



**HAL**  
open science

# Mécanismes de gravure et de sélectivité de matériaux à base de silicium en plasma délocalisé $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ (ou $\text{H}_2$ ), pour le développement de procédés plasmas sélectif.

Nicolas Loubet

## ► To cite this version:

Nicolas Loubet. Mécanismes de gravure et de sélectivité de matériaux à base de silicium en plasma délocalisé  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ (ou  $\text{H}_2$ ), pour le développement de procédés plasmas sélectif.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALT075 . tel-03944580

**HAL Id: tel-03944580**

**<https://theses.hal.science/tel-03944580>**

Submitted on 18 Jan 2023

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Nicolas Loubet**

Thèse dirigée par **Erwine PARGON**

et co-encadrée par **Cécile JENNY**, et **Camille PETIT-ETIENNE**,

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la  
Microélectronique (LTM-CNRS)**

dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,  
Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

**Mécanismes de gravure et de sélectivité de  
matériaux à base de silicium en plasma  
délocalisé  $NF_3/NH_3$ (ou  $H_2$ ), pour le  
développement de procédés plasmas  
sélectifs.**

Thèse soutenue publiquement le **10 octobre 2022**,  
devant le jury composé de :

**M. Alain SYLVESTRE**

Professeur, G2Elab, Grenoble, Président du jury

**M. Christophe CARDINAUD**

Directeur de Recherche, IMN, Nantes, Rapporteur

**M. Rémi DUSSART**

Professeur, GREMI, Orléans, Rapporteur

**M. Stéphane GUILLET**

Ingénieur de Recherche, INSP, Sorbonne Université Paris, Examineur

**Mme Erwine PARGON**

Directrice de Recherche, LTM, Grenoble, Directrice de thèse

**Mme Cécile JENNY**

Ingénieure Docteur, STMicroelectronics, Invitée, Co-encadrante de thèse

**Mme Camille PETIT-ETIENNE**

Ingénieure de recherche, LTM, Grenoble, Invitée, Co-encadrante de thèse





# Remerciements

Ce travail de thèse a été mené au sein du groupe R&D Etch de STMicroelectronics dans le cadre d'une convention CIFRE avec le LTM et grâce à l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici.

Tout d'abord, je tiens à remercier l'ensemble des membres du Jury pour avoir pris le temps d'évaluer mes travaux de thèses et pour leurs discussions enrichissantes.

Toute ma gratitude va à mes trois encadrantes pour m'avoir fait confiance durant ces années de thèses. Je remercie Erwine pour son investissement et son accompagnement constant ainsi que sa rigueur scientifique. Un grand merci à Camille qui a toujours été disponible pour, entre autres, régler les nombreux problèmes en salle blanche et ce dans la bonne humeur. Et enfin, je remercie profondément Cécile, qui a toujours été à l'écoute lors de nos réunions hebdomadaires et sans qui cette thèse aurait été bien plus difficile. Un grand merci à toutes les trois.

Du côté de ST, je remercie vivement l'ensemble de l'équipe gravure de m'avoir accueilli avec bienveillance durant près de quatre ans. Ils ont tous su se rendre disponibles lorsque j'en avais besoin et ont rendu mes journées à Crolles très agréables. Au laboratoire, je tiens à remercier Gilles et Nader pour toute leur aide sur les mesures de spectroscopie VUV. Je remercie également l'ensemble des post docs et des doctorants que j'ai eu la chance de côtoyer que ce soit autour de discussions techniques ou amicales. Un merci particulier à Vincent, au côté duquel j'ai beaucoup appris au début de ma thèse. Je suis aussi très reconnaissant envers Malou pour tout le travail fait pour que l'on se sente au mieux dans le labo.

Je souhaite remercier l'ensemble de mes amis que l'on se soit rencontrés à Strasbourg, San José ou Grenoble pour leur présence constante souvent malgré la distance. En particulier, un grand merci à Fabiana, Safia et Hélène qui ont chacune contribué à faire de Grenoble un endroit bien plus chaleureux. Je remercie aussi Oleh, compagnon d'infortune inégalable, pour toutes nos discussions scientifiques ou non qui ont rythmé la thèse. Merci aussi à Matthieu, passé rapidement de stagiaire de labo à présence constante, pour son soutien indéfectible.

Enfin je remercie de tout cœur ma famille pour m'avoir soutenu et encouragé tout au long de mes études et sans qui tout cela n'aurait pas été possible.



# Table des matières

<b>Chapitre I – Introduction et contexte de l'étude.....</b>	<b>9</b>
1. Evolution de la microélectronique et défis émergents.....	11
1.1. Le transistor MOS.....	12
1.2. Les étapes de fabrication du transistor MOSFET.....	13
1.3. Tendances de la microélectronique .....	14
1.3.1. Réduction des dimensions .....	14
1.3.2. Les architectures 3D ( <i>More Moore</i> ) .....	16
1.3.3. La diversification de la microélectronique ( <i>More than Moore</i> ).....	17
2. La gravure plasma.....	18
2.1. Le plasma.....	18
2.2. Collisions dans le plasma.....	20
2.3. Les différents types de réacteurs plasma conventionnels.....	21
2.3.1. Réacteurs CCP.....	21
2.3.2. Réacteurs ICP.....	21
2.4. Mécanismes de gravure : synergie ions/neutres.....	22
2.4.1. Gravure physique.....	22
2.4.2. Gravure chimique.....	23
2.4.3. Synergie ions neutres.....	23
2.5. Limitations des procédés plasma actuels.....	24
3. Etat de l'art sur les gravures isotropes et anisotropes.....	26
3.1. Obtention d'une gravure isotrope.....	26
3.1.1. Gravure par voie liquide.....	26
3.1.2. Gravure par post-décharge.....	28
3.1.2.a) Réacteur de gravure par post-décharge.....	28
3.1.2.b) Gravure par post-décharge.....	29
3.2. Méthode pour obtenir une gravure anisotrope : gravure des espaceurs .....	31
3.2.1. Gravure par plasma continu.....	32
3.2.2. Gravure par plasma pulsé .....	32

---

3.2.3. Gravure en deux étapes : Mise en œuvre de l' <i>Atomic Layer Etching</i> (ALE) .....	33
3.2.3.a) Concept .....	33
3.2.3.b) Le Smart etch .....	34
3.2.3.c) <i>Smart etch</i> et gravure par post-décharge .....	35
4. Objectifs de l'étude.....	37
Bibliographie du Chapitre I.....	39
<b>Chapitre II – Dispositif expérimental.....</b>	<b>41</b>
1. Description du réacteur de gravure.....	43
2. Présentation des échantillons utilisés .....	46
3. Techniques de caractérisation de la surface.....	46
3.1. Ellipsométrie .....	47
3.2. Réflectométrie par rayons X.....	49
3.3. Spectrométrie de photoélectrons X .....	51
3.4. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol.....	55
3.5. Microscopie électronique à Transmission .....	56
4. Techniques de caractérisation du plasma.....	56
4.1. Analyses de la distribution en vitesse des ions.....	56
4.2. Spectroscopie d'absorption ultraviolet .....	59
4.2.1. Principe.....	60
4.2.2. Montage.....	60
4.2.3. Influence des paramètres d'acquisition et optimisation de la mesure .....	61
4.2.3.a) Spectromètre .....	61
4.2.3.b) Principe de lecture .....	63
4.2.3.c) Mode de lecture .....	65
Bibliographie du Chapitre II.....	68
<b>Chapitre III – Etude de la composition des post-décharges de <math>\text{NF}_3/\text{H}_2</math> et <math>\text{NF}_3/\text{NH}_3</math> par spectroscopie d'absorption VUV.....</b>	<b>68</b>
1. Mesure de l'absorbance et obtention des pressions partielles.....	70
1.1. Méthode pour mesurer l'absorbance d'un mélange gazeux introduit dans un réacteur	70
1.1.1. Bruit de fond.....	70
1.1.2. Variation d'intensité de la lampe au cours du temps.....	72
1.2. Méthode pour estimer par absorption VUV les pressions partielles d'espèces présentes dans un mélange gazeux.....	74

1.2.1. Abaques de $\text{NF}_3$ et $\text{NH}_3$ .....	74
1.2.1.a) Mesure des abaques.....	74
1.2.1.b) Relation entre la pression et l'absorbance.....	77
1.2.2. Détermination des abaques de HF.....	78
1.2.3. Traitement des spectres d'absorbance de mélanges gazeux.....	81
2. Etude des mélanges simples $\text{NF}_3/\text{He}$ et $\text{NH}_3/\text{He}$ .....	83
2.1. Cadre et conditions de l'étude.....	83
2.2. Etude de la dissociation de $\text{NF}_3$ dans un plasma délocalisé $\text{NF}_3/\text{He}$ .....	83
2.2.1. Mécanismes de perte dans les plasmas de $\text{NF}_3$ .....	83
2.2.2. Variation du taux de perte de $\text{NF}_3$ en fonction des conditions du plasma.....	85
2.3. Etude de la dissociation de $\text{NH}_3$ dans un plasma délocalisé $\text{NH}_3/\text{He}$ .....	86
2.3.1. Mécanismes de perte dans les plasmas de $\text{NH}_3$ .....	86
2.3.2. Variation du taux de perte en fonction des conditions du plasma .....	87
3. Composition d'un plasma délocalisé de $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$ .....	88
3.1. Evolution de la composition du plasma en fonction de la dilution en $\text{H}_2$ .....	89
3.2. Mécanisme de formation du HF.....	92
4. Composition d'un plasma délocalisé de $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ .....	95
4.1 Evolution de la composition du plasma en fonction de la dilution en $\text{NH}_3$ .....	95
4.2 Impact de l'augmentation du débit de $\text{NF}_3$ .....	100
4.3 Comparaison avec les plasmas $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$ .....	102
5. Conclusion du chapitre.....	103
Bibliographie du Chapitre III .....	106
<b>Chapitre IV – Gravure des matériaux à base de silicium par post-décharge de <math>\text{NF}_3/\text{H}_2</math> et <math>\text{NF}_3/\text{NH}_3</math>.....</b>	
1. Cinétique de gravure dans un plasma délocalisé $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$ .....	109
1.1. Mise en évidence de deux régimes de gravure.....	110
1.2. Mécanismes de gravure dans le premier régime ( $R < 1$ ).....	111
1.2.1. Gravure par $\text{NF}_3/\text{He}$ .....	111
1.2.2. Gravure par $\text{NF}_3/\text{H}_2$ pour de faibles dilutions en $\text{H}_2$ .....	115
1.2.2.a) Gravure du silicium.....	115
1.2.2.b) Gravure des nitrures de silicium.....	117
1.2.2.c) Gravure de l'oxyde de silicium.....	120
1.3. Mécanismes de gravure dans le second régime ( $R > 1$ ).....	120

---

1.3.1. Gravure du silicium.....	121
1.3.2. Cas de l'oxyde et du nitrure de silicium .....	122
1.4. Conclusions sur les mécanismes de gravure dans une post-décharge $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$ .....	126
2. Cinétique de gravure dans un plasma délocalisé $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ .....	127
2.1. Présence de deux régimes de gravure.....	127
2.2. Mécanismes de gravure dans le premier régime ( $R < 0,625$ ).....	128
2.2.1. Gravure du silicium.....	128
2.2.1. Gravure du nitrure de silicium .....	129
2.2.3. Gravure de l'oxyde de silicium .....	131
2.2.4. Comparaison entre les deux chimies de gravure dans le premier régime .....	131
2.3. Mécanismes de gravure dans le second régime ( $R > 0,625$ ) .....	132
2.3.1. Gravure du silicium.....	133
2.3.2. Gravure de l'oxyde et du nitrure de silicium par formation de sels fluorés .....	134
2.3.2.a) Particularités de la gravure avec formation de sels fluorés.....	134
2.3.2.b) Influence de la température du chuck.....	138
2.3.2.c) Influence de l'ajout de $\text{NH}_3$ .....	140
2.3.2.d) Mécanismes de formation des sels.....	142
2.3.2.e) Etude de la désorption des sels .....	144
2.3.2.f) Etude de la phase gazeuse lors de la gravure.....	145
2.4. Conclusions sur les mécanismes de gravure dans un plasma délocalisé $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$	147
3. Influence de certains paramètres de la post-décharge.....	148
3.1. Influence de la pression .....	149
3.1.1. Gravure du silicium.....	149
3.1.2. Gravure du nitrure de silicium .....	150
3.1.3. Gravure de l'oxyde de silicium .....	151
3.2. Influence du débit de $\text{NF}_3$ .....	153
3.2.1. Gravure du silicium.....	153
3.2.2. Gravure du nitrure de silicium .....	155
3.2.3. Gravure de l'oxyde de silicium .....	157
3.3. Conclusion sur l'influence de la pression et du débit de $\text{NF}_3$ .....	158
4. Conclusion du chapitre .....	160
Bibliographie du chapitre IV .....	162

---

<b>Chapitre V – Applications des post-décharges NF<sub>3</sub>/He et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He pour des gravures sélectives.....</b>	<b>163</b>
1. Gravure isotrope sélective SiN/SiO <sub>2</sub> par post-décharge NF <sub>3</sub> /He .....	165
1.1. Description des échantillons .....	166
1.2. Résultats de la gravure.....	167
2. Gravure anisotrope sélective par fonctionnalisation de la surface.....	170
2.1. Fonctionnalisation de la surface par plasma d'ions légers .....	171
2.1.1. Activation de la gravure.....	171
2.1.2. Caractérisation de la surface fonctionnalisée par hydrogène .....	173
2.1.2.a) Analyse de l'épaisseur implantée par XRR .....	173
2.1.2.b) Analyse de la surface par XPS .....	174
2.1.2.c) Composition de la couche modifiée déterminée par ToF-SIMS.....	176
2.1.3. Ions mis en jeu lors de la modification et mécanismes d'activation de la gravure.....	178
2.2. Modification par d'autres types d'ions.....	181
2.2.1. Activation de la gravure.....	181
2.2.2. Caractérisation chimique de la surface de SiN PECVD fonctionnalisée par implantation.....	182
2.2.2.a) Analyse de la surface par XPS.....	182
2.2.2.b) Analyses complémentaires pour la modification par NH <sub>3</sub> .....	183
2.2.3. Flux et énergie des ions pour les différents types de modification.....	184
2.3. Conclusion sur les mécanismes d'activation de la gravure du SiN PECVD en post-décharge NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> par une étape de fonctionnalisation .....	186
3. Application de l'activation de la gravure : procédé de gravure cyclé.....	186
3.1. Caractérisation du procédé cyclé .....	187
3.2. Application à la gravure des espaceurs .....	189
3.2.1. Echantillons .....	190
3.2.2. Résultats de la gravure cyclée .....	191
3.2.2.a) Gravure cyclée des échantillons A .....	191
3.2.2.b) Gravure cyclée des échantillons B .....	192
3.2.2.c) Approche hybride : gravure classique suivie d'une gravure cyclée.....	193
4. Conclusion du Chapitre V .....	195
Bibliographie du Chapitre V.....	197
Conclusion et Perspectives.....	199



# Chapitre I

## Introduction et contexte de l'étude

Ce chapitre a pour objectif de présenter les notions élémentaires de la microélectronique, son évolution récente et les nouveaux défis qui se présentent à la gravure par plasma. Dans un premier temps, les nouvelles tendances en microélectronique seront présentées. Ensuite, un rappel des bases de la gravure plasma sera fait avant d'en présenter les limitations. Finalement, les différents moyens permettant d'obtenir des gravures sélectives anisotropes et isotropes seront présentés avant d'exposer les objectifs de cette thèse.

### 1. Evolution de la microélectronique et défis émergents

Depuis la fabrication du premier transistor dans les laboratoires de l'entreprise Bell en 1947 par John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain, la microélectronique a connu une forte expansion pour aujourd'hui se retrouver dans quantité d'objets du quotidien. Associé à d'autres composants dans un même circuit intégré, le transistor permet d'effectuer des opérations logiques. L'expansion du domaine a été portée par la miniaturisation des transistors à effet de champ MOSFET (pour *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) et plus précisément du CMOS (pour *Complementary Metal Oxide Semiconductor*) composé de MOSFET de type P et N. Un transistor de type MOSFET seul ne permet pas d'effectuer d'opération logique mais lorsque plusieurs transistors sont associés entre eux comme c'est le cas du CMOS, il est alors possible de réaliser des opérations. Pendant plusieurs années, l'industrie a été régie par cette miniaturisation permettant de gagner en efficacité et en puissance de calcul. C'est Moore qui en 1965 a postulé sa loi éponyme qui a dicté les avancées dans le domaine du semi-conducteur. Cette loi est aujourd'hui moins suivie par les constructeurs de circuits intégrés avec une diversification des applications possibles. Dans un premier temps, le principe de fonctionnement du transistor et les principales étapes de sa fabrication seront abordées avant d'explorer les nouvelles tendances de la microélectronique. La complexité des intégrations et la diversification des applications en microélectronique amènent de nouveaux défis pour la gravure par plasma qui seront présentés en fin de cette section.

