyde lors de l'exposition au plasma HBr/O_2. La concentration en oxygène augmente d'un facteur 1,5 en fonction de la durée de surgravure alors que celle de brome diminue de moitié.

L'aspect morphologique du réseau dense de dimension nominale 125/125 nm, ayant subi un procédé de gravure standard avec 60% de surgravure et une trempe dans un bain HF de 2 mn 30 s, est représenté dans la figure V.16. Sur cette image, nous remarquons que l'espace est plus large que les lignes. Les profils de gravure sont droits et ne présentent

qu'un léger notching au pied de la grille. L'anisotropie de gravure est assurée par la formation d'une couche d'oxyde de silicium poreux contenant du brome, pendant l'étape de gravure principale. Cette couche se densifie en fonction de la surgravure par le remplacement du brome par de l'oxygène.

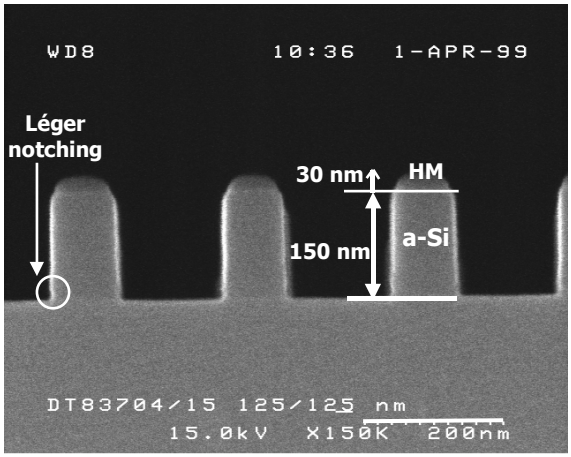


Figure V.16 : Observation en coupe transverse au MEB du réseau dense 125/125 nm, après le procédé de gravure standard de 60% de temps de surgravure et une trempe HF dilué (1%) de 2 mn 30 s.

Le procédé de gravure standard est très robuste, il permet d'obtenir des profils rigoureusement droits même si la durée de surgravure est longue (60%). Une couche de passivation se forme sur les flancs de la grille en silicium pendant l'étape de gravure principale, elle s'oxyde dès le début de la surgravure (10% de surgravure) et se densifie. Elle permet de protéger les flancs en évitant toute gravure latérale et d'assurer une bonne anisotropie de gravure.

Après avoir mis en évidence l'influence de la surgravure sur la nature chimique de la couche de passivation, nous allons présenter dans le paragraphe suivant les résultats relatifs à l'impact de la dilution en oxygène sur la formation de la couche de passivation.

V.1.3- Effet de l'ajout d'oxygène dans un plasma à base de HBr

Dans le chapitre III (section III.2), nous avons vu qu'une étape de gravure principale à base de HBr pur engendre des profils avec une gravure sous le masque. La passivation des flancs de la grille est insuffisante. Un ajout de 14% d'oxygène dans la phase gazeuse de HBr pur améliore l'anisotropie de gravure et les profils de gravure sont ainsi parfaitement droits (cf. figure V.16).

Afin d'évaluer l'impact de l'oxygène sur la nature chimique des films de passivation, nous avons utilisé deux dilutions d'oxygène : 14 et 17% dans le mélange HBr/O_2 pendant l'étape de gravure principale. Les conditions de gravure sont celles du procédé de gravure standard. Grâce au contrôle ellipsométrique effectué en temps réel, nous avons gravé dans les deux cas un film de silicium amorphe de 120 nm d'épaisseur. L'oxyde de grille n'est pas

détecté dans ces conditions. Les échantillons sont ensuite analysés par XPS en mode perpendiculaire afin de déterminer la composition chimique du réseau dense 125/125 nm.

Le but de cette étude est de comparer l'évolution de la composition chimique de la couche de passivation en fonction de la quantité d'oxygène rajoutée dans un plasma à base de HBr.

La figure V.17 représente les résultats de l'analyse XPS quantitative déterminée à partir des spectres enregistrés en mode perpendiculaire avec le canon à électrons.

La concentration de SiO_x augmente de 24 à plus de 40% alors que celle de Si-Si décroît quand la dilution d'oxygène croît de 14 à 17%. Comme le rapport SiO_x/Si-Si est directement lié à l'épaisseur de la couche de passivation, le film de passivation semble plus épais ou plus compact dans le cas de la dilution de 17% d'oxygène.

Quand la quantité d'oxygène augmente de 14 à 17% dans la phase gazeuse, les vitesses de gravure du silicium amorphe sont légèrement différentes (une variation de 15%). Le flux des produits de gravure quittant la surface gravée est donc quasiment constant. Cependant, comme le flux d'oxygène augmente, le flux des produits de gravure oxydés de type SiO_xBr_y (assurant la formation de la couche de passivation) croît, entraînant ainsi une augmentation de l'épaisseur du film passivant.

La concentration du brome diminue quand le flux d'oxygène augmente dans la phase gazeuse indiquant qu'il se produit une désorption du brome, favorisant l'insertion des atomes d'oxygène dans la couche de passivation et induisant ainsi sa densification.

Il existe toutefois une limite à respecter dans l'ajout de l'oxygène en présence d'un plasma de HBr pur, se traduisant par le blocage ou l'arrêt de la gravure du silicium de façon très localisée et la formation de résidus de la gravure sous forme d'îlots. Ces résidus sont obtenus dès que le flux d'oxygène atteint 19% dans le mélange HBr/O_2, pour une puissance de polarisation de 150 W du porte substrat. Ils entraînent alors un arrêt total de la gravure du silicium.

Kuroda et al. [32] ont également observé un arrêt de la gravure du poly silicium dans un plasma de HBr/O_2, dans une chambre de gravure de type RIE, dès que la dilution en oxygène atteint 30%. Une décroissance brutale et rapide de la vitesse de gravure du poly silicium a été observée indiquant que le film SiO_xBr_y, formé pendant la gravure du silicium, est essentiellement proche de SiO_2 d'un point de vue chimique. Ce film est tellement épais qu'il bloque la gravure du silicium [33].

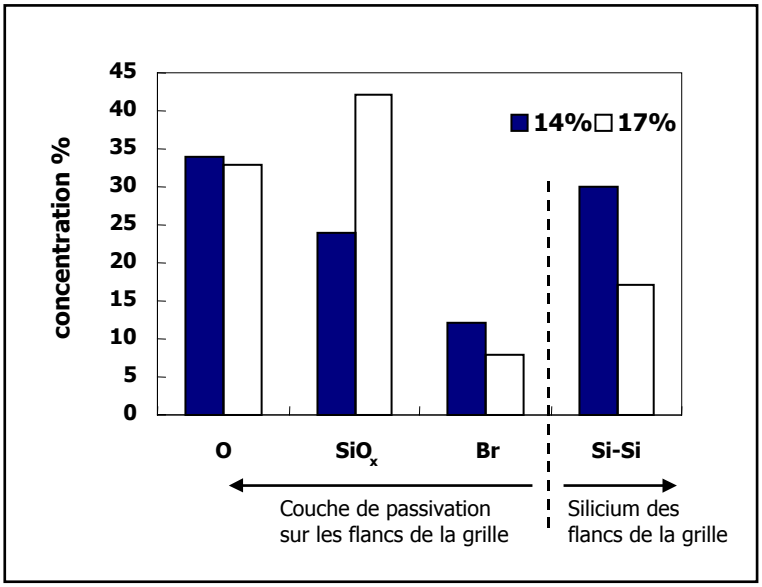


Figure V.17 : Composition chimique des films de passivation du réseau dense 125/125 nm, déterminée après des étapes de gravure principale utilisant 14 et 17% d'oxygène dans HBr/O_2.

Dans ce paragraphe, nous avons montré que la couche de passivation (oxyde de silicium poreux) est une couche réactive dont l'épaisseur est fortement influencée par l'ajout d'oxygène dans un plasma à base de HBr. L'effet de la dilution en oxygène peut s'interpréter par une densification de cette couche. Dans la section suivante, nous analyserons l'effet du passage à l'air sur la composition chimique de la couche de passivation juste après l'étape de gravure principale.

V.1.4- Evolution de la couche de passivation au passage à l'air

Après l'étape de gravure principale du procédé standard (la dilution en oxygène étant de 14%), une plaque est analysée par XPS en mode perpendiculaire. Un autre échantillon est exposé à l'atmosphère, après gravure jusqu'à la DFA (la dilution en oxygène étant alors de 17%). Ensuite, il subit une analyse XPS dans les mêmes conditions.

La figure V.18 montre les spectres XPS Si2p enregistrés avec le canon à électrons dans ces deux cas. Nous y représentons également le spectre acquis sur un autre échantillon qui a subi une surgravure de 60% (cf. section V.1.2). Dans ces spectres, nous identifions trois contributions :

- un pic originaire de l'oxyde du masque dur situé à entre 93 et 96 eV,

- le doublet Si2p localisé aux énergies de liaison 99,6 et 100,2 eV. Il est originaire des flancs de la grille et du fond des tranchées dans le cas (a) alors qu'il provient du substrat et des flancs de la grille dans les cas (b) et (c),

- une contribution SiO_x attribuée aux flancs de la grille et à l'oxyde de grille dans les cas (b) et (c), située aux énergies de liaisons entre 102 et 104 eV. Dans le cas (a), le pic SiO_x provient des flancs de la grille puisqu'au fond des tranchées, la couche réactive est légèrement oxygénée mais ne contient pas de pic SiO_2 (voir la section V.1.1.1, figure V.5.b).

