



HAL
open science

Developpement de gravures ultra selectives de materiaux dielectriques par plasma deporte, pour des applications dans la micro-electronique

Emilie Prevost

► **To cite this version:**

Emilie Prevost. Developpement de gravures ultra selectives de materiaux dielectriques par plasma de-
porte, pour des applications dans la micro-electronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique.
Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAT102 . tel-02893134

HAL Id: tel-02893134

<https://theses.hal.science/tel-02893134>

Submitted on 8 Jul 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité Nanoélectronique et Nano technologies

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Emilie PREVOST

Thèse dirigée par **Laurent Vallier**, HDR, Laboratoire des
Technologies de la Microélectronique

Co-dirigée par **Gilles Cunge**, HDR, Laboratoire des Technologies
de la Microélectronique

Encadré par **Côme De-Buttet**, Ingénieur, Cea-LETI

Encadré par **Sebastien Lagrasta**, Ingénieur, STMicroelectronics

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la
Microélectronique et de STMicroelectronics**

Développement de gravures ultra sélectives de matériaux diélectriques par plasma déporté, pour des applications dans la micro-électronique

Thèse soutenue publiquement le « **16/09/2019** »,
devant le jury composé de :

Mr. Jean-Paul, BOOTH

Président,

Mr. Gilles, CUNGE

Co-directeur de Thèse

Mr. Laifa, BOUFENDI

Rapporteur

Mr. Cristophe, CARDINAUD

Rapporteur



Développement de gravures ultra sélectives de matériaux diélectriques par plasma déporté, pour des applications dans la micro-électronique

EmiliePRÉVOST

16/09/2019

Table des matières

1	Introduction générale et contexte de l'étude	5
1.1	Présentation générale des Imageurs	6
1.1.1	Microlentilles et filtres colorés	7
1.1.2	Effet photoélectrique	7
1.1.3	Diaphotie	8
1.1.4	Applications électriques et électro-optiques du CDTI	10
1.1.4.1	Réduction du courant d'obscurité	10
1.1.4.2	Réduction de la diaphotie électrique	11
1.1.4.3	Réduction de la diaphotie optique	11
1.2	Les plasmas	13
1.2.1	Qu'est ce qu'un plasma	13
1.2.2	La physique des plasmas	14
1.2.2.1	Transport de matière dans les plasmas froids	15
1.2.2.1.1	Formation d'une zone de charge d'espace= gaine	16
1.2.2.1.2	Condition de stabilité de la gaine DC	17
1.2.2.1.3	Évolution de la gaine sous tension radiofréquence	18
1.2.3	Réactions physico-chimiques dans les plasmas	19
1.2.3.1	Collisions inélastiques	19
1.2.3.1.1	Excitation électronique	19
1.2.3.1.2	Attachement électronique	19
1.2.3.1.3	Dissociation	19
1.2.3.1.4	Ionisation	19
1.2.3.2	Réaction des ions avec la surface	20
1.2.3.3	Gravure plasma : synergie ions-neutres	20
1.2.4	Évolution des réacteurs de gravure plasma	21
1.2.4.1	Les sources à basses densités	21
1.2.4.1.1	Source RIE (Reactive Ion Etching)	21
1.2.4.1.2	Source MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching)	22
1.2.4.2	Les sources à hautes densités	22
1.2.4.2.1	ECR	22
1.2.4.2.2	Source ICP	22
1.2.5	La gravure plasma et ses limitations adaptées aux enjeux de la microélectronique	23
1.2.5.1	La sélectivité	24
1.2.5.2	L'anisotropie	25
1.2.5.3	L'ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching)	26
1.2.5.4	Le "Loading"	27
1.2.5.5	Les dégâts induits par le bombardement ionique	28
1.2.5.6	Les effets de charges	28

	1.2.5.6.1	Effet de charge lors de la gravure Plasma	28
	1.2.5.6.2	Effet de charge lors de la gravure par chimie liquide	29
1.3		Présentation de la gravure par plasma déporté	29
1.3.1		État de l'art de la gravure sélective par plasma déporté	29
	1.3.1.1	Caractéristiques des équipements de gravure par plasma déporté	29
	1.3.1.2	Démonstration de la faisabilité de la gravure silicium par plasma déporté	30
	1.3.1.3	Gravure de Si_3N_4 sélectivement à SiO_2	30
	1.3.1.3.1	Etat de l'art des sélectivités	31
1.3.2		Équipement de gravure CDE (Chemical Downstream Etching) = Plasma Déporté	33
	1.3.2.1	Composition chimique	34
	1.3.2.2	Température	35
	1.3.2.3	Puissance source	36
	1.3.2.4	Pression	36
1.3.3		Principe de la gravure purement chimique	37
	1.3.3.1	Adsorption	37
	1.3.3.2	Recombinaison	38
1.4		Objectifs de la thèse	39
2		Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation	41
2.1		Analyse du plasma	41
	2.1.1	Principe de la spectroscopie d'absorption	41
	2.1.2	Généralités sur la spectroscopie optique d'absorption	43
	2.1.2.1	Spectroscopie d'absorption large bande dans le domaine VUV (Vacuum Ultraviolet)	43
	2.1.2.2	Dispositif expérimental	44
	2.1.2.2.1	Capteur CCD	45
	2.1.2.3	Mesure des densités de radicaux : NF_3 , O_2 et N_2O par absorption VUV	46
	2.1.2.3.1	Création des abaques de mesure	46
	2.1.2.3.1.1	Détection O_2	47
	2.1.2.3.1.2	Détection NF_3	48
	2.1.2.3.1.3	Détection de N_2O	51
	2.1.2.3.1.4	Mesure des pressions partielles de NO	56
2.2		Analyse physico-chimique des surfaces	62
	2.2.1	La microscopie à force atomique (AFM)	62
	2.2.1.1	Principe	63
	2.2.1.1.1	Boucle d'asservissement	64
	2.2.1.1.2	Dispositif experimental	65
	2.2.1.1.3	Traitements de données	65
	2.2.2	Ellipsométrie	66
	2.2.2.1	Principe de la mesure	66
	2.2.2.1.1	Polarisation	67
	2.2.2.1.2	Changement de polarisation linéaire-elliptique	67
	2.2.2.2	Dispositif expérimental	69
	2.2.2.2.1	Mesure cinétique in-situ	69
	2.2.2.2.2	Mesure en 33 points post-gravure ex-situ	70
	2.2.3	Spectroscopie de photon électron X	71
	2.2.3.1	Effet photoélectrique	71

2.2.3.2	Étude des spectres	72
2.2.3.3	Le déplacement chimique	73
2.2.3.4	Analyse angulaire[1]	74
2.2.3.5	Analyses quantitatives	75
2.2.3.6	Couplage spin-orbite	77
2.2.3.7	Dispositif expérimental	79
2.2.3.8	Interprétation des spectres	80
2.2.3.9	Limite de la mesure	81
2.2.4	FIB-STEM	82
2.2.4.1	Principe MEB/TEM	83
2.2.4.2	Principe FIB-STEM	84
2.2.4.3	Mode opératoire d'analyse	84
2.3	Conclusion	86
3	Développement du procédé de gravure du nitrure sélectivement à l'oxyde.	87
3.1	Plans d'expériences	87
3.1.1	Plan d'expérience : Étude de la composition chimique à haute température (110°C)	88
3.1.2	Étude des vitesses de gravure pour La Chimie de Gravure 3.1 en fonction de la température (70 – 120°C)	91
3.1.2.1	Étude du nitrure de silicium (Si_3N_4)	91
3.1.2.2	Étude de la gravure de l'oxyde de silicium (SiO_2)	95
3.1.3	Plan d'expérience : Étude de la composition chimique à basse température	96
3.2	Caractérisation de La Chimie de Gravure 3.2	100
3.2.1	Etude des vitesses de gravure en fonction de la température	100
3.2.2	Caractérisation de la surface de Si_3N_4 en fonction de la température	102
3.2.2.1	Etude physico-chimique de la surface modifiée	104
3.2.2.2	Cinétique de croissance de la couche modifiée	112
3.2.2.3	Caractérisation du plasma par spectroscopie VUV	117
3.2.3	Gravure de SiO_2 : Caractérisation de la couche modifiée	123
3.2.3.1	Cinétique de la couche modifiée par exposition à La Chimie de Gravure 3.2	123
3.2.3.2	Analyse de la couche modifiée par XPS angulaire et AFM	127
3.2.3.3	Caractérisation VUV de la phase gazeuse	133
3.3	Conclusion	134
4	Retrait sélectif appliqué aux capteurs d'images.	136
4.1	Introduction générale : Application aux capteurs d'images	136
4.1.1	Présentation des tranchées CDTI de référence	137
4.1.2	Présentation des capteurs d'images par illumination en face arrière (BSI)	139
4.2	Retrait sélectif de Si_3N_4 par rapport à SiO_2 au coeur des tranchées profondes avant le remplissage en tungstène.	140
4.2.1	Présentation de l'application et les caractéristiques des tranchées	140
4.2.2	Présentation de l'intégration	140
4.2.3	Intérêt de la gravure par plasma déporté et démonstration de la faisabilité	144
4.2.3.1	Gravure sélective $Si_3N_4/SiO_2 =$ Étape 12	145
4.2.3.1.1	Contexte	145
4.2.3.1.2	Démonstration de la faisabilité	146
4.2.3.1.3	Évolution des études expérimentales	147
4.2.3.1.3.1	Gravure sur coupon avec intégration face avant	147

4.2.3.1.3.2	Étude de la gravure des tranchées Fig.4.13 sur coupon	149
4.2.3.1.4	Analyse de l'interface Oxyde (PECVD)/ Oxyde (thermique)	153
4.2.3.1.5	Test de gravure après traitement oxydant du silicium	155
4.2.3.1.6	Impact de la largeur des CDTIs sur la vitesse de gravure du nitrure de silicium	159
4.3	Retrait sélectif du silicium et poly-silicium par rapport à l'oxyde de silicium et/ou nitrure de silicium	161
4.3.1	"Retrait Silicium" étape9 Fig.4.2.2 Page 140	161
4.3.2	Retrait de Si et poly- Si sélectivement à SiO_2 : mise en protrusion des "Liner de SiO_2 "	164
4.3.2.1	Présentation de l'application	164
4.3.2.2	Présentation de l'intégration	166
4.3.2.3	Retrait silicium et V_{BD}	167
4.3.2.3.1	Gravure plasma ICP $SF_6/HBr/O_2/He$	168
4.3.2.3.2	Gravure humide HF/HNO_3	168
4.3.2.3.3	Gravure plasma déporté $NF_3/N_2/He$	169
4.4	Étude expérimentale	170
4.4.1	Analyse de la chimie de gravure	170
4.4.1.1	Étude des vitesses de gravure de la chimie de gravure NF_3/N_2	170
4.4.1.2	Analyse par profilometrie AFM	172
4.4.1.2.1	Gravure NF_3/N_2	173
4.4.1.2.2	Gravure NF_3/O_2	175
4.4.1.2.3	Gravure NF_3/H_2	177
4.4.1.3	Caractérisations électriques en fonction des chimies de gravure	180
4.4.2	Optimisation du "Retrait Silicium"	183
4.4.2.1	Tests de gravure " $NF_3 - only$ " à basse température	183
4.4.2.2	Caractérisations de la surface	185
5	Conclusion	189
6	Remerciements	192

Chapitre 1

Introduction générale et contexte de l'étude

La microélectronique : une révolution technologique qui a fait progresser le monde industriel et bien plus. Au cours de ces 50 dernières années, les micro-technologies ont émergé. Réservées initialement aux secteurs militaires et spatiales elles ont très vite envahi la vie courante. La première application de circuit intégré fut pour le programme de missiles balistiques « Minuteman II » en 1962. L'implémentation de circuits intégrés permit aux missiles de viser plusieurs cibles à la fois, tout en augmentant la précision et la fiabilité. De plus le système de guidage fut réduit en taille et en poids. Aujourd'hui les circuits intégrés et par extension toutes les micro-technologies font partie intégrante de notre quotidien : téléphones portables, puces électroniques (cartes bancaires, badges, etc), capteurs automobiles, etc. Les exemples ne manquent pas et on estime aujourd'hui qu'un individu utilise en moyenne plusieurs milliards de transistors par jour. Le premier transistor fut inventé en 1947 par les chercheurs américains John Bardeen, Walter Brattain et William Schockley et au regard des décennies suivantes on peut affirmer que cette découverte fut une révolution technologique, au même titre que l'électricité ou le chemin de fer. Ils en furent récompensés par le prix Nobel en 1956. Puis en 1958, le premier circuit intégré sur silicium est créé par Jack Kilby dans les laboratoires de Texas instrument (6 transistors sont connectés entre eux par des dépôts métalliques). L'essor sans précédent de la microélectronique commence dès le début des années 60, lors de la course à « l'espace » dans un contexte de guerre froide. Dès lors, le nombre et la complexité des transistors présents sur un circuit intégré ne cesseront de croître. Gordon Moore co-fondateur d'Intel, prédit empiriquement en 1965 le doublement de la densité des transistors par unité de surface tous les ans : c'est la « loi de Moore ». Elle s'avèrera vraie jusqu'au début du vingt et unième siècle (2001).

La miniaturisation des dispositifs microélectroniques a été rendue possible par la combinaison des étapes de photolithographie et de gravure plasma, dont le principe sera expliqué dans le Paragraphe 1.2.5. Dans cette thèse seront étudiées plus particulièrement les étapes de gravure par plasma déporté, dont la spécificité est : la gravure purement chimique. Les travaux de recherches ont été réalisés dans un contexte industriel en collaboration avec STMicroelectronics et Applied Materials et plus précisément pour des applications "Imageurs". Dans une première partie, (voir paragraphe 1.1), seront introduites les applications industrielles visées et plus précisément les dispositifs isolants les pixels entre eux. L'isolation inter pixels la plus aboutie développée par ST est composée de tranchées profondes capacitatives nommées (CDTI). Or la création de motifs à fort facteur de forme contraint à développer de nouveaux procédés permettant de graver plus vite les matériaux tout en augmentant la sélectivité. Les procédés de gravure plasma à synergie ions-neutre ainsi que leur limitations seront présentés Paragraphe 1.2. Puis dans une nouvelle partie, (paragraphe 1.3), seront expliqués en détail les plasmas déportés et

les particularités d'une gravure chimique purement gazeuse. Enfin, pour conclure le Chapitre 1 les objectifs de la thèse seront explicités paragraphe 1.4

1.1 Présentation générale des Imageurs

Les capteurs d'images ont pour but de traduire le flux lumineux en signal électrique afin de reconstituer fidèlement une scène, en une image sur un écran voir Fig.1.1.

- Les photons émis par une source lumineuse (soleil, lampe, etc) éclairants la scène sont partiellement réfléchis et détectés par le système.
- Les photons sont ensuite focalisés par l'optique du module et filtrés avant d'atteindre la matrice de pixels
- Les photons sont alors convertis en électrons par effet photoélectrique dans un matériau semi-conducteur = Jonction P-N
- Le signal analogique est transformé en signal numérique afin de véhiculer l'information plus simplement, pour ensuite subir des corrections de bruit et de traitements de couleurs.
- Enfin le système procède à la reconstruction de la couleur avant de restituer l'image de la scène sur un écran.

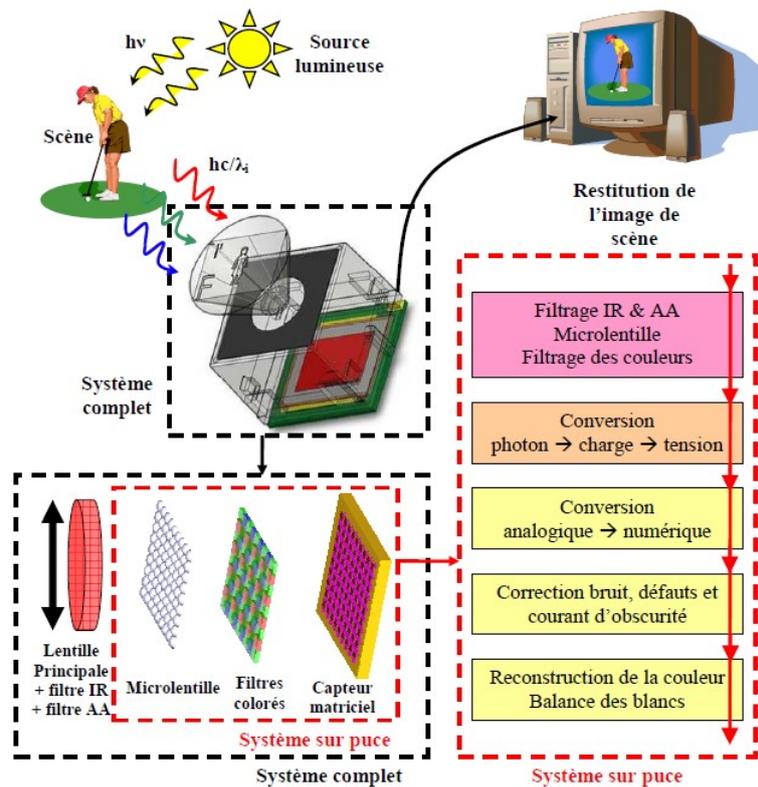


FIGURE 1.1 – Représentation schématique du cheminement du signal depuis la scène jusqu'à la restitution finale sur écran.

Les premières étapes du traitement optique de la scène sont extérieures à la puce et assurées par un jeu de lentilles et d'objectifs plus ou moins complexes. Le but est dans un premier temps de focaliser le flux lumineux sur la puce électronique. Une lentille principale convergente est donc placée au niveau de l'objectif. Le silicium est connu pour sa sensibilité à la lumière visible, jusqu'au proche infra-rouge (largeur de bande de 1.1eV). L'œil humain n'étant sensible qu'à des longueurs d'onde comprise entre 380 et 780 nm, tout signal lumineux au-dessus de 780 nm

arrivant sur le capteur génère de l'information "inutile". C'est pourquoi un filtre Infra-Rouge est appliqué à la suite de la lentille convergente.

1.1.1 Microlentilles et filtres colorés

Chaque pixel est surmonté de microlentilles dont le but est de focaliser les rayons au centre de la photodiode évitant ainsi les réflexions internes avec les lignes métalliques (interconnexions) voir Fig.1.2. Sous les microlentilles, 3 types de résines colorées permettent de filtrer la lumière et d'isoler les longueurs d'onde vertes, rouges et bleues (par analogie avec l'œil humain). Ce système colorimétrique RVB voir Fig.1.3, permet ainsi de recomposer l'ensemble des couleurs du visible. Le réseau de pixel le plus couramment utilisé suit le motif de Bayer, car il prévoit deux filtres verts pour un rouge et un bleu. On obtient ainsi une information maximale dans le vert, c'est-à-dire le domaine de plus grande sensibilité de l'œil.

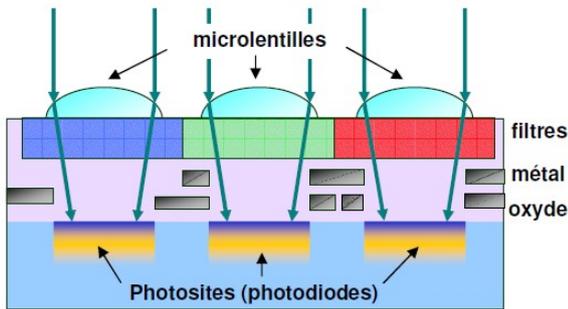


FIGURE 1.2 – Schéma de l'empilement complet composant les pixels

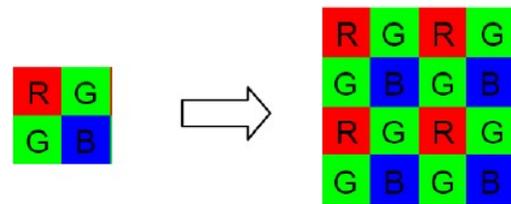


Figure 1-4 : Répartition des pixels colorés au sein d'un motif de Bayer

FIGURE 1.3 – Répartition des pixels colorés au sein d'un motif de Bayer

1.1.2 Effet photoélectrique

Les pixels des capteurs d'images CMOS sont constitués de transistors servant à convertir l'information directement au sein de chaque pixel, cette information est ensuite acheminée jusqu'au module de traitement. Au cours de ces dernières années l'architecture d'un pixel CMOS a beaucoup évolué avec pour objectifs l'amélioration des performances électriques du capteur tout en augmentant le facteur de remplissage (= la quantité de puces par wafer).

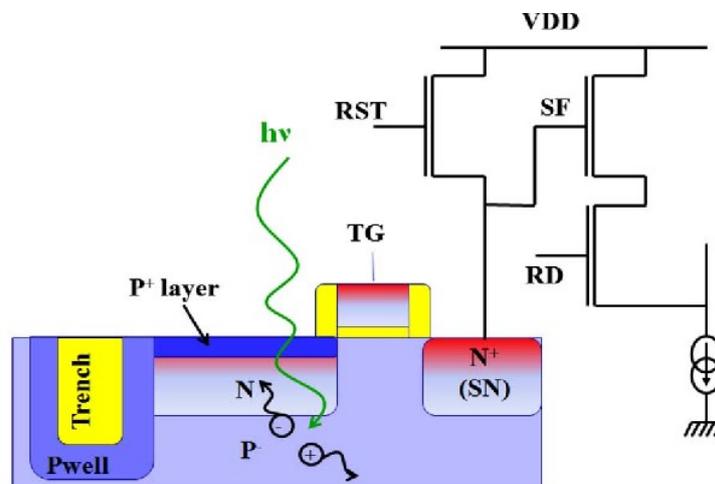


FIGURE 1.4 – Schéma de la photodiode dite pincée

La photodiode dite « pincée » Fig.1.4, est caractérisée par une zone dopée N peu profonde encadrée par le substrat de type P et l'implantation P^+ . Une jonction P-N désigne la juxtaposition de deux zones, un espace dopé P (les trous sont majoritaires) à côté d'un espace dopé N (les électrons sont majoritaires). A l'interface de ces deux zones les électrons et les trous s'attirent et se recombinent ce qui entraîne la raréfaction des porteurs de charges. Le dipole est constitué d'un matériau semi-conducteur divisé par une jonction P-N, dont l'anode correspond à la zone P et la cathode à la zone N. En reliant la zone P à la borne + d'une source de tension et la zone N à la borne - les porteurs de charge traversent la jonction et un courant élevé parcourt le circuit. Les photons arrivant sur le pixel avec une énergie $h\nu$ supérieure ou égale à la largeur de bande interdite du matériau, dans notre cas le silicium soit 1.1 eV, provoquent le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, formant ainsi une paire électron-trou. Les électrons ainsi formés participent à la production d'un courant électrique. Les photons incidents, compris dans une certaine gamme de longueur d'onde, seront absorbés dans le silicium à différentes profondeurs d'après la loi de Beer-Lambert. Les paires électrons/trous sont séparées sous l'effet du champ électrique. Les électrons sont attirés par l'électrode et se trouvent piégés dans cette zone de déplétion alors que les trous se dirigent vers le cœur du substrat.

A la fin du temps d'intégration, la diode de lecture (SN) est réinitialisée par le transistor de reset (RST), cela consiste à vider les charges présentes sur le nœud de lecture. Ensuite une première mesure de tension est effectuée sur le nœud flottant via les transistors Source Follower (SF) et Row Detection (RD). Le transistor RD sélectionne la ligne alors que le transistor SF est un suiveur qui permet de lire le potentiel du nœud de lecture et de le transmettre sur la colonne. Puis la photodiode est complètement vidée en transférant les charges vers la diode de lecture par l'intermédiaire de la Transfert Gate (TG). Enfin une nouvelle acquisition est réalisée sur le nœud de lecture correspondant à l'information sur le signal lumineux. Le signal final est donc obtenu par soustraction des deux tensions et on obtient ainsi l'information proportionnelle au flux incident et au temps d'intégration. Cette méthode permet de s'affranchir du bruit de réinitialisation du pixel et du bruit spatial fixe du transistor SF.

Cependant certaines limitations existent : les électrons issus des photons de grande longueur d'onde seront plus difficilement collectés car leurs trajets seront plus longs. De plus au cours du trajet, les électrons peuvent aussi diffuser latéralement vers la photodiode du pixel voisin et créer des perturbations nommées diaphotie ou « cross-talk ». Pour s'opposer à la diffusion latérale des électrons, des tranchées permettent d'isoler les pixels entre-eux.

1.1.3 Diaphotie

L'augmentation importante du nombre de pixels par unité de surface fait partie intégrante de la course à la miniaturisation. Actuellement les plus petits pixels commercialisés par ST Microelectronics atteignent une taille de 1.4 μm . Le nœud technologique suivant est en cours de développement : taille de pixel de 1.1 μm . A chaque réduction de la taille des pixels, les problèmes de diaphotie deviennent plus importants. La qualité et le soin apportés à l'isolation entre pixels est une question primordiale dans la fabrication des capteurs d'images.

La diaphotie est la formation d'une paire électron-trou générée par le flux lumineux à travers le pixel voisin, générant ainsi un signal parasite voir Fig.1.5. Trois types de diaphotie sont identifiables :

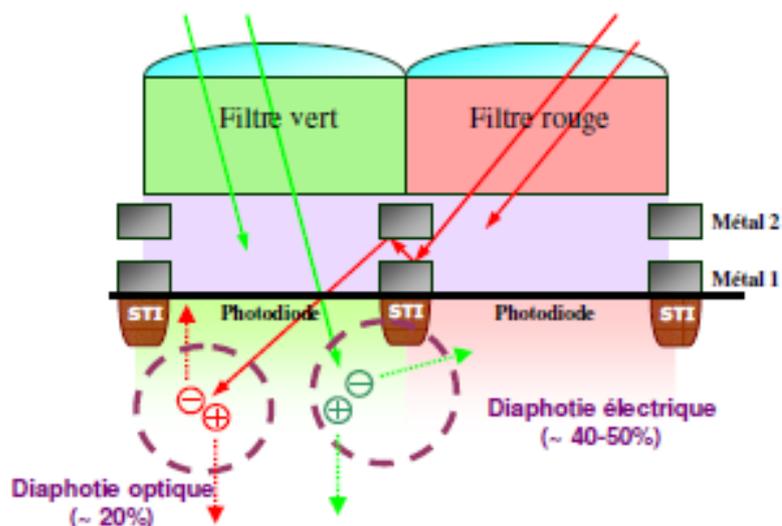


FIGURE 1.5 – Représentation de la diaphotie optique et électrique.

- La diaphotie spectrale (non représentée ci-après), est due à l'imperfection des filtres colorés : par exemple, un filtre rouge laissera passer une partie du spectre de la lumière bleue.
- La diaphotie optique est la création d'une paire électron-trou par le flux lumineux provenant du pixel voisin. Ceci est possible, soit à cause des réflexions internes entre les lignes de métal, soit par un défaut d'isolation au niveau des pixels.
- La diaphotie électrique englobe l'ensemble des échanges parasites d'électrons issus de la formation en profondeur (pour les grandes longueurs d'onde en particulier). En effet lorsque le libre parcours moyen des charges photo-générées est supérieur à la taille du pixel, la charge peut se déplacer jusqu'au pixel voisin là où elle sera détectée.

L'isolation des pixels en profondeur s'explique par la nécessité de réduire le phénomène de diaphotie. L'évolution des structures d'isolation des pixels au fil du temps est représentée Fig.1.6 (par ordre chronologique de gauche à droite).

- Les **STI** sont des tranchées peu profondes dont le but est d'isoler électriquement les transistors entre-eux
- Les **STI + Implantations ioniques** limitent le passage des photo-électrons d'un pixel à l'autre car l'implantation va plus en profondeur que la tranchée.
- Les **DTI** sont une évolution des STI, en augmentant la profondeur des tranchées
- Les **CDTI** sont des tranchées capacitatives profondes soit des DTI polarisés. Elles permettent la diminution de la diaphotie électronique et optique et limitent le courant d'obscurité via la polarisation. Voir plus en détail le paragraphe.1.1.4

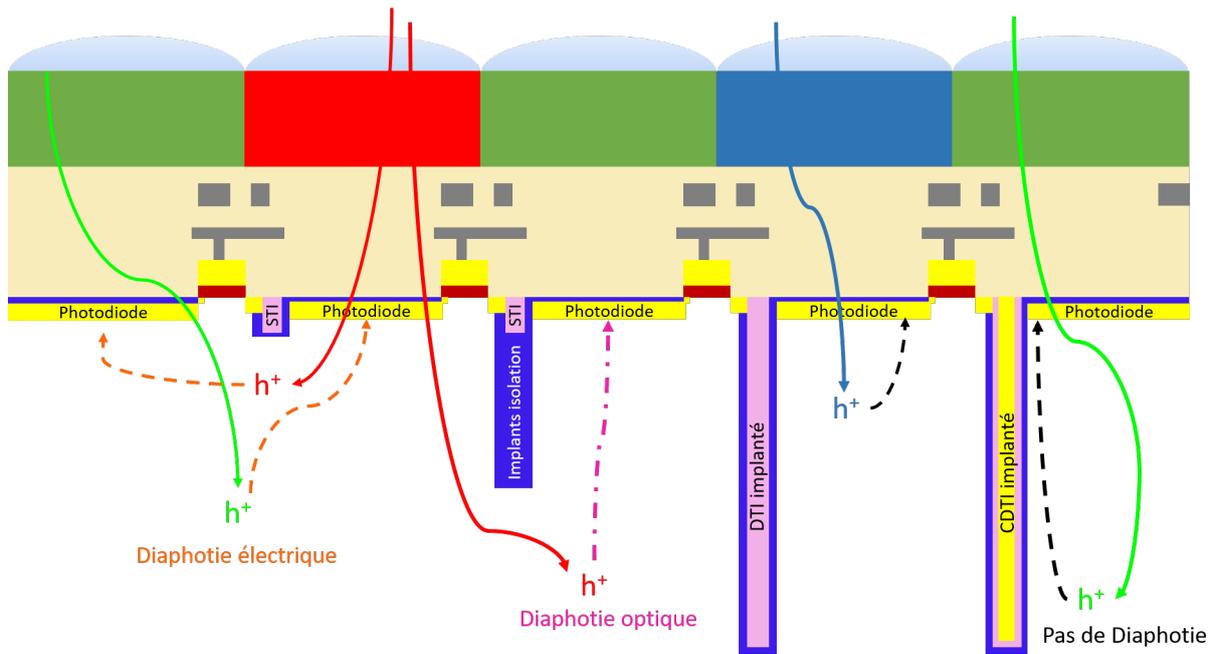


FIGURE 1.6 – Évolution de l’isolation entre pixels au cours du temps, du plus ancien (à gauche) au plus récent (à droite) : les STI (tranchées de faibles profondeurs); les STI + les implants d’isolation profonds (représentés en bleu foncé); DTI (Deep Trenches Isolation = tranchées d’isolation profondes); DTI + Implants; CDTI (= tranchées capacitatives profondes d’isolations)

1.1.4 Applications électriques et électro-optiques du CDTI

La Fig.1.6 représente l’évolution de l’isolation entre pixels au cours du temps. Dans le cadre de l’application étudiée dans cette thèse le principe de fonctionnement des DTI et CDTI, qui sont les structures d’isolation les plus abouties, seront présentées. Les CDTI sont composés en général d’un cœur en polysilicium fortement dopé et polarisé, isolé du substrat de silicium (bulk) par une fine couche d’oxyde. Comme une électrode, la tranchée peut alors être polarisée ou non durant le fonctionnement du capteur d’images, elle constitue en tout point un condensateur MOS.

1.1.4.1 Réduction du courant d’obscurité

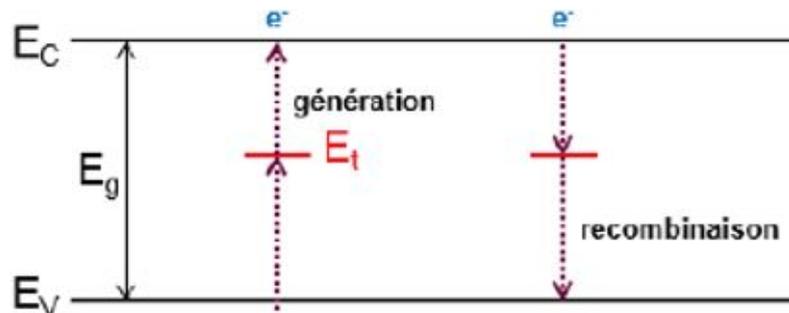


FIGURE 1.7 – Mécanismes de génération et de recombinaison assistés par pièges

L’introduction des DTI pour isoler les pixels a conduit à l’augmentation du nombre d’états d’interfaces par pixel. En effet, l’ajout de tranchées profondes augmente fortement la surface couverte par des interfaces oxyde de silicium / silicium. Or les interfaces $SiO_2 - Si$ sont semblables à de nombreux défauts cristallins, ce qui entraîne la création de niveaux énergétiques

intermédiaires entre la bande de valence et celle de conduction appelés « états d'interface ». Contrairement aux niveaux énergétiques créés par les dopants P proches de la bande de valence et N proches de la bande de conduction, les défauts créés se situent au milieu de la bande interdite. Ces états intermédiaires augmentent la probabilité de recombinaison/génération des porteurs, qui vont se produire sous le simple effet de l'agitation thermique, voir Fig.1.7.[2].

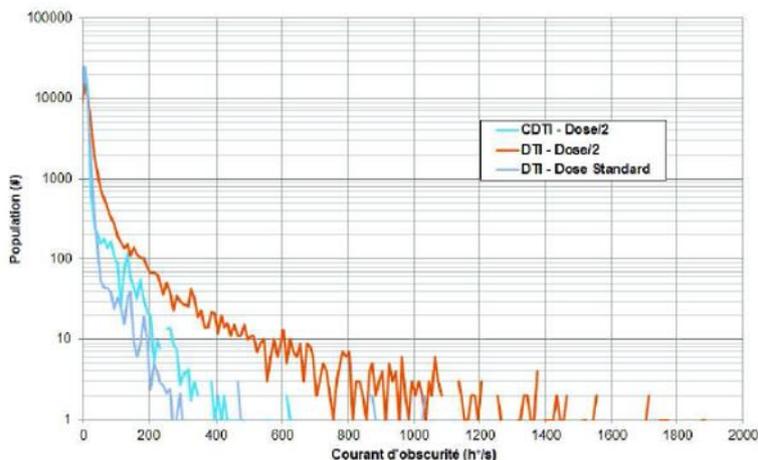


FIGURE 1.8 – Exemple de l'évolution du courant d'obscurité en fonction du dopage.

Ces porteurs n'étant pas produits par le flux lumineux, ils ne transmettent donc pas une information sur le signal incident et le signal enregistré est dit « parasite ». L'enregistrement d'un signal parasite en l'absence d'éclairement est nommé "courant d'obscurité" Fig.1.8. Le courant d'obscurité est une des problématiques adressée au cours de cette thèse, en effet : c'est un critère d'acceptabilité des capteurs d'images. L'évolution des dispositifs d'isolation interpixels tels que les DTI et les CDTI ont permis de réduire le nombre de défauts des interfaces $SiO_2 - Si$. Pour cela les DTI sont implantés avec des dopants de type P, occupant ainsi de manière permanente les niveaux électroniques des pièges. Ainsi l'interface $SiO_2 - Si$ est dite passivée. Les CDTI sont des tranchées profondes polarisées électrostatiquement dont le but est de former une couche d'accumulation de trous (= couche passivante) au niveau des interfaces $SiO_2 - Si$.

1.1.4.2 Réduction de la diaphotie électrique

Les CDTI (Capacitive Deep Trench Isolation) ont pour but premier d'isoler électriquement les pixels même en profondeur grâce à l'oxyde présent sur le pourtour de la tranchée. Mais la composition de cette tranchée ne permet pas de limiter la diaphotie optique car les indices optiques du silicium mono et poly cristallin ne sont pas suffisamment éloignés pour créer un dioptre réfléchissant les rayons de faible angle d'incidence, à l'inverse des DTI.

1.1.4.3 Réduction de la diaphotie optique

Différentes combinaisons de matériaux ont été envisagées pour la construction des CDTI dans le but de réduire la diaphotie optique. L'intégration de nouveaux matériaux impose le développement de nouveaux procédés de gravure sélectifs adaptés aux motifs à fort facteur de forme. Dans le cadre de la thèse nous avons donc particulièrement travaillé sur le développement d'une nouvelle intégration de CDTI. Ces derniers ont la particularité d'être remplis de tungstène afin de diminuer la diaphotie optique. Cette intégration rajoute une étape de gravure de Si_3N_4 (= matériau sacrificiel remplissant la tranchée) qui se doit d'être sélectif à l'oxyde de silicium.

La gravure du Si_3N_4 contenu dans les CDTI s'avère particulièrement difficile de par le fort facteur de forme ≈ 100 et la présence de SiO_2 en surface. L'oxyde de silicium est exposé à la

chimie de retrait tout au long de la gravure, cette fine couche de protection doit être maintenue intacte. Il est donc nécessaire de réduire ou éliminer tous les facteurs endommageant la gravure, notamment le bombardement ionique. En effet le bombardement ionique modifie la surface gravée sur plusieurs nanomètres de profondeur et peut causer l'accumulation de charges, préjudiciable pour le fonctionnement du pixel. Il est donc nécessaire de basculer sur une méthode de gravure alternative, justifiant le développement de chimies de gravures sèches sans bombardement ionique (=plasma déporté).

Dans un premier temps seront présentées les méthodes de gravure plasma actuellement utilisées en industrie c'est-à-dire dans lesquelles la gravure est pilotée par la synergie ions-neutres. Puis en seconde partie, la gravure par plasma déporté sera plus précisément étudiée et ainsi les caractéristiques physico-chimiques de ce nouveau procédé seront détaillés.

1.2 Les plasmas

1.2.1 Qu'est ce qu'un plasma

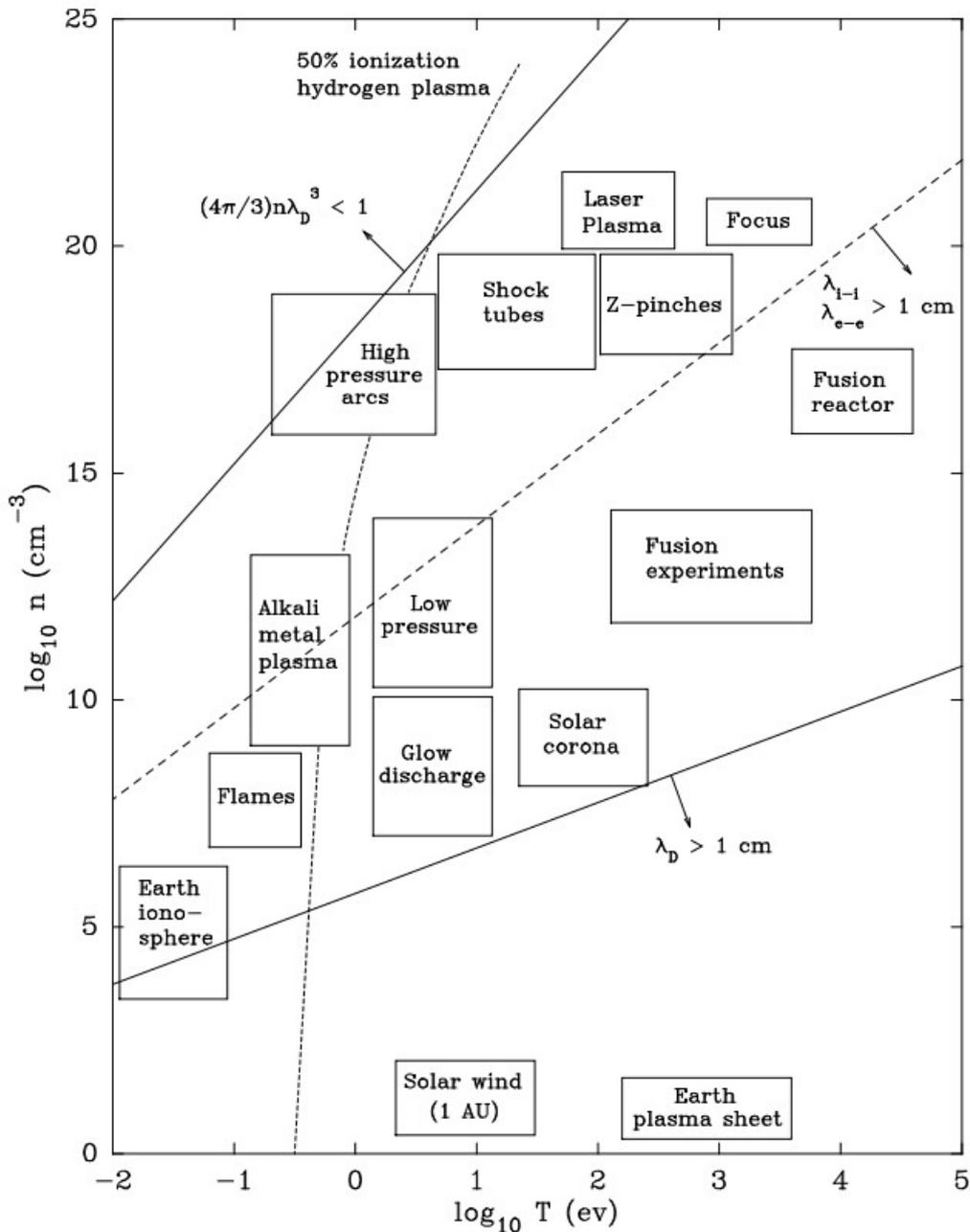


FIGURE 1.9 – Classification des plasmas en fonction de la température et de la densité.

D'après Lavoisier « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ». Physiquement la matière est définie comme : tout corps ayant une masse dont le changement d'état est provoqué par une modification de sa pression, de sa température et/ou de son volume donc par une variation d'énergie. On distingue quatre états de la matière : solide, liquide, gazeux et plasma. Les plasmas se forment suite à un fort apport énergétique fourni à un milieu gazeux. Cette énergie génère une augmentation des mouvements relatifs des particules. Les collisions résultantes entre les particules conduisent à l'ionisation partielle ou totale du gaz.

L'existence d'un état plasma doit satisfaire trois conditions :

- La quasi neutralité du système considéré : le nombre de particules chargées positivement est équivalent au nombre de particules chargées négativement. Donc la densité ionique est égale à la densité électronique, avec $n_e \approx n_i$ (on considère la densité des ions négatifs négligeable).
- La longueur de Debye $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}}$ (= distance minimum au-delà de laquelle, les charges se compensent entre elles, la quasi-neutralité est imposée) doit être très inférieure à la dimension du système considéré.
- le nombre d'électrons dans la sphère de Debye (sphère dont le rayon est égale à λ_D) est relativement élevé.

Les plasmas sont classés en fonction de leur densité électronique n_e (cm^3) et leur température électronique T_e voir Fig.1.9. Le degré d'ionisation défini par le rapport $\alpha = n_i / (n_g + n_i)$, avec N_i la densité ionique et n_g la densité d'espèces neutres gazeuses, permet de distinguer deux grandes familles de plasmas.

- Les plasmas « chauds » fortement ionisés $\alpha = 1$
- Les plasmas « froids » faiblement ionisés $\alpha \ll 1$

1.2.2 La physique des plasmas

Un plasma peut être créé à partir de tout procédé capable de fournir de l'énergie en quantité suffisante pour induire une ionisation significative au sein d'une population atomique ou moléculaire neutre. Les réacteurs "plasma" développés pour la microélectronique utilisent l'ionisation par impact d'électrons énergétiques. Les plasmas sont générés et entretenus à l'aide d'un champ électrique à travers un gaz confiné dans un réacteur basse pression (entre 1 mTorr et quelques Torr). Les rares électrons libres présents initialement dans le milieu gazeux sont accélérés par ce champ électrique à des énergies importantes variant entre 1 et 10 électron-volt. Ainsi le mouvement des électrons va induire des collisions inélastiques avec les neutres et donc les ioniser.

Exemple : $Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$. La formation d'une nouvelle paire électron-ion est essentielle pour entretenir le plasma et pallier à la perte des particules chargées aux parois.

Le champ électrique radio fréquence qui permet d'alimenter le plasma peut être généré de plusieurs manières :

- En appliquant un potentiel RF (Radio Fréquence) entre deux électrodes (confinant le gaz)
- En faisant circuler un courant RF soit dans une bobine immergée dans le plasma soit par l'intermédiaire de diélectrique.
- En diffusant des micro-ondes dans un plasma magnétisé

Les champs électromagnétiques radiofréquences (RF) sont créés par des structures d'excitation allant de deux plaques parallèles métalliques polarisées par une tension RF, à la circulation d'un courant RF dans une bobine séparée du plasma par un diélectrique ou encore par une source d'onde hélicon. Les deux types de réacteurs RF les plus utilisés en microélectronique sont : les réacteurs à couplage capacitif (CCP pour Capacitively Coupled Plasmas) voir Fig.1.10 et les réacteurs à couplage inductif (ICP pour Inductively Coupled Plasmas) voir Fig.1.11.

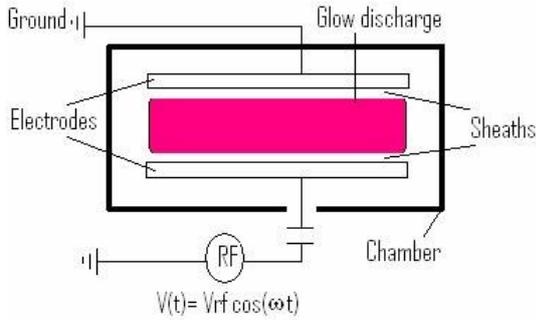


FIGURE 1.10 – Schéma réacteur CCP

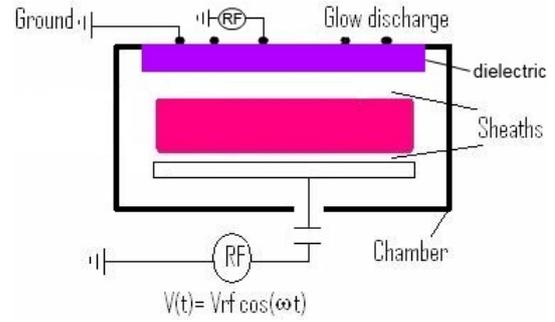


FIGURE 1.11 – Schéma réacteur ICP

1.2.2.1 Transport de matière dans les plasmas froids

Le champ électrique (qE) radio fréquence exerce la même force sur les particules chargées positivement (ions) et négativement (électrons), mais l'accélération γ de ces particules est très différente. Les électrons et les ions ont chacun une pulsation propre qui s'exprime ainsi : la pulsation de plasma ionique $= \omega_{pi} = \left(\frac{\eta_i e^2}{m_i \epsilon_0}\right)^{1/2}$ et la pulsation de plasma électronique $= \omega_{pe} = \left(\frac{\eta_e e^2}{m_e \epsilon_0}\right)^{1/2}$. La densité des électrons et des ions étant égale, il en résulte que $\omega_{pe} \gg \omega_{pi}$ car la masse des ions est très supérieure à la masse des électrons. Les fréquences d'excitation du plasma utilisées sont comprises entre ω_{pi} et ω_{pe} , soit un domaine RF entre 1 et 500 MHz. Ceci signifie que le temps de réponse des électrons du plasma à une perturbation est de l'ordre de la nano-seconde alors que le temps de réponse des ions est plutôt de l'ordre de la micro-seconde. A 13.56 MHz, les ions ne suivent alors que le champ électrique moyenné dans le temps.

Connaissant la définition de l'accélération $\gamma_{electron} = \frac{-eE}{m_e}$ et $\gamma_{ions} = \frac{eE}{M_i}$ on remarque que le rapport des accélérations entre électrons et ions dépend uniquement du rapport de masse. Exemple du plasma d'hydrogène $\frac{\gamma_{electron}}{\gamma_{ions}} = \frac{M_i}{m_e} = 1836$. Par conséquent la mobilité électronique est très supérieure à la mobilité ionique.

Les plasma étudiés sont "hors équilibre thermodynamique" c'est-à-dire qu'ils atteignent un état stationnaire tel que la température électronique (T_e) est très élevée (comprise entre 3 et 5 eV (1 eV = 11600 K)) devant la température ionique (T_i) et celle du gaz (avoisinant la température ambiante 300 K). En effet, le transfert d'énergie d'un électron à un ion ou un neutre lors des collisions élastiques est très peu efficace du fait de la différence de masse importante entre ces deux espèces. En revanche, le transfert énergétique entre les ions et les espèces neutres est efficace car leurs masses sont comparables donc chaque espèce est en équilibre thermodynamique avec sa population mais pas avec les autres espèces. Le rapport de masse entre les ions et les neutres est très semblable, ils sont donc couplés énergétiquement. La température des parois du réacteur est fixée par l'expérience. Étant donné que les radicaux effectuent de nombreuses collisions avec les parois, la température des radicaux tend à s'équilibrer avec la température des parois.

Les plasmas ainsi générés sont dit quasi neutre et hors équilibre thermique, leur taux d'ionisation est faible de l'ordre de 10^{-2} ou 10^{-3} .

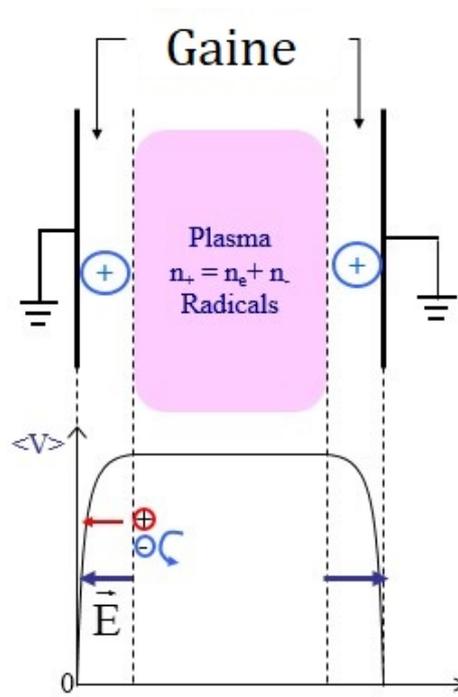


FIGURE 1.12 – Représentation de la formation de la zone de charge d’espace

1.2.2.1.1 Formation d’une zone de charge d’espace= gaine Une des conditions majeures d’existence du plasma est la quasi-neutralité soit $n_e = n_i = n_0$. Par conséquent, le flux d’ion et le flux électronique doivent être égaux en tout point du plasma. Ces flux thermique sont formés par :

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_0 \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}$$

et

$$\Gamma_i = \frac{1}{4} n_0 \sqrt{\frac{8kT_i}{\pi M_i}}$$

Avec k la constante de Boltzmann.

Compte tenu de la grande différence de masses entre les électrons (m_e) et les ions (M_i), le flux électronique est beaucoup plus important que le flux ionique $\Gamma_e \gg \Gamma_i$. Le plasma tend donc à perdre plus d’électrons aux parois que d’ions, créant ainsi une différence de potentiel entre le cœur du plasma et toutes les surfaces exposées. Cette configuration est alors instable car le plasma tend à se charger positivement et la condition de quasi-neutralité n’est alors plus respectée. Cependant lorsque le plasma se charge positivement par rapport aux parois, un champ électrique va naître en périphérie dû à la différence de potentiel. L’orientation du champ électrique va permettre de réduire le flux d’électrons perdus en surface via la formation d’une zone de charge d’espace positives, nommé la gaine, proche des parois. (voir Fig.1.12)

L’épaisseur de la gaine est de l’ordre de quelques longueurs de Debye $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}}$ donc très faible par rapport aux dimensions du réacteur. La chute de potentiel qui s’établit dans la gaine s’adapte de manière à équilibrer les flux. Ainsi les ions chargés positivement sont accélérés vers les parois et les électrons de basse énergie sont confinés au cœur du plasma.

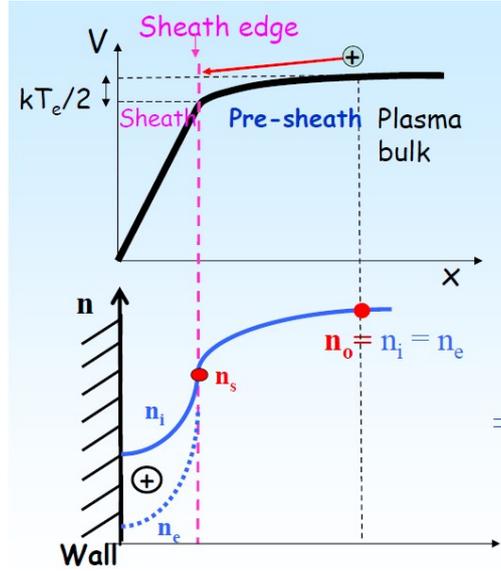


FIGURE 1.13 – Évolution de la densité électronique et ionique à travers la gaine. Existence de la pré-gaine

1.2.2.1.2 Condition de stabilité de la gaine DC Le flux ionique qui bombarde la surface est un phénomène clé de la gravure et est dépendant de la gaine. Pour que la gaine soit stable les ions entrants (dans la zone de charge d'espace) doivent avoir une vitesse dirigée v_B (critère de Bohm) très supérieure à la vitesse thermique des ions au cœur du réacteur : $v_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_i}}$. Cela implique qu'il existe un champ électrique en amont de la gaine, dans le plasma quasi-neutre, qui accélère les ions avec une énergie d'au moins $\frac{k_B T_e}{M_i}$. On nomme cette zone la pré-gaine. Elle établit la jonction entre la gaine et le cœur du plasma, (voir Fig.1.13).

Le flux d'ions perdus aux parois s'exprime par $\Gamma_i = n_{gaine} v_B$ avec n_{gaine} la densité ionique à l'entrée de la gaine. Le flux électronique diminue dans la gaine à mesure que l'on s'approche des parois alors que le flux ionique entrant dans la gaine est conservé en sortie, soit $\Gamma_{igaine} = \Gamma_{iparois}$. Devant conserver une charge d'espace positive devant les parois, il est nécessaire que la densité électronique chute plus rapidement que la densité ionique. La chute de la densité électronique

dépend du potentiel de la gaine et décroît exponentiellement $n_e(x) = n_{ge} e^{-\frac{V_{gaine}(x)}{T_e}}$, tel que le

flux $\Gamma_e(x) = \frac{1}{4} n_g v_e e^{-\frac{V_{gaine}(x)}{T_e}}$, tandis que la chute de la densité ionique est due à la conservation du flux $n_i(x) = \frac{n_g v_B}{v_i(x)}$. Comme la vitesse ionique augmente dans la gaine, la densité ionique doit diminuer afin que $\Gamma_{isortie} = \Gamma_{esortie}$.

Le potentiel de la gaine s'ajuste de manière à ce que le flux d'ions égale le flux d'électrons perdus aux parois. La différence de potentiel ΔV_f qui accélère les ions du plasma vers les parois s'écrit alors $\Delta V_f = V_{Plasma} - V_{parois} = \frac{T_e}{2} + \frac{T_e}{2} \ln \frac{M_i}{2\pi m_e}$. L'accélération des ions à travers la gaine permet de graver physiquement l'échantillon. La tension d'accélération est donc une composante importante de la gravure. En supposant le substrat à la masse, l'énergie des ions bombardant la surface correspond à la différence de potentiel ΔV_f . Si les ions présents dans le plasma basse pression sont immobiles et qu'ils ne subissent pas de collisions lorsqu'ils sont accélérés unidirectionnellement par le champ électrique alors :

La loi de conservation de l'énergie s'écrit : $E_i = \frac{1}{2} M_i v_i^2 = e V_{gaine}$.

Lorsque les ions atteignent les parois, leur énergie gagnée est de eV_{gain} et leur vitesse est de $v_i = \sqrt{\frac{2eV_{gain}}{M_i}}$.

Par exemple, dans le cas d'un plasma d'hydrogène, avec $M_i = 1 \text{uma}$ et $T_e = 3 \text{ eV}$, la différence de potentiel est égale à $\Delta V_f \simeq 13.4 \text{ eV}$. Les surfaces sont donc bombardées par des ions de basse énergie trop faible pour une gravure rapide.

L'application d'un potentiel radio fréquence permet de pallier au problème. En effet, les gaines ont la propriété de transformer les potentiels RF en potentiels DC négatifs additionnels, (voir le paragraphe 1.2.2.1.3).

1.2.2.1.3 Évolution de la gaine sous tension radiofréquence L'application directe d'une tension négative DC n'est pas envisageable lorsque les matériaux considérés sont isolants ou recouverts d'isolant. Grâce à l'application d'une tension RF au substrat, la tension de gaine oscille en permanence à la fréquence d'excitation RF. La gaine devant toujours être positive, une tension continue V_{bias} s'établit. La gaine développe une tension d'auto-polarisation voir Fig. 1.14. Une capacité de blocage est ajoutée en série entre le générateur RF et l'électrode (substrat) afin de collecter l'excès de courant électronique lorsque le potentiel de l'électrode V_{RF} est supérieur au potentiel du plasma V_{plasma} (ce qui n'est pas une condition stable). Par conséquent, la capacité de blocage va se polariser négativement à $-V_{bias}$ pour maintenir $V_{plasma} > V_{RF}$ et ainsi rétablir l'équilibre des flux. Notons que les électrons étant très mobiles, le flux électronique sera modulé en fonction du potentiel de la gaine au cours d'un cycle RF, donc le confinement des électrons va varier au cours du temps. En revanche, les ions ne répondant qu'à la moyenne des variations dans le temps (de par leur faible mobilité et leur masse), ils vont induire une accélération du flux ionique vers l'électrode par la tension d'auto-polarisation. Ce flux acquerra une énergie eV_{bias} . L'équilibre est tel que le flux d'ions perdus aux parois en continu est compensé par une perte d'électrons (flux discontinu) pendant un petit temps du cycle RF, quand la barrière de potentiel passe par un minimum tel que $\Gamma_i = \langle \Gamma_e \rangle$.

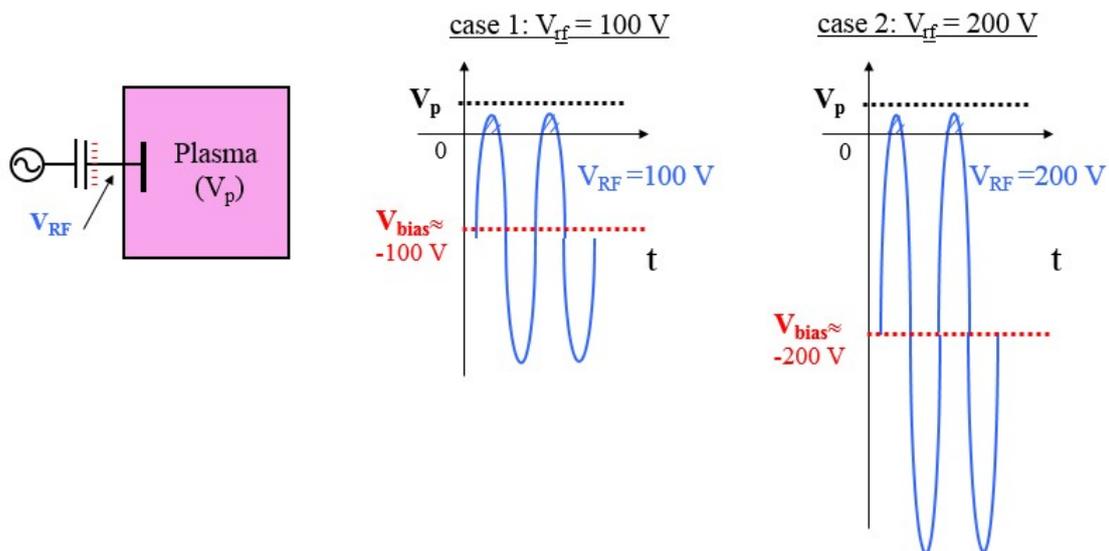


FIGURE 1.14 – Développement de la tension d'auto-polarisation de la gaine via l'application d'une tension radiofréquence

La gaine a donc le pouvoir de convertir les potentiels RF en potentiels DC de manière à maintenir la quasi-neutralité du plasma. Cela permet de contrôler l'énergie des ions bombardant

le substrat, puisque la chute de potentiels DC qui les accélère est proportionnelle à la tension RF appliquée au substrat.

1.2.3 Réactions physico-chimiques dans les plasmas

Il existe deux types de gravure : la gravure physique assurée par le bombardement ionique et la gravure chimique assurée par les neutres et les radicaux. La production d'espèces réactives dans un plasma se base sur les collisions qui s'y déroulent : Deux types de collisions sont possibles, les collisions élastiques et inélastiques. Lors de collisions élastiques, l'énergie cinétique est conservée, il n'y a donc pas de modification interne des particules. Le choc se traduit donc par la modification du trajet d'au moins un des deux corps et de la modification de la vitesse des deux corps. La production d'espèces réactives est donc majoritairement assurée par les collisions inélastiques, dans lesquelles la totalité ou une partie de l'énergie cinétique est transformée lors du choc. Quelques-uns des mécanismes majeurs ayant lieu dans les plasmas seront détaillés afin d'illustrer la synergie ions-neutres.

1.2.3.1 Collisions inélastiques

1.2.3.1.1 Excitation électronique Elle peut se décrire par la réaction élémentaire $AB + e^- \rightarrow AB^* + e^-$. Les atomes ou les molécules du gaz percutés par les électrons, se retrouvent dans un état excité. C'est à dire que l'énergie cinétique transmise de l'électron à la molécule ou à l'atome lors du choc, a déplacé un électron de valence dans un niveau d'énergie supérieur. La molécule se trouve donc dans un état quantique excité dont l'énergie (électronique, vibrationnelle ou rotationnelle) est supérieure à son état fondamental. La désexcitation de cette molécule est soit partielle et conduit alors à un état métastable, soit la molécule se désexcitera totalement pour retourner à son état fondamental. La désexcitation (libération d'énergie) peut se manifester de différentes manières. La désexcitation radiative conduit à l'émission d'un photon $AB^* \rightarrow AB + h\nu$. L'émission lumineuse induite par la relaxation permet de réaliser de nombreux diagnostics optiques. Cependant le temps de vie des espèces excitées étant très court, elles ne rentrent généralement pas dans les réactions de gravure. Des dégradations peuvent être observées sur le substrat dans le cas d'émissions de photons très énergétiques.

1.2.3.1.2 Attachement électronique Certains atomes ou molécules ont une grande affinité électronique, ce qui leur permet de capturer des électrons de faible énergie pour former des anions tel que $AB + e^- \rightarrow AB^-$. La présence d'ions négatifs modifie les propriétés du plasma notamment le critère de Bohm, mais étant confinés dans le plasma par la gaine, ils ne participent pas à la gravure. L'énergie acquise lors de l'association est souvent suffisante pour dissocier la molécule $AB + e^- \rightarrow (AB^-)^* \rightarrow A + B^-$ et donc générer des radicaux.

1.2.3.1.3 Dissociation La dissociation est une réaction clé dans la chimie du plasma. Elle permet de transformer une molécule en radicaux très réactifs (par rupture homolytique) $AB + e^- \rightarrow A^* + B^* + e^-$. La réactivité des radicaux est due à la présence d'un électron non-apparié. La présence de radicaux permet d'initier des réactions de gravure à basse température (proche de la température ambiante).

1.2.3.1.4 Ionisation $AB + e^- \rightarrow AB^+ + 2e^-$. La collision entre un électron de haute énergie et une molécule neutre conduit à son ionisation. Cette réaction est à l'origine de la formation du plasma mais est aussi nécessaire à son maintien. En effet, les paires électrons - ions perdues aux parois sont compensées par les réactions de dissociation. La dissociation peut être directe comme exposée ci-dessus ou dissociative telle que $AB + e^- \rightarrow A + B^+ + 2e^-$. Le bombardement ionique

joue un rôle prédominant dans la gravure. En effet il facilite la pénétration des espèces réactives en surface (et donc facilite sa gravure) et engendre de la gravure physique par pulvérisation de la surface. La liste des réactions présentée ci-dessus n'est pas exhaustive. En effet, chaque plasma est différent et pour chaque paramètre modifié (T° , pression, puissance, etc.), la chimie du plasma varie et donc les réactions susceptibles de s'y produire aussi. Dans le cadre de notre travail, cela est d'autant plus vrai que la gravure est réalisée avec un plasma déporté (ou encore appelé « downstream »), où le bombardement ionique est absent. La gravure est donc exclusivement gérée par la réaction des radicaux avec la surface. La particularité des réactions de gravure des plasmas déportés sera détaillée dans le paragraphe 1.3.3. Les plasmas où la gravure est pilotée par la synergie ions-neutres seront explicités paragraphe 1.2.3.3.

1.2.3.2 Réaction des ions avec la surface

Dans un réacteur plasma, la gravure chimique est assistée par les ions. Ces derniers, en traversant la gaine sont accélérés vers la surface à graver. L'énergie cinétique emmagasinée sera redistribuée lors du choc avec les atomes composant la surface. Lors de l'interaction ion-surface, l'ion est neutralisé à l'approche de la surface et se fragmente s'il s'agit d'un ion moléculaire (dans ce cas, l'énergie se répartit entre les différents fragments en fonction de leur masse). On peut noter que l'efficacité de ces interactions (transfert d'énergie) va dépendre de la masse de l'ion incident par rapport à l'atome ou la molécule en surface. L'énergie dissipée lors du choc peut se traduire par différents phénomènes, classés par énergie.

- Migration d'atomes adsorbés : $E_{ionique} \sim 0,01$ à $0,2$ eV
- Désorption d'espèces : $E_{ionique} \sim 0,1$ à 10 eV
- Déplacement d'atomes : $E_{ionique} > 10$ eV
- Pulvérisation : $E_{ionique} > E_{seuil} \sim 20$ à 50 eV.

La gravure physique dite directe (par pulvérisation) sous-entend que l'ion incident très énergétique (de 20 à 50 eV) rompt les liaisons inter-atomiques dans la cible. Cela génère une cascade collisionnelle qui peut conduire à l'éjection d'un atome du substrat. On nomme ce phénomène la pulvérisation, unique phénomène de gravure en l'absence d'assistance chimique. Le rendement de pulvérisation est défini par le nombre d'atomes éjectés par ion incident, suivant la loi : $Y = A(\sqrt{E_{ion}} - \sqrt{E_{seuil}})$. L'énergie de seuil E_{seuil} dépend du matériau, de l'état de la surface, de la masse de l'ion et de son angle d'incidence. Cependant l'énergie seuil varie peu et le rendement de pulvérisation est donc similaire pour tous les matériaux, ce qui explique que la pulvérisation est un mode de gravure non sélectif. Ce type de gravure non sélectif est rarement utilisé pour le transfert de motifs. Mais l'énergie incidente des ions étant élevée, les matériaux pulvérisés sont alors endommagés en profondeur ($\sim 1-3 \mu m$).

1.2.3.3 Gravure plasma : synergie ions-neutres

L'action conjuguée du bombardement ionique et du flux de neutres, cumule les avantages de la gravure chimique et de la gravure physique. L'effet simultané des radicaux et des ions permet d'obtenir une vitesse de gravure 10 à 30 fois supérieure aux vitesses obtenues par gravure chimique ou physique séparément. Pour la première fois en 1979 Coburn et Winters ont démontré que la gravure combinée (du bombardement ionique et du flux de neutres) n'est pas une simple addition des avantages de chacun. En effet, ils mettent en évidence la synergie ions-neutres, voir Fig.1.15 [3]. Le graphique présentée la vitesse de gravure du silicium en fonction du temps de gravure et du type de plasma. Le premier tiers est une gravure purement chimique par les radicaux XeF_2 , la vitesse de gravure du Silicium est d'environ $5 \text{ \AA}/\text{min}$. Le second tiers se rapporte au cumul des radicaux et des ions argon (Ar^+), la vitesse de gravure est 10 fois plus élevée $\sim 60 \text{ \AA}/\text{min}$. Le dernier tiers montre la gravure purement ionique (pulvérisation). La

vitesse de gravure est similaire à la gravure chimique environ 5 Å/min.

Le bombardement ionique favorise l'adsorption des espèces réactives en créant des défauts de structures et des liaisons pendantes à proximité de la surface. L'énergie transmise à la surface par les ions augmente la mobilité des espèces et favorise ainsi la probabilité des réactions chimiques. La désorption des espèces faiblement liées (physisorption) est aussi facilitée par la pulvérisation, et les produits de réactions formés par chimisorption désorbent plus aisément grâce à l'énergie apportée par les ions incidents. Une couche réactive (composée de radicaux adsorbés) se forme à la surface et évolue au cours des réactions jusqu'à formation de produits de gravure volatils. Les ions pénétrant dans la couche réactive facilitent la formation et la désorption des produits de gravure volatils.

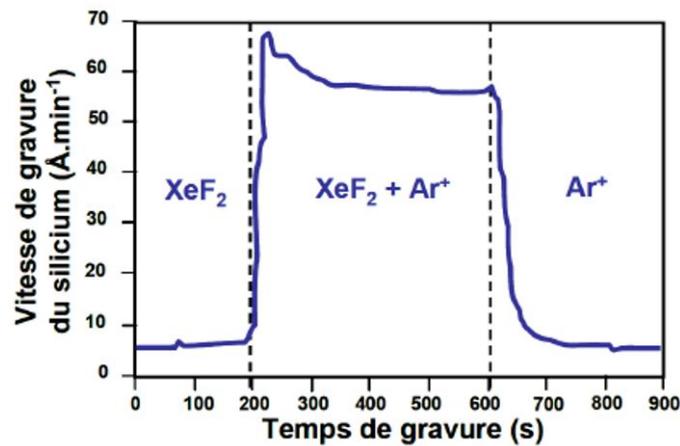


FIGURE 1.15 – Évolution de la vitesse de gravure en fonction du type de gravure. De 0 à 200 secondes la gravure est purement chimique, de 200 à 600 secondes, il y'a une combinaison de la gravure chimique et du bombardement ionique. Finalement au-delà de 600s la gravure est purement physique.

1.2.4 Évolution des réacteurs de gravure plasma

La gravure plasma résulte de la synergie entre deux phénomènes : la gravure chimique et la gravure physique du fait de la gaine. Les surfaces horizontales exposées au plasma sont confrontées à l'action simultanée des ions et des espèces neutres. Alors que les surfaces verticales sont exposées aux seuls radicaux. La gravure est donc anisotrope. Ce principe de gravure a connu un immense succès de part sa forte anisotropie et ses vitesses de gravure élevées. Les équipements permettant de la réaliser sont listés ci-dessous en deux grandes familles : les sources à "hautes densités" ou "basses densités".

1.2.4.1 Les sources à basses densités

1.2.4.1.1 Source RIE (Reactive Ion Etching) Historiquement, les premiers réacteurs de gravure étaient composés de deux électrodes planes parallèles, avec la plaquette positionnée sur l'électrode inférieure (cathode). Une tension RF est appliquée entre les deux électrodes pour générer le plasma. Pour que le plasma s'établisse, le libre parcours moyen des électrons doit être très inférieur à la distance inter électrode, ce qui implique de travailler dans une gamme de pressions comprises entre 20 et 500 mTorr. Le champ alternatif permet aux électrons d'être suffisamment accélérés pour ioniser les atomes du gaz, augmentant ainsi la densité électronique par avalanche de collisions. Les ions ainsi formés lors des collisions inélastiques peuvent être accélérés vers l'électrode sous l'application du champ électrique (formation d'une gaine). Par

conséquent, une augmentation de la puissance du champ électrique conduit à l'augmentation du potentiel d'auto-polarisation, c'est-à-dire une augmentation de la vitesse ionique, et une augmentation de la densité électronique du plasma. L'égalité des flux imposée par la gaine aux parois de ce type de réacteurs oblige le flux ionique à être faible mais très énergétique. La principale limitation de ces réacteurs est que les variations de la puissance RF influent à la fois sur l'énergie des ions et sur le flux d'ions (l'interdépendance entre le flux d'ions et l'énergie des ions). Dans ce type de réacteurs, l'énergie des ions peut atteindre plusieurs centaines d'électron volts pour des pressions comprises entre 30 et 300 mTorr alors que la densité du plasma est très faible ($10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Ces conditions permettent de graver des matériaux diélectriques (à fortes énergies de liaisons), par exemple les gravures profondes de SiO_2 sur des substrats Si et Si_3N_4 . L'évolution des transistors a conduit à graver des couches de plus en plus minces. Mais le bombardement ionique très énergétique endommage en profondeur les échantillons. De nouvelles sources ont été développées pour générer un flux ionique plus important mais moins énergétique.

1.2.4.1.2 Source MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching) Un fort champ magnétique (20 – 200 G) est appliqué parallèlement aux électrodes permettant ainsi de confiner les électrons dans la région au-dessus du substrat. Il est ainsi possible d'augmenter la densité d'électrons (en diminuant les pertes d'espèces chargées sur les parois) et de travailler à plus basse pression (car la distance parcourue par les électrons avant d'être perdus sur les parois est augmentée). Par conséquent la densité ionique augmente et le potentiel d'auto-polarisation diminue car la surface de perte des paires électrons-ions est réduite par le confinement magnétique. Mais les espèces chargées suivent les lignes de champs conduisant à une gravure non homogène.

1.2.4.2 Les sources à hautes densités

Pour répondre aux exigences de l'industrie de la microélectronique, des sources plasma à hautes densités ont été développées, comme les plasmas hélicons, les plasmas à couplages inductifs (ICP pour Inductively Coupled Plasma) ou les plasmas à résonance cyclotronique électronique (ECR). Ainsi (à l'inverse des sources basses densités où la majorité de l'énergie est absorbée par les ions) ce sont les électrons qui absorbent l'énergie fournie par la source et permettent d'obtenir un taux d'ionisation beaucoup plus important (et une densité électronique jusqu'à 10^{12} cm^{-3}). La puissance injectée fixe la densité électronique et le flux d'ions alors que l'énergie des ions bombardant le substrat est contrôlée indépendamment par un couplage capacitif (auto polarisation du substrat). Ce type de réacteurs permet de travailler à fort flux ionique et basse énergie des ions.

1.2.4.2.1 ECR L'énergie fournie par le réacteur ECR est transférée au plasma par excitation micro-onde en présence d'un champ magnétique. Une onde de polarisation circulaire évolue dans le plasma magnétisé. Lorsque la fréquence à laquelle les électrons orbitent (champ magnétique) égale la fréquence du champ électrique, les électrons vont acquérir de l'énergie cinétique en tournant autour de l'axe du champ magnétique en phase avec le champ électrique de l'onde. Afin de s'assurer que les électrons accélérés réalisent plusieurs tours d'orbite avant de rentrer en collision avec d'autres molécules de gaz, la pression doit être maintenue basse (<10 mTorr).

1.2.4.2.2 Source ICP (voir Fig.1.16)

Un courant I_{RF} circule à travers une antenne ou des bobines, induisant ainsi un champ magnétique. L'antenne/bobine se comporte alors comme le circuit primaire d'un transformateur.

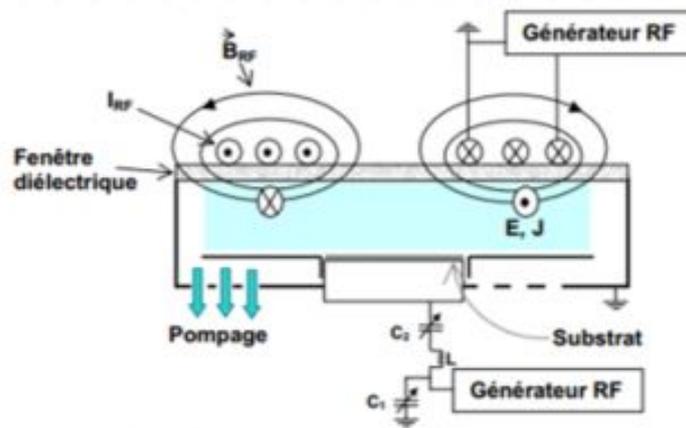


FIGURE 1.16 – Fonctionnement de l'équipement de gravure ICP

La variation temporelle du champ magnétique conduit à la formation d'un champ électrique dans le plasma ce qui permet de chauffer les électrons. La source inductive contrôle la densité électronique et le flux d'ions. Grâce à l'application d'un potentiel RF au substrat à travers une capacité de blocage, on contrôle indépendamment l'énergie des ions par le biais de l'auto polarisation. Contrairement aux sources de type ECR, les ondes électromagnétiques générées par l'antenne ne se propagent pas dans le cœur du plasma. Leur puissance est absorbée par les électrons sur les premiers centimètres du plasma (sous la fenêtre de diélectrique) correspondant à l'effet de peau (onde évanescente).

L'introduction des sources "hautes Densités" a considérablement facilité la miniaturisation des circuits intégrés en permettant de générer un fort flux ionique avec des ions de basses énergies. Ces conditions sont idéales pour graver les matériaux semi-conducteurs et métalliques avec une forte anisotropie et une vitesse de gravure relativement élevée. Cependant, avec le développement de nouveaux motifs à fort facteur de forme comme les tranchées capacitatives profondes (CDTI), les plasmas continus sont incapables de vider en totalité les tranchées sans endommager le haut du motif. De même, les gravures ultra sélectives sur couche d'arrêt mince sont fortement limitées car les plasmas induisent de nombreux dommages sur les surfaces traitées. L'ensemble de ces dégâts vont altérer les performances électriques ou optiques des dispositifs.

1.2.5 La gravure plasma et ses limitations adaptées aux enjeux de la microélectronique

La gravure plasma est une étape indispensable à la réalisation de motifs à l'échelle nanométrique pour la réalisation des circuits intégrés à base de silicium, que ce soit dans le « Front-End » ou le « Back-End ». Le « Front-End » est le début de la fabrication des circuits intégrés où les composants (transistors, capacités, résistances, etc) sont formés. Le Front-End englobe toutes les étapes jusqu'à la formation des contacts métalliques. Le « Back-End » correspond aux étapes de fabrication des interconnexions métalliques du circuit. Il existe deux approches possibles pour fabriquer les circuits intégrés : la voie « top-down » (voie descendante) qui combine lithographie et gravure par plasma et la voie « bottom-up » (voie ascendante) qui assemble molécules et atomes de manière complexes avant d'être intégrés dans un plus grands systèmes. Seule la voie descendante sera abordée, qui par ailleurs est la plus utilisée et permet d'obtenir des motifs d'une dizaine de nanomètres.

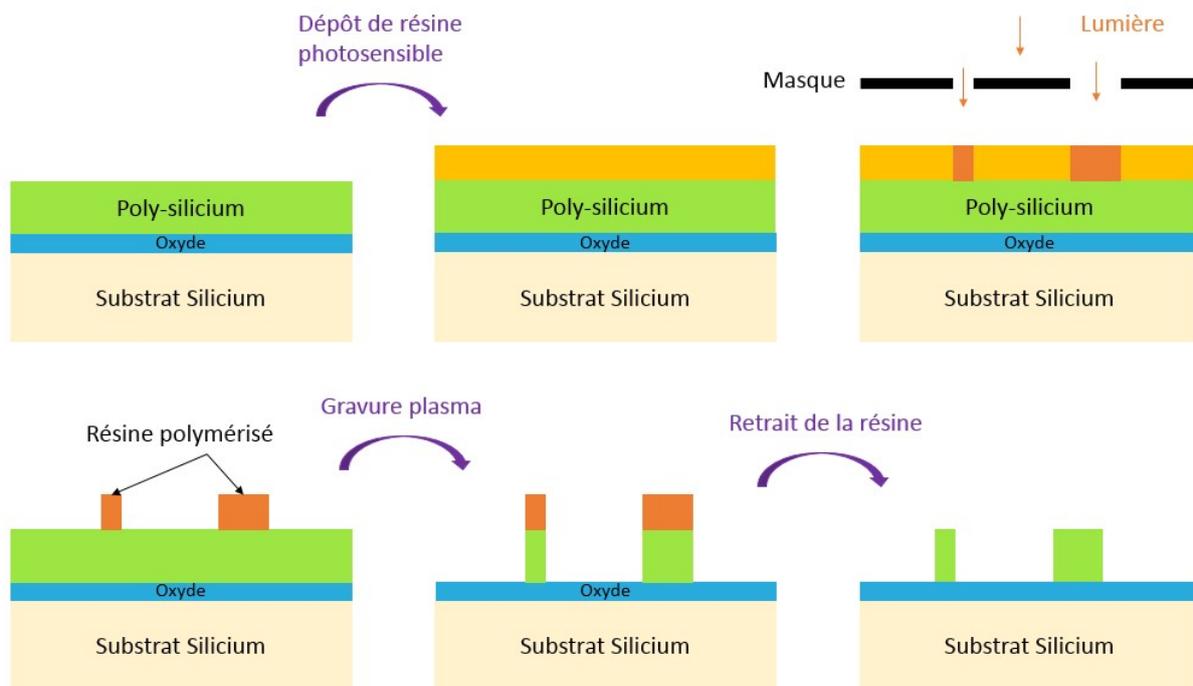


FIGURE 1.17 – Fabrication des circuits intégrés par voie descendante. Schéma de la combinaison des étapes de photolithographie et de gravure pour la formation de motifs.

La combinaison des étapes de lithographie et de gravure permet de transférer les motifs dans les couches actives voir Fig.1.17. La lithographie permet de dessiner les motifs à transférer grâce à l'utilisation d'une résine photosensible (dont les propriétés physico-chimiques sont modifiées par son interaction avec les photons) et d'un masque. Tout d'abord, une couche homogène de résine photosensible est déposée sur le substrat. Ensuite la résine est insolée à travers un masque comportant des motifs opaques, protégeant ainsi certaines zones de la lumière. Les propriétés de solubilité de la résine exposée à la lumière sont ainsi modifiées. Puis un bain chimique d'une solution appelée "développeur" permet le retrait de la résine qui a été exposée dans le cas des résines dites « positives » (pour les résines dites « négatives », ce sont les parties non insolées qui sont retirées par la solution chimique). Une fois les futures zones actives délimitées par la résine, une étape de gravure est réalisée. Cette gravure est généralement dite sèche en opposition à la gravure humide (par voie liquide) : voir schéma ci-dessus. L'emploi de la gravure humide pour des motifs de taille nanométrique est limité par son caractère isotrope : les phénomènes de gravure latérale sous le masque ne permettent pas de conserver le bon contrôle de la dimension latérale des structures. C'est pour cette raison que la gravure plasma anisotrope s'est imposée : elle est directionnelle et permet d'obtenir des flancs de gravure verticaux, reproduisant ainsi fidèlement les motifs du masque dans la couche active du dispositif. La perpétuelle réduction des motifs implique de transférer les motifs le plus précisément possible. Différents critères de contrôle permettant d'évaluer l'efficacité du procédé de gravure sont précisés dans les paragraphes suivants.

1.2.5.1 La sélectivité

La sélectivité de la gravure est un paramètre important car elle doit être suffisante pour préserver l'intégrité du masque protégeant les couches sous-jacentes. De même, si on souhaite graver un empilement de couches et s'arrêter précisément sur la dernière (appelée couche d'arrêt), il est nécessaire de la graver beaucoup plus lentement que les autres voire pas du tout. De nouvelles problématiques peuvent se présenter avec l'évolution des technologies, par exemple la

nécessité de graver un matériau A sans toucher au matériau B alors que les deux sont côte à côte et exposés à la même chimie.

La sélectivité S est le rapport des vitesses de gravures pour deux matériaux différents gravés dans les mêmes conditions.

$$S = \frac{V_{\text{matériau à graver}}}{V_{\text{matériau à conserver}}}$$

Avec V_X la vitesse de gravure du matériau X . Une bonne sélectivité est $S \gg 1$.

La sélectivité dépend de l'énergie des ions ainsi que de la composition chimique du plasma. Il est important de rappeler que la composition chimique du plasma dépend elle-même des paramètres de température, pression, puissance, revêtement des parois. La sélectivité peut être obtenue grâce à de nombreux phénomènes physico-chimiques, par exemple la formation de polymères ou d'espèces protectrices préférentiellement à la surface d'un des deux matériaux.

1.2.5.2 L'anisotropie

Afin de transférer fidèlement les motifs, il est important d'avoir une gravure anisotrope, et donc de contrôler les vitesses de gravure latérales et verticales indépendamment. Ceci est complexe car les radicaux attaquent horizontalement les flancs, générant une composante isotrope Fig.1.18 (même si la gravure verticale est plus rapide grâce à la synergie ion neutre).

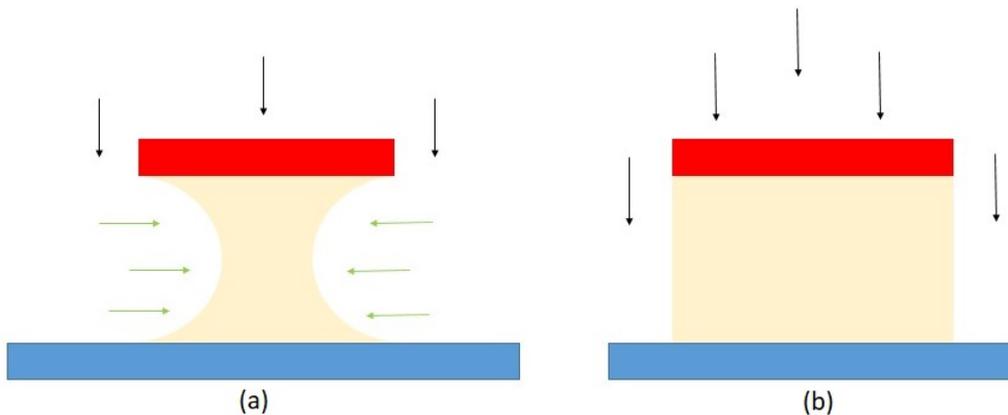


FIGURE 1.18 – Représentation de la gravure (a) isotrope et (b) anisotrope

L'anisotropie A est définie de la manière suivante :

$$A = \frac{1 - v_H}{v_V}$$

Où v_H est la vitesse de gravure horizontale et v_V la vitesse de gravure verticale. L'obtention de flancs de motifs verticaux requiert donc une anisotropie égale à 1, c'est-à-dire une vitesse de gravure horizontale nulle. Or dans la pratique, il existe toujours une composante de gravure latérale. Cependant, il est possible de diminuer ou d'éliminer la vitesse de gravure horizontale en formant une couche de passivation, protectrice sur les flancs des structures. La passivation des flancs s'obtient soit par la redéposition de produits de gravure peu volatils (ayant des coefficients de collage élevés), soit par l'introduction dans le plasma d'un gaz polymérisant (les gaz fluorocarbonés sont classiquement utilisés) capable de former des dépôts de polymères sur les flancs des motifs. Cette couche va permettre d'isoler les flancs des motifs des radicaux du plasma et ainsi inhiber la gravure chimique isotrope. En complément, il est possible d'augmenter la

tension d'auto-polarisation qui va accroître l'énergie des ions et ainsi promouvoir la composante verticale de la gravure.

Le contrôle de l'épaisseur de la couche de passivation est primordial : elle dépendra des radicaux présents, de la nature du masque, du matériau à graver et des conditions du plasma [4]. Le risque est de former une couche hétérogène, trop épaisse ou trop fine, qui dans tout les cas conduira à des non-uniformités, (voir Fig.1.19).

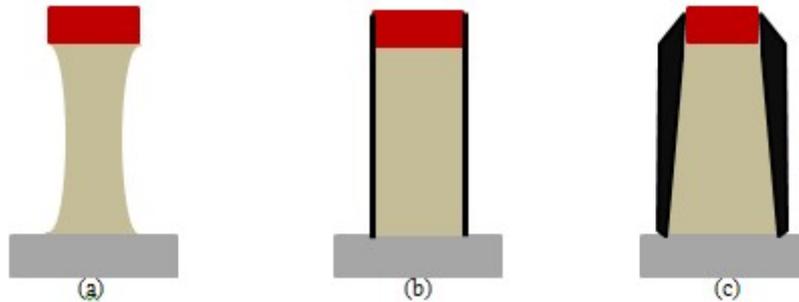


FIGURE 1.19 – Profils de gravure (a) isotrope, (b) parfaitement anisotrope et (c) pentu lié à la présence d'une couche polymérisante trop épaisse (en noire)

1.2.5.3 L'ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching)

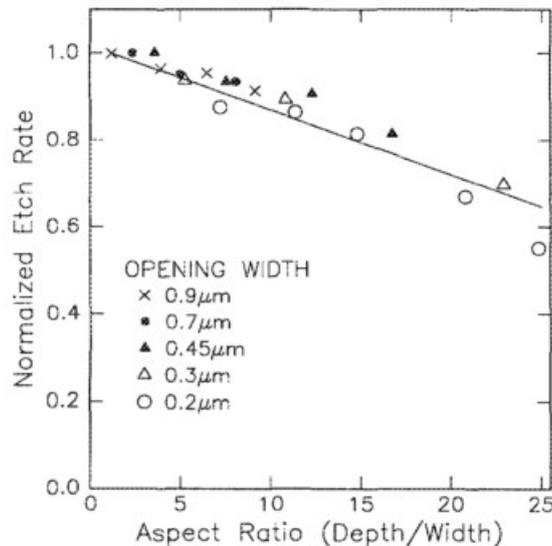


FIGURE 1.20 – Evolution de la vitesse de gravure en fonction du facteur de forme.

De par la complexité des circuits intégrés, il est évident que des motifs de profondeurs différentes dont la géométrie varie cohabitent sur une même plaque de 300 mm. Ceci signifie que le facteur de forme peut varier d'un motif à l'autre. Lors du transfert de ces motifs, la vitesse de gravure en fonction du facteur de forme varie (voir Fig.1.20) : ce phénomène est nommé l'ARDE. Plus le facteur de forme est élevé, plus la vitesse de gravure diminue dans le motif, indépendamment du diamètre d'ouverture du motif. [5] Toute modification du transport d'espèces neutres ou chargées dans la structure peut engendrer de l'ARDE. Le transport des neutres suit la loi de diffusion de type Knudsen. C'est-à-dire que le libre parcours moyen de la particule est égal ou supérieur à la taille de la structure, ce qui implique de nombreuses collisions avec les parois du motif. Ainsi le flux d'espèces réactives diminue exponentiellement avec l'augmentation du facteur de forme.

- Les ions approchant de la surface peuvent subir des collisions dans la gaine ou être déviés par des effets de charge en surface du motif, induisant des collisions entre les ions et les parois. Le flux d'ions atteignant le fond du motif est fortement diminué en fonction du facteur de forme.
- L'angle solide de collection des radicaux diminue en fonction du facteur de forme car plus la gravure progresse plus l'ouverture diminue. La concentration espèces actives atteignant le fond du motif est de plus en plus limitée.