## 1.1. Le transistor MOS

Le transistor à effet de champ est responsable de l'opération logique en étant dans un état ouvert ou fermé d'une façon analogue à un interrupteur. Un schéma du transistor MOS est présenté sur la Figure I-1.

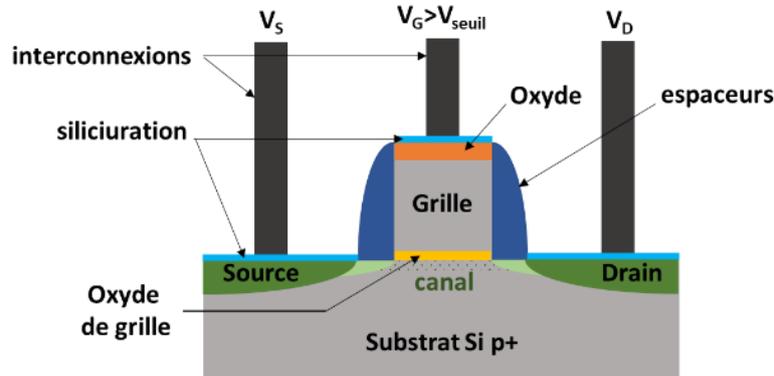


Figure I-1 - Transistor de type MOSFET.

Il est composé d'un substrat de silicium dopé positivement ou négativement (selon qu'il soit P ou N) et de deux zones fortement dopées à polarisation inverse du substrat qui deviendront la source et le drain. Sur le substrat, un empilement de plusieurs matériaux permet de composer la grille qui permet la circulation ou non des charges entre la source et le drain. Un oxyde positionné entre la source et le drain permet de créer l'effet de champ nécessaire à la création du tunnel de charges lorsqu'une tension  $V_G$  supérieure à la tension de seuil  $V_{seuil}$  est appliquée. Celui-ci est recouvert par la grille qui est la partie métallique du transistor MOS. La grille permet d'ouvrir le canal pour que les charges circulent entre la source et le drain. Suivant les nœuds technologiques, la grille est composée de métal ou de polysilicium. Les flancs de la grille sont isolés des zones de la source et du drain par des espaceurs. Les espaceurs sont généralement en nitrure de silicium et permettent d'éviter tout court-circuit entre les zones implantées et la grille. Ils permettent aussi l'alignement de la source et du drain lors des étapes d'implants. Lorsqu'une tension supérieure à la tension de seuil est appliquée à la grille, un canal se forme sous l'oxyde de grille et permet la circulation des charges entre la source et le drain, le transistor est alors dans un état ouvert : une tension de sortie  $V_D$  sera collectée par le contact relié au drain. Lorsqu'aucune tension n'est appliquée sur la grille, le transistor est dans un état fermé.

Un circuit intégré est composé de plusieurs transistors constituant le *front end of line* et d'un réseau de contact et d'interconnexions permettant d'appliquer les tensions et de collecter l'information qui est appelé le *back end of line*. Un circuit peut aussi comporter d'autres composants servant d'autres fonctions selon les applications.

Par exemple les capteurs d'images intègrent des photodiodes qui convertissent l'onde lumineuse en signal électrique et des lentilles qui collectent la lumière en plus de transistors.

## 1.2. Les étapes de fabrication du transistor MOSFET

Les circuits intégrés sont réalisés sur des substrats de silicium de 200 ou 300 nm, plusieurs puces sont réalisées en même temps sur une même plaque. La fabrication des circuits intégrés nécessite de nombreuses étapes, aussi cette partie ne vise pas à donner une vue exhaustive des différents procédés rentrant en jeu mais plutôt à rappeler les principales étapes de fabrications du transistor.

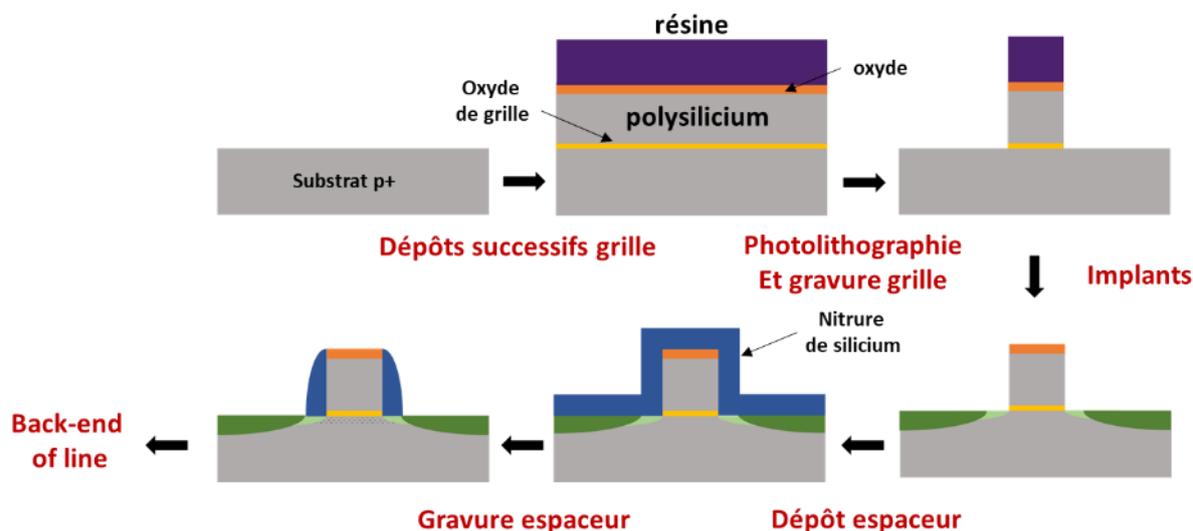


Figure I-2 – Etapes principales de fabrication du transistor MOSFET en front end of line.

Les éléments tels que la grille, les espaceurs et l'oxyde de grille sont définis par des étapes successives de dépôt, de photolithographie et de gravure. La Figure I-2 présente succinctement le déroulement des étapes jusqu'à la fabrication du transistor. Une première étape d'implantation permet de préparer les zones actives du transistor. Selon les intégrations, les différents transistors peuvent être séparés par des tranchées profondes d'isolation qui sont réalisées préalablement. Ensuite l'oxyde de grille est déposé suivi du polysilicium et d'un masque à la gravure. La surface est recouverte de résine photosensible qui est développée selon un masque correspondant aux dimensions du circuit. La photolithographie est suivie d'une étape de gravure pour obtenir le motif de grille. Les espaceurs en nitrure de silicium sont déposés généralement par LPCVD (pour *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) puis gravés pour obtenir des espaceurs recouvrant uniquement les flancs de la grille avec les dimensions critiques requises. La source, le drain et le contact sur la grille sont réalisés ainsi que le réseau d'interconnexions sur plusieurs niveaux (*Back-end of line*).

La gravure des espaceurs est une étape critique dans le flux de fabrication. Elle requiert une forte anisotropie (cf. Figure I-3) afin de conserver les surfaces verticales et un endommagement minimal des couches sous-jacentes. La gravure anisotrope est possible grâce à la gravure par plasma du fait de l'action directionnelle des ions contrairement aux gravures par voie liquide qui sont isotropes. Un schéma présentant la différence entre gravure anisotrope et isotrope est présenté sur la Figure I-3.



Figure I-3 – Différence entre la gravure anisotrope et isotrope.

### 1.3. Tendances de la microélectronique

Deux tendances générales se dégagent dans l'industrie de la microélectronique. D'une part, la poursuite de la réduction des dimensions, énoncée par la loi de Moore, est toujours en cours via l'émergence de nouvelles architectures, d'autre part, l'émergence de nouvelles applications plus diversifiées donne naissance à de nouveaux besoins avec des contraintes dimensionnelles moins exigeantes mais des intégrations nouvelles.

#### 1.3.1. Réduction des dimensions

La loi de Moore est une loi empirique qui postule que la quantité de transistors sur une puce de microprocesseur doit doubler tous les deux ans, ce qui implique une réduction drastique des dimensions [Moore, 1975, 1998]. Cette augmentation du nombre de transistors sur une même puce permet à la fois d'augmenter les performances et de réduire le coût énergétique. Une feuille de route internationale appelé ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductor*) créée par des experts donnait à partir des années 90 des objectifs à moyen et long terme pour suivre la loi de Moore [‘ITRS 2.0 Home Page’, 2012]. La route a été traditionnellement établie en définissant des nœuds technologiques qui représentent en théorie la longueur du canal permettant le transfert entre la source et le drain. Cependant, les avancées dans la fabrication et l'introduction de nouveaux matériaux font que la notion de nœud technologique représente la longueur de canal équivalente en termes de performance et pas forcément la longueur physique réelle du canal.

Aujourd'hui, les industriels parviennent à la limite de la loi de Moore, les fabrications basées sur la technologie CMOS sont difficiles à mettre en œuvre pour les nœuds les plus contraints : les intégrations des nœuds inférieurs à 14 nm sont coûteuses et génèrent des phénomènes de production de chaleur. En 2016, l'ITRS a annoncé une nouvelle ère où de nouvelles architectures et de nouveaux matériaux sont au cœur de la poursuite de la performance [‘IRDS’, 2022]. Il est depuis question de *More Moore* et *More than Moore*, deux approches différentes englobant les nouvelles tendances dans l'industrie de la microélectronique. L'ITRS a depuis changé de nom et est devenu l'IRDS (pour *International Roadmap for Devices and Systems*). Ces deux approches sont présentées sur la Figure I-4 et développées dans les parties suivantes.

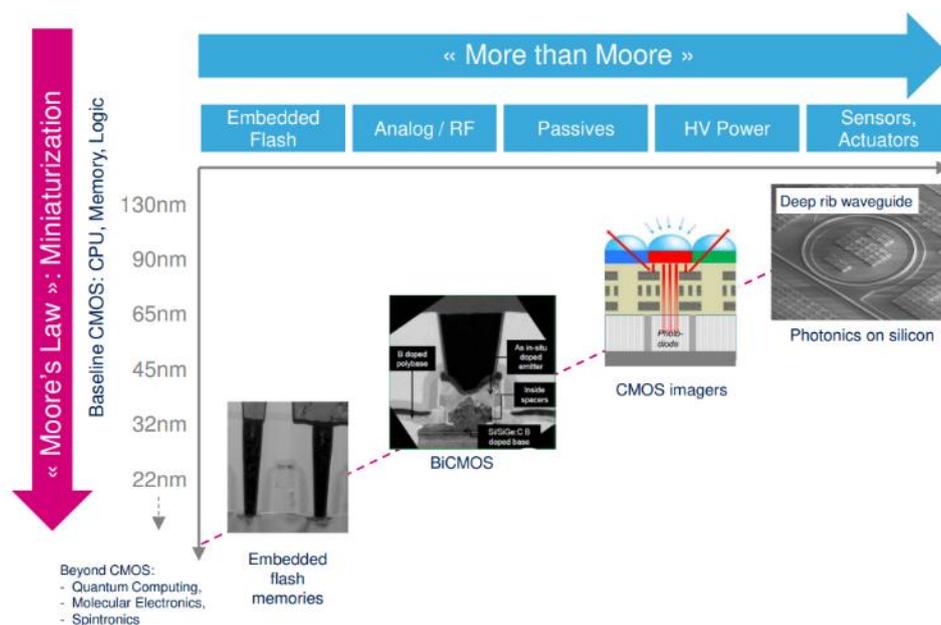


Figure I-4 – Tendances de l'industrie de la microélectronique et produits de STMicroelectronics correspondants [Jenny, 2019].

L'utilisation de nouveaux matériaux tels que des matériaux à constante diélectrique élevée (dit *high k*) ont permis d'alléger certaines contraintes imposées par l'utilisation du  $\text{SiO}_2$  comme oxyde de grille. De même, l'introduction de nouveaux types de substrat partiellement ou entièrement déplétés en silicium sur oxyde, respectivement PDSOI (pour *Partially Depleted Silicon On Insulator*) et FDSOI (pour *Fully Depleted Silicon On Insulator*), ont permis d'améliorer les performances des circuits en réduisant les courants de fuite. Ces améliorations ont permis d'atteindre les nœuds technologiques de 14 et 18 nm. Cependant en dessous de 2-3 nm, les effets quantiques jouent un rôle important et posent des problèmes de fiabilité entraînant un manque de fiabilité et une détérioration des performances [Sze, 2012; Waldrop, 2016]. Afin de contourner ce

problème et atteindre les prochains nœuds technologiques de nouvelles architectures doivent donc être mises en œuvre.

### 1.3.2. Les architectures 3D (*More Moore*)

Les architectures de transistors 3D permettent d'améliorer les performances électrostatiques par rapport à des structures planaires CMOS classiques afin de poursuivre la loi de Moore [Cheng, 2017]. La technologie FINFET (pour *Fin field effect transistor*) est l'architecture utilisée actuellement pour les nœuds 7 et 5 nm par Samsung [Shilov, 2019]. La grille surmonte et recouvre un aileron (*fin*) de silicium ce qui permet d'avoir trois faces disponibles pour le contrôle de la grille. Un schéma de la structure est présenté en Figure I-5. L'architecture FINFET peut aussi mettre à profit les technologies FDSOI pour améliorer encore plus les performances.

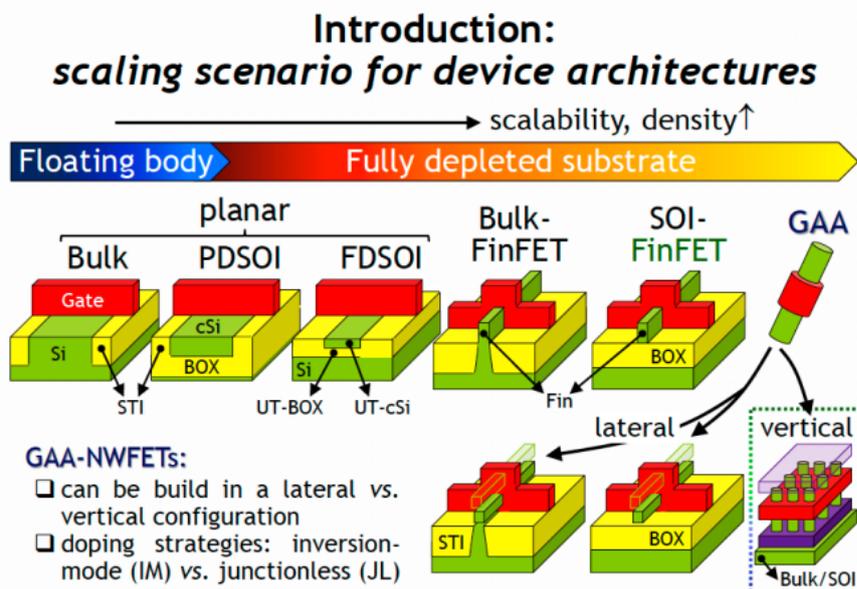


Figure I-5 – Evolution des architectures permettant d'atteindre les nœuds technologiques les plus réduits selon le rapport de l'IRDS [IDRS, 2022].

Un autre type d'architecture complexe est en cours de développement, notamment pour atteindre le nœud 3 nm : l'architecture GAAFET (pour *Gate All Around Field Effect Transistor*). Dans ce type d'architecture aussi visible sur la Figure I-5, la grille entoure entièrement le canal. Ce type d'intégration ressemble au FINFET mais plusieurs niveaux utilisant des nanofils ou des nanofeuilles sont possibles. L'ensemble de ces structures demande des gravures ultra sélectives sur des couches très fines et très sensibles à tout type de défauts ce qui pousse fortement l'innovation en matière de technologie de gravure.

### 1.3.3. La diversification de la microélectronique (*More than Moore*)

Le second axe de développement de la microélectronique de ces dernières années est le *More than Moore*. Cette tendance ne poursuit pas la réduction des dimensions mais représente plutôt la variété d'applications qui sont toujours plus nombreuses dans le marché de la microélectronique. Au CMOS s'ajoutent d'autres dispositifs tel que des capteurs d'images, souvent abrégés imageur (*imager* en anglais), des microcontrôleurs ou encore des guides d'ondes. Le développement de ces applications est en partie piloté par l'essor de l'internet des objets (IoT pour *Internet of Things*), le but étant de créer des objets du quotidien capable de communiquer entre eux pour offrir de nouvelles fonctionnalités. Les applications sont variées et se retrouvent par exemple dans les smartphones pour les imageurs ou dans le domaine de l'automobile ou de la maison intelligente pour les capteurs. La gestion de l'énergie est aussi une problématique au cœur des développements de l'axe *More than Moore*.