La figure V.19 présente la composition chimique de la couche de passivation déterminée après les différentes étapes suivantes :

- gravure principale du procédé de gravure standard (ME),

- procédé de gravure standard avec une surgravure de 60% (60% OE),

- exposition à l'air précédée d'une gravure jusqu'à la DFA à base de HBr/O_2 (17% de O_2 dans la phase gazeuse) (Air).

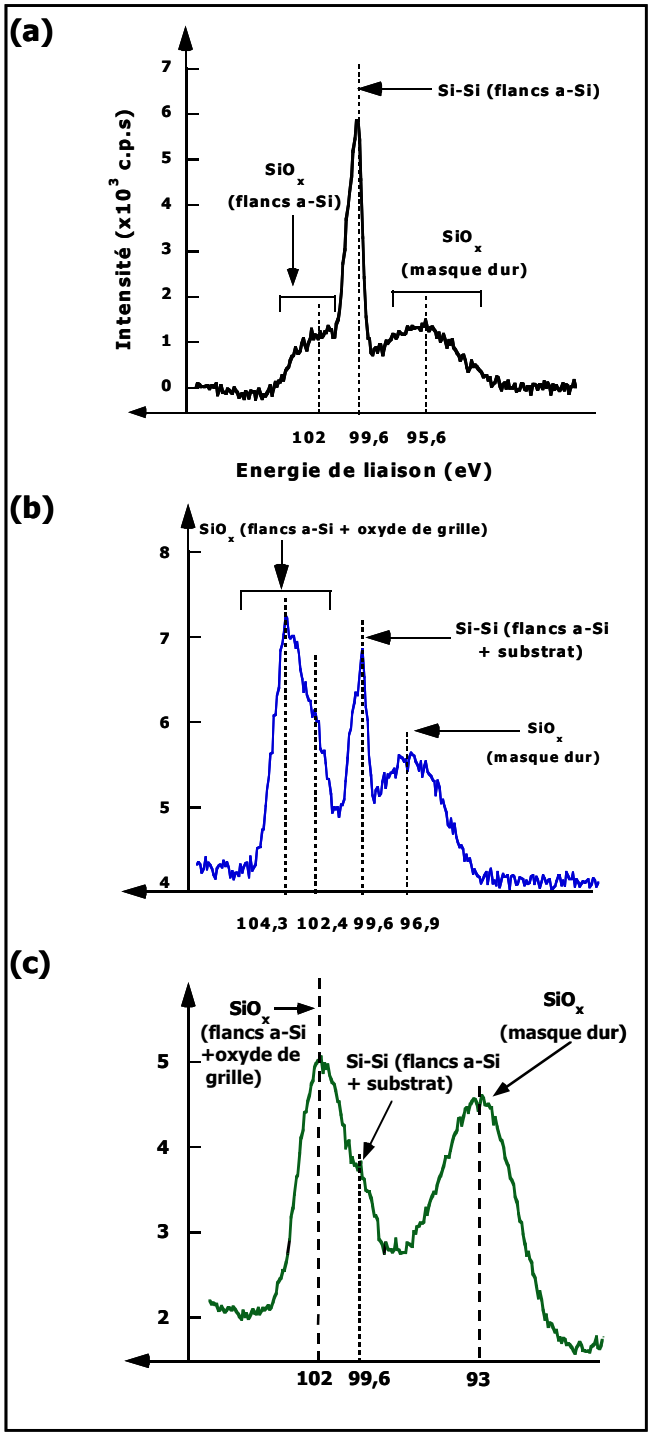


Figure V.18 : Spectres XPS Si2p enregistrés avec le canon à électrons en mode perpendiculaire après : (a) étape de gravure principale (14% d'oxygène), (b) surgravure de 60%, (c) : exposition à l'air après gravure jusqu'à la DFA (17% d'oxygène).

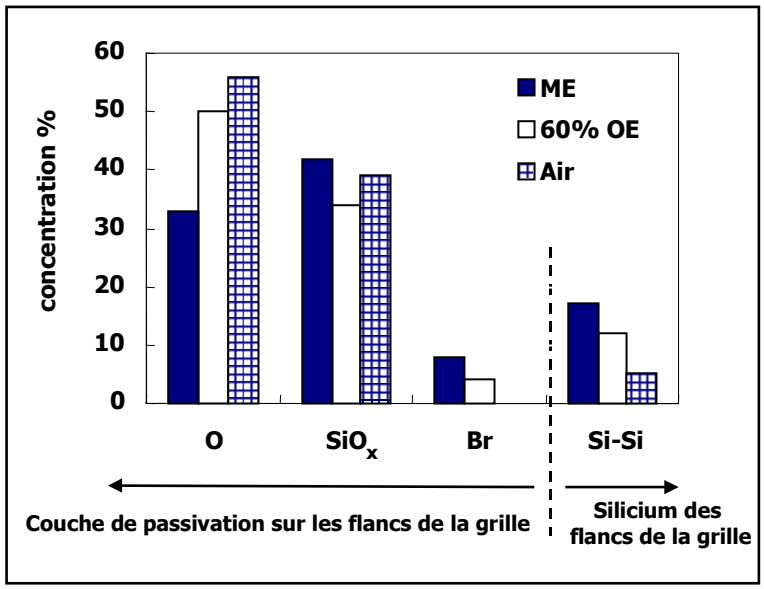


Figure V.19 : Composition chimique de la couche de passivation déterminée par analyse XPS après différentes étapes de gravure.

La concentration de SiO_x reste quasiment inchangée alors que la concentration de Si-Si diminue entre la gravure principale et le passage à l'air. La concentration d'oxygène augmente (de 30 à ~60%) alors que celle du brome diminue jusqu'à disparaître (de 10 à 0%) quand la plaque est exposée à l'air.

Dans ce paragraphe, nous avons montré que le film de passivation s'oxyde de la même manière pendant une surgravure longue qu'au passage à l'air. Cette oxydation aboutit à la densification du film par substitution du brome par de l'oxygène. Cette substitution se traduit par la transformation de la couche de passivation d'un 'sous oxyde de silicium' en un oxyde de silicium proche d'un oxyde thermique, d'un point de vue chimique. Après surgravure, le silicium atteint le degré d'oxydation maximal (+4). La densification de la couche de passivation entraîne une diminution de la longueur d'échappement des photoélectrons Si2p, originaires des flancs de la grille en silicium. D'où la décroissance de la concentration de Si-Si. Dans la section suivante, nous présentons les résultats relatifs à l'effet de la puissance de polarisation du porte substrat sur la nature chimique de la couche de passivation.

V.1.5- Influence de l'énergie des ions sur la formation de la couche de passivation

L'énergie des ions est un facteur important dans la gravure plasma de la grille en silicium. Dans un procédé de gravure, cette énergie est suffisamment importante (100 à 150 eV) pendant l'étape de gravure principale afin que le silicium se grave rapidement. Pour assurer une bonne sélectivité de gravure du silicium vis à vis de l'oxyde de grille très mince, elle est fortement diminuée pendant l'étape de surgravure (entre 50 et 70 eV).

Pour évaluer le rôle de l'énergie des ions sur la formation de la couche de passivation, nous avons travaillé à deux puissances de polarisation du porte substrat pendant

l'étape de gravure principale : 150 et 300 W. Ces puissances de polarisation génèrent des tensions d'auto-polarisation respectives de 150 et 300 V. Comme le potentiel plasma est de l'ordre de 10 eV dans la chambre de gravure, les énergies d'ions, arrivant à la surface de l'échantillon, sont alors de 160 eV et 310 eV. Les autres paramètres sont ceux du procédé de gravure standard. Dans les deux cas, nous avons gravé la même épaisseur de silicium amorphe (environ 120 nm), contrôlée par ellipsométrie. Les spectres XPS Si2p enregistrés en mode perpendiculaire avec le canon à électrons dans ces conditions sont présentés dans la figure V.20. Les résultats de l'analyse XPS quantitative de la composition de la couche de passivation formée dans chaque cas sont résumés dans la figure V.21.

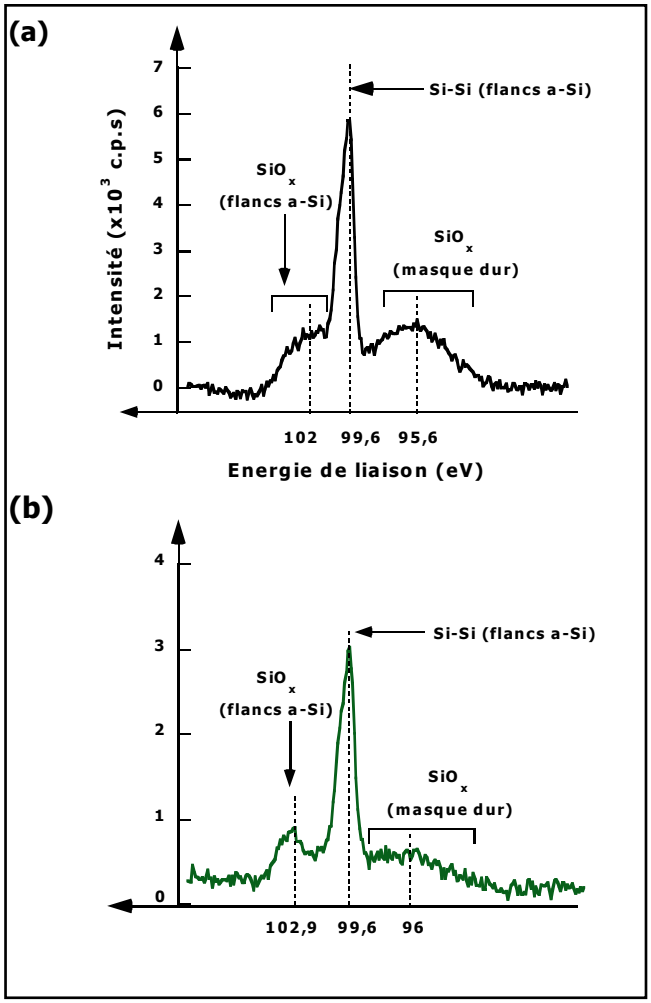


Figure V.20 : Spectres XPS Si2p enregistrés avec le canon à électrons en mode perpendiculaire après gravure principale utilisant deux puissances de polarisation du substrat : (a) 150 W, (b) : 300 W.