1.2.5.4 Le "Loading"

L'effet de "loading" est caractérisé par la diminution des vitesses de gravure à mesure que la quantité de matière exposée au plasma augmente, pour les mêmes conditions de travail. Autrement dit, plus le taux d'ouverture augmente (défini par la surface de zones ouvertes à graver par rapport à la surface totale) plus la vitesse de gravure diminue. Ce phénomène s'explique par la consommation des espèces neutres et/ou réactives, conduisant ainsi à une diminution de leur concentration dans la phase gazeuse (« macroloading ») ou localement à l'échelle de la structure microscopique (« microloading »). Par exemple, la gravure du nitrure de silicium contenu dans des tranchées a un taux d'ouverture beaucoup plus faible que la gravure d'une couche de Si_3N_4 pleine plaque. Le nitrure contenu dans les tranchées se gravera plus rapidement car la surface de Si_3N_4 exposée au plasma est plus faible (cas de macroloading). Voir Fig.1.21

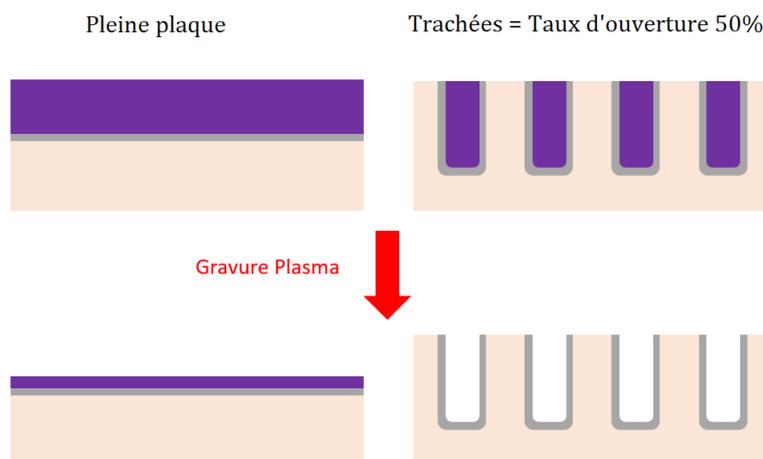


FIGURE 1.21 – Effet de "Loading" = Schématisation des vitesses de gravure du nitrure de silicium contenu dans les tranchées en fonction du taux d'ouverture en comparaison à la gravure d'une pleine plaque de nitrure de silicium

Le « microloading » est une différence locale de vitesse de gravure en fonction de la densité des motifs à graver. Par exemple, lors de la gravure du nitrure dans les tranchées, les espèces réactives sont consommées et des produits de gravure sont formés. Si la quantité de nitrure à graver est plus importante dans une zone alors localement il y'aura moins d'espèces réactives et plus de produits de gravure. Par conséquent plus la densité d'un motif est importante, plus la gravure de celui-ci est ralentie, comme l'illustre la Fig.1.22. Ce phénomène prend place à haute pression sur des grands motifs.

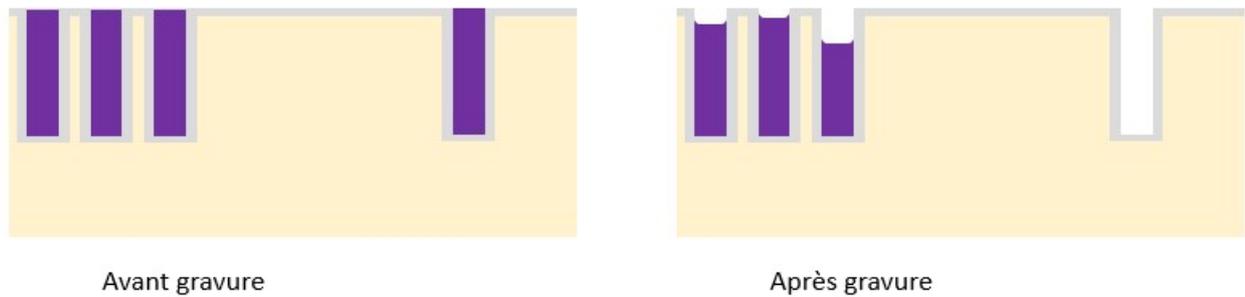


FIGURE 1.22 – Schématisation d'un cas de microloading.

1.2.5.5 Les dégâts induits par le bombardement ionique

Toutes les espèces du plasma sont susceptibles d'interagir avec la surface des matériaux et de l'endommager. L'impact des ions et des photons énergétiques sur la surface des échantillons peut entraîner des dégâts importants, particulièrement délétères pour les couches ultraminces. Les dégâts structuraux ainsi générés sont : l'amorphisation, la création de chemins de diffusion dans les couches minces, la désactivation des dopants, la rupture de liaisons et la formation de liaisons pendantes. La modification physico-chimique de la surface, assistée par le bombardement ionique, crée une couche réactive de plusieurs nanomètres. Il est donc par principe impossible de graver une couche ultra-mince sans l'endommager sur une profondeur inférieur à quelques nanomètres. L'endommagement des surfaces par la gravure plasma physique est un problème majeur. Les études et les simulations ont montré que la couche gravée est endommagée sur quelques nanomètres.[6][7][8][9] [10]. Les simulations de dynamique moléculaire [11] ont étudié un substrat de silicium exposé au bombardement ionique (50eV) d'un plasma de Cl_2 : la surface est endommagée sur 4-5nm. Les dommages ne sont pas acceptables pour les nouvelles générations de transistors car le canal de silicium cristallin fait moins de 7 nm d'épaisseur. Ce phénomène est appelé « Silicon Recess » et représente un problème majeur. Malgré une accélération minimum des ions, soit juste l'accélération par la gaine flottante (potentiel d'auto-polarisation), les ions acquièrent une énergie d'environ 15eV. Cette énergie est suffisante pour causer des dégâts sur une profondeur de 1 à 1,5 nm.

1.2.5.6 Les effets de charges

1.2.5.6.1 Effet de charge lors de la gravure Plasma La composante normale au substrat de la vitesse des ions est augmentée par la gaine et par l'éventuelle polarisation du porte-substrat. En revanche rien n'accélère les électrons qui ne disposent donc que de leur vitesse thermique. Donc la distribution en vitesse des électrons est isotrope tandis que celle des ions est directionnelle. Par conséquent, les masques de gravure ont tendance à se charger négativement alors que les charges positives s'accumulent au fond des motifs. Prenons l'exemple des tranchées à fort facteur de forme (~ 100) de type CDTI. Un champ électrique repoussant les ions va se former et donc dévier la trajectoire des ions vers les parois. Ce phénomène est particulièrement marqué pour les structures profondes et mène à des distorsions de profils telles que :

- Le "bowing" (attaque des flancs)
- Le "notching" (attaque latérale au fond des tranchées à l'interface avec la couche sous-jacente)[12]
- Le "notching" (attaque latérale au fond des tranchées à l'interface avec la couche sous-jacente)[12]

- Le "micro-trenching" [13] (qui correspond à une augmentation de la vitesse de gravure à proximité des flancs des motifs, ce qui mène à un creux aux bords de la tranchée)

Dans certain cas cela peut même mener à un arrêt de la gravure. Les procédés plasmas à synergie ions-neutres ne permettent pas un contrôle indépendant de la distribution de vitesse des ions et de celle des électrons. Pour contrer les effets de charge, il n'existe pas d'autre solution que d'augmenter l'énergie des ions, ce qui se fait au détriment de la sélectivité.

1.2.5.6.2 Effet de charge lors de la gravure par chimie liquide La gravure par voie humide est une autre technique existante dans la réalisation de circuits intégrés qui permet d'effectuer une gravure isotrope et sélective. Cette gravure est réalisée via une dispense de chimie sur la plaque en rotation (afin de mieux répartir la chimie). Néanmoins la gravure par chimie liquide est elle aussi limitée par les effets de charges. En effet la rotation de la plaque crée une accumulation de charges en surface, qui dans le cas d'une chimie résistive (par exemple l'eau désionisé) ne sera pas bien évacuée. Le changement local de potentiel dû à l'accumulation de charges peut modifier les réactions d'oxydo-réduction et générer de la corrosion ou créer des défauts en surface et en profondeur via la diffusion des charges. Par exemple, la formation de niveaux d'énergie intermédiaires, entre la bande valence et la bande de conduction du silicium, dû à l'accumulation de charges en profondeur du matériau diminue l'énergie requise pour qu'un électron ou un trou transite à travers la bande interdite. Ainsi dans le cadre de l'application des "Imageurs", même en l'absence d'illumination, un courant électrique est crée au sein de la photodiode et génère du bruit néfaste pour le capteur d'images. Ce phénomène est appelé "courant d'obscurité" et est une des problématique majeur des "Imageurs", voir Chapitre.4 .

Ainsi, ni la gravure plasma, ni la gravure humide ne permettent d'éviter les effets de charges et donc d'effectuer des gravures sans endommagement de la surface. C'est dans le but de répondre à cette problématique que nous avons développé au cours de cette thèse la gravure de matériaux diélectriques par plasma déporté.

1.3 Présentation de la gravure par plasma déporté

1.3.1 État de l'art de la gravure sélective par plasma déporté

La gravure chimique par plasma (CDE « Chemical Dry Etching ») fut développée par Horiike et Shibagaki en 1976 [14], dans le but de diminuer la dégradation des propriétés électriques induite par le bombardement ionique. Ils auront l'idée de séparer physiquement le réacteur plasma (où ce dernier est généré) de la zone de réaction et c'est ainsi que le premier plasma déporté voit le jour. Les avantages de cette nouvelle méthode de gravure sont :

- La chambre de gravure est maintenue à la température souhaitée (car éloigné de la source plasma) et n'est donc pas influencée (directement) par la température électronique du plasma.
- Le bombardement ionique dirigé sur la plaque est supprimé diminuant ainsi les dégâts généralement causés aux circuits électriques.
- Les neutres formés, lors des recombinaisons entre ions et entre ions + parois, sont responsables de la gravure et permettent ainsi de réaliser une gravure sélective.

1.3.1.1 Caractéristiques des équipements de gravure par plasma déporté

La gravure chimique par plasma est rendue possible grâce à des équipements obligeant les espèces réactives (ions) formées lors de la décharge à se recombiner. Cela permet ainsi de neutraliser le plasma. Il existe deux moyens de neutralisation :

- Les espèces réactives (à courte durée de vie) parcourent un long trajet [14] [15], et par conséquent ont suffisamment de temps pour réagir entre elles et avec les parois pour se recombiner, (voir Fig.1.24).
- Les espèces réactives passent à travers une grille conductrice perforée de trous dont le diamètre et la longueur sont suffisants pour que le plasma ne puissent les traverser : les espèces chargées sont perdues et seul les radicaux passent ce filtre. (voir Fig.1.23) [16].

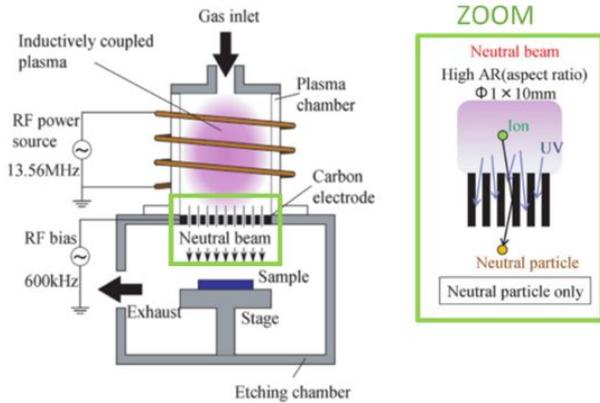


FIGURE 1.23 – Downstream plasma avec grille de neutralisation

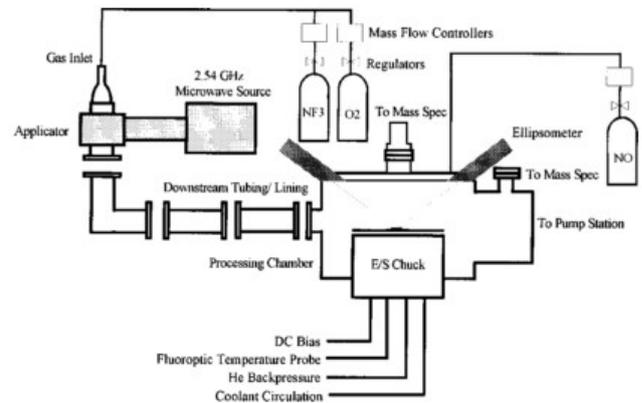
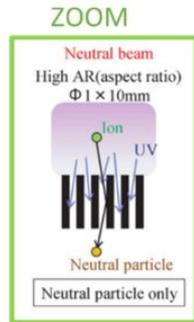


FIGURE 1.24 – Plasma déporté avec neutralisation des espèces réactives via leur transport à travers des tuyaux.

1.3.1.2 Démonstration de la faisabilité de la gravure silicium par plasma déporté

Lors de leurs recherches Horiike et Shibagaki [14] mettent en évidence le fait suivant : les espèces créées par le plasma déporté (CF_4/O_2) gravent le poly-silicium plus rapidement que du CF_4 pur et que les produits de gravure ainsi formés ont une longue durée de vie. Ainsi le poly silicium peut-être gravé loin de la source du réacteur (voir Fig.1.25). Lors de cette étude, ils mettront en évidence que la composition gazeuse (soit le rapport O_2/CF_4) joue un rôle primordial sur les vitesses de gravure. Le mécanisme de gravure proposé est le suivant :

- Formation de radicaux COF^* lors de la décharge
- Dissociation de COF^* à la surface du silicium, puis réaction du fluor atomique avec le silicium.
- Désorption des composés SiF_x et COF_2

Après cette première démonstration de gravure du silicium par plasma déporté, de nombreuses autres études ont suivi autour de la sélectivité des matériaux, qui est le point fort de ces plasmas déportés.

1.3.1.3 Gravure de Si_3N_4 sélectivement à SiO_2

A partir des années 80 la gravure du nitrure de silicium (Si_3N_4) sélectivement à l'oxyde de silicium (SiO_2) est activement étudiée. La composition chimique du mélange gazeux réactif permettant de réaliser la gravure sélective comporte toujours une molécule fluorée. En effet, le fluor atomique (généré par la décharge plasma) se lie aux atomes de silicium pour former les produits de gravure volatils SiF_x . Le fluor réagissant aussi bien avec l'oxyde de silicium qu'avec le nitrure de silicium, il a été nécessaire de développer des chimies de gravure plus complexes afin d'augmenter la sélectivité. Des additifs tels que les halogènes (molécules bromées ou chlorées) et l'oxygène sont ajoutés aux gaz réactifs afin de modifier les vitesses de gravure d'un matériau par rapport à l'autre.

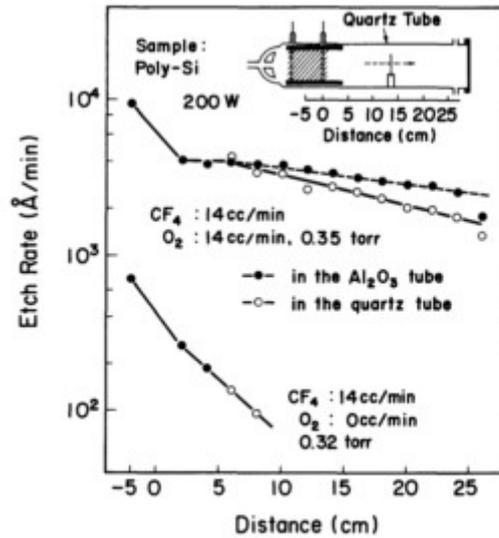


Fig. 3 Etch rate as a function of distance from the electrode. --●-- shows etch rate of poly-Si when an Al₂O₃ tube is inserted inside the quartz tube.

FIGURE 1.25 – Evolution de la vitesse de gravure du poly-silicium en fonction de la distance à l'électrode.

1.3.1.3.1 Etat de l'art des sélectivités La présence d'oxygène dans un plasma fluorocarboné permet d'augmenter la dissociation de $CF_x + O \rightarrow COF_{x-1} + F$, et par conséquent de libérer plus de fluor atomique responsable de la gravure. L'ajout d'oxygène diminue aussi la vitesse de gravure de la plaque de SiO_2 en apportant de l'oxygène en surface. Mais l'ajout d'oxygène en trop grande quantité dans le mélange gazeux passive aussi la surface de Si_3N_4 , diminuant ainsi sa vitesse de gravure. La compétition entre la gravure (assurée par le fluor atomique) et la passivation de surface (assurée par l'oxygène) permet d'atteindre une sélectivité de 2 ou 3. [17] L'ajout supplémentaire de CF_3Br dans le mélange réactionnel ($CF_4 + O_2$) diminue fortement la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium, augmentant ainsi la sélectivité à 20. Mais cela diminue aussi fortement la vitesse de gravure du nitrure de silicium à 10 nm/min, ce qui est limitant pour une utilisation dans l'industrie.

D'autres mélanges tels que le plasma de $NF_3 + Cl_2$ ont été étudiés pour la gravure sélective de Si_3N_4 préférentiellement à SiO_2 . Présenté Fig.1.26, l'ajout de Cl_2 fait chuter radicalement la vitesse de gravure de SiO_2 tout en conservant une vitesse de gravure de Si_3N_4 moyenne de 30 nm/min. Au-delà de 60 sccm de Cl_2 , la sélectivité est infinie. Les mécanismes de gravure responsables de la forte diminution de la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium sont les suivants :

- $F + Cl_2 \rightarrow FCl + Cl$ Le NF_3 se dissocie de manière à donner du fluor atomique. Ce dernier réagit avec les molécules de Cl_2 en excès pour donner du monofluorure de chlore et du chlore.
- $FCl \rightarrow F^* + Cl^*$ Les molécules de FCl s'adsorbent à la surface du Nitrure de silicium et se dissocient en fluor et chlore atomique. Tous les deux réagissent avec la surface du nitrure conduisant ainsi à sa gravure.

L'électronégativité des liaisons Si-O calculée d'après la théorie de Pauling est de 50%. En comparaisaon l'électronégativité de la liaison Si-N n'est que de 33%. La plus forte électronégativité de la liaison Si-O empêche la dissociation de FCl en surface. En l'absence de dissociation, le fluor atomique n'est pas généré en surface empêchant ainsi la gravure de SiO_2 . C'est ainsi que pour un débit de Cl_2 de 60 sccm on obtient une sélectivité infinie. Dans ces conditions

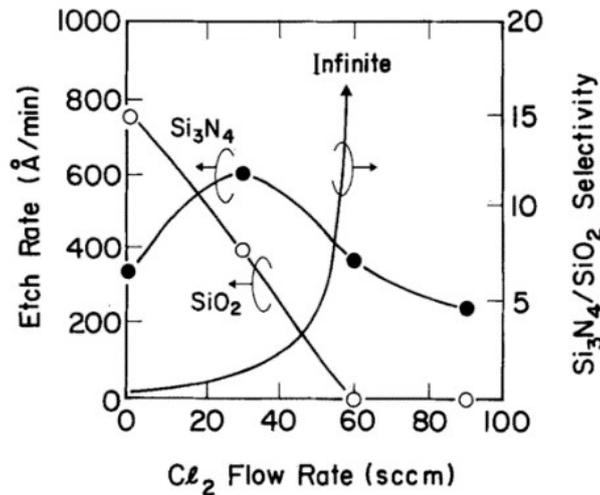
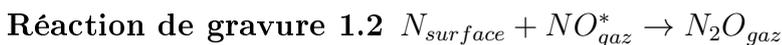
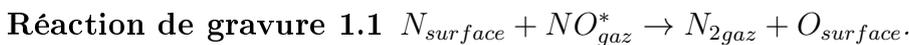


Fig. 2. Si₃N₄ and SiO₂ etch rates vs. Cl₂ flow rate

FIGURE 1.26 – Évolution de la vitesse de gravure de Si₃N₄ et SiO₂ en fonction du débit de massique de Cl₂.

de travail [18] il est important de noter que le dichlore est en excès par rapport au fluor et au chlore atomique générés par le plasma. Par la suite, la présence d'halogènes ne sera plus utilisée dans les chimies par plasma déporté, notamment à cause des risques de contaminations métalliques et de corrosions. Le développement de gravures sélectives de Si₃N₄ par rapport à SiO₂ est majoritairement réalisé par des chimies fluorées enrichies en oxygène contenant des additifs azotés.[18] [17]

La sélectivité entre le nitrure de silicium et l'oxyde de silicium n'excède pas 3 avec la composition chimique suivante :CF₄/O₂ [17]. Les travaux de Y. Horiike [14] montrent que l'ajout de N₂ augmente la sélectivité à 9. Des travaux similaires ont été menés par M.G. Blain [19] et J.J Beulens [20]. Une étude ellipsométrique des échantillons gravés en fonction de l'ajout de N₂ (au mélange gazeux CF₄/O₂) dans la zone de décharge montre un épaissement de la couche réactive (SiF_xO_y). L'ensemble des recherches explique cette augmentation de la sélectivité par la formation de monoxyde d'azote lors de la décharge plasma. L'azote réagirait avec l'oxygène pour former des radicaux NO* . Deux mécanismes de gravure ont été proposés [21][22] pour expliquer l'augmentation de la vitesse de gravure du nitrure de silicium en présence de NO* . Soit le monoxyde d'azote réagirait avec les atomes d'azote en surface du nitrure de silicium pour former du diazote (N₂) et l'atome d'oxygène s'adsorberait à la surface laissant ainsi la surface oxydée. Soit le monoxyde d'azote réagirait avec les atomes d'azote en surface du nitrure pour former du N₂O gazeux.



La Mécanisme de Gravure 1.1 de l'azote contenu dans Si₃N₄ est favorable du point de vue thermodynamique. La Fig.1.27 montre que les deux réactions sont exothermiques mais l'énergie délivrée par la Mécanisme de Gravure 1.1 est presque deux fois plus élevée que la Mécanisme de Gravure 1.2 . Bien sûr l'augmentation de la sélectivité grâce à l'ajout de N₂ est vraie seulement pour ces conditions de travail.

Les plasmas déportés ont été introduits industriellement assez récemment surtout pour des applications de nettoyage afin de pallier aux inconvénients du nettoyage par bombardement d'Argon utilisé jusque là [23]. Le nettoyage n'est alors plus physique mais chimique car les espèces actives sont générées séparément du réacteur. Le nettoyage le plus utilisé est le SICONITM

Reaction	$N_{\text{surface}} + NO_{\text{gas}} \rightarrow N_2 + O_{\text{surface}}$	$N_{\text{surface}} + NO_{\text{gas}} \rightarrow N_2O_{\text{gas}}$
Bond energy (eV)	Formation of N-N in N_2 : -9.79 Formation of $O_{\text{surface}}-\text{Si}$: -8.27 Breaking of N-O: 6.53 Breaking of $N_{\text{surface}}-\text{Si}$: 4.54	Formation of N-N in N_2O : -4.50 ^a Formation of $O_{\text{surface}}-\text{Si}$: -8.27 Weakening of N-O: 4.80 ^b Breaking of $N_{\text{surface}}-\text{Si}$: 4.54
Sum	-6.99	-3.43

^aValues taken from Ref. 11.

^bDifference between the bond energies of the N-O bond in NO (6.53 eV) and the N-O bond in N_2O (1.73 eV).

FIGURE 1.27 – Calcul des enthalpies de réaction pour la [Mécanisme de Gravure 1.1](#) et la [Mécanisme de Gravure 1.2](#)

d'Applied Materials basé sur la réaction d'un composé fluoré (NH_4F) avec l'oxyde de silicium. Les nettoyages par plasma déporté ont permis d'améliorer les performances électriques et les rendements des dispositifs [24]. L'hypothèse avancée est que l'absence de défauts en surface réduirait la diffusion du nickel dans le matériau et donc la contamination métallique. De plus il a été démontré que le procédé SICONITM laisse une quantité non négligeable de fluor en surface[25]. La création de cette couche fluorée pourrait agir comme une barrière à la diffusion d'un des principaux contaminants métalliques, le nickel.

La particularité des plasmas déportés, est la gravure isotrope purement chimique sans bombardement ionique, permettant de graver sélectivement un matériau diélectrique par rapport à un autre. Néanmoins les plasmas déportés n'ont jamais été développés dans le but de réaliser une gravure sélective pour une application industrielle telle que les "Imageurs". C'est dans cette optique que ces plasmas ont été étudiés et que les procédés permettant la gravure sélective de Si_3N_4 et du Silicium par rapport à SiO_2 ont été développés. Deux applications sont citées dans cette étude, (voir chapitre.4) :

1. La gravure du nitrure de silicium contenu dans les tranchées capacitives profondes (CDTI) sélectivement à la couche d'oxyde sous-jacente, est détaillé dans le Chapitre.4. Dans ce cas, le but est d'augmenter l'isolation entre les pixels et ainsi limiter les phénomènes de diaphotie.
2. La gravure sélective du silicium et poly-silicium par rapport à l'oxyde de silicium. Le but est ici d'améliorer la fiabilité des dispositifs CDTI en augmentant leur tension de claquage.

Les développements ont été réalisés en partenariat avec la société Applied Materials qui a fourni la chambre de gravure de recherche.

1.3.2 Équipement de gravure CDE (Chemical Downstream Etching) = Plasma Déporté

Le réacteur est un prototype constitué d'un empilement de deux sources à couplage capacitif qui peuvent être utilisées indépendamment l'une de l'autre. La première source, commercialisée sous le nom *Frontier*TM par Applied Materials, est située en haut du réacteur et permet de créer un plasma délocalisé. La deuxième source est située dans la partie "downstream" et le porte substrat (=CHUCK) est équipé d'un générateur radiofréquence à 13,56 MHz à couplage capacitif.

Le réacteur fonctionne selon deux modes, suivant la source utilisée. Soit un plasma déporté est généré (via la source en haut) et les radicaux diffusent vers le substrat, soit les espèces

réactives sont créées directement dans la chambre du bas via la source plasma CCP. Seulement le mode plasma déporté sera étudié (pour plus de clarté nous nous référerons à ce dernier par le terme de réacteur *FrontierTM*). Le schéma de principe est présenté ci-dessous Fig.1.28.

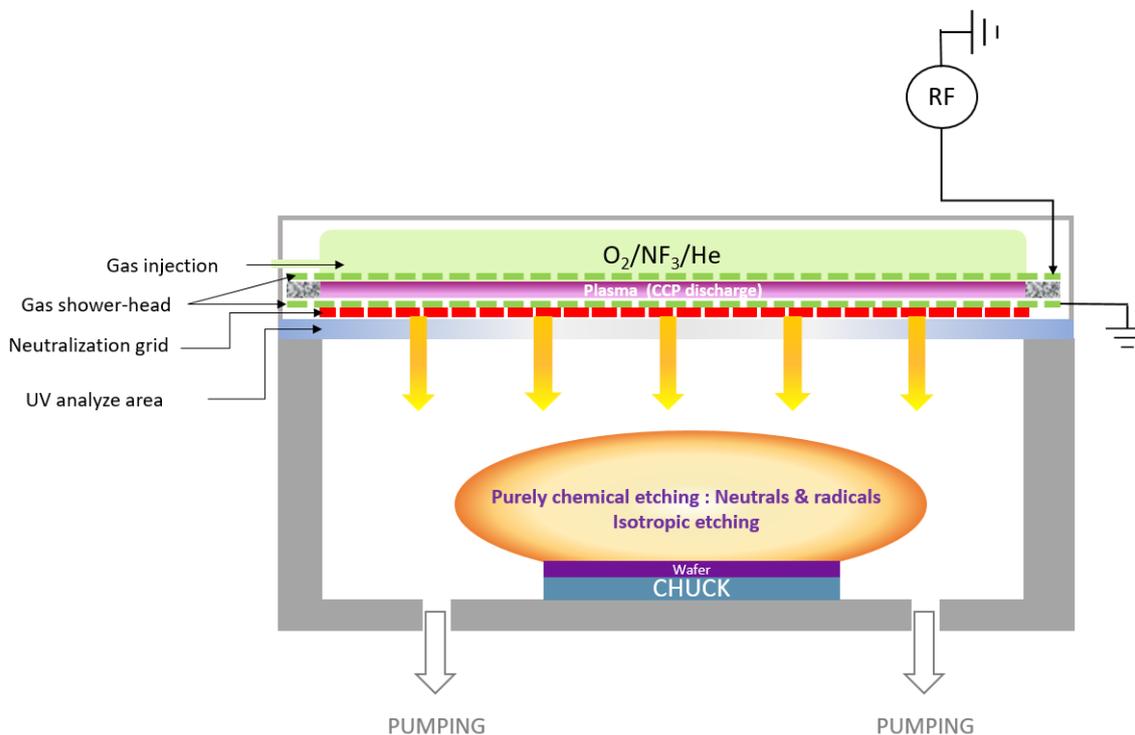


FIGURE 1.28 – Schéma de fonctionnement de la chambre de gravure en mode plasma déporté. *FrontierTM*.

La source *FrontierTM* est séparée physiquement de la chambre de gravure par une douche de distribution et un filtre. Le plasma est généré en haut du réacteur dans un espace réduit (de quelques millimètres de hauteur). Les trous du filtre (ici représentés en rouge) sont de plus petit diamètre que les trous des douches et ils se chevauchent partiellement de manière à réduire au maximum le diamètre de passage entre la chambre de génération du plasma et la chambre de gravure. La restriction du passage empêche les espèces chargées d'entrer dans la chambre de gravure. Les ions vont, soit se recombiner entre eux pour former des neutres, soit être perdus sur les parois internes des trous. Seuls les radicaux et les neutres pourront passer à travers la grille de neutralisation et atteindre la chambre de gravure. La neutralisation du plasma permet de former un mélange gazeux réactif composé uniquement de molécules et de radicaux, d'où l'appellation de gravure chimique par voie sèche.

En l'absence de bombardement ionique, la gravure dépend des équilibres thermodynamiques et de la cinétique de réaction. Les réactions ayant lieu dans le réacteur *FrontierTM* dépendent totalement de la pression, de la température, de la puissance, de la composition du mélange gazeux et des matériaux composant le corps de la chambre, etc. Dans les paragraphes suivants seront détaillés l'ensemble des paramètres pouvant influencer les réactions ainsi que les caractéristiques propres du réacteur *FrontierTM*.

1.3.2.1 Composition chimique

L'injection des gaz s'effectue en deux endroits en fonction du mode choisi, soit par le haut et dans ce cas les gaz ont pour but d'être ionisés par la source plasma, soit par le bas du réacteur et ils ne seront pas ionisés. Ce dernier mode n'a pas été utilisé lors de nos études, mais offre

la possibilité d'ajouter un composé gazeux en plus du mélange réactif généré par le plasma. Cependant la composition des gaz entrants simultanément par les deux orifices est forcément identique. La panoplie de gaz disponible est la suivante : NF_3 , NH_3 , He, H_2 , O_2 , N_2 , N_2O etc. Nous avons principalement travaillé avec des mélanges gazeux ($NF_3 / O_2 / N_2$) et ($NF_3 / N_2 / H_2$).

1.3.2.2 Température

Les parois internes du réacteur sont composées d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et leur température peut varier entre 30 et 80°C. La douche de distribution (=LID) est elle aussi chauffée avec une gamme de température de fonctionnement entre 30 et 150°C. La température du porte substrat (=Chuck) peut varier entre 20 et 250°C, celle-ci est maintenue stable grâce à un flux d'hélium en face arrière, nommé système de refroidissement (=Chiller). Une étude a été réalisée afin d'étudier l'influence de la température de la douche de distribution par rapport à la température du porte substrat. La gamme de variation du LID est entre 35 et 90 °C et la température du porte substrat est soit à 25°C, (voir Fig.1.29), soit à 40°C, (voir Fig.1.30). Les autres températures (Chiller et Wall) sont maintenues constantes. La température du système de refroidissement (= Chiller) sert exclusivement à maintenir la température du porte substrat stable et lors de cette expérience elle sera donc maintenue à 15°C. Les parois sont encadrées en haut par le LID et en bas par le Chuck. Par conséquent la température des parois peut varier lorsque l'écart entre ces derniers est trop important. La température des parois a donc été fixée à une valeur intermédiaire entre le minimum et le maximum de variation de température du LID, soit autour de 40°C.

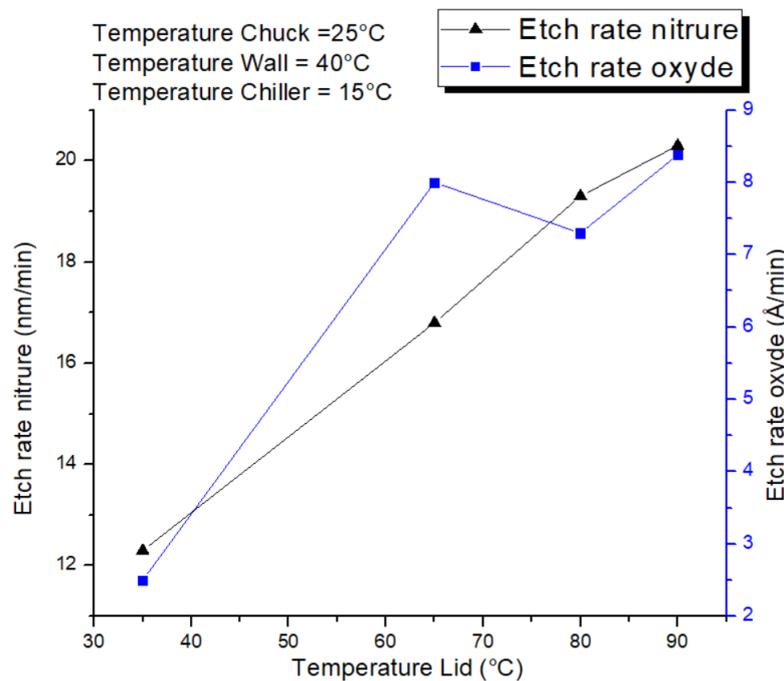


FIGURE 1.29 – Évolution croissante de la vitesse de gravure de Si_3N_4 et de SiO_2 en fonction de la température du LID variant entre 30 et 90°C, pour une température du porte substrat fixée à 25°C

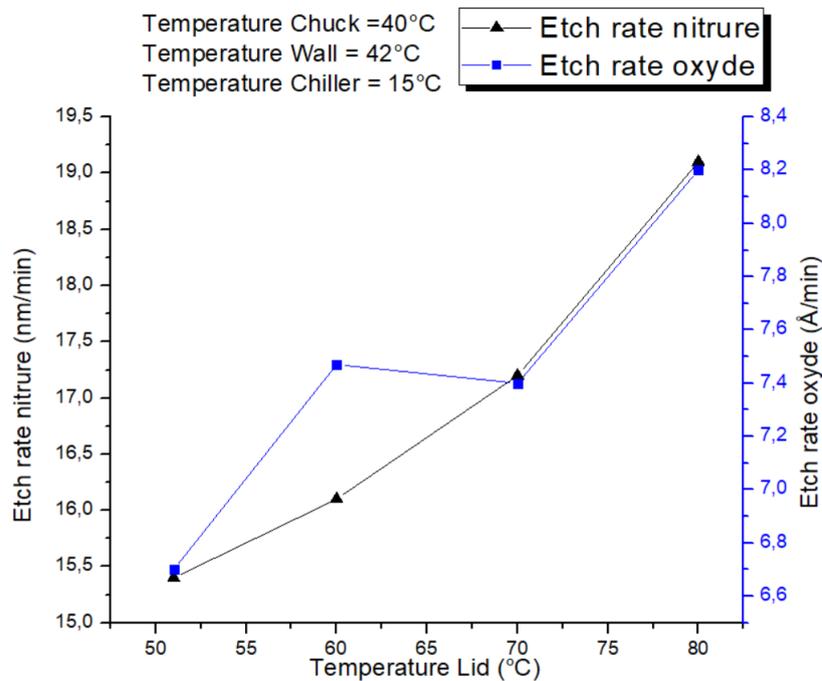


FIGURE 1.30 – Évolution croissante de la vitesse de gravure de Si_3N_4 et de SiO_2 en fonction de la température du LID variant entre 50 et 80°C, pour une température du porte substrat fixée à 40°C

Cette étude préliminaire met en évidence que la température du chuck et la température du LID influencent toutes les deux la vitesse de gravure de Si_3N_4 et de SiO_2 . Mais la température du LID ne peut être maintenue à basse température ($< 30^\circ C$) car il existe des risques de boucher les trous de la douche de diffusion par collage des neutres à l'intérieur des parois. Par conséquent, nous avons imposé une température minimum pour le LID à 60°C et choisi de faire varier de la manière la plus homogène possible la température dans la chambre de gravure. Pour cela la température du LID sera toujours fixée à 20°C au dessus de la température du porte substrat.

1.3.2.3 Puissance source

La puissance de génération du plasma peut varier dans une gamme de 0 à 350 W. Nous avons arbitrairement adopté la puissance de travail utilisée par nos prédécesseurs qui est de 250 W. A cette puissance les mélanges gazeux testés NF_3/O_2 , NF_3/N_2 , NF_3/N_2O , etc sont très bien dissociés. Il n'est pas attendu d'effet très important en augmentant la puissance source, nous n'avons donc pas étudié sa variation au cours de nos travaux.

1.3.2.4 Pression

Le protocole de gravure mis en place au cours de la thèse nécessite l'utilisation de deux régimes de pressions différents. Dans un premier temps, sont injectés 2000 sccm d'Helium à 2 Torr dans le but de purger l'équipement et ainsi enlever les traces d'éventuelles chimies précédentes. Cette étape sert aussi à stabiliser l'équipement. Ensuite le mélange gazeux composé d'un débit massique total de 1000 sccm est injecté dans la chambre dont la pression est fixée à de 2 Torr. Cette étape a deux fonctions : remplir de la chambre de génération du plasma avec le bon mélange de gaz, mais aussi pour faciliter l'amorçage du plasma à 1 Torr. Ensuite le plasma est généré avec le mélange gazeux souhaité avec une pression abaissée à 1 Torr pour le plasma ON. Plusieurs tests de génération de plasmas ont été réalisés à différentes pressions : 0.7 Torr,

1.5 Torr et 2 Torr. En dessous de 1 Torr le plasma n'est pas stable avec le mélange gazeux étudié (composé de NF_3 et O_2), la boîte d'accords ne se stabilise pas et plusieurs problèmes apparaissent. Le plasma généré à une pression supérieure à 1 Torr est stable mais nous n'avons vu aucune modification notable sur les vitesses de gravure. Le mélange gazeux NF_3/O_2 se dissocie très bien et en quasi-totalité, par conséquent, l'augmentation de la pression de 1 à 2 Torr augmente la densité d'espèces réactives formées mais n'augmente pas pour autant la vitesse de gravure. On estime le temps de résidence des espèces à une dizaine de secondes et il est important de noter que le pompage est une condition déterminante pour l'élimination des produits de gravure. En effet, dans le cadre d'une gravure purement chimique, les produits de réactions volatils formés au cours des mécanismes chimiques doivent être évacués rapidement afin d'éviter la re-déposition et les réactions secondaires de recombinaisons indésirables. Après gravure, différentes étapes sont nécessaires pour effectuer le dégazage. Les deux régimes de pompage sont assurés grâce à la présence de deux vannes de régulation :

- une vanne papillon située à l'entrée du système de pompage primaire permet la régulation de la pression sur une gamme allant de 1 Torr à 10 Torr
- une vanne TGV (pour Throttle Gate Valve) qui contrôle la pression en dessous de 1 Torr.

En conclusion pendant l'étape de gravure la pression est maintenue à 1 Torr.

1.3.3 Principe de la gravure purement chimique

La particularité des plasmas déportés est que la gravure est purement chimique. Les atomes et les molécules du gaz introduit sont dissociés dans la zone de génération du plasma par impact électronique ce qui permet la production d'espèces réactives (neutres et radicaux) responsables de la gravure.

La probabilité de collisions entre les espèces réactives et les parois s'écrit $1 - \beta$ avec β le coefficient de collage. La nature de la surface mais aussi la nature de l'espèce incidente font varier le coefficient de collage. Dans les plasmas "basses pressions", le taux de collisions des neutres avec les surfaces est tout autant élevé que les collisions entre neutres. La réactivité chimique du plasma dépendra donc fortement de la composition des surfaces. De nombreux mécanismes entre les neutres et les parois sont envisageables, nous parlerons plus précisément des phénomènes d'adsorption (et réciproquement de désorption) et des réactions de recombinaison.

1.3.3.1 Adsorption

Deux types d'adsorption existent suivant que la particule subit une interaction de nature faible (physisorption) ou bien qu'une liaison chimique se forme (chimisorption) voir les courbes de potentiels Fig. 1.31. La physisorption résulte des interactions de Van Der Waals. L'interaction faible des nuages électroniques va permettre la cohésion de l'espèce neutre avec la surface. Ce sont des forces à longues distances de faible énergie (< 0.3 eV), ce qui signifie que l'agitation thermique peut être suffisante pour faire désorber l'espèce. En revanche, lorsque des électrons sont échangés (recouvrement des orbitales), nous observons la formation d'une liaison chimique dite covalente. On parle alors de Chimisorption. Ce type d'adsorption est donc sélective (chimiquement dépendante) et très énergétique (> 1 eV). Après adsorption de l'espèce neutre à la surface, nous pouvons observer la recombinaison des espèces.

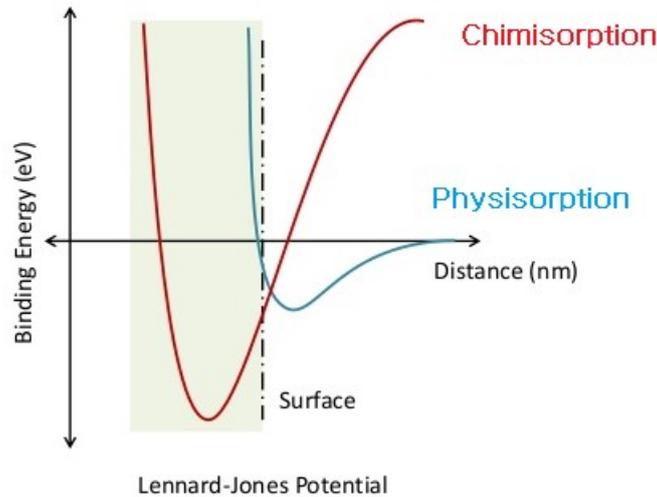


FIGURE 1.31 – Courbes de potentiels de chimisorption et physisorption, soit la représentation de l'énergie de liaison en fonction de la distance inter atomique

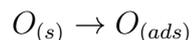
1.3.3.2 Recombinaison

La recombinaison des espèces peut s'effectuer de 3 façons : soit lorsque deux espèces sont adsorbées c'est à dire sous forme "solide", soit entre une espèce gazeuse et une paroi, ou soit entre deux radicaux dans le plasma. La recombinaison forme une nouvelle espèce plus stable et volatile qui désorbe. Si le produit de recombinaison n'est pas volatile il y'a formation d'un dépôt. Dépôt : $A_{(g)} + B_{(s)} \rightarrow AB_{(s)}$ formation de produits non volatils.

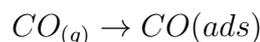
Les trois mécanismes de recombinaison possibles permettent la gravure :

Mécanisme de *Langmuir-Hinshelwood* : $A_{(s)} + B_{(s)} \rightarrow AB_{(g)}$ Nous considérons que deux espèces ont été adsorbées à la surface et vont se recombiner entre elles pour former une espèce plus stable qui va désorber.

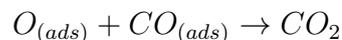
Par exemple : Adsorption dO :



Adsorption de CO :

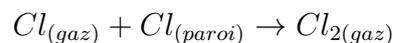


Recombinaison de O et CO adsorbé :



Désorption de CO_2 adsorbé : $CO_{2(ads)} \rightarrow CO_{2(g)}$

Mécanisme de *Eley-Rideal* : $A_{(g)} + B_{(s)} \rightarrow AB_{(g)}$ Nous considérons qu'une espèce réactive agit avec une espèce adsorbée pour former un produit de réaction volatil. Exemple : la recombinaison des halogènes



Réaction d'*abstraction* :



. Les produits de gravure (volatils) peuvent dans certains cas se recombiner avec des molécules adsorbées et former de nouveaux produits de gravure. Ce phénomène est appelé réaction d'abstraction.

Les mécanismes de gravure chimique par plasma déporté se décomposent généralement en quatre étapes élémentaires, voir Fig.1.32. Prenons pour exemple le mécanisme de gravure du silicium par le fluor atomique issu d'un composé fluoro-carboné :

- création d'espèces chimiquement réactives dans le plasma : $CF_4(g) + e^- \rightarrow C(g) + 4F(g) + e^-$
- adsorption des espèces réactives à la surface : $Si(s) + F(g) \rightarrow SiF(s)$
- formation des produits de réaction volatils : $4F(g) + Si(s) \rightarrow SiF_4(g)$
- désorption et pompage hors de l'enceinte des produits de réaction

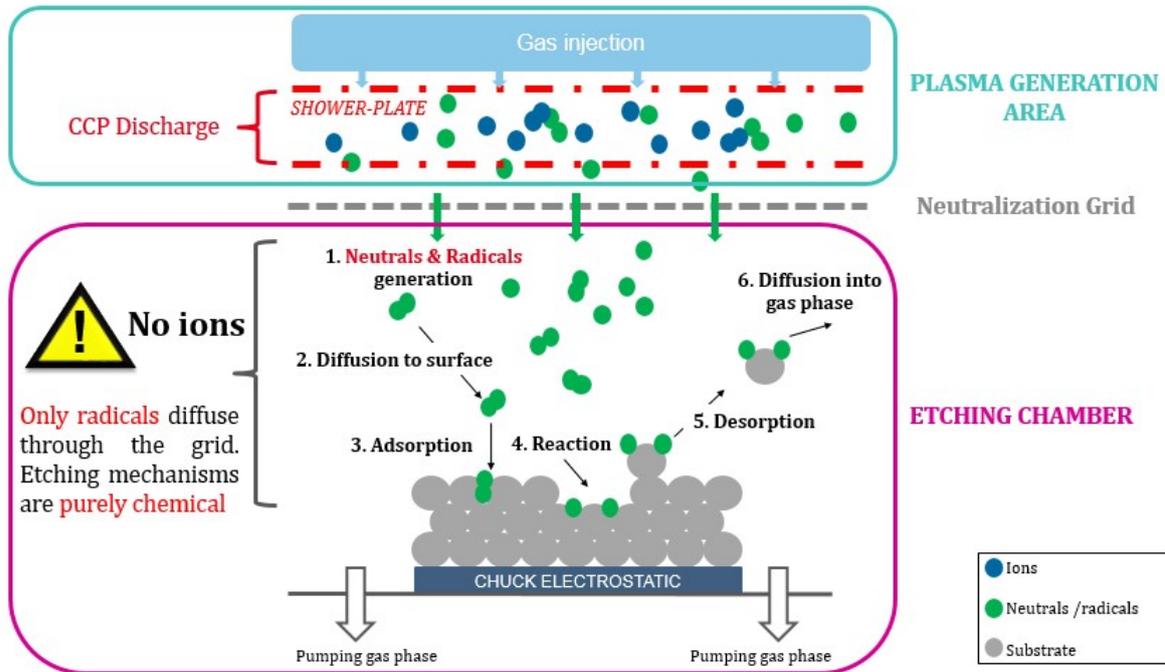


FIGURE 1.32 – Schéma de l'équipement de gravure par plasma déporté. Détail des étapes de gravure "chimique".

Les réactions de recombinaison et d'adsorption permettent un très grand nombre de combinaisons rendant complexe la chimie de gravure et l'identification des mécanismes de gravure. De plus les paramètres physiques tels que la température, la pression, la puissance et la composition du mélange gazeux modifient les mécanismes. [26][27][28][29][30]

1.4 Objectifs de la thèse

Les recherches accomplies au cours de cette thèse s'inscrivent dans une nouvelle dynamique d'évolution des procédés de gravure plasma. La loi de Moore énoncée en 1965 est arrivée à son terme au début des années 2000. L'industrie microélectronique applique aujourd'hui (depuis 2016) la loi « More than Moore ». Le principe est d'optimiser les technologies actuelles pour mieux répondre aux besoins du marché. L'utilisation de nouveaux matériaux, l'intégration 3D, la fonctionnalisation et le développement de nouvelles structures sont des voies de recherches très importantes. L'émergence de nouveaux motifs de gravure de plus en plus profonds et/ou plus complexes avec des contraintes à l'échelle nanométrique (ex : couches d'arrêts de gravure) pose plusieurs problèmes. Les dégâts induits par le bombardement ionique et les effets de charges des structures, impliquent de développer de nouveaux procédés de gravure peu intrusifs.

Les réacteurs CDE ont la particularité de générer un plasma séparément de la chambre de gravure : cela étant, on se soustrait ainsi aux effets néfastes engendrés par le bombarde-

ment ionique, les effets de charges et les photons. Nous nous sommes donc concentrés sur la gravure par plasma déporté à l'aide du réacteur FrontierTM. Cependant, les diagnostics permettant de caractériser finement la phase gazeuse du plasma (aspect chimique) doivent être adaptés pour pouvoir être appliqués au cas des procédé de gravure par plasma déporté. Aussi, la caractérisation poussée des surfaces fera partie intégrante de cette thèse. Toutes ces études permettent de comprendre l'impact des paramètres physiques sur les mécanismes de gravure et la modification physico-chimique en surface. Les résultats de ces études seront ensuite appliqués à plusieurs étapes de gravure des tranchées capacitives profondes (CDTI) présentes dans les capteurs d'images. Nous étudierons la gravure du nitrure de silicium sélectivement à l'oxyde au cœur des tranchées, dont le facteur de forme est > 100 . Et nous nous intéresserons aussi à la gravure du silicium et poly-silicium sélectivement au liner d'oxyde séparent le CDTI du pixel.

La reste du manuscrit s'articulera de la manière suivante :

- Le chapitre.2 qui suit décrit tous les dispositifs et les techniques expérimentales utilisés au cours de la thèse.
- Le Chapitre.3 sera consacré à l'étude de la gravure du nitrure de silicium sélectivement à l'oxyde. Dans un premier temps seront analysés, à l'aide de trois plans d'expériences, les paramètres influençant les sélectivités de gravure c'est à dire la composition chimique et la température. Pour cela les interaction plasma/surface seront caractérisées au cours de la gravure par éllipsometrie in-situ et par spectroscopie d'absorption VUV. Après gravure, la surface sera caractérisée par XPS, par AFM et par FIB-STEM. Cette première étude a pour but de mettre en place un procédé de gravure très sélectif. Dans un second temps, le point de fonctionnement optimisé sera étudié sur toute la gamme de température de la chambre. Le but étant d'identifier les mécanismes responsables de la sélectivité et de proposer un schéma réactionnel.
- Le Chapitre.4 détaille l'adaptation du point de fonctionnement (développée pleine plaque dans le Chapitre.3) à la gravure des tranchées à fort facteur de forme. Il montrera aussi l'évolution de la gravure en fonction des différentes intégrations de l'application industrielle. Puis nous développerons un nouveau procédé de gravure sélectif entre le silicium et l'oxyde nommé " Silicon Recess ". L'étape de gravure sélective ("Silicon Recess") est clé pour les application "Imageurs", car elle permet d'améliorer la faisabilité des capteurs d'image. Enfin seront analysés les effets de la chimie de gravure sur les courants d'obscurité, primordiaux pour le bon fonctionnement des capteurs d'images. Cette partie de l'étude a été réalisée en collaboration avec l'équipementier "Applied Materials".

Enfin nous concluons sur l'implémentation du procédé de gravure développé au cours de la thèse en production industrielle et les perspectives de recherches.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation

Toutes les expériences présentées dans ce manuscrit ont été effectuées sur la plateforme de gravure 300 mm du LTM. L'étude approfondie des procédés de gravure par plasmas déportés est quand à elle appuyée sur de nombreux diagnostics. Ils concernent à la fois l'étude de la phase gazeuse du plasma (spectroscopie d'absorption VUV) et l'analyse des surfaces (XPS, FIB-STEM, AFM et ellipsométrie optique in-situ).

2.1 Analyse du plasma

La spectroscopie est une technique d'analyse qui consiste à enregistrer les variations d'intensité d'une source lumineuse en fonction de sa longueur d'onde λ . Fig.2.1 La spectroscopie optique d'absorption est dite active car elle utilise une source de lumière pour détecter les espèces du plasma, par opposition aux spectroscopies dites « passives » qui consistent à analyser la lumière émise par le plasma. Dans notre cas, c'est l'atténuation de l'intensité d'une source lumineuse lorsqu'elle traverse le plasma qui est mesurée : cette atténuation est causée par l'absorption de photons par les radicaux dans leur état fondamental, et elle permet de remonter à leur densité absolue. La lumière du plasma provient de la désexcitation radiative : les radicaux du plasma sont portés dans des états excités par des collisions inélastiques avec les électrons énergétiques, puis relaxent rapidement en émettant un photon. L'intensité émise ne reflète donc pas la densité des espèces dans leur état fondamental [31] et dépend fortement de la température électronique. On ne peut obtenir des informations quantitatives par émission optique qu'en développant des techniques d'actinométrie complexes[32]. Au cours de cette thèse, la composition chimique du mélange gazeux réactif (neutre + radical) généré par le plasma déporté, est analysée par spectroscopie d'absorption optique. Notamment le Chapitre.3 présentera [La Chimie de Gravure 3.2 \(\$NF_3/O_2/He\$ \)](#) qui permet la gravure sélective du nitrure de silicium par rapport à l'oxyde de silicium.

2.1.1 Principe de la spectroscopie d'absorption

Dans son état fondamental, l'atome est considéré stable et est caractérisé par une énergie minimale. Dans le cas d'un apport énergétique extérieur depuis une source lumineuse, les atomes ou les molécules peuvent absorber des photons et être excités à partir de leur niveau d'énergie fondamental E_0 vers un des niveaux d'énergie plus élevés E_i (que ce soit des niveaux électroniques dans le cas d'atomes, ou rovibroniques dans le cas de molécules). L'atome est dit excité lorsqu'au moins un de ses électrons passe à un niveau d'énergie supérieur. Ces niveaux excités sont caractérisés par des énergies spécifiques à la nature de l'atome, et dans le processus

d'absorption l'énergie du photon doit être exactement égale à la différence d'énergie entre les niveaux E_0 et E_i , soit $E_{\text{photon}} = E_i - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$.

Le type d'excitation dépend de la longueur d'onde λ du faisceau de photons.

- On parle d'excitation électronique lorsque ce sont les électrons des particules qui subissent la transition entre niveaux E_0 et E_i . Ainsi la lumière est absorbée dans le domaine de l'UV (ultra-violet) ou du V (visible). Les longueurs d'onde correspondantes sont généralement supérieures à 10000 cm^{-1} .
- On parle d'excitation vibrationnelle lorsque l'absorption de la lumière conduit à une transition entre niveaux vibrationnels E_0 et E_i d'une molécule, c'est-à-dire à une vibration des atomes constituant la molécule. La lumière est absorbée dans le domaine infrarouge. Les longueurs d'onde correspondantes sont comprises dans l'intervalle $0 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Les niveaux vibrationnels étant constitués d'un ensemble de sous niveaux rotationnels, l'excitation vibrationnelle ou vibronique d'une molécule implique aussi son excitation rotationnelle.

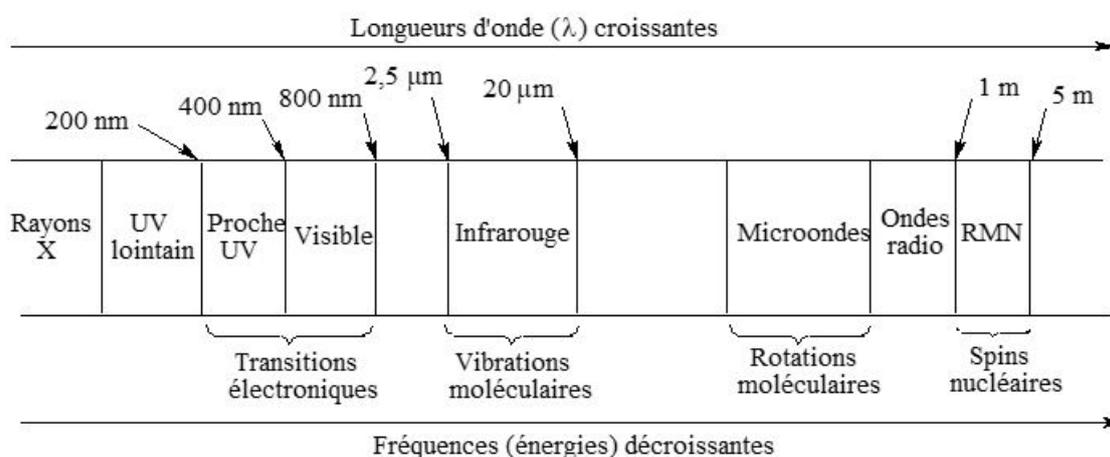


FIGURE 2.1 – Zones du spectre électromagnétique utilisées dans l'élucidation des structures des composés chimiques

Ces deux types d'excitations, électronique et vibrationnelle, donnent naissance respectivement à la spectroscopie électronique UV et à la spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman.

Après l'excitation de l'atome, ce dernier va chercher à retourner à son état fondamental (d'énergie minimale) et pour ce faire il peut dissiper le surplus d'énergie de plusieurs manières. Dans le cas d'une excitation vers un niveau électronique supérieur (qui nous intéresse) suite à l'absorption d'un photon UV, la désexcitation se fait par émission d'un photon d'énergie $h\nu$ qui correspond à l'écart en énergie entre le niveau excité supérieur et un niveau électronique de plus basse énergie, qui n'est pas forcément le niveau fondamental.

Les niveaux d'énergies électroniques étant propres à chaque atome, les photons émis ou absorbés sont caractéristiques de l'atome en présence. L'analyse spectrale de ces photons permet d'identifier les espèces excitées présentes dans le mélange gazeux puisque les raies d'absorption (ou d'émissions) sont caractéristiques de l'espèce.

Dans notre cas, nous avons donc étudié le mélange gazeux par spectroscopie optique d'absorption, qui consiste à analyser le signal émis par une source lumineuse large bande en sortie du réacteur (i.e. après avoir traversé le plasma). La variation de lumière transmise due à l'absorption de photons par des espèces en présence est caractéristique de ces espèces, nous permettant ainsi de remonter à la composition chimique du mélange gazeux.

2.1.2 Généralités sur la spectroscopie optique d'absorption

Les techniques de spectroscopie optique d'absorption s'appuient sur la loi de Beer Lambert, qui permet de relier l'intensité $I_0(\lambda)$ de la source de lumière incidente (connue expérimentalement) à l'intensité de la lumière transmise $I_t(\lambda)$ en présence d'espèces absorbantes.

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda).e^{(\int \alpha(\lambda,r)dr)}$$

Avec α le coefficient d'absorption (m^{-1}) de la transition considérée, r la position le long du faisceau et λ la longueur d'onde du rayonnement. On note que le coefficient d'absorption est égal au produit de la section efficace d'absorption de la transition considérée σ et de la densité d'espèce N .

$$\alpha = \sigma(\lambda).N$$

Ainsi la valeur de densité déduite des mesures d'absorption est moyennée le long du chemin optique. Nous ferons l'hypothèse que la densité N est constante sur toute la longueur du chemin optique noté l .

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda).e^{(-\langle\alpha(\lambda)\rangle.l)}$$

Où la valeur moyenne se fait sur la transition considérée. Pour obtenir un spectre d'absorption du mélange gazeux, trois acquisitions sont nécessaires afin de mesurer I_t et I_0 :

- Mesure du gaz réactif issu du plasma = R_g
- Signal de la lampe uniquement = L_0
- Signal du bruit de fond, sans gaz et sans source lumineuse = B

A partir de ces signaux, il est possible de déduire la densité absolue de l'espèce en utilisant la loi de Beer-Lambert énoncée, ci-dessus, si sa section efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$ est connue.

En effet on peut écrire :

$$\frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{R_g - B}{L_0 - B} = e^{-\langle\alpha(\lambda)\rangle.l}$$

La lampe est allumée 30min en avance pour minimiser les incertitudes liées aux fluctuations de l'intensité, puis les trois acquisitions sont réalisées aussi vite que possible. Les spectres de la lampe et du gaz sont enregistrés successivement de manière à maximiser le rapport signal/bruit. La principale source d'incertitude en absorption large bande [33] [34] est la fluctuations de la ligne de base, elle sera minimisée en maximisant le rapport signal/bruit.

2.1.2.1 Spectroscopie d'absorption large bande dans le domaine VUV (Vacuum Ultraviolet)

La région du spectre électromagnétique exploitée en spectroscopie VUV s'étend de 115 à 200 nm (en longueur d'onde). Le domaine spectral VUV correspond à des photons d'énergie élevée, permettant d'exciter des transitions électroniques de molécules stables depuis leur état fondamental vers des états de Rydberg. Ces états sont en général les derniers avant l'ionisation et l'électron est excité sur une orbite lointaine de telle sorte que la molécule ressemble à un atome. D'ailleurs, dans le cas des atomes, les états de Rydberg correspondent à des nombres quantiques très élevés (typiquement = 14,15, etc). Les transitions électroniques des molécules depuis leur état fondamental vers les états de Rydberg sont très probables, ce qui permet de détecter des molécules avec une grande sensibilité. En revanche, l'absorption vers les états de Rydberg est souvent saturée, par conséquent le milieu ne peut être considéré comme optiquement fin. Ce qui signifie que l'absorbance ne varie pas linéairement en fonction de la densité.

2.1.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif de spectroscopie d'absorption est installé dans la chambre de gravure du réacteur plasma déporté de type *FrontierTM* développé et commercialisé par la société Applied Materials. Plus précisément, l'équipement d'analyse spectroscopique se situe juste en dessous de la douche de distribution des gaz réactifs, le but étant d'analyser la composition chimique du mélange gazeux dans la partie downstream du réacteur. (voir Fig.1.28) La source lumineuse utilisée est une lampe au deutérium (X_2D_2) avec un hublot MgF_2 de Hamamatsu qui émet un spectre continu de 100-400 nm. Le spectre d'émission de la lampe, centré à 160 nm, est montré ci-dessous (voir Fig.2.2). En centrant le signal à 160nm la quasi-totalité des espèces impliquées dans la gravure sélective du nitrure de silicium, telles que NF_3 , O_2 et N_2O sont détectées.

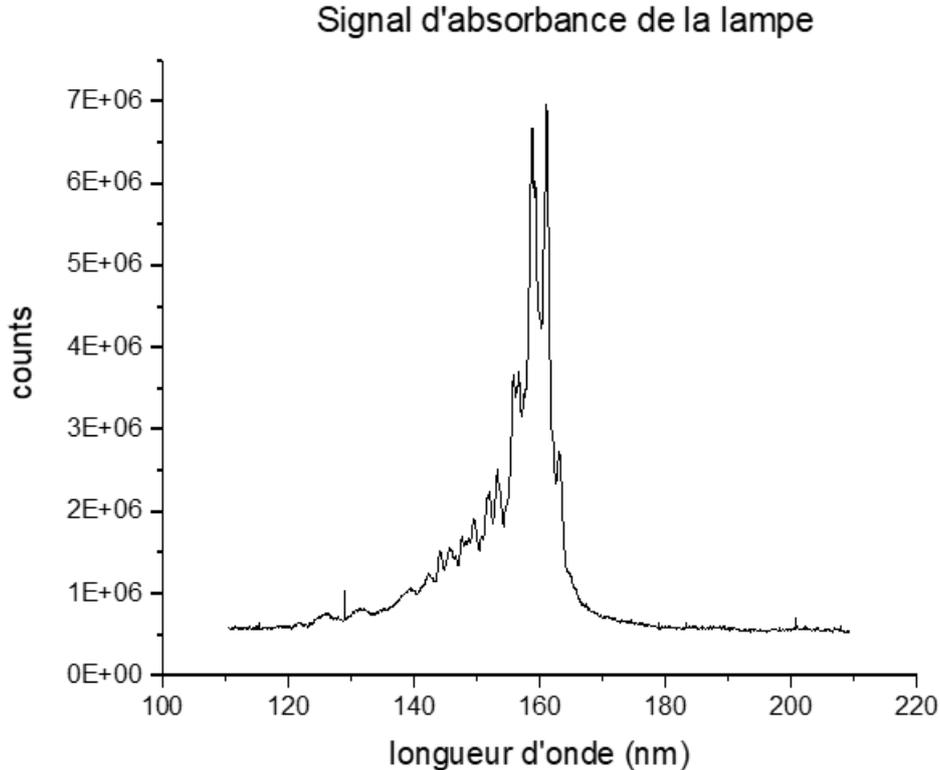


FIGURE 2.2 – Spectre d'absorption de la lampe, centré à 160nm

Le faisceau lumineux de 1cm de diamètre traverse le réacteur de part en part (voir Fig.2.3). Il est collimaté et focalisé grâce à deux miroirs paraboliques en aluminium en entrée et sortie du réacteur. Ces derniers ont la particularité d'être achromatique permettant ainsi d'assurer une bonne focalisation du faisceau dans la région 115-200 nm. A la sortie du réacteur, grâce au miroir (M2), le faisceau est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur. Le monochromateur VUV, « Jobin-Yvon H20-UVL » de focale 20 cm, est équipé d'un réseau de 1200 traits/mm. La résolution du système est de 0.2 nm lorsque les fentes (à l'entrée et à la sortie du monochromateur) sont ouvertes de 40 μm . Le monochromateur a pour but de disperser la lumière incidente en fonction de la longueur d'onde des photons. La déviation des rayons lumineux dépend de la longueur d'onde, et à la sortie du monochromateur, l'intensité lumineuse en fonction de la position est convertie en signal électrique via un capteur CCD (ANDOR CCD42-10) constitué d'une matrice de 2048 x 512 pixels de dimension 13.5 x 13.5 μm . L'intégralité du système est maintenue sous vide secondaire (10^{-4} Torr) grâce à une pompe turbomoléculaire. L'oxygène présent dans l'air rendrait les expériences impossibles du fait de sa forte absorption dans la zone spectrale étudiée.

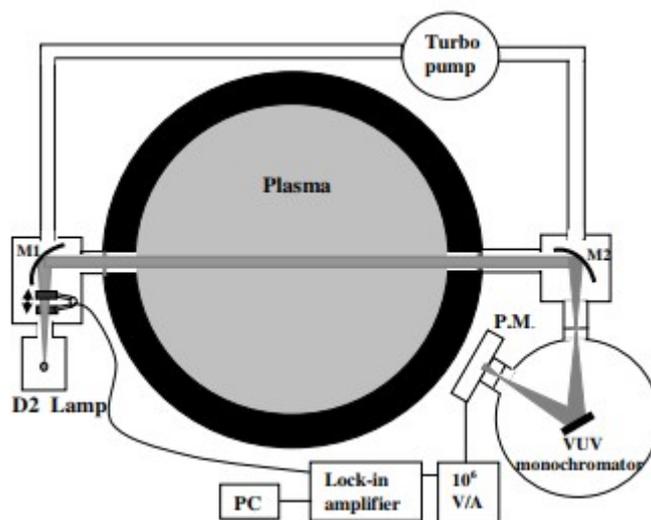


FIGURE 2.3 – Schéma du bâti de gravure (en vue de dessus) avec l'ensemble du dispositif d'analyse spectroscopique VUV

2.1.2.2.1 Capteur CCD Si un photon incident dont l'énergie est supérieure à l'énergie du gap est absorbé dans la zone de déplétion, il produit une paire électron-trou. L'électron reste dans la zone de déplétion tandis que le trou se dirigera vers l'électrode de terre. La quantité de charges négatives (électrons) pouvant être collectée est proportionnelle à la tension appliquée, à l'épaisseur d'oxyde et à la surface de l'électrode de porte (voir Fig.2.4). Le nombre total d'électrons qui peut être stocké est appelé contenance du puits (« well capacity »). Quand la longueur d'onde augmente, les photons sont absorbés à une profondeur croissante. Ceci limite notamment la réponse aux longueurs d'onde élevées. On dispose actuellement de capteurs pouvant fonctionner de l'infrarouge lointain aux rayons X.

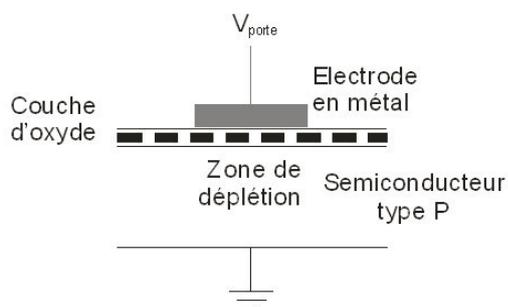


FIGURE 2.4 – Schéma de la Porte MOS pour silicium dopé p

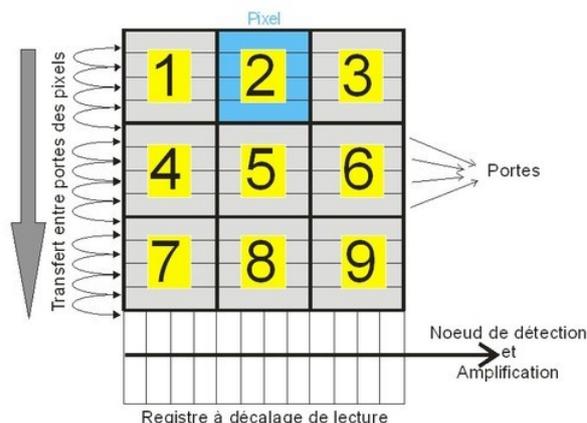


FIGURE 2.5 – Principe de transfert de charge pour un capteur CCD 3x3 pixels à quatre phases par pixels

La matrice CCD est une série de registres en colonnes. Après l'exposition et la génération de charges par effet photoélectrique pour chaque pixel, la charge est conservée dans les lignes ou dans les colonnes (par des canaux ou des blocs d'arrêt). Les régions de déplétion ne se chevauchent que dans une seule direction (descendante pour les colonnes, et horizontale pour la ligne de lecture) (voir Fig.2.5). L'étape finale du processus est de convertir le paquet de charges en une tension mesurable. Ceci est réalisé par une diode flottante ou une diffusion

flottante. La diode, agissant comme un condensateur, génère une tension proportionnelle au nombre d'électrons, ne . Le signal peut ensuite être amplifié, traité et encodé numériquement par des processeurs électroniques indépendants du détecteur CCD.

2.1.2.3 Mesure des densités de radicaux : NF_3 , O_2 et N_2O par absorption VUV

L'absorption VUV permettra d'étudier la composition chimique du mélange gazeux $NF_3/O_2/He$ principalement utilisé au cours de cette thèse. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption large bande dans le domaine VUV, le protocole expérimental suivi est celui développé par G.Cunge et M.Brihoum [35]. Il sera détaillé avant de discuter des résultats. Une des difficultés principales (liée aux mesures d'absorption VUV dans des plasmas aux chimies complexes) est que plusieurs espèces absorbent sur la même gamme spectrale. Il faut donc connaître précisément les spectres d'absorption de toutes les espèces absorbantes pour pouvoir déconvoluer leurs contributions dans le spectre étudié. Cela est possible si les espèces sont disponibles sous forme de gaz (i.e. NF_3 , N_2O , etc) de telle sorte que nous puissions directement mesurer leur spectre, ou si la section efficace d'absorption est connue. Dans les deux cas, il faut également que l'absorption ne soit pas saturée. En effet, il convient de souligner que les transitions excitées dans le domaine du VUV sont en général des transitions électroniques vers des états de Rydberg ou des niveaux prédissoziés. Il s'agit donc de transitions rovibroniques. Mais avec la faible résolution spectrale du monochromateur utilisé, seules les progressions vibrationnelles sont observées. Cependant, chaque pic d'absorption vibronique observé est composé de nombreuses lignes de rotation, ayant une largeur Doppler d'environ 0,25 pm et séparées par des régions non absorbantes. Comme la largeur de ces lignes est beaucoup plus petite que la résolution spectrale de 0,2 nm du monochromateur, cela implique que même une absorption réelle des raies rotationnelles totale ne sera pas mesurée comme telle. En général, des absorbances $\ln \frac{I_t}{I_0}$ de l'ordre de 1 sont en réalité déjà très saturées. Le milieu n'est alors plus optiquement fin et la simple formule $A = N.L.\sigma$ ne s'applique plus : on parle alors de saturation de l'absorption car l'absorbance n'est plus indépendante de la densité de l'espèce.

Par conséquent, pour les transitions vers les états de Rydberg, il est fréquent que le milieu ne puisse pas être considéré comme optiquement mince et il devient alors complexe d'extraire une densité N des spectres d'absorption. Heureusement, cette non-linéarité entre absorbance et densité n'est pas un problème car la plupart des molécules accessibles dans le VUV sont stables (c'est-à-dire disponibles sous forme de gaz commerciaux) : il est alors possible d'établir des abaques de spectres, c'est-à-dire de mesurer les spectres d'absorption de la molécule en fonction de sa densité (la densité étant connue via la pression du gaz dans l'enceinte). Une fois cet abaque établi, la densité de l'espèce dans un plasma sera déterminée par comparaison directe du spectre mesuré dans le plasma avec les abaques. Enfin, lorsque la molécule à détecter n'est pas disponible sous forme de gaz stable, il faut chercher une région de son spectre qui ne soit pas saturée pour effectuer la mesure en utilisant la Loi de Beer Lambert. Ces parties non saturées correspondent souvent à des continuums d'absorption de faible intensité vers des niveaux prédissoziés, et l'absorbance devient proportionnelle à la densité de l'espèce absorbante.

2.1.2.3.1 Création des abaques de mesure

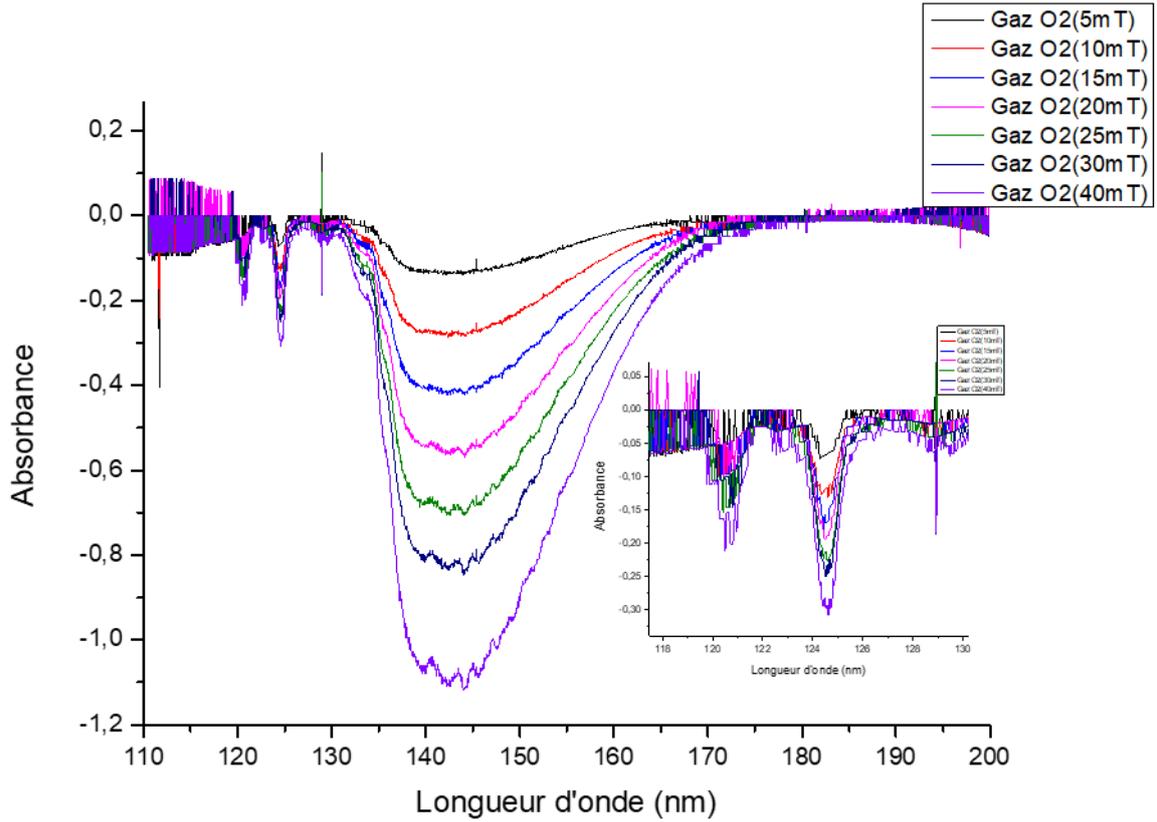


FIGURE 2.6 – Spectre d’absorption de O_2 en fonction de la pression variant de 5mT à 40mT. Zoom sur les deux raies d’absorption comprises dans la gamme 110-130nm.

2.1.2.3.1.1 Détection O_2 La Fig.2.6 montre le spectre d’absorption de O_2 gazeux à différentes pressions. O_2 est une molécule dont la configuration électronique est

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_{u,x})^2(1\pi_{u,y})^2(1\pi_{g,x}^*)^1(1\pi_{g,y}^*)^1$$

dans son état fondamental $X^3\Sigma$. On observe deux bandes étroites d’absorption distinctes à 120.7 nm et 124.6 nm ainsi qu’un continuum s’étalant de 130 à 180 nm. Les Figures 2.7 et 2.8 représentent les courbes d’énergies potentielles correspondant à la pré-dissociation de l’état $f^1\Sigma_u^+$ ainsi que les sections efficaces de la photoabsorption associée. [36] .

Le continuum d’absorption est attribué aux transitions de Schumann-Runge entre les états $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$, l’état excité étant prédissocié [37] [38] [39]. Les raies observées, à 120.7 nm et 124.6 nm, sont associées aux transitions vers les états de Rydberg $X^2\Pi_g$ de O_2^+ [40]. Les transitions correspondantes sont : $f^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ et $E^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$. La Fig.2.8 résume les sections efficaces des transitions de O_2 gazeux observées [41]. Celles-ci pourraient être utilisées pour remonter à la densité de O_2 à partir de l’absorbance mesurée :

$$A = \ln \frac{I_t}{I_0} = N.L.\sigma(\lambda, T)$$

Cependant la Fig.2.6 montre que les deux bandes d’absorption associées aux transitions de Rydberg sont fortement saturées : l’absorbance $A(\lambda)$ ne varie pas linéairement avec la densité N . La saturation a lieu entre 10-20 mT de O_2 . Comme expliqué précédemment, pour remonter à la densité de O_2 dans ce cas, il faut procéder par comparaison du spectre mesuré avec ceux des abaques de la Fig.2.6. Notons cependant que, contrairement aux deux pics de Rydberg, l’absorbance du continuum n’est pas saturée dans cette gamme de densité d’ O_2 . Cela veut dire que l’absorbance demeure proportionnelle à la densité dans la gamme spectrale 135-180 nm. Dans ce cas, les courbes des abaques étant proportionnelles entre elles, il suffit d’utiliser l’une d’entre elles avec un facteur multiplicatif pour ajuster le spectre afin d’en déduire la densité.

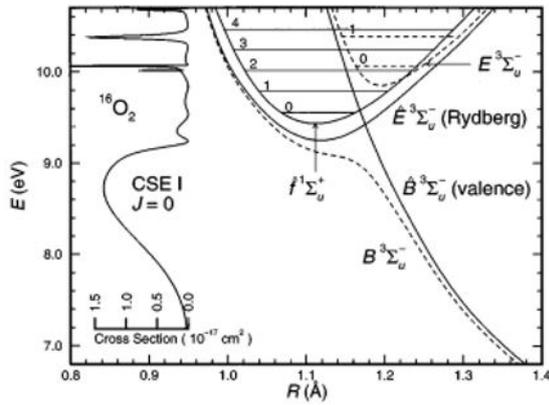


FIGURE 2.7 – Tracé des courbes d'énergie potentielle (ligne solide) pour les trois états du niveau de predissociation $f^1\Sigma_u^+$ ainsi que la section efficace calculée correspondante. Tracé des courbes d'énergie potentielle (ligne pointillée) pour les niveaux $B^3\Sigma_u^-$ et $E^3\Sigma_u^-$ ainsi que la section efficace calculée correspondante.

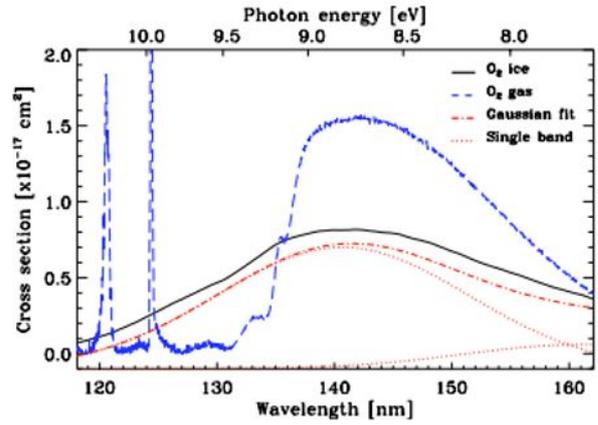


FIGURE 2.8 – Tracé du spectre d'absorption VUV et de la section efficace correspondante en fonction de la longueur d'onde (axe des abscisses bas) et de l'énergie des photons-VUV (axe des abscisses haut). La ligne bleue en pointillé est la section efficace de l'absorption VUV de la phase gazeuse de O_2 .

2.1.2.3.1.2 Détection NF_3 L'autre gaz stable important dans notre procédé est le NF_3 , son spectre d'absorption à différentes pressions partielles est ci-dessous Fig.2.9.

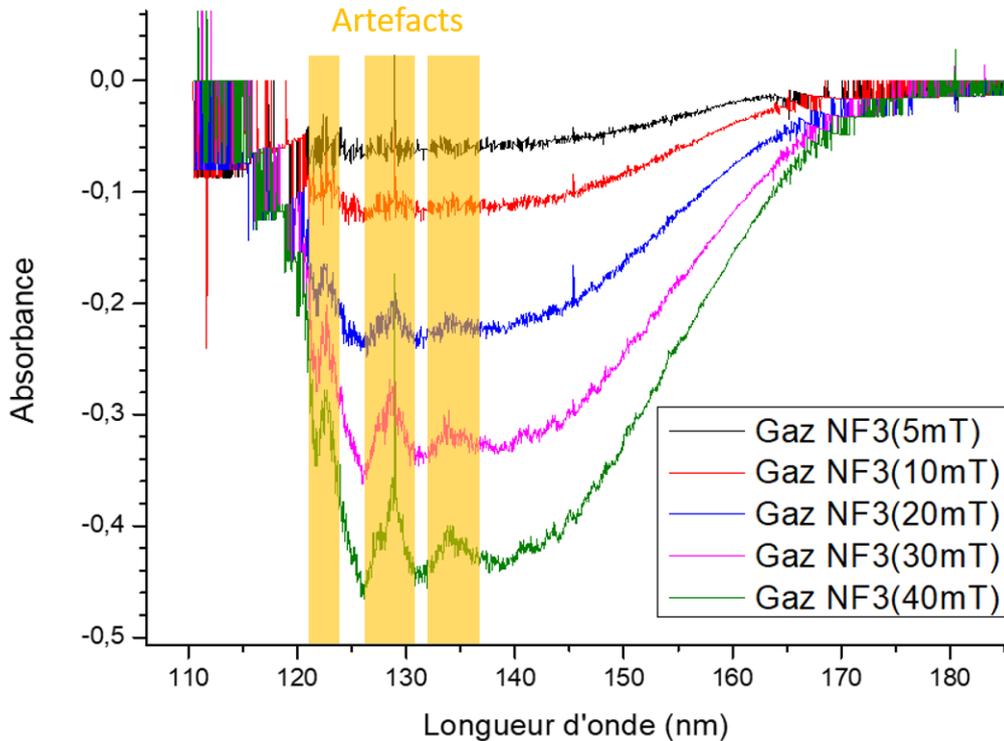


FIGURE 2.9 – Spectre d'absorption de NF_3 en fonction de la pression variant de 5mT à 40mT.

Le continuum d'absorption issu des transitions électroniques vers des états de Rydberg, s'étale de 110 à 180 nm. Quatre structures ressemblant à des bandes d'absorption se détachent du continuum à 121.0 nm, 126.2 nm, 131.0 nm et 139.3 nm, mais ces dernières sont en fait des artefacts liés aux fluctuations d'intensité de la lampe dans les régions où son intensité marque

des maxima. En effet, (Fig.2.10) la même structure est observée aux mêmes longueurs d'onde. Notons que ces artefacts sont apparus après un changement de lampe D2 et ne sont perceptibles que sur certains spectres. Ce qui est cohérent car l'intensité d'une lampe neuve a tendance à chuter et fluctuer. Cependant, la présence de ces artefacts ne gêne pas la mesure.

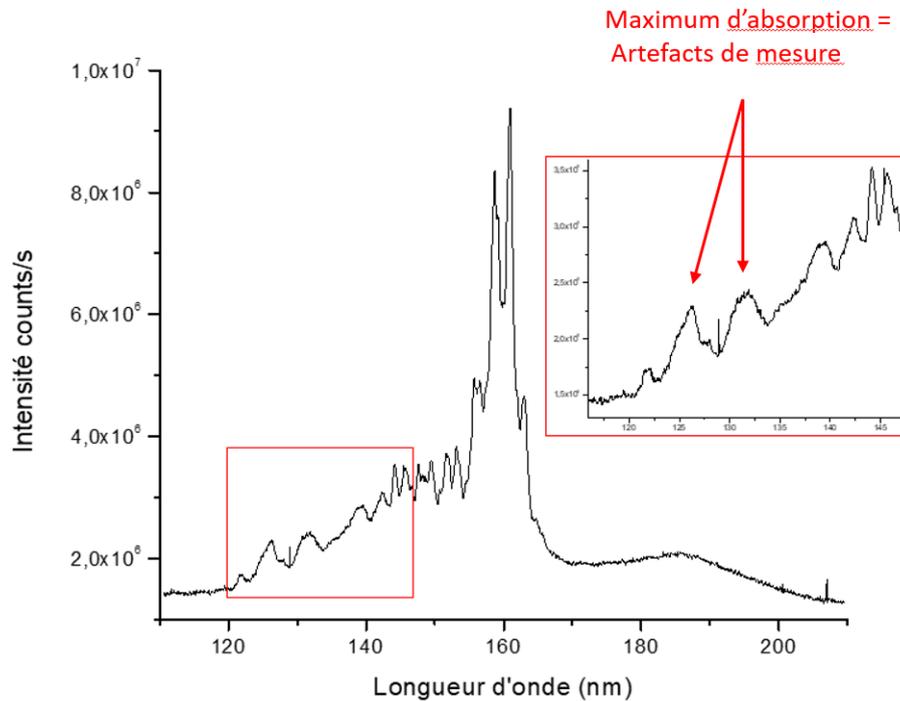


FIGURE 2.10 – Signal de la lampe D2. Zoom sur les régions du spectre de la lampe dans la gamme 120-150 nm qui sont à l'origine d'artefacts dans l'absorption

Sans tenir compte de ces artefacts de mesure, la Fig.2.9 montre que le gaz NF_3 présente un maximum d'absorption à 125 nm environ, en bon accord avec la section efficace d'absorption trouvée dans la littérature [42] dans la gamme 120-200nm. Comme le montre la Fig.2.11 l'absorbance n'est pas saturée dans cette gamme de pressions partielles et pour déduire la densité de NF_3 dans un plasma donné il suffira d'ajuster son spectre avec un des abaques de la Fig.2.9 (et en utilisant un facteur multiplicatif).

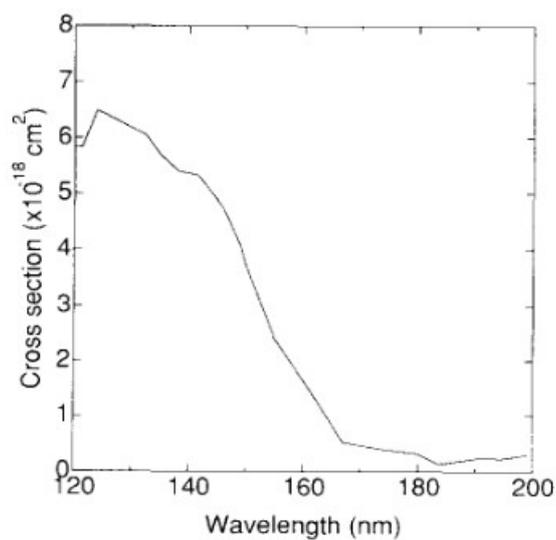


FIGURE 2.11 – Evolution de la section efficace du gaz NF_3 en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 120-200 nm

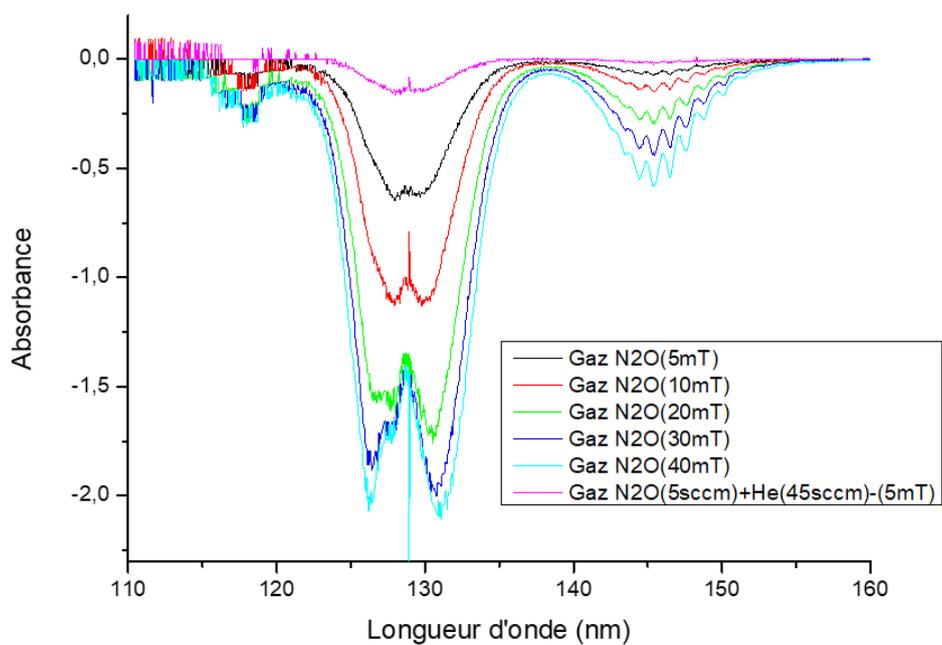


FIGURE 2.12 – Spectre d'absorption de gaz N_2O (sans plasma) pour la gamme de pressions de 5-40 mT.