C'est cette stratégie qui a été mise en avant ces dernières années par STMicroelectronics avec notamment le développement de plusieurs gammes de capteurs. Ces technologies peuvent faire appel à des intégrations 3D afin d'économiser de l'espace et de l'énergie. Par exemple, certains capteurs d'images en développement chez STMicroelectronics ont une partie logique comprenant les transistors et une partie capteur d'images, comprenant les pixels, sur deux niveaux différents. Ces deux niveaux sont réalisés en collant deux substrats comme il est montré sur la Figure I-6.

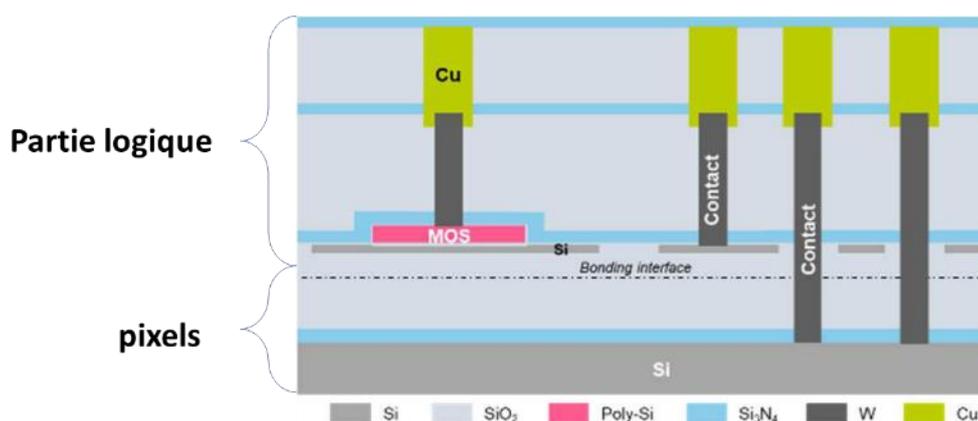


Figure I-6 – Nouvelle intégration 3D de technologie imageur de STMicroelectronics.

Bien que les applications *More than Moore* ne soient pas la force motrice des avancées dans le domaine de la gravure car les contraintes dimensionnelles sont généralement plus relâchées, les besoins de certaines intégrations peuvent présenter des défis notamment par l'introduction de nouveaux matériaux. Par exemple, le fait de

coller deux substrats entre eux dans les intégrations 3D impose des budgets thermiques limités pour lesquels les dépôts thermiques à haute température ne sont pas toujours réalisables. Cette limitation impose l'utilisation de nouveaux matériaux ou l'utilisation de techniques de dépôts différentes résultant en un matériau dont le comportement à la gravure sera différent. Les applications *More than Moore* peuvent donc aussi présenter des défis à la gravure par plasma et utiliser les avancées technologiques développés par l'axe *More Moore* pour y trouver des réponses.

## 2. La gravure plasma

La gravure est un procédé de fabrication clé présent à tous les niveaux de fabrication du transistor. Avec la photolithographie, elle permet de définir des motifs en retirant la matière. La gravure peut être isotrope ou anisotrope comme il est montré sur la Figure I-3. Historiquement, la gravure par plasma conduit à une gravure anisotrope tandis qu'une gravure par voie humide est isotrope. L'anisotropie d'une gravure est définie par la relation :

$$A = 1 - \frac{V_{gravure\ latérale}}{V_{gravure\ verticale}} \quad (1.1)$$

La vitesse de gravure du matériau que l'on cherche à graver par rapport à celle du matériau que l'on veut conserver est un autre paramètre primordial de toute gravure. La sélectivité est définie par la relation :

$$S = \frac{V_{matériau\ à\ graver}}{V_{matériau\ à\ préserver}} \quad (1.2)$$

### 2.1. Le plasma

Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière. Il s'agit d'un gaz ionisé mais globalement neutre composé d'ions, de neutres et d'électrons. Les plasmas peuvent être considérés comme chaud c'est-à-dire fortement ionisé ou froid si le plasma est plus faiblement ionisé. Les plasmas chauds sont présents dans la nature ou utilisés pour la fusion thermonucléaire. Les plasmas froids sont ceux utilisés en industrie pour déposer, retirer ou fonctionnaliser de la matière. Les plasmas sont caractérisés par leur densité électronique  $n_e$  ainsi que leur température électronique  $T_e$ . La température électronique permet de rendre compte de l'agitation des électrons et est généralement exprimée en électronvolt (eV) plutôt qu'en Kelvin :

$$T_e(\text{en eV}) = \frac{k}{e} T(\text{en } ^\circ\text{K}) \quad (1.3)$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann :  $k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  et  $e$  la charge élémentaire :  $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$ .

Les plasmas utilisés en microélectronique sont obtenus à partir de gaz ou de mélanges de gaz confinés dans un réacteur. Selon les gaz utilisés et les conditions appliquées, les plasmas peuvent être utilisés pour déposer de la matière ou la graver. L'apport d'énergie nécessaire à la création et au maintien du plasma est fourni par un champ électrique capacitif ou inductif. Sous l'effet de cette décharge, les molécules de gaz vont s'ioniser et relâcher des électrons. Les électrons plus légers vont avoir une énergie cinétique plus importante que les ions et par conséquent une plus grande quantité d'électrons sera perdue sur les parois du réacteur. Pour que le plasma se maintienne, il y a donc la formation d'une gaine de charges positives aux extrémités du plasma pour confiner les électrons (cf. Figure I-7). Au sein de cette gaine, les ions sont accélérés vers la paroi de façon perpendiculaire avec une « vitesse de Bohm » tandis que les électrons perdent de l'énergie cinétique. La présence de la gaine permet d'avoir des flux égaux d'ions et d'électrons perdus à la surface et ainsi de conserver la neutralité du plasma. Au sein du plasma les électrons participent à la dissociation des molécules neutres par impact électronique tandis que les ions bombardent la surface de façon directionnelle.

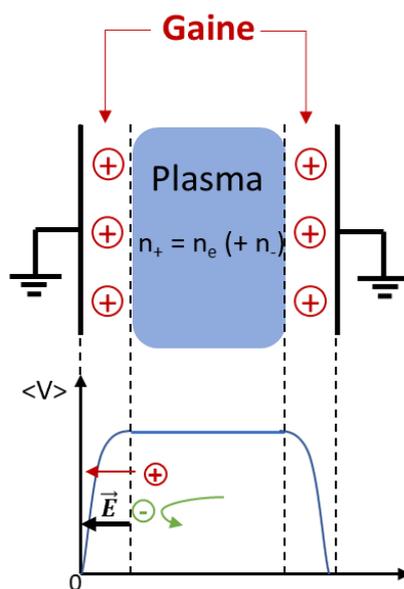


Figure I-7 – Illustration de la formation de la gaine aux parois d'un réacteur plasma.

## 2.2. Collisions dans le plasma

Au sein du plasma, plusieurs interactions ont lieu entre les neutres, les ions et les électrons. Lorsque l'énergie cinétique totale est conservée, les collisions sont dites élastiques tandis que lorsque l'énergie cinétique est convertie en excitation pour la particule la collision est dite inélastique.

Les électrons peuvent interagir avec les particules AB selon les principales réactions suivantes :

- Ionisation par impact électronique : permet d'entretenir le plasma en créant des espèces chargées. L'ionisation peut être directe (1.4) ou dissociative (1.5) :



- Dissociation par impact électronique : entraîne la création de radicaux qui peuvent rentrer en jeu dans la gravure ou le dépôt :



- Dissociation par attachement électronique : entraîne la création d'ions négatifs :



- Excitation électronique : entraîne la création d'espèces excitées. La molécule peut émettre un photon lors de sa désexcitation ou se dissocier en radicaux :



Outre ces collisions dues aux électrons, les ions peuvent aussi entrer en collisions avec des espèces neutres et transférer leurs charges. De plus, selon les conditions de pression, les neutres peuvent aussi se recombiner :



Où M est une espèce de la phase gazeuse ou les parois du réacteur qui permettent de faciliter la réaction de recombinaison.

L'ensemble de ces réactions contribuent au maintien du plasma et à la production d'espèces réactives qui vont pouvoir réagir avec la surface du matériau à graver.

## 2.3. Les différents types de réacteurs plasma conventionnels

En microélectronique, les réacteurs utilisés actuellement pour la gravure ou le dépôt utilisent généralement des pressions de l'ordre du mTorr. Les sources sont des sources radiofréquences (RF) dont le standard industriel est généralement 13,56 MHz. Les réacteurs les plus répandus sont les réacteurs où la source du plasma est à couplage capacitif dans le cas des réacteurs CCP (pour *Capacitive Coupled Plasma*) ou inductif pour les réacteurs ICP (pour *Inductively Coupled Plasma*).

### 2.3.1. Réacteurs CCP

Les réacteurs CCP sont des réacteurs à basse densité c'est-à-dire que la densité électronique est faible (typiquement inférieure à  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ). Un schéma de ce type de réacteur est présenté en Figure I-8. Le couplage capacitif de ce type de réacteur vient de deux électrodes planes parallèles. Le substrat est déposé sur l'électrode inférieure à laquelle est relié le générateur RF dans le cas des réacteurs pour la gravure. La seconde électrode est reliée à la masse. Les réacteurs CCP traditionnels présentent le désavantage de ne pas permettre le contrôle séparé du flux et de l'énergie des ions du fait de la présence d'un seul générateur RF. Dans ces réacteurs, le flux d'ions est souvent faible et l'énergie du bombardement ionique est élevé. Depuis les réacteurs ont évolué et peuvent être équipés de deux générateurs afin de contrôler séparément l'énergie et le flux d'ions.

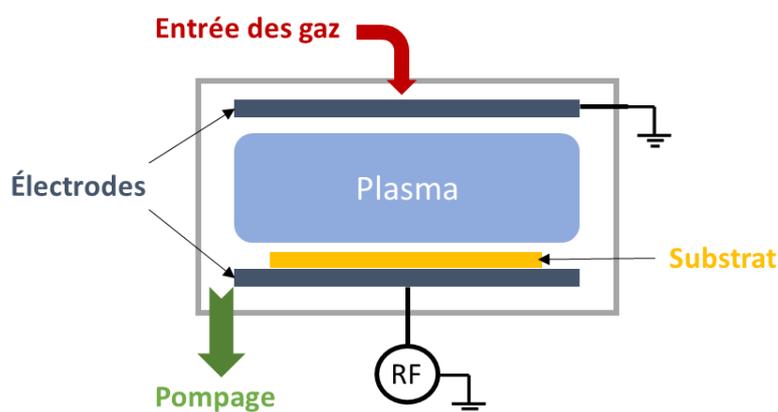


Figure I-8 – Schéma d'un réacteur de type CCP.

### 2.3.2. Réacteurs ICP

Dans ce type de réacteur, présenté sur la Figure I-9, la source est couplée de façon inductive. La densité électronique est haute (typiquement inférieure à  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ). Ces réacteurs sont équipés de deux générateurs RF. Le premier est relié à l'électrode

inférieure sur laquelle le substrat est déposé, le deuxième est relié à l'électrode supérieure qui est couplée inductivement au plasma. Les électrons sont les espèces qui absorbent la plus grande partie de la puissance injectée du fait de leur faible masse : le plasma possède donc une densité d'électrons plus importante que dans les réacteurs CCP. La puissance injectée (source) fixe la densité électronique et le flux d'ions tandis que l'énergie des ions est contrôlée par la puissance appliquée à l'électrode basse (bias). Ce type de réacteur permet donc de contrôler indépendamment le flux d'ions et leurs énergies. Le fonctionnement de ces réacteurs est possible pour une gamme de pression allant de quelques mTorr à plusieurs centaines de mTorr. Le bombardement ionique obtenu est généralement moins énergétique que celui obtenu pour des réacteurs CCP et permet de moins endommager la surface des matériaux sous-jacent lors de la gravure.

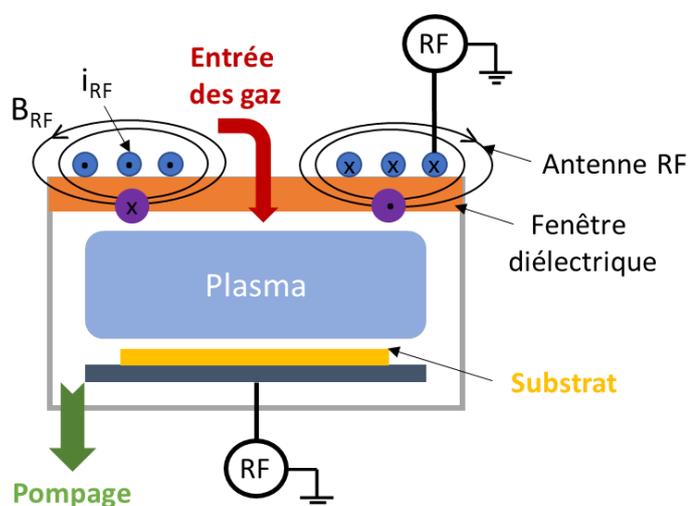


Figure I-9 – Schéma d'un réacteur de type ICP.

## 2.4. Mécanismes de gravure : synergie ions/neutres

La gravure par plasma a deux composantes. Il y a une action physique des ions qui vont bombarder la surface et une action chimique des neutres qui vont réagir avec la surface via des réactions pilotées par la thermodynamique.

### 2.4.1. Gravure physique

Dans le cas de la gravure physique, si les ions ont suffisamment d'énergie (de l'ordre de la centaine d'eV), leur impact sur la surface va éjecter les atomes en surface du matériau à graver. Les ions sont accélérés vers la surface avec une énergie  $E_c$ , si cette énergie est supérieure à l'énergie de seuil alors l'atome en surface sera éjecté. Cette énergie de seuil, notée  $E_{seuil}$ , dépend du type de matériau, de son état de surface et de l'angle et de la masse des ions incidents. Le rendement de cette pulvérisation est défini par la relation :

$$Y = A(\sqrt{E_c} - \sqrt{E_{seuil}}) \quad (1.10)$$

Où A est un facteur de proportionnalité.

Bien que les ions ne soient pas tous perpendiculaires à la surface à graver notamment à cause d'effets de charges ou de collisions dans la gaine, la gravure physique est une gravure majoritairement anisotrope.

### 2.4.2. Gravure chimique

La gravure chimique est due à l'action des radicaux sur la surface. Selon la nature des radicaux et de la surface à graver des réactions chimiques peuvent avoir lieu et convertir le matériau à graver en espèce volatile qui sera ensuite pompée par le système de vide. Si la réaction est thermodynamiquement favorable, elle a lieu spontanément. Pour illustrer les mécanismes de gravure chimique il est nécessaire de prendre un exemple car la nature du matériau dicte les réactions possibles avec les neutres. Le choix des gaz est donc déterminant dans la gravure chimique : la réaction des radicaux doit engendrer des produits volatils dans les conditions de température et de pression choisies pour que la gravure chimique ait lieu. Si l'on s'intéresse à la gravure du silicium par SF<sub>6</sub>, on peut distinguer plusieurs étapes :

- Création de radicaux dans le plasma :  $e^- + SF_6 \rightarrow SF_5 + F + e^-$
- Adsorption des réactants à la surface :  $Si_{(s)} + F_{(ads)} \rightarrow SiF_{(s)}$
- Réaction chimique :  $SiF_{(s)} + F_{(ads)} \rightarrow SiF_{2(s)}$
- Désorption des produits volatils :  $SiF_{2(s)} + 2F_{(ads)} \rightarrow SiF_{4(g)}$

Par sa nature, la gravure chimique est isotrope et s'apparente à la gravure par voie liquide. Ce type de gravure spontanée est activée thermiquement et l'énergie d'activation suit une loi d'Arrhenius. Le fait que des réactions chimiques soient responsables de la gravure permet d'assurer une sélectivité importante par rapport aux autres matériaux si la chimie de gravure est bien choisie.

### 2.4.3. Synergie ions neutres

En pratique, les ions et les neutres ont une action combinée qui permet de favoriser la gravure et, dans certains cas, d'obtenir des gravures anisotropes sélectives. Le bombardement ionique modifie la surface et facilite l'incorporation d'espèces réactives lors de l'adsorption. Les liaisons pendantes créées par les ions peuvent abaisser l'énergie d'activation de la réaction des neutres avec la surface. La désorption des espèces volatiles est aussi favorisée par le bombardement ionique qui peut apporter l'énergie nécessaire pour faire désorber les espèces faiblement liées à la surface. Cette

synergie ion/neutre permet de décupler les vitesses de gravure qui seraient obtenues par l'action individuelle des ions ou des neutres.