Dans ces conditions, la concentration de SiO_x, provenant du film de passivation, reste inchangée (figure V.21). Cependant, la concentration de Si-Si, provenant de la grille, augmente avec la puissance de polarisation du porte substrat. Par conséquent, le rapport SiO_x/Si-Si diminue. la couche de passivation est moins dense quand l'énergie des ions est importante. La concentration en oxygène présent dans la couche diminue également avec l'énergie des ions.

La concentration de SiO_x est identique dans les deux cas, cela signifie que la quantité des produits de gravure oxydés (SiO_xBr_y) est indépendante de l'énergie des ions. Ces produits se forment lors de la gravure partielle et se déposent sur les flancs de la grille. Bien que les vitesses de gravure du silicium soient différentes (168 nm/mn à 150 W et 240 nm/mn à 300 W), nous supposons que le flux total des produits de gravure oxydés est le même et ne dépend que de la quantité d'oxygène présente dans la phase gazeuse. Comme l'épaisseur gravée dans les deux cas est la même et que les vitesses de gravure sont différentes, le temps d'exposition au plasma HBr/O_2 est plus long dans le cas à faible énergie des ions. Par conséquent, la couche de passivation est exposée plus longtemps à l'oxygène du plasma à 150 W; ce qui la rend plus dense, d'où la décroissance de la concentration de Si-Si. Ce résultat est en parfait accord avec l'ajout d'oxygène dans un plasma HBr/O_2 (cf. § V.1.3).

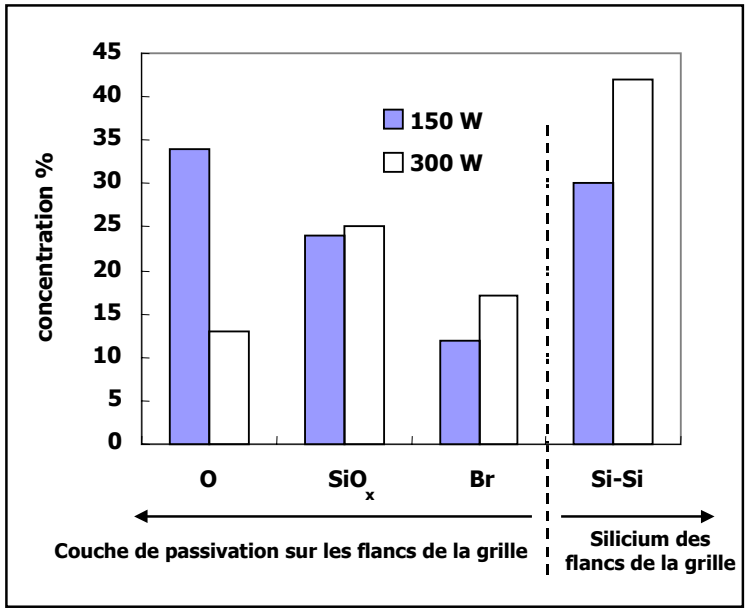


Figure V.21 : Composition chimique des films de passivation, déterminée par analyse XPS, après deux étapes de gravure principale utilisant des puissances de polarisation de 150 et 300 W.

Dans la section suivante, nous montrons l'impact de la chimie utilisée pendant l'étape de gravure principale sur la nature physico-chimique des films de passivation.

V.1.6- Influence de la chimie pendant l'étape de gravure principale

La chimie retenue dans cette étude pour la gravure des grilles en silicium amorphe pour les futures générations sub-0,1 µm, est une chimie à base de HBr/O_2 capable d'assurer une bonne anisotropie de gravure, sans générer de défaut au pied de la grille. Toutefois, il est intéressant d'explorer d'autres chimies largement utilisées dans le domaine de la gravure

de la grille en poly silicium, telles que $HBr/Cl_2/O_2$ et Cl_2/O_2 afin d'évaluer l'impact de la chimie sur les films de passivation à la fois en terme d'épaisseur et de composition chimique.

Nous avons alors analysé l'effet de la chimie utilisée pendant la gravure sur la composition de la couche de passivation formée sur les flancs de la grille. A ces fins, pour chaque chimie, nous avons adapté la dilution de l'oxygène dans la phase gazeuse afin d'obtenir des profils parfaitement verticaux et d'assurer une bonne sélectivité de gravure du silicium vis à vis de l'oxyde de grille très mince. Les dilutions en oxygène retenues sont de 14% pour les chimies HBr/O_2 et Cl_2/O_2 et 9% pour le mélange $HBr/Cl_2/O_2$. Les sélectivités obtenues sont alors comprises entre 50 (cas de Cl_2/O_2) et 100 (cas de HBr/O_2).

Trois échantillons constitués d'empilements grille sont gravés. Les conditions opératoires sont celles de l'étape de gravure principale du procédé de gravure standard, développé dans le chapitre III (section III.4). Après la gravure, chaque échantillon est analysé par XPS en mode perpendiculaire. La composition chimique des films de passivation formés dans chaque cas, déterminée par analyse XPS quantitative, est représentée dans la figure V.22.

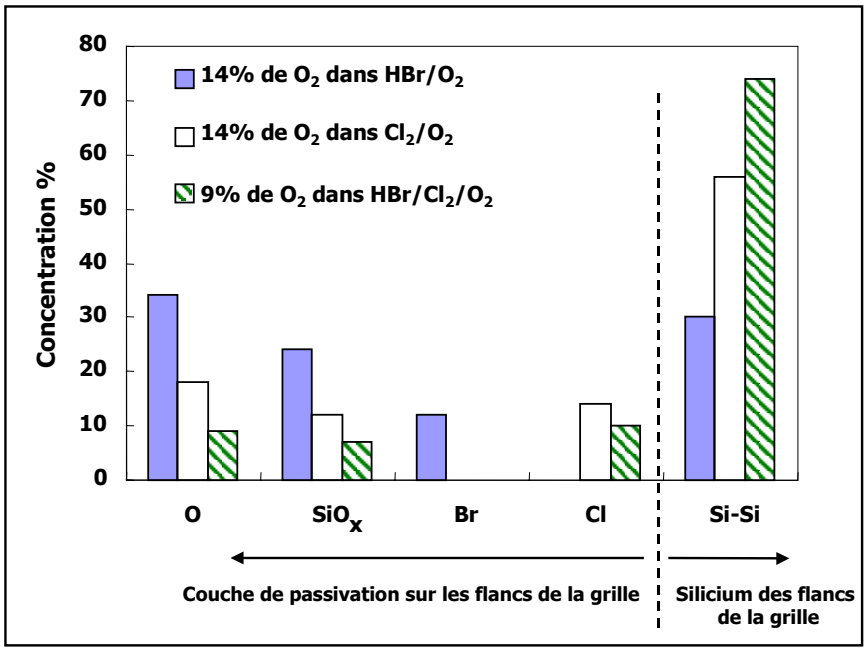


Figure V.22 : Composition chimique des films de passivation après des étapes de gravure principale à base de HBr/O_2, Cl_2/O_2 et $HBr/Cl_2/O_2$.

La couche de passivation formée sur les flancs de la grille en silicium est une couche d'oxyde de silicium contenant environ 10% d'halogène. Elle est formée par le dépôt des produits de gravure SiO_xBr_y ou SiO_xCl_y sur les flancs de la grille. Les concentrations des éléments O, SiO_x, Br et Cl, représentent directement la couche de passivation et le rapport SiO_x/Si-Si est directement lié à l'épaisseur équivalente de la couche de passivation. Dans le cas de la chimie HBr/O_2, le rapport SiO_x/Si-Si est le plus élevé indiquant la formation d'une couche plus épaisse qu'en présence d'une chimie à base de chlore. Par conséquent, les photoélectrons Si2p provenant des flancs de la grille sont écrantés et l'on détecte une

quantité de silicium plus faible dans le cas de HBr/O_2. De plus, la concentration en oxygène est la plus élevée en chimie HBr/O_2, elle nous renseigne sur le degré d'oxydation de la couche de passivation. Avec la chimie HBr/O_2, la couche de passivation est plus épaisse et plus dense qu'avec une chimie à base de chlore.

La couche de passivation semble plus mince avec $HBr/Cl_2/O_2$ où la dilution d'oxygène est la plus faible (9%). Quand la chimie $HBr/Cl_2/O_2$ est utilisée, la couche de passivation ne contient pas de brome.

Tous les résultats de l'analyse XPS convergent pour montrer que la couche de passivation est amincie dès qu'on introduit du chlore dans la phase gazeuse du plasma et quand la dilution d'oxygène dans une phase gazeuse donnée est la plus faible. Au contraire, elle est plus épaisse quand on utilise une chimie à base de HBr/O_2.

V.1.7- Morphologie de la couche de passivation

Afin d'avoir des renseignements sur la morphologie de la couche de passivation, nous avons réalisé des observations au microscope électronique à transmission sur un échantillon aminci par la technique de faisceau d'ions focalisés (FIB). Des informations portant à la fois sur la nature chimique, la forme et l'épaisseur de cette couche sont obtenues. La figure V.23 montre une image du motif dont la dimension nominale est de 125 nm. Après l'étape de gravure principale du procédé de gravure standard, le dépôt d'un film de poly Si, de 200 nm d'épaisseur, est effectué sur l'échantillon afin d'augmenter le contraste et permettre de distinguer la couche de passivation du silicium de la grille.