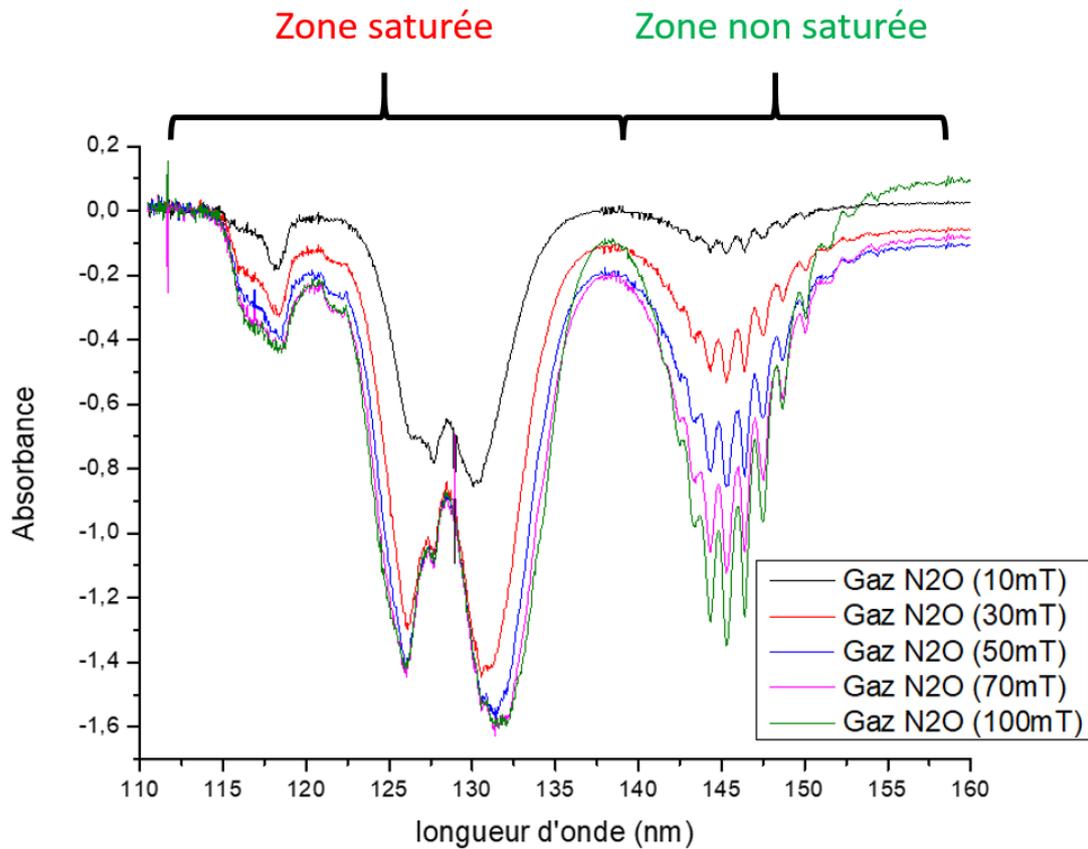


FIGURE 2.13 – Spectre d'absorption de gaz N_2O (sans plasma) pour la gamme de pressions de 10-100 mT

2.1.2.3.1.3 Détection de N_2O Le spectre d'absorption de N_2O montre une structure complexe, formée de plusieurs bandes (Fig.2.12 et Fig.2.13). Il est important de noter que tous les pics d'absorption de N_2O situés dans la gamme 110-140 nm sont fortement saturés : la Fig.2.13 montre clairement que l'absorbance ne varie pas linéairement avec la densité pour ces bandes d'absorption. Le milieu n'étant pas optiquement fin, il convient d'utiliser des abaques pour remonter aux densités de N_2O si cette gamme spectrale est utilisée. En revanche, la bande d'absorption (composée de plusieurs pics correspondant à une progression vibrationnelle) centrée autour de 145 nm n'est pas saturée. Il est donc pratique lorsque cela est possible, d'utiliser cette transition pour obtenir la densité de N_2O . Les spectres montrés ci-dessus sont en bon accord avec la littérature. Le spectre de N_2O est décomposé en quatre régions, chacune d'entre elles étant désignée par la terminologie de Duncan[43] (voir spectrographe d'absorption ci-dessous). Le spectre de DUNCAN Fig.2.14 représente les zones d'absorption de N_2O photographiées qui sont en bon accord avec nos mesures. La région E-F couvre la gamme allant de 108 nm à 121,5 nm, la région D de 121,5 nm à 138 nm, la région C de 138 nm à 160 nm et la région B de 160 nm à 210 nm.

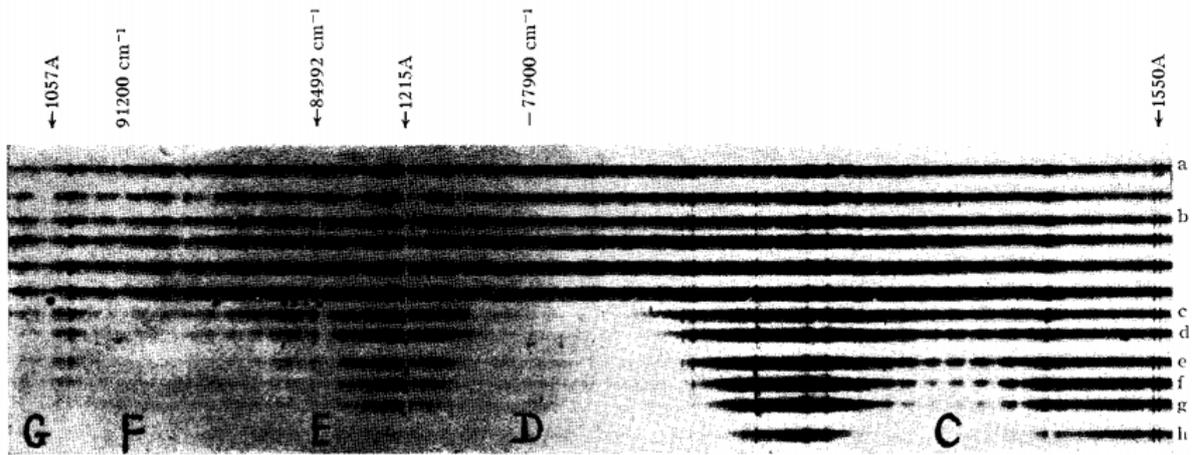


FIGURE 2.14 – Attribution des zones d'absorption de N_2O mesuré par DUNCAN [43]

Region E-F (Fig.2.15) La région E-F est composée d'une bande d'absorption asymétrique allant de 115.4 nm à 119 nm avec un maximum d'absorption à 118.1 nm. Cette dernière est identifiée comme la superposition de plusieurs bandes d'absorption, 86800, 86250, 85800, 85350 et 84900 cm^{-1} [44]. La résolution spectrale de nos mesures ne nous permet pas de les voir distinctement. L'identification des bandes d'absorption est attribuée à la série de transitions électroniques de Rydberg. L'absorbance maximale mesurée à $118.1nm \equiv 846700 cm^{-1}$ (qui est très proche de la valeur mesurée par Zelikoff [44] de 84900 cm^{-1}) est attribuée (via les conclusions de Duncan) à la transition d'un des membres de la série de Rydberg, convergeant vers un potentiel d'ionisation dont la longueur d'onde est inférieur à notre limite d'observation.

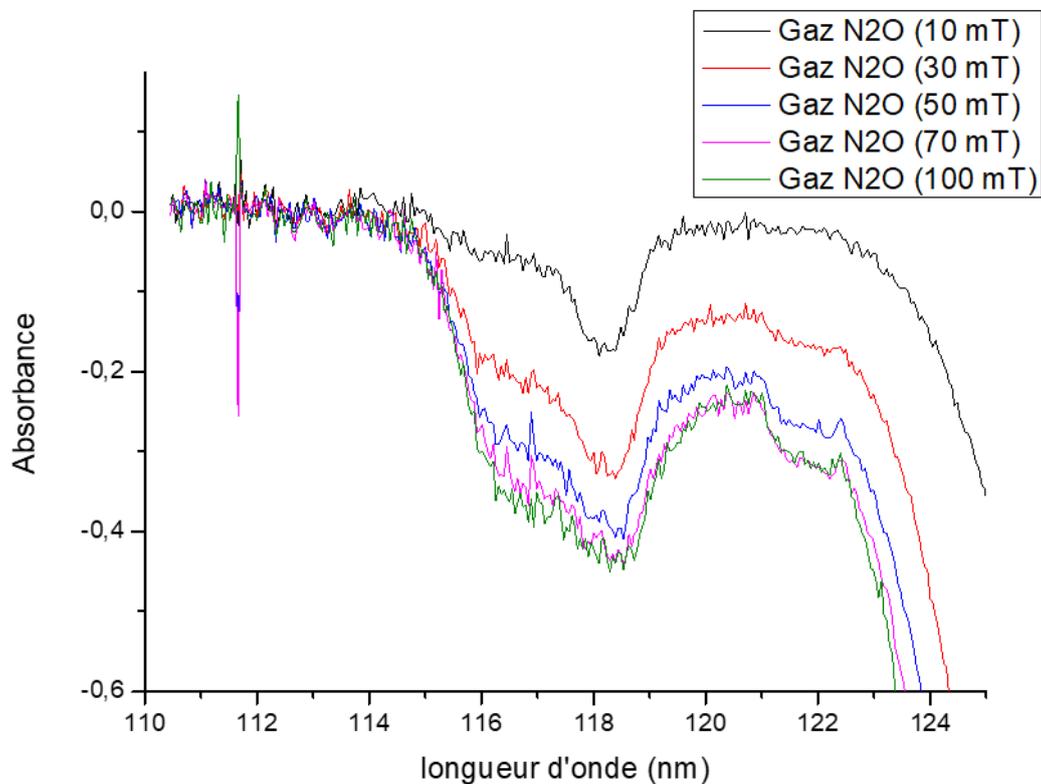


FIGURE 2.15 – Spectre d'absorption de la *region E-F* de N_2O

Région D Fig.(2.16 et 2.17) La région D est composée d'un continuum d'absorption comprenant au moins deux bandes d'absorption distinctes à 127.8 nm et 129.9 nm (même si l'artefact

dû aux fluctuations de la lampe induit une incertitude sur la forme exacte de la bande). La bande d'absorption à $129.9\text{nm} \equiv 76982\text{cm}^{-1}$ peut être raisonnablement associée à un des membres de la série de Rydberg. La longueur d'onde théorique calculée pour le membre de la série de Rydberg $n=3$, est égale à $77202\text{cm}^{-1} \equiv 129.5\text{nm}$. La valeur théorique est très proche du maximum d'absorption mesuré expérimentalement. De même que pour la région E-F, il est fort probable que plus d'une transition électronique soit responsable du continuum d'absorption observé.

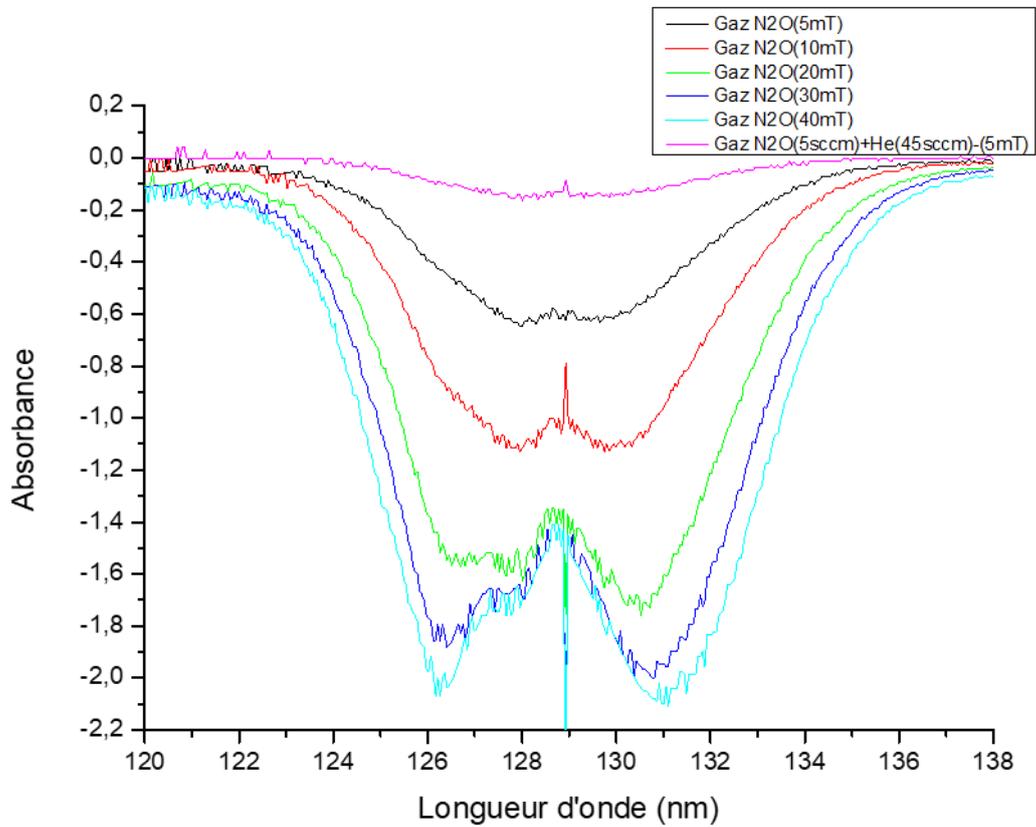


FIGURE 2.16 – Spectre d' Absorption de la *Région D* de N_2O pour la gamme de pression 5-40 mT

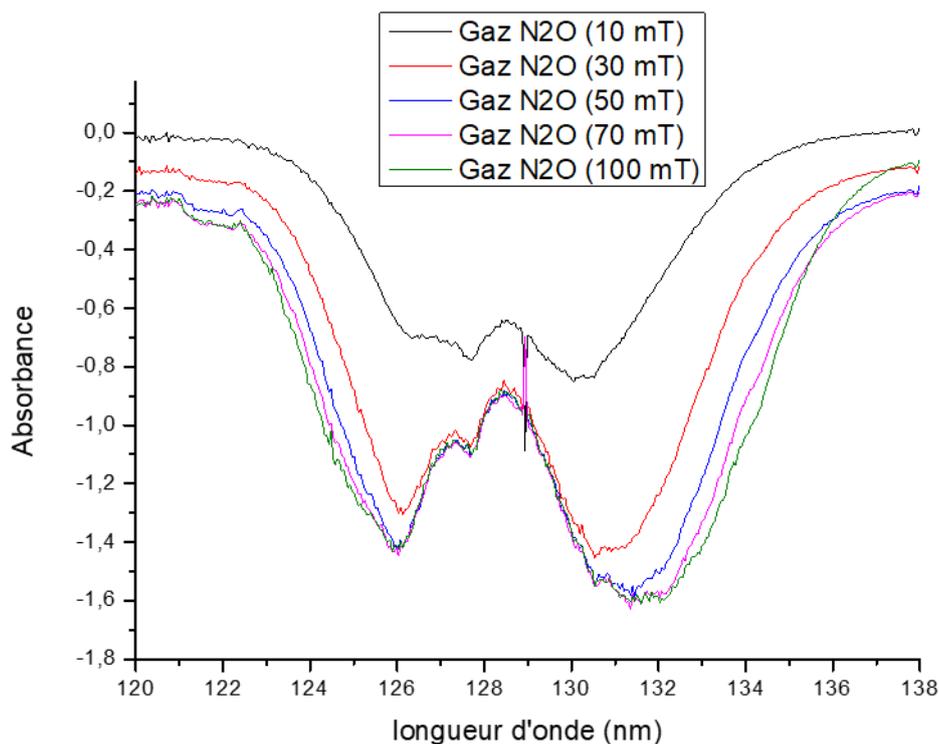


FIGURE 2.17 – Spectre d' Absorption de la *Région D* de N_2O pour la gamme de pression 10-100 mT

Région C (Fig. 2.18 et 2.19) La région C est composée d'un continuum d'absorption dans lequel on observe 9 bandes d'absorption distinctes, issues de la série de Rydberg. Le tableau ci-dessous 2.1 récapitule les 9 maximums d'absorptions mesurés expérimentalement et les compare aux valeurs théoriques calculées, trouvées dans la littérature. Les longueurs d'onde mesurées expérimentalement, dans la région C, sont quasiment identiques à celles mesurées dans la littérature et sont les seules à ne pas être saturées. Ainsi c'est dans cette zone que nous mesurerons la densité absolue de N_2O formée lors de la décharge plasma ou dans des mélanges plus complexes.

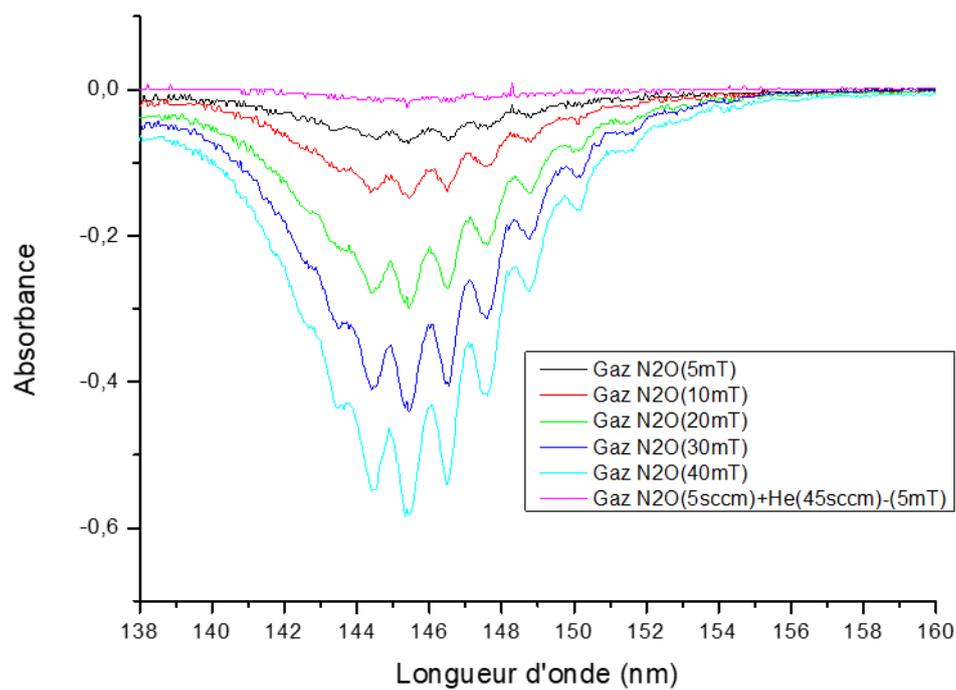


FIGURE 2.18 – Spectre d'absorption de la *Région C* de N_2O pour la gamme 5-40 mT

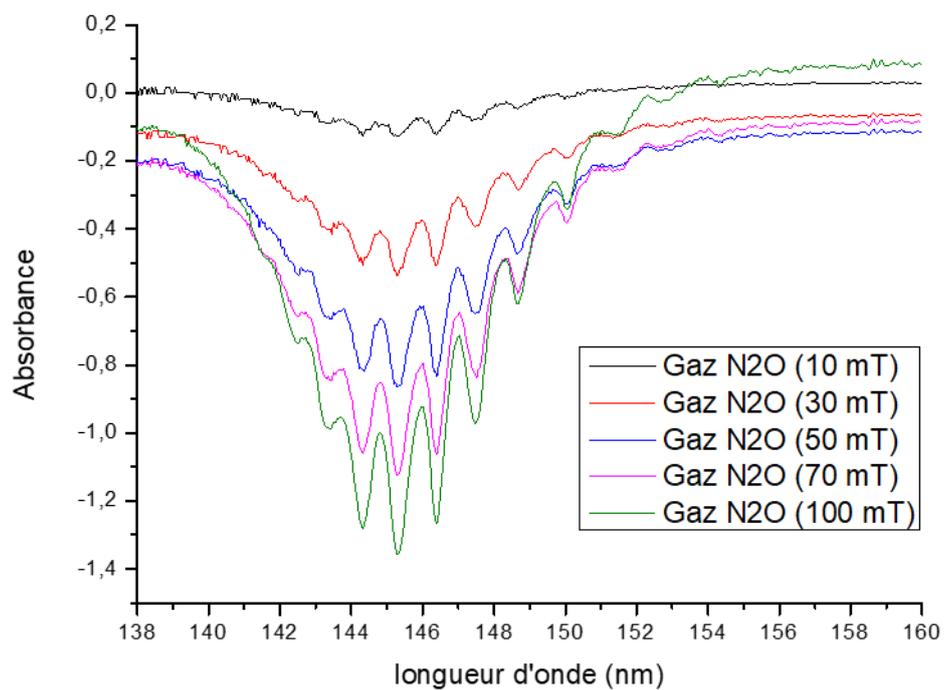


FIGURE 2.19 – Spectre d'absorption de la *Région C* de N_2O pour la gamme 10-100 mT

Longueur d'onde mesurée (nm)	Longueur d'onde calculée série de Rydberg Duncan[43]	longueur d'onde calculée série de rydberg Zelikoff [44]
142.57	142.51	142.53
143.44	143.42	143,46
144.46	144.4	144.43
145.48	145.44	145.45
146.59	146.54	146.53
147.66	147.71	147.67
148.82	148.95	148.88
150.17	150.26	150.17
151.57	151.65	151.56

TABLE 2.1 – Comparaison des raies d'absorption mesurée expérimentalement avec les valeurs données dans la littérature

Région B La région B est composée d'un seul continuum de faible intensité avec un maximum d'absorption autour de 181.3 nm. Cette absorption diffuse n'est pas clairement attribuée dans la littérature. L'étude de zelikoff [44] énonce que le continuum est issu de deux transitions électroniques, l'une où son état supérieur est répulsif ($N_2O(^1\Sigma \rightarrow N_2(^1\Sigma) + O(^1S))$) et l'autre présentant un minima. La faible absorbance suggère que la transition est interdite.

2.1.2.3.1.4 Mesure des pressions partielles de NO Les espèces présentes dans les plasmas sont calibrées à l'aide des abaques de gaz NF_3 , O_2 et N_2O . Notamment une étude complète sera menée Chapitre 3 pour identifier les espèces réactives formées lors de la gravure du nitrure de silicium avec La Chimie de Gravure 3.2. Les mécanismes de gravure proposés dans la littérature [22] [21] sont basés sur la formation de radicaux de NO^* dans la phase gazeuse. Les radicaux de NO^* réagiraient avec l'azote en surface du Si_3N_4 pour désorber sous forme de N_2 gazeux, laissant la surface du nitrure de silicium oxydée. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons donc cherché d'abord à former des radicaux de NO^* pour pouvoir identifier ses raies d'absorptions caractéristiques, puis à définir sa limite basse de détection. Pour cela nous avons réalisé une décharge plasma en N_2O/He et ainsi généré des radicaux de NO^* . Le graphique suivant (Fig.2.20) représente en noir le spectre d'absorption du mélange gazeux N_2O (100 sccm)+ He (900 sccm) sans plasma, et en rouge le signal du plasma associé.

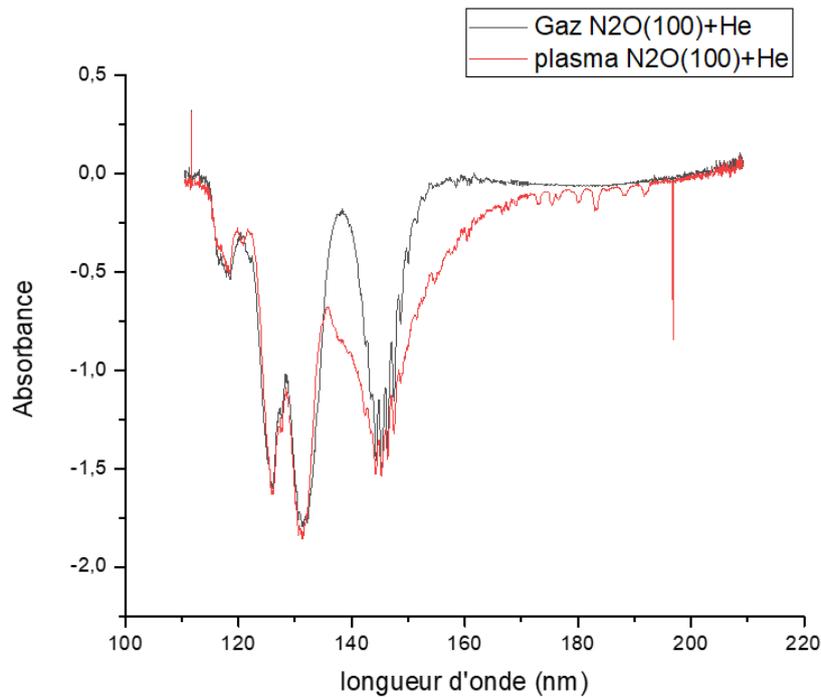


FIGURE 2.20 – Spectre d’absorption de N_2O plasma OFF (courbe noir), plasma ON (courbe rouge)

L’apparition d’une bande d’absorption structurée est observée dans la gamme 150-230 nm, ainsi qu’un continuum dans la gamme 135-175nm lorsque le plasma est allumé. Les raies discrètes d’absorptions sont attribuées à la formation de radicaux de NO et le continuum à la formation de dioxygène O_2 . Le spectre d’absorption de NO^* est composé de plusieurs raies d’absorptions distinctes situées dans la gamme 170 - 230 nm. A plus basse longueur d’onde, le spectre est très complexe avec de nombreux chevauchements de bandes d’absorption. L’attribution des bandes dans cette gamme (140-170 nm) est d’ailleurs plutôt incomplète dans la littérature. Par conséquent ce seront les raies présentes dans la gamme 170-230 nm Fig.2.21 qui seront étudiées avec précision à l’aide des diagrammes de potentiel Fig.2.22 [45]. Les longueurs d’onde associées aux transitions (0,0) des systèmes γ , β , δ et ε sont respectivement à 226.4 ; 220 ; 191.5 et 187.8 nm. Pour plus de détail, les spectres d’absorptions correspondant aux systèmes γ , β , δ et ε sont représentés Fig.2.23.

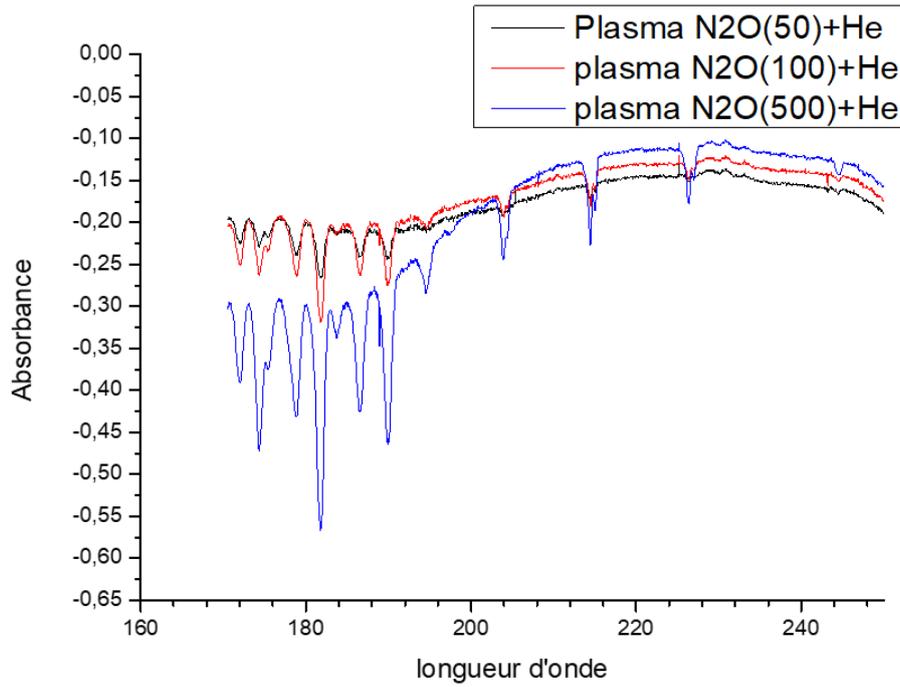


FIGURE 2.21 – Zoom dans la gamme 170-230 nm. Spectre d'absorption de N_2O plasma ON pour différents débits massiques 50, 100 et 500 (sccm)

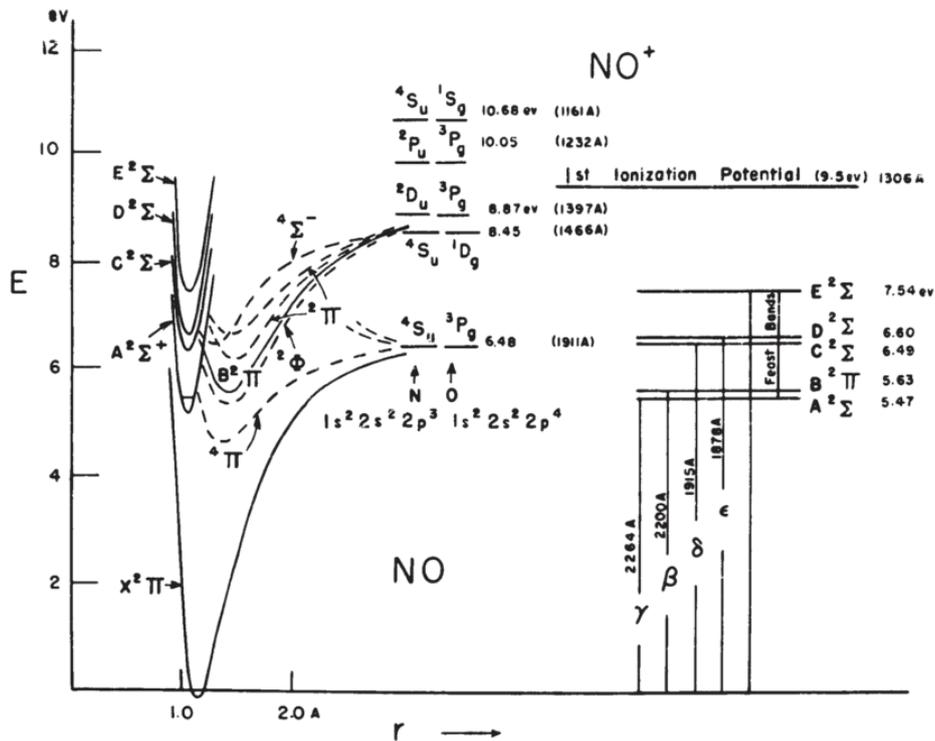


FIGURE 2.22 – Courbe d'énergie du potentiel NO

Les transitions du système mesurées expérimentalement sont les suivantes : [45] [46] [47] [48] [49]

- un doublet d'absorption à 226.94 nm et 226.28 nm, associé à l'état de transitions : $A^2\Sigma^+ ; \gamma (0,0)$
- un doublet d'absorption à 215.49 nm et 214.91 nm, associé à l'état de transitions : $A^2\Sigma^+ ; \gamma (1,0)$

- un doublet d'absorption à 205.28 nm et 204.75 nm, associé à l'état de transitions : $A^2\Sigma^+$; γ (2,0) et/ou à l'état de transition $X^1\Sigma^+$; ($\nu' = 1, \nu'' = 5$)
- un pic élargi d'absorption 194.5 nm, associé aux états de transitions : $A^2\Sigma^+$; γ (3,0) et $B^2\Pi$; β (6,0)
- un pic d'absorption 190 nm, associé aux états de transitions : $C^2\Sigma$; δ (0,0) et $B^2\Pi$; β (7,0)
- un pic d'absorption 187 nm, associé aux états de transitions : $A^2\Sigma^+$; γ (4,0), $B^2\Pi$; β (8,0) et $D^2\Sigma$; ϵ (0,0)
- un pic d'absorption 184 nm, associé à l'état de transition : $B^2\Pi$; β (9,0)
- un pic d'absorption 182 nm, associé à l'état de transition : $C^2\Sigma$; δ (1,0)
- un pic d'absorption 179 nm, associé aux états de transitions : $A^2\Sigma^+$; γ (5,0) et $D^2\Sigma$; ϵ (1,0)
- un doublet d'absorption 175.5 nm et 174.5 nm, associé aux états de transitions respectifs : $B^2\Pi$; β (12,0) et $C^2\Sigma$; δ (2,0)
- un doublet d'absorption 172 nm, associé aux états de transitions respectifs : $A^2\Sigma^+$; γ (6,0) et $D^2\Sigma$; ϵ (2,0)

L'attribution des pics est en quasi majorité résumée dans le graphique 2.22 [45].

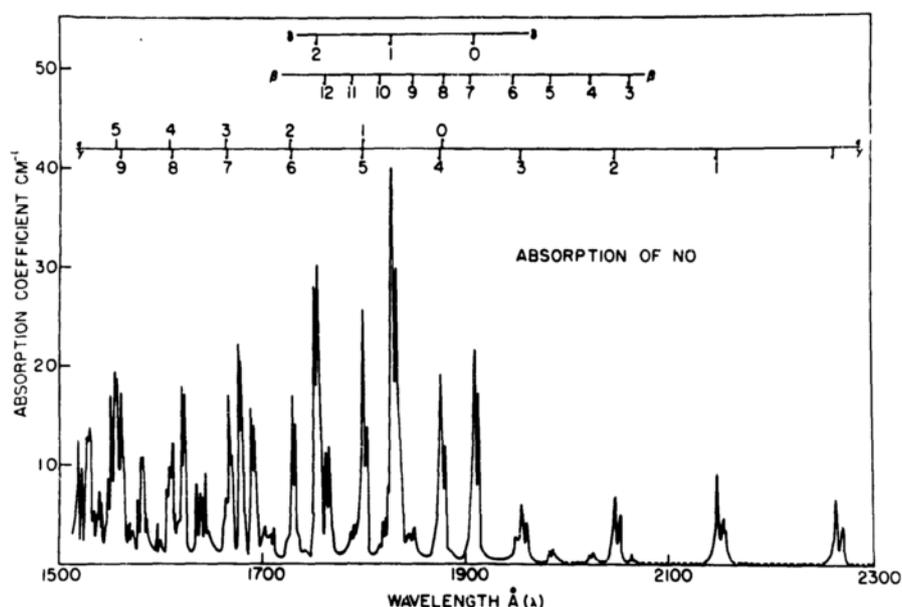


FIGURE 2.23 – Spectre d'absorption de NO dans la gamme 150-230 nm [45]

La calibration du NO dans les mélanges réactionnels (avec plasma) a nécessité la réalisation d'abaque de gaz de N_2O et de O_2 comme présenté précédemment. Les abaques de O_2 permettent de mesurer la pression partielle d' O_2 formée lors d'une décharge de plasma de N_2O pure. Pour illustrer nos propos, prenons l'exemple d'un plasma de N_2O (40 sccm) + He (960 sccm). Dans un premier temps, nous mesurons le spectre d'absorption dans le gaz, sans plasma (courbe noire de la Fig.2.24). Ce spectre est ensuite ajusté par une des courbes de l'abaque N_2O (courbe bleue), ce qui nous permet de déduire que la pression partielle de N_2O dans le mélange de gaz initial est de 44 mTorr.

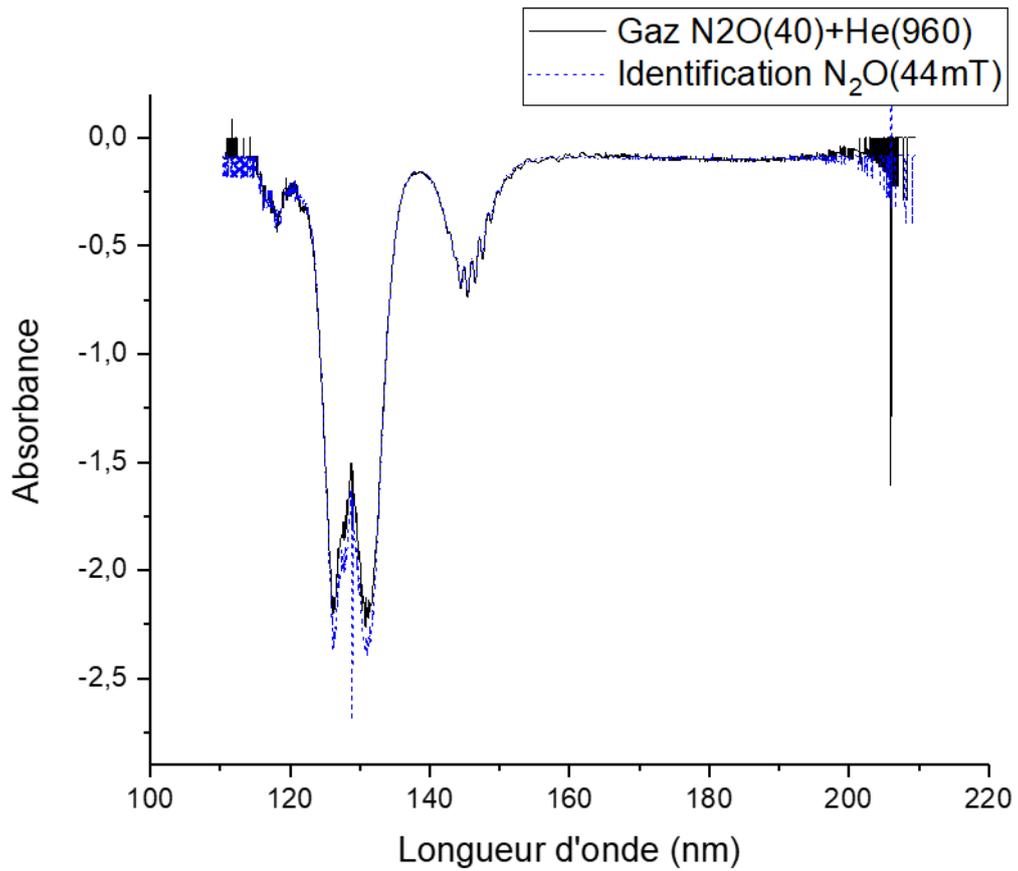


FIGURE 2.24 – Le spectre d'absorption du gaz N_2O avec un débit massique de 40 scem est représenté par la courbe noire. En bleu le spectre d'absorption de N_2O provenant des abaques Fig.2.20 permet de déterminer la densité absolue soit 44 mT N_2O

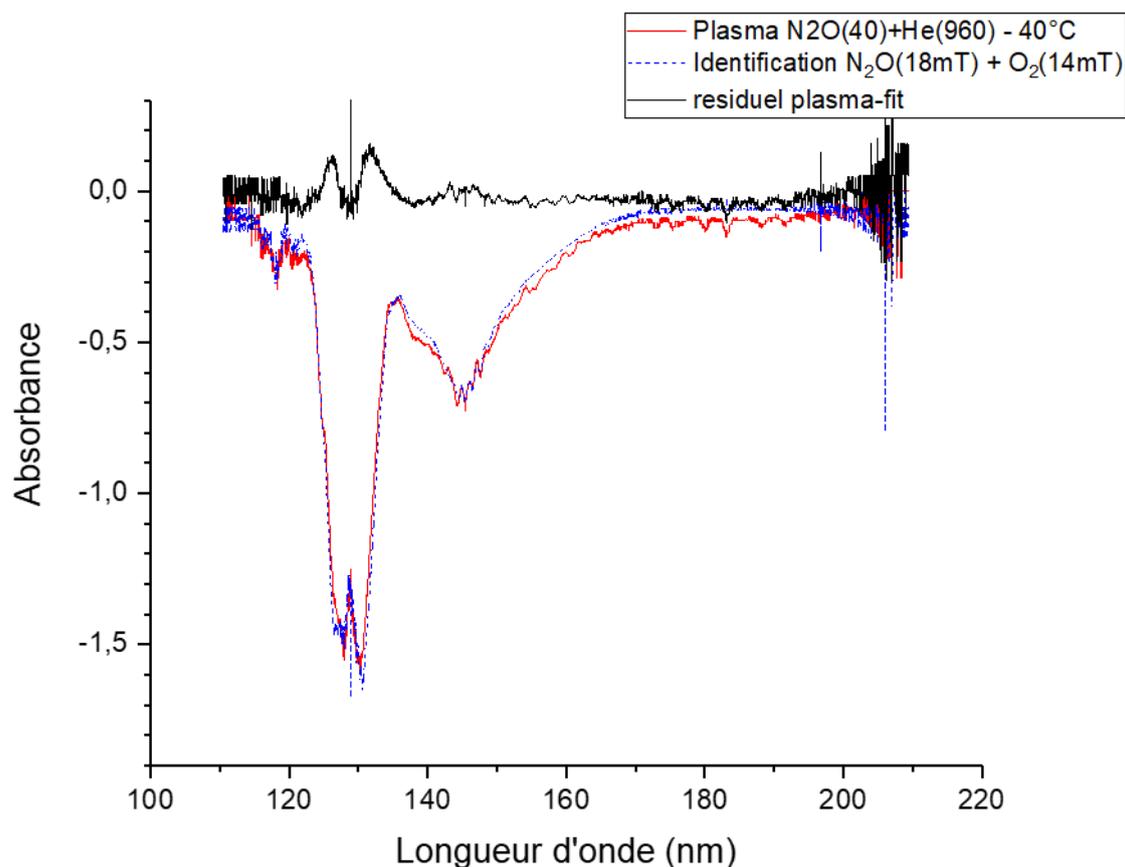


FIGURE 2.25 – Le Spectre d’absorption du mélange réactif N_2O/He (Plasma ON) avec un débit massique de 40 sccm de N_2O est représenté par la courbe rouge. En bleu le spectre d’absorption d’identification composé d’une contribution N_2O provenant des abaques, Fig.2.20, de 18mT et une contribution O_2 , Fig.2.6, de 14mT. Le résiduel (courbe noire) est associé à l’absorption des radicaux NO

Ensuite, un plasma de 250 W est allumé dans ce mélange gazeux N_2O/He dont le spectre d’absorption correspondant est exposé sur la Fig.2.25 (courbe rouge). L’allumage du plasma dans le gaz N_2O se traduit par la dissociation de N_2O qui mène à la formation de O_2 et NO^* . Il n’y a vraisemblablement pas d’autres espèces qui absorbent de manière significative dans cette gamme spectrale. Par conséquent, nous pouvons déduire le spectre de NO^* seul dans ces conditions en ajustant le spectre expérimental avec la somme de deux abaques de N_2O et O_2 . La courbe bleue de la Fig.2.25 montre cet ajustement obtenu en sommant les abaques correspondant, soit, 14 mTorr de O_2 + 18 mTorr de N_2O .

La courbe noire de la Fig.2.25 représente le signal d’absorbance du monoxyde d’azote NO^* obtenu en soustrayant le spectre d’absorbance du plasma (rouge) et la courbe d’ajustement (bleu). Ainsi les nombreuses raies d’absorption des états de transitions de Rydberg de NO^* sont clairement identifiées dans la gamme allant de 140 à plus de 200 nm. Les deux larges bandes observées autour 130 nm ne sont pas à prendre en compte car elles sont le résultat d’erreurs de la ligne de base causées par les fluctuations du signal de la lampe. Dans cet exemple, la dissociation de N_2O est forte puisque sa pression partielle passe de 44 mtorr dans le gaz à 18 mTorr dans le plasma. Les espèces N et O potentiellement produites à partir de la dissociation de N_2O vont pouvoir par réactions chimiques (dans le plasma ou sur les surfaces) produire O_2 , N_2 et NO^* . N_2 n’absorbant pas, il est impossible de déduire sa densité. Par contre, la densité de NO^* peut être déduite à partir de son spectre et de la loi de Beer Lambert. Expérimentalement nous déduisons la composition suivante : 14 mT de O_2 plus 18 mT de N_2O , soit un total de 32 mT. Nous remarquons que seul 32 mT de gaz est identifié sur la totalité de

44 mT donc nous pouvons conclure que la pression partielle de NO^* est au maximum de 12mT.

Afin de comparer nos résultats à la littérature, nous choisissons la raie d'absorption du NO^* centrée à 191.4 nm c'est-à-dire pour la transition $X^2\Pi \rightarrow C^2\Pi (\nu'' = \nu' = 0)$. La section efficace donnée dans la littérature est la suivante : $6.5 * 10^{-19} cm^2.molcule^{-1}$. L'absorbance intégrée de la raie en question déduite graphiquement est égale 0.01365. Grâce à la loi de Beer-Lambert nous pouvons déduire la densité absolue (N) de NO formé.

Absorbance intégrée

$$= \int -\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} d\lambda = N.L \int \sigma(\lambda) d\lambda$$

$$N = \frac{\int -\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} d\lambda}{L \int \sigma(\lambda) d\lambda} = \frac{0,01365}{50 * 6,5 * 10^{-19}} = 4,2 * 10^{14} molcules.cm^{-3}$$

Nous déduisons une pression partielle de NO égale 13,611 mT. La valeur théorique calculée de 13,611 mT est très proche de la valeur maximale de 12 mT. Cela suggère bien que les trois espèces prédominantes dans le plasma sont N_2O , O_2 et NO^* , et que nous sommes capables d'en déterminer la densité via notre protocole expérimentale. Dans le Chapitre.3 ce même protocole sera appliqué pour détecter et quantifier les espèces réactives formées au cours de la gravure par plasma déporté. La Chimie de Gravure 3.2 étudiée dans le Chapitre.3 sera caractérisée par spectroscopie d'absorption VUV et la détection des radicaux de NO^* en présence de NF_3 sera étudiée.

En conclusion, la spectroscopie d'absorption VUV est une technique puissante pour mesurer la densité de nombreuses molécules dans les plasmas réactifs. De plus, cette technique est très sensible du fait de la forte intensité des transitions. Il est donc possible de détecter de très faible densité d'espèces avec une bonne précision. La contrepartie de cette forte intensité réside dans le fait que la majorité des bandes d'absorption sont saturées. Ce qui nécessite la création d'abaques des gaz stables formés, afin de pouvoir les quantifier.

2.2 Analyse physico-chimique des surfaces

2.2.1 La microscopie à force atomique (AFM)

Les méthodes de caractérisation optique sont limitées pour observer les objets d'une taille de quelques dizaines de nanomètres. La lumière incidente subie des phénomènes de diffraction qui rendent l'observation de détails difficiles. En n'utilisant pas la lumière comme moyen direct d'observation, l'AFM permet de s'affranchir des limites posées par la diffraction et d'avoir accès à un niveau de détails plus important. La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou microscopie à sonde locale). Les images en trois dimensions sont obtenues point par point en balayant la surface avec une pointe fine. Le premier microscope à champ proche qui a vu le jour est le microscope à effet de tunnel (STM) mis au point en 1982 par Binnig et Rohrer d'IBM Zurich (prix Nobel de physique en 1986). Dans ce cas, la sonde est une pointe conductrice placée à quelques angströms de la surface et l'échantillon doit être conducteur. L'image s'obtient par la détection du courant d'électrons qui s'établit entre la pointe et la surface, par effet tunnel. La résolution verticale dépend de la stabilité de la distance entre la pointe et la surface, l'ordre de grandeur est le picomètre. L'inconvénient majeur du microscope à effet tunnel, est qu'il n'est pas adapté à l'étude des matériaux non conducteurs tels que les polymères et les systèmes biologiques. En 1986, Binnig, Quate et Berger ont inventé le microscope à force atomique en mode contact pour remédier à cet inconvénient. L'échantillon peut être conducteur ou isolant et l'image est obtenue par détection des forces d'interactions inter-atomiques entre une pointe et la surface.

2.2.1.1 Principe

Le principe de l'AFM est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un micro levier flexible muni d'une pointe. Cette pointe est généralement constituée de Silicium ou de Nitrure de Silicium. Les pointes utilisées pour réaliser les mesures, ont été fabriquées en nitrure de silicium par combinaison de gravures sèches et humides et sont fournies par la société Bruker®. De forme triangulaires, elles possèdent un rayon de courbure de 5 nm. Le cantilever oscille à une fréquence de résonance comprise entre 800 et 2000 kHz et la constante de raideur du levier varie de 10 à 25 N/m selon les pointes. Lors de l'approche de la pointe à l'extrême surface de l'échantillon, le levier (supportant la pointe) va subir des déformations, dues aux interactions attractives ou répulsives entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes surfaciques de l'échantillon. Les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon sont mesurées par l'intermédiaire de la déflexion statique du levier en utilisant les relations de déformations élastiques (loi de Hooke).

$$\Delta_Z = \frac{F_n}{C}$$

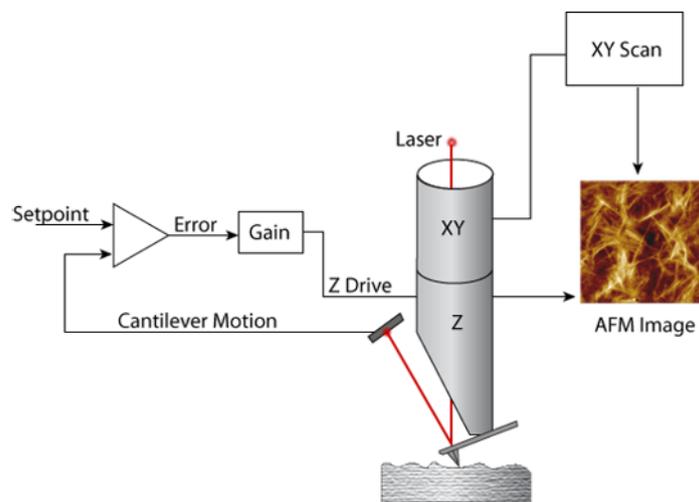


FIGURE 2.26 – Schéma de principe d'un microscope à force atomique standard

Où F_n est la composante normale de la force appliquée sur le levier, C la constante de raideur et Δ_Z la variation en hauteur subie par le levier. L'analyse de la déviation du levier est assurée par un dispositif optique 2.27. Un faisceau laser est réfléchi sur l'extrémité supérieure du levier et est ensuite détecté par une photo-diode grâce à un jeu de miroirs. La photo-diode circulaire est divisée en 4 quadrants, permettant de définir précisément la position et l'intensité du spot lumineux, qui traduit le signal lumineux en tension électrique. Quand le faisceau n'est pas dévié, il frappe au centre du détecteur et illumine les 4 photo-diodes de manière égale. En revanche si le levier s'infléchit à cause des forces d'interactions, le faisceau laser est dévié (de bas en haut) et la position détectée par les photo-diodes varie. Par conséquent, certaines photo-diodes recevront plus de lumière que d'autres : il apparaît alors une différence de tension directement liée aux forces d'interactions et à la hauteur de l'échantillon. La mesure par laser permet également d'avoir accès de façon qualitative à la nature chimique de la surface. En effet, le contact entre la pointe et la surface génère des frottements : le levier subit une torsion autour de son axe, ce qui induit une différence de tension non plus entre le haut et le bas du quadrant, mais entre sa droite et sa gauche. Si la pointe balaie la surface à hauteur constante, elle risque d'être endommagée ou d'endommager l'échantillon : il existe donc un système de rétroaction qui permet d'ajuster la distance entre la pointe et l'échantillon. Le circuit de rétroaction ajuste

la tension appliquée au tube piézoélectrique pour déplacer l'échantillon et ainsi maintenir une distance constante entre la pointe et l'échantillon.

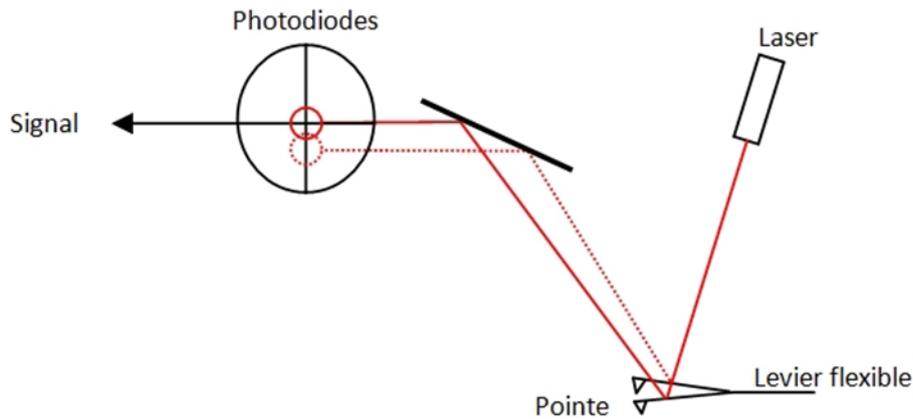


FIGURE 2.27 – Dispositif optique permettant l'analyse des mouvements de la pointe AFM

2.2.1.1.1 Boucle d'asservissement La consigne $C(t)$ qui est régulée via la boucle de rétroaction varie en fonction du mode de fonctionnement, soit la déflexion f_c en mode "Contact", soit une amplitude de déflexion A_c en mode "Tapping" ou en mode "Non Contact". L'AFM permet de mesurer l'interaction F entre la pointe et la surface, par l'intermédiaire de la déflexion f .

Mode contact : En imposant une consigne de déflexion constante en tout point par l'intermédiaire de la boucle d'asservissement, le déplacement du tube piézo-électrique en z , nous donne une image en trois dimensions d'une surface avec F constant. En faisant l'hypothèse que la force F est constante en tout point (X, Y) et donc qu'elle ne dépend que de la distance z , la surface ainsi créée est une image topographique que l'on appelle image hauteur. Lorsqu'on impose une déflexion constante $C(t) = f_c$ et que la pointe ne subit pas d'excitation extérieure, on travaille en mode contact.

Mode Tapping : Il s'agit de faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance via une excitation par un signal électrique sinusoïdal de pulsation ω , de telle sorte que la déflexion de la pointe hors de tout champ de force (loin de la surface $F(\infty)$) soit :

$$f = A_l \cdot \cos(\omega t + \varphi_l)$$

A_l est l'amplitude libre et φ_l est le déphasage libre. La pulsation de travail ω est choisie légèrement inférieure à la pulsation propre du micro-levier ω_0 pour garantir un fonctionnement proche d'un oscillateur harmonique. La consigne de la boucle d'asservissement est l'amplitude des oscillations A_c (amplitude setpoint). Lorsque la pointe approche de la surface, l'amplitude de vibration décroît, cela est lié à la perte d'énergie due aux forces d'interaction avec la surface. L'écart en amplitude par rapport à la valeur de consigne est alors corrigé par la boucle d'asservissement qui déplace verticalement le cantilever. Lorsque nous travaillons à amplitude constante, la variation de z est essentiellement due à la variation topographique, et la variation de phase φ est liée aux interactions dissipatives entre la pointe et la surface (viscoélasticité, adhésion, contaminant, etc).

Le mode non contact ou modulation de fréquence : La pointe ne touche pas l'échantillon et le levier oscille avec une fréquence proche ou égale à sa fréquence de résonance. La pointe est gardée à une distance fixe de l'échantillon et la déviation du levier par le gradient de force d'interaction pointe-surface modifie les propriétés de l'oscillateur. C'est un mode de fonctionnement essentiellement utilisé sous vide.

Ainsi en faisant varier la hauteur de la cale, les forces entre la pointe et la surface sont maintenues constantes. Le contrôle se fait par l'intermédiaire du capteur photodiode segmenté. Le correcteur à action "Proportionnelle Intégrale et Dérivée" (PID) permet d'optimiser le temps de réponse et la bande passante de la boucle d'asservissement, afin de limiter le temps d'acquisition des images et l'influence du bruit. Il est possible par l'intermédiaire d'un courant électrique d'exercer une force extérieure sur la pointe pour imposer un mouvement d'oscillation forcé à la pointe en mode Tapping. Dans notre cas nous avons essentiellement travaillé en mode Tapping afin de diminuer l'usure de la pointe.

2.2.1.1.2 Dispositif expérimental Le microscope à force atomique utilisé dans le cadre de cette thèse est un microscope de modèle "Dimension FastScan" conçu par la société Bruker®. Fig. 2.28



FIGURE 2.28 – Dispositif expérimental AFM "Dimension Fastscan"

La particularité de ce microscope est qu'il dispose de deux têtes différentes :

- La tête Fastscan, utilisée pour nos mesures, combine une haute résolution d'image et une vitesse de scan rapide. La résolution verticale est de l'ordre de 40 pm en mode Tapping. Les réglages de la pointe sont facilités par le logiciel.
- La tête Icon, moins facile d'utilisation, permet de diminuer le bruit de la mesure et d'atteindre une résolution verticale de 30 pm. L'utilisation de la tête Icon nécessite de rentrer la valeur du gain, la vitesse de scan et l'amplitude maximum. Ainsi le comportement de la pointe est adapté aux matériaux et permet d'être plus précis. Son emploi est requis lorsque la rugosité de surface devient très faible (inférieure à 0,2 nm RMS).

Ce microscope est équipé d'une platine de 210 mm de diamètre pouvant accueillir des échantillons de tailles très variées et ayant des épaisseurs maximales de 15 mm. Un système de clampage par le vide des échantillons permet d'éviter tout mouvement durant la réalisation de l'image. Il est également possible de déplacer la platine selon 2 dimensions : 150 mm en x et 180 mm en y afin de scanner la zone souhaitée de l'échantillon. Les déplacements du cantilever dans les 3 dimensions de l'espace sont permis par un système piézo-électrique ayant une amplitude de mouvement typiquement de $35 \times 35 \mu\text{m}$ en x et en y et inférieure ou égale à $3 \mu\text{m}$ en z pour la tête FastScan. Pour s'affranchir des vibrations mécaniques de la salle blanche, le microscope repose sur un socle anti-vibration. Il est également placé à l'intérieur d'une boîte recouverte d'un feutre isolant et d'aluminium pour protéger le système des ondes acoustiques et électromagnétiques. L'AFM est muni d'une caméra digitale de 5 Méga pixel fournissant trois grossissements et une mise au point motorisée afin de visualiser l'échantillon ou la pointe. Le champ de vision disponible varie de $130 \mu\text{m}^2$ à $1040 \mu\text{m}^2$ selon le grossissement utilisé.

2.2.1.1.3 Traitements de données Les images AFM obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Nanoscope Analysis version 1.8 de la société Bruker. Il permet de représenter la topographie de la surface de l'échantillon, soit en 2 dimensions (section) soit en 3 dimensions. Le

logiciel permet donc d'avoir accès à toutes les informations de rugosité de la surface analysée et ce pour chaque ligne de mesure. Les mesures de rugosité, correspondent à des valeurs statistiques calculées par rapport à la hauteur relative de chaque pixel de l'image. Il existe un grand nombre de paramètres pour définir la rugosité de surface.

Dans le cadre de cette thèse, les deux paramètres utilisés sont les suivants : la rugosité Rmax et la rugosité RMS.

La rugosité Rmax correspond à la distance verticale maximale entre le plus haut et le plus bas point de l'image. Ce paramètre a été utilisé afin de comparer la valeur de la rugosité constatée sur des images SEM (Scanning Electron Microscopy).

La rugosité RMS pour Root Mean Square, correspond à la moyenne quadratique des déviations de la hauteur des points par rapport au plan moyen de l'image.

2.2.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode d'analyse optique de surface très sensible permettant de sonder à différentes échelles et à différentes énergies les propriétés physiques et morphologiques d'un échantillon plan. La technique de mesure repose sur l'étude de l'état de polarisation de la lumière lors de sa réflexion à la surface du matériau. En effet, lorsqu'une lumière monochromatique polarisée rectilignement se réfléchit sur une surface, elle se transforme en une onde électromagnétique polarisée elliptiquement.

2.2.2.1 Principe de la mesure

L'onde lumineuse est caractérisée par deux grandeurs vectorielles : son champ électrique \vec{E} et son champ magnétique \vec{B} , mutuellement orthogonaux et oscillant dans le plan perpendiculaire au sens de propagation de l'onde. En général des ondes électromagnétiques \vec{E} et \vec{B} n'ont pas de directions privilégiées et les ondes ne sont pas polarisées. Afin de mieux comprendre le phénomène de polarisation nous considérons l'axe de propagation O_z dans un repère cartésien (voir Fig.2.29). En bleu est représentée la composante électrique et en rouge la composante magnétique de l'onde EM considérée. On appelle plan de polarisation de l'onde lumineuse, le plan formé par le vecteur d'onde \vec{k} et le champ électrique \vec{E} . On appelle direction de polarisation de l'onde lumineuse, la direction prise par le champ électrique \vec{E} dans le plan perpendiculaire à l'axe O_z , c'est-à-dire le plan O_{xy} . Lorsque le champ électrique \vec{E} de l'onde observée possède une direction qui évolue de façon complètement aléatoire au cours du temps, toujours dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation, on dit que la lumière n'est pas polarisée. Pour le schéma ci-dessus nous pouvons constater que le plan de polarisation est le plan Oxz et que la direction de polarisation, à savoir la direction du champ électrique \vec{E} , n'évolue pas au cours du temps, soit la direction O_x . Cet exemple est un cas particulier d'onde plane polarisée rectilignement.

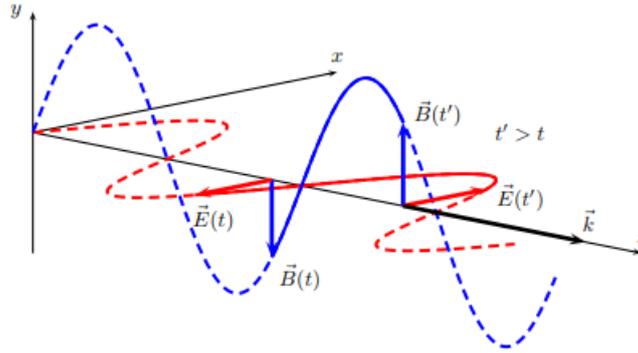


FIGURE 2.29 – Représentation schématique du champ électrique \vec{E} en rouge et du champ magnétique de l'onde lumineuse \vec{B} en bleu, dans le cas particulier d'une onde plane polarisée rectilignement.

2.2.2.1.1 Polarisation Dans le cas particulier d'une onde polarisée rectilignement, le champ électrique conserve une direction fixe au cours du temps dans le plan perpendiculaire à \vec{k} et sa valeur en x évolue avec le temps. Fig.2.30 La forme mathématique du champ électrique s'écrit donc :

$$\vec{E} = E_{0x} \cos(\omega t - kz) \vec{e}_x + E_{0y} \cos(\omega t - kz) \vec{e}_y$$

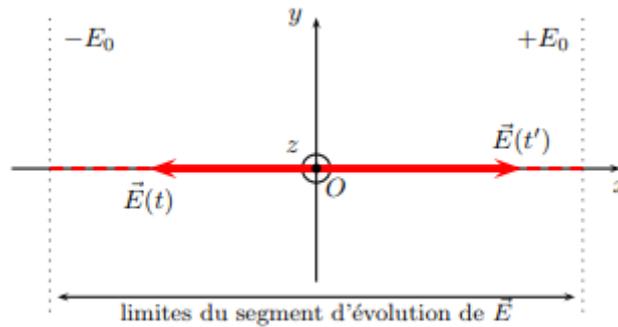


FIGURE 2.30 – État de polarisation rectiligne

Par principe l'ellipsométrie est une étude d'onde polarisée elliptiquement. Dans ce cas particulier, la direction du champ électrique évolue en permanence au cours du temps, mais son évolution n'est pas aléatoire. En effet si nous représentons l'évolution de l'extrémité du vecteur \vec{E} au cours du temps dans le plan O_{xy} ce dernier décrit une ellipse. Fig.2.31

La forme mathématique du champ électrique s'écrit donc :

$$\vec{E} = E_{0x} \cos(\omega t - kz) \vec{e}_x + E_{0y} \cos(\omega t - kz) \vec{e}_y \quad (2.1)$$

2.2.2.1.2 Changement de polarisation linéaire-elliptique Considérons une onde plane arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchiée. Le champ électrique de l'onde incidente \vec{E}_i peut être décomposé suivant deux axes :

- \vec{E}_{pi} parallèle au plan d'incidence
- \vec{E}_{si} perpendiculaire au plan d'incidence

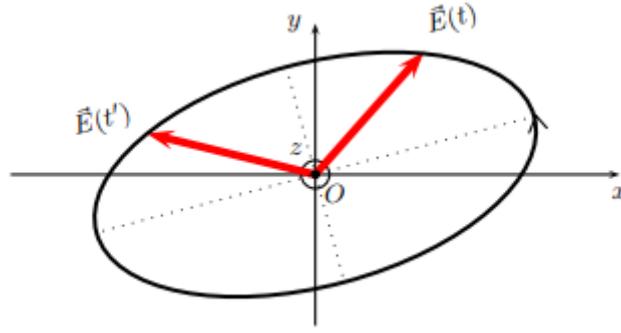


FIGURE 2.31 – État de polarisation elliptique

Avec les indices : p pour parallèle, s pour perpendiculaire et i pour incident.

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon (devenu champ \vec{E}_r) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ. En effet, après la réflexion les composantes parallèles et perpendiculaires du champ réfléchi, sont respectivement \vec{E}_{pr} et \vec{E}_{sr} , et n'ont plus les mêmes amplitudes ni les mêmes phases (la polarisation devient elliptique). (Voir Fig.2.32)

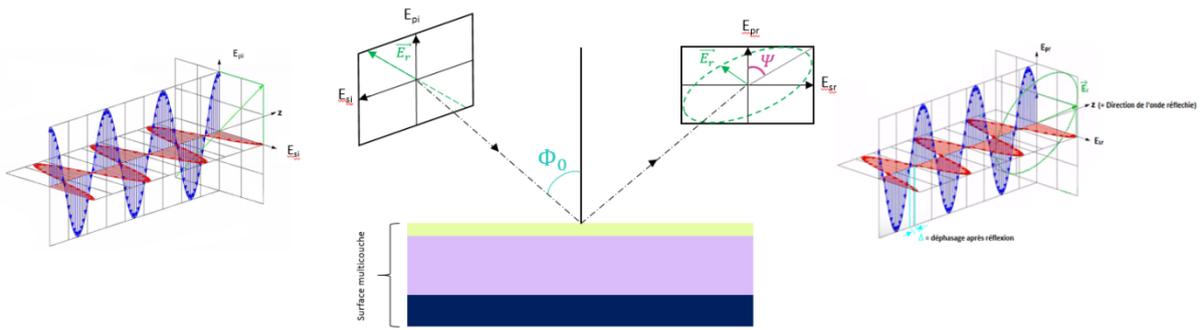


FIGURE 2.32 – Schéma mesure d'épaisseur des couches par ellipsométrie

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

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (2.2)$$

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

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (2.3)$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leurs modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ. δ_p et δ_s représente le changement de phase (le retard) introduit par la réflexion.

Expérimentalement, nous mesurons le changement de polarisation ρ en effectuant le rapport des deux coefficients :

$$\rho = \frac{|\vec{r}_p|}{|\vec{r}_s|} \exp[j(\delta_p - \delta_s)] = \tan\psi \cdot \exp(j\Delta) \quad (2.4)$$

Avec $\psi = \frac{|\vec{r}_p|}{|\vec{r}_s|}$ rapport des modules et Δ la différence de phase introduite par la réflexion.

En pratique **la mesure d'épaisseur d'un échantillon** isotrope, homogène et plan se fait grâce à la mesure du rapport complexe ρ , voir Equation.2.4. Nous identifions ainsi Δ et ψ que nous nommons "les angles ellipsométriques". Dans ce cas l'angle de réfraction ϕ_1 détecté par l'analyseur est régi par les lois de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 \quad (2.5)$$

Avec

N_0 l'indice du milieu 0 (milieu extérieur) $N_1 = n_1 + jk_1$

n_1 l'indice (réel) de réfraction du milieu 1

k_1 coefficient d'extinction du milieu 1

ϕ_0 angle d'incidence

ϕ_1 angle de réfraction

Les coefficients de réflexions r_p , r_s peuvent alors être exprimés en fonction des indices des milieux et des angles ϕ_0 et ϕ_1 :

$$r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1}$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1}$$

Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnée permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon qui pourront être : les indices n et k d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice n et l'épaisseur e d'une couche si nous connaissons son coefficient d'extinction k . Pour l'analyse d'un échantillon composé d'une superposition de N couches le nombre total d'inconnu correspondra à chaque fois aux indices réels et imaginaires soit l'épaisseur de chaque couche ainsi que les indices du substrat conduisant à $3N+2$ inconnues. Il n'est pas possible d'identifier toutes les inconnues, sachant que la mesure ne porte que sur deux quantités. La solution consiste à supposer que l'indice des couches est connu ou résulte du mélange de matériaux connus. Ainsi nous n'avons plus que l'épaisseur de chaque couche à déduire. Ces grandeurs étant invariantes avec la longueur d'onde, il suffira de faire des mesures pour plusieurs longueurs d'onde pour identifier toutes les inconnues.

L'ellipsomètre spectroscopique possède deux modes d'acquisition suivant les propriétés du matériau recherché.

- Le mode spectroscopique. Si le matériau n'est soumis à aucun changement de propriétés physiques et chimiques, l'analyse de ses angles ellipsométriques sera effectuée sur toute l'étendu du spectre d'énergie (1.5 eV à 5 eV) en utilisant un faible pas d'énergie pendant l'acquisition.
- Le mode de mesure ellipsométrique est cinétique. Le but est alors d'observer la dépendance temporelle des angles ellipsométriques (à longueurs d'onde fixes) d'un matériau dont les propriétés évoluent dans le temps. Dans notre cas nous suivons la vitesse de gravure au cours du temps via cette méthode.

2.2.2.2 Dispositif expérimental

2.2.2.2.1 Mesure cinétique in-situ

L'ellipsomètre que nous avons utilisé est à modulation de phase, commercialisé par la société HORIBA, et est monté directement sur le bâti de gravure permettant des mesures in-situ. La source lumineuse est une lampe Xénon d'une puissance de 75 W. Le système de détection est constitué de 32 photo-multiplicateurs permettant une acquisition simultanée des données pour toutes les longueurs d'ondes et avec une mesure résolue dans le temps à une fréquence de 2 Hz. La résolution spectrale de l'ellipsomètre est comprise entre 190 et 880 nm. Le schéma du dispositif est représenté Fig.2.33.

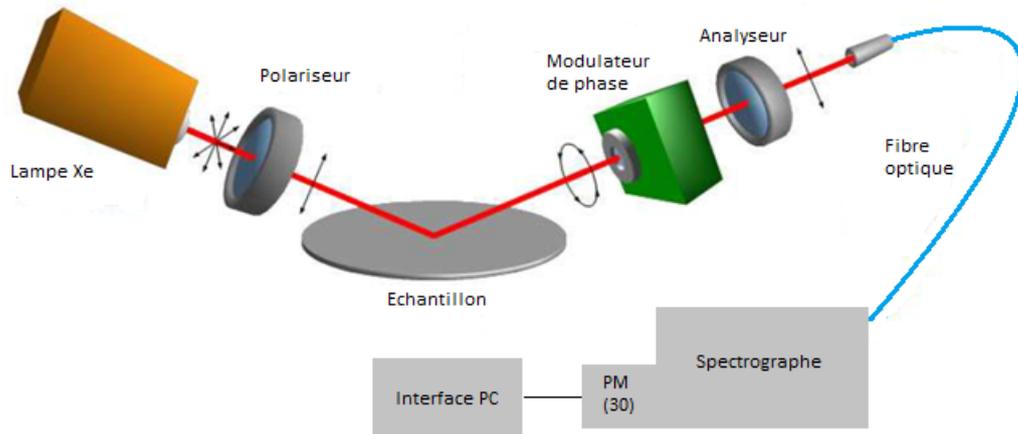


FIGURE 2.33 – Dispositif expérimental mesure ellipsométrique

2.2.2.2 Mesure en 33 points post-gravure ex-situ L'équipement de mesure est le Rudolphe S300 ULTRA, il dispose de 4 longueurs d'onde de travail : Laser Ion Argon (458 nm); Helium Neon laser (633nm); Laser infra-rouge (780 et 905 nm) et la taille du spot est inférieure à $40\mu\text{m}$. La précision de la mesure dépend de l'épaisseur de l'empilement étudié. Pour un empilement d'épaisseur inférieure à 125\AA , la précision est de $\pm 1.5\text{\AA}$, et pour une épaisseur comprise entre 300 nm et $1\mu\text{m}$ la précision est de $\pm 0.3\%$. L'angle d'incidence varie entre 40 et 70° . La cartographie a été choisie de façon à couvrir de manière homogène la totalité de la surface du substrat Fig.2.34. En effet les points de mesure sont chacun à une distance différente du centre et certains sont répétés dans le but de vérifier la reproductibilité de la mesure.

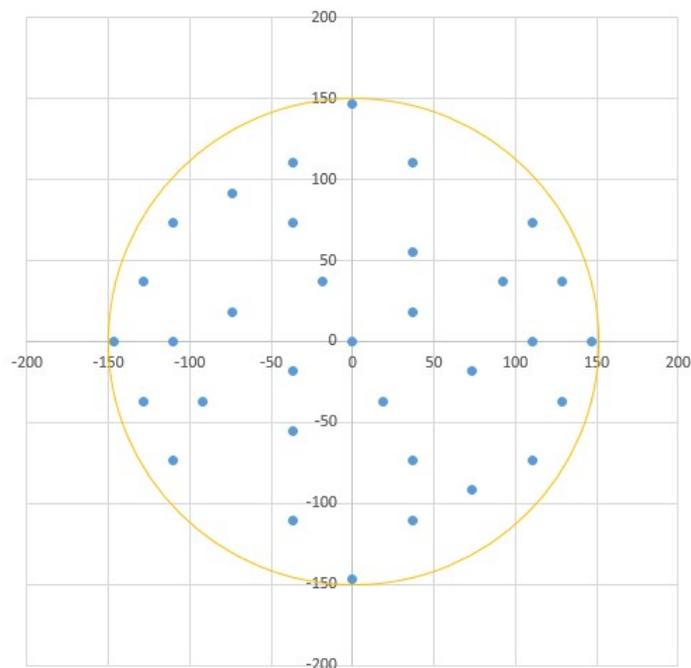


FIGURE 2.34 – Cartographie des points de mesure ellipsométrique

2.2.3 Spectroscopie de photon électron X

La spectroscopie photo-électronique à rayonnement X (XPS) est basée sur un phénomène connu de longue date, la photo-émission. Rudolph Hertz fut le premier à présenter l'effet photoélectrique en 1887 mais c'est en 1921 qu'Einstein reçoit le prix Nobel suite à son travail sur ce sujet. L'XPS consiste à analyser la distribution en énergie des électrons émis par un système irradié par un rayonnement électromagnétique X (longueur d'onde comprise entre 10^{-8} et 10^{-11} m). Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des électrons de cœur et de valence, fournissant des informations uniques sur la structure chimique et électronique des systèmes étudiés. L'énergie de liaison d'un électron de cœur est spécifique de l'atome concerné, permettant son identification et son dosage. Cela est vrai pour tous les éléments du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium (ces deux atomes ne disposent pas de niveaux de cœur spécifiques). La distribution en énergie des électrons de valence renseigne quant à elle sur la nature des liaisons chimiques et des structures électroniques.

2.2.3.1 Effet photoélectrique

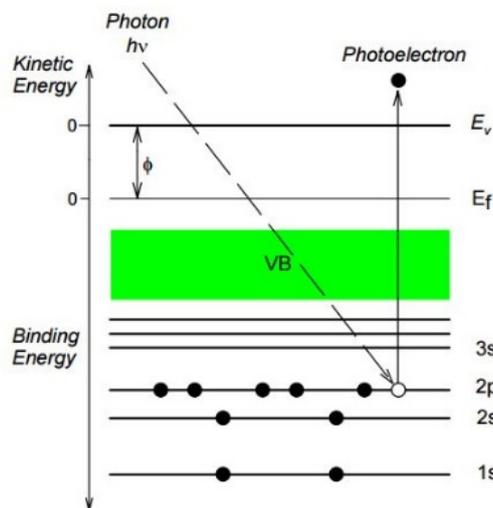


FIGURE 2.35 – Principe d'émission d'un photoélectron

Les atomes constituant l'échantillon absorbent les photons d'énergie $h\nu$ provenant du rayonnement X, voir Fig.2.35. L'énergie est suffisante pour qu'un électron (=photo-électron) de cœur soit arraché à l'atome. L'énergie cinétique du photo-électron (émis dans le vide et mesurée par l'XPS sans perte d'énergie) nommée KE peut être décrite de la manière suivante :

$$KE = h\nu - (E_B + \phi_{\text{échantillon}})$$

$\phi_{\text{échantillon}}$ représente le travail de sortie de l'électron, soit la différence entre le niveau de vide et le niveau de Fermi, à la température de 0 Kelvin et E_B représente la différence entre l'énergie de Fermi et l'énergie du niveau de l'électron émis, telle que

$$E_B = E_f - E_{\text{emis}}$$

Le contact électrique entre le photo-électron et l'analyseur du spectromètre, égalise leur potentiel électrique. Ainsi il y a égalité des niveaux de Fermi, entre l'échantillon et le spectromètre . Le niveau du vide du spectromètre est séparé du niveau de Fermi par une énergie ϕ_{spec} qui correspond à la fonction d'extraction du spectromètre. Nous pouvons donc exprimer l'énergie

cinétique des photo-électrons en fonction de ϕ_{spec} de la manière suivante Fig.2.36 et remonter ainsi à l'énergie de liaison des électrons de cœur.

$$KE = h\nu - E_B + \phi_{echantillon} - (\phi_{spec} - \phi_{echantillon}) = h\nu - E_B - \phi_{spec}$$

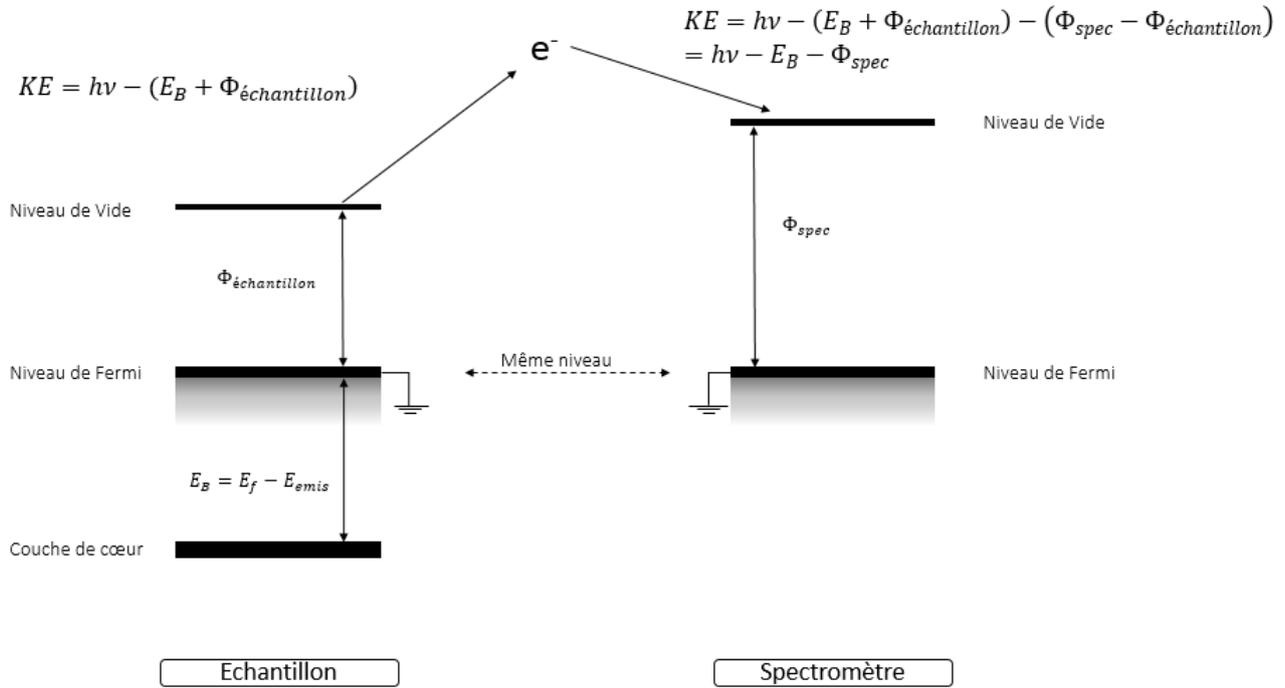


FIGURE 2.36 – Principe de mesure de l'énergie cinétique des photo-électrons

2.2.3.2 Étude des spectres

Les photo-électrons détectés pendant l'irradiation X ne sont pas tous émis des niveaux de cœur. En fonction des collisions subies dans le solide, les spectres en énergies peuvent présenter plusieurs populations électroniques ayant des signatures énergétiques différentes. Les photo-électrons qui atteignent la surface sans perte d'énergie créent des pics à des énergies connues. La position des pics est directement reliée à l'élément d'où l'électron est issu et à son environnement chimique dans le matériau. Ainsi, il est possible de remonter à la constitution atomique de l'échantillon et de connaître les différentes liaisons chimiques mises en jeu avec l'atome émetteur. Le processus de déplacement en énergie des niveaux de cœur de l'atome en fonction de l'électronégativité de ses voisins rend possible la détermination de la composition chimique de l'échantillon. L'ionisation d'un niveau atomique laisse un état vacant que l'on nomme lacune. Le système ainsi excité peut se désexciter en comblant la lacune par un électron dit secondaire provenant des niveaux de valences Fig.2.37.

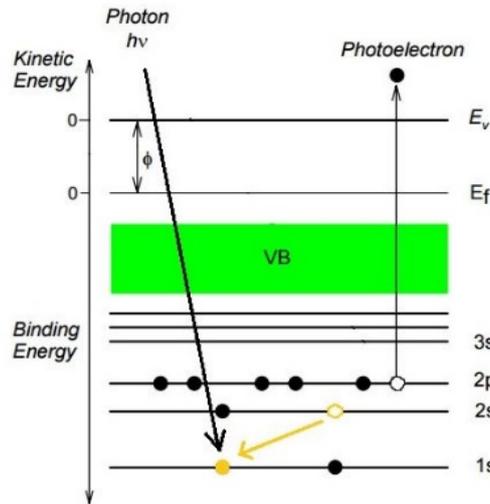


FIGURE 2.37 – Schéma émission des électrons secondaires

L'énergie disponible associée au changement d'état d'ionisation conduit soit à l'émission d'un photon X (nommé fluorescence X), soit à l'absorption du surplus d'énergie par un électron des couches externes, conduisant au final à son éjection. Ce dernier processus est responsable de la formation des électrons Auger. Les électrons Auger seront détectés à des énergies de liaisons différentes que celles des photo-électrons. Les électrons dits secondaires sont issus de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons de valence. Ils ont subi une ou plusieurs collisions, perdant une partie de leur énergie cinétique. La détection de ces électrons est responsable de la présence du fond continu sur le spectre car ils n'ont pas d'énergie discrétisée. Les trois populations électroniques présentées précédemment contribuent chacune à l'intensité des pics. L'intensité des pics détectés va donc être reliée au nombre d'électrons sortant à ladite énergie et impactant l'analyseur du spectromètre. La position du pic en énergie permettra ensuite de remonter à la nature de l'atome d'où est issu le photo-électron. Ceci n'est valable que dans le cas des matériaux conducteurs. En effet, pour des matériaux isolants, l'émission des photo-électrons provoque un effet de charge : des charges positives résiduelles sur l'échantillon ne s'écoulent pas et la surface se charge alors positivement. Ce phénomène provoque un décalage vers les plus hautes énergies des pics puisque les charges ralentissent les photo-électrons. Il n'est pas rare d'observer un dédoublement de certains pics simples et ainsi induire des erreurs lors de l'analyse des spectres. Nous verrons par la suite que le dispositif expérimental utilisé permet de s'affranchir de ce phénomène en neutralisant la surface avec un canon à électrons.

2.2.3.3 Le déplacement chimique

L'énergie de liaison d'un atome avec ses voisins change en fonction de leurs natures chimiques. En effet si on considère l'énergie de liaison E_{BA-A} du photo-électron issu de l'atome A, tel que A provient d'un solide pur, c'est-à-dire composé exclusivement d'atome A, alors les voisins sont tous de même nature. Dans le cas où le solide n'est pas pur, on a alors des liaisons mixtes de type A-B l'énergie de liaison du photo-électron provenant de l'atome A, notée E_{BA-B} , sera sensiblement différente. La différence d'énergie $\Delta E = E_{BA-A} - E_{BA-B}$ que l'on nomme communément déplacement chimique peut-être expliquée par quelques règles simples d'électronégativité.

- Le déplacement chimique (au maximum de quelques eV) est identique pour tous les niveaux électroniques d'un atome
- Si le voisin B est plus électronégatif que A le pic se déplace vers de plus hautes énergies. Le déplacement chimique est positif (soit $\Delta E > 0$) - Si le voisin B est moins électronégatif

que A, le pic se déplace vers de plus basses énergies. Le déplacement chimique est négatif (soit $\Delta E < 0$)

- Les effets des différents voisins de l'atome A sont cumulatifs

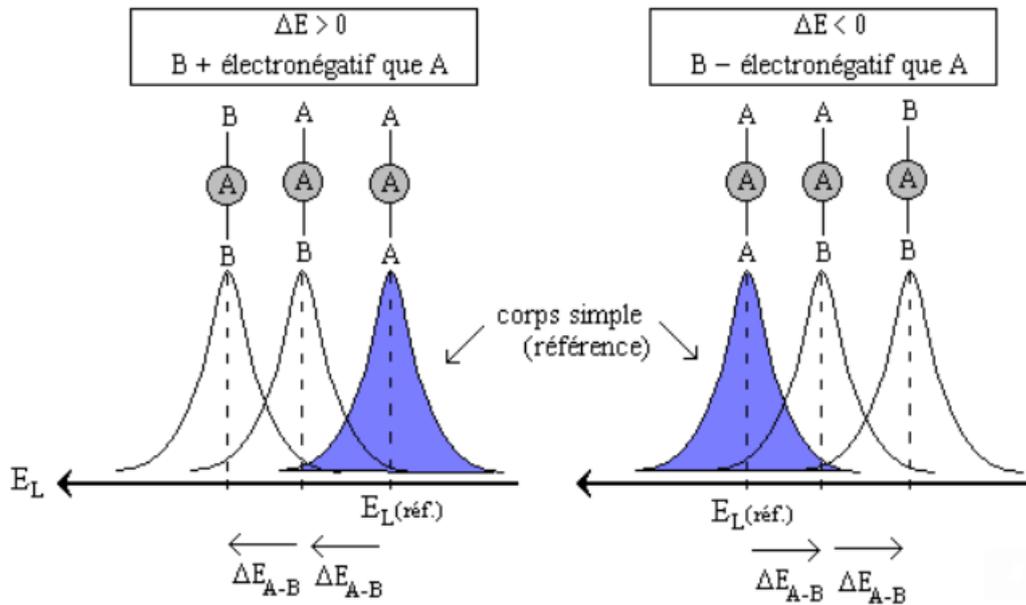


FIGURE 2.38 – Évolution de l'énergie de liaison en fonction de l'environnement de l'atome (=déplacement chimique)

2.2.3.4 Analyse angulaire[1]

Lorsqu'un solide est excité, il émet des électrons dans toutes les directions. Les électrons émis avec un angle différent de la normale de la surface doivent parcourir une plus grande distance pour être détectés. La profondeur en nm maximale sondée en XPS est généralement estimée à $d = 3\lambda \cdot \cos\theta$, où λ est le libre parcours moyen du photo-électron et θ l'angle avec lequel il quitte la surface par rapport à la normale. Il est admis que 95% du signal est collecté sur cette profondeur. Ainsi, il est possible d'obtenir un profil de concentration des différents éléments, grâce à la méthode de maximisation d'entropie, sur 10 nm de profondeur en faisant varier l'angle de collection des photo-électrons. Dans notre cas (interaction plasma/ Si_3N_4) nous avons établi un modèle simple composé d'une couche modifiée de composition et d'épaisseur variable et d'une couche représentant le substrat de nitrure stœchiométrique, de type SiN non modifié. Nous avons ainsi réduit le nombre de degré de liberté en imposant une composition stœchiométrique au substrat non modifiée. Cette approximation est possible car nous travaillons sur des échantillons simples et bien connus qui ont été caractérisés au préalable par d'autres techniques (ellipsométrie, FIB-STEM, AFM ...). Grâce à cette méthode nous avons pu par exemple suivre l'évolution de la couche modifiée après gravure en fonction de la température du substrat. Le graphique ci-dessous représente l'évolution de l'oxygène présent dans la couche modifiée (de type oxyde) qui se forme lors de la gravure du nitrure de silicium par [La Chimie de Gravure 3.2](#), soit $NF_3/O_2/He$. Nous observons distinctement une augmentation de la profondeur de la couche modifiée à partir de $70^\circ C$. En effet l'oxygène est détecté jusqu'à 2 nm de profondeur à $60^\circ C$, mais jusqu'à 6 nm lorsque l'on dépasse les $70^\circ C$ Fig.2.39. Ce phénomène sera expliqué Chapitre.3

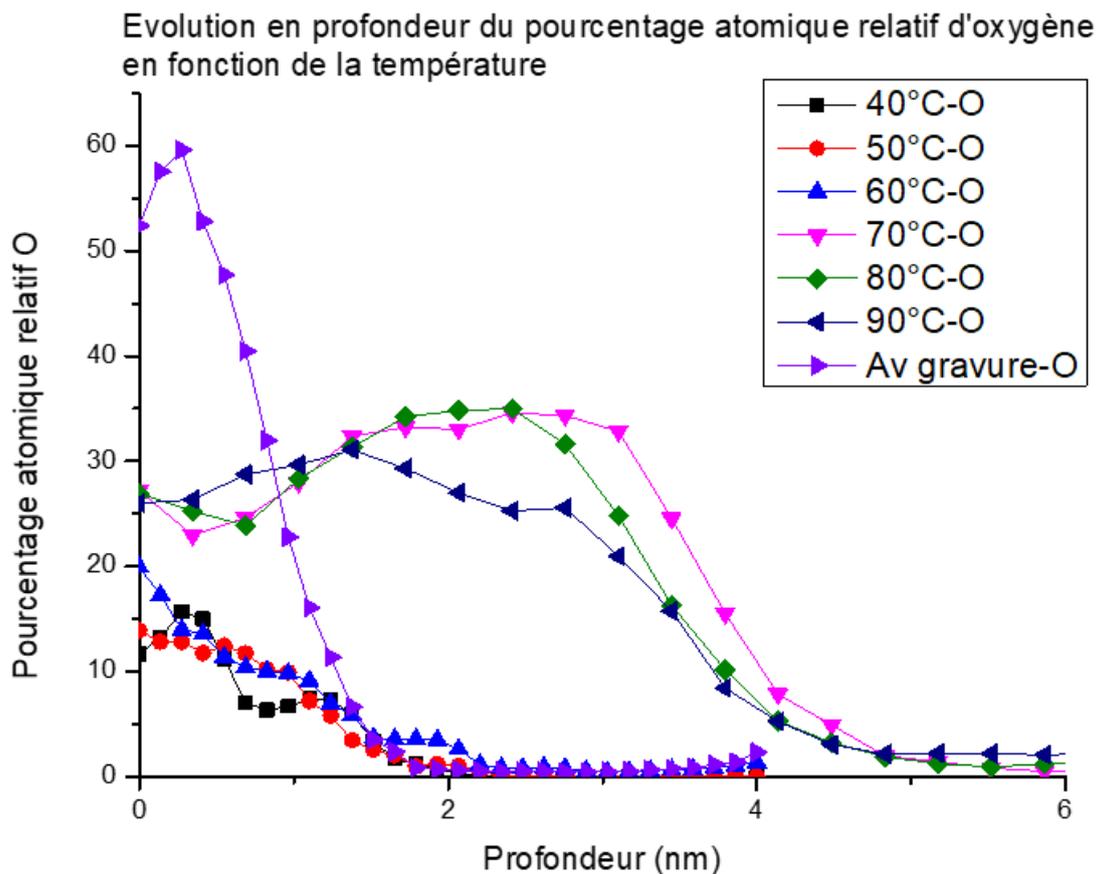


FIGURE 2.39 – Évolution du pourcentage atomique relatif de l'oxygène présent dans la couche modifiée de Si_3N_4 après gravure en fonction de la température

2.2.3.5 Analyses quantitatives

L'intensité des pics XPS est fonction de la concentration atomique des éléments en présence dans l'échantillon, mais aussi de la section efficace de photo-ionisation (la probabilité d'ioniser une orbitale par irradiation) qui est elle-même fonction de l'atome du niveau de cœur considéré ainsi que de l'énergie des photons incidents. [50] [51][52]. Dans ce modèle, la composition de l'échantillon est supposée homogène dans tout le volume analysé. Ce dernier est divisé en couches d'épaisseurs élémentaires dz . L'intensité dI des photo-électrons issus de ces couches est exprimée en fonction des différents paramètres physiques et de la géométrie d'acquisition. L'intégration de l'expression dI sur la profondeur, entre la surface ($z = 0$) et l'épaisseur de l'échantillon ($z = Z$) permet d'obtenir l'aire du pic XPS.