La synergie ions/neutres se révèle essentielle pour graver certaines structures de façon anisotrope et sélective. En effet les neutres par leur action isotrope peuvent recouvrir les flancs et le fond du motif d'une couche jouant le rôle de couche de passivation qui limite la gravure tandis que les ions atteignent le fond du motif afin de l'ouvrir. C'est souvent le cas lorsque la chimie de gravure utilisée est basée sur des composés fluorocarbonés ( $C_xF_y$ ). En effet, ces composés ont tendance à former une couche de chaînes de fluorocarbures sur la surface du matériau. Sous l'action des ions, cette couche est pulvérisée en fond de motif et permet de graver le matériau tandis que sur les flancs elle peut jouer un rôle protecteur. Pour la gravure du polysilicium, il est aussi possible d'obtenir des couches de passivation à l'aide de mélanges HBr/O<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

## 2.5. Limitations des procédés plasma actuels

Bien que la technologie des réacteurs plasmas soit en constante amélioration avec différents points d'injection des gaz et des porte-substrats comportant différentes zones de chauffages qui permettent de pallier les problèmes d'uniformité, de nombreux problèmes sont toujours présents. Par exemple, les neutres sont sensibles à la densité des motifs et à leurs facteurs de forme. Si localement la quantité à graver est plus importante qu'ailleurs sur la plaque il peut y avoir des différences importantes de vitesse de gravure. Ce phénomène est appelé *microloading* et désigne les différences de vitesses locales en fonction de la densité des motifs à graver : les structures denses sont gravées moins rapidement que les structures plus isolées. Ce phénomène pose des problèmes d'uniformité sur la plaque. Le facteur d'aspect des structures à graver peut aussi être responsable de différences de vitesse de gravure, c'est ce que l'on appelle l'ARDE (pour *Aspect Ratio Dependent Etching*). Lorsque les radicaux ne collent pas aux parois ils peuvent parvenir au fond de la tranchée par diffusion pour graver le fond du motif. En revanche, dans le cas où une partie des neutres reste collée aux parois de la tranchée, moins de radicaux seront disponibles pour graver le fond du motif. Ces deux types de défauts sont présentés sur la Figure I-10.

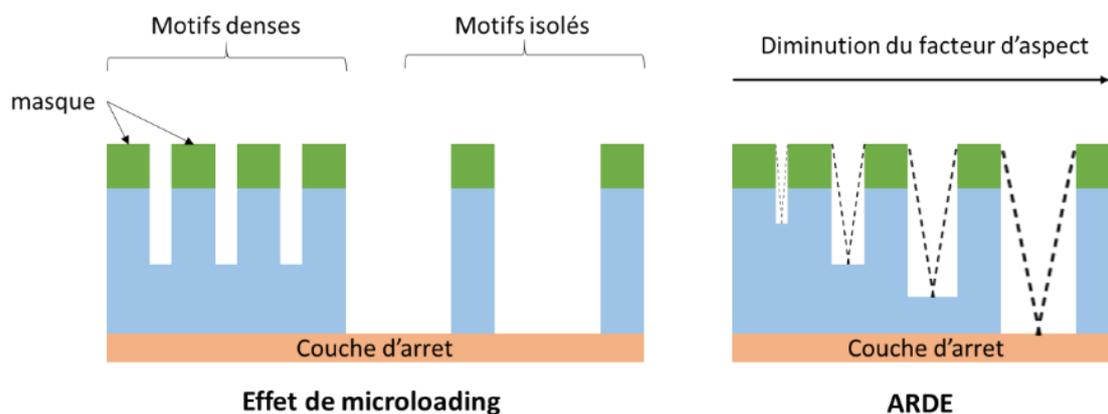


Figure I-10 – Illustrations des phénomènes de microloading et d'ARDE.

Les ions peuvent eux aussi introduire plusieurs défauts. En effet, les ions sont supposés être dirigés perpendiculairement à la surface, cependant plusieurs facteurs peuvent faire dévier les ions et modifier l'angle d'incidence. Par exemple, à haute pression, des collisions importantes dans la gaine peuvent induire une déviation des ions. De même des effets d'accumulation de charge sur les flancs du motif peuvent localement changer la direction des ions : les électrons arrivant sur une surface isolante peuvent créer une charge négative qui dévierait localement les ions positifs. Enfin dans les plasmas à haute densité où la gaine est fine les variations de topologie à la surface peuvent induire une déformation de la forme de la gaine qui se traduit par des ions légèrement déviés. La déviation de ces ions peut introduire une attaque des flancs non voulue, dont les phénomènes de *microtrenching* et de *bowing* par effet de charge qui sont présentés sur la Figure I-11.

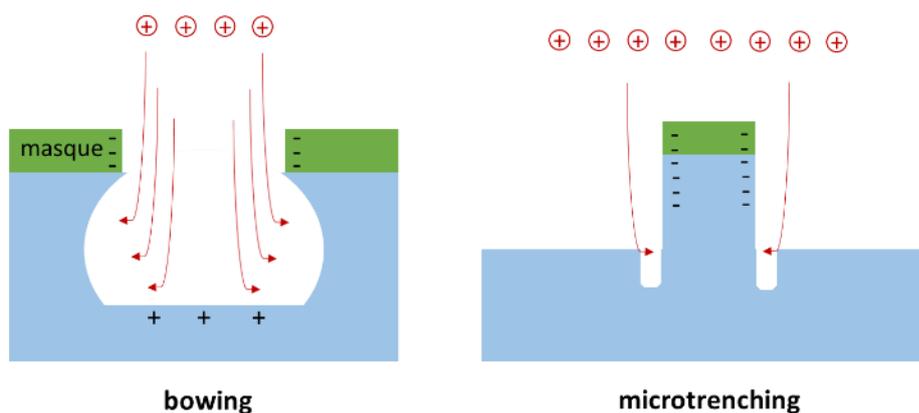


Figure I-11 – Défauts de *bowing* et de *microtrenching* introduits par la déviation des ions.

En outre, les ions peuvent pénétrer profondément dans la matière et introduire une consommation excessive de la surface. Pour les gravures s'arrêtant sur le silicium, cette consommation est appelée *silicon recess*. Dans les technologies SOI où l'épaisseur de la couche de silicium peut être très fine (de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur) un endommagement de 4-5 nm de cette couche par la gravure n'est pas acceptable pour les performances du circuit.

### 3. Etat de l'art sur les gravures isotropes et anisotropes

Cette section se concentre sur les différentes méthodes existantes pour obtenir des gravures isotropes et anisotropes sélectives. La gravure sélective du nitrure de silicium par rapport à l'oxyde de silicium qui rentre en jeu lors de la gravure des espaceurs est prise en exemple.

#### 3.1. Obtention d'une gravure isotrope

##### 3.1.1. Gravure par voie liquide

La gravure isotrope correspond à une gravure sans direction privilégiée. Traditionnellement, la gravure par voie liquide est privilégiée pour ce genre de gravure. Le substrat est immergé dans une solution contenant une ou plusieurs espèces réactives. La gravure a lieu par réaction chimique entre les espèces présentes dans la solution et la surface à graver. Les sélectivités obtenues entre matériaux peuvent être très bonnes car la vitesse de gravure des matériaux dépend du mélange utilisé. La gravure par voie liquide est une étape incontournable de la micro-fabrication mais elle présente le désavantage de consommer beaucoup de solutions qui peuvent être nocives pour l'homme et l'environnement. L'acide fluoridrique (HF), l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) sont parmi les molécules les plus utilisées en gravure par voie liquide. Elles sont rarement utilisées pures mais souvent diluées ou mélangées avec d'autres liquides selon les applications.

Pour l'oxyde et le nitrure de silicium, le HF dilué est souvent utilisé. Knotter a proposé un mécanisme de gravure de l'oxyde de silicium et du nitrure de silicium en étudiant les vitesses de gravure dans des solutions à base de HF pour plusieurs pH [Knotter, 2000; Knotter and Denteneer, 2001]. Le HF est un acide faible et n'est pas totalement dissocié dans des solutions aqueuses et peut donner entre autres des ions  $\text{F}^-$  et  $\text{HF}_2^-$ . Les vitesses de gravure en fonction du pH ainsi que les contributions de chaque espèce issue du HF sont présentées sur la Figure I-12.

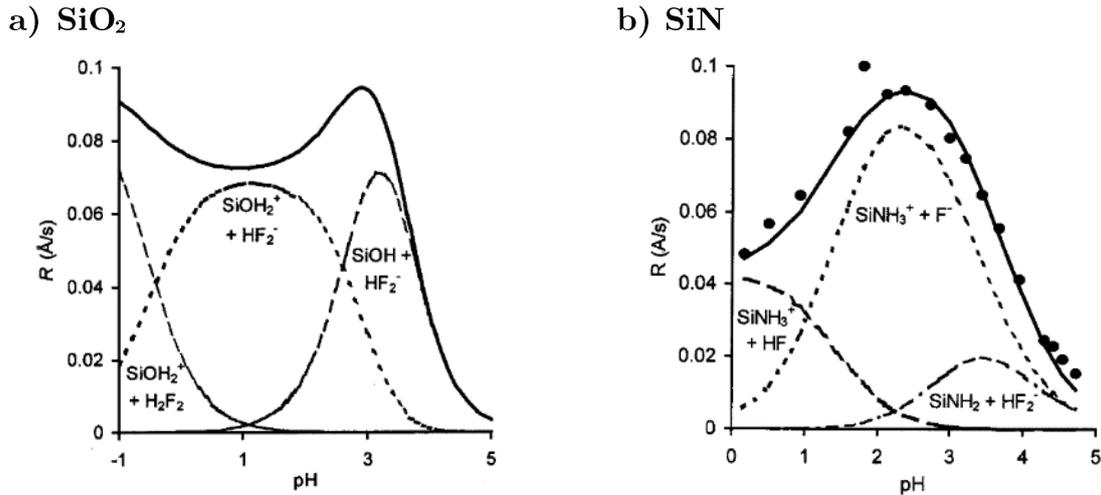


Figure I-12 – Contributions à la vitesse de gravure des espèces issues du HF en milieu aqueux du a)  $\text{SiO}_2$  et b)  $\text{SiN}$  en fonction du pH [Knotter, 2000; Knotter and Denteneer, 2001].

Pour le  $\text{SiO}_2$ , le remplacement de l'oxygène à la surface par du fluor est l'étape limitante de la réaction de gravure. La gravure de l'oxyde de silicium est directement dépendante de la concentration de HF et  $\text{HF}_2^-$  et pas du tout de celle du fluor  $\text{F}^-$  qui n'est pas capable d'effectuer cette étape de remplacement [Judge, 1971; Knotter and Denteneer, 2001]. Le mécanisme de cette étape déterminante est présenté en Figure I-13.

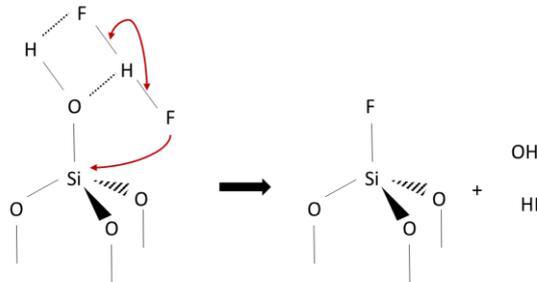


Figure I-13 – Mécanisme de gravure du  $\text{SiO}_2$  par  $\text{HF}_2^-$  [Knotter, 2000].

Le pH de la solution est déterminant car il détermine la concentration de  $\text{HF}_2^-$  dans la solution ainsi que la protonation de la liaison Si-OH.

Dans le cas du nitrure de silicium, la gravure dépend de la quantité de  $\text{F}^-$  [Knotter and Denteneer, 2001]. La réaction de gravure principale a lieu entre le  $\text{F}^-$  et des groupements  $\text{Si-NH}_3^+$ . Le mécanisme de gravure est présenté sur la Figure I-14.

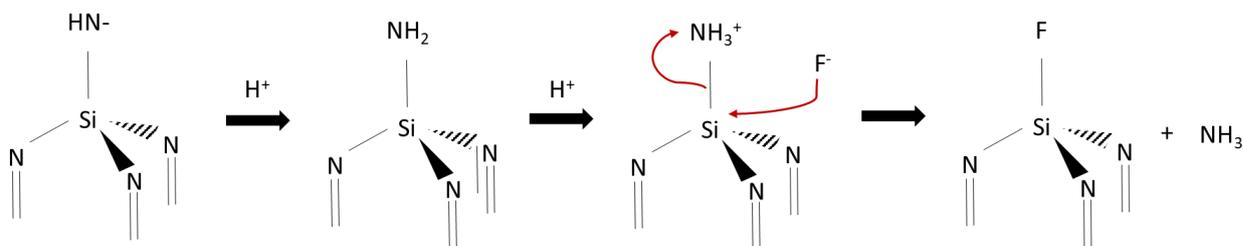


Figure I-14 – Mécanisme de gravure du SiN par  $F^-$  [Knotter and Denteneer, 2001].

La gravure du  $SiO_2$  est donc favorisée par les molécules contenant deux fluorures tandis que la gravure du SiN est favorisée par des monofluorures. Plus le HF est dilué et plus la quantité de  $F^-$  prédomine ce qui entraîne une meilleure sélectivité SiN/ $SiO_2$  [Knotter and Denteneer, 2001; Osseo-Asare, 1996]. De plus, lorsque le SiN est riche en hydrogène, comme c'est le cas pour le SiN déposé par PECVD, les vitesses de gravure seront plus élevées comparativement à un SiN pauvre en hydrogène [Knotter and Denteneer, 2001].

L'acide phosphorique à haute température, généralement entre 158 et 165 °C peut aussi être utilisé afin de graver sélectivement le nitrure de silicium par rapport à l'oxyde de silicium [Gelder and Hauser, 1967; Joseph and White, 2021].

### 3.1.2. Gravure par post-décharge

La gravure isotrope sélective des matériaux peut aussi être réalisée à partir de plasma post-décharge. Les réacteurs sont différents des réacteurs plasmas conventionnels car seuls les neutres sont vus par le substrat. Par analogie avec la gravure chimique par voie liquide, c'est une gravure fondamentalement isotrope du fait de l'absence d'ions.

#### 3.1.2.a) Réacteur de gravure par post-décharge

Les réacteurs de gravure par post-décharge ont été d'abord mis au point pour éviter tout bombardement ionique [Horiike and Shibagaki, 1976]. Grâce à un filtrage des ions seuls les espèces neutres comprenant les molécules, radicaux et atomes ont la possibilité d'atteindre le substrat. Les ions peuvent être filtrés de différentes manières présentées sur la Figure I-15 :

- La chambre de gravure est séparée par une distance suffisamment longue de la zone où le plasma est effectué. Les espèces chargées se recombinaient alors dans la phase gazeuse ou sur les parois du tube séparant les deux zones afin que seuls les neutres arrivent à la surface.

- la chambre de gravure et la zone où le plasma est allumé sont séparées par des douches de diffusion, à la masse, composées de trous de différents diamètres décalés d'une douche à l'autre. Dans cette configuration la distance entre le substrat et le plasma peut être réduite par rapport à la première configuration.