L'image est une cartographie chimique obtenue par la superposition de deux images réalisées par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS). L'une est réalisée près du seuil d'énergie des électrons de SiO_2 et l'autre au seuil d'énergie de Si. Cette image révèle que la couche de passivation formée sur les flancs de la grille est une couche d'oxyde de silicium. Cette observation confirme les résultats de l'analyse XPS.

Cette couche n'est pas homogène, son épaisseur diminue du sommet vers le bas de la grille (8 nm au sommet contre 4 nm au milieu du motif). Cette information est de grande importance puisque l'analyse XPS ne permet pas de distinguer le haut du bas de la grille en terme d'épaisseur. Seule une moyenne de l'épaisseur de la couche est déterminée.

La quasi-absence de passivation au pied de la grille confirme le mécanisme de formation de la couche sur les flancs des motifs. Le sommet de la grille est plus exposé au plasma que son pied. Par conséquent, la passivation est importante en haut mais insuffisante au pied de la grille. Ce manque de passivation peut favoriser la formation de certains défauts tels que le notching [34,35]. Des théories diverses permettent de donner une interprétation à ce phénomène. A l'heure actuelle, l'origine du mécanisme de formation du notching est largement débattue : certains auteurs l'attribuent à un effet purement physique alors que d'autres l'associent plutôt à une origine chimique. Ainsi, Hwang et Giapis [35] proposent une explication, basée sur la présence de champs électriques à l'interface Si/SiO_2. Ces champs électriques seraient induits par des effets de charge locaux résultant de la différence des distributions d'énergie des ions (anisotrope) et des électrons (isotrope). Chang et Sawin [36] proposent une autre alternative pour expliquer la formation du notching qu'ils attribuent à l'apparition de contraintes à l'interface Si/SiO_2 pendant la gravure, augmentant ainsi la

gravure spontanée du silicium par les espèces neutres du plasma. Lee et al. [37] expliquent l'apparition du notching lors de la gravure du silicium dans les réacteurs HDP par la combinaison des effets de charge et des réactions chimiques entre le silicium et les atomes de brome ou de chlore. Ils obtiennent ainsi des résultats comparables aux nôtres. Ainsi, nous proposons que le notching est vraisemblablement dû à la combinaison de plusieurs phénomènes :

- des effets de charges locaux sur les motifs peuvent générer le notching. Sous l'effet d'un champ électrique local, les ions sont défléchis et peuvent ainsi initier le perçage de la couche de passivation, plus mince au pied de la grille qu'en son sommet,

- lorsqu'elle est percée, les ions peuvent poursuivre la gravure du silicium et générer l'encoche caractéristique du notching. Des études complémentaires en cours montrent qu'en l'absence de cette couche de passivation, les neutres du plasma (Cl, Br) gravent latéralement le silicium. Le notching est donc vraisemblablement la conjonction de ces effets.

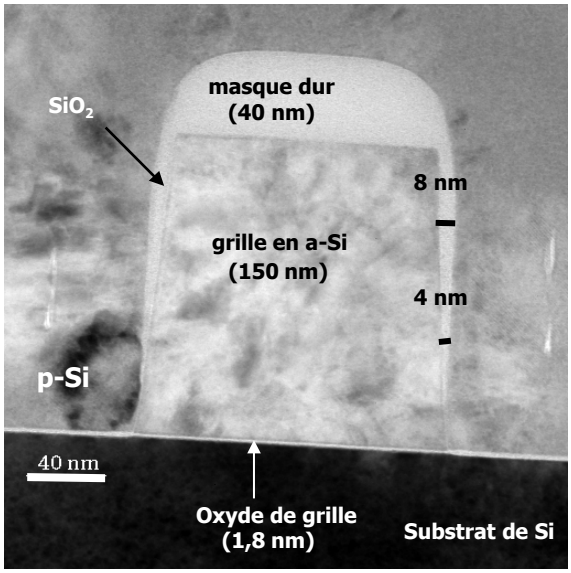


Figure V.23 : Image FIB/TEM/EELS du réseau dense 125/125 nm après l'étape de gravure principale du procédé de gravure standard.

Nous avons démontré par analyse XPS que l'utilisation d'une chimie à base de HBr/O_2 entraîne la formation de films de passivation très épais. Ces films ont une épaisseur de 8 nm au sommet sur les flancs de la grille mais également sur les flancs du masque. Par conséquent, la dimension du masque, préalablement définie par l'étape de la microphotolithographie, s'accroît d'environ 8 nm de chaque côté pendant la gravure. Au total, une augmentation de la largeur du masque de 16 nm est vraisemblable pour une dimension nominale de 125 nm. Cet élargissement de la ligne peut induire un gain important de CD. Cette déviation autour la dimension nominale dépasse largement la tolérance inférieure à 10% pour les structures sub-0,1 µm.

V.2- Influence de la nature du masque sur les profils

Bell et al. [28] ont montré précédemment que la nature du masque influe sur la sélectivité de gravure du poly Si vis à vis de l'oxyde de grille. L'utilisation d'un masque dur améliore la sélectivité d'un facteur 3, en chimie $HBr/Cl_2/O_2$, par rapport à l'utilisation d'un masque en résine.

Dans cette étude, pour évaluer l'impact de la nature du masque sur la morphologie des profils lors de la gravure de la grille, nous avons utilisé un masque de résine (d'épaisseur égale à 0,3 µm) à la place du masque dur. Les conditions opératoires sont celles de l'étape de gravure principale du procédé de gravure standard.

Lors de la gravure, nous avons obtenu des profils de gravure présentant une pente et des facettes (cf. figure V.24.a). En diminuant la dilution de l'oxygène de 14 à 2%, la forme des profils est fortement améliorée. On passe d'un profil avec une pente, pour une dilution de 14% d'oxygène, à un profil droit quand la phase gazeuse contient uniquement 2% d'oxygène (cf. figure V.24.b). La chimie HBr/O_2 s'avère très polymérisante dans le cas de la résine.

A dilution égale d'oxygène dans HBr/O_2, la nature du masque modifie énormément la passivation des flancs et la forme des profils. Dans le cas d'un masque dur de 50 nm d'épaisseur, des profils relativement droits sont obtenus (cf. figure V.16) alors que des profils pentus sont observés quand le masque de résine (0,3 µm d'épaisseur) est utilisé (cf. figure V.24.a), après gravure standard.

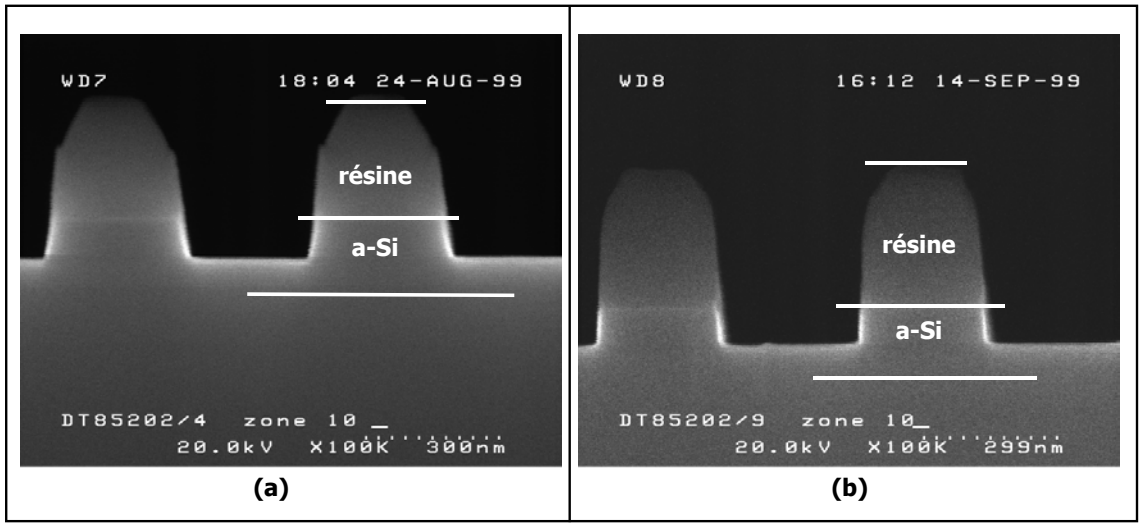


Figure V.24 : Observations au MEB du réseau dense 0,3/0,4 µm après des étapes de la gravure principale utilisant (a) : 14%, (b) : 2% d'oxygène dans HBr/O_2. Les conditions opératoires sont celles du procédé de gravure standard.

La couche de passivation se forme par le re-dépôt des produits de gravure oxydés sur les flancs de la grille pendant l'étape de gravure principale. Vahedi et al [38] ont modélisé le

mécanisme de la gravure de la grille en poly silicium en tenant compte du dépôt. En effet, une compétition entre la gravure et le dépôt s'établit lors de la gravure de silicium poly masqué avec de la résine. La pente des profils est donnée par l'angle ϕ :

$$\phi = \mathbf{arctan(V_d/V_g)}$$

où $\mathbf{V_d}$ et $\mathbf{V_g}$ sont respectivement les vitesses de dépôt et de gravure du poly Si.

Le dépôt est plus important sur les flancs de la grille qu'au fond des tranchées qui sont soumises à la fois à une pulvérisation physique et chimique. Ce modèle est validé à la fois en présence des chimies $HB/Cl_2/O_2$ et Cl_2/O_2. Il prédit le facettage de la résine, induit par le bombardement ionique. Il reproduit également l'impact de l'oxygène sur la forme des profils. Il prévoit un gain de CD (élargissement de la ligne) quand la passivation des flancs de la grille est trop importante (quantité d'oxygène importante) et par conséquent, des profils pentus sont générés.