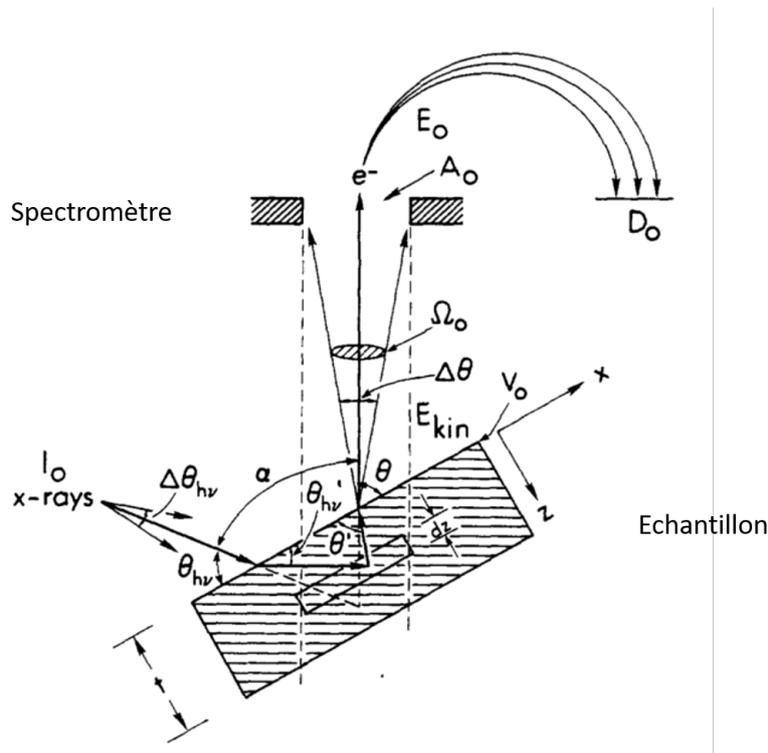


FIGURE 2.40 – Schéma du Spectromètre à la géométrie idéale permettant le calcul de l'intensité des pics photoélectriques en fonction de l'angle θ

La Fig.2.40 illustre schématiquement le modèle utilisé :

$$d[I(\theta)] = \phi N \frac{A_0}{\cos\theta} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 L \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos\theta}\right) T(E_{cinetique}, E_A) D(E_{cinetique}, E_A) \quad (2.6)$$

Où

ϕ flux de rayons X à la profondeur z , exprimé en nombre de photons par cm^2 . Ce flux est considéré constant sur toute la profondeur analysée puisque l'absorption des photons est négligeable sur la profondeur d'analyse.

N la densité atomique des atomes considérés, soit le nombre d'atome par unité de volume
 Ω_0 L'angle solide d'acceptance de l'analyseur

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ Section efficace différentielle par atome

$\frac{A_0}{\cos\theta} dz$ le volume analysé (A_0 étant la section droite de l'aire analysée)

L Anisotropie de l'émission

$T(E_{cinetique}, E_A)$ Facteur de transmission de l'analyseur, dépendant de l'énergie cinétique des photo-électrons et de l'énergie de passage de l'analyseur

$D(E_{cinetique}, E_A)$ l'efficacité du détecteur, dépendant de l'énergie cinétique des photo-électrons et de l'énergie de passage de l'analyseur

λ Libre parcours moyen des collisions inélastiques

θ L'angle que fait l'analyseur par rapport à la normale de la surface de l'échantillon

A partir de l'expression 2.6, il est possible de quantifier les éléments présents dans les échantillons mesurés. Certains paramètres étant difficilement accessibles tels que le flux des photons ϕ , empêche la quantification absolue. Cependant une analyse quantitative relative est possible. Ainsi, le rapport stœchiométrique des concentrations atomiques de deux éléments A et B peut s'exprimer comme suit :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \lambda_A T(E_A)}}{\frac{I_B}{\sigma_B \lambda_B T(E_B)}} \quad (2.7)$$

Avec

σ_i la section efficace de photo-ionisation de l'élément i , qui comprend également le paramètre d'asymétrie L

λ_i le libre parcours moyen des électrons issu de l'élément i

T la fonction de transmission du spectromètre (qui réunit le facteur de transmission de l'analyseur et l'efficacité du détecteur)

La stoechiométrie d'un élément peut également s'exprimer par rapport à la somme de tous les éléments détectés. Il s'agit alors de la concentration en pourcentage relatif atomique :

$$X_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i} = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \lambda_A T(E_A)}}{\sum_i \frac{I_B}{\sigma_i \lambda_i T(E_i)}} \quad (2.8)$$

La somme des concentrations de tous les éléments est donc égale à 100%. La précision des mesures est de $\pm 20\%$ sans étalonnage, mais peut atteindre $\pm 5\%$ en tabulant les facteurs de Scofield après analyse d'un échantillon témoin épais.

2.2.3.6 Couplage spin-orbite

Les travaux de Bohr et de Sommerfeld ainsi que la mécanique quantique ont permis d'avoir une vision plus réaliste de l'atome. On dit que les orbites électroniques sont quantifiées, n étant le nombre quantique principal, nous définissons ainsi l'état de plus basse énergie (l'atome d'hydrogène étant la référence) pour $n = 1$ soit $E = -13.6$ eV. En mécanique quantique, l'interaction spin-orbite qualifie toutes interactions entre le spin d'une particule et son mouvement. Le premier et le plus connu des exemples de cette interaction est la production de décalages dans les niveaux d'énergies électroniques, (que l'on observe par la séparation des raies spectrales) en raison de l'interaction entre le spin de l'électron et le champ électrique nucléaire dans lequel il se meut. Pour rappel, l'état quantique des électrons des atomes est entièrement défini par quatre nombres quantiques généralement notés : n , l , ml et ms Fig.2.41

	Nombre quantique principal n (section 5.4.1)	Nombre quantique secondaire l (section 5.4.2)	Nombre quantique magnétique m_l (section 5.4.3)																																										
Valeurs permises	$n = 1, 2, 3, \dots$	$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$	$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$																																										
Détermine...	Le niveau énergétique et la taille des orbitales	La forme des orbitales	L'orientation des orbitales																																										
Caractérise ...	Un niveau électronique		L'orbitale d'un sous-niveau																																										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Valeur de n</th> <th>Énergie</th> <th>Proximité du noyau</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td rowspan="5">+ basse</td><td rowspan="5">+ près</td></tr> <tr><td>2</td></tr> <tr><td>3</td></tr> <tr><td>4</td></tr> <tr><td>5</td></tr> <tr><td>...</td><td>+ élevée</td><td>+ éloignée</td></tr> </tbody> </table>	Valeur de n	Énergie	Proximité du noyau	1	+ basse	+ près	2	3	4	5	...	+ élevée	+ éloignée	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Valeur de l</th> <th>Identification du sous-niveau</th> <th>Diagramme</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>s</td><td></td></tr> <tr><td>1</td><td>p</td><td></td></tr> <tr><td>2</td><td>d</td><td></td></tr> <tr><td>3</td><td>f</td><td></td></tr> </tbody> </table>	Valeur de l	Identification du sous-niveau	Diagramme	0	s		1	p		2	d		3	f		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Type d'orbitale</th> <th>Valeurs de m_l</th> <th>Nombre d'orbitales</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>s</td><td>$l = 0$ $m_l = 0$</td><td>1 orbitale s</td></tr> <tr><td>p</td><td>$l = 1$ $m_l = -1, 0, +1$</td><td>3 orbitales p</td></tr> <tr><td>d</td><td>$l = 2$ $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$</td><td>5 orbitales d</td></tr> <tr><td>f</td><td>$l = 3$ $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$</td><td>7 orbitales f</td></tr> </tbody> </table>	Type d'orbitale	Valeurs de m_l	Nombre d'orbitales	s	$l = 0$ $m_l = 0$	1 orbitale s	p	$l = 1$ $m_l = -1, 0, +1$	3 orbitales p	d	$l = 2$ $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$	5 orbitales d	f	$l = 3$ $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$
Valeur de n	Énergie	Proximité du noyau																																											
1	+ basse	+ près																																											
2																																													
3																																													
4																																													
5																																													
...	+ élevée	+ éloignée																																											
Valeur de l	Identification du sous-niveau	Diagramme																																											
0	s																																												
1	p																																												
2	d																																												
3	f																																												
Type d'orbitale	Valeurs de m_l	Nombre d'orbitales																																											
s	$l = 0$ $m_l = 0$	1 orbitale s																																											
p	$l = 1$ $m_l = -1, 0, +1$	3 orbitales p																																											
d	$l = 2$ $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$	5 orbitales d																																											
f	$l = 3$ $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	7 orbitales f																																											

FIGURE 2.41 – Tableau récapitulatif des nombres quantiques, couplage spin-orbite

- Le nombre quantique principal, noté n , identifie la couche électronique et correspond au niveau d'énergie de l'électron dans l'atome. Les valeurs de n sont entières et strictement positives, c'est-à-dire que $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ les couches associées sont K, L, M ...
- Le nombre quantique azimutal, noté l , indique la sous-couche électronique et correspond au moment angulaire orbital de l'électron. En chimie et en spectroscopie, les valeurs 0, 1, 2 et 3 de l correspondent respectivement à des sous-couches notées s, p, d et f. Ce nombre quantique est lié à la géométrie de la fonction d'onde de l'électron dans l'atome, ce qui influence les propriétés chimiques de cet atome ainsi que les angles de liaisons avec d'autres atomes.
- Le nombre quantique magnétique, noté m_l identifie l'orbitale atomique et correspond à la projection du moment angulaire orbital sur un axe donné (arbitrairement z). Les valeurs de m_l sont entières et comprises entre $-l$ et l
- Le nombre quantique magnétique de spin, noté m_s , identifie l'électron dans son orbitale atomique et correspond à la projection du moment angulaire intrinsèque de l'électron sur un axe donné. Dans la mesure où deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques égaux deux à deux en vertu du principe d'exclusion de Pauli, chaque orbitale atomique ne peut contenir que deux électrons, de nombre quantique magnétique de spin opposé. Soit $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Le moment angulaire Fig.2.42 total de l'électron est égale à la somme des moments angulaires l et s . Soit $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Toute les orbitales hormis le niveau s ($l = 0$), donnent lieu à un doublet avec deux état possibles et dont les énergies de liaisons sont différentes. $|\vec{J}|$ Prend les valeurs comprises entre $|\vec{J}| = |\vec{L}| + |\vec{S}|$ et $|\vec{J}| = |\vec{L}| - |\vec{S}|$. Par exemple, le moment angulaire du niveau $2p$ peut prendre les valeurs $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$, on parle alors du doublet $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$.

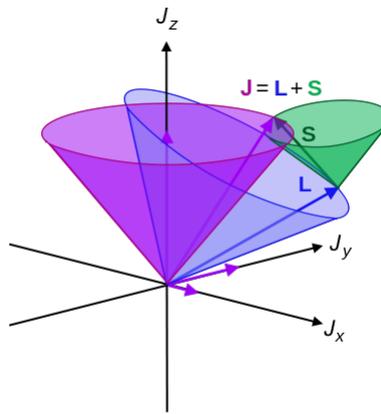


FIGURE 2.42 – Représentation du moment angulaire

2.2.3.7 Dispositif expérimental

Le dispositif que nous utilisons est relié au bâti de gravure grâce à une chambre de transfert sous vide ($\sim 10^{-7}$ mbar), ce qui permet une analyse quasi in-situ des substrats 300 mm. De cette façon, les échantillons ne sont pas remis à l'air après gravure, évitant ainsi que les couches modifiées réactives formées lors de la gravure ne subissent d'altérations. Le spectromètre représenté sur la Fig. 2.43, est un modèle Theta 300 commercialisé par la société Thermo-Fisher. Le système est équipé d'un canon à électrons (FEG02), d'une source monochromatique haute résolution K_{α} d'aluminium à 1,486 keV et d'un analyseur de photo-électrons. L'émission des rayons X est rendue possible grâce au bombardement de l'anode en Aluminium par des électrons qui sont suffisamment énergétiques pour arracher des électrons des couches profondes du métal (Al). L'atome émet ensuite un photon X lorsqu'un électron des couches externes vient combler la lacune formée sur les niveaux de cœur. Le faisceau X émis est rendu monochromatique grâce à un monochromateur à sphère de Rowland. La taille de ce faisceau est de $400\mu m$ et détermine la zone de la surface qui est analysée. Après interaction avec la matière, des photo-électrons seront émis selon le processus décrit ci-dessus puis détectés. Le détecteur utilisé possède deux dimensions x et y qui permettent de discriminer les photo-électrons selon leur énergie en x (128 canaux) et leur angle de collection en y (96 canaux.) Ainsi sont détectés simultanément des électrons provenant de plusieurs angles d'analyses. Dans les travaux de cette thèse, tous les spectres (sauf cas particulier de mesure angulaire) ont été enregistrés avec une énergie de passage des photo-électrons dans l'analyseur de 60 eV et un pas de 0,05 eV pour obtenir la meilleure résolution possible.

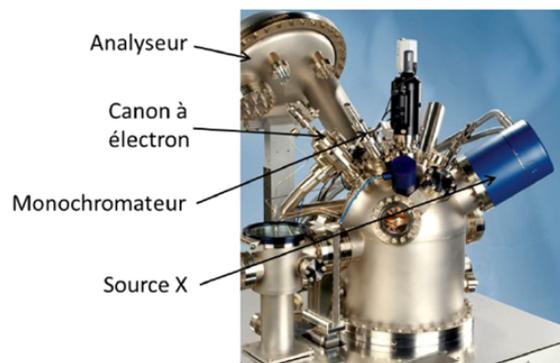


FIGURE 2.43 – Photographie du dispositif expérimental (Thermo-Fisher)

2.2.3.8 Interprétation des spectres

Les spectres XPS obtenus, dont un exemple est représenté sur la Fig.2.44, montrent la présence d'un fond continu lié aux électrons secondaires et qui ont eux-mêmes subis un ou plusieurs chocs inélastiques avec les atomes du matériau avant d'atteindre la surface. Ils sortent donc de l'échantillon avec une énergie cinétique plus faible que leur énergie initiale. Il est également possible d'observer des pics liés aux électrons Auger et aux bandes de valence. Chaque pic propre à un élément donné est ensuite analysé individuellement plus précisément.

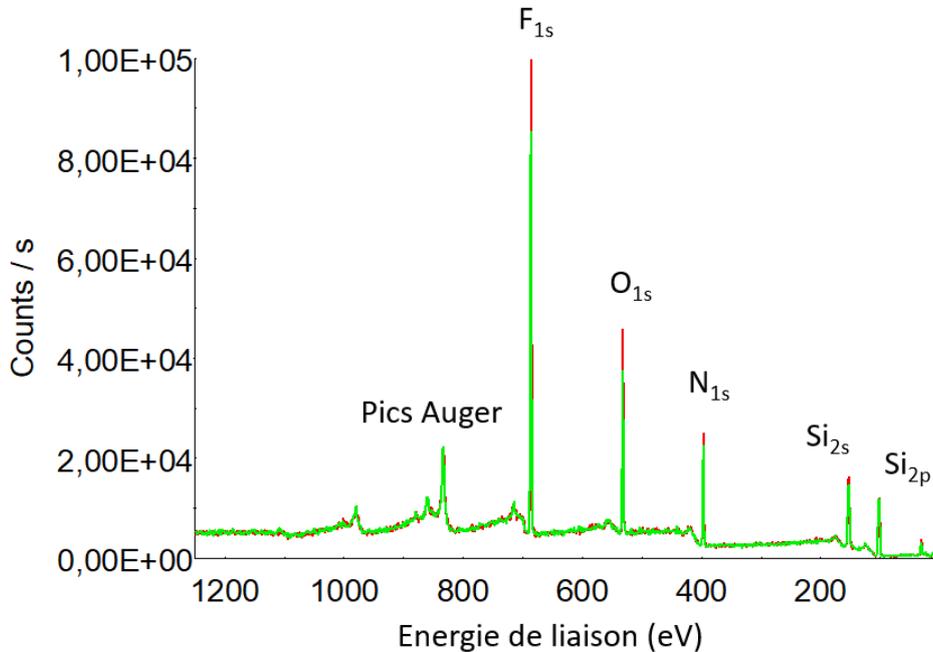


FIGURE 2.44 – Spectre XPS d'un substrat de nitrure de silicium gravé par la [La Chimie de Gravure 3.2](#), $NF_3/O_2/He$

Pour obtenir la quantification chimique d'un élément, le traitement des spectres nécessite trois étapes successives :

- **Détermination de la ligne de base** : pour s'affranchir du fond continu. Dans nos travaux, le retrait du fond spectral a été effectué en utilisant la méthode de Shirley [53]. La fonction de Shirley suppose un fond inélastique sous le pic dont l'intensité a une énergie donnée et proportionnelle à celle des photo-électrons émis aux énergies cinétiques immédiatement supérieures. Prise entre les deux extrémités du pic XPS considéré, elle a une forme de S caractéristique.
- **Décomposition spectrale** : il s'agit de simuler avec des pics élémentaires la forme de l'enveloppe du spectre expérimental. Chaque pic élémentaire est défini par des caractéristiques propres à l'élément et à son environnement (position en énergie, largeur à mi-hauteur, ...). Ainsi, en ajustant les paramètres des pics, compte tenu des restrictions données dans la littérature, il est possible de déterminer à quelles fonctions chimiques correspondent les pics. La Fig.2.45 présente un exemple de déconvolution d'un pic de silicium Si_{2p} présent sur une surface de nitrure de silicium avant gravure. Il apparaît clairement que le pic de silicium Si_{2p} est constitué de 4 contributions correspondantes à des photo-électrons émis pas des atomes de Silicium liés à différents autres atomes : oxygène et fluor, ce qui se traduit par des déplacements chimiques marqués et bien identifiables.
- **Quantification** selon l'équation 2.8 évoquée précédemment.

Déconvolution du pic Si_{2p} du nitrure de silicium avant gravure.

Analyse en Surface (angle = 76,25°)

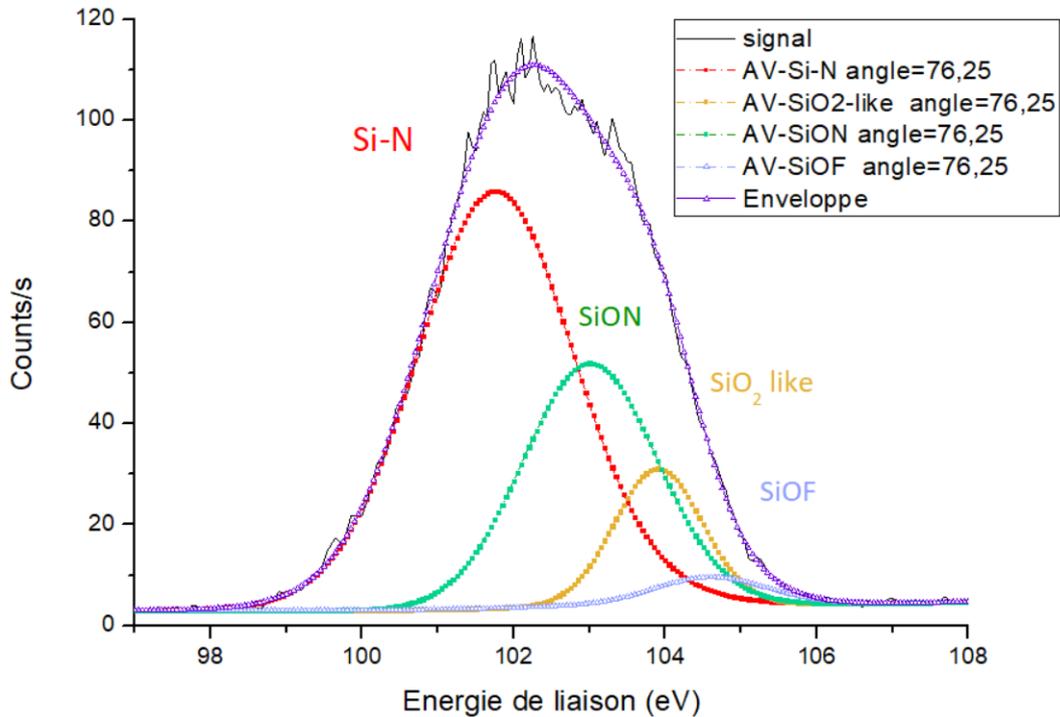


FIGURE 2.45 – Spectre Si_{2p} d'un substrat de nitrure de silicium avec son oxyde natif, avant gravure

2.2.3.9 Limite de la mesure

En joignant le bâti de gravure à l'équipement d'analyse XPS, l'analyse de surface est quasi in-situ. Mais le protocole de gravure impose un déclampage en face arrière du substrat à la fin du cycle. Le déclampage consiste à allumer un plasma d'hélium ce qui permet de décoller le substrat du porte substrat. En effet au cours de la thèse nous avons remarqué que lors de la gravure le substrat adhérait fortement au porte substrat, empêchant le soulèvement correcte de la plaque par les « pins » en face arrière, entraînant ainsi sa casse. Au cours de ma thèse chaque gravure fut donc suivie par un déclampage du substrat, bien que cette étape contamine la surface par des résidus laissés sur les parois du réacteur lors des gravures précédentes. Les graphiques ci-dessous représentent respectivement l'analyse XPS, d'un substrat de silicium avec son oxyde natif (voir Fig.2.46), substrat de silicium désoxydé par plasma déporté via la chimie NF_3/NF_3 sans déclampage (voir Fig.2.47) puis la même procédure de désoxydation avec déclampage (voir Fig.2.48). On observe la présence de Fluor (≈ 685 eV) et d'Azote (≈ 400 eV) en quantité non négligeable à la surface du substrat de silicium lors de la procédure de désoxydation avec déclampage (Fig.2.48), ce qui n'est pas le cas sans déclampage (Fig.2.47).

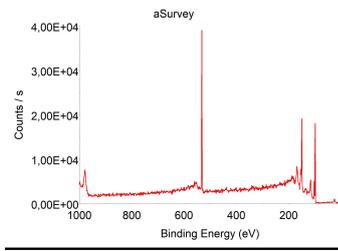


FIGURE 2.46 – Analyse XPS de la plaque de silicium avec son oxyde natif avant gravure.

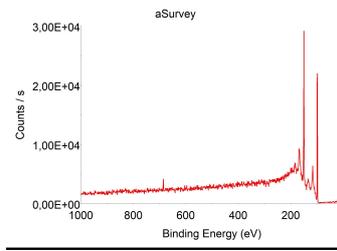


FIGURE 2.47 – Analyse XPS de la plaque de silicium après gravure de l'oxyde natif par la chimie de gravure NF_3/NH_3 sans déclampage.

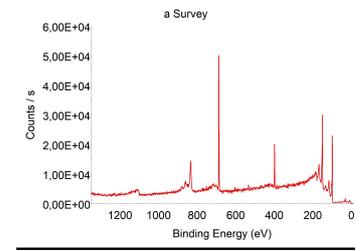


FIGURE 2.48 – Analyse XPS de la plaque de silicium après gravure de l'oxyde natif par la chimie de gravure NF_3/NH_3 avec déclampage.

Le déclampage étant obligatoire, nous considérerons que la contamination est la même sur chaque substrat (à chaque expérience). L'analyse de la surface par XPS est une étude comparative dont l'importance résulte de la variation de la composition chimique de la surface en fonction de la température. Par conséquent les résultats suivants sont à considérer qualitativement et non quantitativement.

2.2.4 FIB-STEM

Le FIB-STEM (Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscopy) est une technique d'observation en transmission plus résolue que le MEB seul, et permet l'analyse détaillée de couches très minces. Comme celles modifiées par le plasma (soit quelques nanomètres), voir Fig.2.50. L'étude de la gravure sélective pour des motifs à facteurs de formes élevés (que nous détaillerons par la suite) a nécessité une caractérisation du liner d'oxyde (d'environ 10 nm d'épaisseur) sur toute sa profondeur, soit $7\mu m$ (Fig.2.49). L'observation fine des tranchées a été possible en prélevant des lames dans l'échantillon. L'ensemble des clichés de caractérisation topographiques TEM ou SEM ont été réalisés sur des lames prélevées.

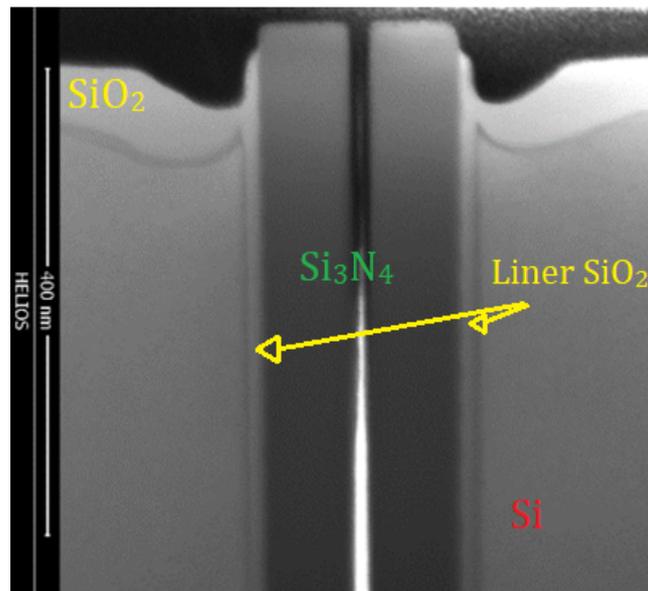


FIGURE 2.49 – Coupe FIB-STEM d'une tranchée capacitive profonde composée d'un liner d'oxyde de 10 nm d'épaisseur et d'un cœur nitrure

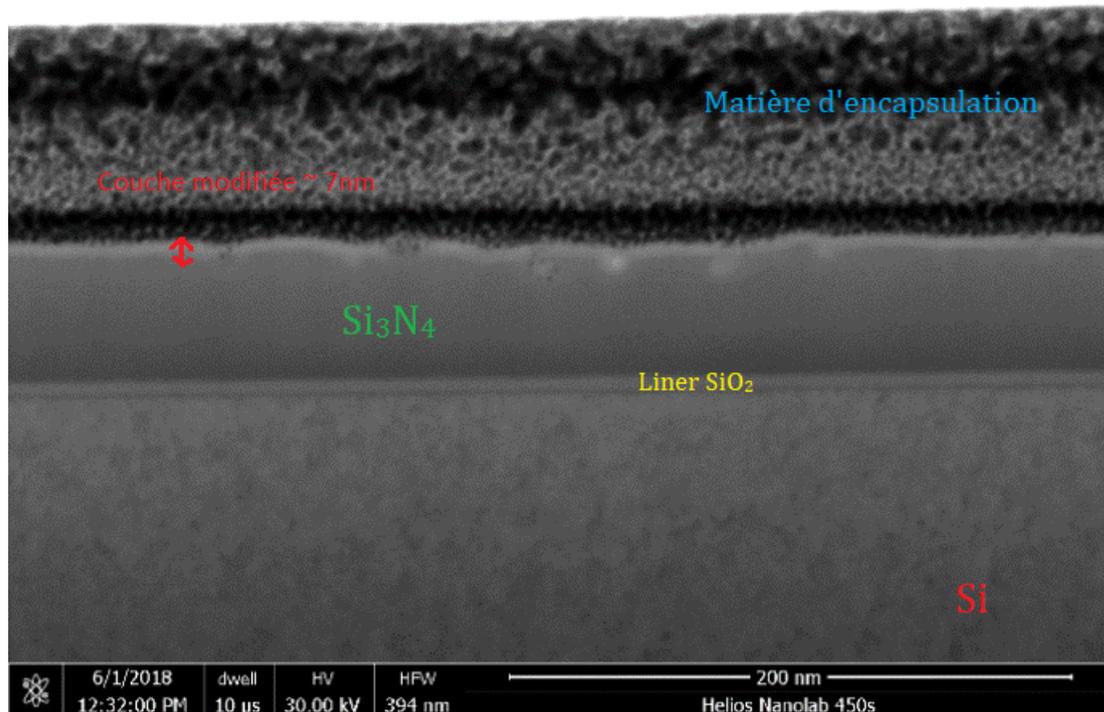


FIGURE 2.50 – Coupe de l'échantillon de nitrure de silicium post-gravure à 70°C . Mesure d'épaisseur de la couche modifiée ($\approx 5\text{nm}$) confirmée par XPS anglaise Fig.3.28

2.2.4.1 Principe MEB/TEM

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation morphologique de la surface basée sur l'interaction électron-matière Fig.2.51 et Fig.2.52. Elle repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons très fin qui va balayer l'échantillon. Lorsque les électrons pénètrent une surface solide, ils subissent des interactions inélastiques (c'est-à-dire avec transfert d'énergie) et élastiques (sans perte d'énergie). L'énergie apportée aux atomes de l'échantillon bombardé se traduit en partie par l'émission d'électrons secondaires. La détection et l'analyse de ces électrons secondaires émis permet de former une image point par point et ainsi obtenir une reconstruction topographique de l'échantillon : c'est la microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique en transmission (TEM / STEM) permet une analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique. De même que le MEB cette technique repose sur l'interaction électron-matière. En revanche cette fois-ci les électrons analysés sont ceux qui ont traversé l'échantillon.

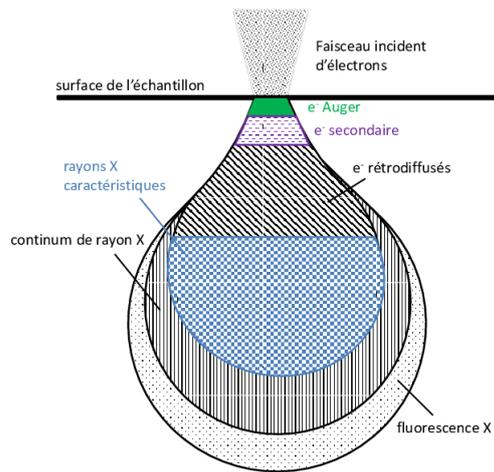


FIGURE 2.51 – Poire d'interaction électron-matière.

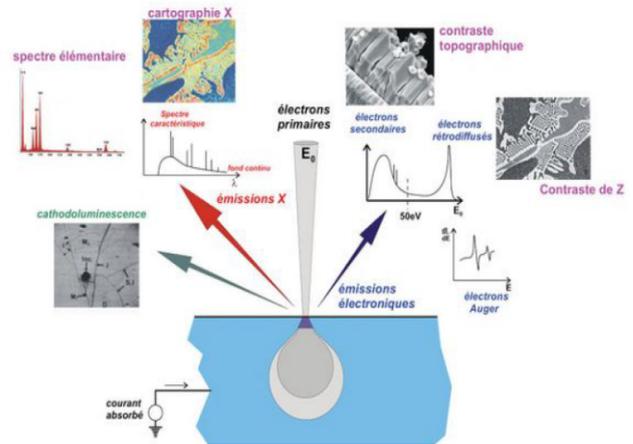


FIGURE 2.52 – Technique d'analyse via l'interaction électron-matière

2.2.4.2 Principe FIB-STEM

Le FIB-STEM combine l'analyse physique et chimique grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique de transmission. La source ionique (Focused Ion Beam) permet d'usiner une lame mince dans le matériau à l'échelle manométrique par pulvérisation. Lorsque l'énergie cinétique transférée par les ions primaires aux atomes superficiels est supérieure à leur énergie de liaison, des atomes sont éjectés et certains sont ionisés. La densité de courant ionique et la nature des ions primaires déterminent la profondeur analysée, qui varie d'une mono-couche à plusieurs microns. La technique d'imagerie repose sur l'interaction entre les deux faisceaux (mentionnées ci-dessus) et la surface de l'échantillon. L'image de l'échantillon est reconstruite grâce au balayage synchronisé des deux faisceaux. Plusieurs détecteurs sont disponibles pour caractériser la surface :

- Les électrons secondaires permettent d'observer le contraste topographique
- Les électrons rétrodiffusés permettent d'analyser le contraste chimique.
- La détection de photons X permet l'analyse élémentaire du matériau
- La détection des ions secondaires permet d'observer le contraste cristallographique.

2.2.4.3 Mode opératoire d'analyse

La source ionique combinée avec les injecteurs permet de déposer une couche protectrice sur l'échantillon que l'on souhaite prélever pour analyse. La source ionique seule permet de bombarder la surface et ainsi creuser la zone intéressée.

Dépôt d'un film protecteur : Après avoir sélectionné la zone d'intérêt, il est impératif de déposer sur sa surface des films de protection (platine, tungstène, carbone . . .). Dans un premier temps on dépose un film de 100 nm sous faisceau électronique puis environ $1\mu\text{m}$ d'épaisseur sous faisceau ionique pour protéger la surface du matériau pendant l'étape d'amincissement par FIB.

Usinage ionique : L'usinage ionique est réalisé d'abord avec un faisceau d'ions de 20 à 30 kV en incidence normale par rapport à la surface de l'échantillon. Deux tranchées déterminent les faces extérieures de part et d'autre de la zone d'intérêt, pour se rapprocher jusqu'à ne laisser entre elles qu'une lamelle d'épaisseur nanométrique (environ 100nm) à l'endroit désiré. La largeur et la profondeur de ces tranchées sont généralement d'une dizaine de microns voir Fig.2.53

Extraction de la lame mince : Les étapes précédentes permettent de détourner notre

échantillon tout en le gardant rattaché au matériau massif. Maintenant nous allons souder notre lame mince sur le micro-manipulateur. Ce dernier est une tige métallique qui permet de transférer la lame mince jusqu'à la plateforme (in situ) d'analyse FIB-STEM. Dans un premier temps nous soudons notre lame mince sur le micro-manipulateur, puis nous désolidarisons l'autre extrémité du matériau massif. Nous récupérons ainsi notre lame mince attachée au micro-manipulateur. L'ensemble est transféré sur les grilles de cuivre permettant l'analyse TEM ou SEM, et nous réitérons l'opération de manière à souder l'échantillon sur la plateforme de cuivre et la désolidariser du micro manipulateur voir Fig.2.54.

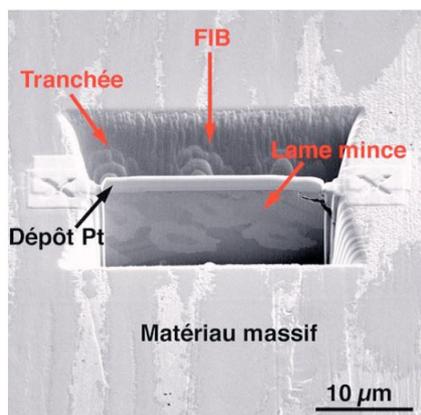


FIGURE 2.53 – Création de la lame mince par usinage ionique de l'échantillon

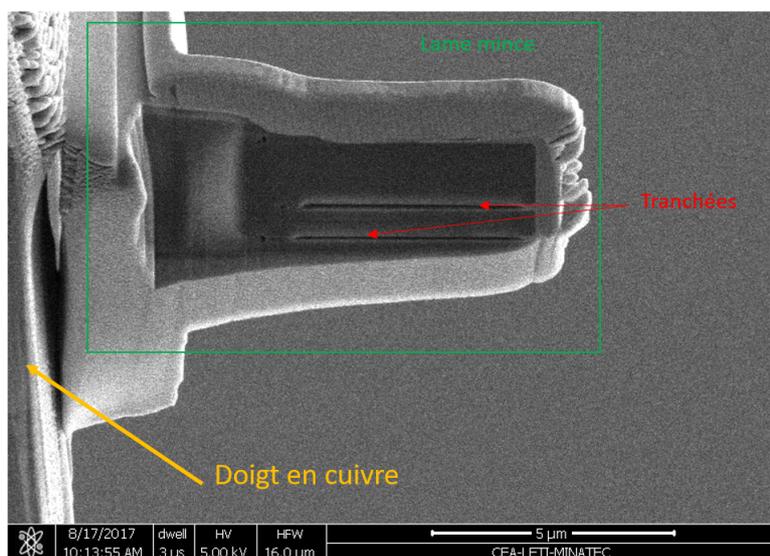


FIGURE 2.54 – Analyse de la gravure dans les tranchées CDTI par FIB STEM. Image de la lame mince soudée au doigt de cuivre.

Après avoir extrait la lame et l'avoir déposée sur le support en cuivre, l'échantillon est incliné de 0.5 à 1 ° pour procéder à un amincissement final, à faible tension, de la zone pré-usinée. Cette étape permet de remédier aux imperfections de l'attaque à haute tension et éliminer la couche amorphe créée pendant l'usinage. Fig.2.55

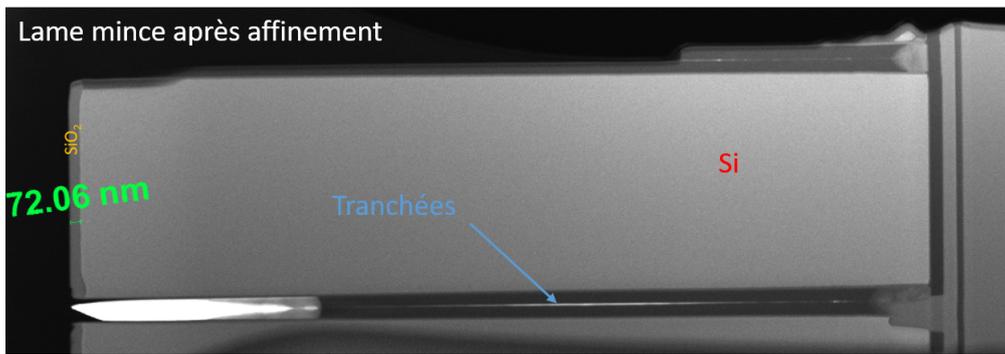


FIGURE 2.55 – Analyse d'une lame mince de tranchée CDTI partiellement gravée par [La Chimie de Gravure 3.2](#) via la technologie STEM

2.3 Conclusion

En conclusion l'analyse de la phase gazeuse par spectroscopie d'absorption VUV complétée par les caractérisations de surface via XPS, AFM FIB-STEM permettent d'avoir une vision globale des mécanismes de gravure. Dans le cadre des applications "Imageurs" les chimies fluorées enrichies en oxygène seront caractérisées pour réaliser la gravure sélective du nitrure de silicium par rapport à l'oxyde de silicium dans un premier temps. Puis dans une seconde partie seront étudiées les chimie fluorées enrichies en azote pour réaliser les gravures sélectives du silicium poly-cristallin et mono-cristallin par rapport à l'oxyde de silicium.

Chapitre 3

Développement du procédé de gravure du nitrure sélectivement à l'oxyde.

Les procédés de gravure sélectifs présentés dans le Paragraphe.1.3.1 montrent la diversité des chimies et des conditions de gravure possibles. Au regard des recherches conduites ces vingt dernières années, les chimies de gravure fluorées à base de NF_3 enrichies en oxygène semblent être une bonne base d'étude pour réaliser une gravure sélective entre le nitrure de silicium et l'oxyde de silicium. La particularité des plasmas déportés est l'absence de bombardement ionique, par conséquent la gravure a lieu grâce aux interactions chimiques entre les espèces formées dans la phase gazeuse réactive et le substrat. Pour chaque combinaison de paramètres machine, les mécanismes de réactions peuvent changer (expliquant la difficulté à retrouver des similarités avec les études menées précédemment par d'autres chercheurs). Les mécanismes de recombinaison et le temps de vie des espèces réactives sont fortement dépendants de la composition chimique du mélange gazeux ainsi que de la température de la chambre de gravure.

Dans un premier temps des plans d'expériences seront menés pour étudier l'évolution de la vitesse de gravure de SiO_2 et Si_3N_4 en fonction de la température du substrat et de la composition gazeuse. Le but est de trouver les facteurs clefs responsables de la gravure sélective. Un fois la fenêtre de fonctionnement identifiée, plusieurs études en température seront menées pour optimiser les paramètres de gravure.

Dans une seconde partie les mécanismes de gravure seront étudiés en détails à l'aide des analyses XPS, AFM, ellipsométriques et par spectroscopie VUV.

3.1 Plans d'expériences

L'enjeu lors de l'étude d'un nouveau procédé de gravure est d'évaluer l'influence de l'ensemble des paramètres de contrôle du plasma sur les caractéristiques du procédé. Dans notre cas, les caractéristiques déterminantes sont les vitesses de gravure et la sélectivité et les paramètres machine sont la puissance, la pression, les ratios de gaz et la température. Afin de les évaluer, nous avons mis en place plusieurs plans d'expériences qui ont eu pour but d'étudier les interactions entre les différentes variables et ainsi mettre en évidence les conditions optimales de gravure. Les variables étudiées sont les suivantes : la composition chimique du mélange gazeux, les débits massiques de gaz et la température de la chambre de gravure. D'autres paramètres tels que la pression ou la puissance de la décharge plasma ne seront pas étudiés car lors de tests préliminaires aucun changement significatif des vitesses de gravure n'a été constaté.

Les tests de gravures sont menés sur des substrats pleine plaque sans motifs de 300 mm de

diamètre. Nous nous affranchissons ainsi des éventuels effets dit « de charge » (dus au collage d'un coupon sur un substrat de nature différente qui va consommer les espèces réactives du plasma différemment du coupon) et nous pouvons étudier par la même occasion l'uniformité de la gravure. L'épaisseur de Si_3N_4 sur le substrat de silicium (avant et après gravure) sera toujours contrôlée grâce à une mesure éllipsométrique en 33 points, sauf indication contraire (c'est-à-dire en général pour les mesures éllipsométriques cinétiques en un seul point).

Les plans d'expériences ont été générés par le logiciel « Design-Expert ». Dans un souci de compréhension, nous avons restreint à 4 le nombre de variables étudiées pour un plan d'expérience mené sur un lot de 25 substrats identiques. Ainsi, nous avons entamé nos recherches par la réalisation d'un plan d'expérience faisant varier uniquement la composition chimique du mélange gazeux.

3.1.1 Plan d'expérience : Étude de la composition chimique à haute température ($110^\circ C$)

Le but premier est d'évaluer grossièrement l'influence des gaz sur les vitesses de gravure. Par conséquent, la totalité de la gamme des débits massiques (NF_3 , N_2 et O_2) est étudiée tout en conservant le flux total égal à 1000 sccm. L'ajustement est assuré par le débit massique d'hélium. La gravure des substrats d'oxyde et de nitrure de silicium est réalisée à une température de $110^\circ C$ avec une pression de 1 Torr et une puissance source de plasma à 250 W.

Les variables sont la composition chimique du gaz : nous faisons varier les débits de NF_3 ; N_2 ; O_2 . Le tableau 3.1 montre le plan d'expérience proposé par le logiciel et qui a été réalisé.

- Débit NF_3 (sccm) = 0 – 200
- Débit N_2 (scm) = 0 – 100
- Débit O_2 (sccm) = 0 – 200

Débit NF_3 (sccm)	Débit N_2 (scm)	Débit O_2 (sccm)	Complément He (sccm)	Vitesse de gravure Si_3N_4 (Å/min)	Vitesse de gra- vure SiO_2 (Å/min)	Sélectivité Si_3N_4/SiO_2
125	0	200	675	280.2	26.2	10.7
127	100	0	773	288.9	80.8	3.6
0	100	110	790	1.6	0	∞
22	63	9	906	113	28.1	4
200	47	0	753	260.6	68.9	3.8
0	55	200	745	1.8	0	∞
0	100	0	900	1.3	0	∞
200	30	200	570	306.8	28.3	11
94	53	106	747	305.7	47.4	6.4
115	0	0	885	289	74.7	3.9
200	0	92	708	347.7	34.7	10
94	53	106	747	300.3	29.7	10.1
200	100	200	500	281.7	45.4	6.2
0	0	0	1000	2	0	∞
200	33	70	697	432.2	35.6	12.1
0	36	62	902	2.4	0	∞
94	53	106	747	299	45.8	6.5
0	36	62	902	2.6	0	∞
0	0	196	804	2.3	0	∞
107	79	150	664	284.3	28.2	10.1
40	100	200	660	147.8	15.5	9.5
200	100	61	639	354.9	38.0	9.3
94	53	106	747	298.4	39.5	7.6
94	53	106	747	331.2	32	10.3
100	68	0	832	250.9	79.8	3.1

TABLE 3.1 – Plan d’expérience à haute température $110^\circ C$. Etude de la vitesse de gravure de Si_3N_4 et de SiO_2 en fonction du débit massique de NF_3 , O_2 et N_2 complété par de l’hélium pour toujours avoir un flux total de 1000 scem. Mesure de la selctivité en fonction de la chimie de gravure. dans le cas d’une division par 0 la sélectivité est dite infinie ∞ .

Lors de cette première étude nous observons que l’ajout de diazote n’influence pas les vitesses de gravure. En effet les représentations Fig.3.2 et Fig.3.1 montrent (grâce à un gradient de couleur) les vitesses de gravure du nitrure de silicium et de l’oxyde de silicium en fonction du mélange NF_3/N_2 . Seul le débit massique de NF_3 influence l’épaisseur consommée en 1 min.

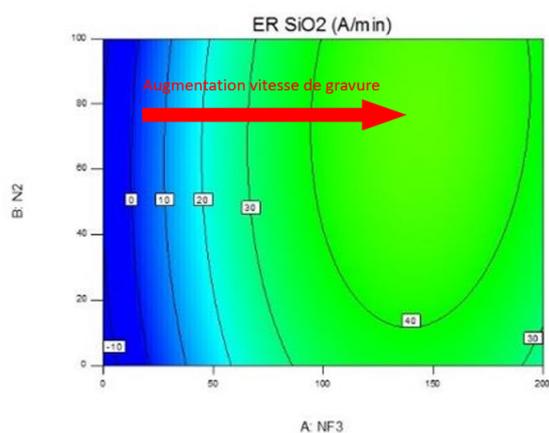


FIGURE 3.1 – Représentation de la vitesse de gravure de SiO_2 en fonction du débit massique de N_2 (en ordonnée) et NF_3 (en abscisse)

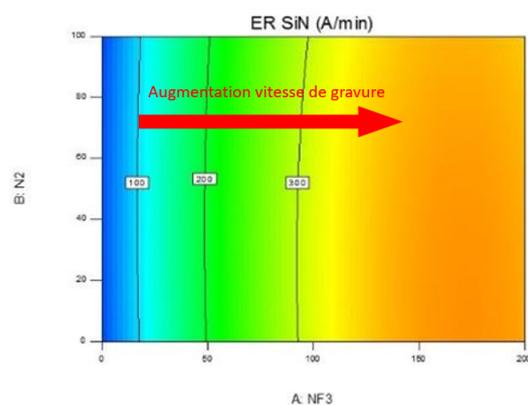


FIGURE 3.2 – Représentation de la vitesse de gravure de Si_3N_4 en fonction du débit massique de N_2 (en ordonnée) et NF_3 (en abscisse)

Il apparaît dans la représentation 2D, voir Fig.3.4, que la vitesse de gravure du nitrure de silicium augmente quasiment linéairement avec le débit de NF_3 et dépend que très peu du débit d' O_2 . Par contre, la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium est fortement dépendante du débit d' O_2 , (voir Fig.3.3). En effet elle chute lorsque le débit d' O_2 augmente. La vitesse de gravure de SiO_2 est également dépendante du débit de NF_3 dans une moindre mesure, ce qui suggère une compétition entre l'oxydation de la surface par les atomes d'oxygène et sa gravure par les atomes de fluor.

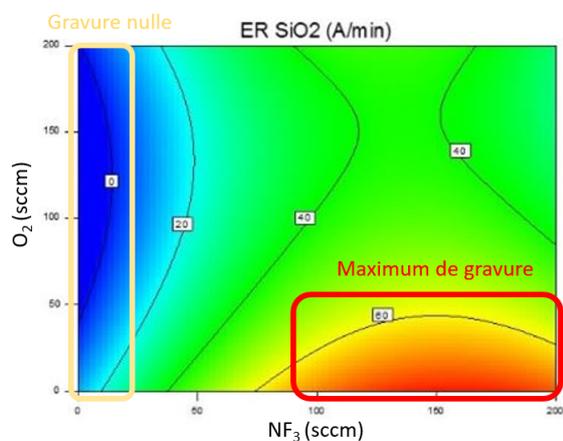


FIGURE 3.3 – Représentation de la vitesse de gravure de SiO_2 en fonction du débit massique de O_2 (en ordonnée) et NF_3 (en abscisse)

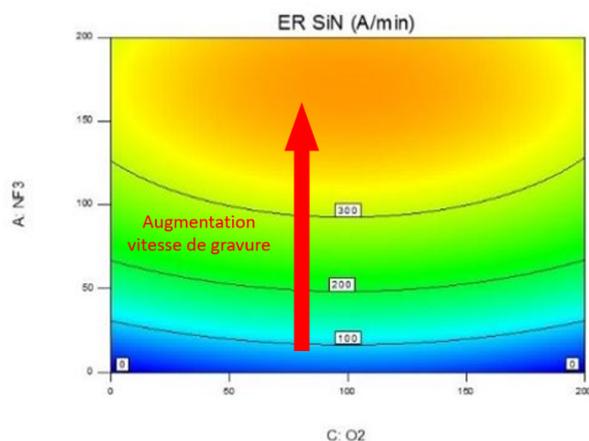


FIGURE 3.4 – Représentation de la vitesse de gravure de Si_3N_4 en fonction du débit massique de O_2 (en abscisse) et NF_3 (en ordonnée)

A la température de l'expérience ($110^\circ C$), le meilleur compromis est d'utiliser un débit massique élevé de NF_3 pour maximiser la vitesse de gravure du nitrure de silicium et un débit massique important d' O_2 pour freiner celle de l'oxyde de silicium, voir Fig.3.5 qui résume les sélectivités obtenues. Ces premiers résultats sont à « l'état de l'art » [22], c'est-à-dire que nous obtenons une sélectivité de 10 entre Si_3N_4 et SiO_2 pour une vitesse de gravure de Si_3N_4 de $30nm/min$.

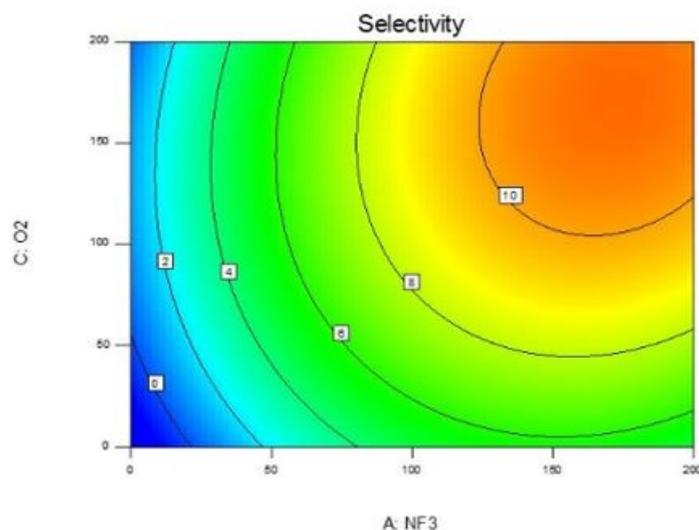


FIGURE 3.5 – Représentation 2D de la sélectivité Si_3N_4/SiO_2 en fonction du débit massique de NF_3 et O_2 .

Grâce à cette première étude, nous sommes en mesure de prouver la faisabilité du procédé. Cependant une sélectivité de 10 est bien en-dessous des objectifs fixés dans cette thèse. En effet, les applications industrielles visées nécessitent une chimie hautement sélective afin de ne pas consommer l'oxyde de silicium lors de l'exposition prolongée de l'échantillon au plasma déporté. La composition chimique retenue à l'issue de ce premier plan d'expérience est :

La Chimie de Gravure 3.1 : NF_3 (200 sccm) + N_2 (33 sccm) + O_2 (70 sccm) + He (825 sccm)

A la pression de 1 Torr et une puissance source de 250 W.

Afin d'améliorer la sélectivité une seconde étude est menée en partant de [La Chimie de Gravure 3.1](#) en faisant varier la température dans la gamme 70 – 120°C.

3.1.2 Étude des vitesses de gravure pour [La Chimie de Gravure 3.1](#) en fonction de la température (70 – 120°C)

La composition gazeuse de [La Chimie de Gravure 3.1](#), a été identifiée lors de l'étude précédente comme présentant la meilleure sélectivité. Cette étude a été réalisée à 110°C et suppose le rôle important de l'oxygène dans la gravure de SiO_2 et donc dans la sélectivité finale. Afin d'évaluer les cinétiques de réactions et mieux cerner le rôle de l'oxygène, une étude en température de ce mélange [La Chimie de Gravure 3.1](#) a été conduite, couplant mesure de vitesse de gravure et analyse de surface in-situ (XPS).

3.1.2.1 Étude du nitrure de silicium (Si_3N_4)

Les plaques de Si_3N_4 sont gravées dans l'équipement "Frontier" puis transférées sans rupture de vide jusqu'au module d'analyse XPS comme décrit dans le Chapitre.2. La plage de température étudiée va de 70°C à 120°C.

La vitesse de gravure de Si_3N_4 en fonction de la température est représentée par la Fig.3.6. Cette vitesse de gravure du nitrure décroît légèrement (de 210 à 190 nm/min) entre 70°C et 75°C, avant d'augmenter à partir de 80°C et atteindre 360 nm/min à 120°C.

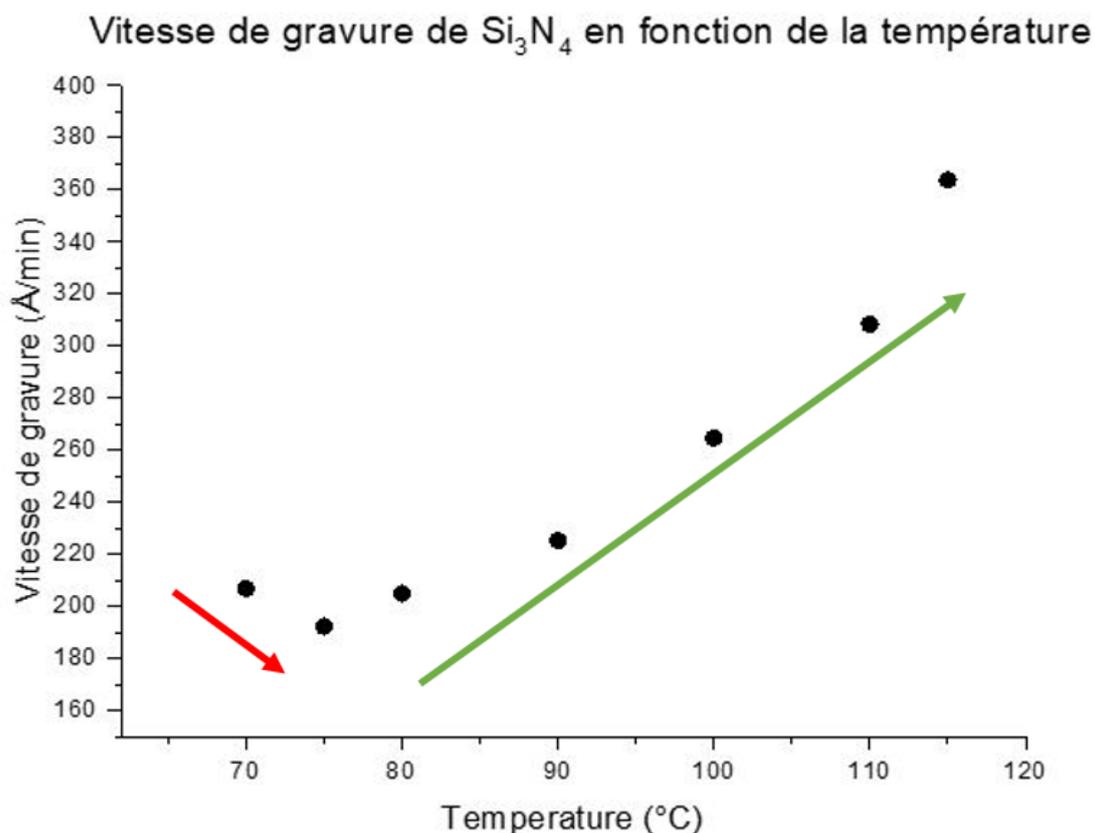


FIGURE 3.6 – Évolution des vitesses de gravure de Si_3N_4 , exposé à La Chimie de Gravure 3.1, en fonction de la température.

La surface des échantillons a été analysée par XPS. L'évolution la plus notable est celle des contributions participant au pic de silicium Si_{2p} , voir Fig.3.7, et plus particulièrement les liaisons de type " $\text{Si}-\text{O}$ " par rapport aux liaisons de type " $\text{Si}-\text{N}$ ". Ces contributions, extraites des courbes d'ajustement XPS (représenté en couleur Fig.3.7) grâce au modèle de Shirley, sont fonctions de la température et sont représentées Fig.3.9.

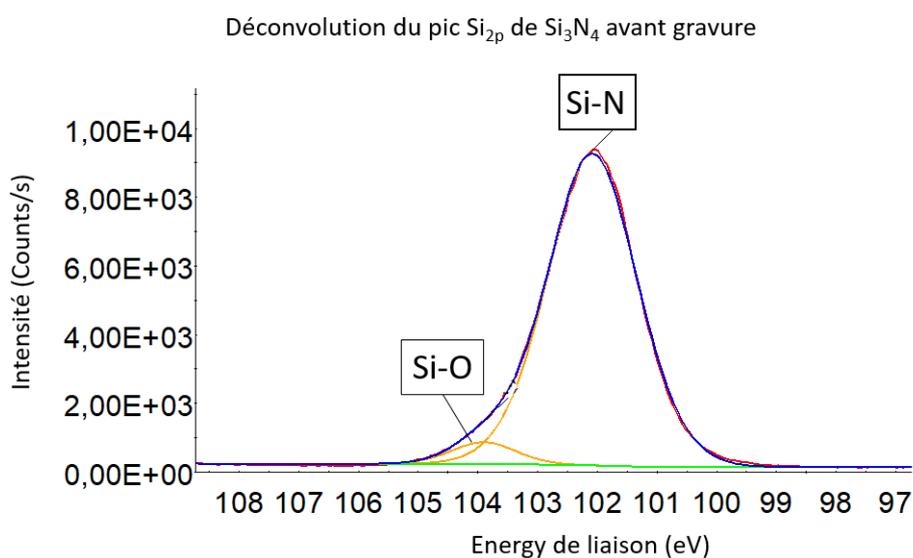


FIGURE 3.7 – Analyse XPS de la surface de nitrure de silicium (Si_3N_4), avant gravure. Déconvolution du pic Si_{2p}

Avant gravure, Fig.3.7, il apparaît que le nitrure de silicium, contient en surface 1.7% de liaison $Si - O$. L'extrême surface de Si_3N_4 est très faiblement oxydée puisque le pic de Si_{2p} est constitué essentiellement d'une contribution à 102 eV qui correspond au silicium impliqué dans les liaisons de type " $Si - N$ ". La faible contribution de SiO_2 observée à 104 eV correspond à l'oxyde natif à la surface du nitrure de silicium.

Après gravure : La surface du nitrure de silicium est fortement oxydée quelle que soit la température de travail. Par exemple après gravure de la plaque de Si_3N_4 à $100^\circ C$, voir Fig.3.8, le pic Si_{2p} est constitué essentiellement d'une contribution à 104 eV qui correspond au silicium impliqué dans les liaisons de type " $Si - O$ ". La contribution à 102 eV correspondant aux liaisons de type " $Si - N$ " est moins importante. Le pourcentage atomique de liaison " $Si-O$ " est de 19.6% soit 10 fois supérieur après gravure.

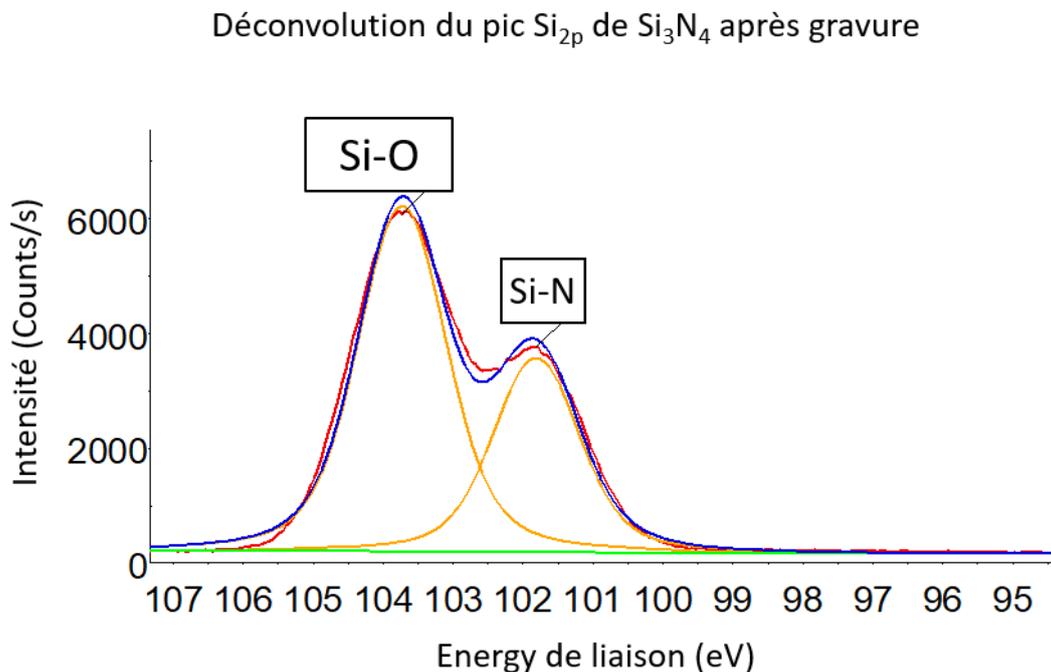


FIGURE 3.8 – Analyse XPS de la surface de nitrure de silicium (Si_3N_4), après gravure à $100^\circ C$. Déconvolution du pic Si_{2p}

L'étude en température, Fig.3.9, montre que le pourcentage atomique de liaison " $Si-O$ " décroît légèrement de 23 à 16% entre 70 et $120^\circ C$. Le pourcentage de liaison atomique " $Si-N$ " quant à lui décroît faiblement entre 70 et $75^\circ C$ et augmente fortement de 4 à 18% entre 75 et $120^\circ C$. Il en est de même pour le rapport des pourcentages $\frac{Si - N}{Si - O}$. (Voir Fig.3.10)

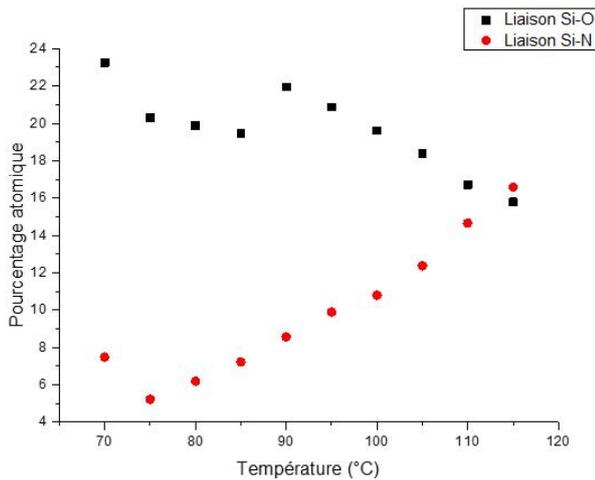


FIGURE 3.9 – Évolution du pourcentage atomique des liaisons (**Si-O**) et (**Si-N**) en fonction de la température

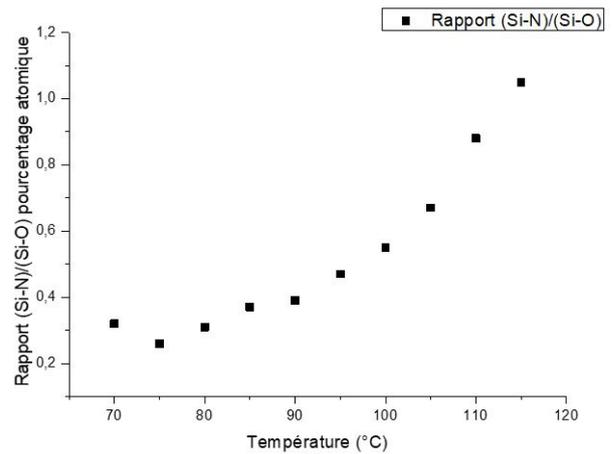


FIGURE 3.10 – Évolution du rapport des pourcentages atomiques (**Si-N**)/(**Si-O**) en fonction de la température

Il apparaît donc assez nettement une corrélation entre la vitesse de gravure du nitrure de silicium et le degré d'oxydation ($\frac{Si-N}{Si-O}$) de la surface au cours de la gravure. Leurs comportements respectifs sont très proches avec une forte augmentation sur la gamme 75-120°C et une très courte mais significative diminution entre 70 et 75°C. (Il conviendra de confirmer ou d'infirmer cette évolution aux basses températures dans la partie suivante).

Evolution de la vitesse de gravure de Si_3N_4 en fonction du rapport (Si-N)/(Si-O)

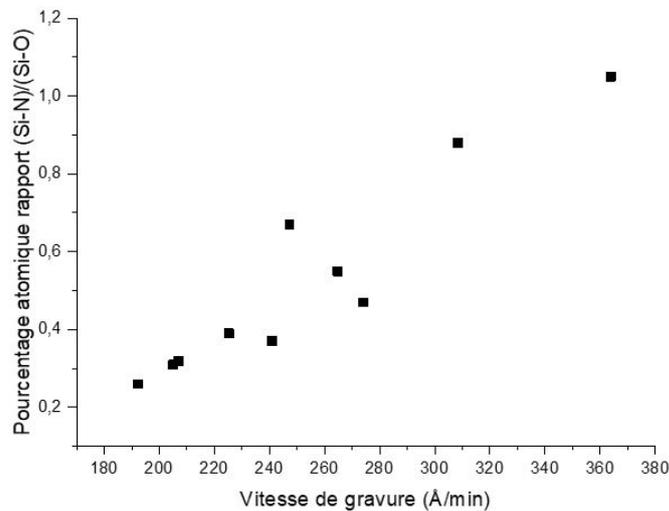


FIGURE 3.11 – Évolution du rapport des pourcentages atomique (**Si-N**)/(**Si-O**) en fonction de la vitesse de gravure ($\text{Å}/\text{min}$)

En conclusion [La Chimie de Gravure 3.1](#) conduit :

- A une forte oxydation de la surface au cours de la gravure
- Cette oxydation tend à diminuer avec la température
- La vitesse de gravure de Si_3N_4 semble directement être corrélée au degré d'oxydation. (voir Fig.3.11)

Cela suggère que cette couche oxydée présente en surface limite la réaction de gravure du nitrure de silicium.

3.1.2.2 Étude de la gravure de l'oxyde de silicium (SiO_2)

La gravure de SiO_2 dépend fortement de la composition en O_2 du mélange gazeux, voir le plan d'expérience Fig.3.3 paragraphe.3.1.1. Il est donc apparu important d'approfondir la relation de dépendance qui existe entre la vitesse de gravure de SiO_2 et le rapport des débits $\frac{NF_3}{O_2}$. Une étude préliminaire a donc été conduite avec les conditions suivantes :

- Rapport de débit $\frac{NF_3}{O_2}$ variant entre 0 et 10
- Débits massiques de NF_3 fixés à 3 valeurs 50, 100 et 200 sccm
- Débit total 1000 sccm (ajusté par le débit d'hélium)
- Température $130^\circ C$

L'évolution des vitesses de gravure de SiO_2 en fonction du rapport de débit massique $\frac{NF_3}{O_2}$ est représentée sur la Fig.3.12.

Vitesse de gravure de SiO_2 en fonction du rapport débit massique NF_3/O_2

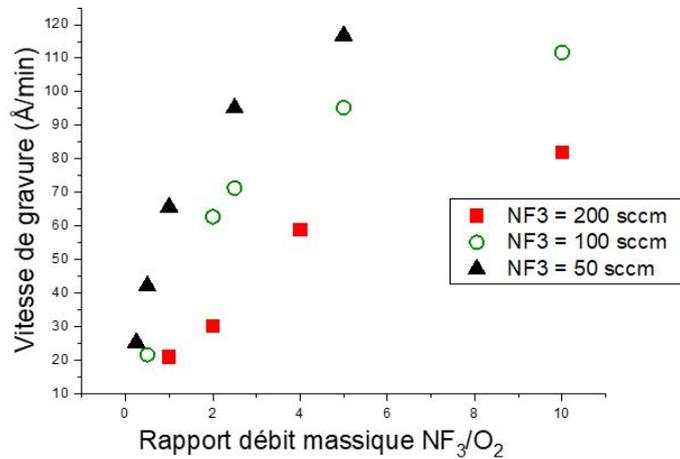


FIGURE 3.12 – Évolution de la vitesse de gravure de SiO_2 en fonction du rapport des débits massiques $\frac{NF_3}{O_2}$ pour différents débits massiques de NF_3 à $130^\circ C$.

La vitesse de gravure de SiO_2 augmente avec le rapport $\frac{NF_3}{O_2}$ pour les trois valeurs de débit massique de NF_3 .

- Pour $NF_3 = 50$ la vitesse de gravure augmente de 25 à 120 Å/min sur la gamme de rapport des débits entre 0 et 5.
- Pour $NF_3 = 100$ la vitesse de gravure augmente de 20 à 110 Å/min sur la gamme de rapport de débit entre 0 et 10.
- Pour $NF_3 = 200$ la vitesse de gravure augmente de 20 à 75 nm/min sur la gamme de rapport de débit entre 0 et 10.

Pour un rapport des débits $\frac{NF_3}{O_2}$ fixé, la vitesse de gravure diminue à mesure que le débit de NF_3 augmente. Par exemple pour le rapport des débits $\frac{NF_3}{O_2} = 2$, la vitesse de gravure chute de ~ 90 Å/min pour $NF_3 = 50$ sccm à ~ 30 Å/min pour $NF_3 = 200$ sccm.

Ceci s'explique par le fait que pour un rapport des débits $\frac{NF_3}{O_2}$ fixé, le débit de O_2 augmente aussi lorsque le débit de NF_3 augmente et ainsi le flux d'oxygène car le débit total est fixe. Or il semblerait qu'à $130^\circ C$ la surface de l'oxyde de silicium soit déjà saturée par le fluor atomique

dès un débit massique de 50 sccm de NF_3 . Donc le facteur qui pilote la gravure est le flux d'oxygène, et plus il y a d'oxygène dans le mélange gazeux plus la vitesse de gravure ralentit. On peut envisager un mécanisme de passivation de la surface via un phénomène de compétition entre le fluor atomique et l'oxygène (cette hypothèse sera étudiée dans le paragraphe.3.2.1).

Afin de mieux appréhender le rôle du dioxygène, la vitesse de gravure de SiO_2 est tracée dans un premier temps en fonction du pourcentage d' O_2 Fig.3.13. Il apparaît clairement que la vitesse de gravure de SiO_2 diminue fortement lorsque le pourcentage d' O_2 augmente.

Dans le cadre d'une seconde expérience nous avons fait varier la température du substrat et de la même manière tracé l'évolution de la vitesse de gravure en fonction du pourcentage d' O_2 voir Fig.3.14. La vitesse de gravure de SiO_2 augmente à mesure que la température augmente. Cependant l'augmentation de la vitesse de gravure est d'autant plus importante pour les faibles pourcentages de O_2 . Cela peut être due soit à une baisse de la valeur du coefficient de collage de l'oxygène en surface quand la température augmente soit au fait que la gravure de l'oxyde de silicium par le fluor atomique est un mécanisme activé thermiquement, obéissant à la loi d'Arrhenius. Ainsi, la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium augmente avec la température.

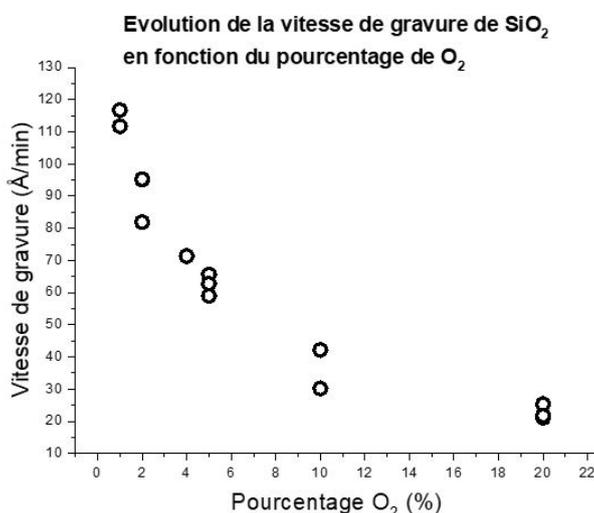


FIGURE 3.13 – Évolution de la vitesse de gravure de SiO_2 en fonction du pourcentage d' O_2 .

En conclusion, ces résultats sont en bon accord avec les plans d'expériences présentés paragraphe.3.1.1. La vitesse de gravure de SiO_2 chute rapidement en fonction du pourcentage d' O_2 et ne dépend pas du fluor atomique dès lors que la surface est saturée en Fluor. La vitesse de gravure de SiO_2 augmente dans une moindre mesure en fonction de la température et notamment pour les faibles pourcentages de O_2 .

En revanche la vitesse de gravure de Si_3N_4 est fortement dépendante du débit massique de NF_3 et de la température. De plus il semblerait que la gravure du nitrure de silicium semble ré-augmenter en dessous de $75^\circ C$.

3.1.3 Plan d'expérience : Étude de la composition chimique à basse température

Les vitesses de gravure de SiO_2 et Si_3N_4 exposés à La Chimie de Gravure 3.1 sont fortement dépendantes de la température. Par conséquent il sera réalisé un second plan d'expérience dont

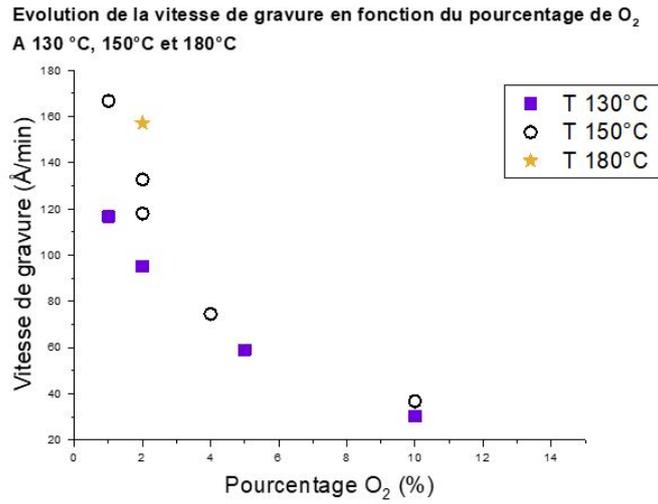


FIGURE 3.14 – Évolution de la vitesse de gravure de SiO_2 en fonction du pourcentage d' O_2 pour différente température

le but est d'analyser les mélanges gazeux composés de NF_3 , N_2 et O_2 focalisé sur la gamme 40 – 60°C.

Les variables de ce plan d'expériences sont :

- Débit NF_3 (sccm) = 0 – 100
- Débit N_2 (scm) = 0 – 100
- Débit O_2 (sccm) = 10 – 100
- Température = 40 - 60 °C

Débit NF_3 (sccm)	Débit N_2 (scm)	Débit O_2 (sccm)	Température $^{\circ}C$	Épaisseur gravée Si_3N_4 Å	Épaisseur gravée SiO_2 Å	Sélectivité Si_3N_4/SiO_2
20	0	98	55	83	8	11
20	36	38	60	105	9	12
20	100	10	54	67	5	13
60	68	10	60	212	15	14
20	0	10	40	116	8	15
63	79	78	40	247	16	16
20	55	100	40	136	8	18
66	0	10	60	236	12	19
58	53	58	50	251	12	21
36	100	100	60	151	7	22
71	100	10	40	220	10	23
20	36	38	60	104	4	24
58	53	58	50	251	7	36
100	100	100	45	257	8	33
58	53	58	50	251	7	36
100	30	100	60	259	7	36
100	0	51	51	303	8	39
100	33	42	40	310	8	40
100	100	37	60	280	7	40
20	100	60	40	130	3	41
100	47	10	50	186	4	43
29	63	14	43	113	2	46
58	53	58	50	251	5	48
58	53	58	50	251	5	54
70	0	100	40	296	4	67

TABLE 3.2 – Plan d’expérience à basse température 40 – 60°C. Etude de l’épaisseur gravée de Si_3N_4 et de SiO_2 en fonction du débit massique de NF_3 , O_2 et N_2 complété par de l’hélium pour un flux total de 1000 sccm en fonction de la température. Valeur de la sélectivité en fonction de la chimie de gravure.

Les vitesses de gravure du nitrure de silicium et de l’oxyde de silicium sont répertoriées dans le Tableau.3.2 et classées par ordre croissant de sélectivité. La vitesse de gravure de Si_3N_4 et de SiO_2 varient respectivement entre 67 et 296 Å/min et entre 2 et 15 Å/min. Les sélectivités calculées varient entre 10 et 67 .

Il apparait que la vitesse de gravure de l’oxyde de silicium est bien inférieure à celle mesurée dans le plan d’expérience précédent (à haute température). Peu importe la composition chimique analysée, la sélectivité est toujours supérieure à 10. La température est donc le facteur décisif pour d’obtenir une chimie de gravure hautement sélective, ce qui n’est pas surprenant pour une gravure chimique.

L’analyse de la variation des gaz montre que le diazote n’est toujours pas un paramètre significatif de l’évolution de la vitesse de gravure de Si_3N_4 et de SiO_2 . En revanche, la vitesse de gravure de Si_3N_4 augmente à mesure que le débit massique de NF_3 augmente, voir fig.3.15 avant de se stabiliser dans la gamme 90-100 sccm . De même la vitesse de gravure de Si_3N_4 augmente

lorsque le débit massique d'oxygène augmente entre 10 et 60 sccm avant de se stabiliser entre 60-70 sccm, puis finalement décroît entre 70 et 100 sccm, voir Fig.3.16.

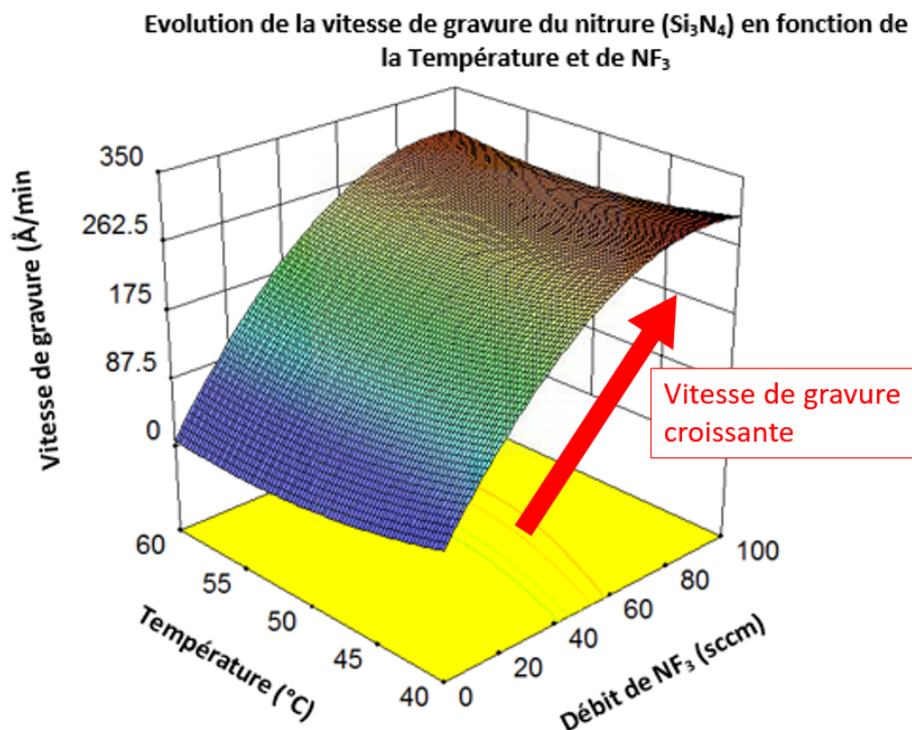


FIGURE 3.15 – Evolution de la vitesse de gravure de Si_3N_4 en fonction du pourcentage d' NF_3 pour différentes températures comprises entre 40 – 60°C

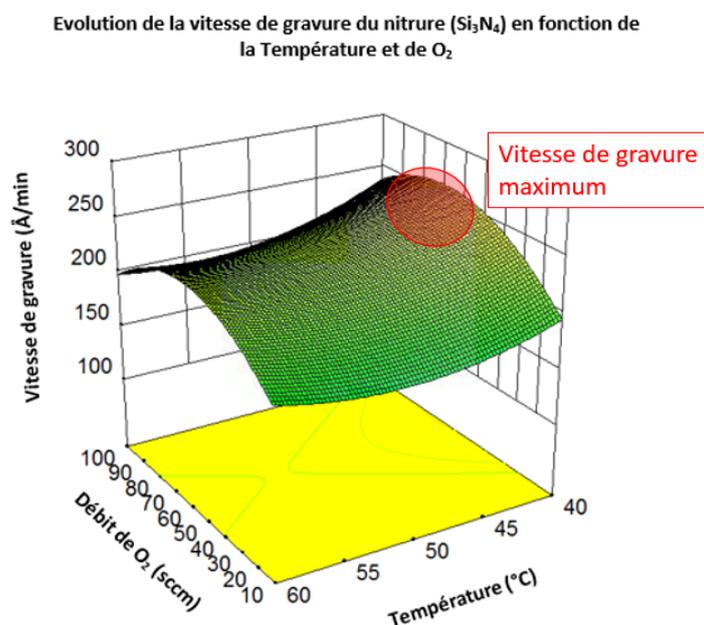


FIGURE 3.16 – Evolution de la vitesse de gravure de Si_3N_4 en fonction du pourcentage d' O_2 pour différentes températures comprises entre 40 – 60°C

La variation de la composition chimique des gaz de gravure ne modifie par de manière significative la vitesse de gravure de SiO_2 . En effet la vitesse de gravure de SiO_2 reste très faible ($\approx 10 \text{ \AA}$), et seule la température est un facteur déterminant.

La chimie correspondant à la dernière ligne du Tableau 3.2 est la plus sélective et présente une sélectivité de gravure $\frac{Si_3N_4}{SiO_2}$ de 67. Les meilleures conditions de gravures sont les suivantes :

Chimie de Gravure 3.2 NF_3 (70 sccm) + O_2 (100 sccm) + He (830 sccm)

Pression de 1Torr, puissance source 250W à 40°C.

Ce second plan d'expérience a permis de démontrer que travailler à basse température (dans la gamme 40 – 60°C) est clé pour aboutir à une gravure sélective du nitrure de silicium par rapport à l'oxyde de silicium. La faisabilité du procédé de gravure sélective sera démontrée dans le Chapitre.4 Fig.4.17 en gravant des plaques comportant des motifs à fort facteur de forme.

En conclusion La Chimie de Gravure 3.2 est la composition du mélange gazeux réactif choisie pour obtenir la meilleure sélectivité. Elle combine un fort débit de NF_3 (assurant la gravure) et un fort débit de O_2 réduisant la gravure de SiO_2 . Les mécanismes de gravure sont à l'heure actuelle méconnus, cependant au regard des plans d'expériences nous pouvons raisonnablement dire qu'il existe une compétition entre la gravure assurée par les molécules fluorées (formant SiF_4) et la protection de la surface assurée par les molécules oxygénées.

Une nouvelle étude en température est menée en partant de La Chimie de Gravure 3.2, dont le but est de caractériser l'évolution des mécanismes de gravure en fonction de la température. Pour cela les surfaces du nitrure de silicium et de l'oxyde de silicium seront caractérisées par XPS angulaire (ARXPS), AFM et ellipsométrie. Puis la phase gazeuse réactive sera étudiée par Spectroscopie d'absorption VUV.

3.2 Caractérisation de La Chimie de Gravure 3.2

La Chimie de Gravure 3.2 a été trouvée en réalisant le plan d'expérience à basse température et c'est le meilleur mélange gazeux obtenu, aboutissant à une sélectivité de gravure de 67. Les conditions de cette gravure sont : 40°C, 1 Torr et une puissance source de 250W. Dans la suite de cette thèse, la pression et la puissance seront maintenues constantes à ces valeurs. Cependant, les études précédentes montrent que la température joue un rôle prédominant sur les vitesses de gravure et par extension sur la sélectivité. Par conséquent nous faisons le choix d'étudier plus en détails le comportement de La Chimie de Gravure 3.2 en fonction de la température.

Dans un premier temps l'évolution des vitesses de gravure de SiO_2 et Si_3N_4 sera mesurée par ellipsométrie via un "mapping 33 points" et suivie au cours du temps par ellipsométrie cinétique in-situ. En complément les surfaces de SiO_2 et Si_3N_4 seront analysées par XPS angulaire, afin d'étudier la composition chimique de la surface en fonction de la profondeur et par AFM afin de suivre l'évolution morphologique de l'extrême surface en fonction de la température. L'analyse physico-chimique de la surface sera couplée avec l'étude chimique de la phase gazeuse réactive post-décharge par spectroscopie d'absorption VUV.

3.2.1 Etude des vitesses de gravure en fonction de la température

Afin de mieux appréhender le rôle de la température dans les mécanismes de gravure, les vitesses de gravure de chacun des matériaux (SiO_2 et Si_3N_4) sont mesurées sur une large gamme de température variant de 40 à 120°C.

Différents régimes de gravure sont mis en évidence Fig.3.17 et Fig.3.18 :

- La vitesse de gravure de SiO_2 croit de 1 à 24 Å/min dans la gamme 40 – 120°C, en suivant une loi de croissance exponentielle en fonction de la température, voir Fig.3.17
- La vitesse de gravure du nitrure de silicium varie de manière fortement non linéaire en fonction de la température. Nous observons deux régimes de gravure distincts. Tout d'abord la vitesse de gravure de Si_3N_4 est assez stable entre 40°C et 60°C, elle varie entre 28 et 26 Å/min, puis chute abruptement de 26 Å/min à 17 Å/min dans la gamme 60–80°C. Au-delà de 80°C la vitesse de gravure de Si_3N_4 ré-augmente en suivant une loi de croissance exponentielle pour atteindre à 120°C une vitesse de gravure de 22 Å/min, voir Fig.3.18.

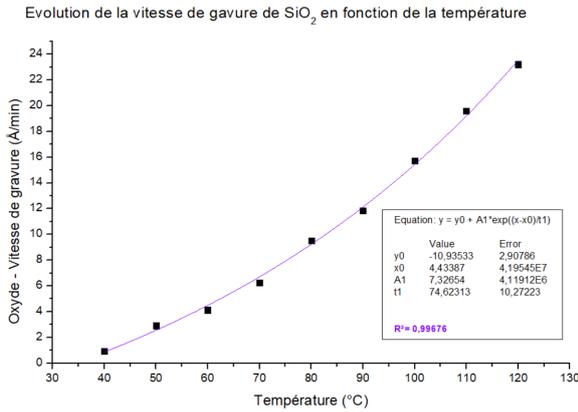


FIGURE 3.17 – Évolution de la vitesse de gravure de SiO_2 en fonction de la température lors de la gravure par [La Chimie de Gravure 3.2](#)

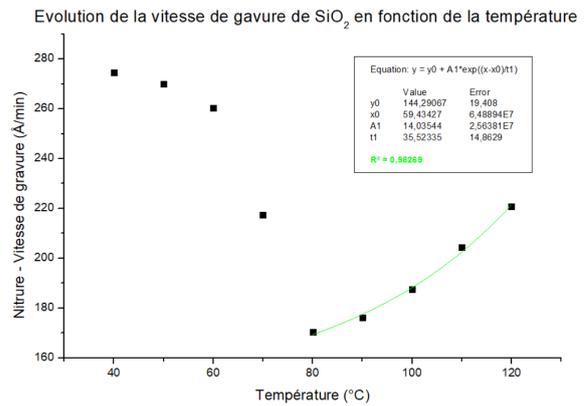


FIGURE 3.18 – Évolution de la vitesse de gravure de Si_3N_4 en fonction de la température lors de la gravure par [La Chimie de Gravure 3.2](#)

La rupture de pente qui se produit lors de la gravure de Si_3N_4 à 80°C est remarquable. Elle atteste d'un très brusque changement de régime/mécanisme de gravure du nitrure de silicium. Au-dessus de 80°C la gravure du nitrure de silicium semble être activée thermiquement comme celle de SiO_2 . En revanche en dessous de 80°C les mécanismes de gravure du Si_3N_4 ne sont plus activés seulement thermiquement, d'autres phénomènes rentrent en jeu. A 40°C, la vitesse de gravure du nitrure de silicium est maximum tandis que la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium est minimum. Ainsi la sélectivité entre le nitrure et l'oxyde augmente suivant une loi puissance à mesure que la température baisse, comme nous pouvons le voir sur la Fig.3.19. A 40°C la sélectivité mesurée est supérieure à 250.

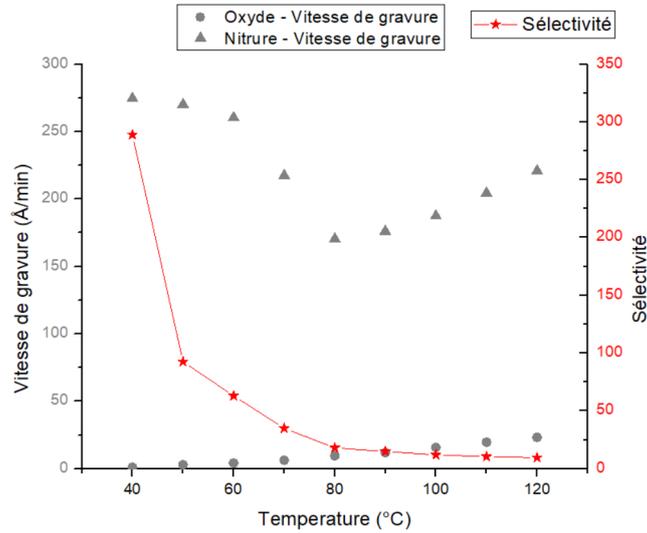
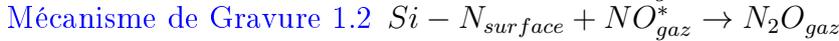
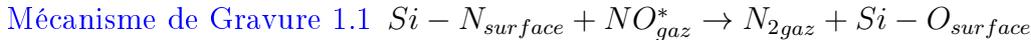


FIGURE 3.19 – Évolution de la vitesse de gravure de Si_3N_4 et de SiO_2 en fonction de la température de la chambre. Représentation de la sélectivité de gravure associée en fonction de la température(en rouge).