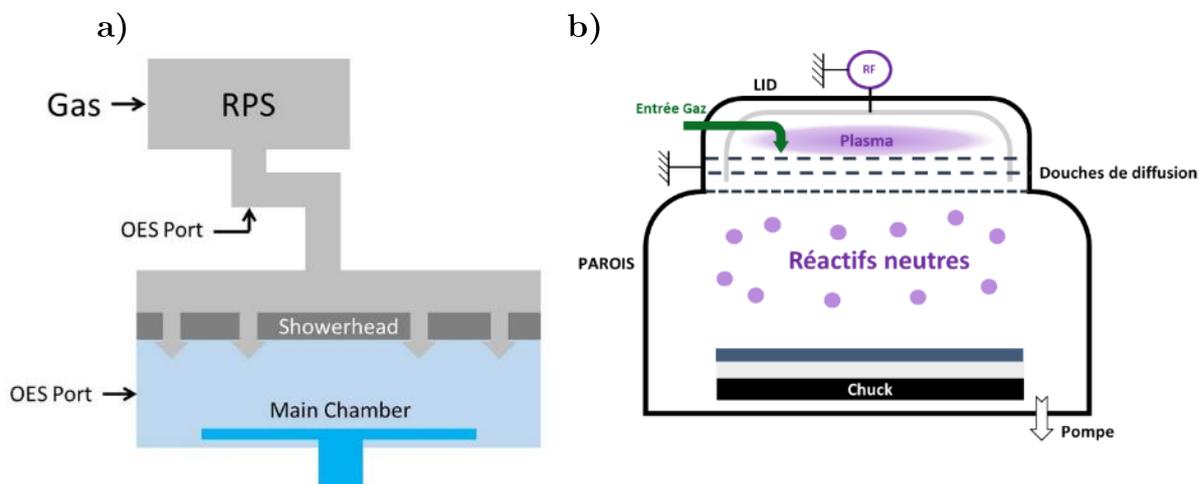
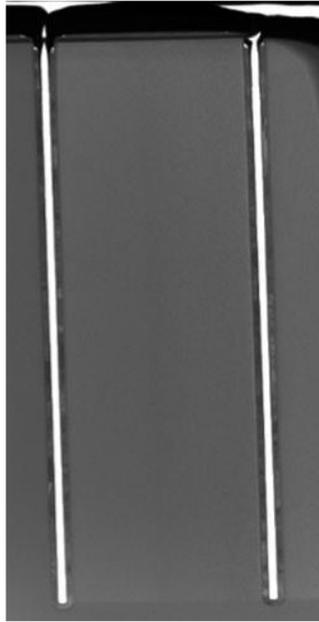


Figure I-15 – Configuration des réacteurs de gravure par plasma post-décharge : a) filtration des ions par distance [Jung et al., 2020] b) filtration par douches de diffusion.

Dans les deux configurations, les espèces qui ont une durée de vie longue seront les seules à atteindre le matériau à graver. La seconde configuration correspond à celle du réacteur de gravure utilisé dans cette thèse et sera présenté avec plus de détails dans le chapitre II.

### 3.1.2.b) Gravure par post-décharge

Aujourd'hui, les plasmas post-décharge sont utilisés de façon similaire à la gravure par voie liquide dans des étapes de nettoyage de la surface ou pour retirer des résines. La première application découverte a été la gravure du silicium par une post-décharge basée sur la chimie  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  [Horiike and Shibagaki, 1976]. La gravure s'effectue par la formation de radicaux  $\text{COF}^*$  lors de la décharge qui se dissocient ensuite à la surface pour que le fluor atomique vienne graver la surface et créer des composés volatiles  $\text{SiF}_4$ . Ils peuvent aussi être utilisés pour graver sélectivement les matériaux à base de silicium et notamment pour vider des tranchées à fort facteur de forme. Par exemple, des tranchées de  $\text{SiN}$  dans le silicium peuvent être vidées sélectivement par rapport à une fine couche d'oxyde de silicium grâce à des post-décharge du type  $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{He}$ . Les résultats de Prevost lors de sa thèse pour ce type de gravure sont illustrés sur la Figure I-16 [Prevost, 2019].



*Figure I-16 –Image FIBSTEM des tranchés de SiN à fort facteur d'aspect dans le silicium [Prevost, 2019].*

Dans le cas de la gravure sélective du SiN par rapport à SiO<sub>2</sub>, l'utilisation de la chimie CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> permet d'atteindre des sélectivités de 2 ou 3 [Sanders et al., 1982]. Les vitesses de gravure sont modulées par la proportion d'oxygène dans la post-décharge qui, en quantité suffisante, ralentit la gravure de l'oxyde de silicium. Sanders et son équipe ont montré que l'ajout de CF<sub>3</sub>Br dans les mélanges CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> permettait de réduire significativement la vitesse de gravure sur SiO<sub>2</sub> pour obtenir des sélectivités supérieures à 10 [Sanders et al., 1982]. D'autres études ont aussi obtenu une sélectivité proche ou supérieure à 10 en ajoutant de l'azote au mélange CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> [Blain et al., 1996; Kastenmeier et al., 1996].

Le NF<sub>3</sub> est aussi utilisé comme source de fluor dans les plasmas déportés pour graver le SiN ou le SiO<sub>2</sub> [Kastenmeier et al., 1999; Matsuo et al., 1999]. Récemment, Barsukov et son équipe ont atteint des sélectivités SiN/SiO<sub>2</sub> supérieures à 75 avec des chimies NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>, cette sélectivité s'est révélée très sensible aux conditions des plasmas. De même, Prevost a mesuré une sélectivité SiN/SiO<sub>2</sub> de 67 dans la chimie NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> [Prevost, 2019]. L'ajout de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> dans les décharges NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> a permis à Jung et son équipe d'obtenir un pic de sélectivité pour un certain débit de H<sub>2</sub> donnant une sélectivité d'environ 380 par rapport à l'oxyde de silicium [Jung et al., 2020].

Les post-décharges à base de mélanges NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> ont aussi été étudiées par plusieurs équipes. Initialement cette chimie a été utilisée pour graver l'oxyde de silicium [Kim et al., 2015; Nishino et al., 1993; Ogawa et al., 2002; Tavernier, 2014]. La gravure s'effectue via la formation d'une couche de sels fluorés d'hexafluorosilicate d'ammonium de formule (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Cette gravure a aussi été appliquée au nitrure de silicium avec

succès avec une très bonne sélectivité SiN/Si mais une mauvaise sélectivité SiN/SiO<sub>2</sub> [Pollet et al., 2016; Posseme et al., 2016; Renaud, 2020; Renaud et al., 2019].

### 3.2. Méthode pour obtenir une gravure anisotrope : gravure des espaceurs

La gravure anisotrope est réalisée en utilisant du plasma. Cette section vise à donner une vision d'ensemble des techniques disponibles pour réaliser des gravures anisotropes du nitrure de silicium par rapport à l'oxyde de silicium. Cette gravure est nécessaire à la réalisation d'espaceurs en SiN, l'objectif étant de retirer sélectivement les surfaces horizontales par rapport aux surfaces verticales. La gravure des espaceurs peut entraîner de nombreux défauts présentés en Figure I-17.

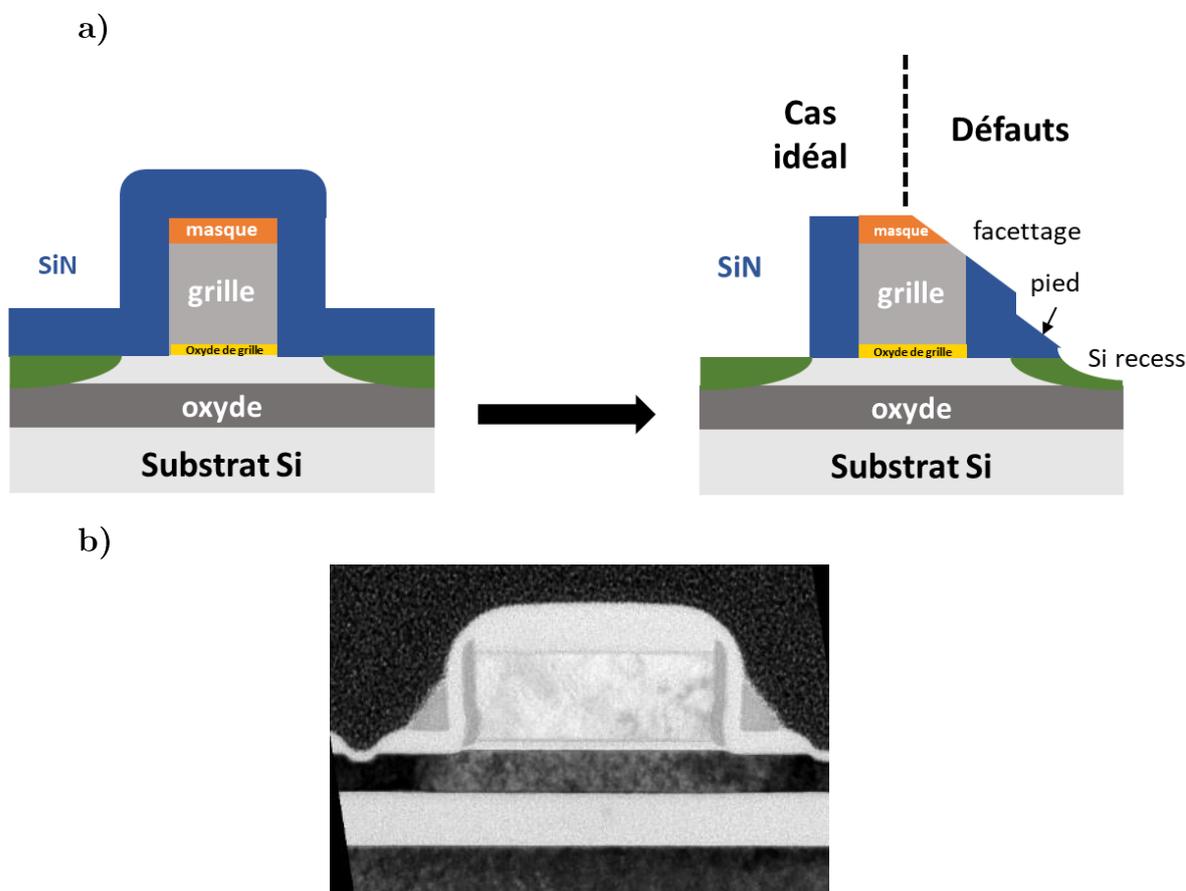


Figure I-17 – a) Illustration des défauts potentiellement introduits par la gravure des espaceurs. b) Exemple de gravure d'espaceurs avec un fort silicon recess.

Un endommagement de quelques nanomètres des couches sous-jacentes peut poser problème lors d'étapes d'épitaxie dans l'intégration et diminuer les performances du transistor notamment dans les technologies SOI où même une faible consommation du silicium (dit *silicon recess*) est critique. La gravure doit être la plus anisotrope possible, les flancs verticaux du nitrure de silicium doivent être conservés avec une

dimension précise pour assurer la bonne isolation de la grille. La présence d'un pied plus épais sur l'espaceur peut donner lieu à l'apparition de capacités parasites réduisant les performances du transistor. Si le bombardement ionique lors de la gravure est trop fort, du facettage peut apparaître ce qui diminue l'isolation de la grille. Dans les cas les plus sévères, la grille elle-même peut être facettée par la gravure des espaceurs.

### 3.2.1. Gravure par plasma continu

La gravure des espaceurs SiN s'effectue généralement par plasma ICP traditionnel. La chimie de gravure est communément basée sur des composés fluorocarbonés ( $C_xF_y$ ) qui permettent de graver le nitrure de silicium grâce à l'action des composés fluorés dans une couche réactive [Lee et al., 2010]. L'ajout d'oxygène dans ce mélange permet d'obtenir de meilleures sélectivités par rapport au Si et au  $SiO_2$ . La chimie  $CH_3F/O_2/He$  est par exemple très utilisée pour graver les espaceurs sélectivement à l'oxyde [Blanc et al., 2014, 2013].

Pour les gravures plus fines où le *silicon recess* doit être minimisé, cette chimie montre certaines limites. Il est possible de diminuer l'épaisseur de la couche réactive  $SiO_xF_y$  qui est responsable de la consommation du silicium mais l'implantation du carbone en surface du silicium pose tout de même problème lors des procédés de reprise d'épithaxie sur la source et le drain [Blanc et al., 2014].

### 3.2.2. Gravure par plasma pulsé

Les technologies par plasma pulsé permettent de graver en réduisant considérablement les dommages pour atteindre une gravure extrêmement sélective [Economou, 2014]. L'alimentation des deux générateurs d'un réacteur ICP est modulée, ce qui permet de moduler le flux d'ions sans impacter le flux de neutre et ainsi partiellement découpler l'action ions/neutres. Sans puissance de bias, il est possible d'atteindre des énergies d'ions plus faibles qu'en plasma continu [Samukawa et al., 1996]. La différence entre les modes de fonctionnement continu et pulsé sont présentés en Figure I-18.

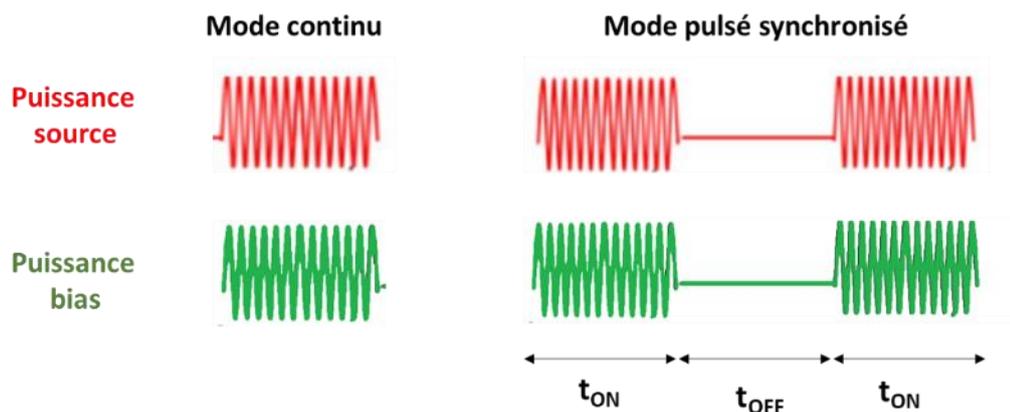


Figure I-18 – Représentation des alimentations en mode de fonctionnement continu et mode pulsé synchronisé.

Plusieurs modes de fonctionnement sont possibles en fonction de l'alimentation qui est pulsée : les générateurs de la source et du bias peuvent suivre la même pulsation, on parle alors de plasma pulsé synchronisé ou un seul des deux générateurs peut être pulsé. Cette pulsation permet de contrôler le plasma grâce à deux nouveaux paramètres : la fréquence de pulsation  $f$  et le rapport de cycle RC. Ces deux grandeurs sont définies par les relations suivantes :

$$f = \frac{1}{t_{ON} + t_{OFF}} \text{ et } RC = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}} \quad (1.11)$$

Où  $t_{ON}$  est la durée où le générateur est allumé et  $t_{OFF}$  la durée où il est éteint.

La densité de radicaux dans un plasma pulsé dépend du rapport cyclique qui induit une modulation de la température du plasma. Le flux d'ions plus faible qu'en plasma continu permet de réduire les dommages générés par un bombardement trop important et peut par exemple permettre de réduire le *Silicon recess* [Blanc et al., 2013]. La chimie  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  peut être utilisée dans un réacteur à plasma pulsé afin de réduire le *silicon recess* de façon prometteuse. Cependant des problèmes d'instabilité du plasma peuvent engendrer un manque de reproductibilité [Banna et al., 2012] et l'endommagement des surfaces dû au bombardement ionique n'est pas totalement supprimé par cette technique de gravure [Petit-Etienne et al., 2010, 2012].

### 3.2.3. Gravure en deux étapes : Mise en œuvre de l'*Atomic Layer Etching* (ALE)

#### 3.2.3.a) Concept

Depuis peu, des études cherchent à mettre en œuvre un concept existant depuis une trentaine d'années : l'*Atomic Layer Etching* (ALE) dont l'objectif est de retirer le

matériau à graver couche atomique par couche atomique. Ce type de gravure permet donc un contrôle extrêmement fin sur l'épaisseur gravée et la sélectivité. C'est un procédé en deux étapes.

La première étape sert à modifier ou fonctionnaliser la surface à graver pour que celle-ci soit plus réactive tandis que la deuxième étape retire sélectivement cette couche modifiée sans toucher à la couche non modifiée. Pour que la gravure soit réellement de l'ALE, les deux étapes se doivent d'être auto-limitées : ainsi la réaction venant modifier la surface doit s'arrêter seule une fois la couche atomique en surface modifiée. De même, l'étape de retrait doit s'arrêter d'elle-même une fois que la couche modifiée est totalement gravée. En théorie, la sélectivité d'un procédé ALE est infinie car il est possible de graver le matériau couche atomique par couche atomique. Suivant l'épaisseur du matériau à graver, les procédés ALE comprennent plusieurs cycles de modification de la surface et de retrait.

Plusieurs approches s'inspirent de ce concept afin de proposer des procédés de gravure anisotropes et sélectifs. La première approche consiste à fonctionnaliser la surface avec une fine couche de radicaux se fixant à la surface du matériau à graver, ensuite un léger bombardement d'ions par des espèces inertes apporte l'énergie nécessaire pour pulvériser seulement la couche fonctionnalisée. Le but de la fonctionnalisation étant d'obtenir une énergie de seuil pour la pulvérisation plus faible que les zones non fonctionnalisées.