V.3- Bilan et discussion

Lors de la gravure de la grille en silicium, l'étape de gravure principale permet de déterminer l'anisotropie de gravure. Dans notre procédé de gravure standard, cette étape est à base de la chimie HBr/O_2, elle permet de graver rapidement le silicium et d'obtenir des profils de gravure parfaitement droits.

La présence d'oxygène dans la phase gazeuse du plasma utilisé permet de former des produits de gravure à base de silicium, d'oxygène et de brome (du type SiO_xBr_y, avec x proche de 2). Ces produits non volatils proviennent en partie de la pulvérisation de la couche réactive qui se forme à la surface du silicium au fond des tranchées. Ils ne se forment que si l'énergie des ions qui bombardent le substrat est supérieure à environ 70 à 80 eV et se déposent sur les flancs de la grille en silicium pendant la gravure assurant ainsi l'anisotropie de gravure (cf. figure V.25).

Dans notre procédé de gravure, l'énergie des ions est d'environ 150 eV. C'est un facteur très important puisqu'elle permet la formation et la pulvérisation des produits de gravure. L'accumulation de ces produits, déposés sur les flancs de la grille en silicium, en présence de plasma, génère une couche de passivation.

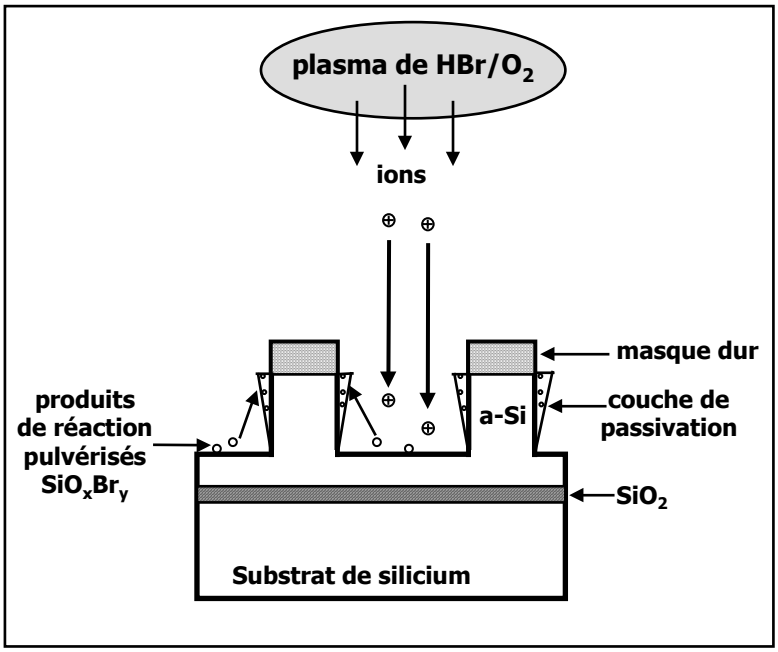


Figure V.25 : Schéma du mécanisme de formation de la couche de passivation.

Les analyses de surface réalisées par XPS montrent que la couche de passivation qui se forme sur les flancs de la grille pendant la gravure principale est du type SiO_xBr_y, avec x proche de 2. D'un point de vue chimique, cette couche peut être assimilée à un oxyde de silicium poreux. Elle est sous stœchiométrique en oxygène et contient du brome dans le cas d'une chimie HBr/O_2.

La porosité et la sous stœchiométrie en oxygène rendent cette couche réactive, sa nature chimique est fortement modifiée par la quantité d'oxygène présente dans le plasma. En effet, l'ajout d'oxygène dans un plasma à base de HBr semble renforcer cette couche en la densifiant. Cette densification est induite par la désorption du brome qu'elle contient et qui est substitué par des atomes d'oxygène pendant l'étape de surgravure ou après une remise à l'air.

Pendant l'étape de surgravure, la couche de passivation n'est plus alimentée par les produits de gravure puisque l'énergie des ions n'est plus que de l'ordre de 70 eV. L'oxygène présent dans la phase gazeuse du plasma HBr/O_2 permet de densifier la couche en se substituant au brome.

Finalement, dans le cas de la chimie HBr/O_2, la couche de passivation est plus épaisse au sommet qu'au pied de la grille (voir la figure V.23) puisque le sommet de la grille est exposé au plasma plus longtemps que le pied de la grille. Après l'étape de gravure principale suivie d'une remise à l'air, ces films ont une épaisseur de 8 nm au sommet de la grille.

L'étude basée sur l'analyse chimique réalisée par XPS montre que l'épaisseur et la nature chimique de la couche de passivation dépendent de la chimie utilisée et des conditions du plasma. Dans le cas d'une chimie à base de chlore, la couche de passivation semble moins épaisse que dans le cas d'une chimie à base de brome.

Bien que la chimie HBr/O_2 soit retenue pour la bonne sélectivité de gravure des grilles en silicium pour les motifs sub-0,1 µm, les résultats des analyses XPS montrent clairement que des films de passivation épais se forment sur les flancs. Ils permettent de bloquer les réactions spontanées et assurer ainsi une gravure anisotrope. Pour des grilles de petites dimensions, des variations de cote induites par ces films peuvent être importantes.

V.4- Conclusion

La spectroscopie de photoélectrons X est la technique la mieux appropriée à l'analyse des couches de passivation. Elle permet de comprendre le mécanisme de formation des films de passivation sur les flancs de la grille pendant la gravure. Ces films servent à bloquer toute gravure latérale. L'analyse XPS quantitative montre qu'ils sont constitués d'oxydes de silicium, non stœchiométriques, contenant environ 10% d'halogène. Ils s'oxydent dès les premiers instants de l'étape de surgravure, entraînant ainsi leur densification à travers une substitution du brome par de l'oxygène. Nous avons mis en évidence la formation de films de passivation très épais dans le cas d'un plasma HBr/O_2 et plus minces dès qu'une chimie chlorée est introduite dans la phase gazeuse. La couche de passivation, formée en présence d'un plasma $HBr/Cl_2/O_2$, ne contient pas de brome mais du chlore. Cette constatation suppose qu'en présence du plasma $HBr/Cl_2/O_2$, seules les espèces les plus réactives à base de chlore sont responsables de la gravure.

De plus, la couche de passivation est fortement sensible à la dilution d'oxygène dans un plasma à base de HBr :

- une étape de gravure principale à base de HBr pur engendre une passivation insuffisante des profils et par conséquent, une gravure sous le masque,

- pour une dilution d'oxygène de 14% dans HBr/O_2, les structures présentent des profils parfaitement droits et sans aucun défaut. La passivation est suffisante dans ce cas et l'épaisseur du film passivant reste inchangée après la gravure principale et le procédé de gravure standard. Cette information suggère que la formation de la couche de passivation ait lieu pendant la gravure principale [14,28]. L'addition d'une faible quantité d'oxygène dans un plasma de HBr permet d'améliorer l'anisotropie de gravure [14,28]. Cependant, une dilution importante d'oxygène (19%) dans un plasma HBr engendre un arrêt complet de la gravure.

Par ailleurs, le film de passivation se modifie chimiquement au passage à l'air. En effet, quand la plaque est exposée à l'air, quelle que soit la durée d'exposition, l'analyse XPS quantitative montre une substitution totale du brome. La couche de passivation se densifie, le brome est remplacé par de l'oxygène. Cette densification est observée au niveau du pic SiO_x dont l'énergie de liaison se déplace vers les hautes valeurs et se rapproche de l'énergie de liaison d'un oxyde de silicium thermique (104 eV).

La nature chimique de la couche de passivation dépend énormément de l'énergie des ions et de la durée d'exposition au plasma. L'énergie des ions joue un rôle important dans la formation de la couche de passivation en chimie HBr/O_2. La couche semble plus dense dans le cas d'une puissance de polarisation de 150 W, comparé au cas 300 W. Ce résultat est en

parfait accord avec l'effet de la durée de surgravure. Une surgravure longue induit la formation d'une couche plus dense et de degré d'oxydation élevé.

La couche de passivation se densifie par l'ajout d'oxygène dans un plasma de HBr/O_2 ou $HBr/Cl_2/O_2$, ou par le passage à l'air. Le chlore et le brome présents dans le film de passivation sont substitués par l'oxygène présent dans la phase gazeuse ou dans l'atmosphère. La couche de passivation se transforme d'un matériau de type SiO_x ($x<2$) en un matériau très proche chimiquement d'un oxyde de silicium thermique. C'est une couche moins réactive que celle formée pendant l'étape de gravure principale. La présence d'oxygène lui permet de se densifier.

Références :

1 K. Kasama, 46th International Symposium of the AVS, Seattle, WA., 1999, p. 200, PS1-ThA1.

2 C. Le Goff, M. C. Peignon, G. Turban, et R. Bilhant, J. Vac. Technol. A. **15,** 579 (1997).

3 R. A. Gottosho, C. W. Jurgensen, et D. J. Vitkavage, J. Vac. Sci. Technol. B. **10,** 2133 (1992).

4 O. Joubert, G. S. Oehrlein, M. Surendra, et Y. Zhang, J. Vac. Sci. Technol. A. **12,** 1957 (1994).

5 H. Shan, B. K. Srinivasan, D. W. Jillie, J. S. Multani, et W. J. Lo, J. Electrochem. Soc. **141,** 2904 (1994).

6 E. S. G. Shaqfeh et C. W. Jurgensen, J. Appl. Phys. **66,** 4664 (1989).

7 M. A. Vyvoda, H. Lee, M. V. Malyshev, F. P. Klemens, M. Cerullo, V. M. Donnelly, D. B. Graves, A. Kornbilt, et J. T. C. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A **16,** 3247 (1998).