Les travaux menés par Kastenmeier [22] [54] indiquent que les produits de gravure majoritairement détectés par spectrométrie de masse lors de la gravure du nitrure de silicium par une chimie fluorée enrichie en oxygène, (du même type que [La Chimie de Gravure 3.2](#)), sont NF_x, O_2, N_2 et des radicaux de NO et de N_2O . D'après la littérature le monoxyde d'azote NO , réagirait avec l'azote en surface de Si_3N_4 pour désorber sous la forme de diazote N_2 et/ou de protoxyde d'azote N_2O . Les mécanismes proposés sont les suivants :



Le silicium serait quant à lui gravé par le fluor atomique, les produits de gravure sont de type SiF_x . Les conditions (Température, Pression, Composition chimique ...) de gravure étudiées au cours de cette thèse diffèrent de celles décrites dans la littérature. Or la formation d'espèces réactives radicalaires post-décharge dépend fortement de ces paramètres. Par conséquent les mécanismes de gravure ayant lieu dans l'équipement de recherche "Frontier" sont probablement approchant mais certainement pas identiques à la littérature. L'analyse de la phase gazeuse menée paragraphe.3.2.2.3 aura pour but d'infirmer ou de confirmer les hypothèses avancées dans la littérature.

3.2.2 Caractérisation de la surface de Si_3N_4 en fonction de la température

L'échantillon de nitrure de silicium a été étudié dans un premier temps par XPS angulaire avant gravure pour avoir une référence. L'angle d'analyse le plus proche de la normale (23.15°) permet de sonder en profondeur, jusqu'à 10 nm, et l'angle de mesure rasant (76.25°) permet d'étudier l'extrême surface. Grâce aux 5 angles de mesures s'échelonnant entre 23.15° et 76.25° le logiciel reconstruit le profil en composition chimique de la surface de l'échantillon étudié. Le modèle et les caractéristiques du traitement des données sont détaillés dans le chapitre « dispositifs expérimentaux ».

La Fig.3.20 présente la déconvolution du pic Si_{2p} de notre échantillon de référence avant gravure, mesuré en angle rasant ($76,25^\circ$).

Il apparaît que quatre contributions sont nécessaires pour reconstruire le pic de silicium Si_{2p} . Chaque contribution correspond à des environnements chimiques différents :

- Liaison de type SiO_2 représentée en jaune centré à 103.9 eV
- Liaison de type $SiON$ représentée en vert centré à 103 eV
- Liaison de type SiN représentée en rouge centré à 101.75 eV
- Liaison de type $SiOF$ représentée en bleu centré à 104.6 eV

La contribution majoritaire du pic Si_{2p} est la liaison de type SiN . Puis au second ordre, il apparaît que l'oxygène présent dans l'air est lié au silicium pour former des liaisons de type $SiON$ et SiO_2 . Le fluor résiduel présent dans l'équipement ou dans la boîte de transport a contaminé faiblement les échantillons, en effet des liaisons de type $SiOF$ sont faiblement détectées avant gravure.

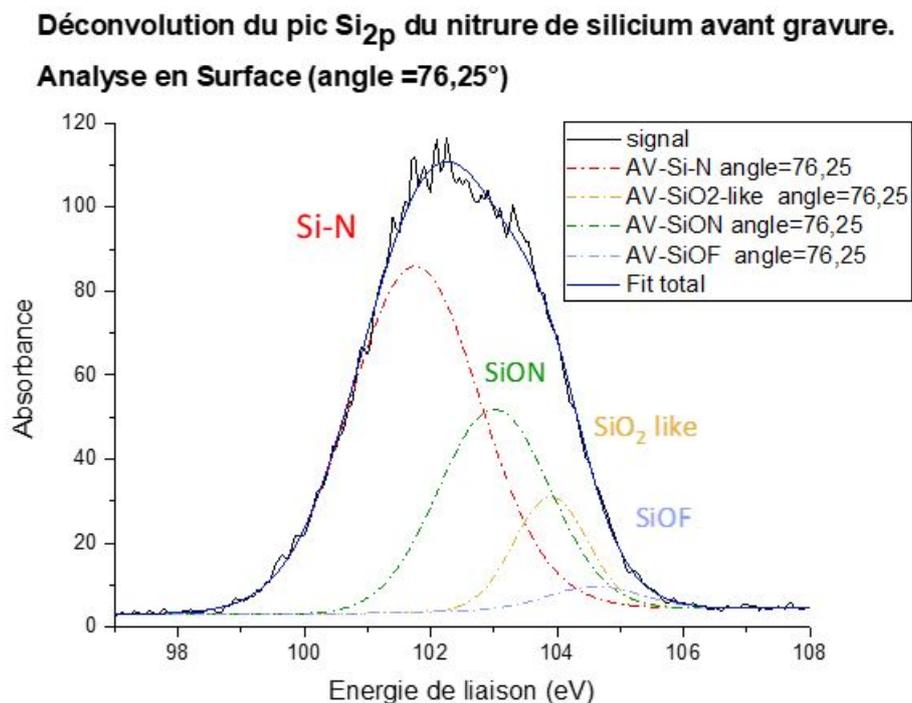


FIGURE 3.20 – Déconvolution du pic Si_{2p} de Si_3N_4 avant gravure.

L'analyse en profondeur de l'échantillon, par ARXPS, permet d'extraire les profils en composition chimique, voir Fig.3.21. Le modèle mathématique choisi impose de retrouver au-delà d'une certaine profondeur (variable en fonction de la gravure) le matériau de référence. La stœchiométrie du nitrure de silicium de référence appliquée au modèle est composée à 50% de silicium et 50 % d'azote.

Etude de la composition de Si_3N_4 en profondeur **A** vant gravure

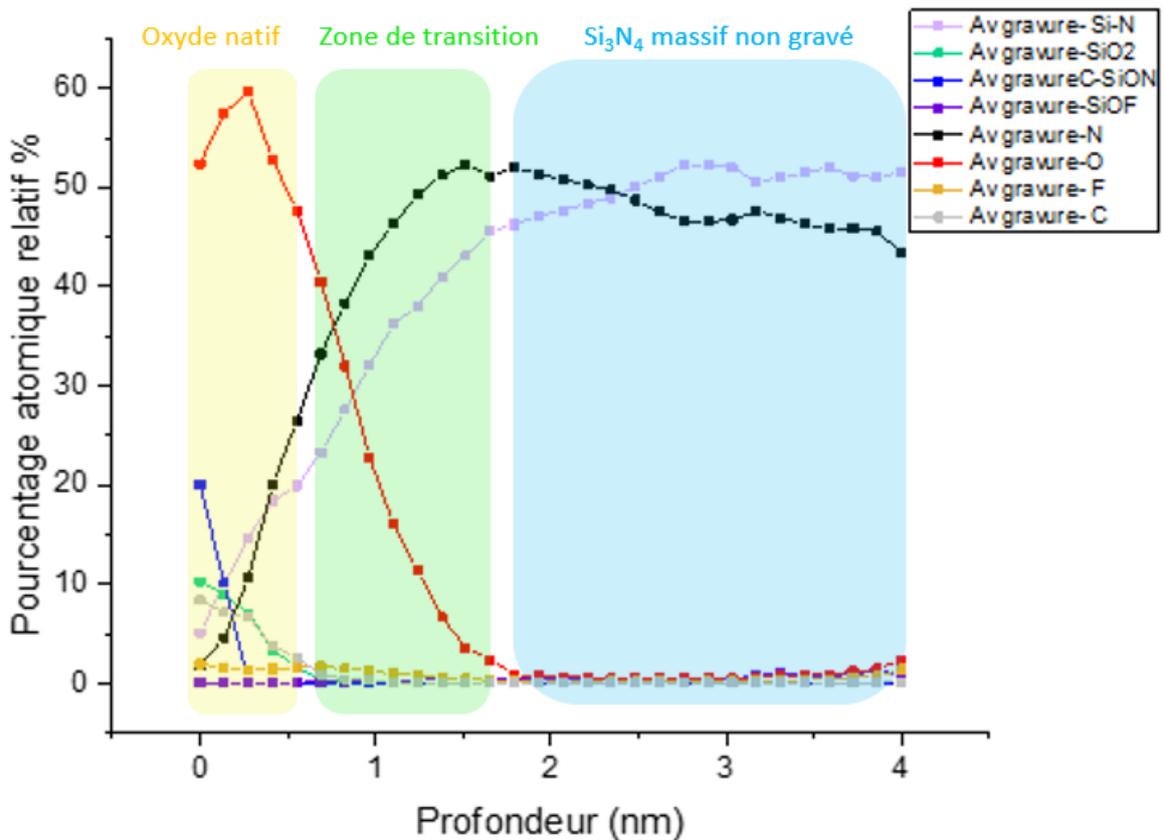


FIGURE 3.21 – Analyse ARXPS. Profil en profondeur de la composition chimique de la surface de Si_3N_4 avant gravure (échantillon de référence)

L'analyse angulaire de Si_3N_4 avant gravure montre une forte quantité d'oxygène en surface (environ 50 %) sur le premier demi-nanomètre. En effet des liaisons de type SiON et SiO_2 sont présentes à hauteur respective de 20 et 10%. De 0.5 à 2 nm de profondeur le pourcentage atomique d'oxygène décroît jusqu'à devenir nul. Simultanément le pourcentage atomique d'azote et silicium augmente de 0 à 50%. Au-delà de 2 nm la composition chimique du nitrure de silicium est dite stœchiométrique, car non modifiée et composée à 50% de silicium et 50% d'azote.

En conclusion le nitrure de silicium de référence avant gravure possède un oxyde natif d'environ 0.5 nm de profondeur et la couche modifiée s'étend sur 2nm de profondeur.

3.2.2.1 Etude physico-chimique de la surface modifiée

Après avoir caractérisé notre échantillon avant gravure, nous allons désormais suivre l'évolution de la surface après gravure en fonction de la température par ARXPS. La Fig.3.22 présente l'évolution des contributions du pic Si_{2p} pour la gamme de température 40–60°C et aussi avant gravure.

Analyse du pic Si_{2p} de la surface Si_3N_4 en angle rasant en fonction de la température

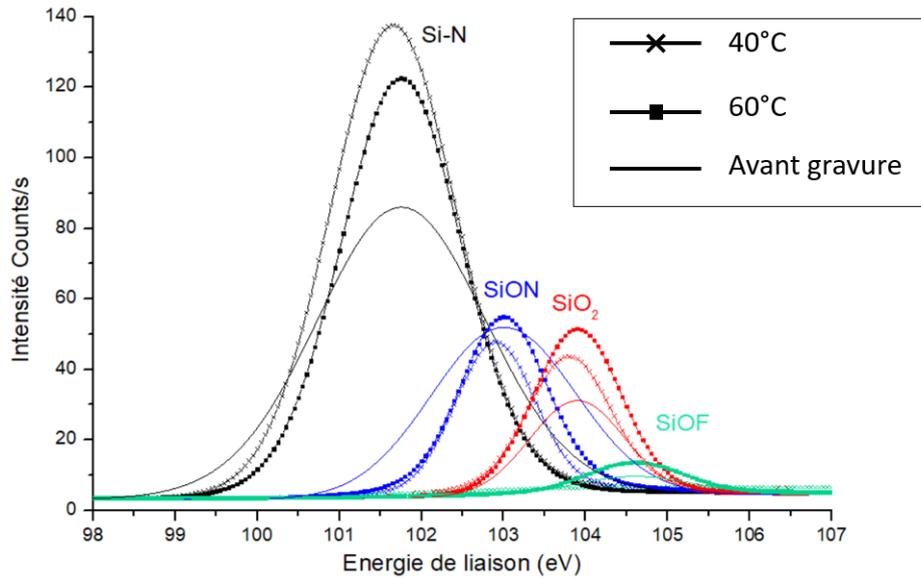


FIGURE 3.22 – Déconvolution du pic Si_{2p} des échantillons de Si_3N_4 : avant gravure en trait plein, $40^\circ C$ trait plein + un motif de croix et $60^\circ C$ trait plein + un motif de carré.

La contribution SiN du pic Si_{2p} est majoritaire. L'intensité maximum du pic de la liaison SiN centrée à 101.75 eV, est de 80 counts/s avant gravure, 140 counts/s après gravure à $40^\circ C$ et 120 counts/s à $60^\circ C$.

L'intensité maximum du pic de la liaison $SiON$ centrée à 103 eV, est de 52 counts/s avant gravure, 47.5 counts/s après gravure à $40^\circ C$ et 55 counts/s à $60^\circ C$.

L'intensité maximum du pic de la liaison SiO_2 centrée à 103.9 eV, est de 31 counts/s avant gravure, 44 counts/s après gravure à $40^\circ C$ et 52 counts/s à $60^\circ C$.

L'intensité maximum du pic de la liaison $SiOF$ centrée à 104.6 eV, est de 10 counts/s avant gravure, 6 counts/s après gravure à $40^\circ C$ et 14 counts/s à $60^\circ C$.

Après gravure à basse température $40 - 60^\circ C$ la composition de la surface du nitrure de silicium est très semblable à celle avant gravure. Il apparait que plus la température augmente plus les contributions du pic SiO_2 , $SiOF$ et $SiON$ augmentent. En revanche la contribution SiN reste stable autour de 130 counts/s toutefois bien supérieure à la contribution avant gravure.

La Fig.3.23 présente l'évolution des contributions du pic Si_{2p} après gravure pour la gamme de température $70 - 90^\circ C$.

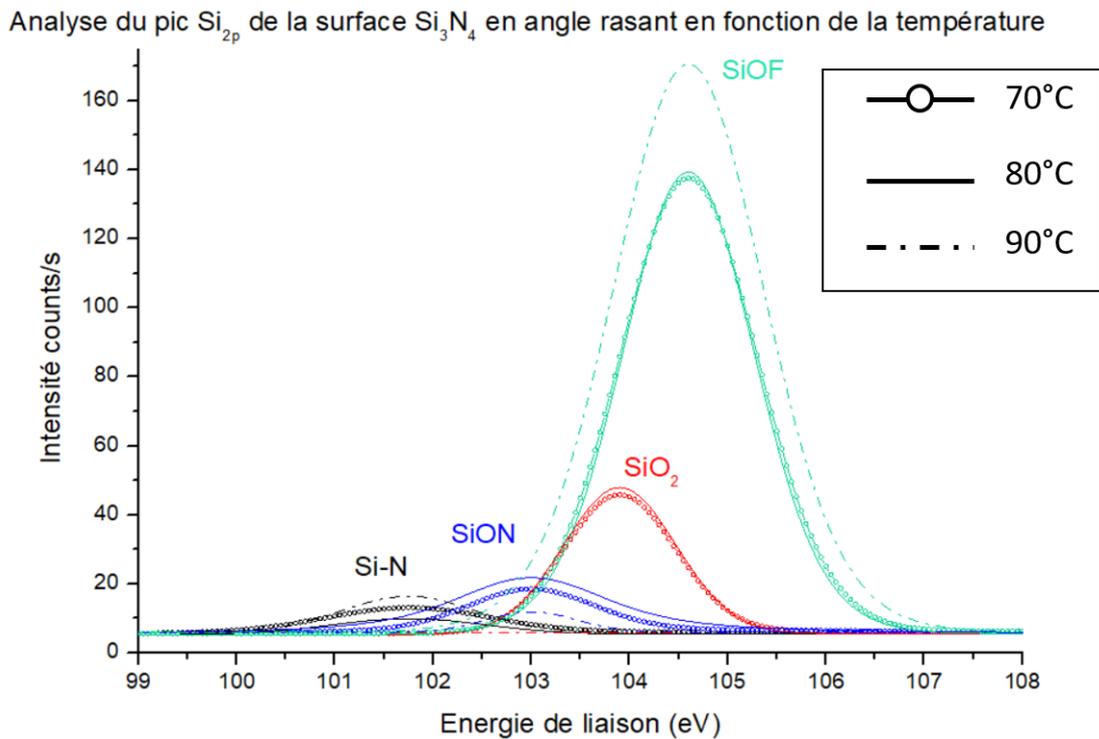


FIGURE 3.23 – Déconvolution du pic Si_{2p} des échantillons de Si_3N_4 après gravure : $70^\circ C$ en trait + motif de cercle, $80^\circ C$ trait plein, $90^\circ C$ pointillé

L'intensité maximum du pic de la liaison SiN centrée à 101.75 eV , est de 13 counts/s après gravure $70^\circ C$, 10 counts/s après gravure à $80^\circ C$ et 16 counts/s à $90^\circ C$. La contribution SiN du pic Si_{2p} est alors minoritaire.

L'intensité maximum du pic de la liaison $SiON$ centrée à 103 eV , est de 19 counts/s après gravure $70^\circ C$, 22 counts/s après gravure à $80^\circ C$ et 12 counts/s à $90^\circ C$.

L'intensité maximum du pic de la liaison SiO_2 centrée à 103.9 eV , est de 46 counts/s après gravure $70^\circ C$, 48 counts/s après gravure à $80^\circ C$ et 0 counts/s à $90^\circ C$.

L'intensité maximum du pic de la liaison $SiOF$ centrée à 104.6 eV , est de 138 counts/s après gravure $70^\circ C$, 140 counts/s après gravure à $80^\circ C$ et 171 counts/s à $90^\circ C$. La contribution $SiOF$ du pic Si_{2p} devient alors majoritaire.

Après gravure dans la gamme $70 - 90^\circ C$ la composition de la surface du nitrure de silicium est très différente de celle avant gravure. Le pic Si_{2p} est majoritairement composé de liaison $SiOF$ et dans une moindre mesure de SiO_2 et $SiON$. La quantité de liaison SiN est en revanche négligeable devant le reste.

L'analyse de la surface par ARXPS confirme qu'il existe deux types de mécanismes de gravure, se traduisant par une modification de la composition de la surface du nitrure. Il apparaît que cette transition est très brutale et se réalise entre 60 et $70^\circ C$. Au-delà de $70^\circ C$ la composition de la surface reste quasiment la même lorsque la température augmente.

La fig.3.24 résume la composition de pic Si_{2p} pour toutes les températures.

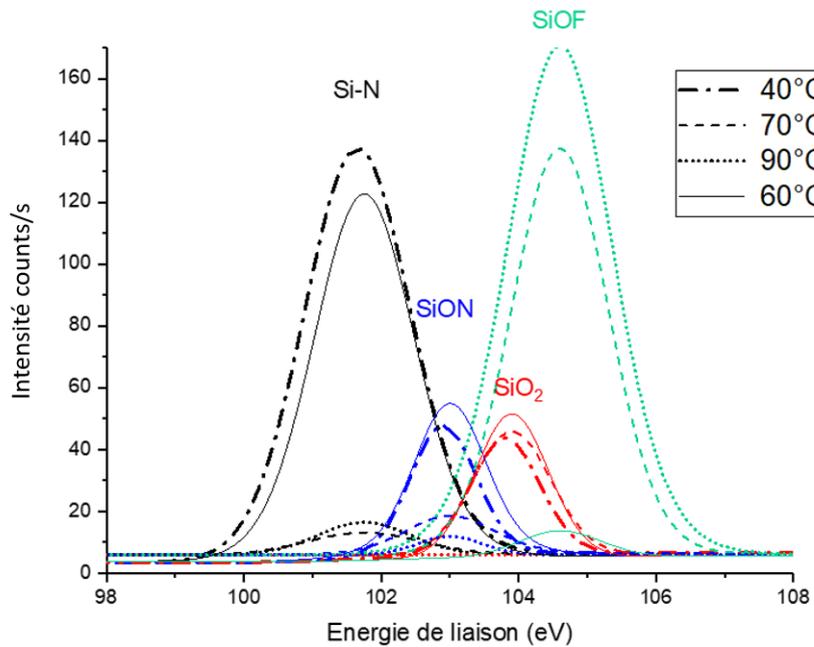


FIGURE 3.24 – Déconvolution du pic Si_{2p} des échantillons de Si_3N_4 après gravure.

En conclusion, l'analyse XPS du pic Si_{2p} en angle rasant Fig.3.24 montre qu'en fonction de la température, on distingue clairement un régime avant $70^\circ C$ et un autre après $70^\circ C$.

Pour les basses températures ($40 - 60^\circ C$), la composition du pic Si_{2p} reste semblable à sa composition avant gravure, avec une contribution majoritaire des liaisons $Si - N$ devant les liaisons $SiON$, SiO_2 et $SiOF$. Il est intéressant de noter ici qu'en dépit d'une très forte densité de Fluor il y a très peu de liaisons $SiOF$ détectées à basse température, ce qui suggère que la plupart du Fluor atomique est piégée/physisorbée en surface (peut-être sous forme de HF) sans pour autant former de liaisons covalentes avec le Silicium. Il y a très peu de différence entre $40^\circ C$ et $60^\circ C$, ce qui est cohérent avec la vitesse de gravure qui reste quasi constante (voir Fig.3.18).

Mais à partir de $70^\circ C$, la contribution des liaisons $SiOF$ composant le pic Si_{2p} devient soudainement majoritaire devant les contributions SiN , SiO_2 et $SiON$. De plus la contribution SiO_2 est très marquée à $70^\circ C$ en comparaison de toutes les autres températures. Donc, à partir de $70^\circ C$, la surface devient soudainement fortement oxydée et fluorée. Cela est à mettre en relation avec la chute de la vitesse de gravure entre 60 et $80^\circ C$. A plus haute température, la contribution $SiOF$ prédomine et il n'y a plus de SiO_2 détecté. Afin de pouvoir illustrer l'évolution de la composition de la couche modifiée de Si_3N_4 après gravure en fonction de la température, nous avons rassemblé dans un seul et même histogramme (voir Fig.3.25) l'analyse XPS quantitative mesurée à l'angle 61.25° . L'angle 61.25° a été choisi car il permet d'avoir une vision centrée sur la composition de la couche modifiée, sans pour autant être trop influencé ni par l'état de surface (qui pourrait être contaminé) ni par le nitrure non gravé en profondeur.

Composition de la couche modifiée de Si_3N_4 en fonction de la température

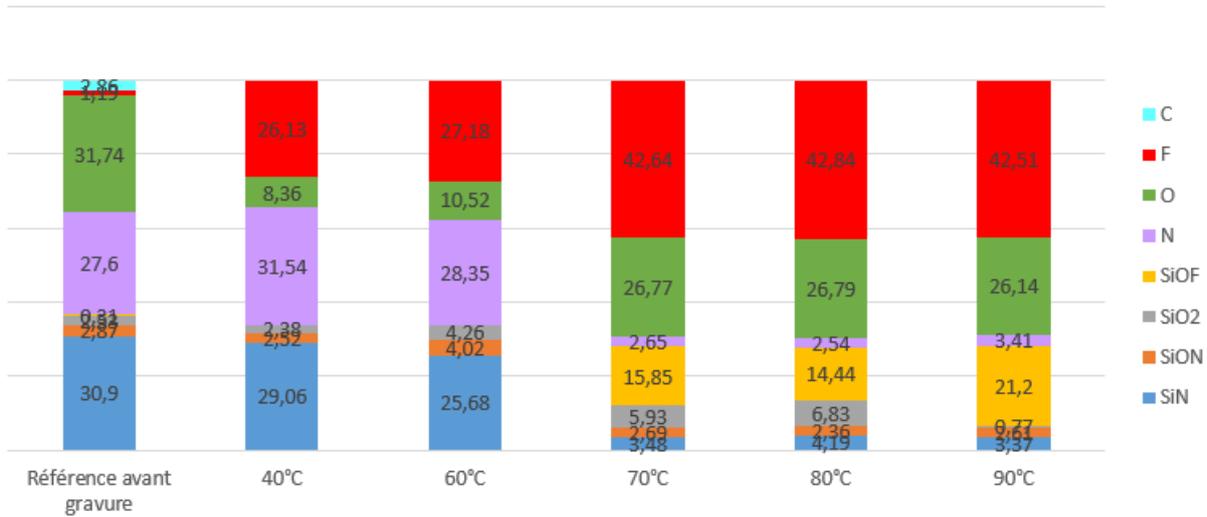


FIGURE 3.25 – Etude de la composition de la couche modifiée (via XPS) en fonction de la température.

L'information importante qui apparaît sur la Fig.3.25 est que la composition chimique et l'épaisseur de la couche changent brutalement à 70°C . En effet, la contribution $\text{Si} - \text{N}$ du substrat de référence est bien visible (donc peu écranté par la couche réactive) à basse température alors que ce signal a quasiment disparu au dessus de 70°C indiquant la formation d'une épaisse couche réactive à haute température.

L'étude par XPS de la composition de la couche modifiée en fonction de la température a été complétée par une analyse XPS angulaire. Ainsi, pour chaque température, le profil des concentrations atomiques est tracé en fonction de la profondeur.

La Fig.3.26 et la Fig.3.27 représente le profil en composition de la couche modifiée en fonction de la profondeur après gravure à 40°C et 60°C .

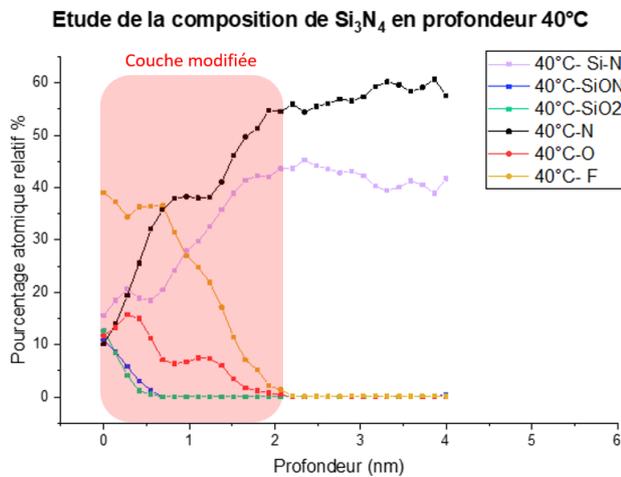


FIGURE 3.26 – Etude de la composition de la couche modifiée de Si_3N_4 après gravure à 40°C

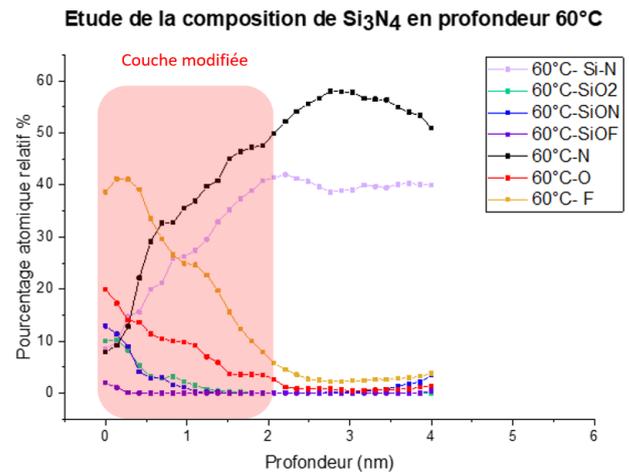


FIGURE 3.27 – Etude de la composition de la couche modifiée de Si_3N_4 après gravure à 60°C

De 40°C à 60°C : (voir Fig.3.26 et Fig.3.27), la couche modifiée est ultramince, profonde

d'environ 2nm. Il convient donc d'être particulièrement prudent sur l'analyse angulaire, sachant que le plasma de déclampage apporte de l'Azote et du Fluor sur la surface gravée. Ce que nous pouvons dire de cette couche est qu'elle est :

- Très fortement fluorée en extrême surface (environ 40%) et plus on s'enfonce plus la quantité de fluor diminue pour finalement être nulle à 2 nm de profondeur. Ce Fluor n'est pas lié au Silicium (très peu de liaisons $SiOF$), il est donc probablement physisorbé en surface.
- La couche modifiée est oxydée à hauteur 10 – 20% sur toute sa profondeur.
- La couche modifiée est fortement déplétée en azote (seulement 10% en surface), puis le pourcentage augmente avec la profondeur pour finalement atteindre 60%.
- Le silicium est lié en surface à l'oxygène et à l'azote. On observe en extrême surface (0.5 nm) la formation de 10% de SiO_2 et $SiON$. Le reste du silicium est lié à l'azote soit un gradient variant de 10 à 40% : le pourcentage de liaisons $SiON$ augmente progressivement en suivant la tendance de l'azote.

En conclusion dans la gamme $40^\circ C - 60^\circ C$, l'oxyde natif visible avant gravure est réduit. Il apparaît que le nitrure se grave via la formation d'une couche réactive $SiOF$ riche en Fluor. La température semble avoir peu d'effet sur la couche réactive dans ce régime : elle est légèrement plus épaisse à $60^\circ C$ qu'à $40^\circ C$ mais cette différence reste faible. Cela est en bon accord avec les variations de la vitesse de gravure du Si_3N_4 (qui reste presque stable) autour 27 nm/min, dans cette gamme de température.

La Fig.3.28 et la Fig.3.29 représente le profil en composition de la couche modifiée en fonction de la profondeur après gravure à $70^\circ C$ et $80^\circ C$.

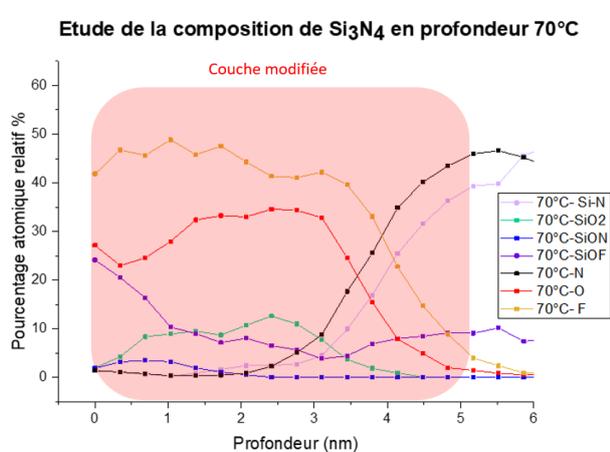


FIGURE 3.28 – Etude de la composition de la couche modifiée de Si_3N_4 après gravure à $70^\circ C$

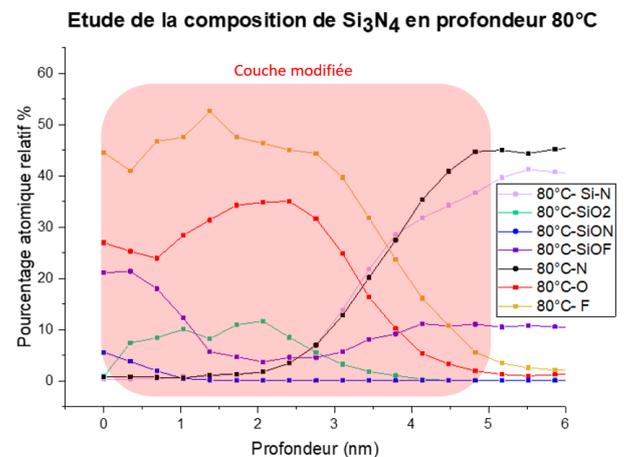


FIGURE 3.29 – Etude de la composition de la couche modifiée de Si_3N_4 après gravure à $80^\circ C$

Dans la gamme $70^\circ C - 80^\circ C$: (voir Fig.3.28 et Fig.3.29), il se produit un changement radical dans la couche réactive qui pilote la gravure. Cette dernière devient soudainement très épaisse (5-6 nm) et peut être décrite schématiquement comme un empilement de 2 couches différentes :

- Les quatre premiers nanomètres sont très riches en fluor (45%) et en oxygène (25%). Il est important de remarquer l'absence totale de l'azote dans cette première zone. Par conséquent le silicium est lié à l'oxygène et au fluor sous la forme de SiO_2 et $SiOF$.
- De 4 à 6 nanomètres de profondeur, nous trouvons une couche de transition, c'est-à-dire que le pourcentage atomique relatif de l'azote et du silicium augmente brutalement à partir de 4 nm tandis que l'oxygène et le fluor diminuent radicalement pour finalement atteindre une couche SiN non modifiée

Au-delà de 80°C : (voir Fig.3.30), l'épaisseur de la couche modifiée augmente très peu. En revanche nous notons la disparition totale de la contribution SiO_2 dans l'analyse XPS, au profit des liaisons SiOF

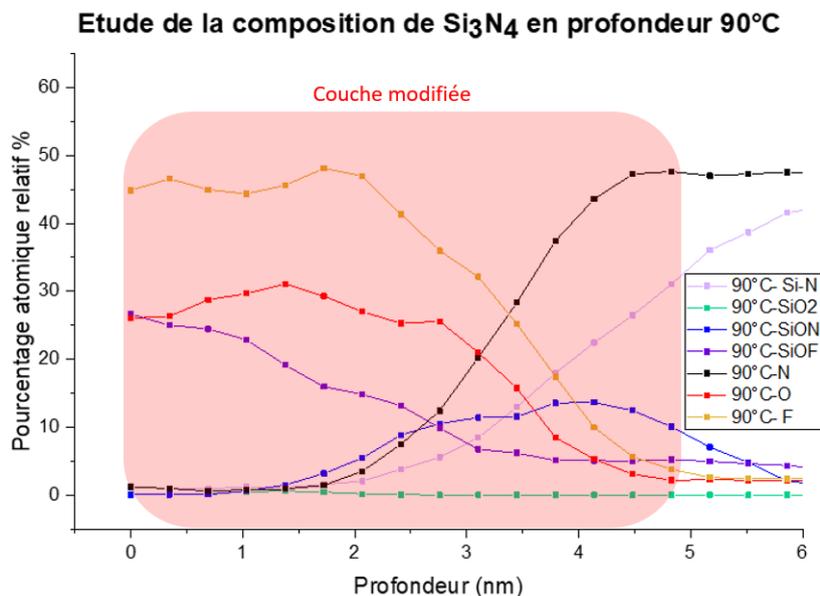


FIGURE 3.30 – Etude de la composition de la couche modifiée de Si_3N_4 après gravure à 90°C

Il apparait donc, que la température de travail modifie la composition et l'épaisseur de la couche modifiée, et que ces modifications sont corrélées aux variations de vitesse de gravure de Si_3N_4 .

Les figures montrent un impressionnant changement de l'épaisseur de la couche réactive, puisqu'elle passe abruptement de 2 nm dans la gamme $40-60^\circ\text{C}$ à plus de 5 nm à partir de 70°C . La corrélation entre l'évolution de la vitesse de gravure du nitrure et la modification en épaisseur de la couche modifiée est donc évidente : il y a un changement de régime de gravure soudain à 70°C .

La chute de la vitesse de gravure s'explique donc par la formation soudaine d'une épaisse couche de SiO_2 combinée à des liaisons SiOF en surface (à 80°C la couche modifiée est composée à 10% de SiO_2 sur 4 nm de profondeur et 20% de SiOF sur le premier nanomètre). La chimie de gravure que nous utilisons étant sélective à l'oxyde, il s'ensuit que la couche modifiée fortement oxydée joue le rôle de couche barrière et freine la vitesse de gravure.

A partir de 90°C la vitesse de gravure ré-augmente ce qui semble être corrélé avec la disparition de la contribution de SiO_2 en faveur de SiOF , ainsi sans doute qu'à l'activation thermique de la gravure.

Notons que le fluor est un petit atome, susceptible (au même titre que l'oxygène) de diffuser dans les matériaux, en particulier à haute température ou en présence de défauts. Il n'est donc pas étonnant de trouver une couche réactive de plusieurs nanomètres d'épaisseur même en l'absence de bombardements ioniques énergétiques lorsque la température augmente. En plus de l'évolution de la profondeur de la couche modifiée, on observe une modification de sa composition en fonction de la température.

Il est important de noter que le modèle utilisé pour analyser les données en XPS angulaire a ses limites, et qu'au-delà de 6 nm le modèle sans contrainte n'est plus très fiable : la chute du pourcentage d'azote à 70°C de même que la présence de liaisons SiOF au-delà de 4 nm sont des artefacts. En conclusion on observe pour toutes les températures une couche réactive fortement

oxydée et fluorée sur les premiers nanomètres. Selon la température de travail, soit au-dessus ou en dessous de 70°C , la couche modifiée évolue autant en épaisseur que dans sa composition. Plus cette couche modifiée est épaisse et oxydée en profondeur plus la vitesse de gravure du nitrure de silicium est lente. En effet La Chimie de Gravure 3.2 étant sélective à l'oxyde on observe inévitablement une diminution de la vitesse de gravure du nitrure si ce dernier est oxydé.

L'analyse de la couche modifiée par XPS a donc permis de mieux comprendre les phénomènes expliquant l'existence des deux régimes de gravure.

Afin de caractériser la couche modifiée nous avons aussi étudiée la surface de Si_3N_4 par AFM en fonction de la température. La Fig.3.31 représente l'évolution des mesures de rugosité de Si_3N_4 en fonction de la température.

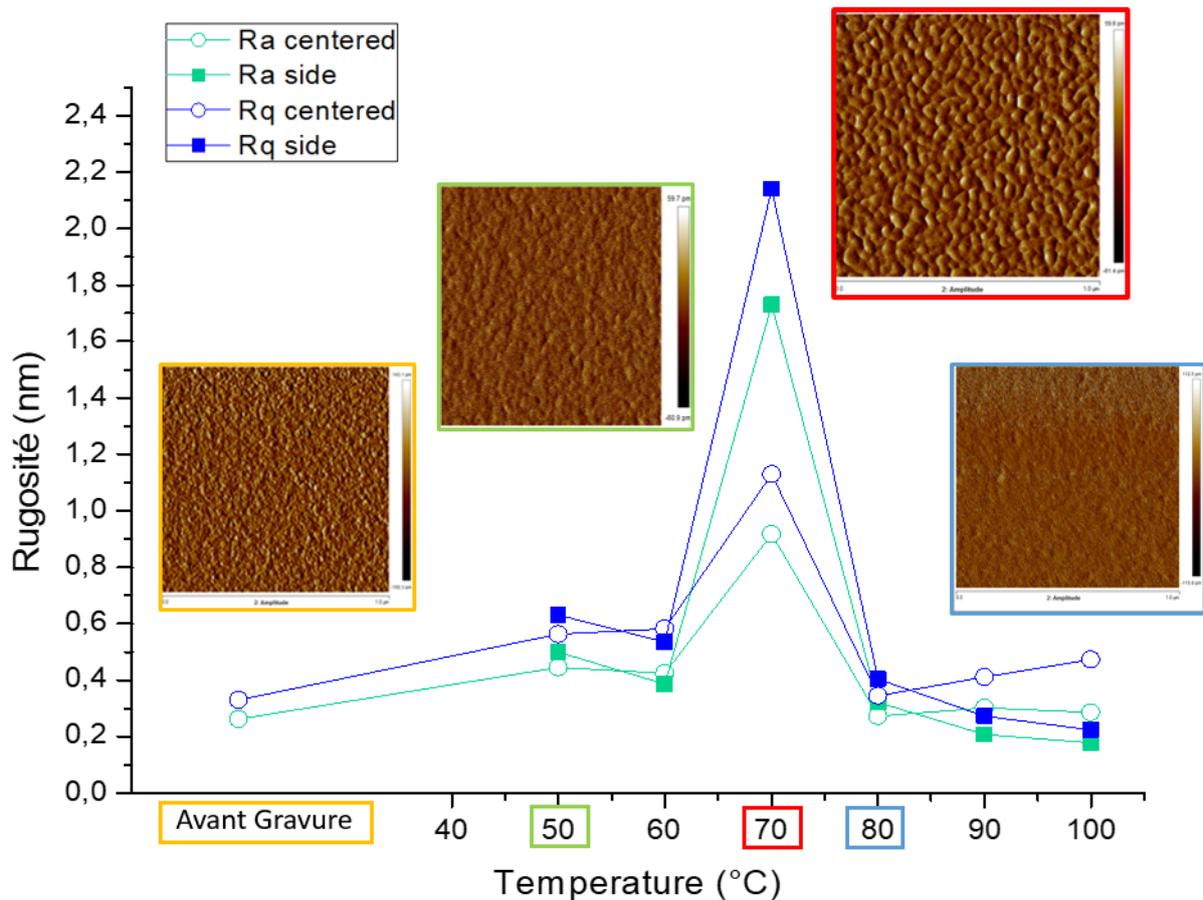


FIGURE 3.31 – Mesure de la rugosité de Si_3N_4 après gravure en fonction de la température au centre et en bord de plaque. Ra (= rugosité arithmétique), Rq(= rugosité quadratique)

Avant gravure la rugosité de surface est autour de 0.3 nm. Après gravure il apparaît que la rugosité reste en moyenne comprise entre 0.2 et 0.6 nm, sauf pour la température caractéristique de 70°C . L'analyse détaillée de la surface après gravure par AFM montre que la rugosité mesurée après gravure dans la gamme $40 - 60^{\circ}\text{C}$ (voir l'encadré vert de la Fig.3.31) est légèrement supérieure à la rugosité pour des conditions de travail comprises entre 80°C et 100°C . La rugosité mesurée à basse température est égale à 0.5-0.6 nm pour le Ra et 0.8 nm pour le Rq alors qu'à partir de 80°C la rugosité de la surface devient minimale ($Ra \approx 0.3\text{nm}$) et cette dernière est exempte de modifications structurales (voir l'encadré bleu de la Fig.3.31). Il semblerait que la couche modifiée formée à basse température soit plus rugueuse que la couche modifiée formée à haute température, bien que cette dernière soit plus épaisse.

A 70°C particulièrement, nous observons notamment l'apparition d'une surface de type « coussins agglomérés » (voir l'encadré rouge de la Fig.3.31). La rugosité mesurée (à 70°C) à la température de transition entre les deux régimes de gravure est maximum : avec un $R_a > 1\text{nm}$ et un $R_q > 2\text{nm}$. La surface observée à 70°C donne à voir une couche modifiée très perturbée. Il est probable que cela soit associé à la présence de SiO_2 dans cette couche : la chimie de gravure étant sélective, la formation de SiO_2 pourrait mener à une sorte de micromasquage qui se traduit par une forte rugosité à cette température critique.

En conclusion, la vitesse de gravure du nitrure de silicium est fortement corrélée à la composition chimique et à l'épaisseur de la couche modifiée. De plus, cette dernière évolue en fonction de la température, modifiant ainsi les mécanismes responsables de la gravure. Le changement de régime de gravure se manifeste macroscopiquement à 70°C par la formation d'une couche très perturbée de type « coussins agglomérés ».

Notons que l'ensemble des analyses ont été menées après 120 secondes de gravure, et que par conséquent l'ensemble de cette étude permet de caractériser seulement la surface à un instant $t (= 120\text{s})$.

Dans le paragraphe suivant la gravure de Si_3N_4 sera suivie en fonction du temps de gravure pour différentes températures. Le but étant d'analyser par ellipsométrie cinétique et XPS les modifications d'épaisseur et de composition du nitrure de silicium au cours de la gravure.

3.2.2.2 Cinétique de croissance de la couche modifiée

Dans le cadre de notre étude, les échantillons utilisés sont des nitrures LPCVD ($> 70\text{ nm}$) épais pleine plaque, car les vitesses de gravures sont élevées. Mais le modèle ellipsométrique est limité par les fortes épaisseurs. Cependant, puisque nous sommes seulement intéressés par la variation des vitesses de gravure et non par leur valeur précise à un temps donné, la fine précision du modèle devient secondaire.

La Fig.3.32 montre les variations dans le temps de l'épaisseur consommée de Si_3N_4 pendant sa gravure à différentes températures et la Fig.3.33 présente la vitesse de gravure de Si_3N_4 en fonction du temps à différentes températures, déduite par dérivation des courbes précédentes.

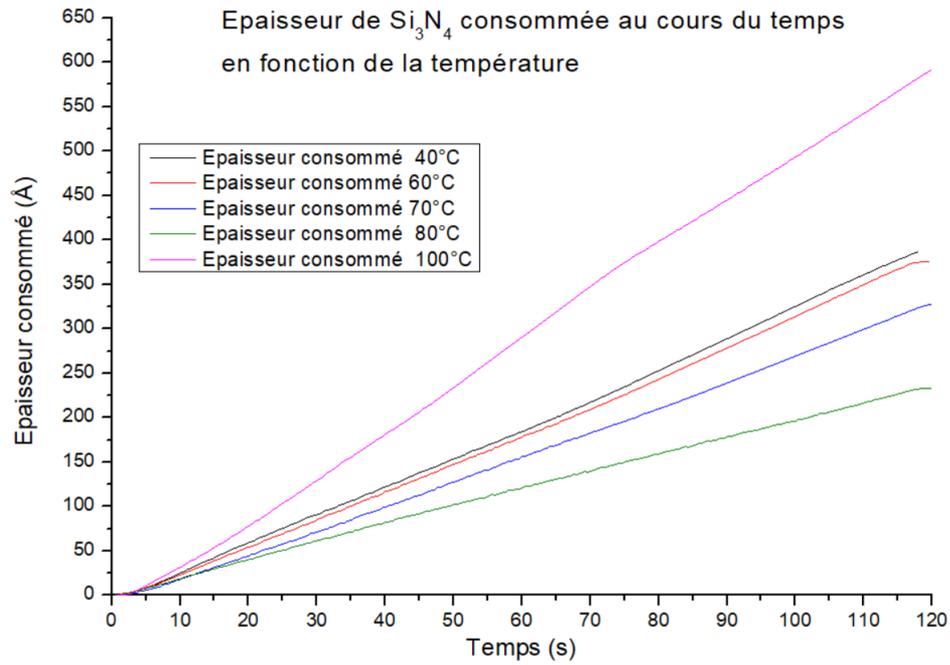


FIGURE 3.32 – Évolution de l'épaisseur de nitrure de silicium consommé au cours du temps, en fonction de la température

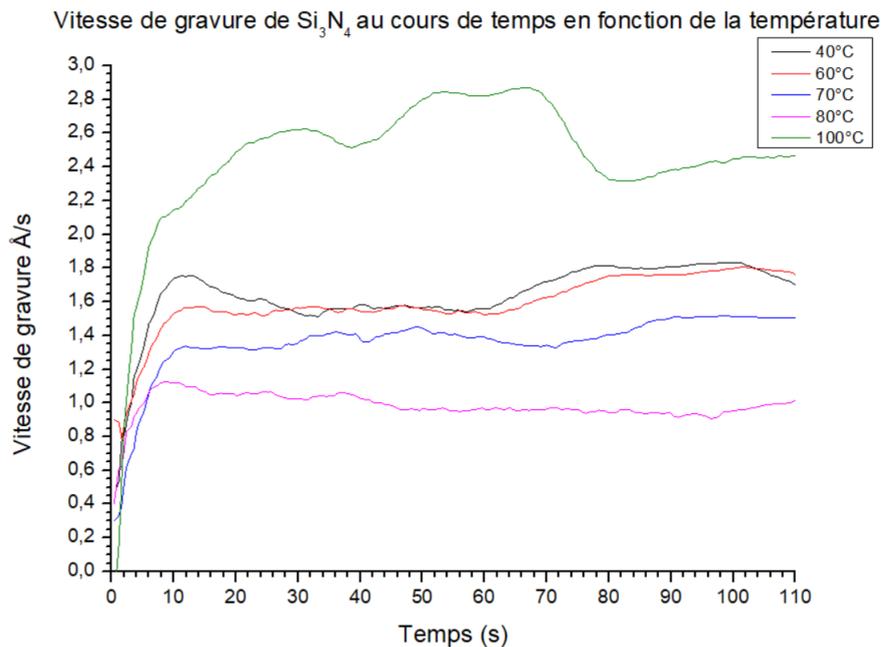


FIGURE 3.33 – Évolution de la vitesse de gravure du nitrure de silicium au cours du temps, en fonction de la température

Deux zones peuvent être identifiées Fig.3.33 :

- Une phase d'initiation de la gravure est observée durant laquelle la vitesse de gravure augmente de façon linéaire avant de saturer plus ou moins rapidement. Cette période d'initiation varie entre 8 et 22 secondes et elle correspond à l'arrivée des espèces réactives en surface et à la formation de la couche réactive.
- Passée la phase d'initiation la vitesse de gravure a atteint son état stationnaire et se stabilise autour d'une valeur moyenne. Cette valeur moyenne dépend de la température de gravure.

Le phase d'initiation dure plus longtemps à mesure que l'on augmente la température, comme illustré dans le Tableau.3.3. Cela suggère simplement qu'il y a un lien direct entre l'épaisseur de la couche réactive et son temps de formation : il faut du temps aux espèces réactives pour diffuser en profondeur dans le Si_3N_4 .

La vitesse de gravure moyenne atteinte à l'état stationnaire suit le même évolution en température que celle mise en évidence dans la Fig.3.18. C'est-à-dire que la vitesse de gravure est quasiment la même dans la gamme $40 - 60^\circ C$, stabilisée autour de 1.55 \AA/s . A partir de $70^\circ C$ la vitesse de gravure diminue pour atteindre finalement son minimum à $80^\circ C$ qui est de 1 \AA/s . Puis au-delà de $80^\circ C$ la vitesse de gravure ré-augmente en fonction de la température 2.8 \AA/s à $100^\circ C$. Les vitesses de gravure moyennes mesurées à l'état stationnaire sont rassemblées dans le Tableau.3.3

Température ($^\circ C$)	Vitesse de gravure lors de la phase d'initiation \AA/s	Temps d'initiation (s)	vitesse de gravure moyenne \AA/s
35	1.75	13	1.55
40	1.75	12	1.55
50	1.7	15	1.55
60	1.55	14	1.55
70	1.35	12	1.4
80	1.12	9	1
90	0.97	11	1
100	2.1	22	2.7
110	2.8	22	2.8

TABLE 3.3 – Évolution de la vitesse de gravure stationnaire du nitrure de silicium et du temps de phase d'initiation en fonction de la température

L'étude de la gravure du nitrure de silicium par ellipsometrie in-situ montre une évolution de la vitesse de gravure au cours du temps et en fonction de la température. Afin de compléter cette première étude, les échantillons de Si_3N_4 sont analysés par XPS angulaire après 30 secondes, 90 secondes et 120 secondes de gravure à $40^\circ C$ et $70^\circ C$ (voir les Figures ci-après). L'analyse de la surface à haute température (par exemple $110^\circ C$) s'avère être plus compliquée car après des temps de gravure longs ($\approx 80s$) l'ensemble du nitrure est consommé. Pour cette raison, seuls les temps de gravure 30 et 60 secondes seront analysés par XPS angulaire.

Les Fig.3.34 et Fig.3.35 présentent les profils de concentration de l'Oxygène en fonction de la profondeur et du temps de gravure.

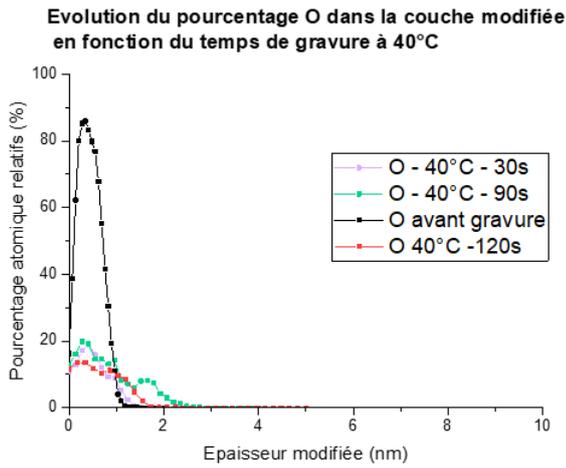


FIGURE 3.34 – Evolution du profil d’oxygène de la couche modifiée en fonction du temps à 40°C

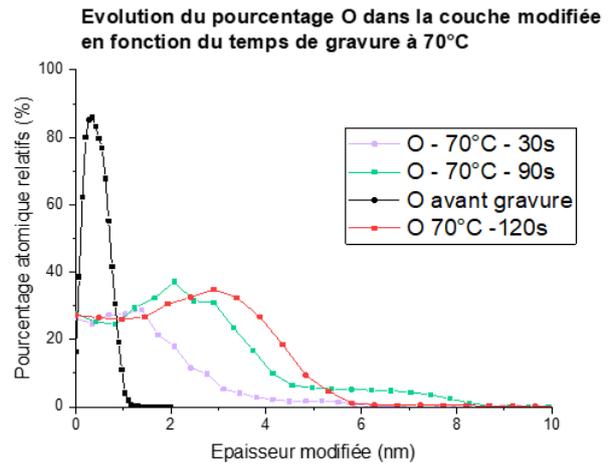


FIGURE 3.35 – Evolution du profil d’oxygène de la couche modifiée en fonction du temps à 70°C

Les Fig.3.36 et Fig.3.37 présentent les profils de concentration de l’azote en fonction de la profondeur et du temps de gravure.

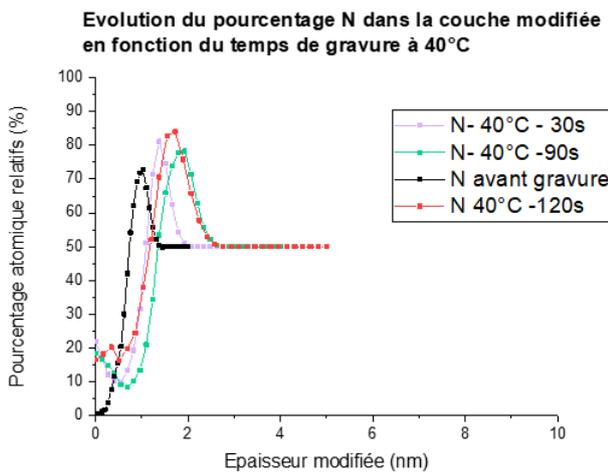


FIGURE 3.36 – Evolution du profil d’azote de la couche modifiée en fonction du temps à 40°C

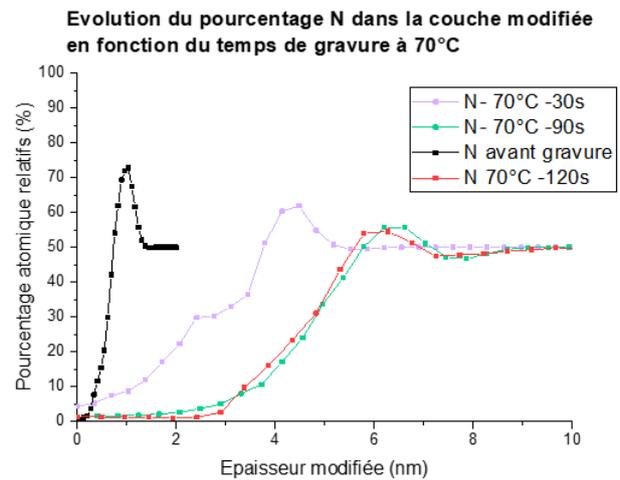


FIGURE 3.37 – Evolution du profil d’azote de la couche modifiée en fonction du temps à 70°C

les Fig3.38 et Fig3.39 présentent les profils de concentration du Fluor en fonction de la profondeur au cours du temps.

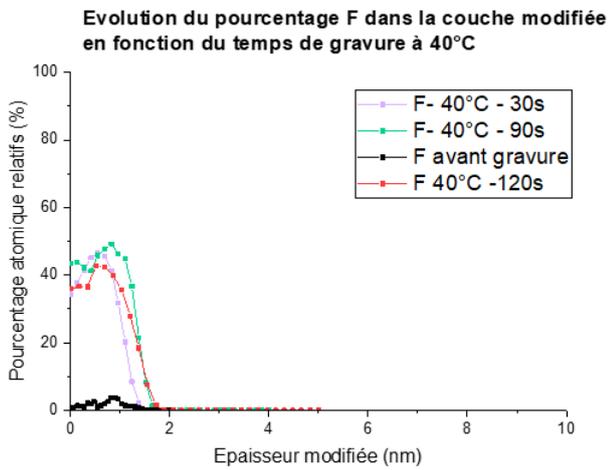


FIGURE 3.38 – Évolution du profil de fluor de la couche modifiée en fonction du temps à 40°C

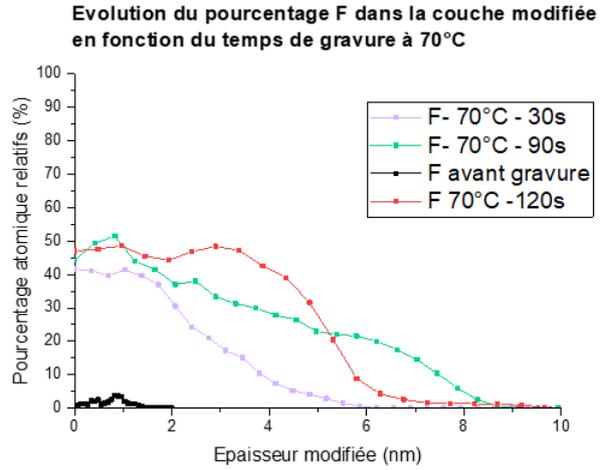


FIGURE 3.39 – Evolution du profil de fluor de la couche modifiée en fonction du temps à 70°C

La Fig.3.40 présente les profils de concentration après gravure à 110°C de l'oxygène de l'azote du fluor et du silicium en fonction de la profondeur et du temps de gravure.

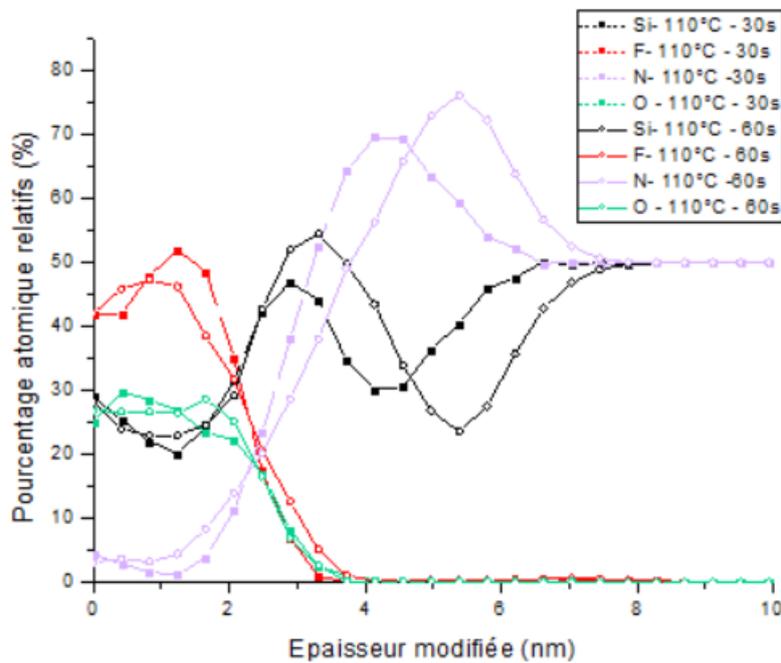


FIGURE 3.40 – Evolution du profil en composition de la couche modifiée en fonction du temps de gravure à 110°C

Il apparaît clairement qu'à 40°C, Fig.3.34 et Fig.3.36 la composition de la couche modifiée n'évolue pas en fonction du temps et son épaisseur reste constante. La couche modifiée épaisse de 2 nm est en partie oxydée en surface (10%) et fortement fluorée (40%). L'état stationnaire est donc déjà atteint après 30 secondes de gravure. Pour les hautes températures 110°C, voir Fig.3.40 la composition de la couche modifiée est la même en fonction du temps et son épaisseur reste constante. La couche modifiée est épaisse de 6 nm et est en partie oxydée (10%) et fluorée (40%) sur les 4 premiers nanomètres. L'état stationnaire est atteint après 30 secondes de gravure.

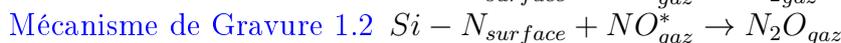
Par contre, la même expérience à 70°C , voir Fig.3.35 et Fig.3.37 montre une très forte différence d'épaisseur de la couche réactive après 30 secondes et 120 secondes de plasma. A 30 secondes, il est clair que l'oxygène et le Fluor n'ont pas eu le temps de diffuser et de se substituer à l'Azote sur plus de 4 nm de profondeur, alors qu'après 120 secondes nous trouvons ces espèces jusqu'à 6 nm de profondeur. Notons qu'il y a très peu d'évolution de la composition chimique de la couche au cours du temps : les profils de O et N montrent clairement le « front » d'oxydation se propageant dans le temps au fur et à mesure de la diffusion de l'Oxygène et du Fluor couplé à la désorption de l'Azote. La couche modifiée épaisse en fonction de l'avancement du « front » d'oxydation.

En conclusion la vitesse de gravure n'évolue pas seulement en fonction de la température de gravure mais aussi en fonction du temps. Notamment à la température de rupture 70°C il existe un temps de latence situé entre 30 et 90 secondes avant que la couche modifiée soit stabilisée en épaisseur et en composition chimique. En revanche à basse température à 40°C , la couche modifiée est établie et stable (autour de 2-3 nm d'épaisseur) dès les 30 premières secondes. A haute température 110°C il en est de même, la couche modifiée est stable dès les 30 premières secondes en composition et en profondeur autour de 6 nm. Pour assurer la reproductibilité des résultats il est nécessaire d'effectuer des gravures d'au moins 90s.

3.2.2.3 Caractérisation du plasma par spectroscopie VUV

Les mécanismes de gravure de Si_3N_4 via des chimies fluorées enrichies en oxygène ont été étudiés dans la littérature. Les études suggèrent que l'augmentation de la vitesse de gravure du nitrure de silicium s'explique par la formation de monoxyde d'azote lors de la décharge plasma. L'azote réagirait avec l'oxygène pour former du NO^* qui permettrait d'oxyder la surface (formation de N_2 gazeux) ou d'y créer des liaisons pendantes. La vitesse de gravure serait donc liée au flux de NO^* atteignant la surface.

Deux mécanismes de gravure ont été proposés [22][21]) pour expliquer l'augmentation de la vitesse de gravure du nitrure de silicium en présence de NO^* . Le monoxyde d'azote réagirait avec les atomes d'azote en surface du nitrure de silicium pour former du diazote (N_2) et l'atome d'oxygène s'adsorberait à la surface laissant ainsi la surface oxydée. Donc le monoxyde d'azote réagirait avec les atomes d'azote en surface du nitrure pour former du N_2O .



Afin de mieux comprendre les mécanismes de gravure, le mélange gazeux réactif de **La Chimie de Gravure 3.2** est analysé par spectroscopie VUV. Dans un premier temps la formation du monoxyde d'azote NO^* a été étudiée à partir d'un plasma déporté de protoxyde d'azote (N_2O). Le but est d'isoler les raies caractéristiques du NO^* afin de pouvoir mesurer la densité absolue dans le mélange gazeux réactif NF_3/O_2 comme supposé par les travaux de BEE Kastenmeier.

Les raies d'absorption du monoxyde d'azote NO^* sont comprises dans la gamme 150-230 nm. La quantification en densité absolue du monoxyde d'azote formé est mesurée à partir de la raie d'absorption du NO^* centrée à 191.4 nm soit la transition $X^2\Pi \rightarrow C^2\Pi(\nu'' = \nu' = 0)$. La Fig.3.41 représente les raies caractéristiques du NO^* détectées dans des plasmas de $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ pour trois débits massiques différents de N_2O : soit 50 ,100 et 500 sccm. La structure en bande des raies d'absorptions est clairement identifiée dans la gamme 170-240 nm.

Spectre des raies d'absorption de NO*

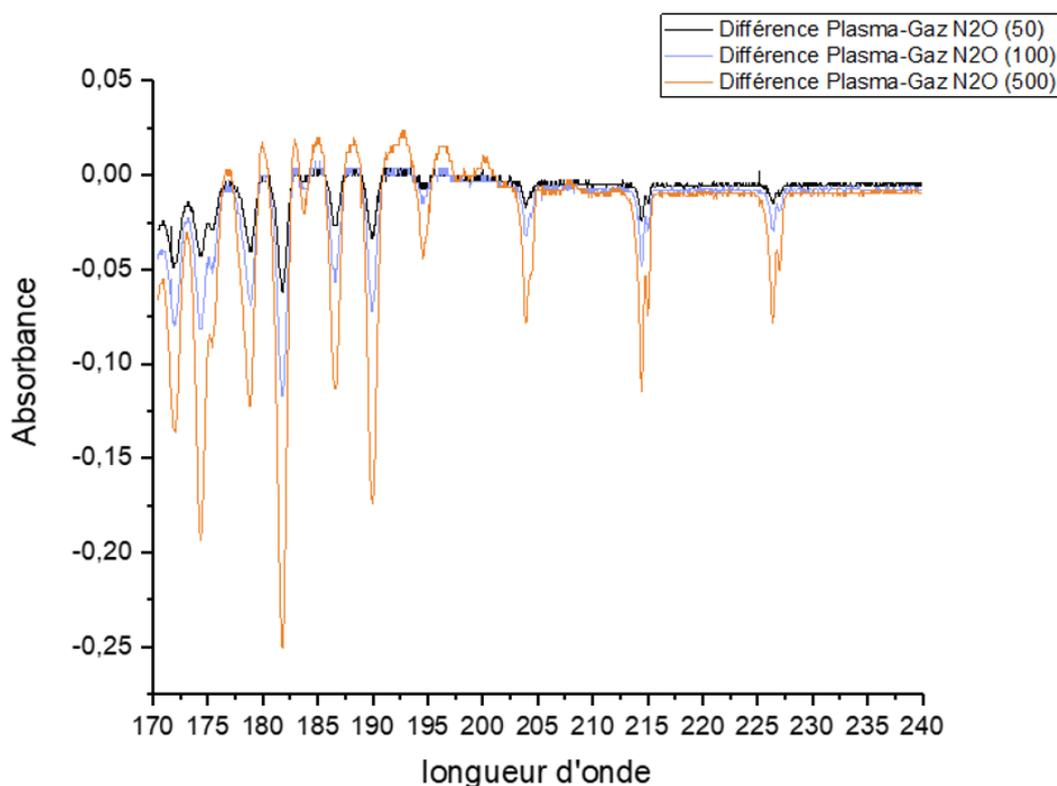


FIGURE 3.41 – Formation de monoxyde d'azote NO^* à partir du mélange de [La Chimie de Gravure 3.2](#). Évolution du signal d'absorption résiduel plasma moins le gaz en fonction du débit massique d'entrée de N_2O soit 50, 100 et 500 sccm

Lors d'une seconde étude le mélange gazeux NF_3/N_2O a été étudié dans le but de suivre l'évolution du monoxyde d'azote NO^* en milieu fluoré voir Fig.3.42.

La courbe bleue représente le mélange $NF_3(50\text{sccm}) + N_2O(500\text{sccm})$. La courbe rouge représente le mélange $NF_3(50\text{sccm}) + N_2O(400\text{sccm})$. La courbe verte représente le mélange $NF_3(50\text{sccm}) + N_2O(350\text{sccm})$.

Il apparait que la présence de NF_3 dans le mélange réactionnel joue énormément sur la densité du monoxyde d'azote détecté et/ou produit. En effet lorsque le rapport NF_3/N_2O augmente, c'est à dire que la concentration en N_2O diminue, alors la détection du NO n'est plus possible. La courbe rouge, correspond au mélange gazeux $NF_3(50\text{sccm}) + N_2O(400\text{sccm})$ et représente la limite à partir de laquelle les raies caractéristiques du NO peuvent être détectées soit un rapport $\frac{NF_3}{N_2O} = 0,125$. Ce résultat suggère que les radicaux réactifs NO^* , sont probablement détruit efficacement par une réaction chimique avec des radicaux NF_x ou F . De plus, l'ajout de NF_3 doit se traduire par une forte électronégativité du plasma, ce qui réduit la densité électronique "ne", et donc la dissociation de N_2O en NO .

Grace à cette étude nous avons montré que la détection du monoxyde d'azote peut s'avérer compliquée en milieu fluoré.

Dans le cadre de notre étude de la gravure du Si_3N_4 par [La Chimie de Gravure 3.2](#), nous avons étudié le plasma par spectroscopie VUV en fonction de la température. La première partie de cette étude consiste à identifier les raies des spectres d'absorption obtenues avec [La Chimie de Gravure 3.2](#) et identifier ou non la présence de NO comme supposé dans la littérature. Les

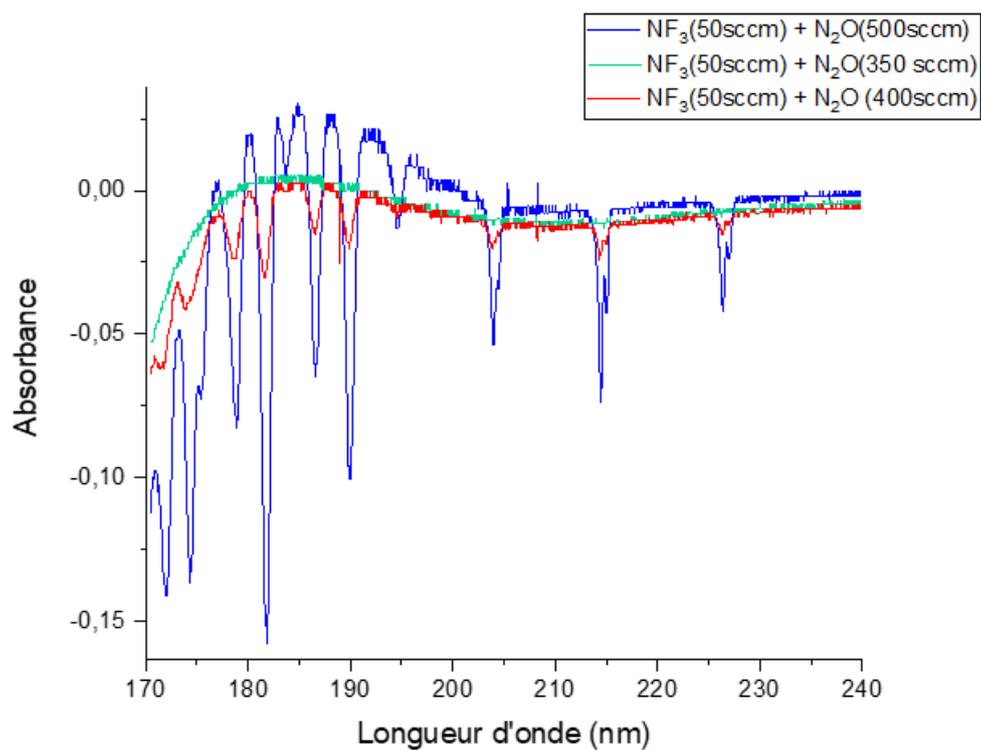


FIGURE 3.42 – Analyse de l'évolution du seuil de détection du monoxyde d'azote NO à partir du mélange NF_3/N_2O . Evolution du signal d'absorption en fonction du rapport $\frac{NF_3}{N_2O}$

densités absolues des espèces seront calculées grâce au protocole de mesure détaillé dans le Chapitre.2.

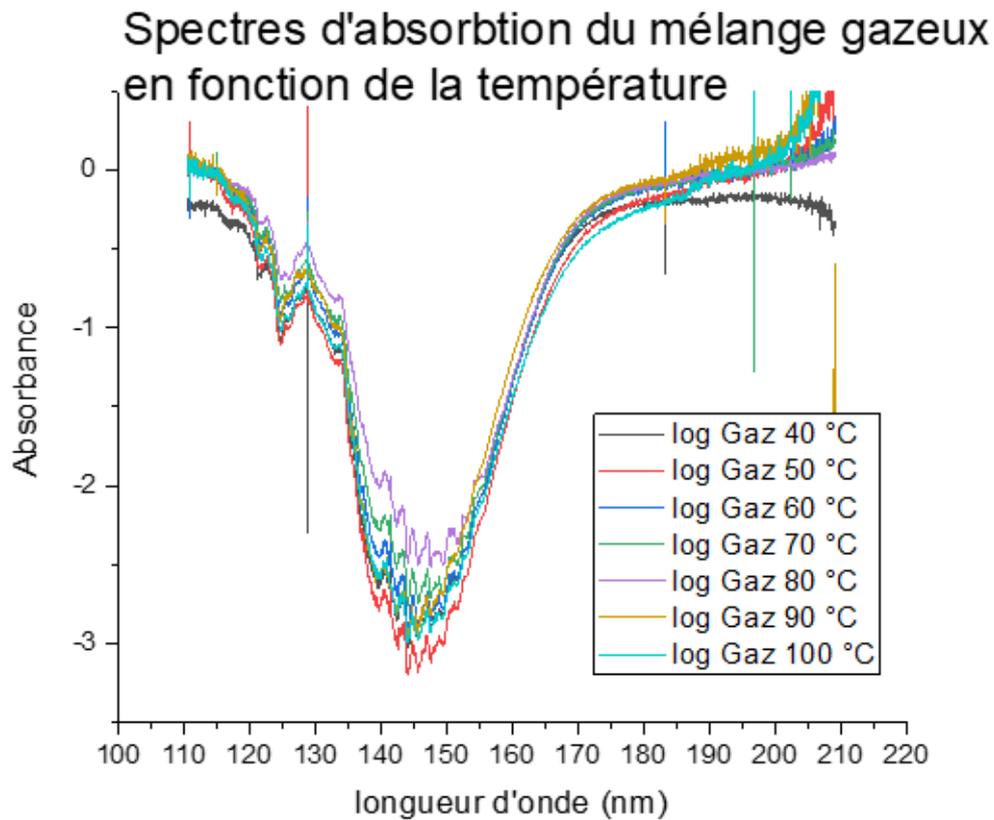


FIGURE 3.43 – Spectre d’absorption du mélange gazeux de [La Chimie de Gravure 3.2](#) (Plasma OFF) en fonction de la température de la chambre

Les spectres d’absorption du mélange gazeux sans plasma, de [La Chimie de Gravure 3.2](#) = $NF_3(70\text{sccm})+O_2(100\text{sccm})+He(830\text{sccm})$ sont présentés Fig.3.43. Les spectres sont caractérisés par un continuum d’absorption s’étalant de 135 à 170 nm dû à la superposition des deux continums d’absorption du dioxygène et du Trifluorure d’azote et des deux bandes étroites d’absorptions (120.5 nm et 124.5 nm) qui sont caractéristiques du dioxygène.

Il s’avère que du fait d’une pression élevée et des débits gazeux importants, l’absorption est très fortement saturée avec des absorbances atteignant la valeur de -3 . Cela pose un problème très sérieux pour notre étude : de fortes variations des densités de NF_3 et O_2 , par exemple dues à l’allumage du plasma, ne vont se traduire que par une faible variation du spectre. En effet, la Fig.3.44 ci-dessous montre les mesures effectuées avec le plasma ON : il est pratiquement impossible de distinguer la différence plasma OFF (Fig.3.43) et plasma ON (Fig.3.44), alors que le plasma doit fortement dissocier NF_3 et O_2 .

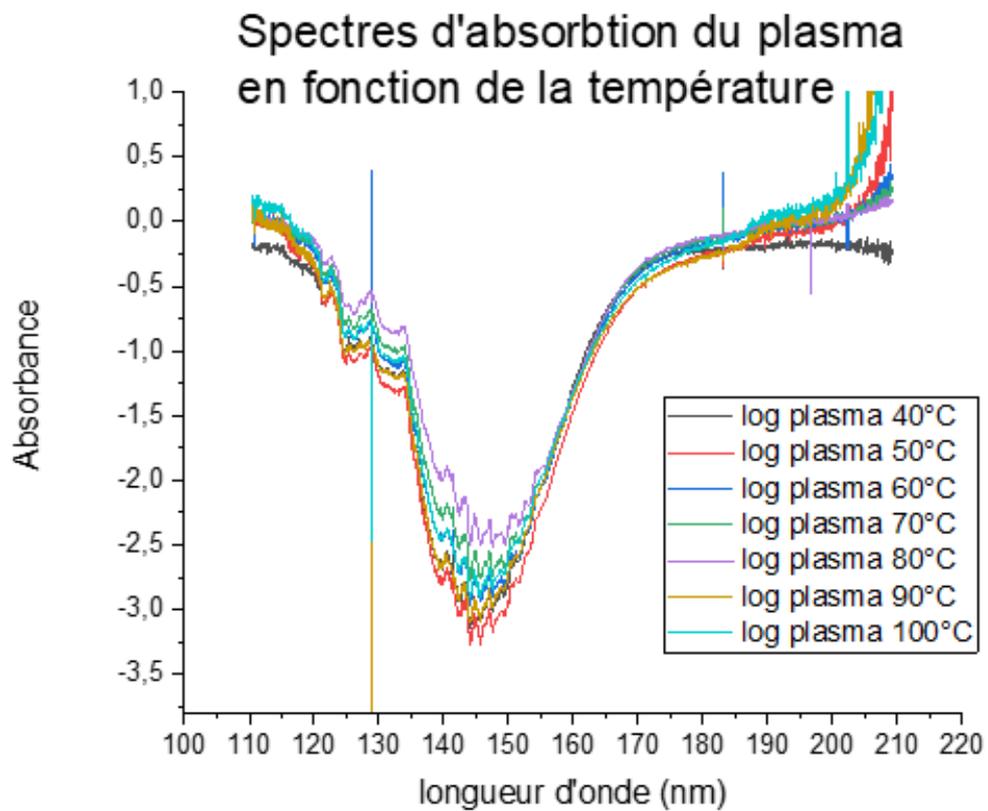


FIGURE 3.44 – Spectre d'absorption du mélange gazeux réactif de [La Chimie de Gravure 3.2](#) (Plasma ON), lors de la gravure du nitrure de silicium, en fonction de la température de la chambre

Pour identifier les espèces formées lors de la décharge plasma, nous avons tracé le résiduel, c'est-à-dire la différence entre le signal du gaz réactif (Plasma ON) et le signal du mélange gazeux (Plasma OFF), et ce en fonction de la température, [Fig.3.45](#).

Spectre d'absorption résiduel

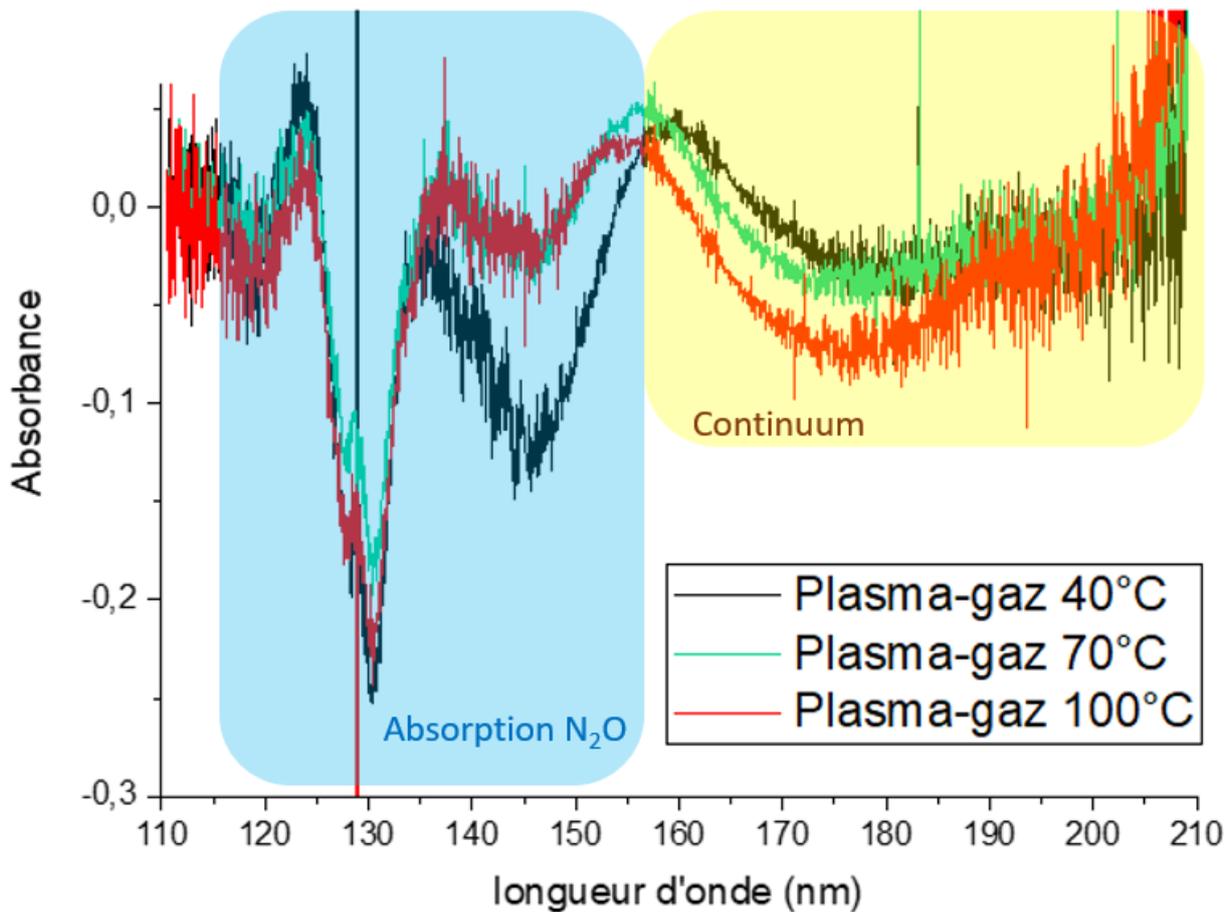


FIGURE 3.45 – Spectre d'absorption du résiduel Plasma-Gaz

Trois bandes d'absorption sont centrées à 128 nm, 130 nm et 145 nm ainsi qu'un continuum d'absorption au-delà de 160nm. La Fig.3.46 représente en jaune le résiduel à 100°C et en bleu la courbe d'identification créés à partir des abaques d'absorption de N_2O . Les pics d'absorption à 130 nm et 145 nm sont dus principalement à l'absorption de N_2O dans la région D (selon la terminologie de Duncan). Par contre, au-dessus de 150 nm, le signal fluctue fortement. Il apparaît que le continuum (la structure larges bandes aux longueurs d'onde élevées) change d'une température à l'autre : il est probable qu'à partir de 150 nm, les oscillations observées ne soient pas dues à une faible absorption mais plutôt à des oscillations de la ligne de base du spectre causées par des fluctuations d'intensité de la lampe. En effet les mesures expérimentales ont été réalisées avec une lampe neuve dont le signal lumineux était très intense et afin d'éviter la saturation, nous avons dû réduire fortement l'ouverture de la fente d'entrée du monochromateur (soit ouverture $20\mu m$), ce qui nous rend sensible aux oscillations mécaniques du système dans son ensemble. Ce phénomène est amplifié par la soustraction des deux signaux (plasma On – plasma OFF) et il est donc plus prudent de ne pas interpréter cette partie spectrale.

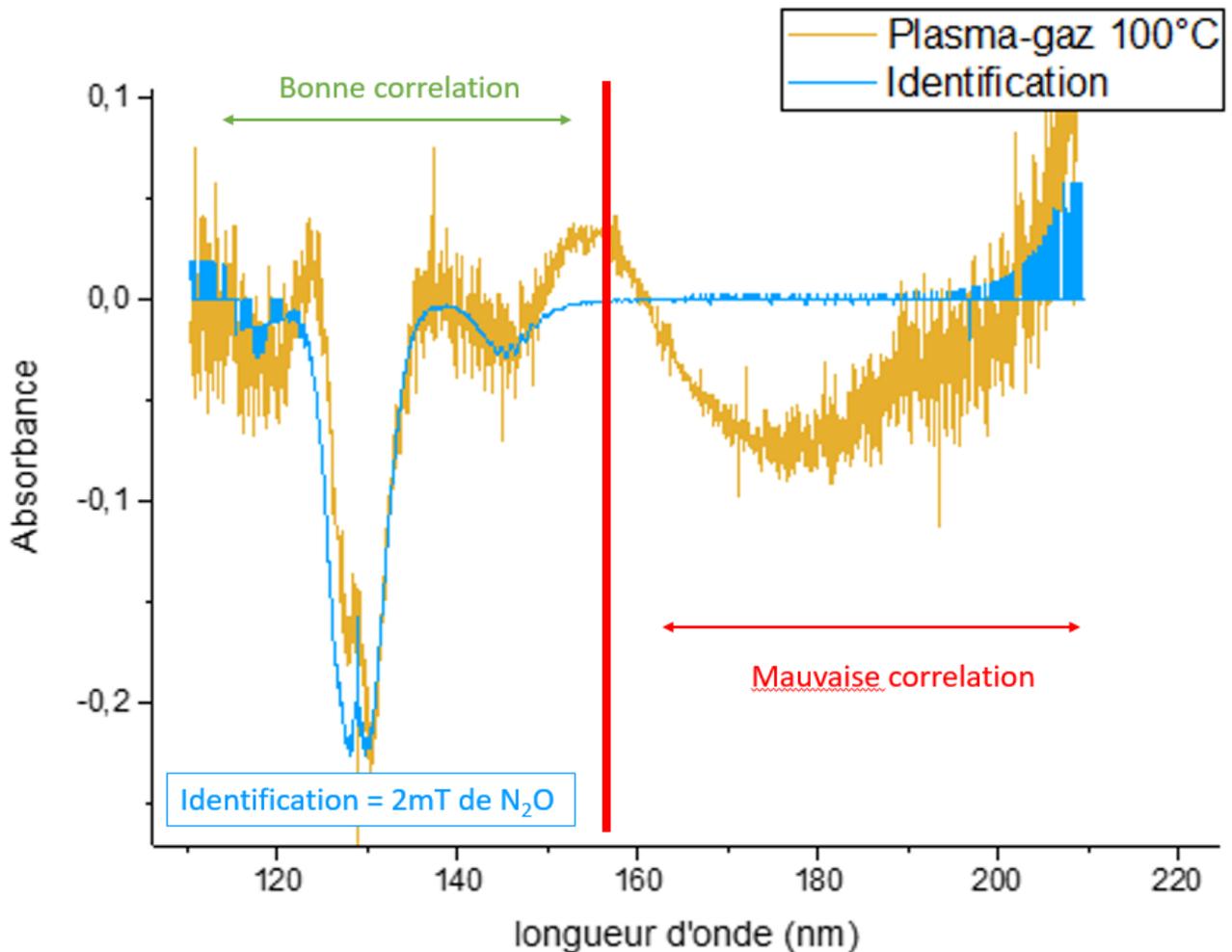


FIGURE 3.46 – Identification du signal résiduel du plasma à 100°C par N_2O

Par conséquent, ce que nous pouvons conclure de ces mesures est que nous détectons la formation d'une faible quantité de N_2O et que le NO^* n'est pas observé. Il est possible en raison de la présence de fluor que le monoxyde d'azote se recombine directement pour former du protoxyde d'azote. Par conséquent aux vues de nos résultats nous pensons que : à l'inverse de la littérature le [Mécanisme de Gravure 1.2](#) $N_{\text{surface}} + \text{NO}_{\text{gaz}}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{\text{gaz}}$ est majoritaire dans les mécanismes de réactions, étant donné que seul le protoxyde d'azote est détecté. Mais même cette hypothèse demeure spéculative car à haute pression de nombreuses réactions en phase gazeuse pourraient aussi mener à la formation de N_2O en partant de NF_3 et O_2 .

Notons que le rôle minoritaire de NO semble logique : dans une chimie riche en O_2 , le flux d'atome O_2 est important et ces derniers sont très efficaces pour oxyder Si_3N_4 : il n'y a donc pas de raison d'invoquer le rôle de NO^* dans cette oxydation dans nos conditions. Aux vues de l'ensemble des analyses, la conclusion que nous tirons est que la gravure résulte simplement d'une compétition entre l'oxydation menée par O_2 et N_2O et la gravure par le fluor atomique, le tout étant arbitré par la température et NO^* jouant un rôle négligeable.

3.2.3 Gravure de SiO_2 : Caractérisation de la couche modifiée

3.2.3.1 Cinétique de la couche modifiée par exposition à [La Chimie de Gravure 3.2](#)

Nous avons mis en évidence dans le paragraphe 3.2.1 page 100 que les vitesses de gravure de l'oxyde de silicium évoluaient exponentiellement en fonction de la température, voir Fig.3.17. Nous avons donc supposé que les mécanismes de gravure étaient les mêmes pour toute la

gamme de température, et que seule l'activation thermique était responsable de l'augmentation de la vitesse de gravure. L'ensemble de cette étude a été menée sur des échantillons d'oxyde de silicium formés par PECVD via un précurseur de TEOS. Nous confirmons tout d'abord l'évolution exponentielle de la vitesse de gravure en fonction de la température (voir Fig.3.47). On peut remarquer que les vitesses de gravures sont légèrement supérieures à celles mesurées dans la Fig.3.17, ce qui s'explique par la densité du matériau. En effet l'oxyde utilisé dans le paragraphe 3.2.1 page 100 est un oxyde thermique réalisé en four alors que l'oxyde gravé pour cette étude est un oxyde formé par un précurseur TEOS dont la température de réalisation est plus basse. La densité de l'oxyde TEOS est donc plus faible.

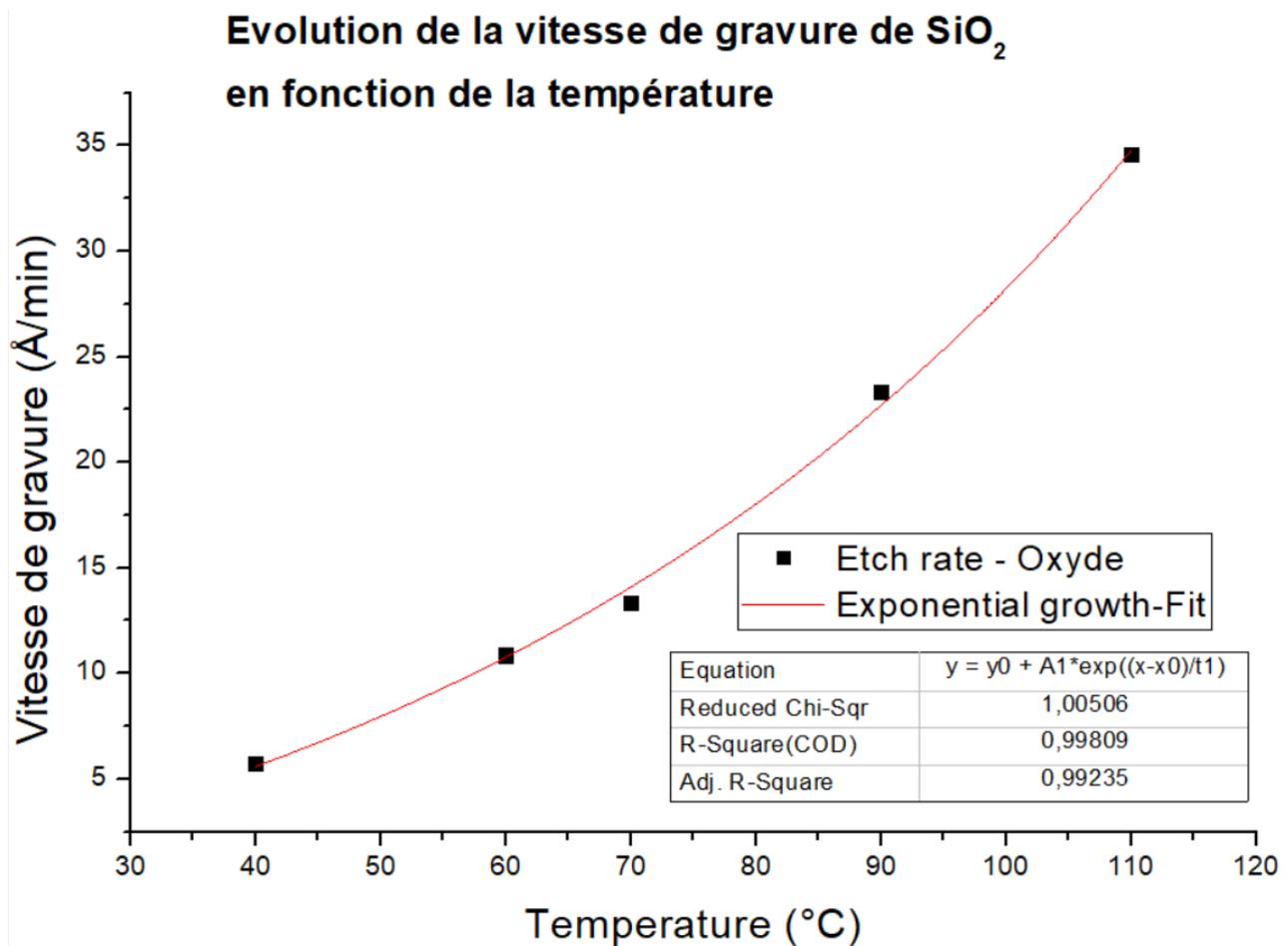


FIGURE 3.47 – Vitesses de gravure de l'oxyde de silicium (TEOS) en fonction de la température.