Il est aussi possible de découpler l'action des ions et des neutres en « convertissant » la surface du matériau afin de créer une couche suffisamment différente du reste du matériau pour que son comportement lors de l'étape de retrait soit différent. Dans le cas du silicium, la couche modifiée est en réalité oxydée puis retirée par voie humide. La méthode proposée par Possémé en 2013 pour graver du nitrure de silicium appelée le *Smart etch* repose aussi sur ce principe [Posseme et al., 2014].

### **3.2.3.b) Le Smart etch**

Le *smart etch* est un procédé de gravure développé en 2013 qui repose sur une étape de modification de la surface par un plasma d'ions légers ( $H_2$  ou He) suivi d'un retrait sélectif. Ce procédé a été appliqué à la gravure des espaceurs. Un schéma du principe est présenté en Figure I-19.

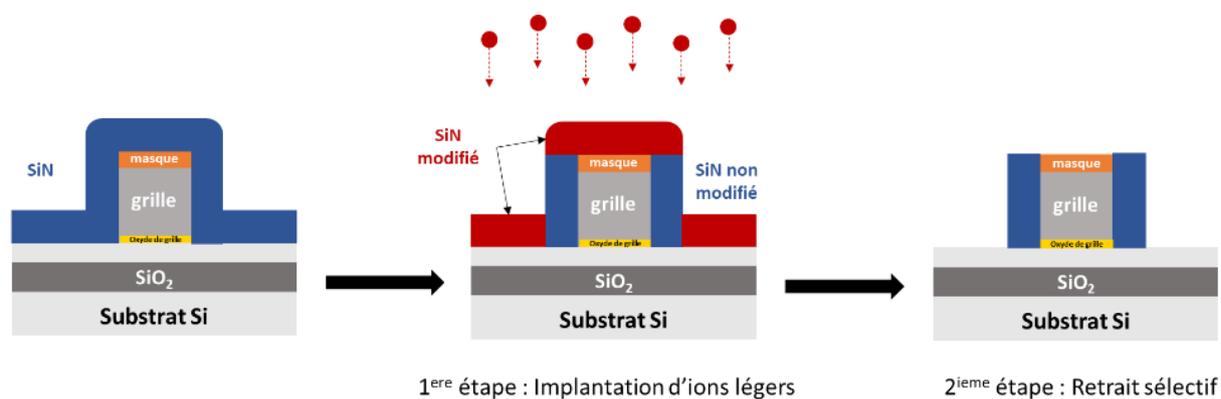


Figure I-19 – Principe du Smart etch pour la gravure des espaceurs.

La première étape qui consiste en un bombardement d'ions légers permet de modifier une épaisseur donnée du SiN. L'épaisseur modifiée dépend de la dose et de l'énergie moyenne des ions et peut donc être modulée par la puissance appliquée au substrat et le temps d'exposition. Cette étape est donc auto-limitée et permet de modifier seulement les zones horizontales du fait de la directionnalité du flux ionique. L'étape de retrait vient ensuite graver entièrement l'épaisseur modifiée sélectivement par rapport aux zones non modifiées. L'anisotropie du *smart etch* est donc parfaite pour la gravure des espaceurs où les flancs verticaux doivent rester intacts. Plusieurs techniques de retrait ont été utilisées afin de graver la couche modifiée. Le retrait a d'abord été fait par exposition au HF en milieu liquide ou gazeux [Posseme et al., 2014]. Les plasmas délocalisés présentent aussi une solution de retrait notamment par exposition à une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> [Pollet et al., 2016; Posseme et al., 2016; Renaud et al., 2019].

Ce procédé en deux étapes a pour vocation de graver la totalité de l'espaceur en une fois et n'est donc applicable qu'à des espaceurs très fins. De plus l'épaisseur modifiée doit correspondre exactement à l'épaisseur à graver ce qui peut être difficile à effectuer sans introduire des défauts dans les matériaux sous-jacents.

### 3.2.3.c) *Smart etch* et gravure par post-décharge

Le principe du *smart etch* a été appliqué au Laboratoire des technologies de la Microélectronique (LTM) dans un réacteur (décrit dans le chapitre II) qui permet de réaliser les deux étapes dans la même chambre de gravure. L'étape de modification de la surface est effectuée par exposition à une décharge CCP d'ions H<sub>2</sub> ou He et l'étape de retrait par exposition à une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> générée par un second CCP. Ce réacteur permet de cycler les deux étapes de façon à graver le matériau couche par couche. Par rapport à l'approche où toute l'épaisseur doit être modifiée en une seule exposition aux ions légers, la possibilité de cycler les étapes offre plus de versatilité et

un contrôle plus fin de l'épaisseur à graver. En utilisant des ions moins énergétiques, il est possible d'éviter tout problème lié à la modification du matériau sous-jacent. De même, l'ajout d'une étape de surgravure est possible si le retrait est extrêmement sélectif afin de compenser les inhomogénéités.

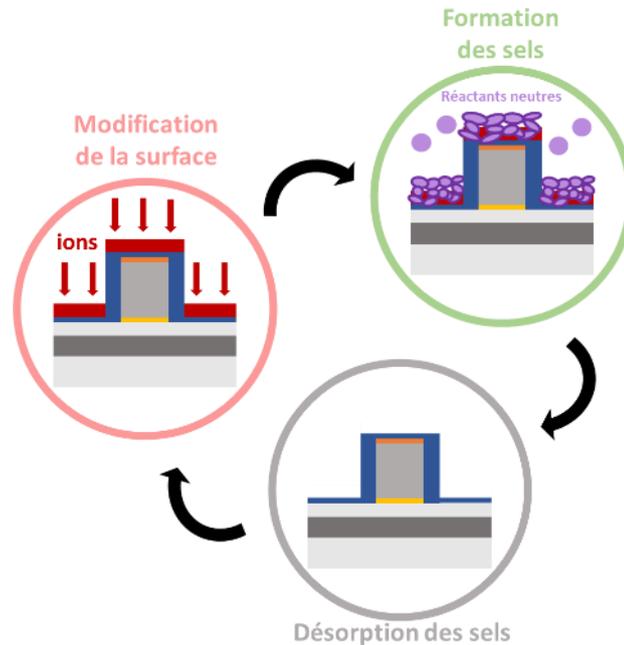


Figure I-20 – Principale étape de la gravure en deux étapes par modification de la surface par implantation d'ions légers et retrait de la surface par plasma post-décharge  $NF_3/NH_3/He$  dans un même réacteur de gravure.

Le procédé cyclé a été appliqué sur des espaceurs SiN déposé par LPCVD avec des résultats intéressants par Renaud [Renaud, 2020; Renaud et al., 2019]. Des travaux de thèses précédents ont porté sur l'étape de modification [Dubois, 2016] et l'étape de retrait [Chambettaz, 2018; Renaud, 2020]. Cependant les mécanismes de gravure et de sélectivité restent encore mal compris. La gravure par post-décharge  $NF_3/NH_3/He$  s'effectue par consommation du SiN ou  $SiO_2$  en formant des sels fluorés  $(NH_4)_2SiF_6$  à la surface. Les deux étapes s'effectuent à des pressions différentes, il y a donc des étapes de montée et descente en pression entre les étapes de retrait ce qui permet aux sels d'être désorbés de la surface à 100 °C et de redémarrer une étape de modification sur une surface vierge. Les étapes principales du procédé cyclé sont présentées sur la Figure I-20.

## 4. Objectifs de l'étude

La diminution des dimensions du transistor et l'essor d'architectures complexes posent de nouveaux défis à la gravure par plasma. Notamment, il est primordial de pouvoir obtenir une gravure isotrope ou anisotrope extrêmement sélective selon les applications et les motifs à graver. La gravure des espaceurs est une des gravures très exigeante car elle requiert une très forte anisotropie et une forte sélectivité vis-à-vis des couches inférieures.

Afin de répondre ces défis, la gravure par post-décharge peut se révéler intéressante par l'absence d'ions et la possibilité d'adapter la chimie pour obtenir la sélectivité recherchée. Cette gravure est fondamentalement isotrope car pilotée par les neutres. Cependant il est possible d'obtenir une gravure anisotrope via l'inclusion d'une étape de modification de la surface par exposition à des ions légers. Ce procédé de gravure a fait l'objet de plusieurs études mais les mécanismes régissant la gravure post-décharge restent encore mal compris. L'objectif de cette thèse est donc d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de gravure par post-décharge  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$  ou  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  et d'étudier les différentes sélectivités offertes sur les matériaux à base de silicium.

Si le procédé de gravure cyclé a déjà été appliqué par V.Renaud sur des espaceurs SiN déposé par LPCVD avec des résultats encourageants, cette gravure n'a pas été appliquée à la nouvelle architecture 3D de capteur d'images qui requiert des espaceurs SiN déposé par PECVD du fait de contrainte de budget thermique. Or cette gravure posait problème au début de la thèse avec une consommation du silicium trop importante. L'un des buts de ce projet de thèse est donc de graver les espaceurs en SiN PECVD par ce procédé à l'aide de post-décharge.

Le manuscrit se concentrera d'abord sur les outils de gravure et de caractérisations utilisés dans le chapitre II. Afin d'obtenir la composition de la post-décharge lorsque le plasma est allumé, la spectroscopie d'absorption VUV (pour *Vacuum ultraviolet*) est utilisée. La méthodologie permettant d'extraire les pressions partielles de différentes espèces de la post-décharge à partir de mesure d'absorbance sera donc décrite en détail. Le but étant de corrélérer ces mesures de compositions de la post-décharge aux comportements à la gravure obtenus par ellipsométrie cinétique in-situ en temps réel.

Ces mesures de la composition de la post-décharge font l'objet du troisième chapitre de cette thèse. La composition de la post-décharge en fonction du ratio des gaz est étudiée pour deux types de chimies, la première en  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  est plus simple

à extraire et sert de base à l'étude de la chimie en  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$  qui est utilisée pour graver les espaceurs.

Les résultats obtenus dans ce chapitre seront corrélés avec le comportement à la gravure du SiN,  $\text{SiO}_2$  et silicium au chapitre IV. Les cinétiques de gravure des matériaux ont été suivies par ellipsométrie in-situ afin d'observer les différents comportements de gravure en fonction du ratio ainsi que l'influence de certains paramètres de la post-décharge.

Enfin, les résultats de l'étude de la gravure seront appliqués dans le cinquième chapitre afin d'obtenir des gravures sélectives isotropes et anisotropes. La gravure des espaceurs SiN PECVD sera notamment étudiée dans ce chapitre.

Les principaux résultats de la thèse seront résumés dans la conclusion avec les limitations des gravures étudiées ainsi que les différentes perspectives envisagées pour la poursuite de l'étude et l'amélioration de la compréhension des mécanismes gravures par plasma post-décharge.

---

## Bibliographie du Chapitre I

- Banna, S., Agarwal, A., Cunge, G., Darnon, M., Pargon, E., and Joubert, O. [2012]. Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30(4), 040801. <https://doi.org/10.1116/1.4716176>
- Blain, M. G., Meisenheimer, T. L., and Stevens, J. E. [1996]. Role of nitrogen in the downstream etching of silicon nitride. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14(4), 2151–2157. <https://doi.org/10.1116/1.580039>
- Blanc, R., Jenny, C., Lagrasta, S., Leverd, F., and Joubert, O. [2014]. Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. II. Impact of subsilicon surface carbon implantation on epitaxial regrowth. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 32(2), 021806. <https://doi.org/10.1116/1.4865896>
- Blanc, R., Leverd, F., David, T., and Joubert, O. [2013]. Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. I. Mechanisms involved in the silicon consumption in  $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$  high density plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 31(5), 051801. <https://doi.org/10.1116/1.4816466>
- Chambettaz, F. [2018]. *Caractérisation et développement d'un procédé de gravure séquentiel contrôlé à l'échelle nanométrique*. PhD Thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01873505>
- Cheng, K. [2017]. (Invited) FinFET Technology. *ECS Transactions*, 80(4), 17. <https://doi.org/10.1149/08004.0017ecst>
- Dubois, J. [2016]. *Nouvelle technologie utilisant les plasmas  $\text{H}_2$  et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique*. PhD thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01508548>
- Economou, D. J. [2014]. Pulsed plasma etching for semiconductor manufacturing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(30), 303001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/30/303001>
- Gelder, W. van, and Hauser, V. E. [1967]. The Etching of Silicon Nitride in Phosphoric Acid with Silicon Dioxide as a Mask. *Journal of The Electrochemical Society*, 114(8), 869. <https://doi.org/10.1149/1.2426757>
- Horiike, Y., and Shibagaki, M. [1976]. A New Chemical Dry Etching. *Japanese Journal of Applied Physics*, 15(S1), 13. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.15S1.13>
- IDRS. [2022]. Retrieved 29 June 2022, from International Technology Roadmap for Semiconductors website: <https://irds.ieee.org/>
- ITRS 2.0 Home Page. [2012]. Retrieved 29 June 2022, from International Technology Roadmap for Semiconductors website: <http://www.itrs2.net/>
- Jenny, C. [2019, May]. *Etch Challenges in More than Moore applications*. Conference talk.

- 
- Joseph, T., and White, D. [2021]. Understanding the Role of Concentrated Phosphoric Acid Solutions as High-Temperature Silicon Nitride Etchants. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10(2), 024006. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abe422>
- Judge, J. S. [1971]. A Study of the Dissolution of SiO<sub>2</sub> in Acidic Fluoride Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(11), 1772. <https://doi.org/10.1149/1.2407835>
- Jung, J.-E., Barsukov, Y., Volynets, V., Kim, G., Nam, S. K., Han, K., Huang, S., and Kushner, M. J. [2020]. Highly selective Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> etching using an NF<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> remote plasma. II. Surface reaction mechanism. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(2), 023008. <https://doi.org/10.1116/1.5125569>
- Kastenmeier, B. E. E., Matsuo, P. J., Beulens, J. J., and Oehrlein, G. S. [1996]. Chemical dry etching of silicon nitride and silicon dioxide using CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixtures. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14(5), 2802–2813. <https://doi.org/10.1116/1.580203>
- Kastenmeier, B. E. E., Matsuo, P. J., and Oehrlein, G. S. [1999]. Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 17(6), 3179–3184. <https://doi.org/10.1116/1.582097>
- Kim, H.-T., Lim, J.-S., Kim, M.-S., Oh, H.-J., Ko, D.-H., Kim, G.-D., Shin, W.-G., and Park, J.-G. [2015]. Investigation of oxide layer removal mechanism using reactive gases. *Microelectronic Engineering*, 135, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.02.025>
- Knotter, D. M. [2000]. Etching Mechanism of Vitreous Silicon Dioxide in HF-Based Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 122(18), 4345–4351. <https://doi.org/10.1021/ja993803z>
- Knotter, D. M., and Denteneer, T. J. J. (Dee). [2001]. Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(3), F43. <https://doi.org/10.1149/1.1348262>
- Lee, S., Oh, J., Lee, K., and Sohn, H. [2010]. Ultrahigh selective etching of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films over SiO<sub>2</sub> films for silicon nitride gate spacer etching. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 28(1), 131–137. <https://doi.org/10.1116/1.3290752>
- Matsuo, P. J., Kastenmeier, B. E. E., Oehrlein, G. S., and Langan, J. G. [1999]. Silicon etching in NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> remote microwave plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 17(5), 2431–2437. <https://doi.org/10.1116/1.581979>
- Moore, G. E. [1975]. Progress in digital integrated electronics. *Electron Devices Meeting*, 21, 11–13. Washington, DC.
- Moore, G. E. [1998]. Cramming More Components onto Integrated Circuits. *PROCEEDINGS OF THE IEEE*, 86(1), 4.
- Nishino, H., Hayasaka, N., and Okano, H. [1993]. Damage-free selective etching of Si native oxides using NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O down-flow etching. *Journal of Applied Physics*, 74(2), 1345–1348. <https://doi.org/10.1063/1.354890>
- Ogawa, H., Arai, T., Yanagisawa, M., Ichiki, T., and Horiike, Y. [2002]. Dry Cleaning Technology for Removal of Silicon Native Oxide Employing Hot NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> Exposure. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(8R), 5349. <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.5349>

- 
- Osseo-Asare, K. [1996]. Etching Kinetics of Silicon Dioxide in Aqueous Fluoride Solutions: A Surface Complexation Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(4), 1339. <https://doi.org/10.1149/1.1836640>
- Petit-Etienne, C., Darnon, M., Vallier, L., Pargon, E., Cunge, G., Boulard, F., Joubert, O., Banna, S., and Lill, T. [2010]. Reducing damage to Si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 28(5), 926–934. <https://doi.org/10.1116/1.3483165>
- Petit-Etienne, C., Pargon, E., David, S., Darnon, M., Vallier, L., Joubert, O., and Banna, S. [2012]. Silicon recess minimization during gate patterning using synchronous plasma pulsing. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 30(4), 040604. <https://doi.org/10.1116/1.4737125>
- Pollet, O., Possémé, N., Ah-Leung, V., and Garcia Barros, M. [2016]. Thin Layer Etching of Silicon Nitride: Comparison of Downstream Plasma, Liquid HF and Gaseous HF Processes for Selective Removal after Light Ion Implantation. *Solid State Phenomena*, 255, 69–74. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.255.69>
- Posseme, N., Ah-Leung, V., Pollet, O., Arvet, C., and Garcia-Barros, M. [2016]. Thin layer etching of silicon nitride: A comprehensive study of selective removal using  $\text{NH}_3/\text{NF}_3$  remote plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 34(6), 061301. <https://doi.org/10.1116/1.4963072>
- Posseme, N., Pollet, O., and Barnola, S. [2014]. Alternative process for thin layer etching: Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium. *Applied Physics Letters*, 105(5), 051605. <https://doi.org/10.1063/1.4892543>
- Prevost, E. [2019]. *Developpement de gravures ultra selectives de materiaux dielectriques par plasma depote, pour des applications dans la micro-electronique*.
- Renaud, V. [2020]. *Vers une rupture technologique des procédés plasma pour la structuration de la matière avec une précision sub-nanométrique*. PhD Thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03143814>
- Renaud, V., Petit-Etienne, C., Barnes, J.-P., Bissierier, J., Joubert, O., and Pargon, E. [2019]. Two-step cycling process alternating implantation and remote plasma etching for topographically selective etching: Application to  $\text{Si}_3\text{N}_4$  spacer etching. *Journal of Applied Physics*, 126(24), 243301. <https://doi.org/10.1063/1.5131030>
- Samukawa, S., Ohtake, H., and Mieno, T. [1996]. Pulse-time-modulated electron cyclotron resonance plasma discharge for highly selective, highly anisotropic, and charge-free etching. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14(6), 3049–3058. <https://doi.org/10.1116/1.580170>
- Sanders, F. H. M., Dieleman, J., Peters, H. J. B., and Sanders, J. a. M. [1982]. Selective Isotropic Dry Etching of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  over  $\text{SiO}_2$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 129(11), 2559. <https://doi.org/10.1149/1.2123608>
- Shilov, A. [2019]. Samsung Completes Development of 5nm EUV Process Technology. Retrieved 29 June 2022, from <https://www.anandtech.com/show/14231/samsung-completes-development-of-5-nm-euv-process-technology>

Sze, S. M. [2012]. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. John Wiley & Sons Singapore Pte. Limited.