8 H. Hübner et M. Engelhardt, J. Electrochem. Soc. **141,** 2453 (1994).

9 J. I. Ulacia, C. J. Petti, et J. P. McVittie, J. Electrochem. Soc. **135,** 1521 (1988).

10 A. C. Westerheim, A. H. Labun, J. H. Dubash, J. C. Arnold, H. H. Sawin, et V. Yu-Wang, J. Vac. Sci. Technol. A. **13,** 853 (1995).

11 H. L. Denton et R. M. Wallace, SPIE, Seattle, WA., 1992, p. 36.

12 M. Haverlag, G. S. Oehrlein, et D. Vender, J. Vac. Sci. Technol. B **12,** 96 (1994).

13 K. V. Guinn et V. M. Donnelly, J. Appl. Phys **75,** 2227 (1994).

14 K. V. Guinn, C. C. Cheng, et V. M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. B **13,** 214 (1995).

15 F. H. Bell, O. Joubert, et L. Vallier, J. Vac. Sci. Technol. B. **14,** 1796 (1996).

16 D. L. Flamm et V. M. Donnelly, Plasma Chem Plasma Process. **1,** 317 (1981).

17 D. L. Flamm, V. M. Donnelly, et D. E. Ibbotson, *VLSI Electronics Microstructure Science*, Einspruch, N. G. ed. (Academic New York, New York, 1984).

18 G. K. Herb, D. J. Rieger, et K. Shields, Solid State Technol. **30,** 109 (1987).

19 D. L. Smith, *VLSI Electronics Microstructure Science*, Einspruch, N. G. ed. (Academic New York, New York, 1984).

20 M. Sato et Y. Arita, J. Electrochem. Soc. **134,** 2856 (1987).

21 R. N. Carlile, V. C. Liang, O. A. Palusinki, et M. M. Smadi, J. Electrochem. Soc. **135,** 2058 (1988).

22 J. W. Coburn et H. F. Winters, Appl. Phys. Lett. **55,** 2730 (1989).
23 J. C. Arnold et H. H. Sawin, J. Appl. Phys. **70,** 5314 (1991).
24 D. Chin, S. H. Dhong, et G. J. Long, J. Electrochem. Soc. **132,** 1075 (1985).
25 S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Arai, et J. Kure, J. Vac. Sci. Technol.A. **9,** 616 (1991).
26 F. H. Bell et O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B. **14,** 2493 (1996).
27 F. H. Bell et O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B **15,** 88 (1997).
28 F. H. Bell, Thèse : *Developement and characterization of polysilicon gate patterning processes in a high density plasma Helicon source*, Université de Nantes, 1996.
29 D. A. Shirley, Phys. Rev. B. **5,** 4709 (1972).
30 J. H. Scofield, J. Electron. Spectrosc. Related Phenom **8,** 129 (1976).
31 F. H. Bell et O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol. B. **14,** 3473 (1996).
32 S. Kuroda et H. Iwakuro, J. Vac. Sci. Technol. B **16,** 1846 (1998).
33 C. Vérove, Thèse : *Etude des mécanismes de gravure des grilles polysilicium en plasma haute densité pour les technologies CMOS submicroniques - Caractérisation des défauts électriques induits sur structures MOS*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1997.
34 H. Morioka, D. Matsunaga, et H. Yagi, J. Vac. Sci. Technol. A **16,** 1588 (1998).
35 G. S. Hwang et K. P. Giapis, J. Vac. Sci. Technol.B. **15,** 70 (1997).
36 J. P. Chang et H. Sawin, 46th International Symposium of the AVS, Baltimore, MD., 1998, p. 10, PS-MoM5.
37 H. C. Lee, Y.-B. Kim, S. Becks, et S. Vanhaelemeersch, 45th International Symposium of the AVS, Baltimore, MD., 1998, p. 11, PS-MoM10.
38 V. Vahedi, J. Daugherty, S. Huang, D. Cooperberg, R. A. Gottoscho, H. J. Tao, H. J. Lin, C. S. Tsai, et M. S. Liang, Dry Process Symposium. **3,** 111 (1999).

CONCLUSION GENERALE

CHAPITRE VI

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre des recherches et développement de procédés de gravure de la grille CMOS pour les futures générations sub-0,1µm. Il est articulé autour des points suivants :

- **optimisation de procédés de gravure dans une source à haute densité de plasma de type Hélicon,**
- **explication des limitations physiques et technologiques liées à la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de silicium,**
- **obtention d'une meilleure compréhension des mécanismes de formation des couches minces de passivation.**

VI.1- Bilan

Dans cette section, nous allons récapituler les principaux résultats obtenus dans ce travail de thèse.

Tout d'abord, nous avons développé un procédé de gravure plasma à base de HBr/O_2 (50/8 sccm) dans un réacteur plasma à haute densité de type Hélicon. La puissance injectée dans la source est de 1500 W, elle permet ainsi de générer une densité ionique d'environ 10^{11} ions/cm^3; la pression dans le réacteur est de 3 mtorr. Le procédé standard développé comporte 4 étapes : une étape d'amorçage visant à éliminer l'oxyde natif, une première étape de gravure principale à une énergie de polarisation de 160 eV pour la gravure du silicium. L'énergie est ensuite diminuée jusqu'à 70 eV, à environ 30 nm avant d'atteindre l'oxyde de grille (c'est la seconde étape de gravure principale). Dès la DFA, une étape correspondant à 30% de surgravure (70 eV) est appliquée pour arriver sur l'oxyde de grille avec une bonne sélectivité de gravure. Ce procédé permet d'assurer une gravure anisotrope tout en ne générant aucun perçage au pied de la grille.

La sélectivité de gravure de Si vis à vis de l'oxyde de silicium très mince (< 2 nm) est quasiment infinie. Après l'étape de surgravure, l'oxyde de grille est plus épais qu'initialement. L'épaisseur équivalente après gravure mesurée par XPS passe de 1,8 à 5 nm. Différentes techniques d'analyse nous ont permis d'attribuer cette augmentation de l'épaisseur de l'oxyde de grille à une oxydation et à une amorphisation du silicium sous-jacent. Comme le plasma HBr/O_2 utilisé contient à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène, nous avons étudié

séparément la contribution de chaque espèce. D'une part, nous avons prouvé que le substrat de silicium est partiellement amorphisé par implantation ionique d'hydrogène, générant ainsi une couche perturbée dont l'épaisseur, estimée par ellipsométrie spectroscopique, est d'environ 8 nm. D'autre part, une implantation d'espèces réactives d'oxygène induit une oxydation du substrat de silicium mise en évidence par des analyses XPS; elle se traduit par une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde après gravure. La polarisation du porte substrat s'avère alors un facteur très important. En absence de polarisation c'est-à-dire de champ électrique d'accélération des ions, les phénomènes d'oxydation et d'amorphisation ne sont pas observés (en tout cas, ils sont inférieurs aux seuils de détection des outils d'analyse utilisés).

De plus, une diffusion simultanée de groupements OH^- et de la molécule H_2 semble également expliquer l'origine de l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde de silicium après gravure. Cette hypothèse de diffusion s'appuie sur des expériences de spectroscopie d'émission optique. Les défauts produits par implantation ionique dans le réseau du substrat de silicium favorisent cette diffusion. L'oxyde de grille très mince ne constitue pas une barrière à la pénétration des espèces réactives dans la couche sous-jacente.

Afin de limiter l'oxydation du substrat de silicium pendant l'étape de surgravure, nous proposons de travailler à forte pression dans le réacteur : au-delà de 20 mtorr, l'épaisseur mesurée de l'oxyde n'est que de 2,2 nm au lieu de 5 nm quand on travaille à 3 mtorr.

Nous avons vérifié que le comportement de l'oxyde de silicium très mince, exposé à un plasma de HBr/O_2, ne se produit pas uniquement dans une chambre de gravure de type Hélicon, nous l'avons également mis en évidence dans une chambre de gravure de type TCP.

Des analyses par microscopie à force atomique ont permis de conclure que l'oxyde de silicium est très rugueux en zone ouverte après une longue durée de surgravure (40 s); la rugosité est de 3 nm à la surface d'un tel oxyde. Cependant, l'interface Si/SiO_2 ne présente aucune rugosité. Des observations au microscope électronique à haute résolution montrent un oxyde poreux en zone ouverte, après gravure de la grille. Elles permettent également de vérifier que le substrat de silicium est consommé sous forme d'oxyde de silicium. Il apparaît clairement que le niveau du substrat de silicium est plus bas en zone ouverte que sous la grille. L'épaisseur de silicium consommé sous forme d'oxyde plasma est d'environ 4 nm au maximum. Cette consommation du substrat de silicium peut nuire au déroulement des étapes technologiques ultérieures.

Le deuxième volet des résultats obtenus concerne les mécanismes de formation des couches de passivation lors de la gravure des grilles sub-0,1 µm. Une étude physico-chimique de ces films a été réalisée par des analyses XPS. Les couches de passivation permettent de garantir une bonne anisotropie de gravure. Elles se forment sur les flancs de la grille en silicium et bloquent toute gravure latérale. Elles se forment pendant l'étape de gravure principale et sont sous forme de 'sous' oxydes de silicium (oxydes de silicium non stœchiométriques) contenant environ 10 % de brome. Leur formation dépend fortement des conditions de plasma. En effet, notre étude a montré qu'en présence d'un plasma à base de chlore, les films de passivation formés sont plus minces qu'en présence d'un plasma contenant HBr. Leur épaisseur est très sensible à la dilution en oxygène dans un plasma de HBr. En effet, on passe de profils présentant une gravure sous le masque en présence d'un plasma HBr pur à des profils droits en HBr/O_2 (14% d'oxygène). Dans certaines conditions de dilution (19% d'oxygène), il peut se produire un arrêt de la gravure du silicium.