De la même manière que pour l'étude du nitrure de silicium, l'épaisseur gravée de l'oxyde de silicium déposé par PECVD est suivie par ellipsometrie in-situ au cours du temps.(voir Fig.3.48)

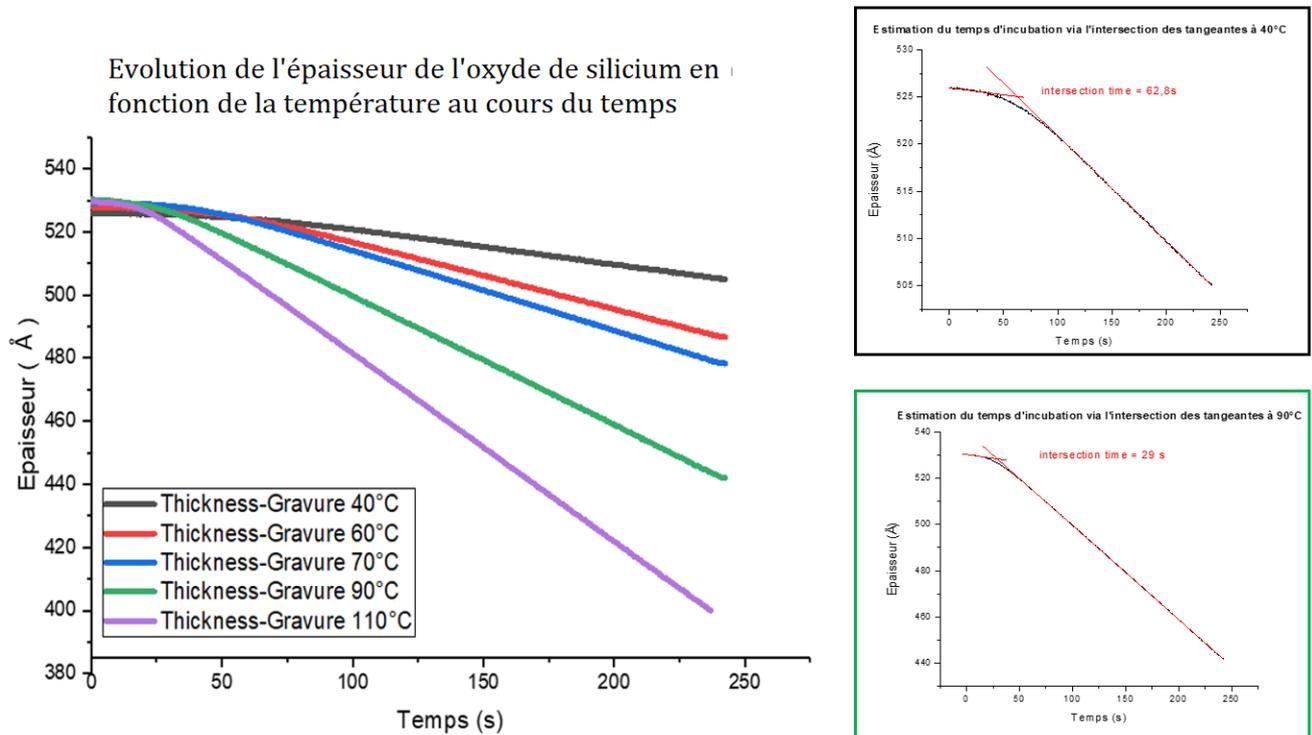


FIGURE 3.48 – Evolution de l'épaisseur gravée de SiO_2 via [La Chimie de Gravure 3.2](#) en fonction du temps. Pour tout la gamme de température $40^{\circ}C - 110^{\circ}C$

Étant donné que la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium exposé à [La Chimie de Gravure 3.2](#) est très faible (inférieur à 1 nm/min) à basse température, nous avons choisi de graver chaque échantillon pendant 240s afin de voir une évolution significative.

Il apparaît qu'un temps d'incubation (= retard à la gravure) est présent avant que la gravure de SiO_2 commence et ce temps de latence diminue lorsque la température augmente. En traçant les tangentes pour chaque courbe nous sommes capables de tracer l'évolution du temps d'incubation en fonction de la température, voir [Fig.3.49](#).

Evolution du temps de retard à la gravure de SiO_2 en fonction de la température

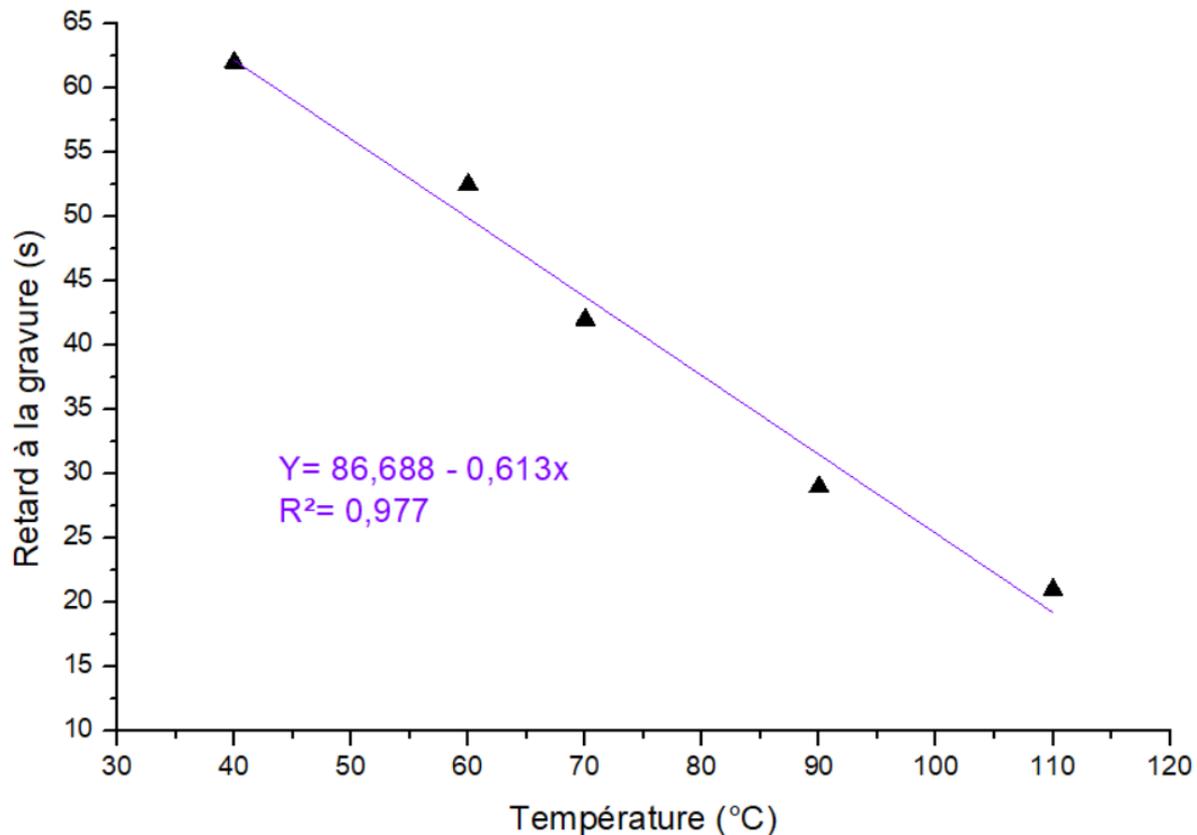


FIGURE 3.49 – Temps d'incubation avant gravure de l'oxyde de silicium en fonction de la température de la chambre de gravure

Le temps d'incubation à 40°C est de 62 secondes et décroît linéairement pour atteindre 20 secondes à 110°C .

L'augmentation de la température favorise la mobilité et la diffusion des espèces réactives accélérant ainsi la cinétique de formation de la couche réactive en surface de l'échantillon. De cette manière les réactions responsables de la gravure sont facilitées, expliquant pourquoi le délai d'amorce diminue lorsque la température augmente.

Après avoir dépassé le temps d'incubation nécessaire, la vitesse de gravure est constante dans le temps. Plus la température augmente plus la pente de la vitesse de gravure est importante et donc plus la quantité d'oxyde consommée par unité de temps augmente. voir Fig.3.50

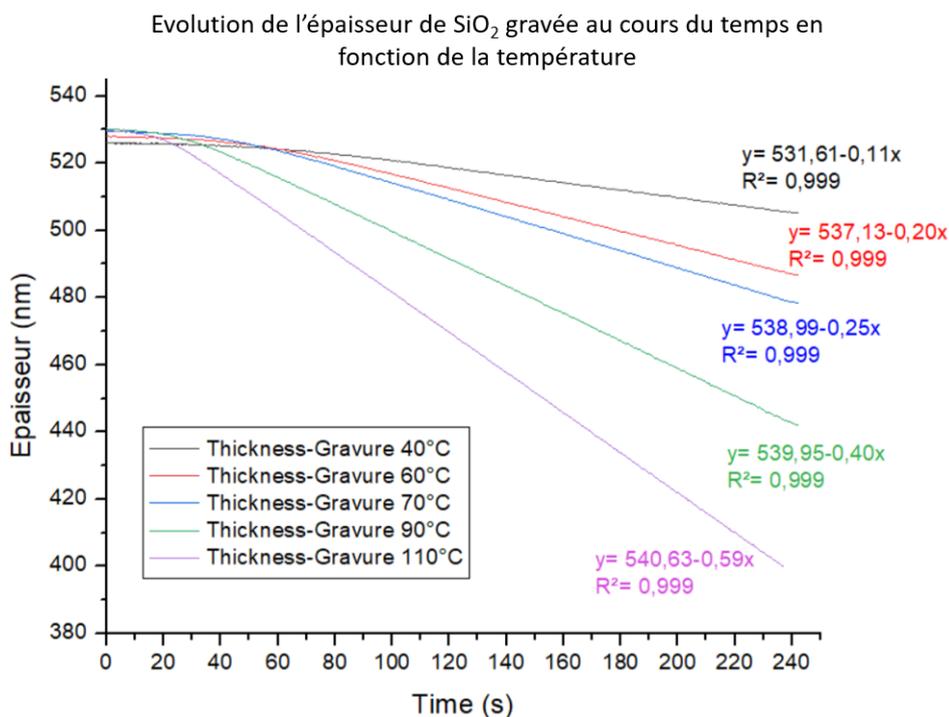


FIGURE 3.50 – Évolution de l'épaisseur de SiO_2 gravée au cours du temps en fonction de la température.

En conclusion plus la température augmente plus le temps d'incubation est court et plus la vitesse de gravure est élevée.

3.2.3.2 Analyse de la couche modifiée par XPS angulaire et AFM

La composition de la surface de l'oxyde de silicium est étudiée par XPS angulaire. Tout d'abord l'échantillon de référence d'oxyde de silicium, soit la plaque non gravée, est analysé par XPS en angle rasant. Le pic de silicium Si_{2p} de la surface de SiO_2 est représenté Fig.3.52. Les contributions participantes au pic de silicium Si_{2p} avant gravure sont uniquement le doublet $SiO_{2(1/2)}$ centré 104.4 nm et $SiO_{2(3/2)}$ centré à 103.8. La mesure AFM de la surface associée donne une rugosité $R_a = 0,208$ nm ; $R_q = 0,26$ nm ; $R_{max} = 2,3$ nm. voir Fig.3.51



FIGURE 3.51 – Image AFM de la surface de l'oxyde de silicium avant gravure

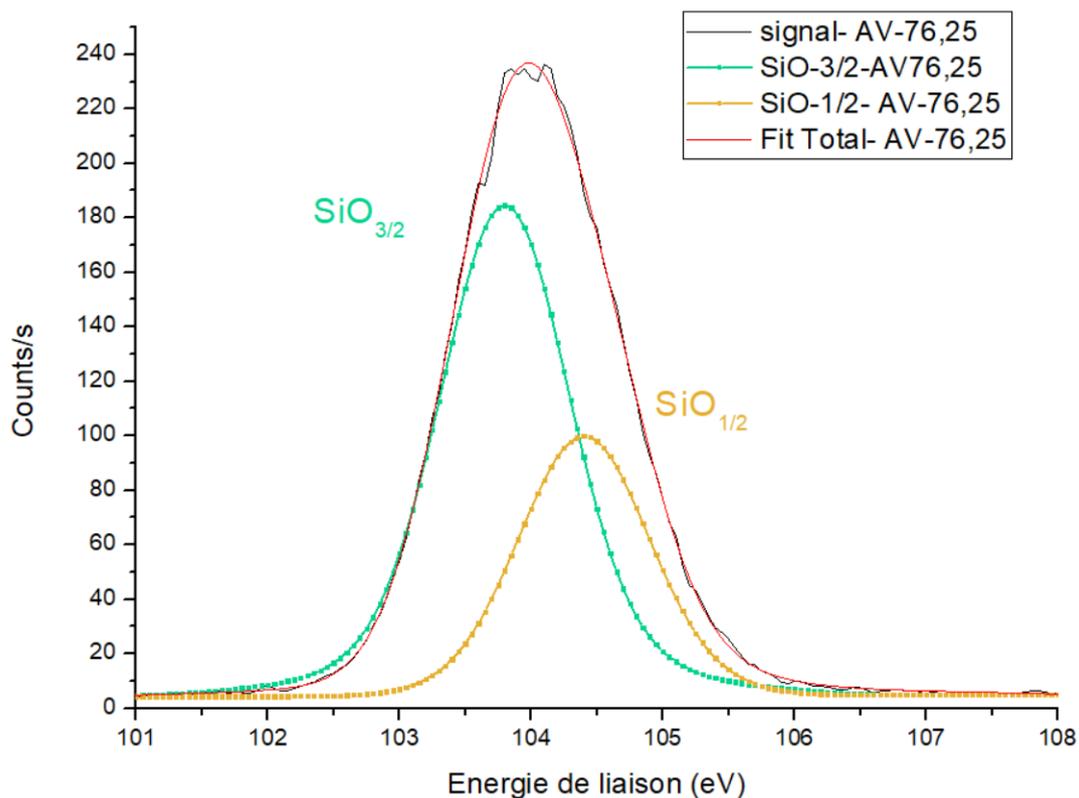


FIGURE 3.52 – Analyse XPS. Déconvolution du pic Si_{2p} de l'échantillon d'oxyde de silicium avant gravure.

En revanche, après la gravure, il faut trois contributions pour ajuster le pic Si_{2p} comme illustré sur la Fig.3.53

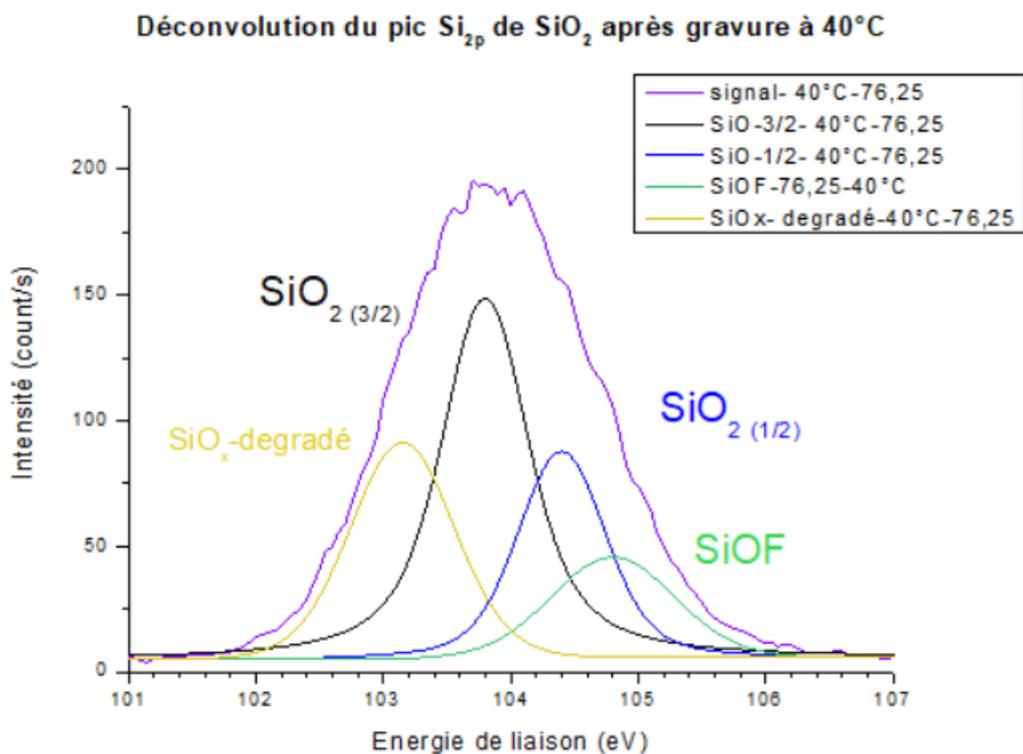


FIGURE 3.53 – Déconvolution du pic Si_{2p} de l'échantillon d'oxyde de silicium après gravure à $40^{\circ}C$.

- Doublet $SiO_2(1/2)$ représenté par les courbes bleues et $SiO_2(3/2)$ par des courbes noires. Respectivement à 104.4 nm et 103.8 nm. (Lors de l'analyse de la composition en profondeur ces derniers sont rassemblés sous le même pic SiO_2 représenté par une courbe rouge.)
- Pic $SiOF$ à 104.8 nm représenté par les courbes vertes
- Pic $SiO_x - degrade$ à 103.15 nm représenté par les courbes jaunes et qui correspond à un sous oxyde avec un nombre d'oxydation < 2 .

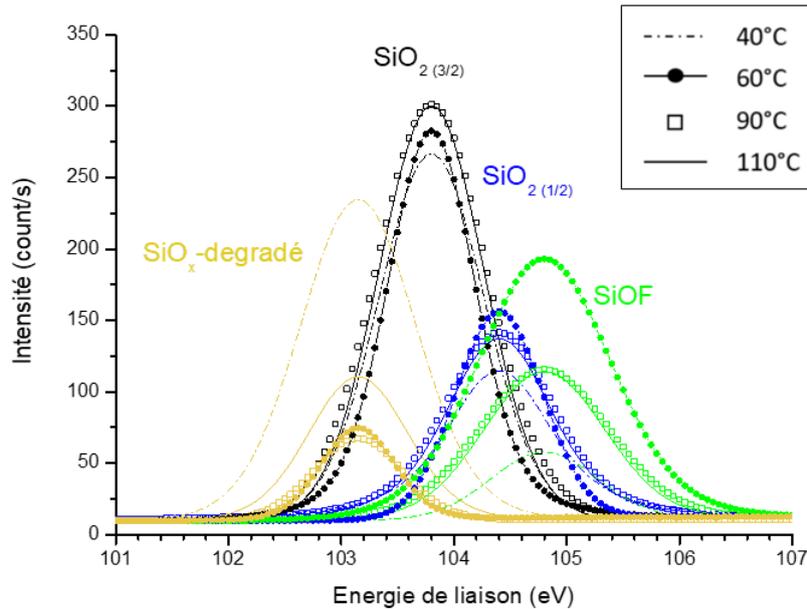


FIGURE 3.54 – Analyse XPS de la couche modifiée à l'angle intermédiaire 61.25° en fonction de la température de gravure. Déconvolution du pic Si_{2p} de l'échantillon d'oxyde de silicium après gravure.

La Fig.3.54 présente l'évolution des différentes composantes contribuant au pic Si_{2p} de la couche modifiée en fonction de la température. Il apparaît qu'à $40^\circ C$ la couche modifiée est plus faiblement fluorée avec une intensité maximum du pic $SiOF$ à 57 count/s à la différence du reste de la gamme de température $60 - 110^\circ C$ avec une intensité maximum variant entre 114 et 194 count/s. A $40^\circ C$ les liaisons $SiO_x - degrade$ sont maximum avec une intensité culminant à 234 count/s et minimum à $90^\circ C$ 66 count/s . Les liaisons $SiOF$ sont maximum avec 194 count/s à $60^\circ C$. Dans la gamme $90 - 110^\circ C$ les contributions au pic Si_{2p} sont très semblables avec un maximum de contribution pour les liaisons de type SiO_2 avec une intensité maximum des pics $SiO_2(1/2)$ égale à 140 count/s et une intensité maximum des pics $SiO_2(3/2)$ égale à 300 count/s.

L'évolution de la composition de la couche modifiée après gravure est relativement semblable pour toute la gamme de température. voir Fig.3.55.

Composition de la couche modifiée en fonction de la température
(angle de mesure = 61,25°)

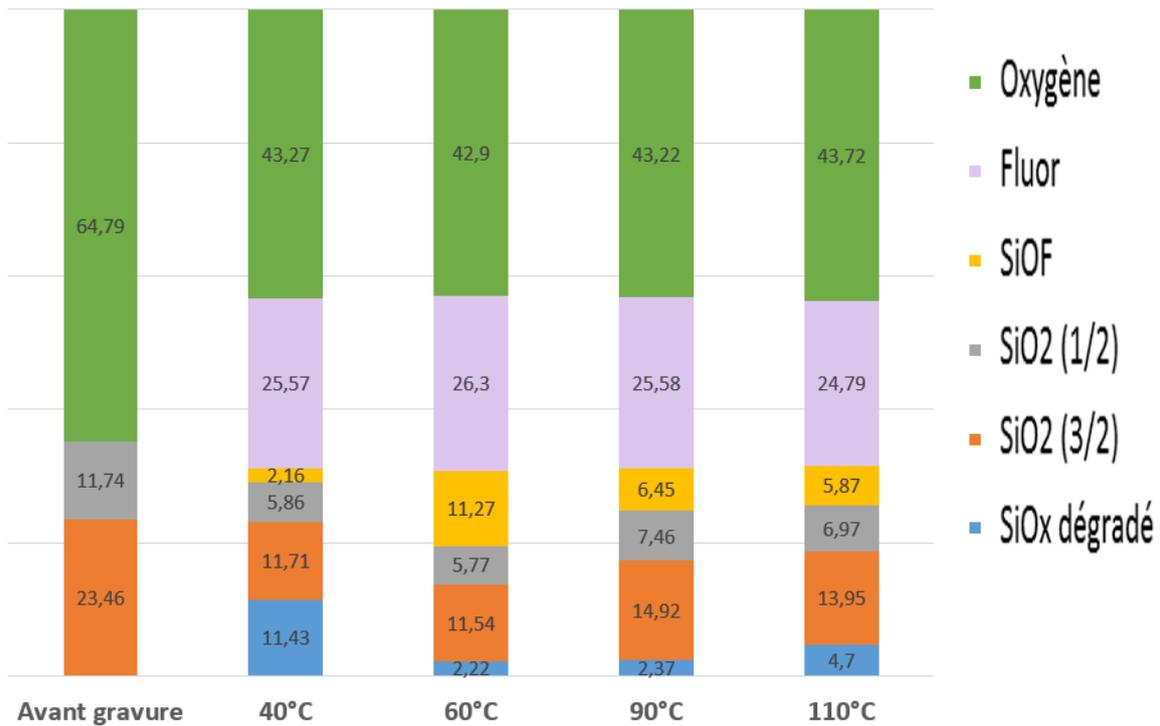


FIGURE 3.55 – Évolution de la composition de la couche modifiée en fonction de la température.

Il apparaît que le taux de fluor (~ 25%) est le même pour toutes les températures (voir la zone violette de l’histogramme Fig.3.55 et le profil en profondeur Fig.3.56). Cependant le pourcentage atomique de liaisons *SiOF* est très faible, il varie entre 2.16% au plus bas à 40°C et 11.27% au plus haut à 60°C. En d’autres termes, il semble que le Fluor soit présent en surface et dans le matériau mais sans y être lié, potentiellement ce fluor est physisorbé, peut-être sous forme de HF.

En conclusion, le degré d’oxydation de la surface peut varier en fonction de la température mais reste néanmoins une surface de type oxyde. En effet, le type de liaisons oxydantes est modifié après gravure et elles se répartissent majoritairement entre des liaisons de type *SiO₂* et *SiO_x*. Ceci suggère que la gravure de *SiO₂* est exclusivement activée thermiquement et ne dépend pas de la composition de la couche modifiée.

Les profils en profondeur de la composition chimique de la couche modifiée sont présentés dans les Fig.3.57 à Fig.3.60.

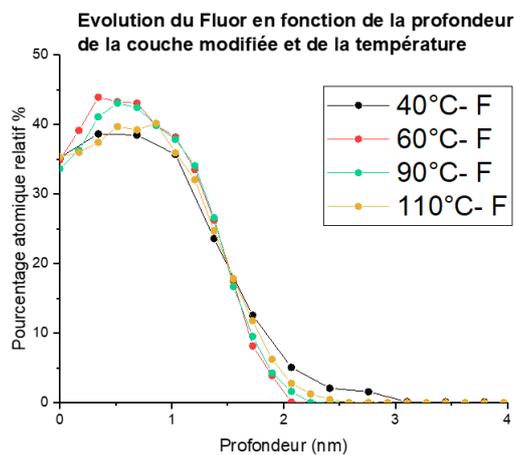


FIGURE 3.56 – Évolution du pourcentage atomique de fluor en fonction de la profondeur de la couche modifiée, après gravure. Pour toute la gamme de température $40^{\circ}\text{C} - 110^{\circ}\text{C}$

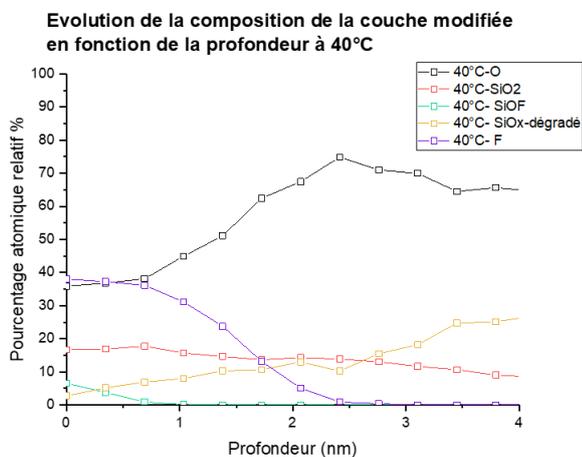


FIGURE 3.57 – Analyse ARXPS de la composition de la couche modifiée après gravure à 40°C

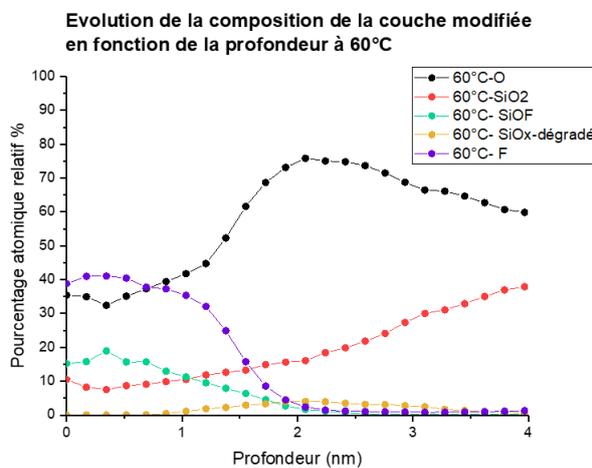


FIGURE 3.58 – Analyse ARXPS de la composition de la couche modifiée après gravure à 60°C

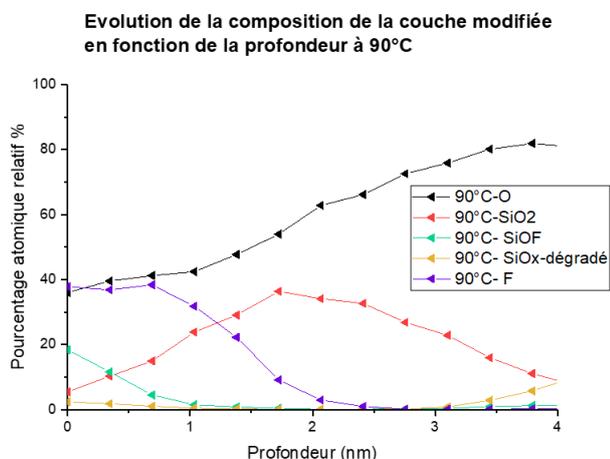


FIGURE 3.59 – Analyse ARXPS de la composition de la couche modifiée après gravure à 90°C

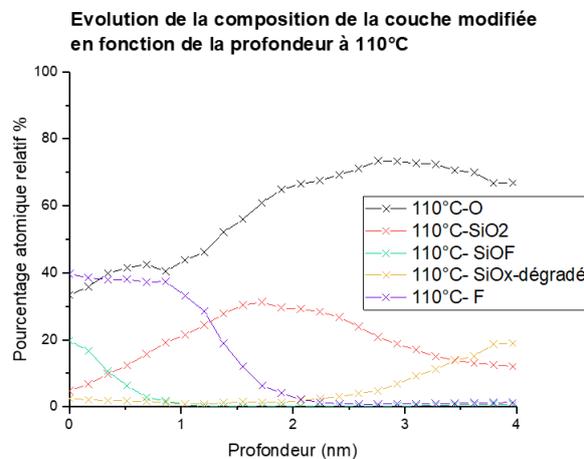


FIGURE 3.60 – Analyse ARXPS de la composition de la couche modifiée après gravure à 110°C

Il apparaît que l'épaisseur de la couche modifiée ne dépend pas ou peu de la température de gravure. L'épaisseur moyenne de la couche modifiée est constante autour de 2 nm. Cela se voit particulièrement bien sur les profils en profondeur du pourcentage atomique du Fluor Fig.3.56. Le Fluor pénètre jusqu'à 2 nm de profondeur dans l'oxyde de silicium, et cela pour toute la gamme de température de 40°C – 110°C. Cependant, les profils de la Fig.3.57 montrent qu'à 40°C il n'y a quasiment pas de liaisons de type *SiOF* formées (< 10%), il faudra attendre 60°C pour voir leur apparition. Nous supposons qu'il est nécessaire d'avoir un minimum d'énergie, dans notre cas apportée par l'agitation thermique, pour pouvoir former des liaisons *SiOF*. En deçà de cette température le Fluor diffuse dans *SiO₂* mais ne s'y lie pas. Notons enfin que la contribution *SiO_x*-dégradé a tendance à se situer en profondeur probablement car en surface tout le silicium réactif disponible se lie au Fluor atomique.

L'ensemble de cette étude tend à montrer que la gravure de l'oxyde de silicium via [La Chimie de Gravure 3.2](#) dégrade la surface sur une profondeur moyenne de 2 nm et que sa composition reste la même pour toute la gamme de température. Il s'agit d'un résultat peu surprenant : le Fluor est un petit atome qui diffuse facilement dans les matériaux mais qui, pour les graver doit encore rompre des liaisons Si-O très stables. Il apparaît que cette réaction se produit à partir de 60°C. La gravure est ensuite classique : il y a formation progressive par fluoration de produits de gravure volatiles comme *SiF₂* et *SiF₄*. La formation et la désorption de ces produits de gravure étant assistées thermiquement, il n'est pas étonnant de trouver que la vitesse de gravure de *SiO₂* augmente avec la température.

Afin de parfaire l'étude de la surface de *SiO₂*, la rugosité des échantillons a été suivie en fonction de la température par AFM. voir Fig.3.61

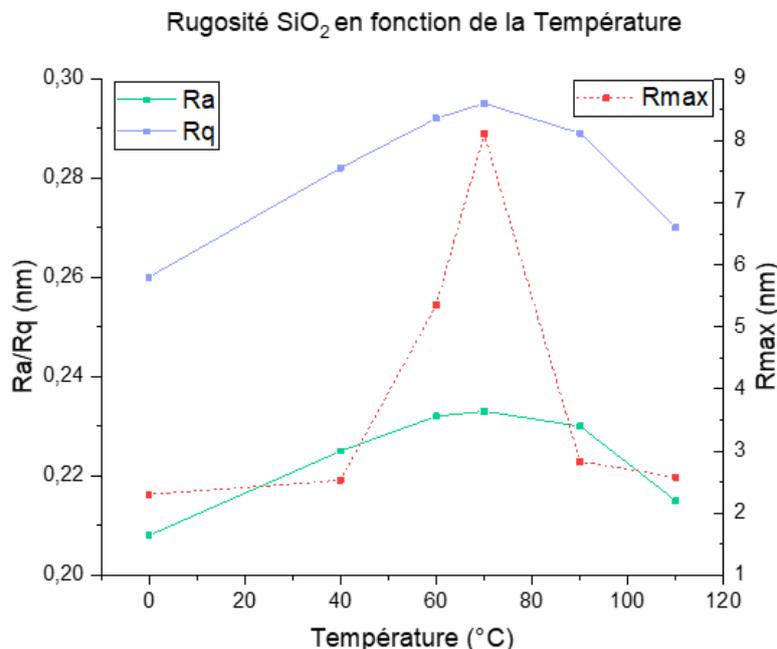


FIGURE 3.61 – Étude de la rugosité de *SiO₂* en fonction de la température

Les rugosités indiquées à 0°C sont les valeurs avant gravure. On remarque que la rugosité arithmétique (R_a), quadratique moyenne (R_q) et le R_{max} augmente significativement autour de 70°C, il semblerait que la couche modifiée formée à cette température soit plus perturbée. Ce même phénomène est aussi observé pour le nitrure. On suppose que les mécanismes responsables de la gravure de l'oxyde de silicium autour de 70°C forment eux aussi une couche

modifiée plus rugueuse comme pour le nitrure de silicium. En raison d'une panne machine nous n'avons pas pu confirmer ce résultat par analyse XPS.

Nous observons que la rugosité de surface après gravure à 40°C ou 110°C est quasiment identique, il n'y a pas de corrélations évidentes entre l'état de surface et la composition de la couche modifiée ou son épaisseur à la différence de l'étude menée sur le nitrure.

3.2.3.3 Caractérisation VUV de la phase gazeuse

L'analyse des spectres d'absorption lors de la gravure de l'oxyde de silicium montre que les espèces détectées sont les mêmes que pour la gravure du nitrure de silicium caractérisée dans le paragraphe 3.2.2.3. Les spectres se superposent quasiment parfaitement, voir Fig.3.62.

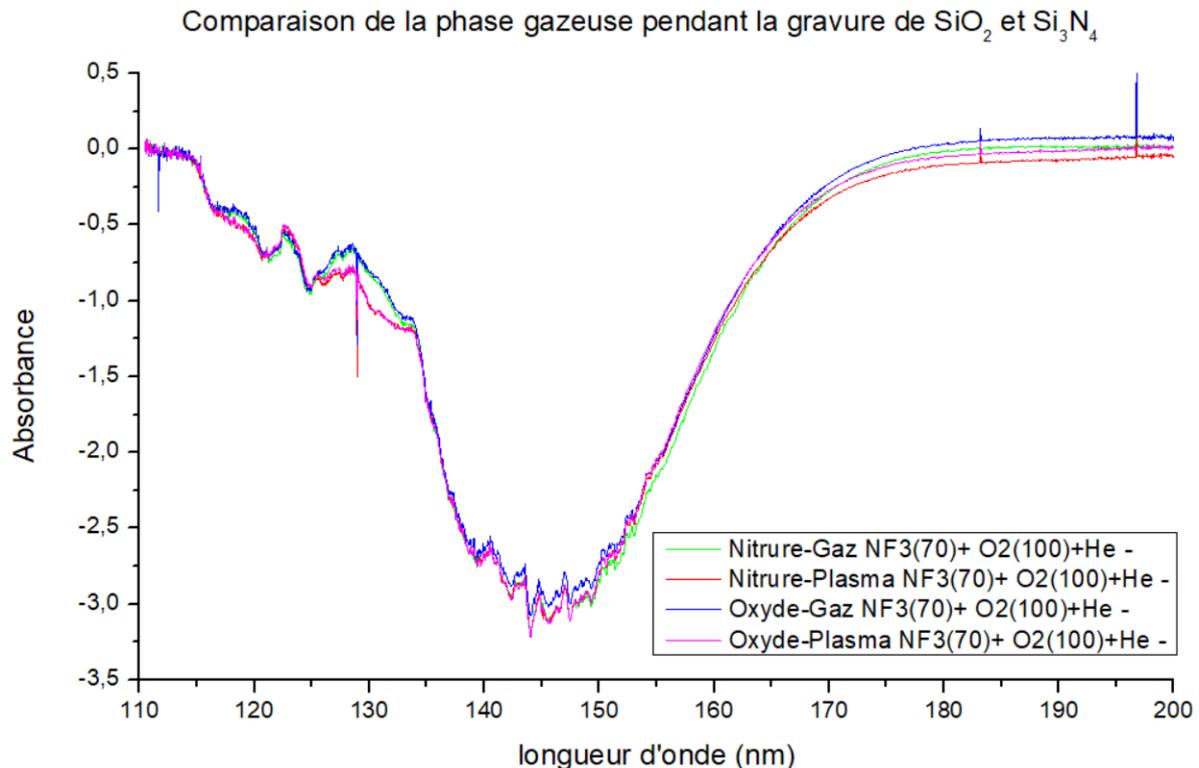


FIGURE 3.62 – Analyse du spectre d'absorption VUV de la phase gazeuse lors de la gravure de SiO_2 et Si_3N_4 par la [La Chimie de Gravure 3.2](#) avant la décharge plasma (courbe verte pour le nitrure et courbe bleue pour l'oxyde), pendant la décharge plasma (courbe rouge pour le nitrure et courbe rose pour l'oxyde)

Il apparaît via les courbes résiduelles Fig.3.63 un maximum d'absorption à 130 nm correspondant à la formation de N_2O lors de la décharge plasma. Cependant il semblerait qu'il y ait une absorption large bande autour de 145 nm et qu'elle soit plus fine lors de la gravure SiO_2 . Néanmoins, les fluctuations de la ligne de base sont trop élevées par rapport à cette absorbance pour en déduire des conclusions claires. Nous ne pouvons donc pas conclure si il s'agit d'une nouvelle espèce ou simplement de l'absorbance de N_2O distordue à cause des fluctuations d'intensité de lampe.

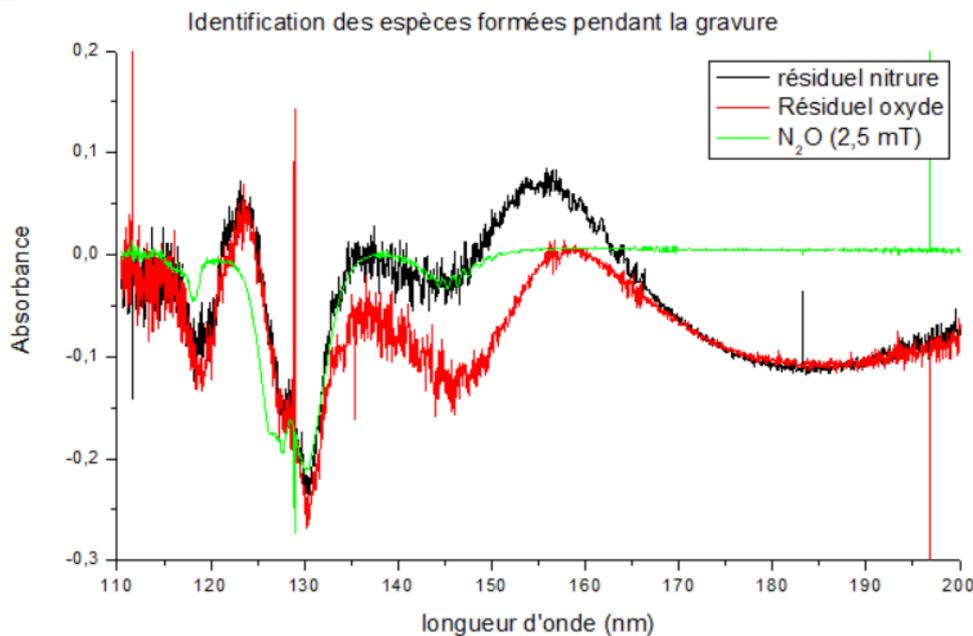


FIGURE 3.63 – Analyse du spectre résiduel d’absorption VUV de la phase gazeuse lors de la gravure de SiO_2 et Si_3N_4 . Spectre d’identification en vert composé de 2,5 mT de N_2O

3.3 Conclusion

L’étude de [La Chimie de Gravure 3.2](#) en fonction de la température met en évidence qu’il existe deux régimes de gravure pour le nitrure de silicium. En effet au-dessus de $70^\circ C$ les mécanismes de gravure sont principalement activés thermiquement. En revanche en dessous de $70^\circ C$, d’autres mécanismes rentrent en compétition expliquant l’augmentation de la vitesse de gravure de Si_3N_4 lorsque la température baisse. En ce qui concerne l’oxyde de silicium les mécanismes de gravures sont exclusivement activée thermiquement et ce sur toute la gamme de température étudiée $40 - 120^\circ C$.

Les analyses XPS et AFM mettent en évidence la formation d’une couche modifiée oxydée et fluorée dont la composition et l’épaisseur varient en fonction de la température de gravure. Une corrélation directe a été démontrée entre l’évolution de la couche modifiée et la vitesse de gravure. Il apparaît qu’à basse température (soit en-dessous de $70^\circ C$), la couche modifiée est fine environ 2-3 nm et composée principalement de fluor physisorbé (c’est-à-dire ne formant pas de liaisons chimiques avec la surface) et d’oxygène lié au silicium. A $70^\circ C$ la couche modifiée s’épaissit fortement et atteint une épaisseur de 5 nm. Cette dernière est composée de fluor chimisorbé (liaisons SiOF) et physisorbé ainsi qu’une forte quantité d’oxygène. A $70^\circ C$ la couche modifiée est dite passivante car elle ralentit fortement la gravure du nitrure de silicium. Au-delà de $80^\circ C$ la vitesse de gravure du nitrure ré-augmente progressivement en fonction de la température, parallèlement la diminution de liaisons SiOF en profondeur est observée. Les mécanismes de gravure sont dits activés thermiquement.

L’analyse spectroscopique VUV de la phase gazeuse réactive montre la formation de protoxyde d’azote N_2O dû à la recombinaison de NF_3 et O_2 . La formation de la couche modifiée oxydée est dû à la présence d’ O_2 et possiblement de N_2O [54]. Cependant, nous n’avons pas démontré l’existence de radicaux de monoxyde d’azote NO^* . Mais il apparaît que la présence de fluor rend la détection de NO^* très difficile. Il est probable que les radicaux NO^* soient détruits par une ou plusieurs réactions chimiques avec le F ou les molécules de type NF_x . Et il

est probable que F et O soient les principales espèces responsables des modifications de surface dans nos conditions

En conclusion, à l'aide des plans d'expériences, nous avons pu développer des conditions de gravure hautement sélectives. Puis dans une seconde étude, nous avons pu comprendre les mécanismes de gravure responsables de cette sélectivité en fonction de la température. Néanmoins les rôles du protoxyde d'azote et monoxyde d'azote par rapport au dioxygène restent flous. Il serait donc judicieux d'étudier ces réactions par spectrométrie de masse de la phase gazeuse réactive.

Chapitre 4

Retrait sélectif appliqué aux capteurs d'images.

Dans ce dernier chapitre sera présenté les deux développements de gravure sélective adaptés aux applications de capteurs d'images. Dans une première Partie.4.15 sera étudiée la mise en application des procédés de gravure développés au cours du Chapitre.3, c'est à dire le retrait de Si_3N_4 au cœur des tranchées capacitives profondes d'isolation, sélectivement à une fine couche d'oxyde de silicium (10 nm) que l'on nomme le "liner d'oxyde". Le but est de retirer le Si_3N_4 dans des tranchées d'isolation pour le remplacer par du tungstène qui présente une meilleure opacité à la lumière et par conséquent réduit les phénomènes de diaphotie optique.

Dans une seconde Partie.4.3 un nouveau procédé sera développé pour le retrait du silicium poly et mono cristallin sélectivement au liner de SiO_2 des tranchées d'isolation. Cette étude s'inscrit dans un projet mature. Pour cela les travaux ont été menés en collaboration avec l'équipementier Applied Materials et la société STMicroelectronics, afin de converger vers un procédé fiable et rapidement applicable à la fabrication en masse de produit de type "Imageurs"

Ainsi dans ce chapitre nous verrons comment les plasmas déportés peuvent répondre à des enjeux industriels actuels telle que la gravure de motifs à forts facteurs de forme nécessitant de très fortes sélectivités.

4.1 Introduction générale : Application aux capteurs d'images

Le silicium est sensible aux photons dont l'énergie est supérieure à celle de sa bande interdite, c'est à dire supérieure à 1.1 eV. Ceci correspond à une longueur d'onde de $1.11\mu m$. La profondeur de génération des paires électron-trou dépend de la longueur d'onde du photon incident, de quelques nanomètres dans l'Ultra-Violet (UV) à plusieurs microns voire des dizaines de micromètres pour des rayons X ou dans les rayons IR. Les projets de thèse appliqués au « Retrait sélectif du nitrure de silicium par rapport à l'oxyde de silicium » et au « Recess sélectif du silicium et poly-silicium par rapport à l'oxyde » s'inscrivent dans le cadre du développement de la technologie des capteurs d'images par illumination en face arrière, dans la gamme infrarouge. Pour adresser les longueurs d'onde du spectre IR, une couche active de silicium particulièrement épaisse est nécessaire ($>3\mu m$). Par conséquent la surface d'échange entre pixels est importante et nécessite une isolation électrique et optique soignée afin de limiter les phénomènes de diaphotie. Les pixels sont donc séparés entre eux par des tranchées d'isolation CDTI (capacitive deep trench isolation) dont l'objectif est double :

- Minimiser la diaphotie électrique
- Minimiser la diaphotie optique

4.1.1 Présentation des tranchées CDTI de référence

Les tranchées d'isolation capacitives profondes (CDTI) sont le dispositif d'isolation inter-pixel le plus abouti à l'heure actuelle. Les CDTIs permettent une diminution de la diaphotie électrique et optique, ainsi qu'une diminution des courants d'obscurité. Le fonctionnement des tranchées est détaillé dans le Chapitre 1 paragraphe 1.1. La composition et la construction des CDTIs est un choix majeur dans le mode de fonctionnement du produit "Imageur" final.

Plusieurs types de construction de tranchées ont été simulés afin d'évaluer l'opacité de l'empilement au rayonnement incident dans le visible et dans l'infra rouge. Le modèle simule un rayonnement incident à travers le flanc des tranchées en fonction de l'angle d'incidence. voir Fig.4.1

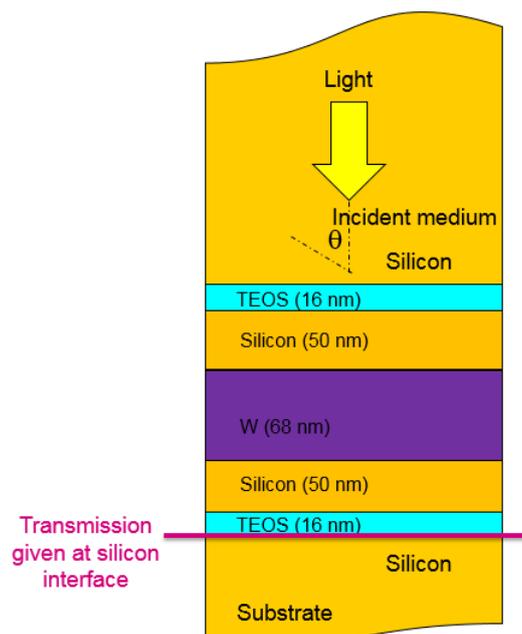


FIGURE 4.1 – Simulation optique : Analyse de l'opacité de l'empilement des tranchées via une lumière incidente pénétrant l'empilement à différents angles θ

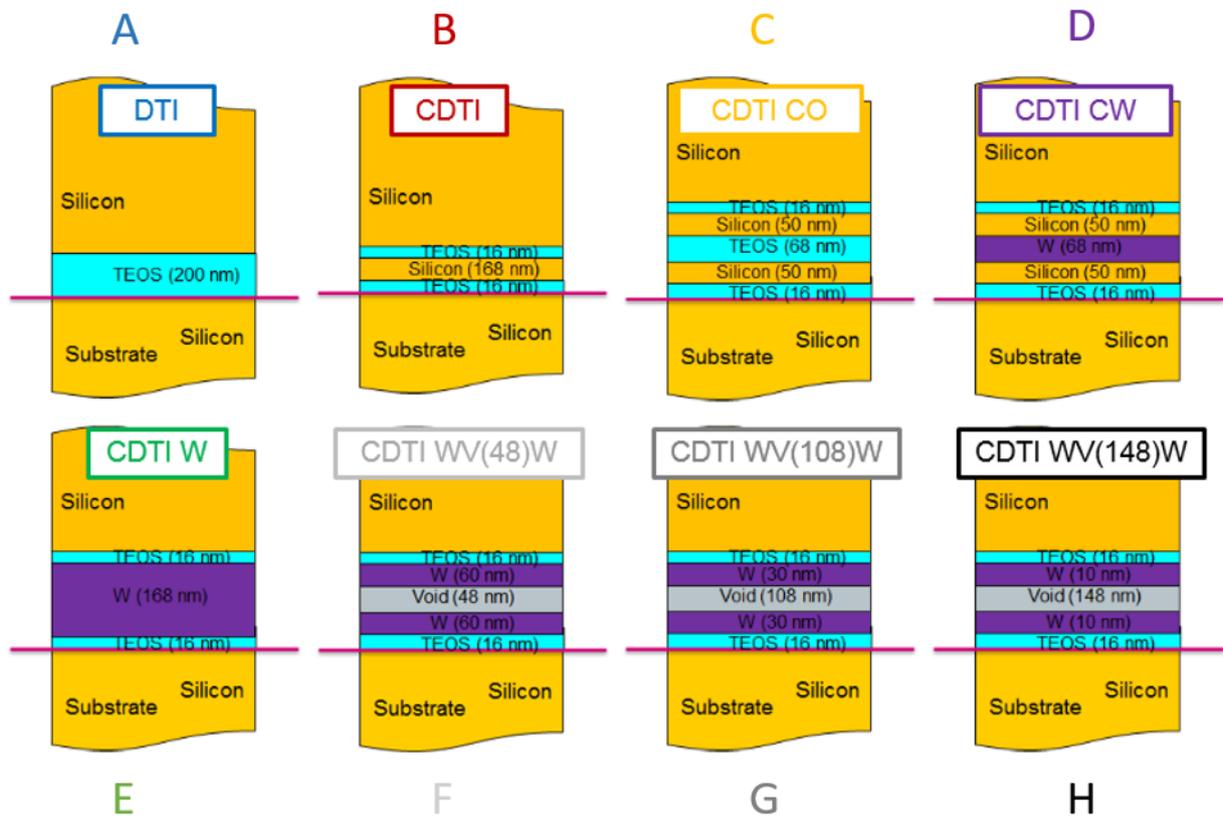


FIGURE 4.2 – Simulation de 8 empilements probables

Les tranchées de référence (A,B et C), voir Fig.4.2, existent déjà pour des applications de capteurs d'images, mais ne sont pas très efficaces contre la diaphotie optique. En effet, il apparaît dans les simulations de transmission optique que pour une longueur d'onde dans le domaine du visible (510nm) Fig.4.3 et que pour une longueur d'onde dans le domaine Infrarouge(940 nm) Fig.4.4 leur taux de transmission (A = courbe bleue, B = courbe rouge et C = courbe jaune) est le plus élevé. Le maximum de transmission (égale à 1) est atteint pour l'angle d'incidence normale ($\theta = 0^\circ$), puis leur taux de transmission diminue plus on s'approche d'un angle rasant.

De nouvelles architectures de tranchée sont envisagées à base de tungstène (W) dans le CDTI. Voir les tranchées de D à H Fig.4.2.

Les simulations de transmission optique montrent une nette diminution du taux de transmission dès lors que du tungstène est intégré. Il apparaît que la tranchée E est la plus opaque avec un taux de transmission maximum (angle d'incidence normal) pour la longueur d'onde 510 nm de $1.10^{-5}\%$, Fig.4.3, et pour la longueur d'onde 940 nm de $1.10^{-3}\%$, Fig.4.4. Ce qui veut dire que le pourcentage de transmission est quasiment nul.

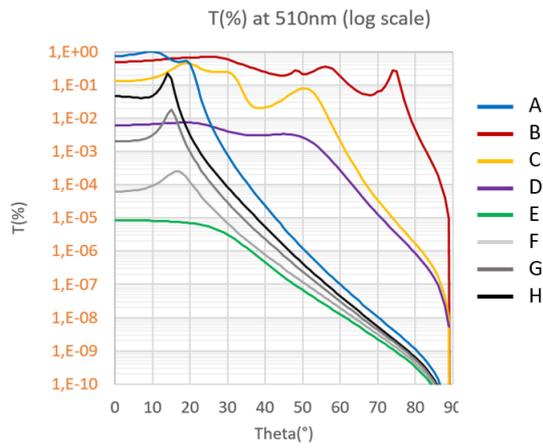


FIGURE 4.3 – Évolution de la transmission optique avec une longueur d’onde incidente de 510 nm pour les 8 empilements sélectionnés

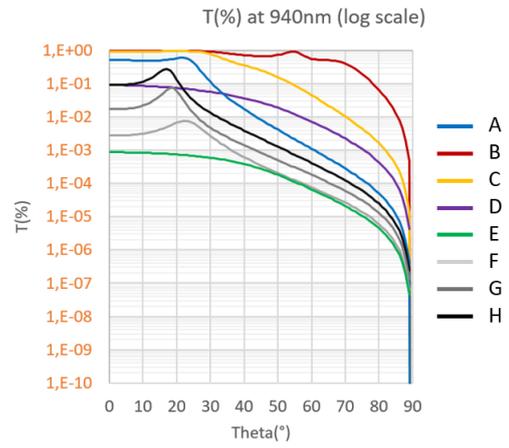


FIGURE 4.4 – Évolution de la transmission optique avec une longueur d’onde incidente de 940 nm pour les 8 empilements sélectionnés

Notre choix d’intégrer une nouvelle tranchée porte donc sur la tranchée E notamment pour ses propriétés optiques mais aussi pour des raisons de faisabilité. Le procédé de fabrication sera détaillé Fig.4.7.

4.1.2 Présentation des capteurs d’images par illumination en face arrière (BSI)

Depuis les années 90, les capteurs CMOS sont devenus très populaires, mais leurs performances étaient inférieures aux capteurs CCD. Afin d’acquérir de hautes sensibilités pour de nouvelles applications et accroître le rapport signal sur bruit des capteurs CMOS, deux tendances se dégagent. Tout d’abord, le bruit du capteur est réduit par l’intermédiaire d’architectures de pixels complexes, comportant jusqu’à une dizaine de transistors. La contrepartie de ces architectures est une perte de surface pour la photodiode qui capte les rayonnements et donc une perte du signal. Il est donc envisagé, de façon complémentaire, d’augmenter l’efficacité quantique de détection du capteur CMOS au moyen d’une illumination par la face arrière (voir Fig.4.5). En procédant ainsi, les rayons incidents ne subissent pas d’interactions avec les nombreux niveaux de métaux ou avec les transistors en face avant et sont absorbés directement dans la partie active du capteur. La surface irradiée augmente alors significativement pour atteindre la totalité de la surface sensible du capteur.

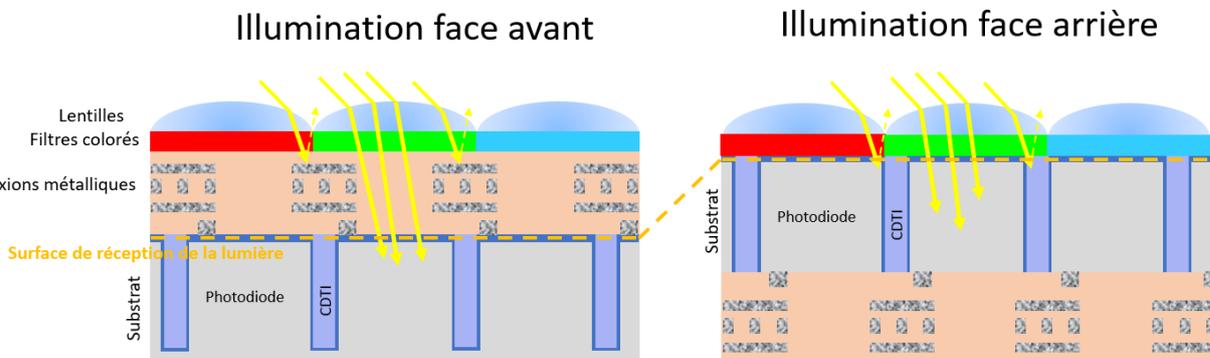


FIGURE 4.5 – comparaison des coupes transverses des structures imageurs illuminées en face avant ou en face arrière

Les étapes d'intégration des tranchées en face arrière seront décrites en détailles dans le paragraphe.4.2.2 suivant.

4.2 Retrait sélectif de Si_3N_4 par rapport à SiO_2 au coeur des tranchées profondes avant le remplissage en tungstène.

4.2.1 Présentation de l'application et les caractéristiques des tranchées

Grâce au remplissage tungstène, l'opacité à la lumière des tranchées peut-être augmentée. L'opacité des tranchées est caractérisée par le paramètre "PLS", c'est à dire la sensibilité à la lumière parasite. Ce paramètre est très important car dans le cas d'une zone de stockage de l'information ou zone mémoire : aucun photon ne doit les atteindre au risque de modifier l'information touchée. Par conséquent à l'isolation latérale (CDTI) s'ajoute une isolation horizontale, elle-même en tungstène, appelée W shield. La Fig.4.6 ci-après représente la structure de "l'imageur" désirée avec en rouge foncé le Tungstène remplissant les CDTI ainsi que l'écran de protection « W-Shield ». Afin de réaliser des tranchées remplies de tungstène, il est nécessaire pour des raisons de contraintes liées à ce matériau de les remplir dans un premier temps d'un matériau sacrificiel ($=Si_3N_4$), qui sera ultérieurement retiré au profit du tungstène.

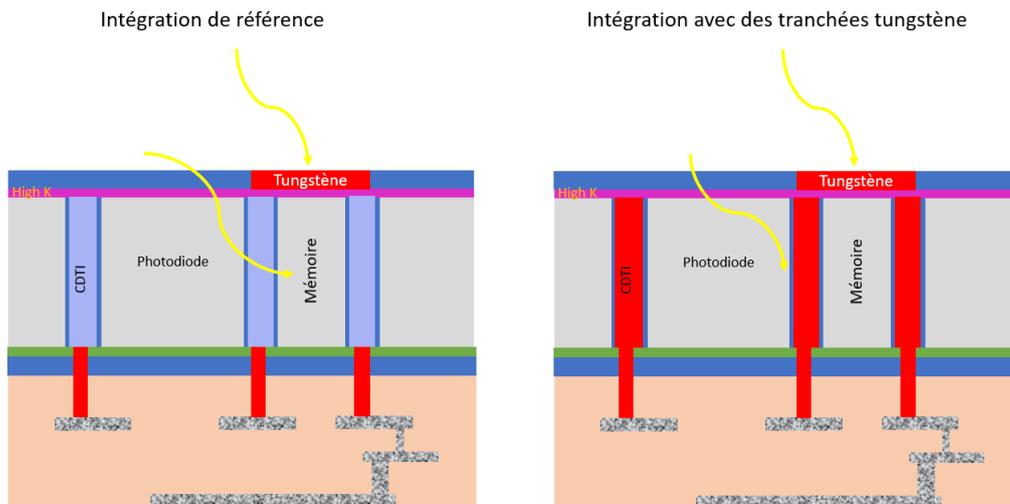


FIGURE 4.6 – protection de la zone mémoire par le Wshield et par le WinCDTI (= tungstène dans les CDTI)

4.2.2 Présentation de l'intégration

L'intégration retenue pour le remplissage complet de la tranchée par du tungstène est schématisée sur la Fig.4.7.

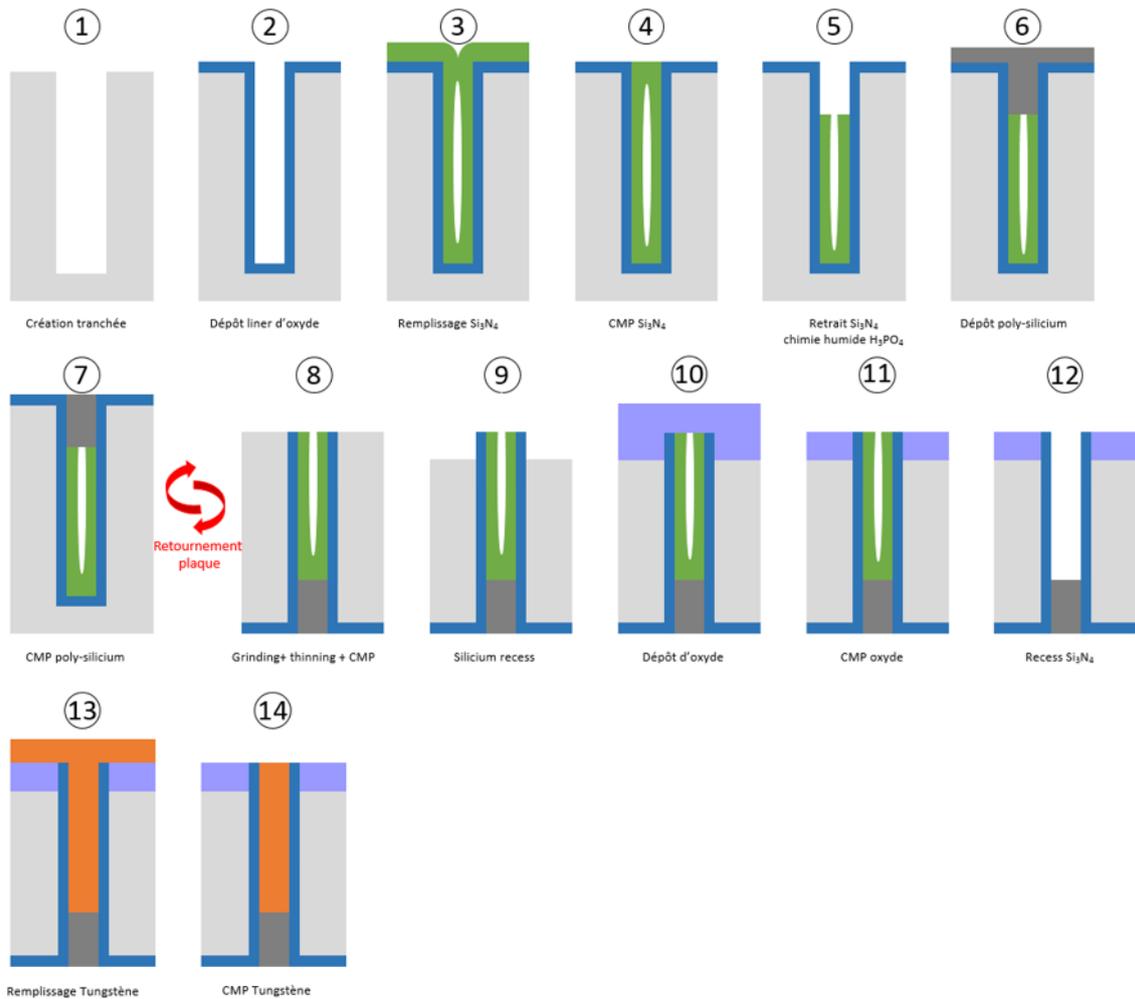


FIGURE 4.7 – exemple de route d'intégration avec remplissage complet du CDTI en tungstène via un remplissage en nitrure sacrificiel.

Les étapes de réalisation sont les suivantes :

1. Formation de la tranchée CDTI : Les technologies « Imageur » précédentes étaient composées de CDTI de $4\mu m$ de profondeur. Dans notre cas, pour des applications infrarouges, les CDTIs doivent avoir une hauteur de $6\mu m$. Par conséquent un nouveau procédé de gravure a été développé afin de réaliser des tranchées de fortes profondeurs. Pour cela nous partons d'un substrat incluant déjà $4\mu m$ de silicium épitaxié dopé Bore $1E^{15}cm^{-3}$. Puis dans une seconde étape, nous renouvelons l'opération d'épitaxie afin d'obtenir $8\mu m$ de profondeur de silicium de manière à pouvoir y graver des CDTIs de $6\mu m$ de hauteur. Les étapes de formation des tranchées suivantes sont :
 - dépôt d'un masque dur Oxyde de 260 nm
 - lithographie du masque dur : dépôt de résine + gravure du masque dur + retrait résine
 - gravure du silicium = formation des tranchées
2. Dépôt du "liner d'oxyde" thermique par CVD (Chemical Vapor Deposition)(en bleu)
3. Remplissage de la tranchée par du Si_3N_4 : Pour le remplissage des tranchées de CDTI par du Si_3N_4 , ce dernier est déposé par LPCVD (Low Pressur CVD) à $770^\circ C$.
4. Polissage Mécano Chimique (CMP) du nitrure de silicium avec arrêt sur couche d'oxyde.
5. Retrait partiel du nitrure dans la tranchée par chimie humide H_3PO_4 : Le mécanisme de gravure est composé de 5 étapes :

- un atome d'azote est protoné, par les ions H^+ contenu dans la solution H_3PO_4/H_2O , et converti en NH_3^+ , qui est susceptible de partir.
- la liaison $Si - NH_3^+$ est fortement polarisée par la présence de la charge positive de l'azote protoné.
- le silicium dans cette condition est susceptible d'être attaqué par une molécule d'eau via une réaction de substitution nucléophile.
- la molécule d'eau remplace le groupe NH_3^+ , la liaison $Si - OH_2^+$ est formée.
- la liaison $Si - OH_2^+$ se stabilise en $Si - OH$ via la perte d'un proton H^+ dans la solution. Ce même H^+ réagira de nouveau avec l'atome d'azote en suivant la même séquence jusqu'à complète transformation de $Si - N(\dots)_4$ en $Si(OH)_4$.

Reprinted with permission from Brown, E. H. and Whitt, C. D., *Industrial and Engineering Chemistry*, 44(3):615. Copyright 1952 American Chemical Society.

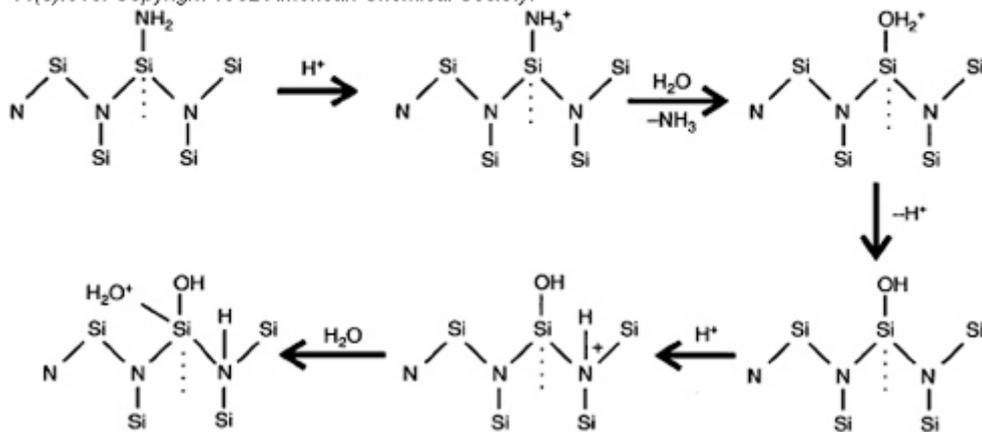


FIGURE 4.8 – Réaction de solubilisation des silicates SiN_4 . Grâce à la protonation de l'atome d'azote rendant le Silicium voisin plus sensible aux attaques nucléophile par H_2O .

- Dépôt de poly-silicium par CVD dans la tranchée partiellement vidée dans l'étape précédente.
- Polissage Silicium
Vient alors le retournement de la plaque. Pour effectuer ce retournement il est nécessaire de la coller sur un autre substrat avant de l'amincir en face arrière.
- L'amincissement de la plaque en face arrière (silicium) se déroule en 3 étapes :
 - le « Grinding » correspond à l'affinement grossier de la plaque (via une meule diamantée) de $770\mu m$ à $15\mu m$ au-dessus de l'interface de collage.
 - L'amincissement de $15\mu m$ à $8 - 5\mu m$ en fonction de la profondeur des tranchées, par voie humide grâce à la chimie HF/HNO_3 . La gravure est sélective en fonction du dopage (p ou n) du substrat de silicium.
 - Et enfin le polissage mécano-chimique permet de gommer les défauts et amincir le silicium jusqu'à 3 ou $6\mu m$ selon les hauteurs de tranchées visées (voir Fig.4.9).

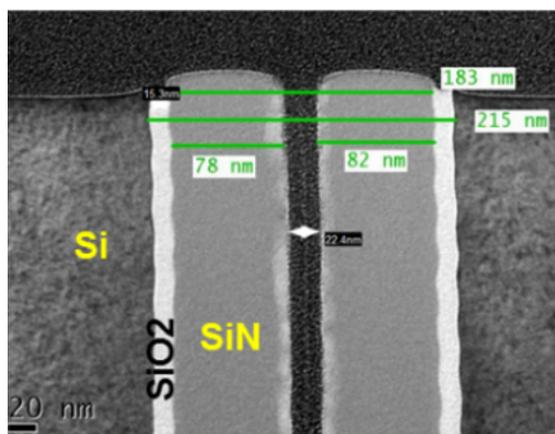


FIGURE 4.9 – coupe TEM après CMP en face arrière (étape 8)

A ce stade, le silicium à nu est protégé par la fabrication d'un « oxyde auto-positionné » (indiqué en bleu foncé) dont l'intégration se fait en 3 étapes. Les étapes 9 à 11.

9. Retrait du silicium sélectivement au nitrure et à l'oxyde.

Le retrait sélectif de silicium de part et d'autre de la tranchée peut être réalisé potentiellement par deux méthodes différentes soit par gravure plasma physique dite "Reactive Ion Etching" (voir Fig.4.10) soit par plasma déporté (voir Fig.4.11) :

- Soit la gravure plasma physique « RIE » est réalisée grâce à la chimie de gravure $SF_6/HBr/O_2/He$, 20mT, 0 Wbias, 300 Wsource et $60^\circ C$. L'absence de bias permet une gravure la plus isotrope possible et ainsi limite la gravure pulvérisante due aux ions. La vitesse de gravure mesurée est de 60nm/min. Fig.4.10
- Soit la gravure sélective est réalisée par plasma déporté sur la chambre « Frontier », en retirant le silicium par rapport à l'oxyde et au nitrure via la chimie NF_3/N_2 à basse température ($40^\circ C$). La vitesse de gravure est alors de 40 nm/min. Fig.4.11

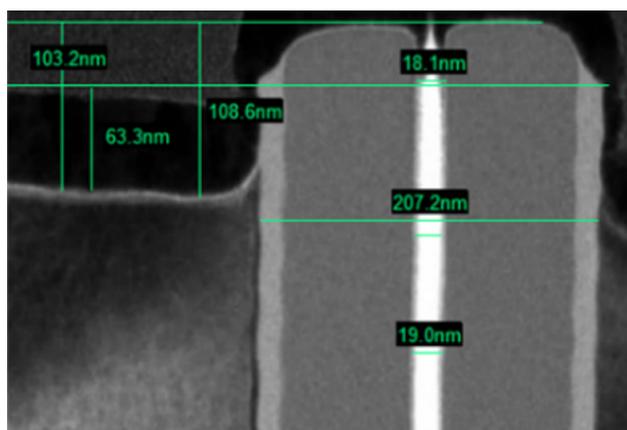


FIGURE 4.10 – coupes TEM après Retrait Silicium sélectivement à l'oxyde et nitrure de silicium (étape 9), via le plasma «RIE».

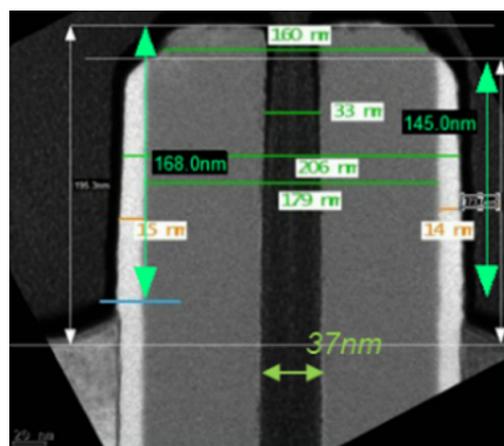


FIGURE 4.11 – coupes TEM après Retrait Silicium sélectivement à l'oxyde et nitrure de silicium (étape 9), via le plasma déporté.

10. Dépôt d'oxyde TEOS (faible budget thermique) par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
11. Polissage de l'oxyde à hauteur du nitrure : par une CMP oxyde avec arrêt sur nitrure. La difficulté de cette étape réside dans l'absence de signal de fin d'attaque nitrure, car le taux

d'ouverture des CDTIs remplis de Si_3N_4 est trop faible ($< 5\%$). Le temps de polissage est donc ajusté par coupes TEM. Cette solution fournit une couche d'oxyde entourant parfaitement tous les CDTI, sans étape de lithographie / gravure supplémentaire. Cette intégration se révèle nécessaire pour le retrait du nitrure de silicium par plasma déporté, protégeant ainsi le silicium qui sinon se retrouve exposé aux espèces de gravure.

12. Retrait sélectif du nitrure par plasma déporté : utilisation du point de fonctionnement avec [La Chimie de Gravure 3.2](#) à $40^\circ C$. Cette étape est le sujet principal d'étude de ce chapitre. L'étude expérimentale est détaillé paragraphe [4.2.3.1.3](#)
13. Remplissage de la tranchée en tungstène (voir Fig.4.12) : Les tests de remplissage en tungstène sont réalisés sur un équipement de la firme Applied Materials grâce à la méthode SSW (Seam Suppressed W) avec un procédé de remplissage tungstène évitant la formation de cavités ou de « coutures » pour des facteurs de formes élevés. Le remplissage tungstène est réalisé en trois étapes. Dans un premier temps les parois des tranchées sont nucléés par B_2H_6 puis traitées en diazote. Le traitement en N_2 retarde la croissance du tungstène sur les flancs lors du remplissage par CVD (Chemical Vapor Deposition) en WF_6/N_2 permettant ainsi un remplissage plus homogène par le fond de la tranchée pour limiter la formation de coutures ou de trous.

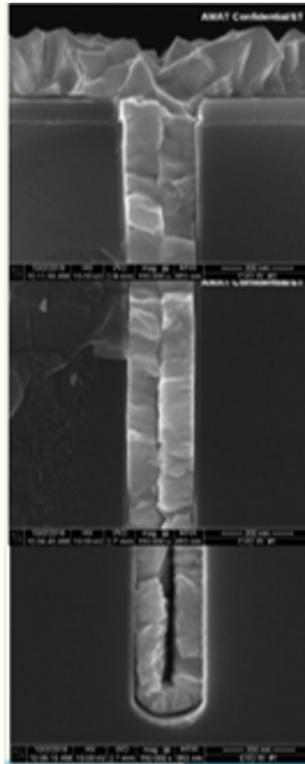


FIGURE 4.12 – Assemblage de coupes TEM représentant le remplissage des CDTIs en Tungstène par la technologie SSW

14. Polissage tungstène par une étape de CMP.

4.2.3 Intérêt de la gravure par plasma déporté et démonstration de la faisabilité

L'étape 9 correspond à la gravure sélective du silicium par rapport au cœur nitrure des tranchées et au liner d'oxyde. Cette étape a été réalisée dans un premier temps dans un équipement

de gravure plasma de type RIE. Cependant, après gravure la surface du silicium ondule et remonte le long des parois des tranchées. Ce phénomène est appelé "bec de silicium". Il s'avèrera que les becs de silicium sont problématiques pour le retrait du nitrure dans les tranchées (étape 12). Par conséquent cette gravure sélective du silicium sera réalisée par plasma déporté grâce à la chimie $NF_3(70sccm) + N_2(100sccm) + He(830sccm)$ à basse température $40^\circ C$ et 1 Torr.

La réalisation de l'étape 9 ne sera pas abordée dans cette partie mais sera expliquée dans le paragraphe.4.3. Pour l'heure l'étude expérimentale est concentrée sur la gravure sélective du matériau sacrificiel soit la gravure du nitrure de silicium par rapport à l'oxyde = l'étape 12.

4.2.3.1 Gravure sélective Si_3N_4/SiO_2 = Étape 12

Dans le cadre de cette thèse, différents modèles de tranchées CDTI ont été étudiés lors de la gravure sélective du nitrure de silicium par rapport à l'oxyde. Les tranchées présentées Fig.4.13 sont composées d'un liner d'oxyde et d'un cœur en nitrure et les tranchées présentées Fig.4.15 sont composées d'une double enveloppe d'oxyde, intégrant un poly-silicium et un cœur nitrure.

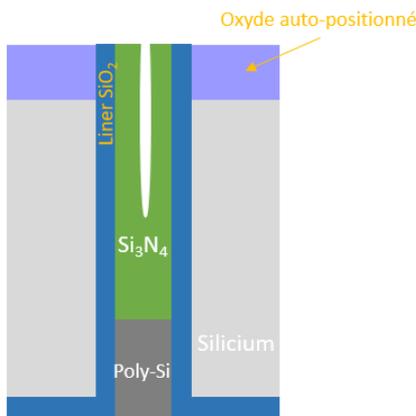


FIGURE 4.13 – Schéma en coupe de la tranchée capacitive profonde d'isolation (CDTI) après retournement de la plaque (= face arrière), avec une intégration liner d'oxyde et un cœur de nitrure

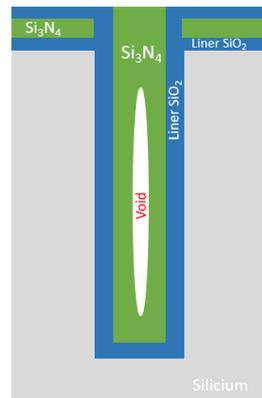


FIGURE 4.14 – Schéma en coupe (en face avant) de la tranchée capacitive profonde d'isolation (CDTI) avec une intégration liner d'oxyde et un cœur de nitrure

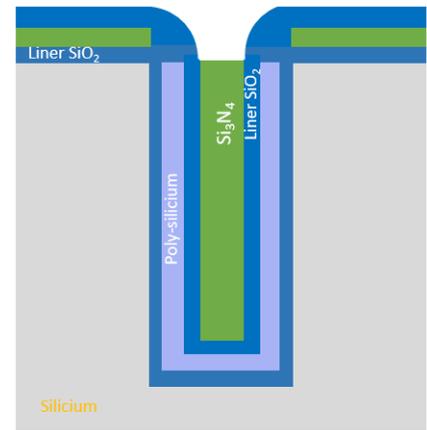


FIGURE 4.15 – Schéma en coupe de la tranchée capacitive profonde d'isolation (CDTI) avec une double enveloppe oxyde, intégrant un poly-silicium et un cœur nitrure

4.2.3.1.1 Contexte Dans un premier temps, le retrait du nitrure de silicium (Si_3N_4) contenu dans des tranchées CDTI de $7\mu m$ de haut a été envisagé par voie humide à base de H_3PO_4 . Les premiers essais montrent qu'après 45 min de gravure, seulement les 500 premiers nanomètres de nitrure sont gravés. Le temps nécessaire pour vider les tranchées de $7\mu m$ est estimé à 11 h. La gravure par voie humide n'est donc pas réaliste d'un point de vue industriel.

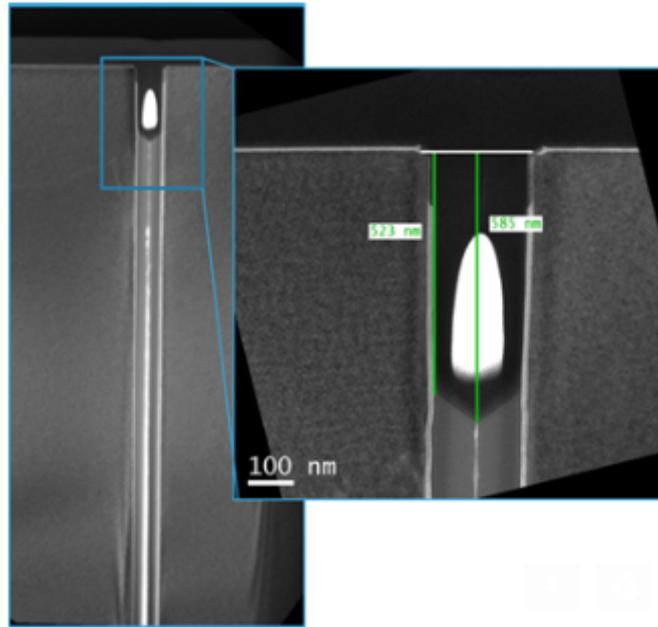


FIGURE 4.16 – Coupe TEM : Gravure du nitrure par la chimie H_3PO_4 pendant 45min

Il a donc été nécessaire d'évaluer des méthodes de gravure alternatives. Les procédés de gravure plasma physique de type RIE ne sont pas envisageables car la sélectivité entre le nitrure et l'oxyde est trop faible. De plus, le bombardement ionique risquerait d'endommager sévèrement le liner d'oxyde épais seulement d'une dizaine de nanomètres. Grâce aux plasmas déportés, nous nous affranchissons du bombardement ionique et donc des effets de "loading". Le procédé de gravure développé spécifiquement pour la gravure du nitrure de silicium sélectivement à l'oxyde a été étudié dans le Chapitre.3 précédent. Les conditions de gravure optimum mesurées sur pleines plaques sont les suivantes : $NF_3(70sccm) + O_2(100sccm) + He(830sccm)$, 1 Torr et $40^\circ C$ La Chimie de Gravure 3.2.

4.2.3.1.2 Démonstration de la faisabilité Afin de démontrer la faisabilité de la gravure du nitrure de silicium sélectivement au liner d'oxyde, les tests ont été réalisés dans des tranchées expérimentales à très fort facteur de forme > 100 . L'expérience est conduite sur des coupons de plaques à motifs (échantillons de $5 \times 5 \text{ cm}^2$) collés sur un substrat d'oxyde.

Avant la gravure, les tranchées sont remplies d'un cœur de nitrure entouré d'un "liner d'oxyde" mince (environ 10 nm) qui est lui-même entouré par du poly-silicium, le tout séparé du substrat de silicium par un "liner d'oxyde" de 15 nm d'épaisseur, voir schéma ci-dessous (Fig.4.15). La gravure du cœur en nitrure a été réalisée en 6 min d'exposition au plasma. Le facteur de forme du motif gravé est égal à $\frac{\text{hauteur}}{\text{profondeur}} = \frac{7000}{55} = 127$.

Les images en coupe Fib-STEM de la Fig.4.17 et Fig.4.18 montrent :

- Que le cœur de Si_3N_4 a été consommé totalement.
- La couche du "liner d'oxyde" reste continue et est toujours visible post-gravure. Elle encapsule parfaitement le poly-silicium.
- Le poly-silicium est intacte

Ce résultat valide notre approche de l'utilisation d'une couche sacrificielle de Si_3N_4 dans une tranchée profonde et de facteur de forme > 100 . Ce résultat impressionnant est à notre connaissance le premier répertorié dans la littérature.

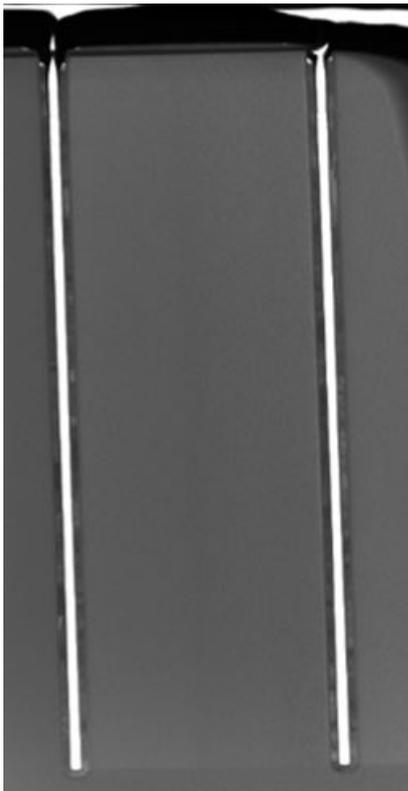


FIGURE 4.17 – Coupe FIB-STEM des tranchées après 6 minutes d'exposition à [La Chimie de Gravure 3.2](#). Les tranchées sont complètement vidées.

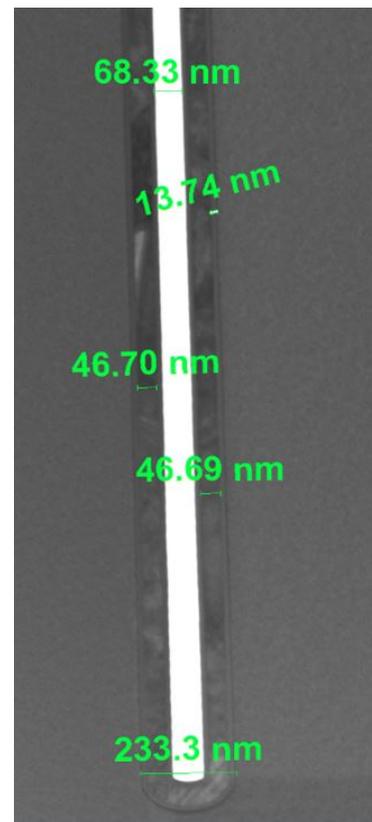


FIGURE 4.18 – Coupe FIB-STEM des tranchées après 6 minutes d'exposition à [La Chimie de Gravure 3.2](#). Zoom sur le fond de la tranchée : nous remarquons que le liner d'oxyde est intacte et sans résidus

4.2.3.1.3 Évolution des études expérimentales

4.2.3.1.3.1 Gravure sur coupon avec intégration face avant Après avoir démontré la faisabilité du procédé à l'aide des tranchées à fort facteur de forme, une seconde étude est menée avec les tranchées présentées Fig.4.14. La particularité de ces tranchées est d'être remplie complètement de nitrure. Le substrat de silicium est toujours protégé par l'empilement liner d'oxyde/nitrure/liner d'oxyde. L'étape de gravure est expliquée par le schéma Fig.4.19.

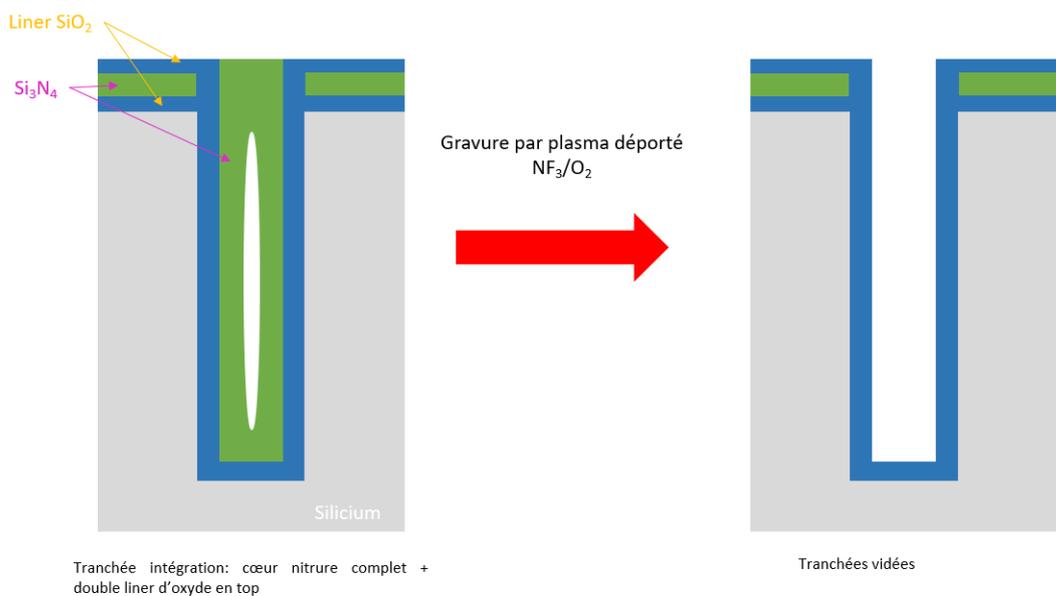


FIGURE 4.19 – Schéma de gravure du nitrure contenu dans les tranchées par plasma déporté ($NF_3/O_2/He$) La Chimie de Gravure 3.2. Intégration cœur nitrure complet en face avant.

Il apparaît que le temps minimum de gravure pour vider complètement la tranchée est de 10 min . Voir Fig.4.20. Le temps de gravure semble être relié à la "quantité/volume" de Si_3N_4 à retirer.