Tavernier, A. [2014]. *Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées*. PhD thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00987019>

Waldrop, M. M. [2016]. The chips are down for Moore's law. *Nature News*, 530(7589), 144. <https://doi.org/10.1038/530144a>

# Chapitre II

## Dispositif expérimental

Ce chapitre vise à présenter les différents outils utilisés pour réaliser les gravures, caractériser les surfaces et étudier le plasma et les post-décharges.

### 1. Description du réacteur de gravure

L'ensemble des gravures de cette thèse a été réalisé sur la plateforme de gravure 300 mm du laboratoire. Cette plateforme est composée de deux chambres de gravure : un réacteur de type ICP et un réacteur prototype utilisé pour la majorité des travaux de cette thèse. Les deux réacteurs sont connectés à une plateforme de transfert sur laquelle deux ports permettent le chargement et le déchargement des FOUP (pour *Front Opening Unified Pods*) contenant les plaques de 300 mm. La plateforme est aussi reliée à une chambre d'analyse de surface par spectrométrie de photoélectrons X ou XPS (pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) grâce à une connexion sous vide.

Dans cette étude, un réacteur prototype développé par le fabricant Applied Materials est utilisé [Renaud et al., 2019]. Il est équipé de deux unités à couplage capacitif qui fonctionnent indépendamment l'une de l'autre. La première unité, connectée au porte-substrat (dit *chuck*) fonctionne comme un réacteur CCP classique. La deuxième unité CCP est située au sommet de la chambre et est séparée du substrat par des douches de diffusion (dites *showerheads*). Les figures Figure II-1 et Figure II-2 présentent le réacteur dans les deux modes de fonctionnement disponibles. La pression dans le réacteur est régulée par un set de deux pompes : une pompe primaire qui permet de contrôler des pressions de l'ordre du torr et une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre des pressions de l'ordre du millitorr. Différents gaz peuvent être introduits dans la chambre de gravure selon l'effet recherché :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Ar}$  et  $\text{CF}_4$ . Ces gaz sont introduits dans la partie haute de la chambre. Les parois de la chambre de gravure sont constituées d'Oxyde d'Yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Les températures des parois et du lid, qui est la partie haute du réacteur, sont régulées grâce à la circulation d'un fluide thermostaté à 80 °C. Une température de 130 °C est atteinte pour le lid grâce à une résistance complémentaire. La température du substrat est également contrôlée grâce à la circulation d'un liquide thermostaté dans la cathode (pouvant

varier de 40 à 60 °C) et d'une résistance dans le chuck en céramique permettant de contrôler la température jusqu'à 250 °C. Dans cette étude, nous avons fait varier la température du chuck entre 60 °C et 120 °C.

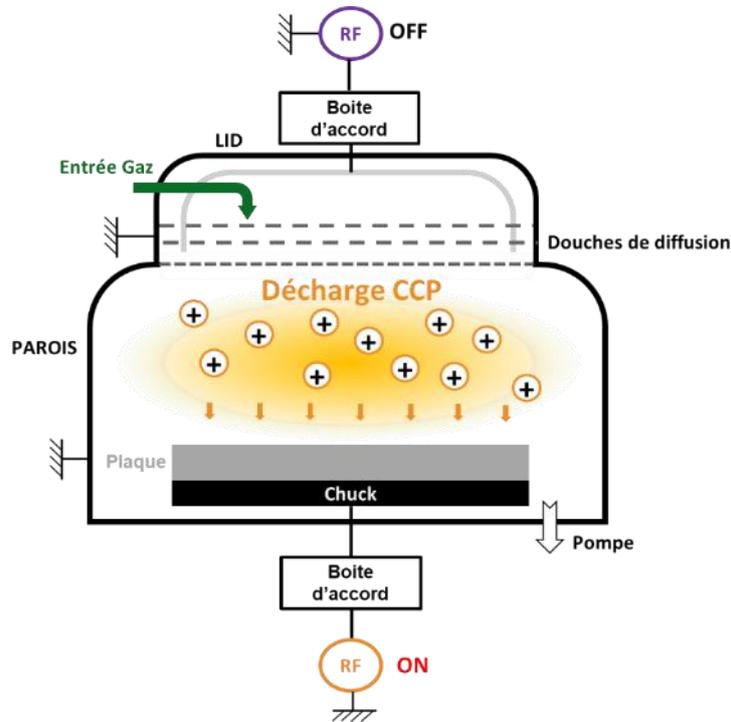


Figure II-1 – Schéma du réacteur de gravure lors d'une décharge CCP.

Dans le cas du premier mode de fonctionnement, le chuck est connecté à un générateur radiofréquence (RF) à 13,56 MHz tandis que les parois sont reliées à la masse. Le plasma est présent dans la chambre de gravure et est donc directement en contact avec le substrat. La pression de travail dans ce mode de fonctionnement est généralement comprise entre 10 et 100 mTorr grâce à une vanne TGV (pour *Throttle Gate Valve*) située en amont de la pompe turbomoléculaire. Ce mode est utilisé pour réaliser la première étape de modification anisotrope de la surface. La profondeur de matériau modifiée peut être contrôlée par la puissance appliquée au chuck. Le générateur permet de délivrer une puissance maximale de 300 W, en pratique la puissance utilisée est comprise entre 50 et 100 W. Dans le cas de l'étape de modification de la surface, les gaz les plus couramment utilisés sont l'hydrogène et l'hélium [Renaud et al., 2019].

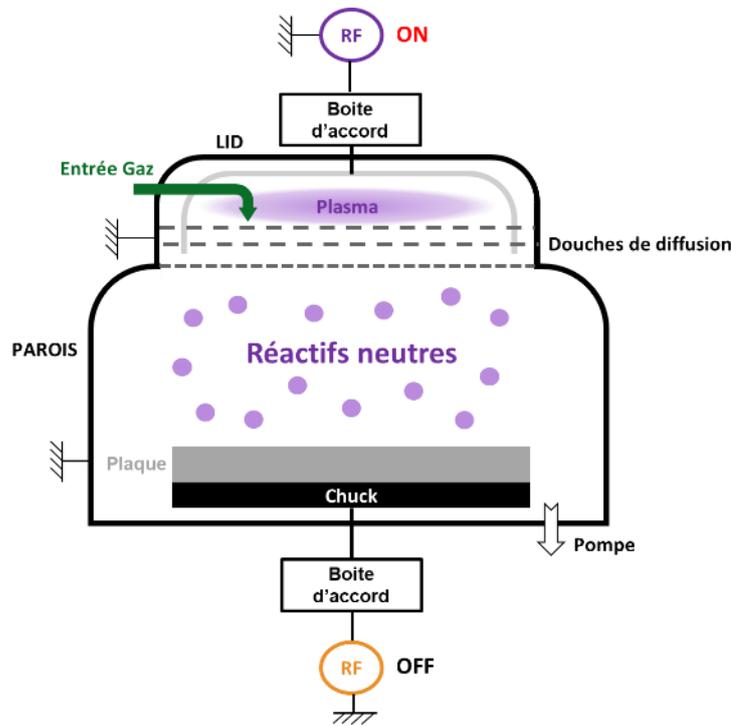


Figure II-2 – Schéma du réacteur lors du plasma délocalisé.

Dans le cas du deuxième mode de fonctionnement, la source connectée au chuck est éteinte. La source du plasma est localisée au-dessus des douches de diffusion. Il s'agit une nouvelle fois d'un générateur radiofréquence à 13,56 MHz pouvant aussi délivrer une puissance maximale de 300 W. Le plasma est créé dans la zone réduite au-dessus des douches de diffusion. Ces douches de diffusion sont reliées à la masse et se composent de trous de diamètres de plus en plus petits et non alignés afin de ne laisser passer que les espèces non chargées. Le substrat n'est donc exposé qu'à une post-décharge (ou plasma délocalisé), sans ions. C'est cette étape qui est utilisée pour graver le matériau. Dans ce mode de fonctionnement, la pression est plus haute et est comprise entre 1 et 2,5 Torr. Cette gamme de pression est obtenue en passant uniquement par le pompage primaire et la régulation se fait via une vanne papillon située à l'entrée de ce pompage. La puissance fournie par la source est maintenue à 250 W. Les gaz utilisés dans les conditions mises au point dans des études précédentes sont  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NH}_3$  et He.

Le réacteur est équipé de ports optiques permettant l'ajout de divers outils de caractérisation. Notamment, un ellipsomètre cinétique est directement relié à la chambre afin de pouvoir suivre la gravure en temps réel. Un dispositif de spectroscopie d'absorption ultraviolet sous vide a aussi été ajouté lors de cette thèse pour analyser la composition de la post-décharge dans le deuxième mode de fonctionnement. Ces outils de caractérisation sont présentés plus en détail dans les sections suivantes.

## 2. Présentation des échantillons utilisés

Plusieurs matériaux ont été étudiés aux cours de ces travaux. Le matériau d'intérêt initial au centre de notre étude est le nitrure de silicium déposé par PECVD (pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) par STMicroelectronics sur le site de Crolles. Le dépôt PECVD est un dépôt où un plasma est utilisé afin de favoriser les réactions entre précurseurs. Dans le cas du nitrure de silicium, les précurseurs étant hydrogénés, le film formé n'est pas composé seulement de silicium et d'azote mais contient aussi un taux d'hydrogène non négligeable de l'ordre de 15%. Le dépôt utilisé dans la majeure partie de cette thèse a été déposé à 480 °C. D'autres dépôts de nitrure de silicium ont aussi été utilisés ponctuellement selon les problématiques étudiées. Un nitrure de silicium déposé par PECVD à 400 °C, dit SiN SMT, utilisé à ST pour introduire des contraintes sur les transistors a été utilisé sur certains échantillons avec motifs. Selon les applications, un dépôt à 400 °C, suivi d'un recuit avec exposition UV a été utilisé afin d'obtenir un dépôt plus conforme aux motifs. Un SiN déposé par LPCVD (pour *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) a aussi été étudié. Le dépôt LPCVD est un dépôt à haute température permettant d'obtenir des matériaux plus purs et denses, le comportement à la gravure de ce type de matériau est donc différent de ceux déposés par PECVD.

D'autres matériaux à base de silicium ont aussi été utilisés afin d'en étudier le comportement à la gravure : de l'oxyde de silicium dit thermique, déposé à haute température et du silicium avec des substrats de types SOI comprenant une couche de silicium sur une couche d'oxyde.

Ces matériaux étudiés ont généralement été mis sous forme de coupon d'environ 3 cm de large et 4 cm de long, collés sur une plaque porteuse de silicium. Dans certains cas de figure des plaques entières de SiN, SiO<sub>2</sub> ou SOI ont été utilisées, cela sera alors précisé dans le texte. Les coupons ont été collés sur la plaque de silicium avec une pate thermique assurant la bonne conduction de la chaleur et fixés avec des morceaux de scotch Kapton®.

## 3. Techniques de caractérisation de la surface

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pour caractériser les matériaux et l'impact de la gravure. Certaines de ces techniques sont in-situ ou quasi in-situ comme l'ellipsomètre directement connecté à la chambre de gravure, ou le spectromètre de photoélectrons X (XPS) qui est connecté à la chambre de gravure par

une connexion sous vide. Les autres techniques sont ex-situ et nécessitent une remise à l'air des échantillons.

### 3.1. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique permettant de mesurer l'épaisseur et/ou l'indice optique des matériaux. C'est une technique non destructive qui repose sur la mesure de la variation de polarisation de la lumière entre un faisceau incident et le faisceau réfléchi sur la surface étudiée [Bernoux et al., 2015].

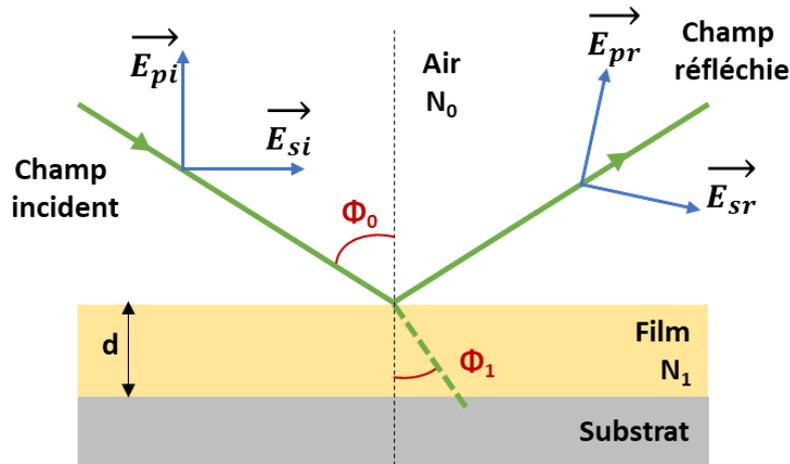


Figure II-3 – Schéma de la réfraction d'une onde lumineuse sur une surface plane.