Nous avons observé également que la couche de passivation se densifie de la même manière (par substitution du brome par de l'oxygène) après l'étape de surgravure du procédé standard ou après mise à l'air. Elle se transforme alors, passant d'un film de 'sous' oxyde poreux de type SiO_xBr_y, à un oxyde proche chimiquement d'un oxyde de silicium thermique. Cette densification est observée de façon qualitative sur le décalage du pic SiO_x dont l'énergie de liaison se déplace vers les hautes valeurs pour se rapprocher de celle d'un oxyde thermique (104 eV).

En plasma de HBr/O_2 (14% d'oxygène), l'épaisseur de la couche de passivation n'est pas la même tout le long de la grille. Des observations au microscope électronique à transmission montrent qu'elle vaut 8 nm au sommet de la grille, 4 nm au milieu et elle est quasiment absente au pied de la grille. Cette non-uniformité de l'épaisseur peut s'expliquer par le fait que le sommet de la grille est exposé au plasma plus longtemps que le bas. Ce manque de passivation au pied de la grille favorise la formation du notching.

VI.2- Perspectives

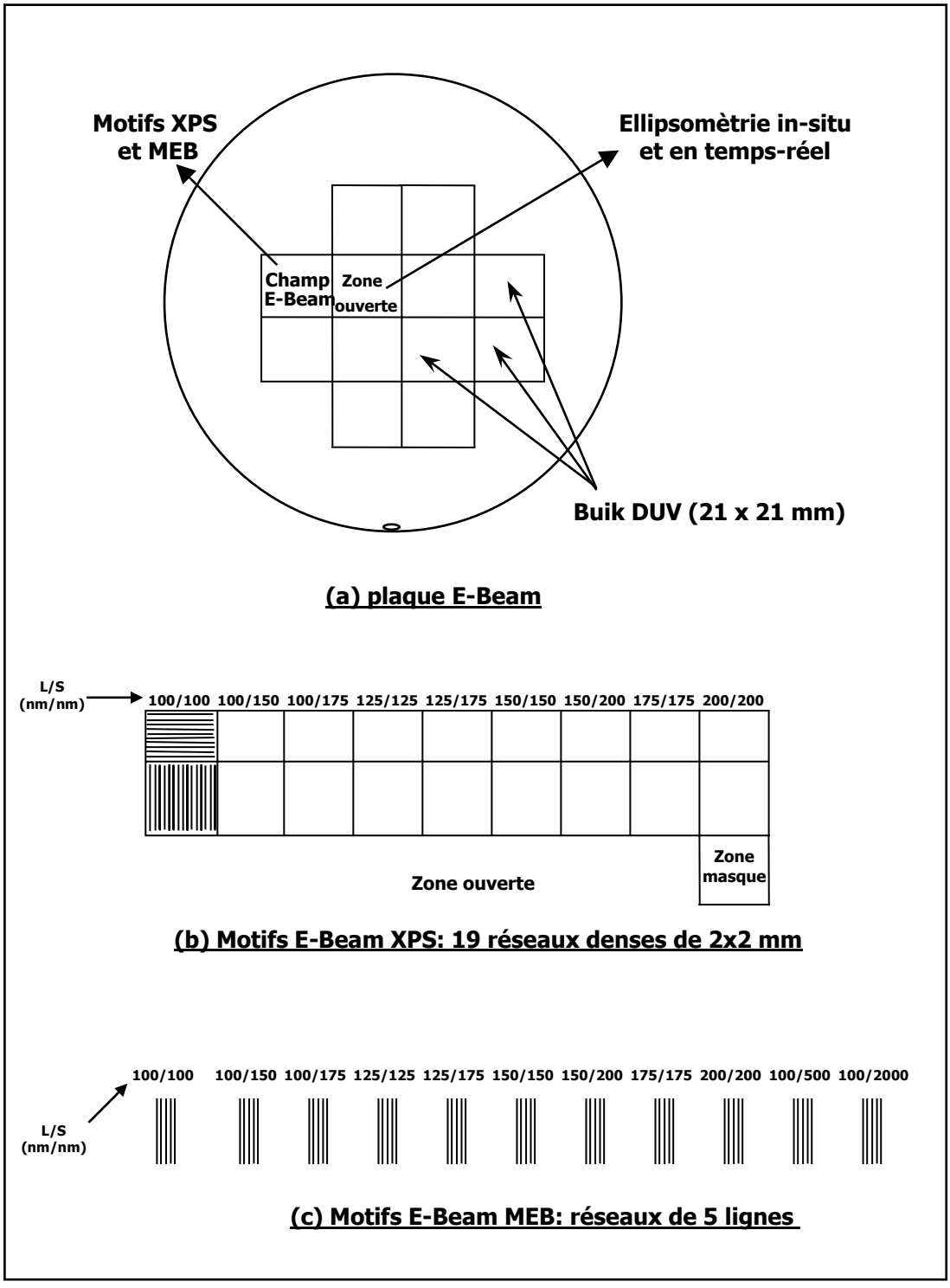
Nous réservons le mot de la fin aux travaux à envisager pour assurer la continuité de cette étude.

Nous venons de démontrer les limitations physiques inhérentes à l'utilisation d'un oxyde de silicium très mince (épaisseur < 2 nm). Pour les applications CMOS, l'élaboration des grilles sub-0,1 µm et en deçà, s'accompagne de la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille jusqu'à 1 nm; ce qui engendre des courants de fuite très importants malgré la diminution de la tension d'alimentation appliquée (environ 1 V pour les futures générations). Dans ce contexte, il ne fait nul doute que l'utilisation de l'oxyde de silicium touche à sa fin. D'autres alternatives doivent être sérieusement envisagées si l'on veut continuer à élaborer des motifs de dimensions aussi petites que 100 nm, voire 50 nm. En effet, la tendance actuelle est d'explorer les matériaux à forte permittivité, appelés 'high-k' ou 'silicon friendly' et de remplacer l'oxyde de silicium par des matériaux de structure perovskite. Ils pourront permettre d'atteindre les performances visées pour les futures générations en terme de vitesse de fonctionnement des circuits intégrés. Parmi ces candidats, nous pouvons citer le $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (appelé également BST) dont les propriétés ferro ou para électriques dépendent de la stœchiométrie. Leur permittivité peut atteindre la valeur de 300 alors que celle de l'oxyde de silicium est seulement de 4. Ces matériaux peuvent ainsi être utilisés avec une épaisseur plus importante que celle de l'oxyde de silicium. Une fois que ces matériaux seront élaborés en films minces (typiquement 10 nm), le défi technologique sera l'étape de leur gravure.

Il est pressenti que le problème majeur de la gravure de la grille dans le futur réside dans la difficulté à contrôler la dimension finale des structures après enchaînement des étapes de microphotolithographie et de gravure. La tolérance admise jusqu'à présent pour les dimensions de 100 nm est d'environ 7 nm. Comme chaque étape technologique : microphotolithographie, gravure ou désoxydation après gravure de la grille, introduit une variation de CD, Il est donc impératif de contrôler la variation de CD attribuée à chacune de ces étapes. Ce projet d'étude repose sur l'utilisation de moyens expérimentaux très puissants tels que des systèmes de métrologie pointus permettant des mesures précises de CD. Dans cet axe de recherche, des chimies à base d'halogènes (Cl_2/HBr), enrichies en fluorocarbone (CF_4) (appelées aussi 'clean chemistry') émergent et semblent prometteuses pour le développement de procédés stables et reproductibles.

ANNEXES

Annexe AI : Descriptif des échantillons E-Beam



Annexe AII : Plate-forme de gravure Alliance

La plate-forme utilisée (cf. figure AII.1.a) comprend cinq modules :

- deux sas de chargement/déchargement pouvant accueillir chacun 25 plaques,
- une chambre d'alignement de plaques,
- une chambre de transfert,
- un réacteur monoplaque, de type HDP, appelé **LAM TCP 9400 SE**, dédié à la gravure de plaques de 200 mm de diamètre.

L'ensemble de ces modules est maintenu sous vide par différentes pompes.

Le réacteur de gravure est une source TCP de type inductif : la puissance fournie aux électrodes supérieure et inférieure est régulée par deux transformateurs couplés. Cette source est capable de produire des plasmas très denses (environ 10^{12} ions/cm^3) pour une pression de travail comprise entre 2 et 100 mtorr. La puissance R.F. injectée dans la source (13,56 MHz) est couplée au plasma par l'intermédiaire d'une électrode hélicoïdale de 30 cm de diamètre à travers une fenêtre en quartz située sur le dessus de la chambre (cf. figure AII.1.b). La distance entre la plaque et l'électrode est de 10 cm. Un deuxième générateur R.F. (13,56 MHz) fournit la puissance appliquée au porte substrat et donc à la plaque. Deux boîtes d'accord permettent de réduire en permanence la puissance réfléchie par le plasma.

Dans cette chambre, les gaz sont injectés par le bas et sont évacués par une ouverture latérale. L'échantillon est maintenu de manière électrostatique sur l'électrode inférieure. La température de la plaque est contrôlée par une circulation d'hélium en face arrière de la plaque.