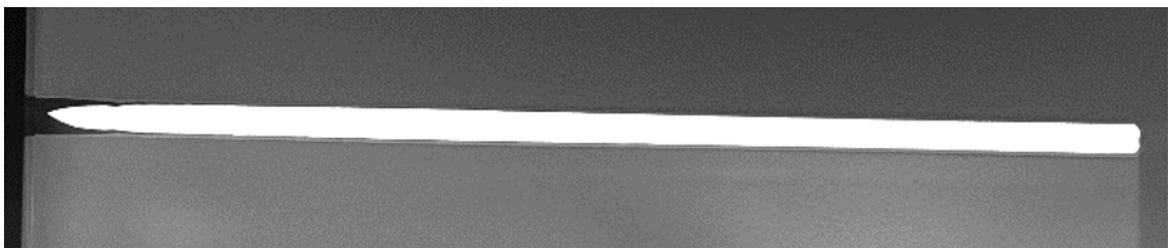


FIGURE 4.20 – coupe FIB-STEM d'une tranchée vidée «Intégration cœur nitrure complet en face avant » après 10min de gravure

Affinement du liner d'oxyde après gravure

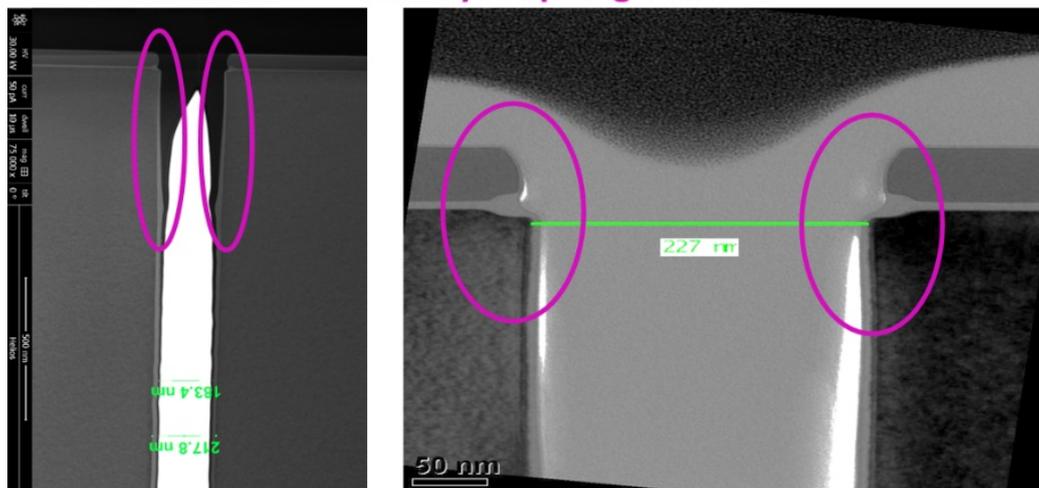


FIGURE 4.21 – coupe FIB-STEM illustrant l'affinement du liner d'oxyde post gravure

Cependant un affinement des "liners d'oxyde" en haut des tranchées est observé Fig.4.21.

L'affinement du liner est dû à l'exposition prolongée au mélange gazeux réactif, ce qui est cohérent sachant que la vitesse de gravure de l'oxyde testée en pleine plaque est non nulle autour quelques Å/min.

Aux vues de ces très bons résultats, le retrait du nitrure en conditions réelles, c'est-à-dire avec l'intégration en face arrière (après retournement des plaques) à l'étape 12 du « flow » est étudié dans le paragraphe suivant.

4.2.3.1.3.2 Étude de la gravure des tranchées Fig.4.13 sur coupon Lors d'une intégration en face arrière, c'est-à-dire après retournement de la plaque, la double couche d'oxyde thermique enfermant une couche de nitrure protégeant le silicium n'existe plus. Cette dernière est remplacée par une simple couche d'oxyde déposée par PECVD (dit oxyde auto-positionnée) (voir schéma Fig.4.22).

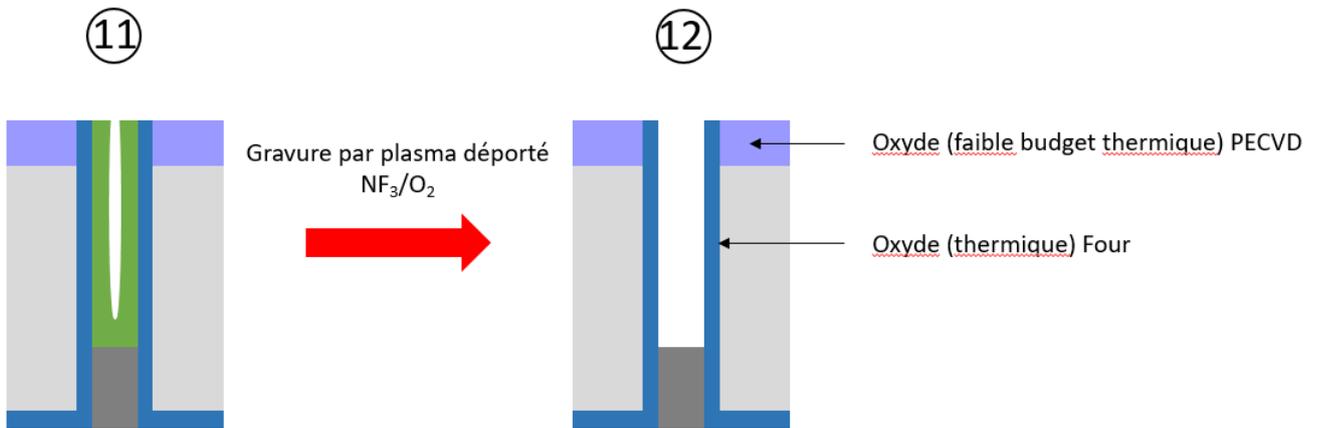


FIGURE 4.22 – schéma de l'étape 12 : Gravure par plasma déporté du cœur nitrure des tranchées CDTI avec l'intégration en face arrière.

Le protocole de gravure est le même qu'en face avant c'est à dire : la gravure est réalisée sur des coupons de (5 x 5 cm) par une exposition de 10 min au plasma déporté.

Il apparaît post-gravure que les tranchées ne sont pas complètement vidées (voir Fig.4.23). En effet des résidus de nitrure au fond des tranchées sont observés.

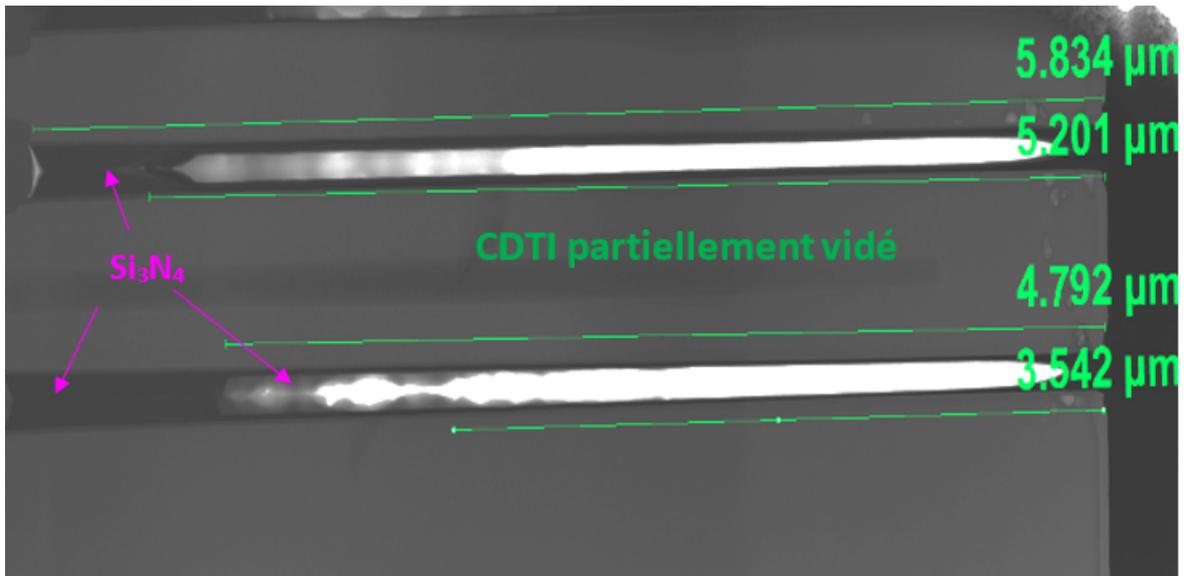


FIGURE 4.23 – coupe FIB-STEM des tranchées « intégration face arrière » après 10 min de gravure

Afin d'expliquer ce retrait incomplet une première hypothèse est que lors de la CMP oxyde (réalisée avant la gravure), une partie du dépôt d'oxyde resterait à l'entrée des tranchées, retardant ou limitant la pénétration des espèces réactives au cœur des tranchées. Afin de tester cette hypothèse, une gravure humide HF 0.5% est appliquée pendant 10 secondes afin d'éliminer les potentiels résidus d'oxyde, avant d'exposer les tranchées à 10 minutes de gravure par plasma déporté. (Voir Fig.4.24)

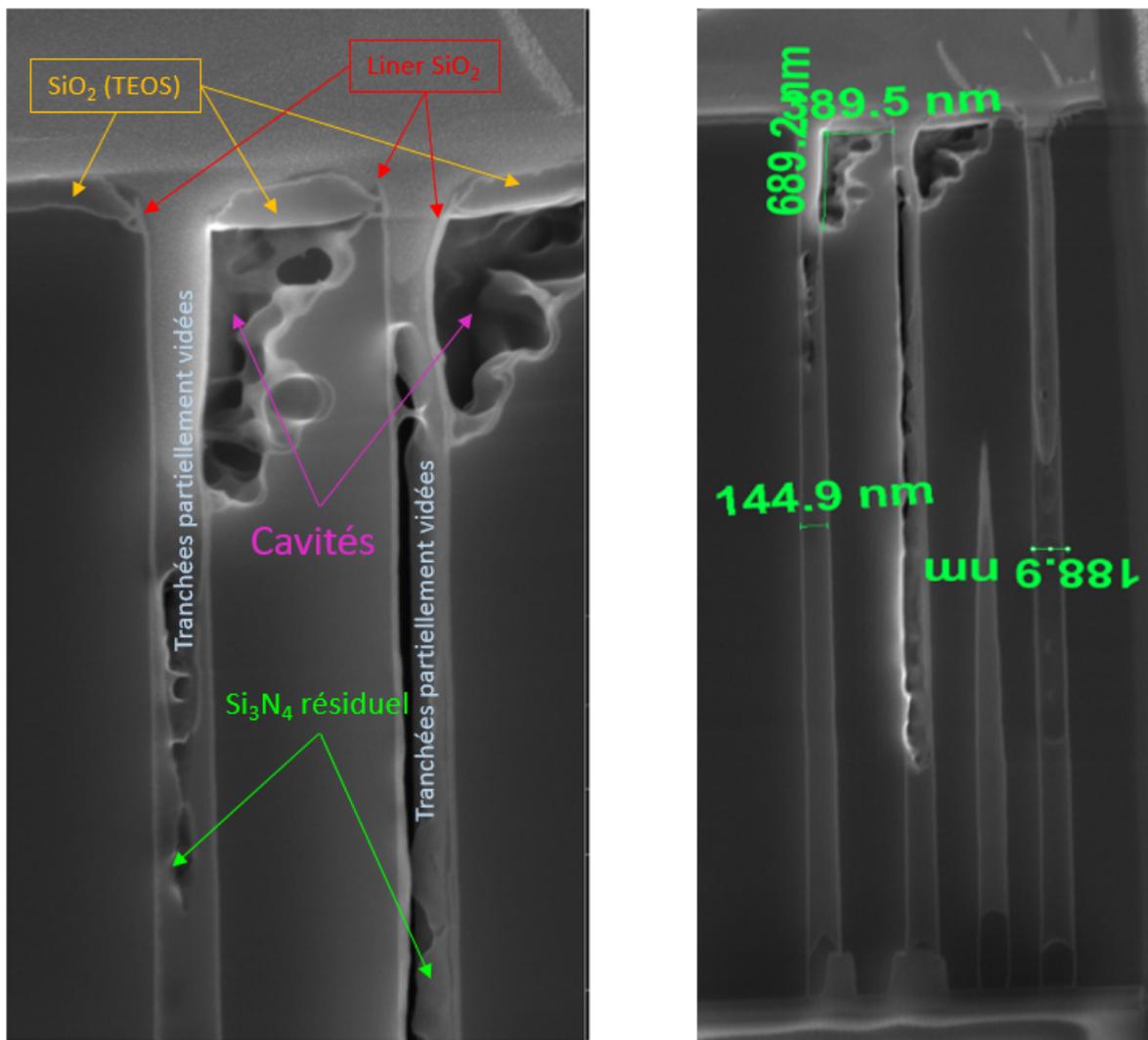


FIGURE 4.24 – coupe FIB-STEM des tranchées « intégration face arrière » après 10 min de gravure

Il apparaît que la combinaison de la gravure humide HF et du plasma déporté reste sans effet. Les tranchées de nitrure sont encore moins vidées. En revanche une forte consommation du substrat de silicium est observée de part et d'autre des tranchées. Les cavités formées dans le silicium mesurent plusieurs centaines de nanomètres de profondeur. Le liner d'oxyde thermique et le dépôt d'oxyde TEOS devant protéger le silicium semblent ne pas avoir été consommés, mais la gravure humide par HF aurait potentiellement fragilisé l'interface entre le dépôt d'oxyde (TEOS) et le liner d'oxyde (oxyde thermique), favorisant ainsi la pénétration des espèces réactives provenant du plasma déporté. Le mélange gazeux réactif n'étant pas sélectif au silicium, on observe logiquement une importante gravure de ce dernier.

Lors d'une seconde expérience, les tranchées remplies de nitrure sont exposées à 20 min de plasma. Le but est de vider les tranchées complètement sans fragiliser l'interface oxyde/oxyde par la chimie HF. Les coupes FIB-STEM (voir Fig.4.25) montrent aussi la présence de cavités dans le silicium et la très faible gravure du nitrure de silicium.

En conclusion la combinaison de gravure « HF + 10 min de plasma » ou la gravure par plasma déporté « 20 min » fragilisent toutes les deux l'interface oxyde PECVD/oxyde thermique de la même manière. La très faible gravure de Si_3N_4 dans les tranchées est corrélée à la présence de cavités dans le silicium. La différence entre la vitesse de gravure du silicium (50 nm/min) et

la vitesse de gravure du nitrure de silicium (25 nm/min), soit deux fois inférieure ne suffit pas à expliquer un tel phénomène.

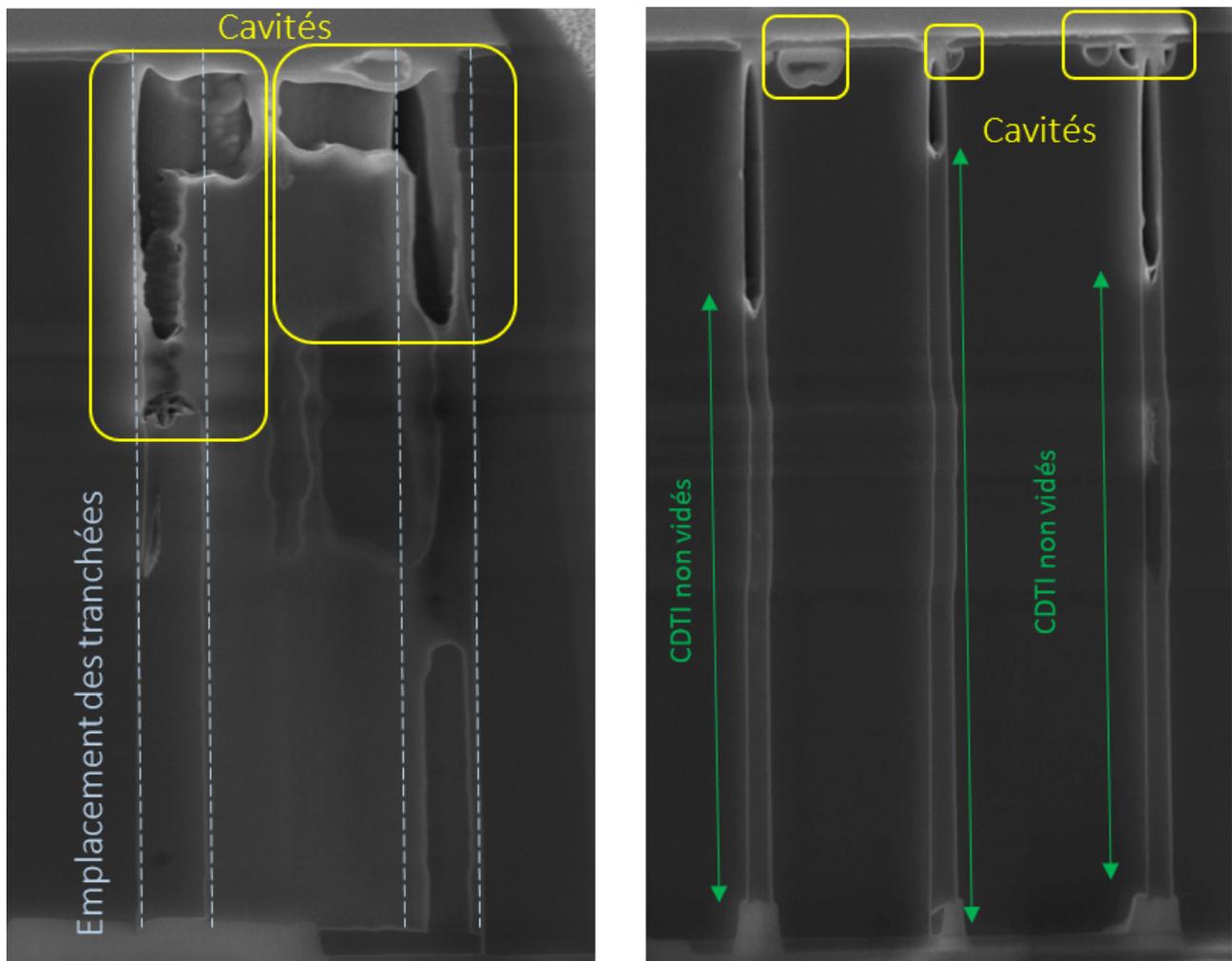


FIGURE 4.25 – coupe FIB-STEM des tranchées « intégration face arrière » après 20 min d'exposition plasma

Il est bien connu que le fluor grave le silicium plus rapidement que Si_3N_4 et SiO_2 . Ceci peut s'expliquer par l'énergie de liaison du silicium mono-cristallin (soit liaison Si-Si de 2.3 eV) plus faible que l'énergie de liaison de Si_3N_4 (soit liaison Si-N de 3.6 eV). Dès lors que les espèces réactives s'infiltrent à travers l'oxyde ou par le biais de défauts de surface, elles gravent le silicium préférentiellement au nitrure de silicium. Alors la gravure du nitrure de silicium s'arrête car elle est thermodynamiquement moins favorable. Les espèces réactives réagissent donc en priorité avec le silicium créant une déplétion d'espèces actives à la surface du nitrure et de l'oxyde (effet de microloading).

La première hypothèse des résidus d'oxyde pouvant boucher l'entrée des tranchées est finalement écartée grâce à l'analyse des tranchées avant gravure (voir Fig.4.26). En effet, aucun résidu d'oxyde n'est repéré à la surface du nitrure, ni dans le void (cavité présente au cœur du nitrure due aux techniques imparfaites de remplissage des tranchées).

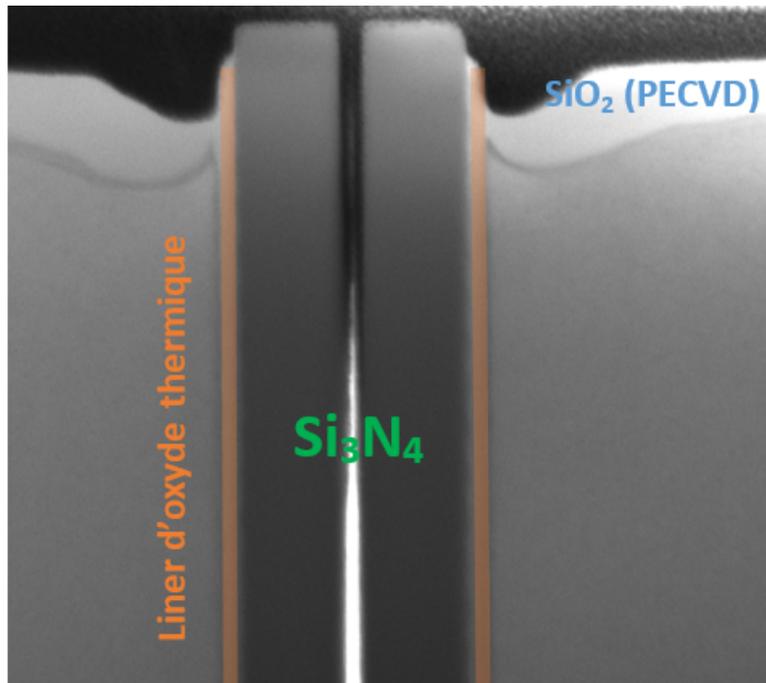


FIGURE 4.26 – coupe FIB-STEM des tranchées « intégration face arrière » avant gravure

En conclusion le retrait du nitrure dans les tranchées va dépendre de la qualité des interfaces oxyde PECVD/oxyde thermique.

4.2.3.1.4 Analyse de l'interface Oxyde (PECVD)/ Oxyde (thermique) Les coupes FIB-STEM Fig.4.27 montrent l'interface Oxyde PECVD / Oxyde thermique après gravure. Il apparaît que le dépôt d'oxyde de silicium (PECVD) est partiellement consommé à l'interface oxyde/oxyde facilitant ainsi l'infiltration de la chimie sous ce dernier. En revanche, le liner d'oxyde thermique reste indemne en protrusion, isolé. Ceci s'explique par le fait que l'oxyde de silicium thermique est plus dense et donc plus résistant à la gravure que le dépôt (PECVD). De plus, l'étape de retrait du silicium effectué par un plasma physique crée des becs de silicium. Or, cette remontée de silicium le long du liner d'oxyde est très problématique. Dans le cas où la protrusion en silicium est importante, le polissage mécano-chimique vient découvrir une partie du silicium, offrant ainsi un chemin de gravure direct du silicium entre le liner d'oxyde et le dépôt oxyde auto-positionné voir schéma Fig.4.28

Les espèces réactives du mélange gazeux de [La Chimie de Gravure 3.2](#) NF_3/O_2 gravent donc préférentiellement le silicium aux dépens du nitrure. Voir schéma ci-après Fig.4.29.

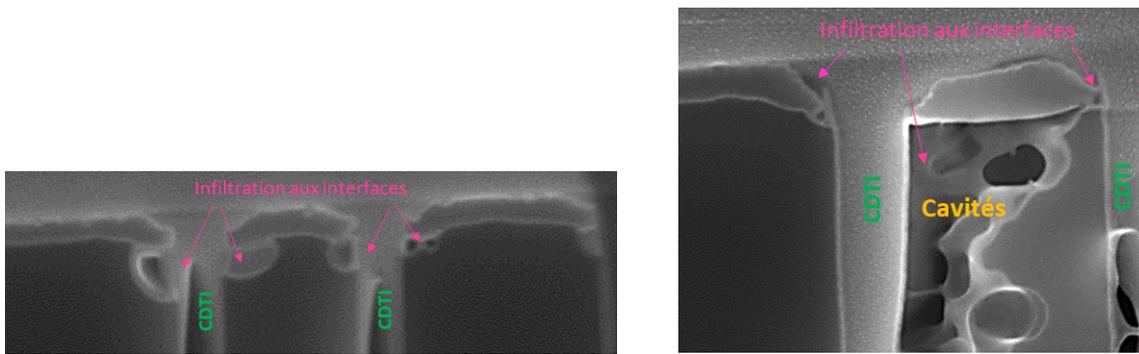


FIGURE 4.27 – coupe FIB-STEM des défauts d'infiltrations de chimie dans le silicium. Formation de cavités

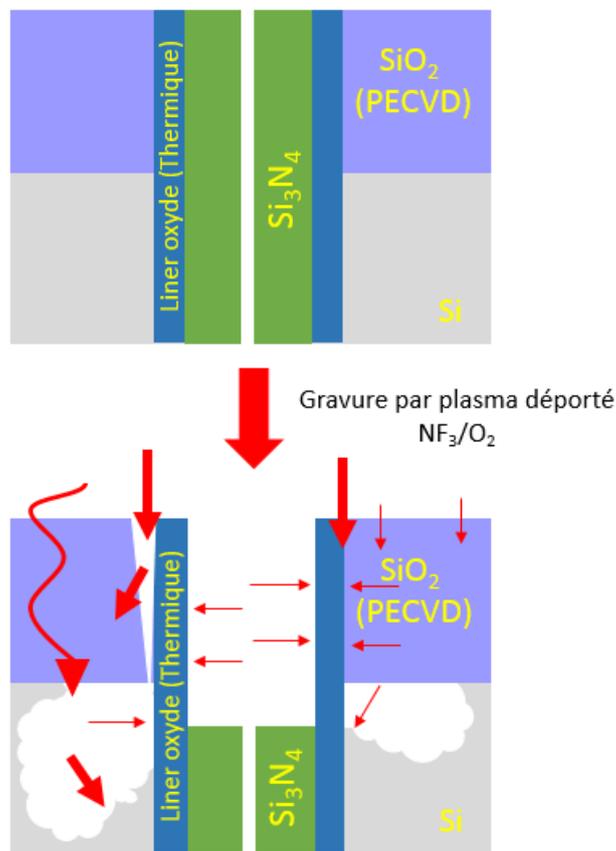


FIGURE 4.28 – Schéma du processus d'infiltration de la chimie via les défauts d'interface Oxyde PECVD / Oxyde thermique, créant les cavités dans le silicium entourant les CDTIs et responsable de microloading qui freine la gravure du nitrure de silicium.

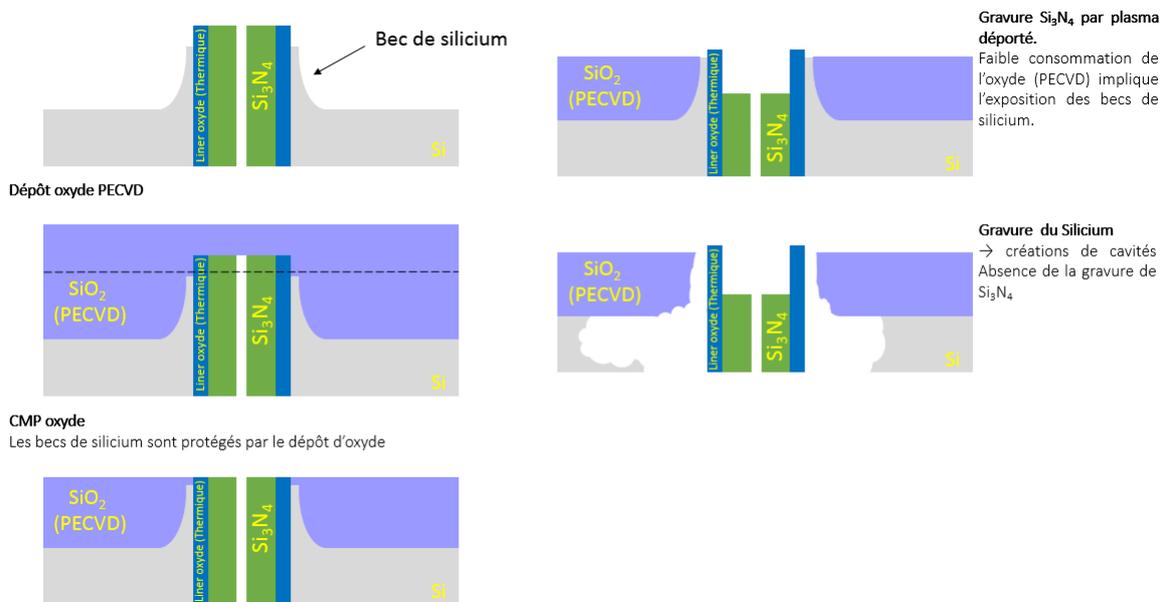


FIGURE 4.29 – schéma d’infiltration de la gravure autour des CDTIs à cause des protrusions de Silicium.

Afin de protéger le silicium en protrusion, nous réalisons, avant le dépôt oxyde (PECVD), un nettoyage de la plaque au HF suivi d’un traitement oxydant du silicium grâce à une chimie : $NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$ (le ratio de dilution correspondant est 1/2/80). Le traitement a pour but d’oxyder le silicium sur 1 nm de profondeur. Cela a pour conséquence de diminuer la hauteur de silicium qui remonte autour des CDTI, éloignant ce silicium de la chimie de retrait du Si_3N_4 . Ainsi le silicium ne débouche plus en surface. (voir Fig.4.30)

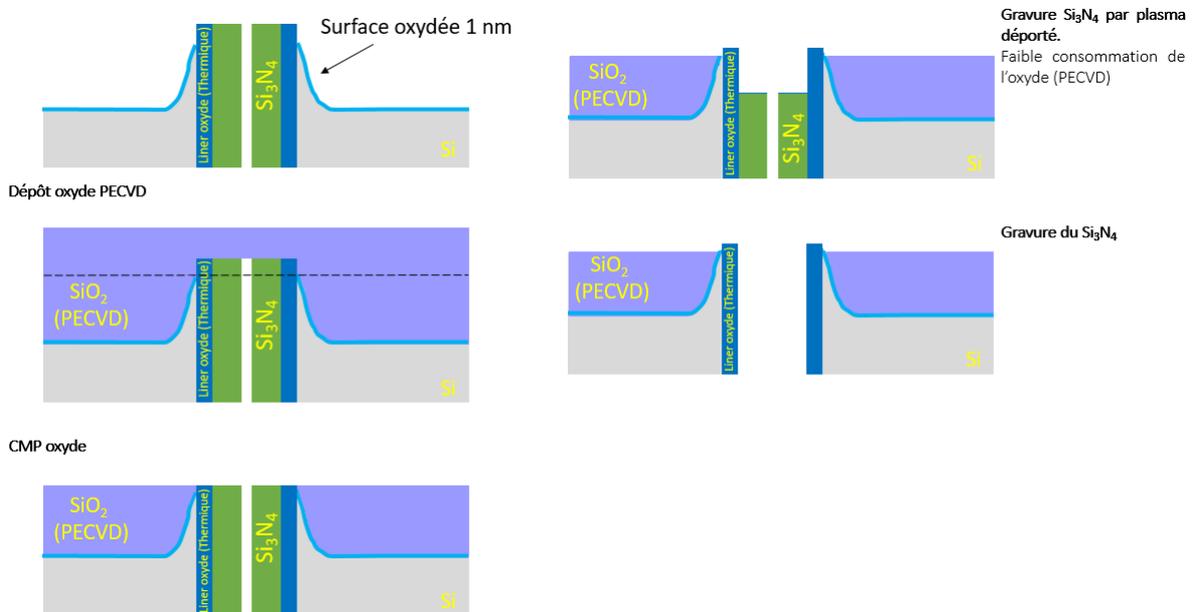


FIGURE 4.30 – schéma du retrait silicium avec le Nettoyage + traitement oxydant protégeant les protrusions de silicium

4.2.3.1.5 Test de gravure après traitement oxydant du silicium Afin de confirmer cette hypothèse, un test de gravure avec la nouvelle intégration en exposant l’échantillon à

12 min de process est réalisé. Nous observons que l'ajout du traitement oxydant réduit très fortement la formation de cavités dans le silicium permettant ainsi de vider quasi-totalement les tranchées remplies de nitrure. (Voir coupe FIB-STEM ci-dessous, Fig.4.31.4.31)

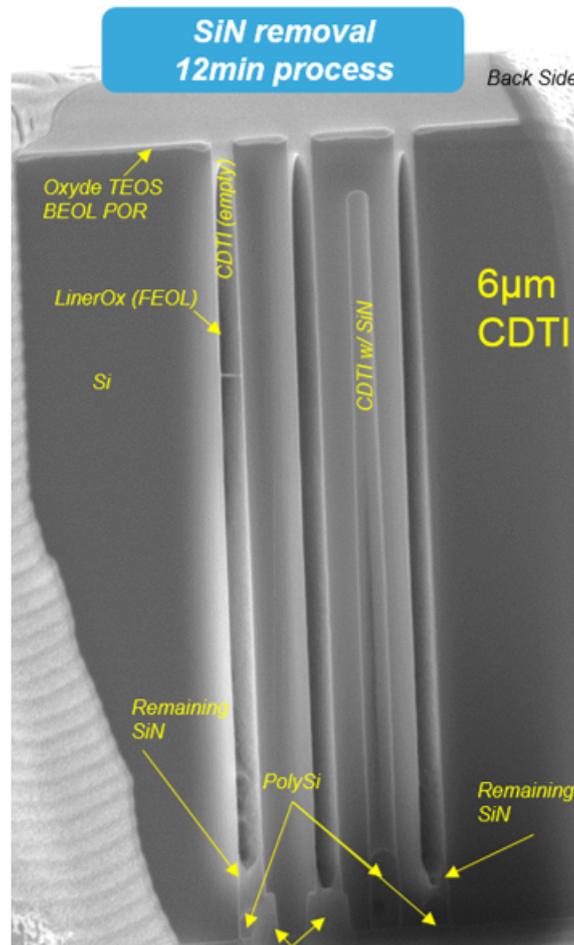


FIGURE 4.31 – coupe FIB-STEM après 12 min de gravure avec intégration du nettoyage + traitement oxydant pour protéger le silicium.

Il apparaît que la qualité de la gravure n'est pas homogène sur tout l'échantillon. En effet il y a toujours formation de cavités dans le silicium, voir Fig.4.32. La ré-oxydation de surface d'environ 1 nm grâce à la chimie $NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$ est encore trop faible, même si elle a radicalement améliorée le résultat. De plus l'épaisseur de l'oxyde (PECVD) protecteur est sûrement trop mince et sa vitesse de gravure trop rapide pour protéger complètement le substrat en silicium.

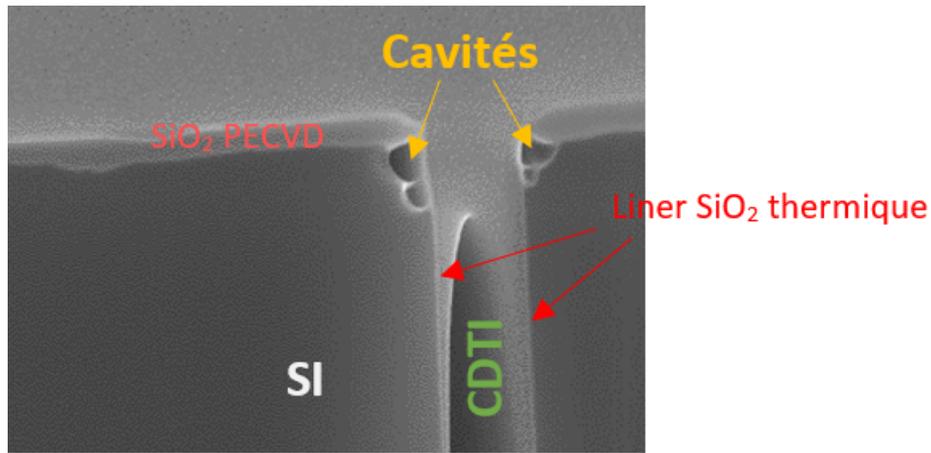


FIGURE 4.32 – coupe FIB-STEM des défauts avec intégration du nettoyage + traitement oxydant en face arrière. Nous observons une forte diminution des cavités sans pour autant les éradiquer

En conclusion, la ré-oxydation de surface réduit le risque d'infiltration sans pour autant l'éliminer. Les essais de retrait de Si_3N_4 ont montré une faiblesse des interfaces mais également une faiblesse du matériau oxyde (TEOS) déposé étant donné qu'il est en partie consommé pendant la gravure.

L'oxyde actuellement déposé par PECVD et un « Oxyde TEOS BEOL » qui s'avère sensible à la gravure. Donc, les vitesses de gravure de nouveaux oxydes seront mesurées afin de trouver une meilleure option. (voir Fig.4.33). Les conditions de dépôt des oxydes testés sont :

- "Oxyde TEOS BEOL" est déposé par PECVD à la vitesse de 150 \AA/s à 380°C
- "Teos double fréquence" est déposé par PECVD à la vitesse de 27 \AA/s à 400°C
- "Oxyde TEOS LDR" est déposé par PECVD à la vitesse 50 \AA/s à 400°C

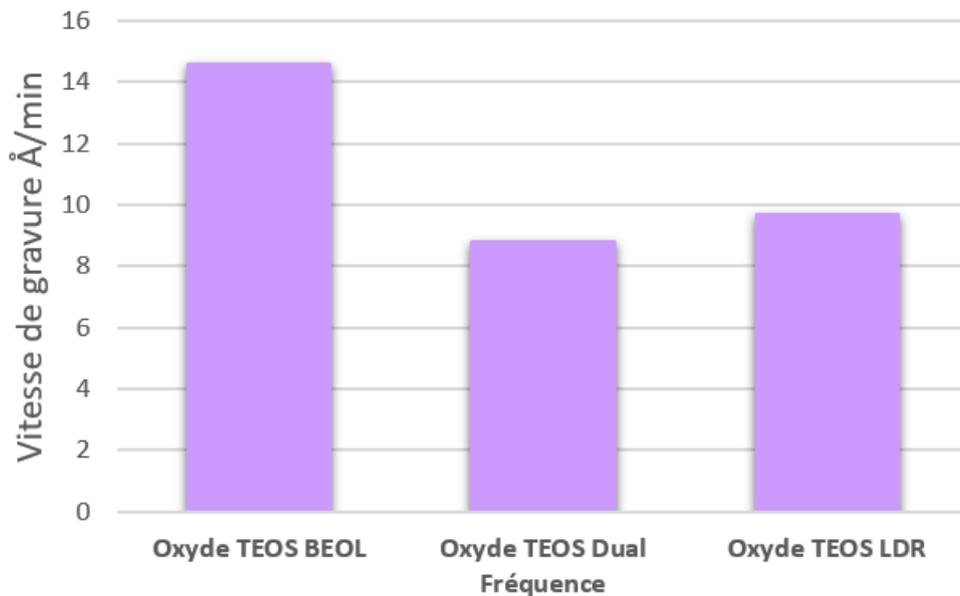


FIGURE 4.33 – Vitesse d'attaque des différents oxydes par [La Chimie de Gravure 3.2](#) par plasma déporté : tests sur pleine plaque.

Il apparaît que « l'Oxyde TEOS BEOL » est le moins robuste d'entre tous avec une vitesse de gravure de 14 \AA/min . Ceci s'explique par sa température de dépôt plus basse et sa vitesse

de dépôt plus élevée. En effet dans ces conditions l'oxyde est moins dense et donc se grave plus rapidement par [La Chimie de Gravure 3.2](#). Pour cette raison, la nouvelle intégration choisie est composée d'un « Oxyde Double Fréquence » dont la vitesse de gravure est de $9 \text{ \AA}/\text{min}$. De plus, l'épaisseur de dépôt est augmentée de 50 nm à 90 nm pour plus de sécurité, afin de palier au caractère ondulant du retrait de silicium (créant des zones de fragilités) et ainsi nous espérons limiter les phénomènes d'infiltrations.

Cette nouvelle intégration est à son tour soumise à un test de gravure de 15 min.(voir [Fig.4.34](#)).

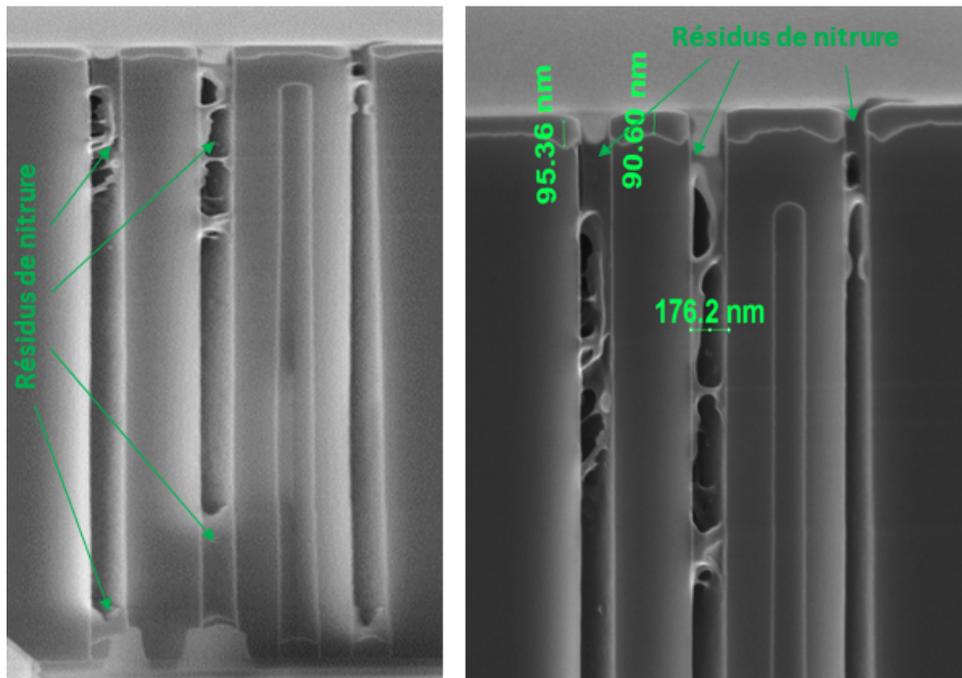


FIGURE 4.34 – coupe FIB-STEM après 15 min de gravure avec dépôt Oxyde TEOS Double Fréquence de 90 nm d'épaisseur.

Après gravure les tranchées ne sont pas uniformément gravées, des résidus de nitrure sont observés au fond des tranchées mais aussi bien en haut. Il est possible que le dépôt d'oxyde plus épais bouche partiellement ou modifie l'état de surface du nitrure de silicium en entrée des tranchées. Néanmoins plus aucune cavité n'est observée dans le silicium. La chimie de gravure ne s'infiltré plus.

La gravure se produirait par diffusion des espèces horizontalement au cœur des tranchées dans le cas où certaines tranchées serait bouchées par de l'oxyde résiduelle en TOP. Expliquant ainsi que le haut des tranchées ne soit pas gravé en certains endroits.

En conclusion, la gravure du nitrure de silicium au cœur des tranchées est réalisable modulo une intégration plus robuste qui ne laisserait pas de place à l'infiltration de la chimie. Le meilleur résultat est obtenu grâce au nettoyage du substrat de silicium par la chimie liquide : HF + traitement oxydant et avec un dépôt d'oxyde TEOS BEOL de 50 nm d'épaisseur. Voir [Fig.4.31](#).

L'ensemble de ces résultats nous a conduit à réaliser une étude en fonction de la largeur des tranchées. Afin d'étudier le comportement de la gravure sur une plaque de 300mm.

4.2.3.1.6 Impact de la largeur des CDTIs sur la vitesse de gravure du nitrure de silicium Lors de cette expérience la consommation du nitrure est suivie en fonction de la largeur des CDTI, soit 200 nm, 240 nm et 300nm.

Deux temps de gravure sont testés 6 et 12 min. Les coupes FIB-SEM 4.1 montrent que la profondeur gravée est plus importante pour les tranchées en centre de plaque qu'en bord de plaque. En effet, en moyenne, la vitesse de gravure varie entre 208 nm/min en bord de plaque et 518 nm/min au centre de la plaque. Par ailleurs, il apparait localement une forte non homogénéité de la gravure : deux tranchées côte à côte peuvent avoir des profondeurs gravées radicalement différentes.

En moyenne, en bord de plaque, après 6 min d'exposition, nous mesurons $1.25\mu m$ de nitrure gravé soit une vitesse de gravure 208 nm/min.

Après 12 min d'exposition $3.4\mu m$ de nitrure sont gravés soit une vitesse de gravure 286 nm/min.

En revanche en centre de la plaque, la profondeur gravée entre 6 et 12 min est quasiment identique soit un ralentissement de moitié de la gravure au cours du temps. La gravure complète des tranchées d'une plaque de 300mm nécessiterait entre 25-30min. Or le haut des tranchées est relativement fragile notamment à cause des défauts d'interfaces oxyde/oxyde et oxyde/silicium. Par conséquent une exposition prolongée au plasma consumerait l'oxyde et in-fine ouvrirait la couche protectrice. En l'absence d'oxyde, le silicium serait gravé et nous nous retrouverions avec des cavités dans le silicium et des résidus de nitrure dans les tranchées

Le vide présent dans les tranchées après leur remplissage de nitrure évolue en fonction de la forme de ces dernières, donc la diffusion des espèces réactives gravant le nitrure de silicium est modifiée. Ceci peut expliquer la non uniformité de la gravure.

Pour compléter cette étude, de nouveaux tests de gravure pleine plaque devront être réalisés avec des temps d'exposition plasma plus long. Et une étude plus poussée des interfaces permettrait d'augmenter la robustesse de l'intégration.

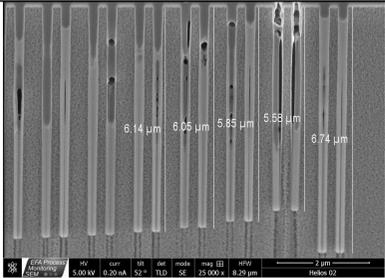
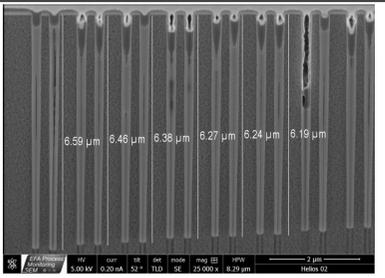
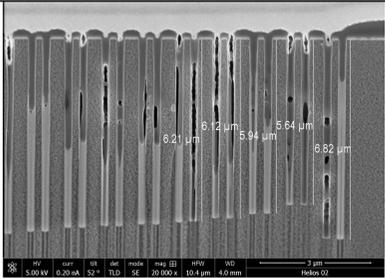
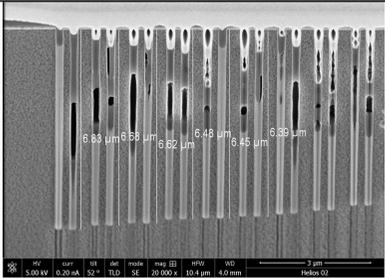
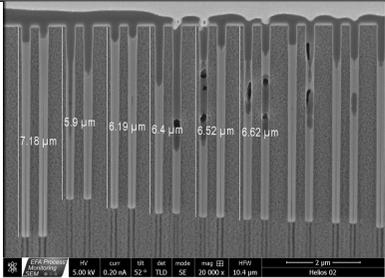
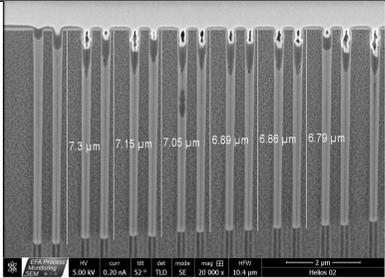
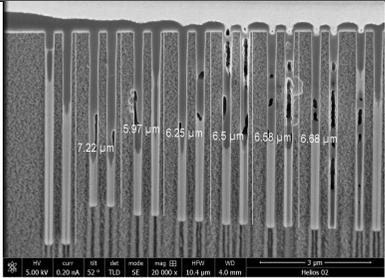
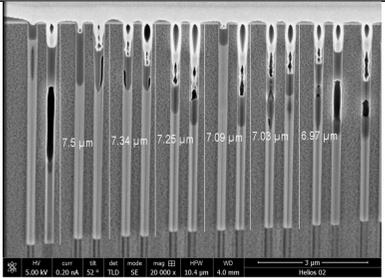
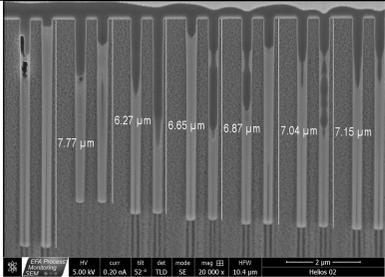
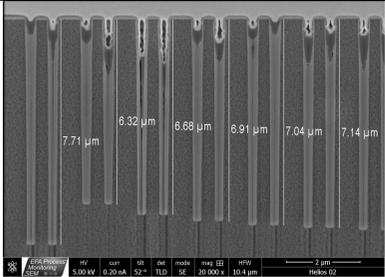
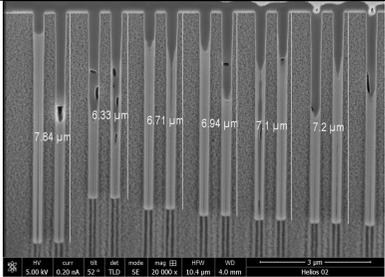
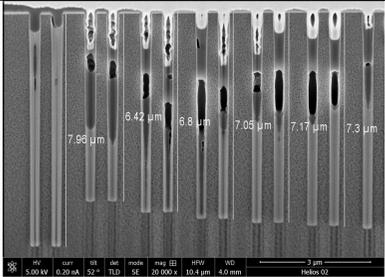
	6 min de gravure mesure centre plaque	6 min de gravure mesure bord de plaque	12 min de gravure mesure centre plaque	12 min de gravure mesure bord de plaque
Largeur de la tranchée 200 nm				
Largeur de la tranchée 240 nm				
Largeur de la tranchée 300 nm				

TABLE 4.1 – coupe FIB-SEM des tranchées CDTI , au centre et en bord de plaque après 6 ou 12 min de gravure par plasma déporté avec [La Chimie de Gravure 3.2.](#)

Il est important de se rappeler que l'ensemble de ces tests ont été réalisés sur un équipement de gravure de recherche où il n'y a ni nettoyage de la chambre ni conditionnement particulier. En raison de quoi nous avons subis au cours de nos recherches de nombreuses dérives « équipement » ayant un impact sur les vitesses de gravure et les sélectivités. De nouveaux tests sont actuellement réalisés pour améliorer le procédé de gravure et le dépôt d'oxyde afin d'augmenter la robustesse de l'intégration.

Depuis peu un équipement industriel « SELECTRA » de la société Applied Materials, est installé sur le site de Crolles avec une chambre de gravure dédiée uniquement au nitrure (évitant ainsi la dérive de l'équipement). Ce nouvel équipement permettra de stabiliser les conditions de gravure et d'améliorer la vitesse de gravure du nitrure de silicium sélectivement à l'oxyde.

4.3 Retrait sélectif du silicium et poly-silicium par rapport à l'oxyde de silicium et/ ou nitrure de silicium

Le développement du procédé de gravure du poly-silicium et du silicium cristallin sélectivement à l'oxyde et/ou au nitrure de silicium s'inscrit dans deux projets industriels.

Tout d'abord des recherches ont été menées pour réaliser le "retrait de silicium = étape 9" Fig.4.2.2 de part et d'autre des tranchées sélectivement au liner d'oxyde et au cœur en nitrure. Le but est de remplacer la gravure physique de type RIE qui génère non seulement une non uniformité du silicium post gravure mais aussi des défauts d'interface de par le bombardement ionique.

Dans une seconde partie, une étude sera menée pour réaliser la gravure sélective du substrat de silicium entourant les tranchées et le poly-silicium contenu dans les tranchées sans graver les liners d'oxyde. Le but est d'améliorer la fiabilité du produit. Nous démontrerons la faisabilité puis optimiserons le procédé en vue de sa mise en production sur l'équipement "Selectra" (qui est une version industrielle de la chambre de gravure de recherche "Frontier").

4.3.1 "Retrait Silicium" étape9 Fig.4.2.2 Page 140

La gravure sélective du silicium par rapport à l'oxyde et au nitrure a été réalisée dans un premier temps dans un équipement de gravure plasma ICP (avec du bombardement ionique) de type RIE. Cependant, il existe des effets de charges dus aux flux d'ions, qui dégradent fortement les propriétés des produits "imageurs". De plus il y a un risque de contamination métallique élevé étant donné que l'équipement est également utilisé pour la gravure de niveaux métalliques. Or, la gravure du silicium de la photodiode est une étape critique pour le bon fonctionnement des Imageurs. La contamination métallique peut créer des défauts préjudiciables pour le bon fonctionnement de ces derniers, en générant un courant d'obscurité élevé ou la formation de "White pixels". Les défauts seront explicités dans le paragraphe.4.3.2.1. Enfin pour la méthode RIE, on observe après gravure, la déformation de la surface de silicium (ondulations), avec la particularité que le silicium attenant aux tranchées n'est presque pas gravé. Cette remontée de silicium appelée "bec de silicium" est schématisée Fig.4.35 et visible sur la coupe TEM Fig.4.36.

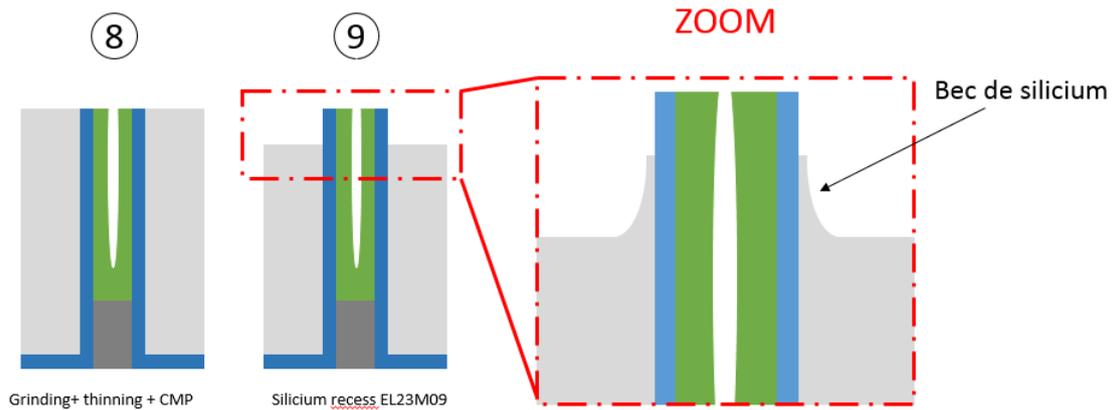


FIGURE 4.35 – Gravure plasma physique (RIE) avec présence de becs de silicium post process.

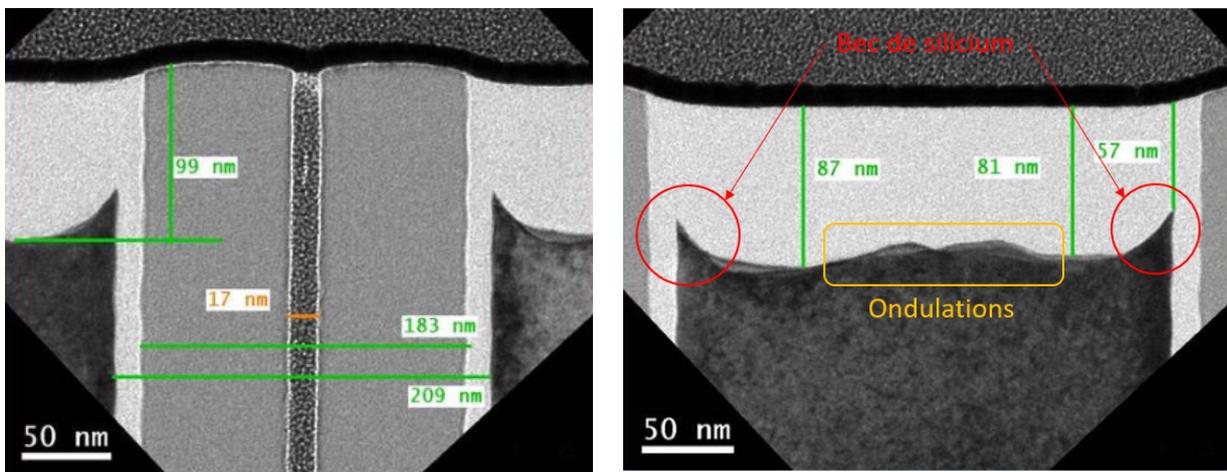


FIGURE 4.36 – Coupe TEM Gravure plasma physique (RIE) avec présence de becs de silicium post process.

La présence des "becs de silicium" est rédhibitoire pour la gravure du nitrure de silicium dans les tranchées. Le phénomène est expliqué en détail paragraphe.4.2.3.1.4.

Pour ces raisons, un nouveau procédé de gravure sélectif a été évalué en partant d'une nouvelle chimie de gravure :

Chimie de Gravure 4.1 NF_3 (70 sccm) + N_2 (100 sccm) + He (835 sccm)

A basse température $40^\circ C$ et à la pression de 1 torr.

Le mélange gazeux réactif fluoré enrichi en azote a été choisi dans le but de protéger le nitrure de silicium au cœur de la tranchée.

Les vitesses de gravure ont été mesurées sur des pleines plaques sans motifs : le silicium cristallin se grave à la vitesse de 37 nm/min pour une vitesse dans l'oxyde de silicium de 1.5 nm/min et de 10 nm/min pour le nitrure de silicium.

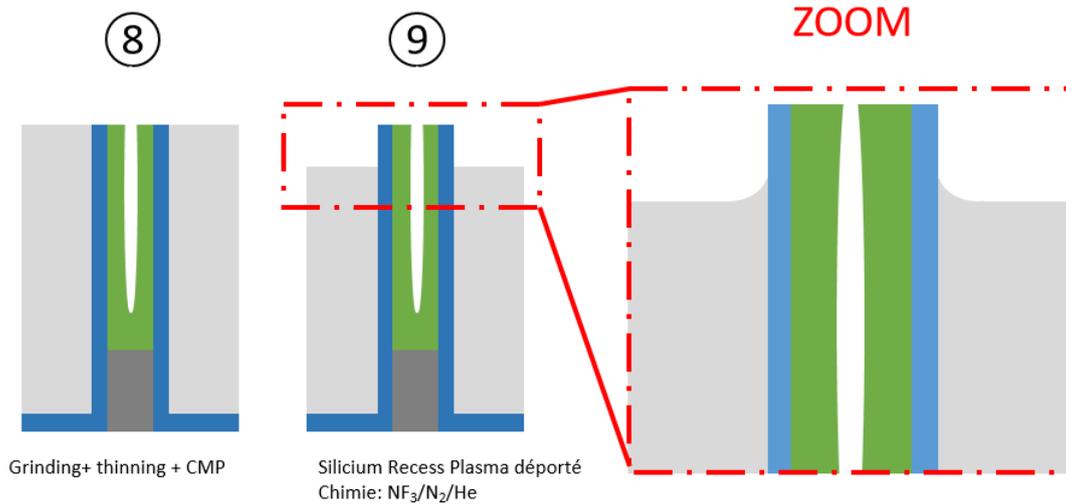


FIGURE 4.37 – gravure par plasma déporté ($NF_3/N_2/He$) et absence de bec de silicium

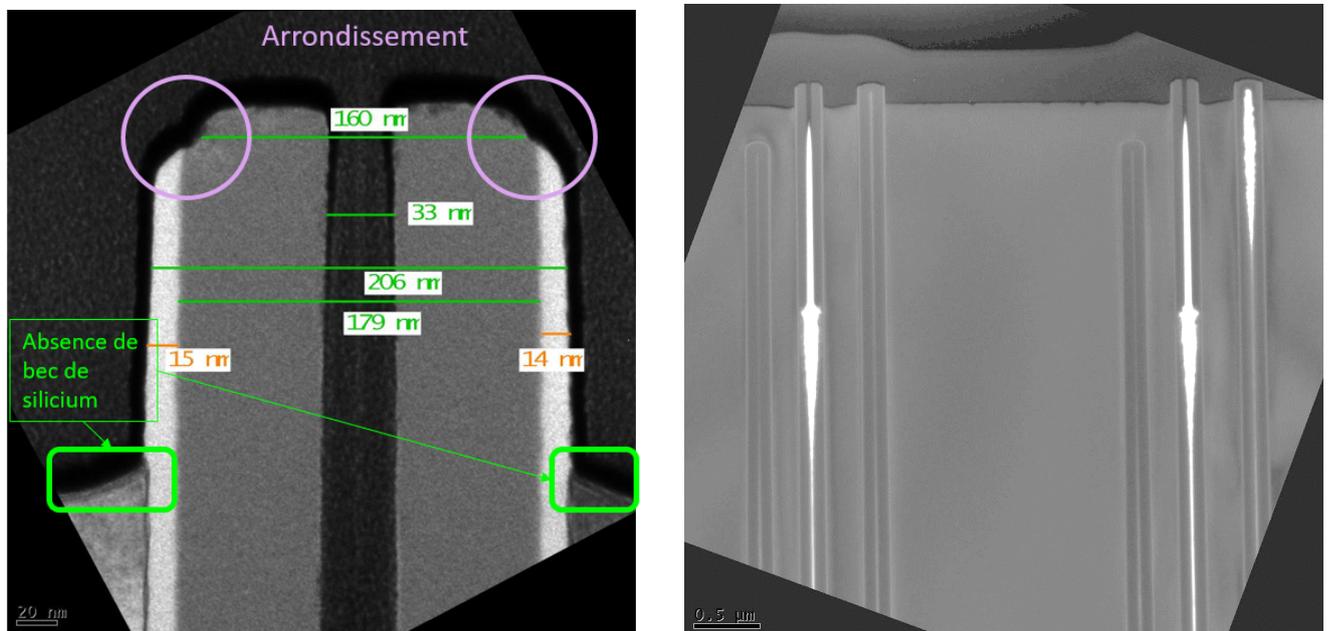


FIGURE 4.38 – coupe TEM du Recess silicium par gravure en plasma déporté ($NF_3/N_2/He$). Vitesse de gravure de 72nm/min

Lors des tests en conditions réelles, c'est à dire sur des plaques comportant les tranchées, voir Fig.4.38. $\sim 160nm$ nm de silicium ont été gravés sans former de bec de silicium. Le nitrure de silicium et les liners d'oxydes ne sont pas consommés. Seulement un arrondissement des angles et une légère dégradation du nitrure sur les 3 premiers nanomètres en haut de la tranchée sont observés. La vitesse de gravure du silicium calculée à partir de la coupe FIB STEM, voir Fig.4.38, est de 72 nm/min soit bien au-delà de ce qui avait été mesuré sur pleine plaque ($\sim 37nm/min$). La sélectivité est alors quasiment infinie en présence de motifs.

La même hypothèse est avancée que dans la gravure sélective du nitrure de silicium par rapport à l'oxyde. Les énergies de liaison : Si-O (4.6 eV), Si-N (3.6 eV) et Si-Si (2.3 eV) supposent que la chimie de gravure fluorée attaquera préférentiellement le silicium car son énergie de liaison est la plus faible, créant ainsi une déplétion d'espèces réactives à la surface de Si_3N_4 et de SiO_2 . La gravure significative du nitrure de silicium et de l'oxyde de silicium ne commencera

alors qu'après un temps long de gravure, soit après la complète consommation du silicium.

Pour cette première application il a été démontré, la faisabilité du "Retrait silicium" sélectif ainsi qu'une amélioration de l'état de surface post-process, notamment en supprimant les becs de silicium grâce au plasma déporté.

4.3.2 Retrait de *Si* et poly-*Si* sélectivement à *SiO₂* : mise en protru- sion des "Liner de *SiO₂*"

4.3.2.1 Présentation de l'application

De nouveaux capteurs d'images illuminés par un rayonnement infra-rouge en face arrière sont développés. Le retrait du silicium et poly-silicium sélectivement au liner d'oxyde s'inscrit dans ce nouveau projet. En effet cette nouvelle technologie nécessite le remplacement des tranchées peu profondes, dite STI, par des tranchées capacitives profondes (CDTI). Ce changement a pour but d'améliorer l'isolation optique et électrique entre pixels et ainsi limiter la formation de défauts au cœur de la photodiode. Dans notre cas, l'intérieur de la tranchée est composé d'une double enveloppe d'oxyde, intégrant un poly-silicium 1 et un poly-silicium 2, voir la coupe TEM Fig.4.39 et le schéma Fig.4.40). Pour rappel : les CDTIs constituent en tout point un condensateur MOS et ont la particularité de pouvoir être polarisés ou non durant le fonctionnement du capteur d'image. La polarisation réduit le nombre de défauts grâce à la formation d'une couche d'accumulation de trous au niveau de l'interface oxyde-substrat silicium, évitant ainsi l'introduction de dopants au sein de la photodiode. Le changement de l'isolation inter-pixels via des tranchées CDTI au lieu de STI (Shallow Trench Isolation) pour la nouvelle génération de capteurs permet la réduction du courant d'obscurité aux interfaces substrat-isolant.

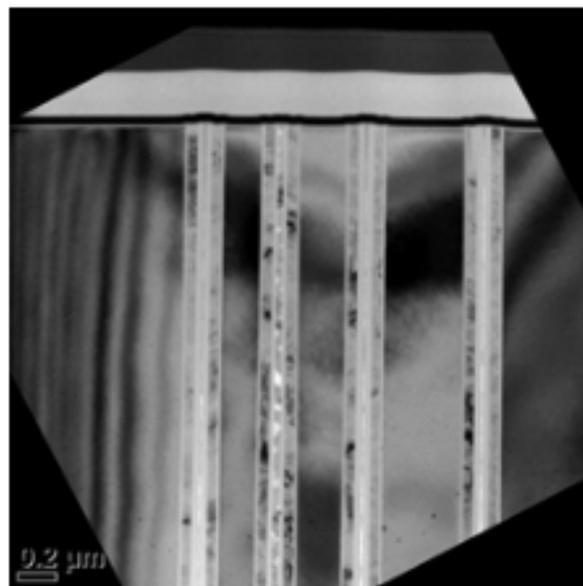


FIGURE 4.39 – coupe TEM des tranchées capacitives profondes (CDTI)

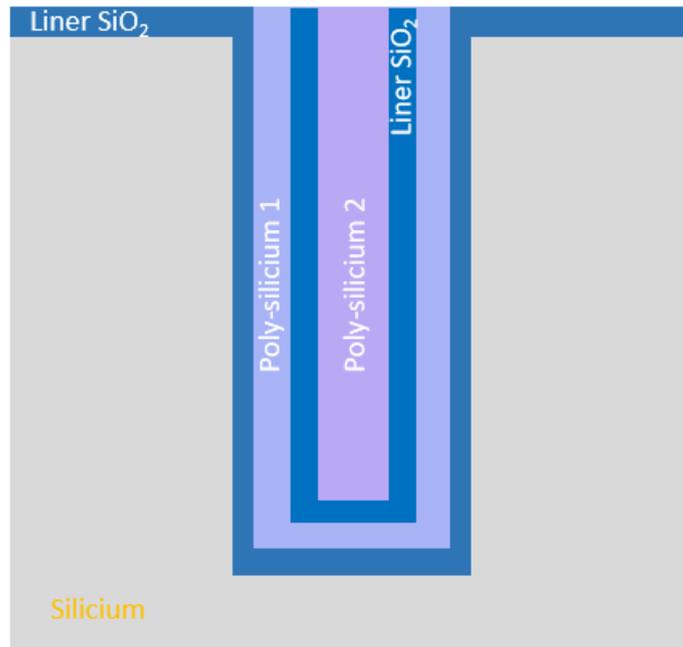


FIGURE 4.40 – Schéma en coupe de la tranchée capacitive profonde d'isolation (CDTI) avec une double enveloppe d'oxyde, intégrant un poly-silicium 1 et un poly-silicium 2

Les performances des capteurs d'images et plus précisément la qualité de l'isolation des pixels sont déterminées entre autres par :

- La mesure de tension de claquage (V_{BD}) du Liner d'oxyde externe des structures isolantes (= CDTI)
- La valeur du courant d'obscurité de la photodiode.

Le "liner d'oxyde" thermique est dimensionné pour avoir une tension de claquage environ égale à $20V$, ce qui signifie qu'un court circuit se crée à travers le liner d'oxyde à partir de $20V$. Le critère de fiabilité visé pour l'application est donc une tension de claquage $V_{BD} \geq 20V$.

La présence de pièges (liaison pendante, charges, défauts cristallin...) dans la photodiode réduit de manière significative l'énergie requise pour qu'un électron ou trou transite entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce mode de conduction assisté par des niveaux d'énergies intermédiaires par simple agitation thermique (à température ambiante) se nomme "courant d'obscurité". Les problèmes de courant d'obscurité peuvent être divisés en deux cas [55] :

1. Le premier est le courant d'obscurité de bas niveau qui affecte la plupart des pixels d'un capteur d'image. Le résultat est une faible sensibilité à la basse lumière, mais le capteur d'image est toujours utilisable. On a donc un capteur d'image peu performant.
2. L'autre cas est celui où un ou plusieurs pixels ont un courant d'obscurité équivalent au courant induit par les photons provenant d'une lumière vive : la concentration localisée élevée de métaux ou de défauts (ou les deux) génère ce type de courant. De tels pixels apparaîtront en blanc brillant en sortie du capteur d'image, ce qui naturellement dégrade fortement la qualité de l'image et rend le capteur inutilisable. On nomme ces défauts « white pixels » ou pixels blancs.

La valeur du courant d'obscurité de référence (c'est à dire de l'ancienne intégration) est $\leq 20 e^-/s$, l'objectif est d'être au moins aussi bon voire meilleur en tendant vers 0.

Problématique : L'intégration des tranchées d'isolation capacitatives profondes (CDTI) à la place des STIs doivent respecter les mêmes normes de fiabilité. Or les premières mesures de

fiabilité indiquent une faible tension de claquage de l'oxyde $\approx 10V_{BD}$). Cette faible tension de coupure signifie que le "court circuit" ne s'effectue pas à travers le liner d'oxyde mais au travers de défauts qui assistent ce type de conduction.

4.3.2.2 Présentation de l'intégration

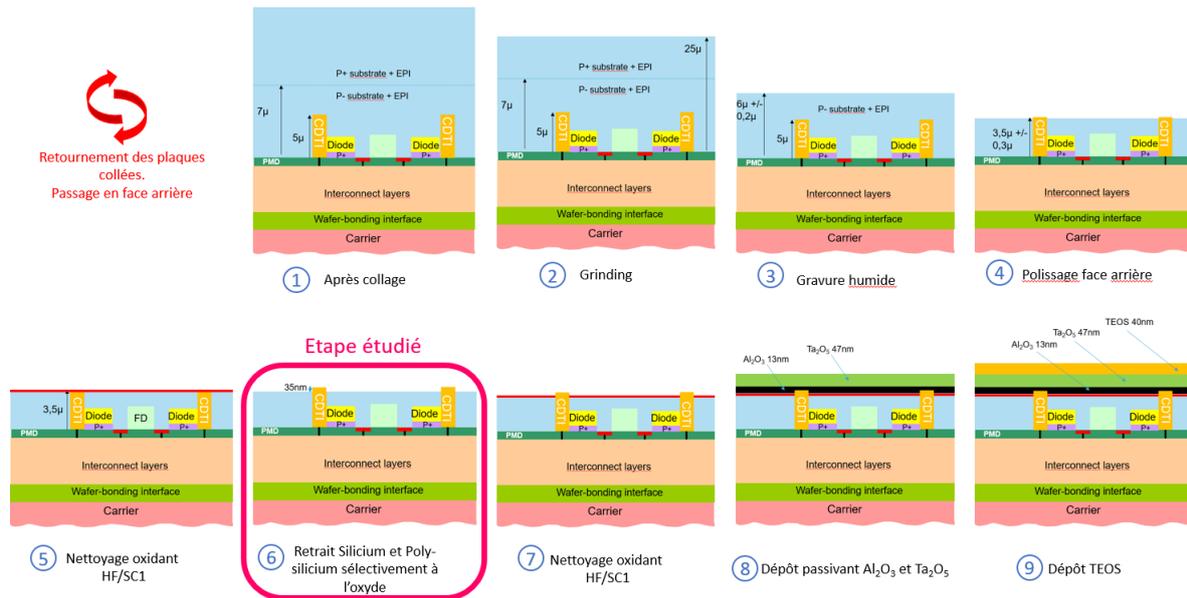


FIGURE 4.41 – schéma d'intégration des capteurs d'image avec des tranchées capacitives profondes (CDTI)

L'intégration de tranchées CDTI à la place des STI pour la nouvelle application se compose donc des étapes suivantes :

1. collage en face arrière et retournement de la plaque
2. amincissement silicium (« Grinding »)
3. gravure humide de $20\mu m$ via la combinaison de chimie HNA : HF/HNO_3 et Acide Acétique
4. CMP silicium avec ouverture du fond des tranchées (polissage de la face arrière)
5. nettoyage oxydant $HF/SC1$: retrait des particules et homogénéisation de la surface
6. **Retrait sélectif du silicium et poly-silicium sélectivement à l'oxyde par plasma déporté (« recess silicium »)**
7. nettoyage oxydant $HF/SC1$: retrait des particules et homogénéisation de la surface
8. dépôts Al_2O_3 et Ta_2O_5
9. dépôt oxyde TEOS

Afin de pouvoir améliorer la tension de claquage et ainsi d'atteindre le critère de fiabilité, plusieurs voies ont été explorées :

- gravure du liner d'oxyde
- variation des dépôts de passivation électrique (HfO , AlO) et de l'anti-reflectif TaO
- modification du précurseur de dépôt de l' AlO soit H_2O ou O_3
- gravure du silicium et poly-silicium sélectivement à l'oxyde.

La nouvelle application nécessite une modification de l'empilement des anti-réfectifs mais surtout le changement majeur est le retrait sélectif du silicium et du poly-silicium par rapport à l'oxyde. Cette étape de gravure sélective dite de « Recess silicium » (voir étape 6, Fig.4.41), est indispensable pour atteindre une tension de claquage $> 20V$. Nous présenterons dans les paragraphes suivants l'étude du « Recess silicium » et sa caractérisation. L'efficacité du retrait sera évalué par :

- Analyses morphologiques : coupe TEM et analyse de surface par AFM.
- Analyse physique électrique : mesures de la tension de claquage (V_{BD}) et mesure du courant d'obscurité.

4.3.2.3 Retrait silicium et V_{BD}

Les travaux préliminaires ont démontrés que la fiabilité des CDTIs est limitée par les fuites de courant assistées par des pièges à l'interface (flèche orange) et à travers les diélectriques (flèche rose), (voir schéma ci-dessous Fig.4.42). A cause des défauts la tension de claquage mesurée est alors autour de 10 V ce qui est bien inférieur à la valeur attendue de 20V. Les tests ont montré qu'il était nécessaire de graver le silicium autour des tranchées afin d'augmenter le chemin parcouru et/ou supprimer des modes de conduction (indésirables) aux interfaces "liner d'oxyde" et la couche d'oxyde native. En supprimant les chemins de conduction la coupure se réalise à travers le "liner d'oxyde", et correspond alors à la tension minimum de 20 V. La profondeur de retrait silicium minimum nécessaire est de l'ordre de 20 nm.

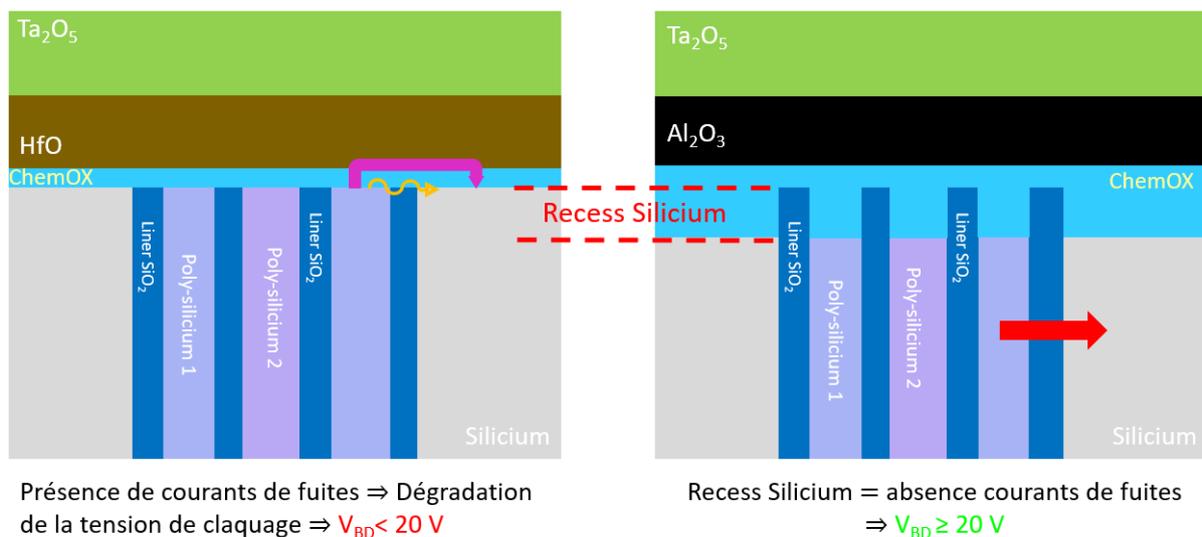


FIGURE 4.42 – Schéma explicatif du retrait du silicium et poly-silicium sélectivement à l'oxyde de silicium. Le "Recess Silicium" augmente le chemin électrique ce qui diminue les courants de fuites. La flèche jaune indique les fuites à travers les pièges à l'interface. La flèche rose indique les fuites à travers les diélectrique. la flèche rouge indique la coupure à travers le liner d'oxyde ($V_{BD} = 20V$).

Au cours de ces travaux plusieurs méthodes de retrait ont été envisagées :

- plasma « physique » de type RIE sur chambre de gravure « Métal » LAM : Chimie de gravure $SF_6(25sccm) + HBr(20sccm) + O_2(10sccm) + He(250sccm)$, 20mT, 0 Wbias, 300 Wsource, $60^\circ C$.
- Plasma déporté : 2 chimies de gravure sont envisagées à 1 Torr et $40^\circ C$, pendant 1 min.
 1. La Chimie de Gravure 4.1 : $NF_3(70sccm) + N_2(100sccm) + He(830sccm)$
 2. La Chimie de Gravure 3.2 : $NF_3(70sccm) + O_2(100sccm) + He(830sccm)$

— Gravure humide : bain d' HF/HNO_3 ratio (1/300), temps estimé de 8 secondes.
Les résultats pour chacune de ces méthodes sont détaillés ci-dessous.

4.3.2.3.1 Gravure plasma ICP $SF_6/HBr/O_2/He$ La Fig.4.43 montre deux coupes TEM illustrant le retrait silicium réalisé par la chimie $SF_6/HBr/O_2/He$. On observe que le silicium et le poly-silicium sont retirés à la même vitesse (la profondeur gravée est de 60 nm), sélectivement à l'oxyde. La faisabilité du procédé est donc validée.

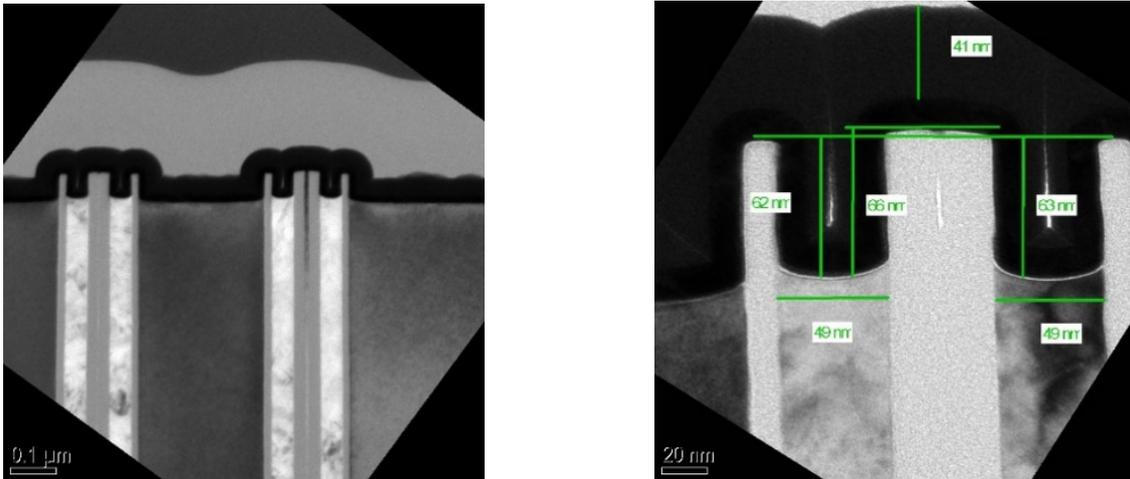


FIGURE 4.43 – Coupe TEM du retrait silicium de 60 nm par plasma ICP via la chimie de gravure $SF_6/HBr/O_2/He$

Néanmoins cette solution ne sera pas retenue car il subsiste toujours le risque de contamination métallique non négligeable dus aux procédés de gravure déployés sur l'équipement et bien évidemment le risque de "charging" lié au bombardement ionique.

4.3.2.3.2 Gravure humide HF/HNO_3 La gravure chimique du silicium est possible grâce à de nombreuses chimies (TMAH, KOH, NH_4OH , etc) mais présente une forte anisotropie. En effet la gravure progresse à différentes vitesses en fonction des plans cristallin du silicium. En revanche la méthode type *oxydation + gravure de la surface oxydée* est isotropes et a donc été envisagée dans ce cas. La chimie retenue pour cette gravure est $HF + HNO_3$. La faisabilité de la gravure du silicium et du poly-silicium par voie humide a été démontrée dans un premier temps sur pleines plaques. La sélectivité quasi-infini à l'oxyde est obtenu en diluant fortement le HF dans du HNO_3 . La vitesse de gravure du silicium et du poly-Silicium mesurée sur témoins pleine plaque est de 90 nm/min. Le mécanisme de gravure est composé de deux étapes tout d'abord HNO_3 oxyde le silicium puis HF dissous la surface de silicium oxydée. L'équation de réaction est la suivante :



Le procédé de gravure semblait donc très prometteur. Cependant il apparait lors des tests sur plaques à motifs, Fig.4.44, que la gravure ne fonctionne pas puisque ni le silicium ni le poly-silicium n'ont été gravés.

En effet, seulement cette technique de gravure permet de faire un retrait sélectif isotrope sans endommager la plaque par bombardement ionique ni créer de "charging" (fortement dégradant pour les capteurs d'images). Nous avons ainsi démontré la faisabilité de cette gravure.

4.4 Étude expérimentale

4.4.1 Analyse de la chimie de gravure

4.4.1.1 Étude des vitesses de gravure de la chimie de gravure NF_3/N_2

Il est admis dans la littérature [56] [57] [58] que les radicaux de fluor réagissent avec le silicium et désorbent sous la forme de SiF_x (voir Fig.4.46). En partant de ce principe la chimie de gravure à base de fluor a été développée. L'ajout d'additif tel que l' O_2 et N_2 permet d'augmenter la sélectivité respectivement par rapport à l'oxyde et au nitrure de silicium.

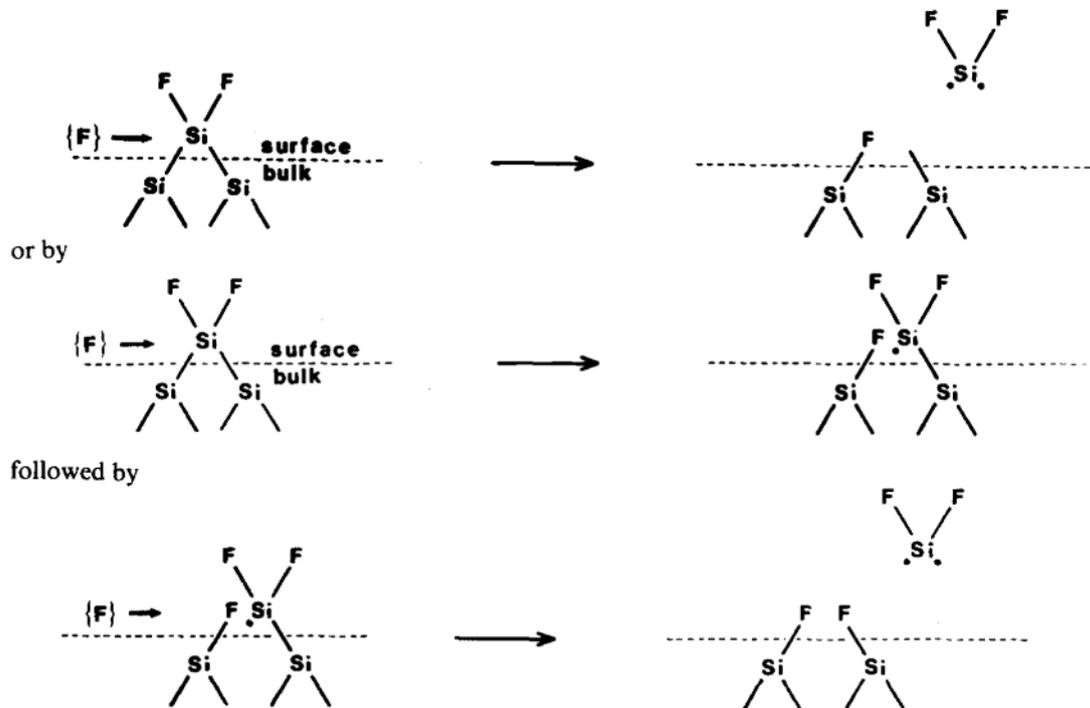


FIGURE 4.46 – Mécanismes simplifiés de la gravure du silicium par le fluor

La vitesse de gravure du silicium et de l'oxyde de silicium en fonction de [La Chimie de Gravure 4.1](#) a été testée dans la gamme de température $40 - 80^\circ C$, voir Fig.4.47.

La vitesse de gravure décroît quasi-linéairement en fonction de la température. La vitesse de gravure de l'oxyde de silicium décroît moins fortement que la vitesse de gravure du silicium. Il en résulte une sélectivité de gravure plus importante à basse température Fig.4.48. Ainsi à $40^\circ C$, la vitesse de gravure du silicium (mesurée sur pleine plaque) est d'environ 40 nm/min et la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium est d'environ 1.5 nm/min , ce qui donne une sélectivité d'environ 25.

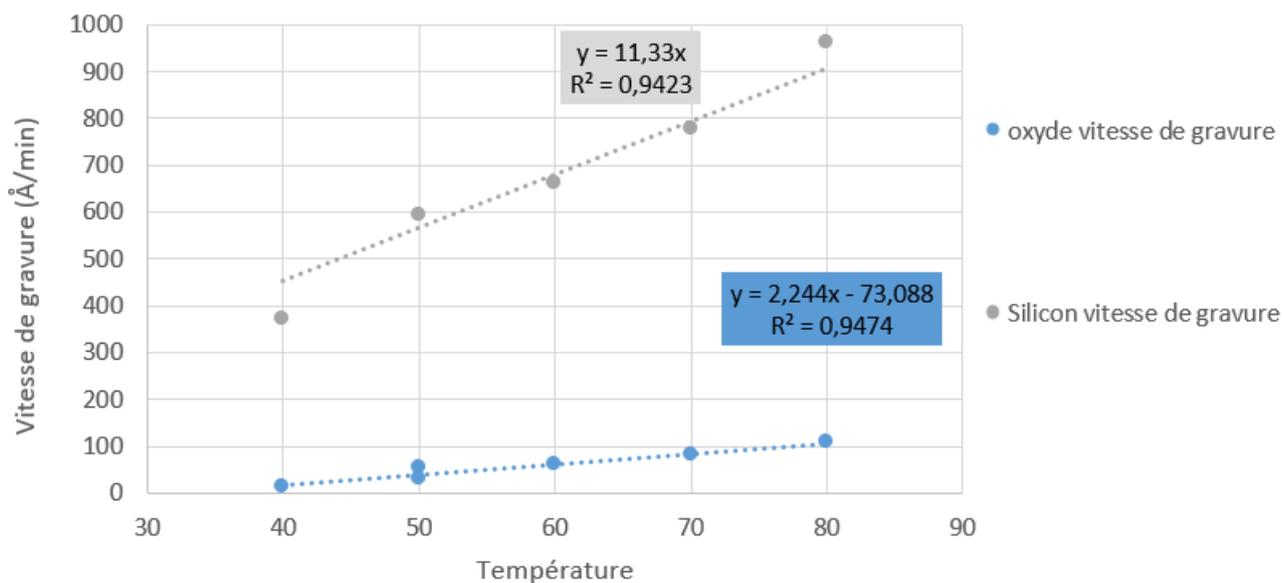


FIGURE 4.47 – Évolution des vitesses de gravure du silicium monocristallin (gris) et de l'oxyde TEOS (bleu) en fonction de la température, exposés à la chimie $NF_3/N_2/He$

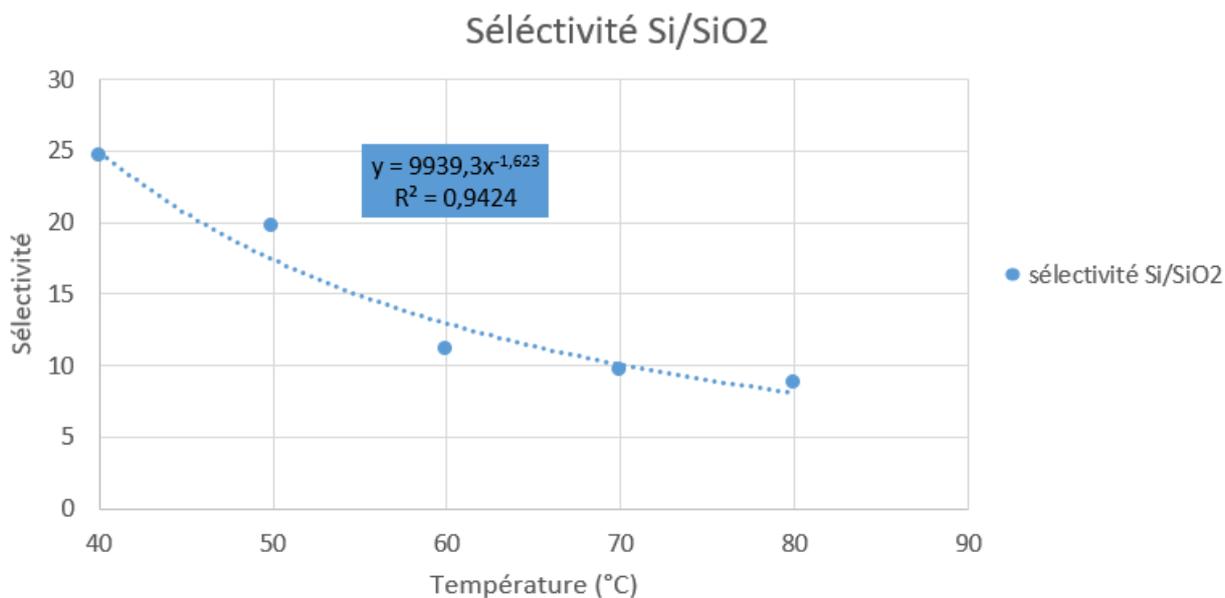


FIGURE 4.48 – évolution de la sélectivité silicium /oxyde en fonction de la température

A titre de comparaison, la vitesse de gravure du silicium cristallin exposé à [La Chimie de Gravure 3.2](#) ($NF_3/O_2/He$) à basse température ($40^{\circ}C$) est de 55 nm/min alors que la vitesse de gravure de SiO_2 est de 0.8 nm/min. Il en résulte une très bonne sélectivité de 68. Cependant ce type de chimie ne pourra être industrialisé car l'équipement "SELECTRA" n'autorise pas l'utilisation du dioxygène comme gaz de gravure dans les chambres dédiées au silicium.

[La Chimie de Gravure 3.2](#) (NF_3/O_2) est plus sélective que [La Chimie de Gravure 4.1](#) (NF_3/N_2) car l'apport en oxygène diminue la consommation d'oxyde de silicium.

En parallèle la société « Applied materials » a proposé sa recette dédiée à la gravure sélective du silicium par rapport à l'oxyde. La chimie de gravure est réalisée à haute température $100^{\circ}C$.

Chimie de Gravure 4.2 NF_3 (350 sccm) + H_2 (2000 sccm) + He (1500 sccm)

On remarque que les conditions de gravure sont très différentes de celles que nous avons développées. Pour cette raison, l'étape de retrait sélectif du silicium sera étudiée par AFM en fonction des différentes chimies de gravure.