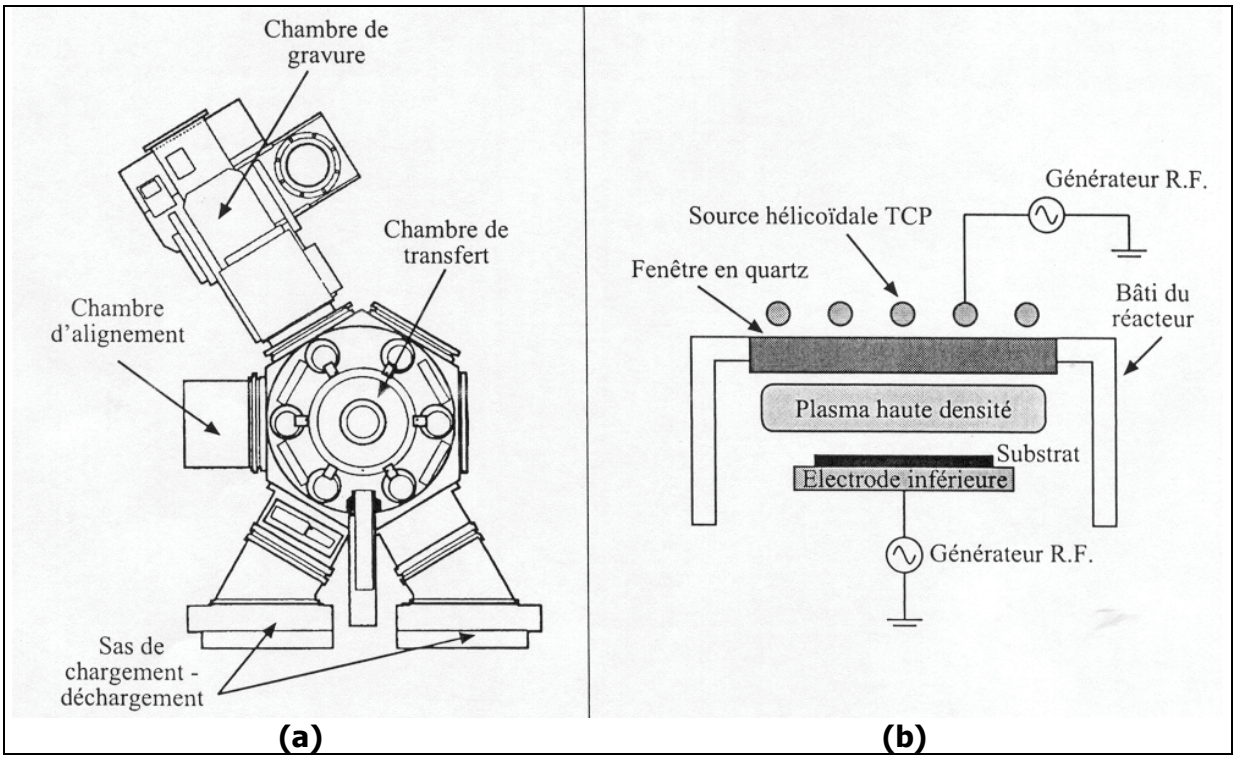


Figure AII.1 : Schéma de la plate-forme de gravure Alliance (a), chambre de gravure LAM TCP 9400SE.

Cette plate-forme est équipée d'un système optique, développé par la société SOFIE®, permettant d'assurer le suivi en temps réel de la gravure. En utilisant la dérivée première du signal d'émission optique du plasma, obtenu par un monochromateur de haute résolution, une détection de fin d'attaque est possible.

Annexe AIII : Liste de publications

Communications :

- **L. Desvoivres**, M. Bonvalot, L. Vallier, O. Joubert: ***Study of thin gate oxide etching during plasma patterning of 0,1 µm Si gates***: Micro-and Nano-Engineering 22 Septembre 98, Leuven-Belgique.
- L. Vallier, **L. Desvoivres**, M. Bonvalot, O. Joubert, S. Tedesco, B. Dal'Zotto: ***Investigation of Si-poly etch process for 0,1 µm gate patterning and beyond***: AVS 4 Novembre 98, 45th International Symposium, Baltimore-USA.
- O. Joubert, L. Vallier, D. Fuard, **L. Desvoivres**, P. Schiavone, C. Monget, P. Czuprynski, P. Gouraud : ***Trends in plasma processing for ultra large scale integration technology***, conférence ICPIG, Juillet 1999, Pologne.
- **L. Desvoivres,** L. Vallier, O. Joubert : ***XPS analysis of sidewall passivation films formed during sub-0.1 µm silicon gate etch process***, AVS 26 Octobre 99, 46th International Symposium, Seattle-USA.
- H. C. Lee, G. S. Hwang, H. S. Lee, K. P. Giapis, **L. Desvoivres,** L. Vallier, O. Joubert : ***Does mask charging sidewall trench formation ?***, AVS 27 Octobre 99, 46th International Symposium, Seattle-USA.
- O. Joubert, L. Vallier, M. Bonvalot, **L. Desvoivres**, P. Gouraud, M. Heitzmann : ***Challenges in gate etching for sub 0.1 µm ultra large scale integration technologies***, First International Conference On the Microelectronics and Interface; 5th Workshop on Plasma Tools and Process Engineering, Février 2000, Santa-Clara-USA.

Publications :

- **L. Desvoivres**, L. Vallier, M. Bonvalot, O. Joubert: ***Study of thin gate oxide etching during plasma patterning of 0,1 µm Si gates***: publié dans Proceedings of the International Conference on Micro-and Nano-Engineering 98, 46 (1999), 295-298.
- L. Vallier, **L. Desvoivres**, M. Bonvalot, O. Joubert: ***Thin gate oxide behavior during plasma patterning of silicon gates*** : publié dans Appl. Phys. Lett, 75 (8), 23 Août 1999, 1069-1070.
- O. Joubert, L. Vallier, D. Fuard, **L. Desvoivres**, P. Schiavone, C. Monget, P. Gouraud, P. Czuprynski : ***Trends in plasma processing for ultra large scale integration technology***, publié dans J. Tech. Phys. 41 (1, special issue), 41, 2000.
- **L. Desvoivres**, L. Vallier, O. Joubert : ***Sub 0.1 µm gate etch processes: towards some limitations of the plasma technology ?***, publié dans J. Vac. Sci. Technol. B, 18(1), Jan/Fév 2000, 156-165.
- **L. Desvoivres**, L. Vallier, O. Joubert : ***X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch processes***, accepté pour publication dans J. Vac. Sci. Technol. B.

RESUME

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre des recherches avancées pour l'élaboration de la grille en silicium amorphe, pour les applications CMOS sub-0,1 µm. Cette étude a été menée sur la plate-forme de gravure du CNET, équipée de différents outils de caractérisation installés in situ.

Dans un premier temps, nous avons développé un procédé de gravure à base de HBr/O_2 permettant d'assurer une bonne anisotropie de gravure tout en ne générant aucun perçage de l'oxyde de grille très mince (< 2 nm). Au cours de l'optimisation de ce procédé, nous avons observé une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde de grille. Grâce à différentes techniques d'analyses, nous avons montré que cette augmentation d'épaisseur est due à une oxydation et une amorphisation partielle du substrat de silicium sous l'oxyde de grille.

Le deuxième volet de ce travail a porté sur une étude physico-chimique de la couche de passivation formée sur les flancs de la grille. Cette couche permet d'assurer l'anisotropie de gravure en bloquant toute gravure latérale. Par des analyses XPS, nous avons montré qu'elle se forme dès l'étape de gravure principale. Elle est constituée d'un 'sous' oxyde de silicium bromé. Pendant l'étape de surgravure, cette couche se densifie par substitution du brome par des atomes d'oxygène. Nous avons également montré que sa formation dépend fortement de la chimie utilisée, de l'énergie des ions, de la durée de la surgravure et de la dilution en oxygène. Des observations au microscope électronique à transmission ont révélé que cette couche est plus épaisse au sommet qu'au pied de la grille, favorisant ainsi l'apparition de défaut sous forme d'encoche au pied de la grille, le 'notching'.

TITRE en anglais

Sub-0.1 µm gate etch processes for CMOS applications

Summary

This work focuses on plasma patterning of sub-0.1 µm amorphous silicon gate for CMOS applications. We have performed this study in a high-density plasma Helicon source equipped with diagnostic tools allowing a real time monitoring of the etching process.

First, we have developed a standard process based on HBr/O_2 chemistry that is best adapted to ensure high selectivity to the thin gate oxide and provides anisotropic etching profiles. We have shown an unsuspected behavior of thin gate oxide (< 2 nm) exposed to the standard process. During the low-energy overetch step, both oxidation and amorphization of the bulk silicon take place leading to the increase of the gate oxide thickness. Different techniques of characterization have been used to fully understand this phenomenon.

Second, XPS analyses have been extensively used to investigate the chemical composition of the sidewall passivation films in order to get a better understanding of the mechanism of their formation during the plasma patterning of the sub-0.1 µm silicon gates. These films are basically built up during the main etch step of the process and are bromine silicon oxide-like films. They get more dense as the overetch step proceeds thanks to the bromine substitution by oxygen atoms. We have also shown that the sidewall passivation films formation strongly depends on plasma operating conditions: chemistry, ions energy, the overetch step duration and the oxygen dilution. TEM observations have shown that the thickness of the sidewall passivation films decreases from the top to the bottom of the features.

SPECIALITE: Microélectronique

MOTS-CLES:

Microélectronique, gravure plasma, gravure grille en silicium, spectroscopie de photoélectrons X, CMOS, oxyde de grille, ellipsométrie spectroscopique, défauts de gravure.

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R OU DU LABORATOIRE:

France Telecom R&D, 28 Chemin du Vieux Chêne, BP 98. 38243 Meylan Cedex