4.4.1.2 Analyse par profilometrie AFM

Dans le cadre de cette étude, les conditions de gravure proposées par « Applied Material » ont été reproduites le plus fidèlement possible dans l'équipement de recherche "Frontier". Cependant les limitations de l'équipement "Frontier" nous empêchent de reproduire [La Chimie de Gravure 4.2](#) à l'identique, donc les conditions de gravure approchantes testées sont les suivantes :

Chimie de Gravure 4.3 NF_3 (200 sccm) + H_2 (1142 sccm) + He (857 sccm)

à $100^\circ C$.

Le ratio des espèces a été conservé de manière à avoir les mêmes concentrations de NF_3 et de H_2 que dans la chimie de référence proposée par AMAT soit [La Chimie de Gravure 4.2](#). Le but étant de comparer le profil en profondeur et la rugosité de surface après gravure en fonction des chimies. Tout d'abord seront présentées les profils AFM obtenus après gravure via les chimies développées au cours de la thèse c'est à dire [La Chimie de Gravure 4.1](#) (NF_3/N_2) et [La Chimie de Gravure 3.2](#) (NF_3/O_2). En dernier [La Chimie de Gravure 4.3](#) (NF_3/H_2) s'approchant le plus possible des conditions de la société Applied Materials.

La rugosité du silicium mesurée par AFM (voir [Tableau 4.2](#) et [Fig. 4.49](#)) avant gravure sera notre référence.

Rugosité Arithmétique (R_a)	Rugosité Quadratique (R_q)	Rugosité Maximale (R_{max})
0.117 nm	0.179 nm	2.58 nm

TABLE 4.2 – mesure de rugosité du silicium mono-cristallin avant gravure

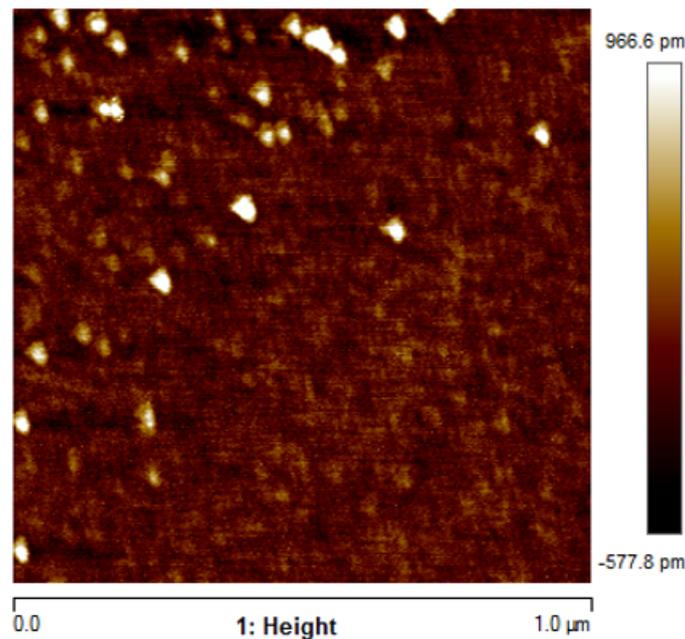


FIGURE 4.49 – image AFM de mesure de rugosité du silicium monocristallin avant gravure

Après le retrait silicium (par plasma déporté) l'intégration n'est pas terminée et les plaques doivent poursuivre leur route habituelle en salle blanche à STMicroelectronics. Habituellement la profondeur de retrait silicium est mesurée une fois que le produit est fini (après plusieurs semaine de fabrication). Afin de comprendre notre procédé nous avons fait le choix d'évaluer la profondeur de retrait de silicium par AFM directement après gravure. Bien que cette études soit perfectible (car réalisée rapidement) elle permet néanmoins de comparer le retrait d'une chimie par rapport à l'autre.

4.4.1.2.1 Gravure NF_3/N_2 Dans un premier temps sera étudiée [La Chimie de Gravure 4.1](#). L'image AFM Fig.4.50 en vue de dessus, montre les tranchées isolant les pixels après 90 secondes de gravure. Les profils de gravure ont été mesurés dans deux régions différentes, indiqués par les lignes bleues/vert(zones pixel) et rouges (zones mémoires). Cette mesure en plusieurs points nous donne une indication sur l'uniformité locale de la gravure et permet de comparer les vitesses de retrait de silicium.

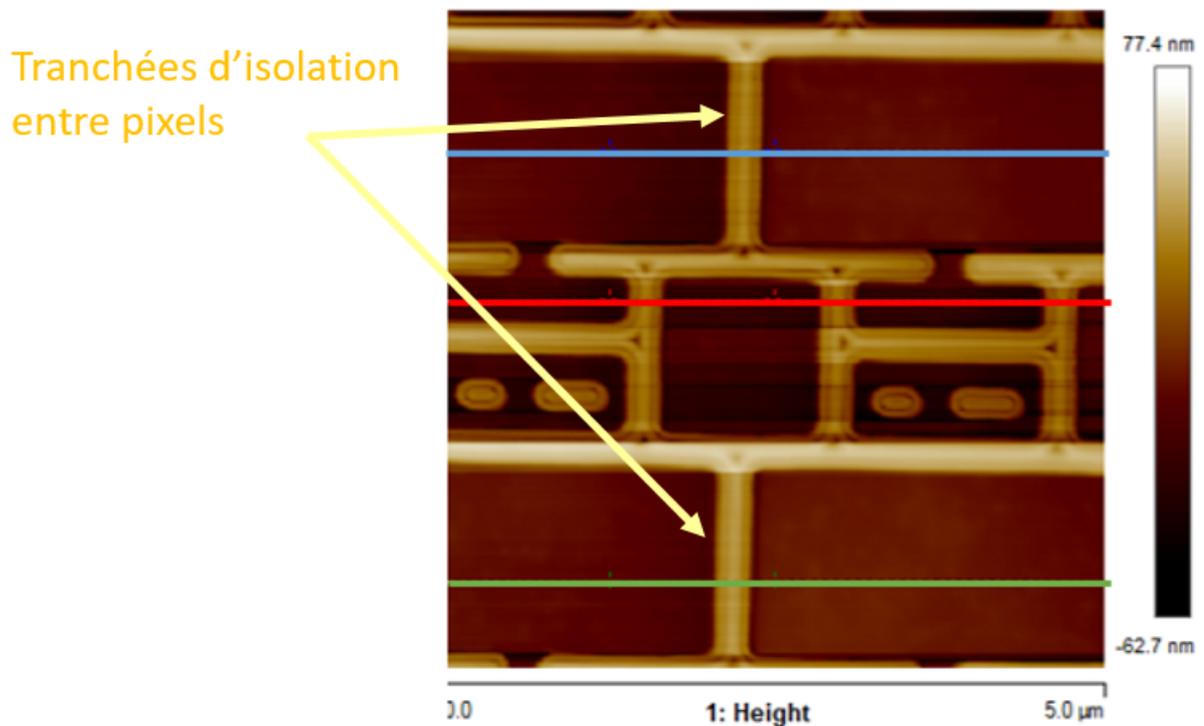


FIGURE 4.50 – image AFM des pixels après gravure par plasma déporté via la chimie NF_3/N_2 , pour un retrait silicium de 50 nm

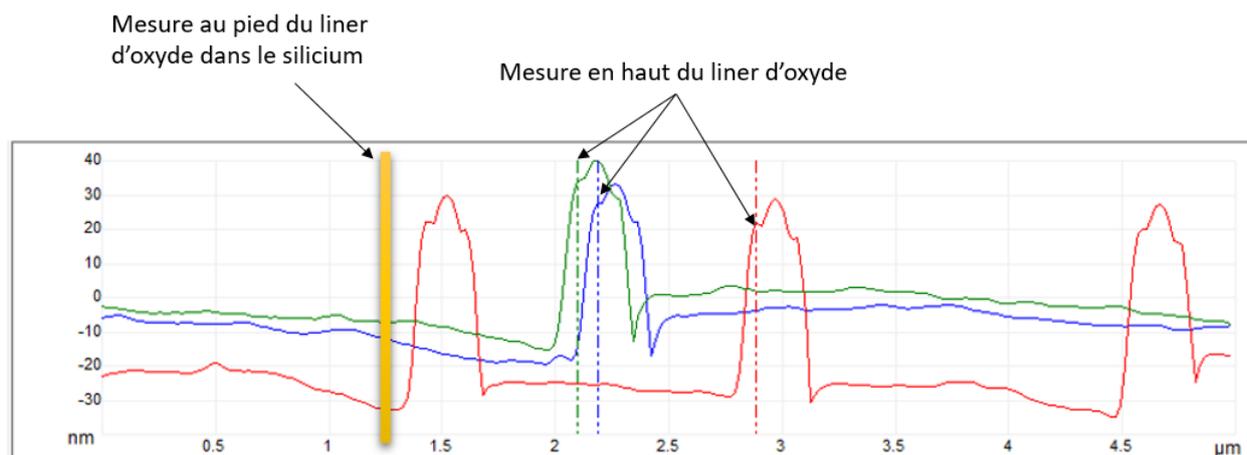


FIGURE 4.51 – mesure de la profondeur du recess Silicium grace au profil AFM des tranchées après gravure du silicium par plasma déporté via la chimie NF_3/N_2 .

La profilométrie AFM permet de mesurer précisément le « Retrait » de silicium de part et d'autres des tranchées. Les lignes pointillées (bleue, rouge et verte) indiquent l'emplacement de mesure choisi, soit le haut du liner d'oxyde des tranchées. La ligne jaune indique l'emplacement de mesure du front de gravure, soit le silicium au milieu des pixels. Grâce à ces deux points, nous calculons la profondeur de la gravure et donc la hauteur des liners d'oxyde en protrusion. Nous observons sur la Fig.4.51 un retrait moyen de silicium de 44.7 nm. L'ensemble des points de mesures sont rassemblés dans le Tableau4.3. La mesure du retrait de poly-silicium à l'intérieur des tranchées n'est cependant pas possible car l'espace entre les "liners d'oxydes" est trop faible (< 50nm) pour que la pointe AFM puisse y rentrer convenablement.

	Distance horizontale (nm)= distance entre les lignes pointillées et la ligne jaune	Distance verticale (nm)= hauteur de protrusion du liner d'oxyde
Bleu	941	39.7
Rouge	1647	54.4
Vert	843	40

TABLE 4.3 – Mesure de la profondeur de retrait de silicium via la chimie de gravure NF_3/N_2 , issue de la profilometrie AFM

Puis l'étude profilométrique a été focalisée sur l'une des tranchées. Ainsi plusieurs points ont été mesurés à différentes distances du liner d'oxyde (voir Fig.4.52). Cela permet d'évaluer l'homogénéité de la gravure. Nous observons en moyenne que la gravure est plus profonde aux pieds des tranchées. Dans notre cas une variation de profondeur de gravure de +/- 6 nm.

Les hypothèses avancées sont : une augmentation de la concentration des espèces chimiques au pied de la tranchée et/ou un effet d'écrantage du flux de Fluor.

Les espèces chimiques réactives présentes dans la phase gazeuse ne réagissent quasiment pas avec l'oxyde de silicium par rapport au nitrure de silicium. A l'aplomb des "liners d'oxyde" il y a donc une plus grande concentration d'espèces réactives, qui n'ont pas réagi et qui restent disponibles pour la gravure. Ces espèces pourraient ainsi être responsables de la sur-gravure observée au pied des "liner d'oxyde". L'autre supposition est un phénomène de gravure par micro-trenching sans ions, le flux de fluor serait écranté par les motifs (tranchées).

L'ensemble des mesures est regroupé dans le Tableau4.4.

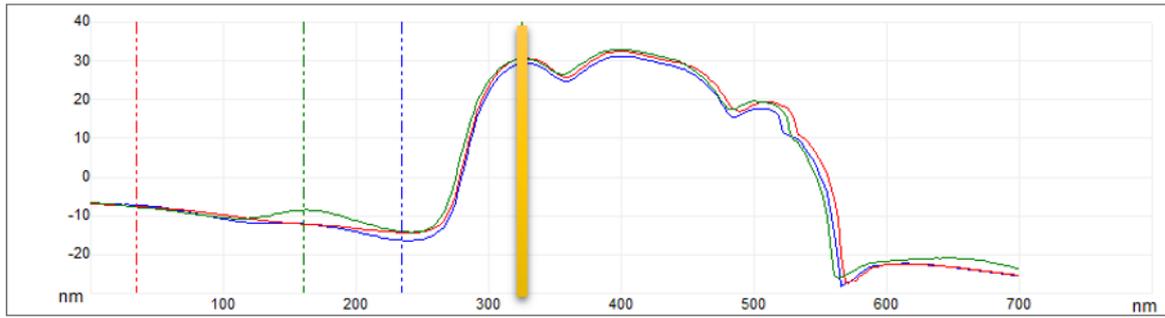


FIGURE 4.52 – profil AFM zoomé sur une tranchée après retrait du silicium (50nm) par plasma déporté via la chimie de gravure NF_3/N_2

	Distance horizontale (nm)= distance entre les lignes pointillées et la ligne jaune	Distance verticale (nm)= hauteur de protrusion du liner d'oxyde
Bleu	91	46
Rouge	286	38
Vert	165	39

TABLE 4.4 – mesure de la profondeur de retrait de silicium via la chimie de gravure NF_3/N_2 , zoomé sur une tranchée issue de la profilometrie AFM

Le Tableau 4.5 résume les mesures de rugosité du silicium dans les pixels après gravure. Nous remarquons une forte augmentation de la rugosité par rapport à la référence. En effet, après gravure, la rugosité est 9 fois supérieure à la référence (Tableau 4.2). Ces valeurs restent cependant dans les normes acceptées par l'industrie, c'est-à-dire avec une rugosité se limitant à quelques nanomètres.

Rugosité Arithmétique (R_a)	Rugosité Quadratique (R_q)	Rugosité Maximale (R_{max})
0.930 nm	1.16 nm	6.29 nm

TABLE 4.5 – Mesure de la rugosité du silicium après gravure via la chimie NF_3/N_2

Via cette première étude il a été démontré que le retrait de silicium est conforme aux coupes TEM Fig. 4.45 et valide ainsi la chimie de gravure NF_3/N_2 .

4.4.1.2.2 Gravure NF_3/O_2 De la même manière, nous analysons la surface après 90s de gravure réalisée avec la chimie NF_3/O_2 = La Chimie de Gravure 3.2. La Fig. 4.53 représente la zone analysée par AFM. De ce cliché proviennent les profils en profondeur. Les zones analysées sont : en bleu la partie mémoire et en rouge le pixel. Les profils associés sont regroupés Fig. 4.54 et l'ensemble des points de mesure sont rassemblés dans le Tableau 4.6.

La chimie de gravure NF_3/O_2 permet comme la chimie NF_3/N_2 un retrait sélectif du silicium sans endommager les "liners d'oxydes".

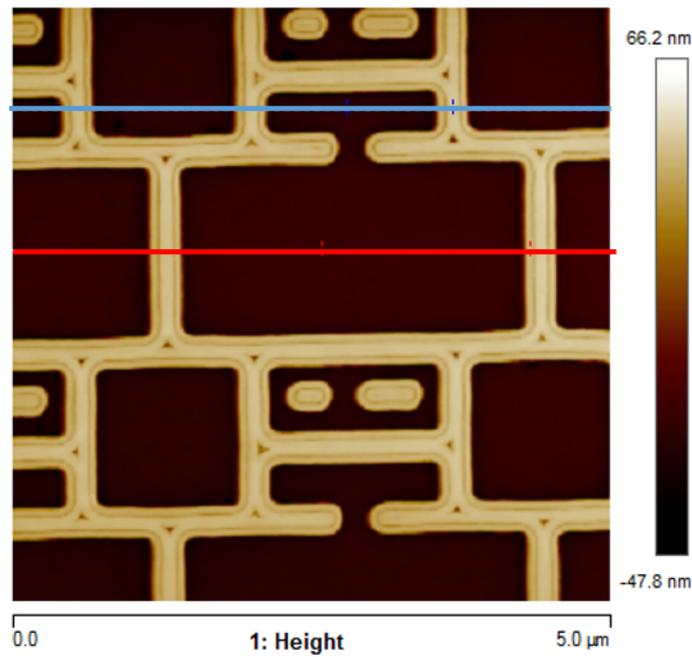


FIGURE 4.53 – Image AFM des pixels après gravure par plasma déporté avec la chimie NF_3/O_2 pour un retrait silicium de 50 nm

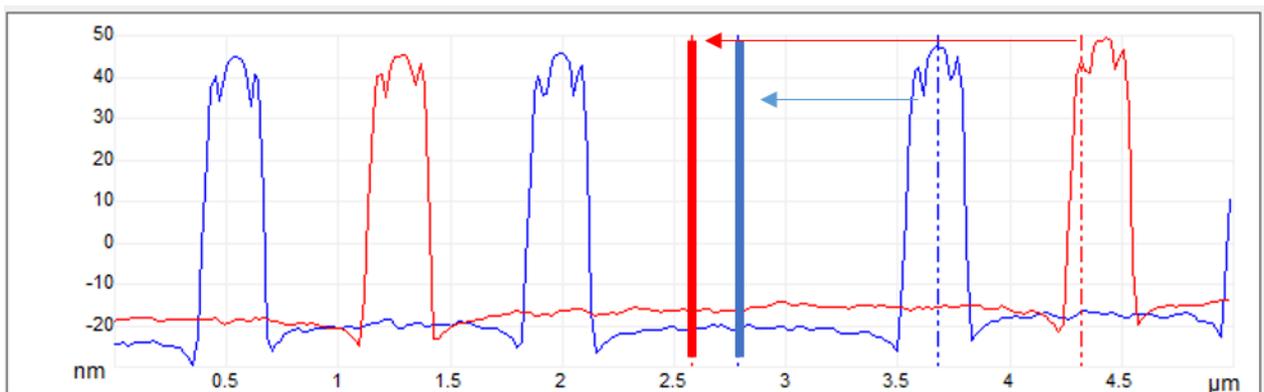


FIGURE 4.54 – profil AFM des tranchées après gravure du silicium par plasma déporté via la chimie NF_3/O_2

	Distance horizontale (nm)= distance entre les ligne poin- tillées et la ligne jaune	Distance verticale (nm)= hauteur de protrusion du liner d'oxyde
Bleu	900	68
Rouge	1895	61

TABLE 4.6 – mesure de la profondeur de retrait de silicium via la chimie de gravure NF_3/O_2 , issue de la profilométrie AFM

L'étude profilométrique concentrée sur une tranchée (voir Fig.4.55) montre une profondeur de gravure un peu plus importante aux pieds des tranchées. La variation de profondeur est de l'ordre de 5 nm. Le liner d'oxyde semble mieux défini avec la chimie de gravure NF_3/O_2 que NF_3/N_2 , ce qui est cohérent avec les valeurs de sélectivité supérieures avec cette chimie. Le Tableau4.7 regroupe l'ensemble des mesures de profondeur de silicium.

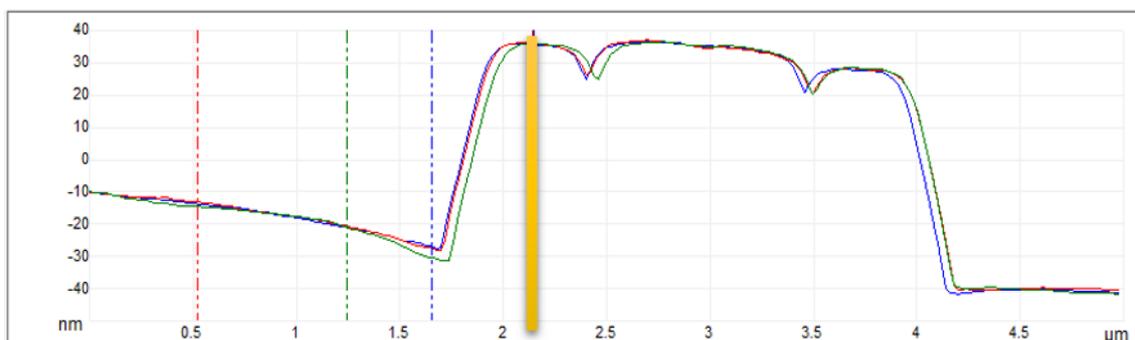


FIGURE 4.55 – profil AFM zoomé sur une tranchée après retrait du silicium (50nm) par plasma déporté via la chimie de gravure NF_3/O_2

	Distance horizontale (nm)= distance entre les ligne pointillées et la ligne jaune	Distance verticale (nm)= hauteur de protrusion du liner d'oxyde
Bleu	490	63
Rouge	1627	49
Vert	902	57

TABLE 4.7 – mesure du retrait de silicium post gravure, zoomé sur une tranchée, issue de la profilométrie AFM. Gravure en NF_3/O_2

Le Tableau 4.8 résume les mesures de rugosité du silicium dans les pixels après gravure, nous remarquons que la rugosité post-gravure est 3 fois plus élevée que la référence Tableau 4.2 donc moindre que la rugosité mesurée lors de la gravure avec la chimie NF_3/N_2 .

Rugosité Arithmétique (R_a)	Rugosité Quadratique (R_q)	Rugosité Maximale (R_{max})
0.318 nm	0.399 nm	3.27 nm

TABLE 4.8 – Mesure de la rugosité du silicium après gravure avec la chimie NF_3/O_2

En conclusion les chimies NF_3/O_2 et NF_3/N_2 développées au cours de cette thèse pour le retrait sélectif du silicium donnent de très bons résultats. Néanmoins seule la chimie NF_3/N_2 est applicable sur un équipement industriel en raison des limitations équipement. La chimie NF_3/O_2 ne pourra donc être utilisée dans un contexte de production industrielle.

4.4.1.2.3 Gravure NF_3/H_2 Dans ce dernier paragraphe les conditions de gravure proposées par la société Applied Materials sont approchées grâce à [La Chimie de Gravure 4.3](#) En suivant la même procédure que précédemment, soit 90 secondes de gravure. Les profils de gravure Fig. 4.57 montrent que seulement ~ 12 nm de silicium ont été retirés soit une vitesse de gravure de 8 nm/min. De plus il apparaît un fort arrondissement du haut des tranchées. L'ensemble des mesures est rassemblé dans le Tableau 4.9.

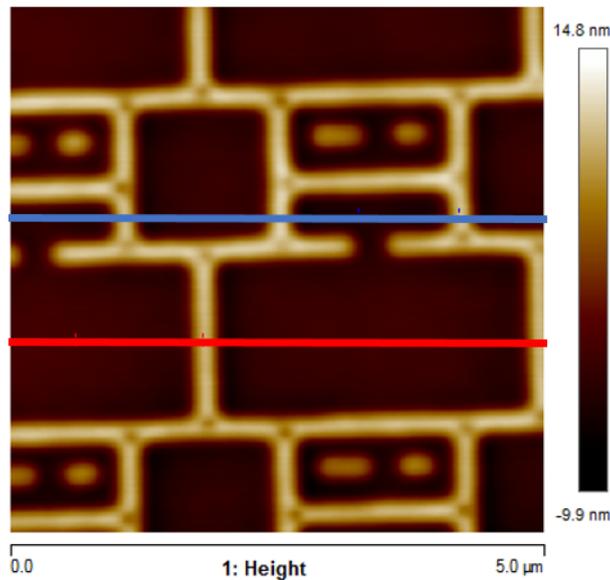


FIGURE 4.56 – image AFM des pixels après gravure par plasma déporté via la chimie NF_3/H_2 , retrait silicium de 15 nm

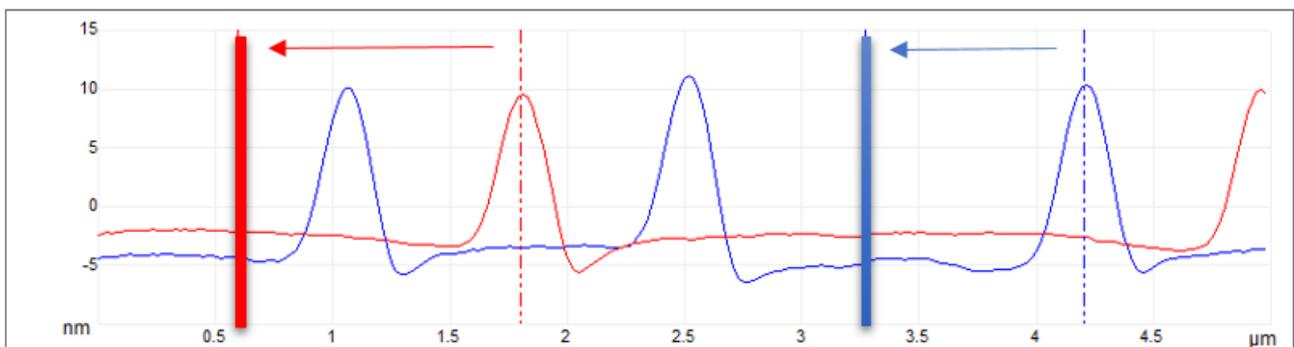


FIGURE 4.57 – Profil AFM zoomé sur une tranchée après retrait du silicium (15nm) par plasma déporté avec la chimie de gravure NF_3/H_2

	Distance horizontale (nm)= distance entre les ligne poin- tillées et la ligne jaune	Distance verticale (nm)= hauteur de protrusion du liner d'oxyde
Bleu	941	15
Rouge	1196	11.5

TABLE 4.9 – mesure de la profondeur du retrait de silicium post gravure via la chimie de gravure NF_3/H_2 , issue de la profilométrie AFM

Il semblerait qu'une partie du "liner d'oxyde" a été consommée et par conséquent que la chimie de gravure ne soit pas sélective dans ces conditions. Alors que la vitesse de gravure mesurée par « Applied materials », dans leur équipement dédié "SELECTRA", est de 30 nm/min avec une sélectivité quasiment infinie à l'oxyde (voir coupe TEM post gravure Fig.4.58). Les gravures observées sont très différentes de celles réalisées par l'équipement industriel "Selectra". Ceci n'est pas étonnant sachant que les conditions de gravures testés ne sont pas identiques. De plus, le mélange de chimies de gravure ainsi que le mélange de matériaux gravés dans une même chambre, dans notre cas le nitrure de silicium et le silicium, causent une forte dérive

de l'équipement pouvant expliquer la non-reproductibilité des résultats dans l'équipement de recherche.

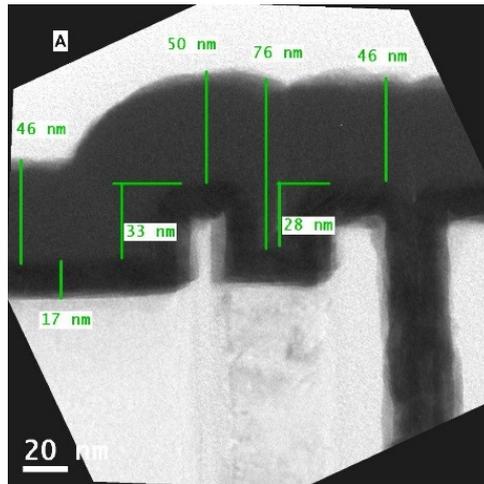


FIGURE 4.58 – coupe TEM du retrait silicium (40nm) via [La Chimie de Gravure 4.2](#) NF_3/H_2 réalisée dans un équipement dédié de type "Selectra" de la société Applied Materials

Les profils des tranchées (bien qu'ils soient fortement détériorés par la gravure) ont été étudiés en plusieurs points à différentes distances du haut de la tranchée (le liner d'oxyde n'étant pas identifiable) afin d'évaluer l'uniformité de la gravure, voir Fig.4.59. Les mesures sont récapitulées dans le [Tableau.4.10](#) Dans ce cas, nous observons une sur-gravure de 2-3 nm au pied du liner d'oxyde, soit inférieure aux chimies précédentes.

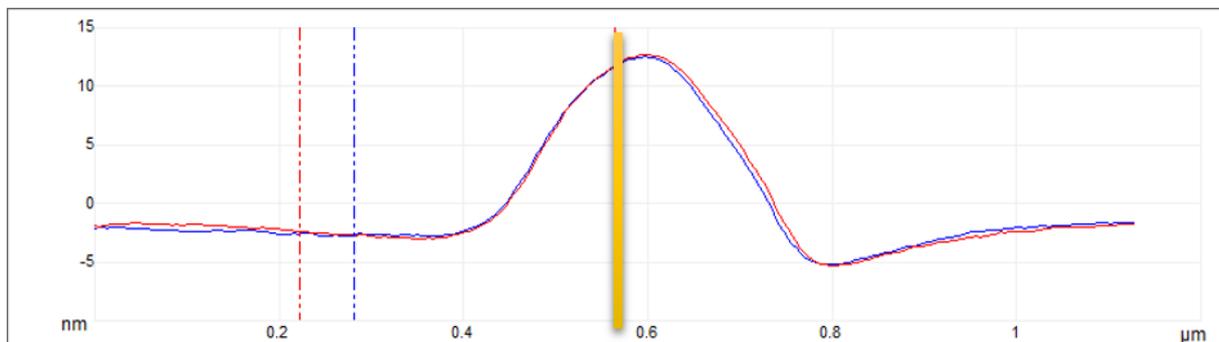


FIGURE 4.59 – mesure du retrait de silicium post gravure, zoomée sur une tranchée, issue de la profilométrie AFM. Gravure NF_3/H_2

	Distance horizontale (nm)= distance entre les ligne poin- tillées et la ligne jaune	Distance verticale (nm)= hauteur de protrusion du liner d'oxyde
Bleu	284	14
Rouge	347	14

TABLE 4.10 – mesure de la profondeur du retrait de silicium post gravure via la chimie de gravure NF_3/H_2 , issue de la profilométrie AFM sur une tranchée zoomé.

N'ayant pas réussi à reproduire fidèlement la gravure avec les conditions proposées par AMAT, nous ne pouvons pas conclure sur la faisabilité de ce procédé. Néanmoins, nous allons poursuivre l'analyse par des caractérisations électriques et ainsi évaluer l'influence des chimies de gravure sur le dispositif capteur d'image.

4.4.1.3 Caractérisations électriques en fonction des chimies de gravure

La tension de claquage du dispositif après « Recess Silicium » a été mesurée en fonction de la chimie de gravure. Nous observons que le V_{BD} après gravure est autour de $25V$, soit au-dessus du critère de fiabilité et ce pour toutes les chimies de gravure (voir Fig.4.60). Nous pouvons conclure que la chimie de gravure n'a pas d'influence sur la tension de claquage dès lors que le retrait de silicium est suffisamment profond. L'étude de la tension de claquage en fonction de la profondeur de silicium gravée nous indique que la limite basse se situe entre 20-30 nm : passé cette limite le claquage a lieu à travers le liner d'oxyde et non plus via les défauts en face arrière (voir Fig.4.61). La profondeur de gravure visée pour l'application est alors de $\sim 30nm$.

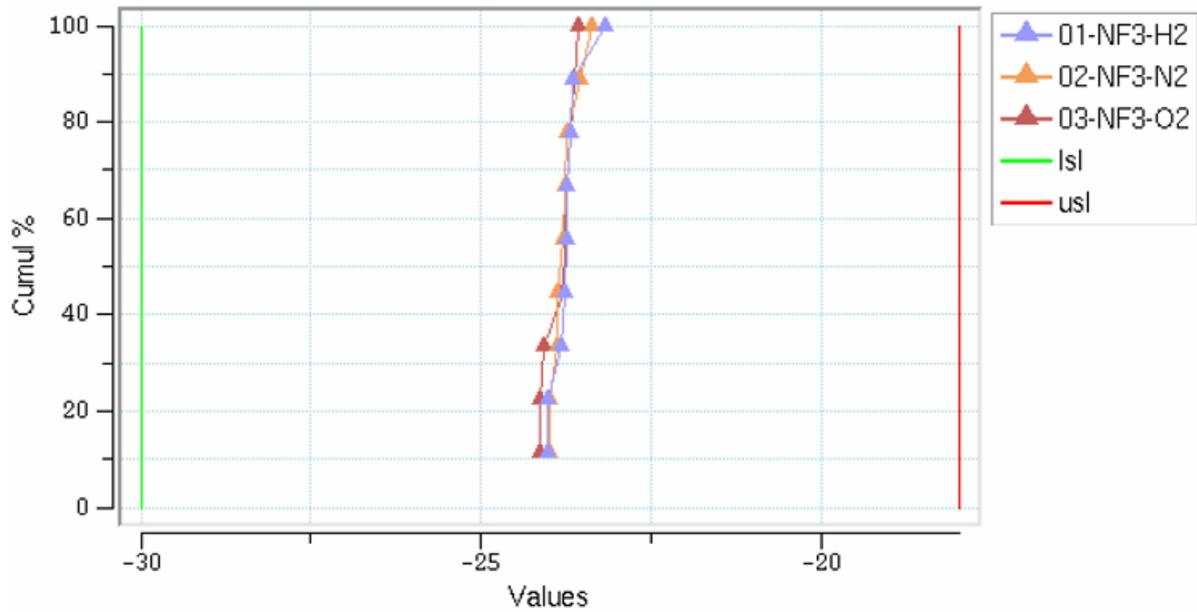


FIGURE 4.60 – mesure de la tension de claquage (V_{BD}) en fonction de la chimie de gravure.

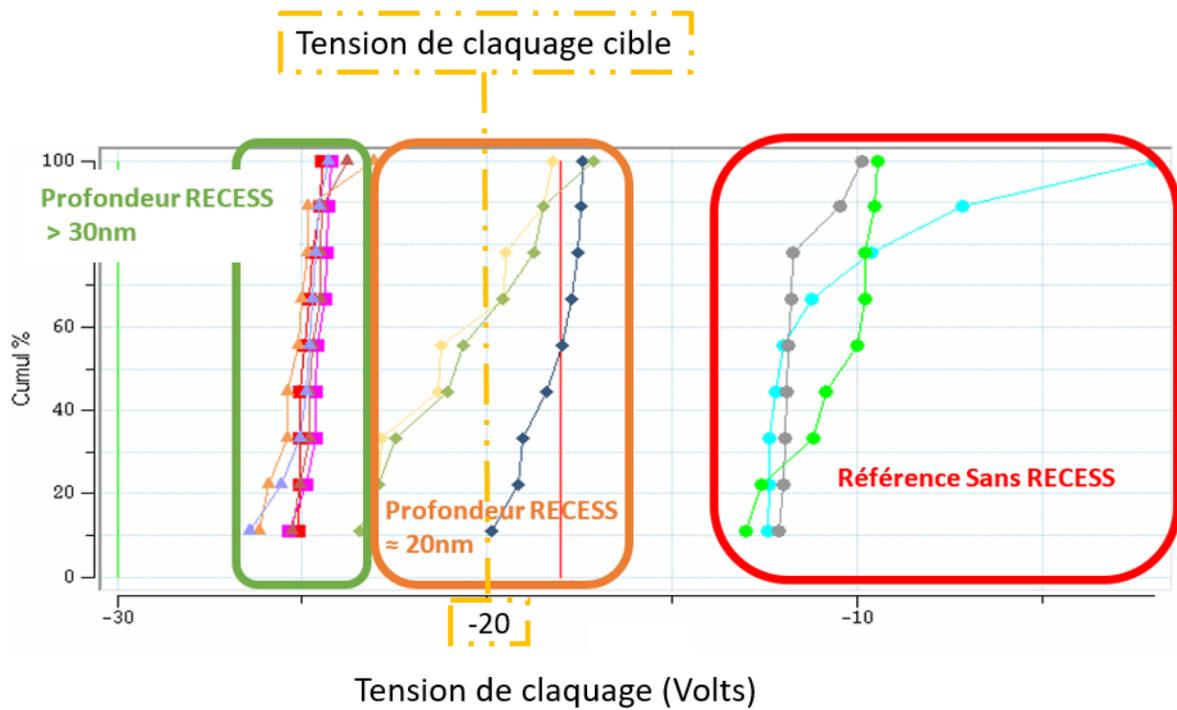


FIGURE 4.61 – évolution de la tension de claquage en fonction de la profondeur du retrait de silicium

En revanche, en fonction de la chimie de gravure, il apparaît une forte dégradation du courant d'obscurité par rapport à la référence, sans retrait du silicium, qui est à environ de $10e^-/s$. En fonction de l'additif O_2 , N_2 ou H_2 le courant d'obscurité se dégrade voir Fig.4.62.

Le courant d'obscurité mesuré après gravure est :

- via la chimie NF_3/O_2 de $20e^-/s$ soit le double par rapport à la référence
- via la chimie NF_3/N_2 de $30e^-/s$ soit le triple par rapport à la référence
- via la chimie NF_3/H_2 de $100e^-/s$ soit dix fois supérieur par rapport à la référence

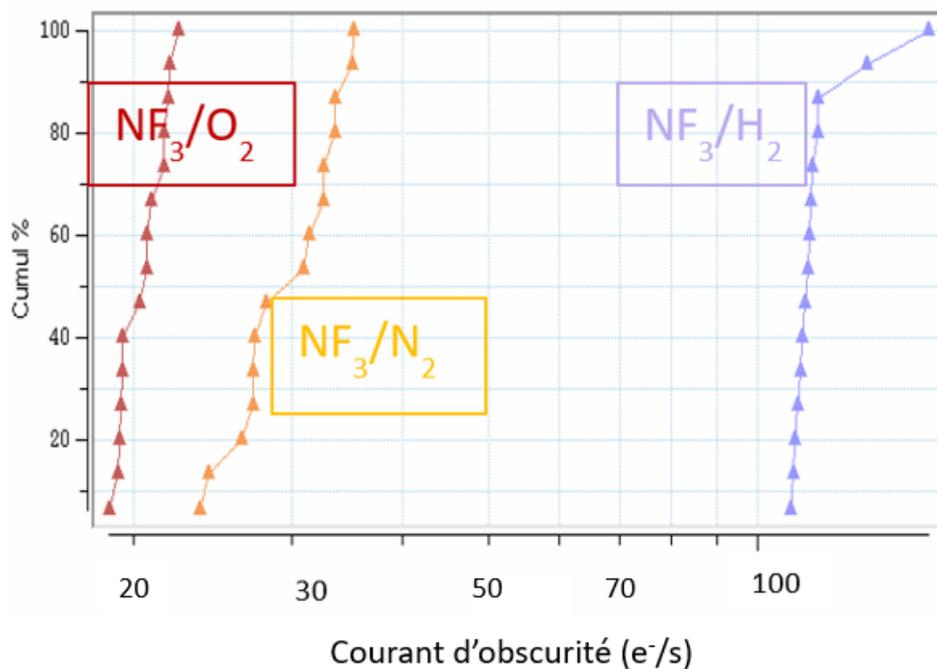


FIGURE 4.62 – évolution du courant d'obscurité en fonction de la chimie de gravure.

La présence de l'hydrogène dans la chimie de gravure semble être le plus fort détracteur pour le courant d'obscurité. Une étude complémentaire du courant d'obscurité en fonction du temps d'exposition à la chimie NF_3/H_2 montre clairement que plus le temps d'exposition est long (et donc plus la gravure est profonde), plus le courant d'obscurité augmente Fig.4.63.

Pour une valeur de retrait de silicium de 15 nm de profondeur le courant d'obscurité mesuré est de $100e^-/s$, puis $300e^-/s$ après un retrait de 30 nm et ainsi de suite jusqu'à $600e^-/s$ après gravure de 50nm. Ces résultats confirment que l'hydrogène est responsable de la dégradation du courant d'obscurité. Plus la surface a été exposée longtemps à une chimie hydrogénée, plus le courant d'obscurité est élevé.

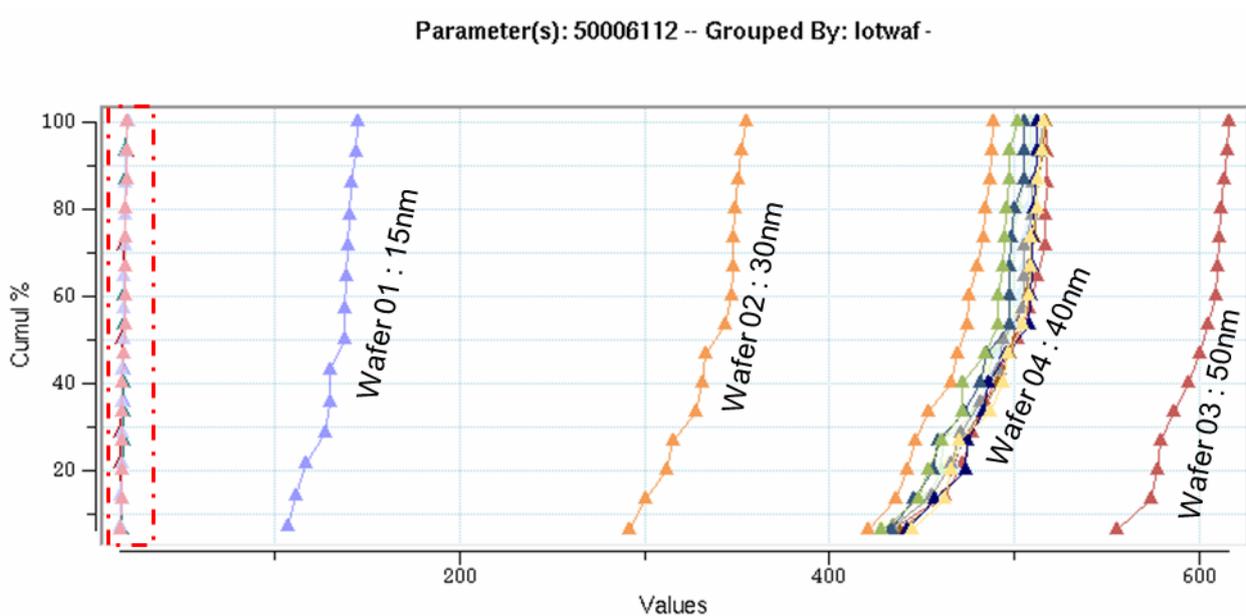


FIGURE 4.63 – évolution du courant d'obscurité en fonction de la profondeur de gravure via la chimie NF_3/H_2

Ce dernier résultat est surprenant, en effet ces dernières années différents traitements ont été développés pour introduire de l'hydrogène dans le silicium. L'hydrogène a la particularité de passiver les défauts[59] et impuretés présents dans le silicium en surface et en profondeur. Ce dernier se lie aux liaisons pendantes, supprimant ainsi l'état intermédiaire de transition du silicium, voir Fig.4.64.

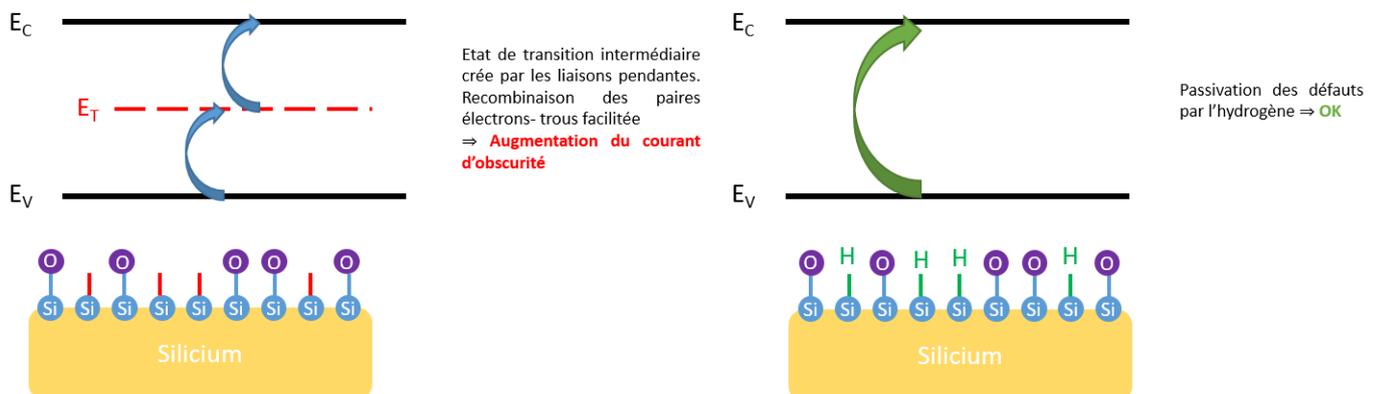


FIGURE 4.64 – Schéma explicatif du phénomène de réduction du courant d'obscurité par la passivation Hydrogène

Les phénomènes de diffusion, solubilisation, stabilisation et interaction de l'hydrogène avec les impuretés ou défauts ne sont pas complètement compris[60]. En effet les atomes hydrogènes réagissent immédiatement aussi bien avec la matrice de silicium que les défauts. En fonction du type de traitement appliqué, on peut observer une grande variation du degré de passivation et même observer dans certains cas la dé-passivation de la surface. En plus des interactions directes avec le silicium, l'hydrogène peut former ses propres défauts. Par exemple l'hydrogène inséré en grande concentration dans le silicium peut former des boucles de dislocations, ou à haute température former des bulles d'hydrogène.[61]

Dans notre cas le silicium mono-cristallin est exposé à un mélange gazeux réactif contenant de l'hydrogène atomique mais aussi d'autres radicaux composés de fluor et d'oxygène résiduels. La gravure par plasma déporté crée une couche modifiée de plusieurs nanomètres ce qui peut favoriser la pénétration de l'hydrogène.[62] L'hydrogène étant difficilement détectable nous ne savons pas en quelle quantité ni sous quelle forme il est inséré dans la maille de silicium. La valeur de diffusion de l'hydrogène dans une maille de silicium non perturbée à température ambiante est de $8.3 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La couche modifiée est composée de nombreux défauts susceptibles de capter l'hydrogène en plus grande quantité qu'une maille de silicium parfaite, il est donc possible que la valeur de diffusion de l'hydrogène soit plus faible que $8.3 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En effet si l'hydrogène est capté par les défauts en entrée de la couche modifiée il progressera moins loin dans le silicium non modifié. Une autre hypothèse envisagée est que la structure plus perturbée de la couche modifiée peut faciliter la pénétration de l'hydrogène au cœur du silicium grâce à des voies de diffusion préférentielle. En fonction de l'une ou de l'autre, l'hydrogène sera soit stocké dans la couche modifiée soit diffusera dans le substrat non modifiée du silicium.

Dans nos conditions on peut conclure que l'hydrogène crée plus de défauts qu'il n'en passive étant donné que le courant d'obscurité augmente. Cependant nous ne savons pas sous quelle forme l'hydrogène a réagi ni par quel moyen. La littérature confirme que l'hydrogène peut aussi bien améliorer que dégrader les propriétés optiques et électriques des dispositifs, cela dépend des conditions de traitement. Une toute nouvelle étude serait nécessaire pour comprendre les réactions de l'hydrogène dans un mélange complexe avec le silicium sous plasma déporté .

La chimie NF_3/H_2 permet de s'affranchir du critère de fiabilité c'est à dire le $V_{BD} \geq 20V$ mais au détriment du courant d'obscurité. Nous nous concentrerons donc par la suite sur les chimies de gravure fluorées et enrichies en azote de type NF_3/N_2 .

4.4.2 Optimisation du "Retrait Silicium"

Face à la dégradation du courant d'obscurité lors de la gravure du silicium avec la chimie NF_3/H_2 . Nous avons adapté la chimie NF_3/N_2 (présentant les meilleurs résultats) de manière à ce qu'elle corresponde à l'équipement industriel « SELECTRA ».

4.4.2.1 Tests de gravure " $NF_3 - only$ " à basse température

L'ensemble des expériences menées pour l'optimisation de la recette de gravure confirme l'importance de travailler à basse température et en présence d'une chimie fluorée. Les nouvelles conditions proposées sont : une chambre de gravure à $20^\circ C$ et la chimie de gravure est composée uniquement de NF_3 nommée « $NF_3 - only$ ». La vitesse de gravure calculée sur pleine plaque avec motifs est de 17 nm/min pour le silicium et le poly-silicium. La vitesse de gravure de l'oxyde quant à elle, est quasiment nulle (environ 1 Å/min) soit une sélectivité silicium/oxyde de 110. Le retrait sélectif réalisé dans ces conditions est illustré par la coupe SEM Fig.4.65.

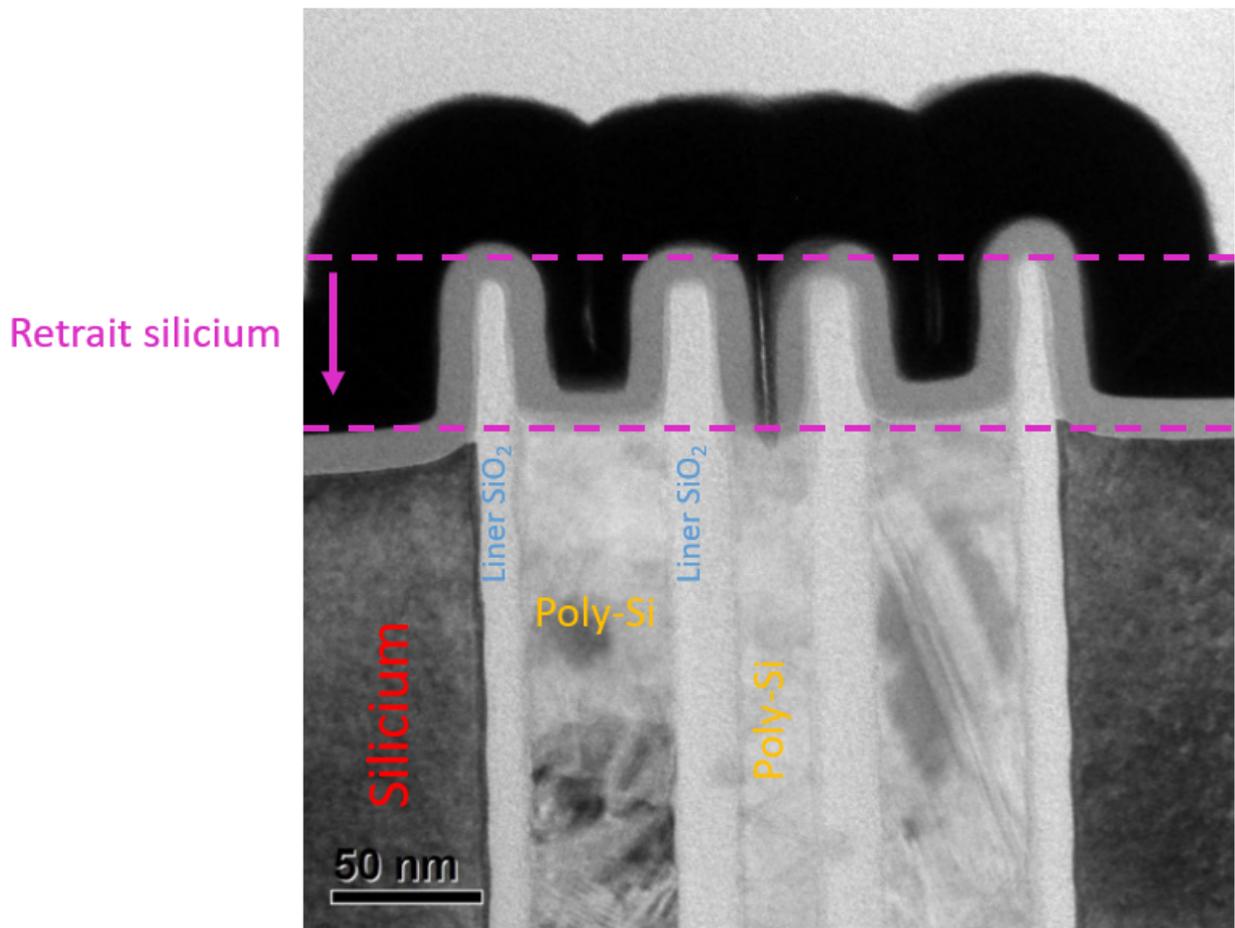


FIGURE 4.65 – coupe TEM après retrait silicium de 60 nm via la chimie « NF_3 - only » à $20^\circ C$

La mesure de tension de claquage après retrait du silicium et du poly-silicium sélectivement à l'oxyde donne un V_{BD} de 25 : nous validons ainsi le critère de fiabilité voir Fig.4.66. La mesure du courant d'obscurité est au même niveau que la référence avant gravure soit $15e^-/s$ (voir Fig.4.67). Nous avons ainsi démontré la faisabilité du procédé de gravure en conditions réelles d'utilisation.

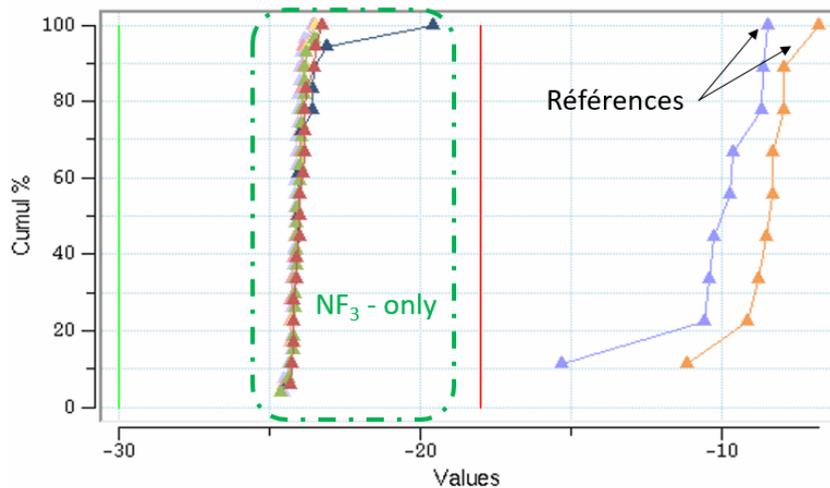


FIGURE 4.66 – mesure de la tension de claquage après retrait silicium de 60 nm via la chimie « NF_3 - only » à $20^\circ C$

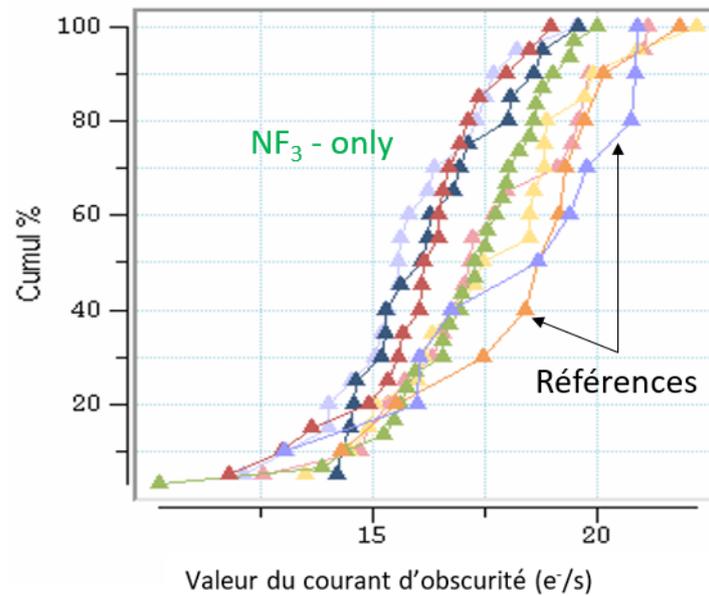


FIGURE 4.67 – mesure du courant d’obscurité de la référence et après gravure silicium de 60 nm via la chimie « $NF_3 - only$ » à $20^\circ C$

Afin de mieux comprendre les phénomènes de gravure, nous allons caractériser les surfaces par XPS et AFM en fonction de la chimie NF_3/N_2 et $NF_3 - only$.

4.4.2.2 Caractérisations de la surface

Dans un premier temps la rugosité est suivie en fonction du temps de gravure pour 120 et 240 secondes avec les chimies $NF_3 - only$ et NF_3/N_2 . Il apparaît que la rugosité augmente au cours du temps et on peut noter que la chimie de gravure NF_3/N_2 « rugosifie » un peu plus la surface que la chimie $NF_3 - only$. L’ordre de grandeur de la rugosité respecte les exigences industrielles qui sont de l’ordre du nanomètre (voir Fig.4.68).

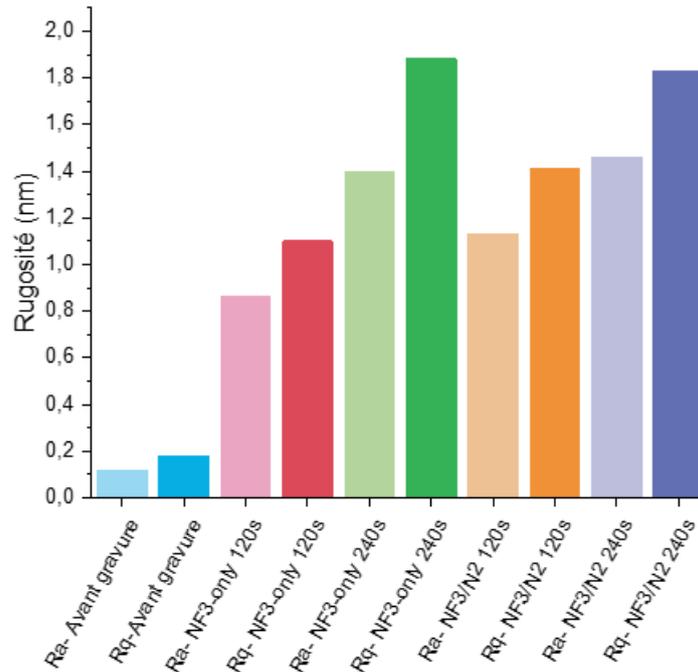


FIGURE 4.68 – évolution de la rugosité en fonction de la chimie de gravure et du temps.

L'analyse de la surface par XPS-angulaire permet d'évaluer la composition de la couche modifiée en fonction de la profondeur pour les deux chimies de gravure utilisées. Tout d'abord, avant gravure, une oxydation de surface du silicium est observée sur 2 nm de profondeur, correspondant à la formation d'un oxyde natif.

L'épaisseur de couche modifiée avant gravure est de 2-3nm. Après gravure une chute du pourcentage atomique d'oxygène dans la couche modifiée de 90% à 20%, Fig.4.69 et une forte fluoration de la surface à hauteur de 70% est observée Fig.4.70. L'épaisseur de la couche modifiée après gravure par la chimie NF_3 – *only* est de 2 nm de profondeur contre 3 nm de profondeur avec la chimie NF_3/N_2 .

La plus forte rugosité observée lors de la gravure du silicium par la chimie NF_3/N_2 par rapport à la chimie NF_3 – *only* peut être expliquée par la plus profonde pénétration de l'oxygène et du fluor lors de la gravure. Ainsi la couche modifiée est plus perturbée et plus épaisse.

La diffusion du fluor et de l'oxygène plus profondément dans le silicium lors de la gravure par la chimie NF_3/N_2 peut être expliquée par la réactivité de l'azote activée par plasma déporté. L'azote est un atome de petite taille tout comme l'oxygène qui peut former des produits de gravure intermédiaires avec le silicium. L'altération de la surface favorise la diffusion des espèces au cœur du silicium. On peut noter l'absence de détection d'azote dans la couche modifiée, qui suppose une désorption total des produits de gravure azotés.

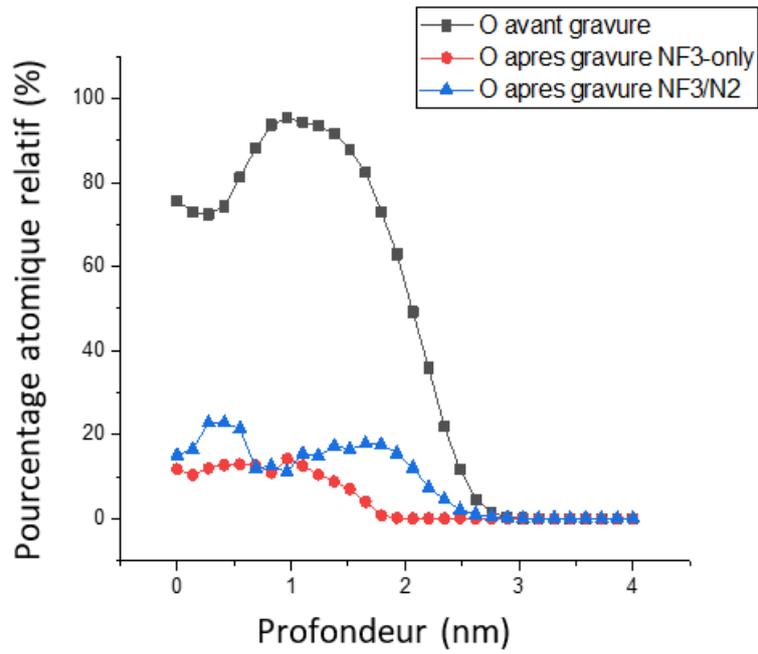


FIGURE 4.69 – Evolution du pourcentage atomique de l’oxygène en fonction de la profondeur.

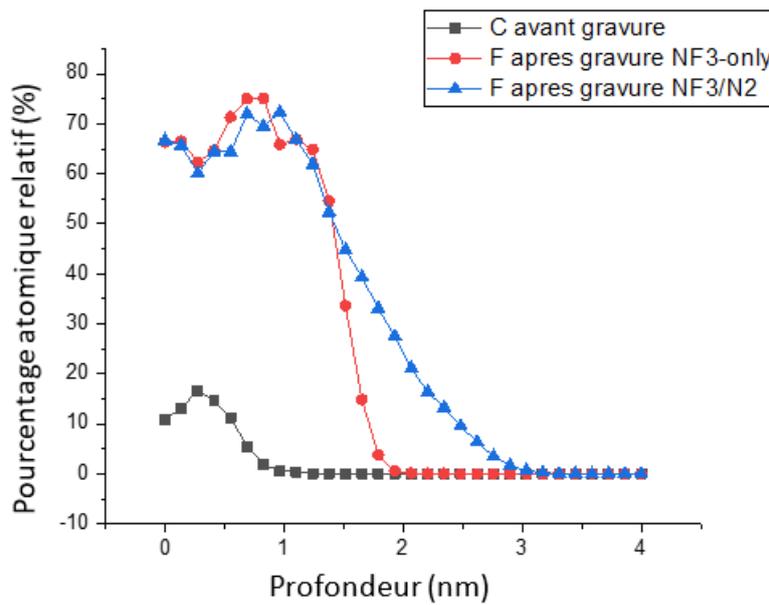


FIGURE 4.70 – Evolution du pourcentage atomique de fluor et de carbone en fonction de la profondeur.

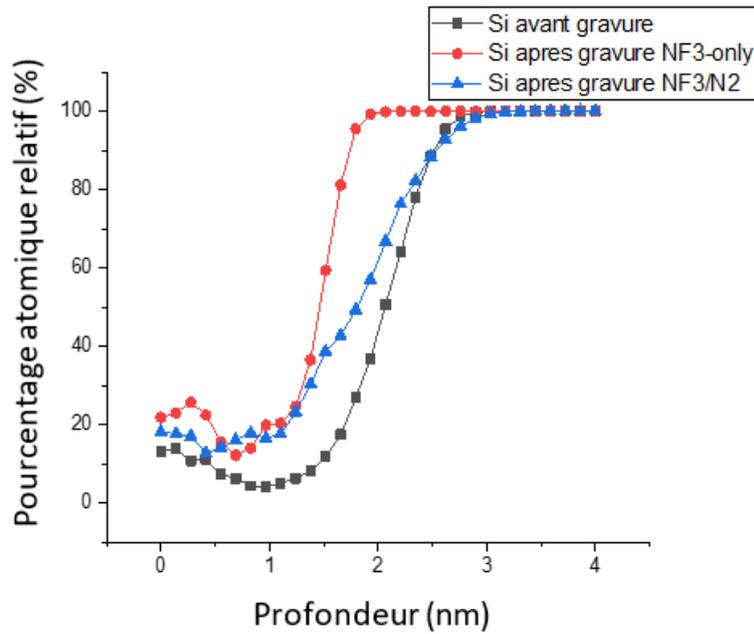


FIGURE 4.71 – Evolution du pourcentage atomique du silicium en fonction de la profondeur.

L'ensemble des analyses ont montré que la chimie de gravure $NF_3 - only$ à $20^\circ C$ permet de réaliser la gravure du silicium et du poly-silicium sélectivement à l'oxyde, permettant ainsi d'atteindre le critère de fiabilité soit une tension de claquage $V_{BD} \geq 20V$, tout en conservant un courant d'obscurité semblable à la référence (autour de $10e^-/s$).

Chapitre 5

Conclusion

Ce travail de thèse s'est concentré sur la caractérisation et le développement de procédés de gravure sélective par plasmas déportés en vue d'améliorer les techniques actuelles de fabrication de nanostructures en microélectronique. L'étude portait principalement sur la gravure sélective des matériaux diélectriques présents dans les CDTIs. Ces recherches trouveront notamment leur applications dans le cadre des nouveaux capteurs d'images développés par STMicroelectronics. Le développement de ces nouveaux procédés, basés sur la technologie des plasmas déportés, ne pouvait s'effectuer sans une compréhension de l'influence des paramètres-machine. Pour ce faire, nous nous sommes donc appuyés sur l'utilisation de diverses techniques de caractérisation, aussi bien pour la phase gazeuse que pour la surface des matériaux gravés. Ainsi, nous avons pu déterminer clairement l'impact des paramètres-équipement sur les réactions chimiques en compétition à la surface des échantillons et notamment définir le rôle prépondérant de la température. Deux procédés ont donc ainsi été développés :

- Le retrait de Si_3N_4 contenu au cœur des motifs à fort facteur de forme, sans consommer la fine couche de SiO_2 .
- Le retrait isotrope du silicium et du poly-silicium sélectivement à la double enveloppe d'oxyde composant les tranchées.

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur le développement de la composition chimique du mélange gazeux réactif nécessaire à la gravure du nitrure de silicium. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs plans d'expérience dans le but d'identifier les paramètres clés de la gravure. Ainsi, la température et le rapport des débits massiques NF_3/O_2 ont été identifiés comme les facteurs les plus impactants. Une fois les conditions de gravure optimales trouvées (La Chimie de Gravure 3.2 $NF_3(70) + O_2(100) + He(830)$) une étude du mécanisme de gravure, à l'aide de plusieurs techniques d'analyse en fonction de la température, a été effectuée :

- La spectroscopie d'absorption large bande, étendue au domaine VUV, permet d'identifier les espèces issues de dissociations/recombinaisons et de suivre leur évolution en densité absolue lors de la décharge plasma. Ce diagnostic révèle la formation de N_2O due à la recombinaison de NF_3 et O_2 , ce qui est cohérent avec la littérature.
- L'Ellipsométrie cinétique in-situ a permis de suivre la vitesse de gravure au cours du temps et ainsi de mettre au jour deux régimes de gravure en fonction de la température : Avant et après $70^\circ C$. Au-dessus de $70^\circ C$, les mécanismes de gravures sont principalement activés thermiquement. En revanche, en dessous de $70^\circ C$, d'autres mécanismes rentrent en compétition, expliquant l'augmentation de la vitesse de gravure du nitrure lorsque la température baisse. De plus, l'étude au cours du temps montre l'existence d'un retard à la gravure à la surface de l'oxyde de silicium. Ce délai augmente à mesure que la température baisse. Ainsi, à basse température ($40^\circ C$), la gravure du nitrure de silicium est maximum (environ 25 nm/min) et la gravure de l'oxyde de silicium est minimum (environ 1 Å/min), soit une sélectivité avoisinant les 250.

- L’XPS, couplé à un modèle de reconstruction en profondeur, a permis de mettre en évidence la formation d’une couche modifiée oxydée et fluorée dont la composition et l’épaisseur varie en fonction de la température et du temps.
- L’AFM a permis de caractériser l’état de surface en fonction de la température et ainsi de mettre en évidence une forte perturbation de la couche modifiée à 70°C . La rugosité d’ailleurs augmente très fortement lors du changement de régime.

Dans une seconde partie, la chimie de gravure développée précédemment est appliquée au cas réel des tranchées capacitives profondes isolant les pixels. En effet, la nouvelle génération de capteurs d’images nécessite une plus grande opacité des CDTI afin de réduire les phénomènes de Diaphotie. Cette nouvelle intégration fait appel à un remplissage sacrificiel des tranchées via du nitrure de silicium qui sera retiré au profit de tungstène dans une seconde étape. La réalisation de cette gravure a donné des résultats remarquables sur coupon. Les tranchées sont complètement vidées en 6 min tout en conservant le « liner » d’oxyde intact. Lors des tests de gravure sur des plaques de 300 mm en conditions réelles, on observe une infiltration de la chimie de gravure dans le silicium. La chimie de gravure n’étant pas sélective au silicium on observe la consommation de ce dernier. Cette infiltration est due à une faiblesse de l’interface entre le « liner » d’oxyde et la couche d’oxyde protectrice du silicium, dite « auto-positionnée ».

Diverses études sont aujourd’hui en cours afin de dépasser cette limitation en améliorant l’interface et en optimisant le procédé de gravure. L’équipement industriel « SELECTRA », arrivé à STMicroelectronics à la fin de ma thèse est par exemple une excellente voie d’amélioration : il permet de travailler à plus basse température ($<20^{\circ}\text{C}$) et avec une plus grande gamme de débits massiques notamment.

En conclusion, le mécanisme de gravure proposé à 40°C repose sur la compétition entre la gravure du nitrure de silicium par le Fluor atomique et la passivation de la surface par les espèces oxydantes. Grâce à cette étude, nous avons pu démontrer la faisabilité de la gravure par plasma déporté et proposer des conditions de gravure adaptées aux motif à fort facteur de forme (>100). En raison des limites du dispositif de mesure spectroscopique VUV, il a été impossible de détecter les produits de gravure. Une caractérisation de la phase gazeuse réactive par spectrométrie de masse serait nécessaire pour compléter la compréhension des mécanismes de gravure.

Dans une dernière partie, nous avons développé une gravure du silicium et du poly-silicium sélective à l’oxyde pour répondre à un besoin industriel immédiat : l’industrialisation des capteurs d’image par illumination en face arrière Infra-Rouge. La nouvelle intégration a nécessité une évolution du système d’isolation inter-pixels : abandon des tranchées d’isolation standards peu profondes (STI) au profit des tranchées capacitives d’isolation profondes (CDTI). Toutefois, cette nouvelle technologie ne remplit plus les critères de fiabilité : dû à la présence de défauts d’interface, la tension de claquage du « liner » d’oxyde est trop faible (environ 10V). En effet, pour remplir le cahier des charges, la tension de claquage se doit d’être d’au moins 20V. Cette tension est seulement atteignable grâce au retrait sélectif de silicium de part et d’autre du « liner » d’oxyde. Afin de réaliser ce retrait par plasma déporté, plusieurs chimies de gravure ont été testés : NF_3/O_2 , NF_3/N_2 , NF_3/H_2 . Malgré de très bons résultats, la chimie de gravure enrichie en oxygène n’a pas été retenue en raison de normes restrictives imposées par l’équipementier. La chimie NF_3/H_2 a quant à elle été éliminée car elle dégrade très fortement le courant d’obscurité. En effet, nous avons démontré que l’hydrogène était le détracteur principal responsable de la forte augmentation du courant d’obscurité. Ceci peut s’expliquer par une création de défauts en surface mais aussi au cœur du silicium. Cependant les mécanismes mis en jeux sont méconnus. Finalement seule la chimie NF_3/N_2 , développée sur le bâti de gravure

de recherche, permet de faire un retrait sélectif du silicium sans dégrader le courant d'obscurité. L'adaptation de la chimie de gravure pour l'équipement industriel « SELECTRA » conduit à une chimie de gravure contenant seulement du NF_3 . Les tests réalisés sur pleines plaques sont excellents :

- le courant d'obscurité a la même valeur que la référence $\sim 15e^{-}.s^{-1}$
- La tension de claque du liner d'oxyde est supérieur à 20V
- La rugosité est dans les normes industrielles avec un $Ra \sim 1nm$

Suite à ce développement, les conditions de gravure déterminées au cours de cette thèse pour le retrait sélectif du silicium ont été retenues pour une mise en production. A l'heure actuelle, le procédé a été déployé et donne satisfaction. Pour conclure, les travaux présentés dans ce manuscrit montrent que la gravure par plasma déporté permet de répondre aux limites de la gravure plasma actuelle. En effet, la suppression du bombardement ionique couplée à la synergie des mélanges réactifs gazeux élargit le champ des possibles et permet de répondre à des besoins technologiques jusqu'à l'heure non résolus.

Chapitre 6

Remerciements

Voilà, la thèse est terminée ! Vient maintenant le temps de remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce projet.

Tout d'abord, je remercie chaleureusement mon directeur de thèse Mr. Laurent Vallier et mon co-directeur de thèse, Mr. Gilles Cunge, pour m'avoir donné ma chance puis m'avoir laissé mener ce projet en grande autonomie. Je vous remercie aussi pour vos conseils dans le domaine de la spectroscopie et des plasmas en général.

Je remercie très sincèrement mes encadrants de thèse, Côme De-Buttet et Sebastien Lagrasta, qui ont su être disponibles pendant les 3 années de la thèse et qui m'ont encouragé et soutenu jusqu'à la dernière minute ! Je vous remercie d'avoir porté à bout de bras la fin de la thèse quand je n'y arrivais plus, je vous remercie d'avoir su trouver les mots pour me motiver à finir en donnant le meilleur de moi-même. Et surtout je vous remercie d'avoir corrigé le manuscrit dans son intégralité sans compter vos heures, bien que vous n'avez pas été aidés par ma prose un tant soit peu désastreuse. Merci tout simplement d'avoir été là.

Je voudrais aussi remercier l'équipe WET qui m'a soutenu pendant toute ma thèse et avec qui je vis et vais vivre encore plein de belles aventures. Merci tout particulièrement à Claire Richard qui a suivi ma thèse depuis le début et qui m'a encouragée jusqu'au bout. Merci à Marc Neyens de m'avoir supporté en tant que co-bureau bordélique et maintenant comme collègue envahissante. Merci de m'avoir supporté quand je pestais et quand je râlais contre la terre entière. Merci à Shayma pour ces heures de bavardages, de bonne humeur et bien sûr de discussion de couture. Merci aux membres du « bocal », Adeline Lallart, Loic Caron et Marina Benmansour, avec qui nous avons vécu en autarcie pendant presque un an. Merci pour vos fous rires et votre bonne humeur à toute épreuve. Merci plus largement à toute l'équipe WET pour leurs encouragements : Gella Frajer, Emilie Deloffre, Patrice Loiodice, Laurent Gay, Philippe Garnier, Thomas Massin, Yann Escarabajal et Stephan Zoll.

Je voudrais par ailleurs remercier l'équipe Gravure qui a été présente tout au long de la thèse et avec qui j'ai partagé de très bon moment : spa, gâteaux de Noël et sortie raquette... J'espère pouvoir partager encore de nombreux moments en tant que « qu'agent double ». Merci à tous pour votre soutien et votre bienveillance. Merci tout particulièrement à Marion qui fut ma collègue de thèse et ma voisine et qui est maintenant mon amie. Merci pour ton aide, tes conseils et surtout ta bonne humeur. Merci surtout de partager avec moi diverses activités avec toujours autant d'enthousiasme !

Je voudrais ensuite remercier l'ensemble de mes collègues du laboratoire du LTM avec qui j'ai partagé de très bons moments. Un merci tout particulier à Camille Petit-Etienne, qui est la seule à savoir murmurer à l'oreille des équipements de gravure... Merci d'avoir fait des

centaines d'aller-retour en salle blanche et d'avoir passé des heures pour réparer les multiples pannes. Merci de ta gentillesse, de ta bienveillance et bien évidemment de ta grande expertise technique sans laquelle je n'aurais jamais pu faire mes manip. Merci à Salma Younessy, thésarde-travailleuse-acharnée qui partage aussi le gène de l'hyperactivité et surnommée officiellement « binôme ». Merci de m'accompagner dans toutes les sorties sportives, culturelles et artistiques avec bonne humeur et ouverture d'esprit. Bientôt tu passeras au rang de « binôme internationale » après notre voyage au Japon ! Merci pour ta super bonne humeur et ta motivation à toute épreuve. Merci aussi bien sûr à toi, Lorène, pour ta joie de vivre, les sorties shopping et resto. Merci pour tes conseils de fin de thèse, j'ai hâte de te retrouver autour de spécialités libanaise !!!

Evidemment, un grand merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de mes études. Merci à mes parents de m'avoir poussé à toujours donner le meilleur de moi-même. Merci d'avoir été présent pendant la thèse et de m'avoir encouragée sans relâche.

Un grand merci à ma sœur et à Lucile qui ne m'ont pas simplement encouragé mais qui ont aussi donné de leurs temps pour relire le manuscrit. Merci d'avoir corrigé jusqu'à des heures pas possibles pour me permettre de rendre le manuscrit final dans les temps. Merci à toutes les deux pour votre investissement et votre patience. Merci pour votre aide précieuse... A très bientôt pour un spa, vous l'avez bien mérité.

Merci à mes amis d'avoir enduré avec moi les bons comme les mauvais moments de la thèse (Oui oui, ça existe)... Merci particulièrement à Amel (dixit chouquette) qui depuis de nombreuses années maintenant me soutient dans les études, accepte de m'écouter me plaindre pendant des heures et répond toujours présente quoi qu'il arrive. Merci d'être toujours à mes côtés. Merci à Débo et Vincent de m'avoir soutenu à distance, j'ai bien reçu vos bonnes ondes. Merci de m'avoir encouragée. Merci à tous ceux qui étaient là le jour de la soutenance, votre présence et votre soutien m'ont énormément touchés. Merci à tous de vous être déplacés pour moi !

Enfin, un grand merci à celui qui partage ma vie depuis plusieurs années. Merci Florian d'avoir été présent au quotidien, de m'avoir supporté quand je baissais les bras, de m'avoir accompagné pour que j'avance toujours plus loin. Merci de ta patience, merci d'avoir toujours trouvé les mots pour me motiver. Merci de m'encourager et de m'aider à traverser tous les obstacles de la vie. Merci d'être là pour moi, sans toi je ne serais pas devenue qui je suis aujourd'hui et je n'aurais certainement pas fait de thèse. Alors pour tout ça, merci.

PS : Une petite pensée pour tous ceux qui terminent la thèse (Florian, Amel et Salma...) et qui en ont marre ! Toutes les bonnes choses ont une fin et bientôt ce ne sera qu'un vieux souvenir, accrochez-vous !!!

Bibliographie

- [1] Laurent Fauquier. *Nouvelles approches d' utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées*. To cite this version : HAL Id : tel-01756968. PhD thesis, 2018.
- [2] Bastien Mamdy. *Nouvelle architecture de pixel CMOS éclairé par la face arrière, intégrant une photodiode à collection de trous et une chaîne de lecture PMOS pour capteurs d'image en environnement ionisant*. PhD thesis, Lyon, 2016.
- [3] J W Coburn and Harold F Winters. effect in plasma etching. 3189(1979), 2015.
- [4] Erwine Pargon. *Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimensions déca-nanométriques : Application au transistor CMOS ultime*. 2004.
- [5] Richard A Gottscho and C W Jurgensend J Vitkavage. Microscopic uniformity in plasma etching. 2133(1992), 2017.
- [6] M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, A. Kornblit, N. A. Ciampa, J. I. Colonell, and J. T. C. Lee. Langmuir probe studies of a transformer-coupled plasma, aluminum etcher. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 17(2) :480–492, 1999.
- [7] L. Vallier, L. Desvoivres, M. Bonvalot, and O. Joubert. Thin gate oxide behavior during plasma patterning of silicon gates. *Appl. Phys. Lett.*, 75(8) :1069–1070, 1999.
- [8] Mutumi Tuda, Kenji Shintani, and Junji Tanimura. Study of plasma-surface interactions during overetch of polycrystalline silicon gate etching with high-density HBr/O₂plasmas. *Appl. Phys. Lett.*, 79(16) :2535–2537, 2001.
- [9] S. A. Vitale and B. A. Smith. Reduction of silicon recess caused by plasma oxidation during high-density plasma polysilicon gate etching. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, 21(5) :2205, 2003.
- [10] Tomoko Ito, Kazuhiro Karahashi, Masanaga Fukasawa, Tetsuya Tatsumi, and Satoshi Hamaguchi. Hydrogen effects in hydrofluorocarbon plasma etching of silicon nitride : Beam study with CF⁺, CF₂⁺, CHF₂⁺, and CH₂F⁺ ions. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 29(5) :050601, 2011.
- [11] M. E. Barone and D. B. Graves. Molecular-dynamics simulations of direct reactive ion etching of silicon by fluorine and chlorine. *J. Appl. Phys.*, 78(11) :6604–6615, 1995.
- [12] Koichi Hashimoto. Charge damage caused by electron shading effect. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 :6013–6018, 1994.
- [13] Arpan P. Mahorowala and Herbert H. Sawin. Etching of polysilicon in inductively coupled Cl₂ and HBr discharges. IV. Calculation of feature charging in profile evolution. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, 20(3) :1084, 2002.
- [14] M. Shibagaki Y. horiike. A New Chemical Dry Etching. In *Conf. Solid State Devices Tokyo*, 1976.

- [15] P. J. Matsuo, B. E. E. Kastenmeier, G. S. Oehrlein, and J. G. Langan. Silicon etching in NF₃/O₂ remote microwave plasmas. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 17(5) :2431, 1999.
- [16] Daiki Nakayama, Akira Wada, Tomohiro Kubota, Robert Bruce, Ryan M Martin, Moritz Haass, Nicholas Fuller, and Seiji Samukawa. Highly selective silicon nitride etching to Si and SiO₂ for a gate sidewall spacer using a CF₃I/O₂/H₂ neutral beam. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 46(October) :205203, 2013.
- [17] F H M Sanders, J Dieleman, H J B Peters, and J A M Sanders. Selective Isotropic Dry Etching of. (I) :9–11, 1979.
- [18] Y. Horiike S. Suto, N. Hayasaka, H. Okana. Highly Selective Etching of Si₃N₄ to SiO₂ Employing Fluorine and Chlorine Atoms Generated by Microwave Discharge. 136(7) :2032–2034, 1989.
- [19] M G Blain, T L Meisenheimer, and J E Stevens. Role of nitrogen in the downstream etching of silicon nitride. *J. Vac.*, 14(2) :2151–2157, 1996.
- [20] J. J. Beulens, BEE Kastenmeier, P. J. Matsuo, and G. S. Oehrlein. Chemical downstream etching of silicon nitride and polycrystalline silicon using CF₄/O₂/N₂ : Surface chemical effects of O₂ and N₂ additives. *Appl. Phys. Lett.*, 66(20) :2634, 1995.
- [21] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, G. S. Oehrlein, R. E. Ellefson, and L. C. Frees. Surface etching mechanism of silicon nitride in fluorine and nitric oxide containing plasmas. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 19(1) :25, 2001.
- [22] B E E Kastenmeier, P J Matsuo, and G S Oehrlein. Remote plasma etching of silicon nitride and silicon dioxide using NF₃/O₂ gas mixtures. *J. Vac. Sci.*, 2047(1998) :2047–2056, 1998.
- [23] Na Su, Jay Ning, Ruipeng Yang, Paolo Bonfanti, Jiaxiang Nie, and Tomi T. Li. Advanced in situ pre-Ni silicide (Siconi) cleaning at 65nm to resolve defects in NiSix modules . *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, 2010.
- [24] Susana Bonnetier, Bruno Imbert, Marco Hopstaken, David Galpin, Romain Gwoziecki, David Barge, Stéphane Zoll, Onder Anilturk, Emmanuel Sicurani, Christian Caillat, Alex Barr, Roberto Gonella, Yannick Espinoux, Pierre Mur, Nicolas Mayet, Andrea Gotti, and Marie Thérèse Basso. Silicide pre-clean effects on NiPtSi thermal stability for 65 nm technologies and beyond. *Microelectron. Eng.*, 2007.
- [25] B. Imbert, C. Guichet, S. Bonnetier, S. Zoll, M. Juhel, M. Hopstaken, P. Clifton, and O. Thomas. Impact of surface preparation on nickel-platinum alloy silicide phase formation. *Microelectron. Eng.*, 2007.
- [26] C. Reyes-Betanzo, S. a. Moshkalyov, J. W. Swart, and a. C. S. Ramos. Silicon nitride etching in high- and low-density plasmas using SF₆/O₂/N₂ mixtures. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 21(2) :461, 2003.
- [27] Gowri P. Kota, J. W. Coburn, and David B. Graves. The recombination of chlorine atoms at surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 16(1) :270–277, 1998.
- [28] Saurabh J. Ullal, Anna R. Godfrey, Erik Edelberg, Linda Braly, Vahid Vahedi, and Eray S. Aydil. Effect of chamber wall conditions on Cl and Cl₂ concentrations in an inductively coupled plasma reactor. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 20(1) :43–52, 2002.
- [29] G. Cunge, D. Vempaire, R. Ramos, M. Touzeau, O. Joubert, P. Bodard, and N. Sadeghi. Radical surface interactions in industrial silicon plasma etch reactors. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 19(3), 2010.

- [30] Raphael Ramos. Interactions entre les plasmas de gravure à couplage inductif et les parois du réacteur. *Docteur L Univ. Joseph Fourier - Grenoble I*, 2008.
- [31] Martin Kogelschatz. Etude des interactions plasma – surface pendant la gravure du silicium dans des plasmas HBr / Cl₂ / O₂. 2005.
- [32] V.M Donnelly. A simple optical emission method for measuring percent dissociations of feed gases in plasmas : application to Cl₂ in a highdensity helical resonator plasmas. *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 1996.
- [33] Jean Paul Booth, Gilles Cunge, François Neuilly, and Nader Sadeghi. Absolute radical densities in etching plasmas determined by broad-band UV absorption spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1998.
- [34] Martin Kogelschatz, Gilles Cunge, and Nader Sadeghi. Identification of halogen containing radicals in silicon etching plasmas and density measurement by UV broad band absorption spectroscopy. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2004.
- [35] G. Cunge, M. Fouchier, M. Brihoum, P. Bodart, M. Touzeau, and N. Sadeghi. Vacuum UV broad-band absorption spectroscopy : A powerful diagnostic tool for reactive plasma monitoring. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2011.
- [36] B R Lewis, S S Banerjee, and S T Gibson. Rydberg state of O 2. 6631(1995), 2005.
- [37] A C Allison. A Model of the Schumann-Runge Continuum of cm. 91 :193–198, 1986.
- [38] N Balakrishnan, M J Jamieson, A Dalgarno, Y Li, R J Buenker, N Balakrishnan, M J Jamieson, and A Dalgarno. Time-dependent quantum mechanical study of photodissociation of molecular oxygen in the Schumann – Runge continuum Time-dependent quantum mechanical study of photodissociation of molecular oxygen in the Schumann – Runge continuum. 1255(2000), 2001.
- [39] Zahid Farooq, Dimitri A Chestakov, Bin Yan, Gerrit C Groenenboom, Wim J Van Der Zande, and David H Parker. Photodissociation of singlet oxygen in the UV region. pages 3305–3316, 2014.
- [40] .J Lacoursière and S.A Meyer. The O(1D) yield from O₂ photodissociation near H Lyman- α (121.6 nm). *J. Chem. Phys.*, 1998.
- [41] G A Cruz-Diaz, G M Muñoz Caro, Y.-J Chen, and T.-S Yih. Astrophysics Vacuum-UV spectroscopy of interstellar ice analogs II. Absorption cross-sections of nonpolar ice molecules. *A&A*, 562, 2014.
- [42] Tatsuru Shirafuji and Kunihide Tachibana. Photo-excited removal of native oxide on a silicon wafer in NF₃ gas using a VUV Xe lamp. *Appl. Surf. Sci.*, 1993.
- [43] A B F Duncan. The Far Ultraviolet Absorption Spectrum of N₂O. *Cit. J. Chem. Phys.*, 4 :638, 1936.
- [44] Murray Zelikoff, K. Watanabe, and Edward C.Y. Inn. Absorption coefficients of gases in the vacuum ultraviolet. Part II. Nitrous oxide. *J. Chem. Phys.*, 1953.
- [45] K Watanbe, Murray Zelikoff, and Edward C.Y INN Inn. Absorption coefficients of several atmospheric gases. Technical report, Cambridge, 1953.
- [46] E. J. Beiting and P. D. Feldman. A search for nitric oxide gamma band emission in an aurora. *Geophys. Res. Lett.*, 1978.
- [47] William B Maier and R F Holland. Spectrum of Emission from LongLived States in a Nitrogen Ion Beam. *Cit. J. Chem. Phys.*, 54(6) :2602, 1971.
- [48] B A Thompson, P Harteck, and R R Reeves. JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH. Technical report.

- [49] Rajuru R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, D. Baba Basha, K. Narasimhulu, L. Siva Sankar Reddy, and K. Rama Gopal. Spectroscopic studies of atmospheric interest on NO and NO⁺. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2006.
- [50] Charles S Fadley. ANGLE-RESOLVED X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY. 16 :275–388, 1985.
- [51] C R Brundle and A D Baker. *Electron Spectroscopy : Theory , Techniques and Applications Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, volume 2. 1978.
- [52] M.P Seah. Quantitative XPS : The calibration of Spectrometer Intensity-Energy Response Functions. *Surf. Interface Anal.*, 6(5) :24–25, 1984.
- [53] D L Hendrie, C F Tsang, A Zalkin, and Escholarship Org. Lawrence Berkeley National Laboratory Recent Work Title NUCLEAR CHEMISTRY ANNUAL REPORT 1972 Permalink <https://escholarship.org/uc/item/2qs14018> Publication Date. Technical report.
- [54] B Kastenmeier, P Matsuo, and G Oehrlein. Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17(6) :3179, 1999.
- [55] J. P. Carrere, S. Place, J. P. Oddou, D. Benoit, and F. Roy. CMOS image sensor : Process impact on dark current. In *IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. Proc.*, 2014.
- [56] Daniel L. Flamm, Vincent M. Donnelly, and John A. Mucha. The reaction of fluorine atoms with silicon. *J. Appl. Phys.*, 52(5) :3633–3639, 1981.
- [57] Ken Ninomiya, Keizo Suzuki, Shigeru Nishimatsu, and Osami Okada. Reaction of atomic fluorine with silicon. *J. Appl. Phys.*, 58(3) :1177–1182, 1985.
- [58] X Mellhaoui. *Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium*. PhD thesis, 2006.
- [59] N.H Nickel. Hydrogen diffusion through Silicon/SiO₂ interface. *Vac. Soc.*, 2000.
- [60] B.L. Sopori, X. Deng, J.P. Benner, A. Rohatgi, P. Sana, S.K. Estreicher, Y.K. Park, and M.A. Roberson. Hydrogen in silicon : current understanding of diffusion and passivation mechanisms. pages 1615–1620. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), dec 2002.
- [61] Bhushan Sopori and Yi Zhang. Silicon device processing in H-ambients : H-diffusion mechanisms and influence on electronic properties. *J. Electron. Mater.*, 30(12), 2001.
- [62] B.L. Sopori, Y. Zhang, and R. Reedy. H diffusion for impurity and defect passivation : a physical model for solar cell processing. pages 222–226. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), oct 2003.