La Figure II-3 représente la réflexion d'une onde arrivant sur la surface avec un angle d'incidence  $\Phi_0$ . Le champ électrique  $E_i$  de cette onde incidente est décomposée en deux composantes  $E_{pi}$  et  $E_{si}$  respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Après réflexion sur la surface le champ réfléchi  $E_r$  est modifié selon les coefficients complexes de réflexion parallèle et perpendiculaire suivants :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{j\delta_p} \text{ et } r_s = \frac{E_{sr}}{E_{sp}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (2.1)$$

Où  $|r_p|$  et  $|r_s|$  représentent la modification de l'amplitude du champ et  $\delta_p$  et  $\delta_s$  le retard introduit par la réflexion. La quantité mesurée est le rapport  $\rho$  de ces deux coefficients :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \cdot e^{j\Delta} \quad (2.2)$$

Où  $\tan\Psi$  est le rapport des deux modules et  $\Delta = \delta_p - \delta_s$  le déphasage introduit par la réflexion. Pour un matériau 1 d'indice de réfraction  $N_1$  en contact avec un milieu 0 d'indice  $N_0$ , l'angle de réfraction  $\Phi_1$  est régi par la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin\Phi_0 = N_1 \sin\Phi_1 \quad (2.3)$$

Où  $\Phi_0$  l'angle d'incidence du faisceau. Du fait de la continuité des composantes des champs électriques à l'interface, les coefficients de réflexions peuvent s'exprimer par les relations :

$$r_p = \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} \text{ et } r_s = \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1} \quad (2.4)$$

Dans le cas d'une seule couche d'épaisseur connue, la connaissance de  $\Phi_0$  et  $N_0$  et la mesure de  $\rho$  permet de déterminer  $N_1$ . En pratique, plus il y a de couches d'indices optiques différents et plus le nombre d'inconnues est important, il est donc nécessaire d'utiliser des calculs matriciels et des modèles permettant de remonter aux inconnues recherchées. Dans tous les cas il est nécessaire de connaître certaines grandeurs comme l'indice optique des matériaux ou leur épaisseur initiale afin de s'assurer que les données soient exploitables. En effet, l'ellipsométrie est une technique non directe, c'est-à-dire qu'un modèle est nécessaire afin de traiter le signal et d'extraire les grandeurs physiques qui nous intéressent. Ces modèles reposent sur l'utilisation de lois de dispersion propres à chaque matériau qui décrivent la relation entre l'indice optique  $N$  du matériau et la longueur d'onde. L'indice optique du matériau possède deux composantes  $n$  et  $k$  qui représente l'indice réel de réfraction et le coefficient d'extinction du milieu :

$$N(\lambda) = n(\lambda) + jk(\lambda) \quad (2.5)$$

Dans les travaux présentés ici, les lois de dispersion des matériaux étudiés ont été établies différemment selon les cas. Pour le SiN PECVD fourni par STMicroelectronics, la loi a été établie en se basant sur la documentation fournie du logiciel et un indice optique et une épaisseur initiale connue [Forouhi and Bloomer, 1986]. Pour l'oxyde de silicium et le silicium les lois de dispersion utilisées sont celles fournies dans la bibliothèque du logiciel.

Pour certaines conditions de post-décharge, la gravure s'effectue via la formation d'une couche de sels fluorés d'ammonium hexafluorosilicate  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Une loi de dispersion pour cette couche de sels a donc dû être établie. Une étude récente utilisait une loi de type Cauchy absorbant, possédant une composante imaginaire, avec l'ajout d'un pourcentage de vide modulable [Renaud et al., 2019]. Bien que cette loi donne des résultats cohérents, l'indice optique de 3,53 pour 635 nm ne correspondait pas à la valeur de 1,36 retrouvée dans la littérature pour ce type de sels [Tavernier, 2014]. Une nouvelle loi de type Cauchy transparent a donc été mise en place. Cette loi donne des résultats similaires tout en minimisant l'erreur quadratique moyenne. Il a aussi été trouvé que le pourcentage de vide était finalement superflu avec cette nouvelle loi et n'améliorait que marginalement l'erreur quadratique moyenne. Le pourcentage de vide a donc été retiré au profit d'une couche de sels simple afin de simplifier le modèle ellipsométrique. Pour l'ensemble des données ellipsométriques de cette thèse, deux

types de modèles ont été utilisés pour mesurer les épaisseurs : un modèle monocouche lorsque la gravure ne fait pas intervenir de sels et un modèle bicouche lorsqu'il y a présence de sels pendant la gravure. Les deux modèles sont représentés en Figure II-4 selon la présence de sels ou non sur la surface, avec la formule de dispersion des sels utilisée durant la thèse.

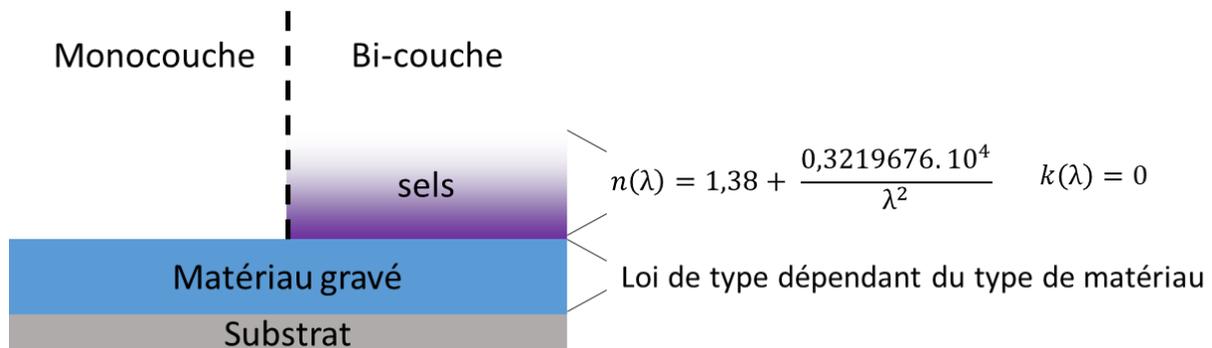


Figure II-4 - Modèles utilisés pour traiter les mesures ellipsométriques.

Dans cette thèse, deux ellipsomètres de la marque Jobin Yvon/ Horiba ont été utilisés. Le premier est placé in-situ sur le réacteur ce qui permet de suivre l'évolution des épaisseurs des matériaux en continu et en temps réel lors de la gravure. Le faisceau incident est orienté avec un angle à  $62^\circ$  par rapport à la surface. Le deuxième ellipsomètre est hors de la chambre et a été utilisé pour vérifier l'épaisseur de certains échantillons. Pour cet appareil, le faisceau est orienté avec un angle à  $70^\circ$ . Dans les deux cas, la source de la lumière est une lampe à arc Xénon d'une puissance de 75 W. Deux modes d'acquisitions ont été utilisés. Le premier dit spectroscopique balaye toute la gamme spectrale entre 1,5 et 6,2 eV lors de la mesure avec un pas de 0,05 eV et un temps d'intégration de 200 ms. Le second, dit cinétique, est utilisé pour effectuer les suivis de l'épaisseur gravée en temps réel lors de la gravure. Pour cette mesure, 32 points entre 1,5 et 6,2 eV sont mesurés en simultanément avec un pas de 500 ms entre chaque mesure. Les signaux sont traités avec le logiciel DeltaPsi II du constructeur.

### 3.2. Réflectométrie par rayons X

La réflectométrie par rayons X a été utilisée afin de mesurer l'épaisseur, la densité des films et la rugosité des films. Il s'agit d'une technique non destructrice dans laquelle un faisceau de rayons X est réfléchi à la surface [Parratt, 1954][Holy' et al., 1993]. L'intensité du faisceau est mesurée au même angle que l'angle d'incidence. Dans la gamme de longueurs d'onde des rayons X pour un angle critique  $\theta_c$  le faisceau est totalement réfléchi.

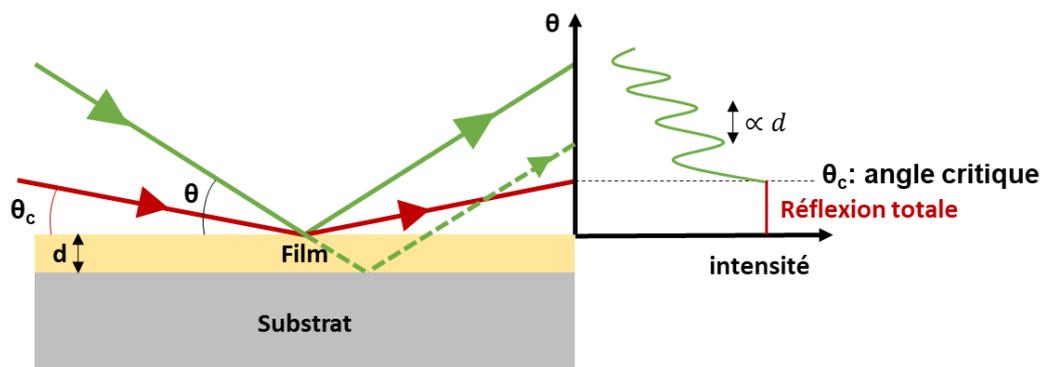


Figure II-5 – Schéma de la réflexion d'un faisceau de rayons X sur une surface et variation de l'intensité mesurée.

Les rayons réfléchis aux interfaces ont des interactions constructives et destructives qui donnent des figures d'interférences. Ces franges apparaissent dans un petit domaine autour de l'angle critique. Les épaisseurs, les rugosités et les densités des différentes couches peuvent être déterminées à partir des spectres d'interférences obtenus.

L'angle critique dépend de la densité du matériau. L'épaisseur est déterminée par la période des oscillations et la rugosité par leurs amplitudes. La courbe obtenue expérimentalement peut être simulée mathématiquement par un modèle incluant l'épaisseur, la rugosité et la densité des couches. Il est donc nécessaire d'avoir une idée de départ sur ces grandeurs pour pouvoir extraire des valeurs correctes du modèle. Cette technique se révèle donc complémentaire à d'autres méthodes de caractérisations permettant de donner des paramètres d'entrée au modèle et d'affiner celui-ci.

L'équipement XRR utilisé dans cette thèse est un modèle J VX5200T de la marque Jordan Valley. Le faisceau de rayons X provient d'une source cuivre avec une émission  $\text{CuK}\alpha$  de longueur d'onde de 0,154nm, l'angle d'incidence varie entre 0 et  $3,3^\circ$ . Les données sont traitées avec le logiciel fourni par Jordan Valley. Par exemple, la Figure II-6 présente la mesure de notre SiN PECVD tel que déposé (75 nm sur substrat de Silicium) ainsi que la courbe simulée par le modèle. Après affinement du modèle on mesure un oxyde natif d'une épaisseur 1,6 nm et de densité de  $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$  au-dessus du nitrure de silicium de 72,3 nm avec une densité de  $2,8 \text{ g.cm}^{-3}$  proche de celle donnée par STMicroelectronics. La correspondance entre la courbe expérimentale et la courbe simulée est optimale pour des valeurs de  $\chi^2$  proche de zéro.

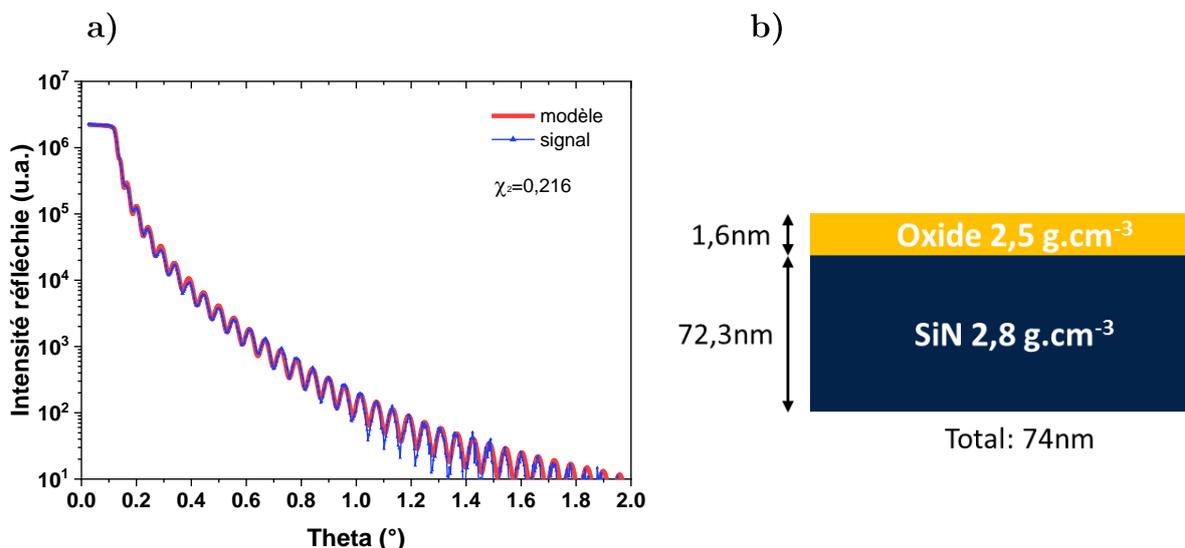


Figure II-6 – a) Mesure de l'intensité du faisceau réfléchi en fonction de l'angle d'incidence et tracé de la courbe obtenue par le modèle. b) Résultats des épaisseurs et des densités extraites du modèle.

Dans le reste de la thèse, les données ont été traitées de la même façon, les courbes expérimentales ne seront donc pas présentées et seuls les résultats du modèle seront commentés.

### 3.3. Spectrométrie de photoélectrons X

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est une technique non destructive permettant d'obtenir la composition chimique d'une surface [Seah, 1984]. Elle permet de sonder environ les 10 premiers nanomètres d'une surface. Cette technique repose sur l'effet photoélectrique : le faisceau de rayons X interagit avec les électrons de cœur de l'élément chimique. Si l'énergie du photon X ( $h\nu$ ) est suffisante, celle-ci est transmise à l'électron qui est éjecté de l'atome avec une certaine énergie cinétique  $E_C$ . L'énergie nécessaire pour détacher l'électron de son orbitale atomique, correspondant à l'énergie de liaison  $E_L$ , est caractéristique de l'élément chimique. L'énergie cinétique du photoélectron émis est mesurée par le détecteur de l'XPS. Du fait de la conservation d'énergie, ces grandeurs sont reliées par la relation :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi_{\text{spec}}$$

Où  $\Phi_{\text{spec}}$  est le travail de sortie du spectromètre, il s'agit d'une valeur constante connue par étalonnage de l'appareil de mesure. La mesure de l'énergie cinétique permet donc de remonter à l'énergie de liaison. Seuls l'hydrogène et l'hélium ne peuvent pas être détectés par XPS car ils ne comportent que des électrons de valence. L'énergie de liaison qui est caractéristique de l'élément peut être légèrement influencé par l'environnement chimique de celui-ci. Cette influence se traduit par une variation de

quelques eV de l'énergie de liaison. Ce phénomène appelé déplacement chimique permet d'obtenir des informations sur le type de liaisons présentes dans le matériau. Si l'élément dont est extrait l'électron est lié à des éléments plus électronégatifs, l'énergie cinétique mesurée sera décalée vers des valeurs inférieures, et les énergies de liaisons déduites seront décalées vers des valeurs supérieures. Si au contraire l'élément est lié à des éléments moins électronégatifs, le décalage des énergies de liaisons se fera vers de plus basses énergies. Un schéma présentant le montage de l'XPS est présenté Figure II-7.

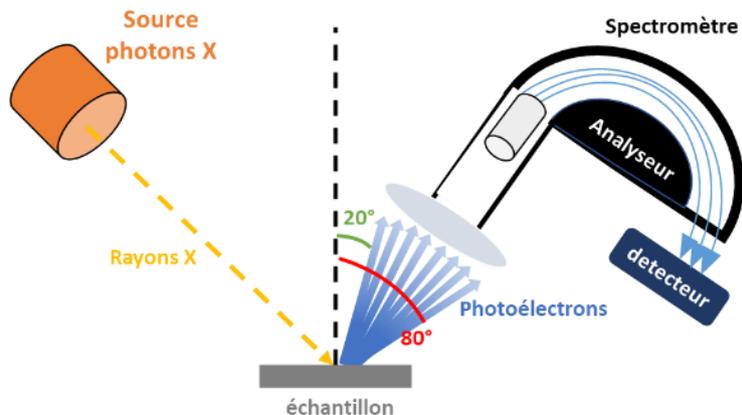


Figure II-7 – Schéma du montage de l'XPS avec la gamme d'angle collectés par la lentille.

Dans ces travaux un XPS de modèle Theta 300 de la société Thermo-Fischer a été utilisé. Celui-ci est directement relié au cluster de gravure via une connexion sous vide ce qui permet une analyse dans des conditions quasi in-situ des échantillons après gravure. Les rayons X sont produits par une anode d'aluminium et correspondent à la raie  $K\alpha$  avec une énergie de 1486,6 eV. Après être passé par un monochromateur, dans notre cas, le faisceau fait une taille de 400  $\mu\text{m}$ . Les électrons émis par l'interaction du faisceau avec le matériau sont distribués selon différents angles. L'originalité du theta 300 est qu'il permet de détecter tous les photoélectrons émis avec des angles compris entre 20 et 80° par rapport à la normale à la surface. Deux modes de fonctionnement sont possibles : un mode standard où le signal reçu sur les lignes de pixels du détecteur 2D est sommé pour obtenir un signal moyen et la composition moyenne du matériau sur la profondeur analysée (de l'ordre de 10nm); et un mode angulaire où huit angles compris entre 23,75 et 76,25° sont analysés, ce mode permet d'obtenir un profil de la composition en profondeur du matériau. Pour les deux modes de fonctionnement, l'énergie de passage choisie est de 60 eV et le pas de mesure de 0,05 eV. En mode standard le temps de passage est de 50 ms tandis qu'en mode angulaire celui-ci est de 500 ms.

Les matériaux isolants utilisés dans cette thèse ne permettent pas d'évacuer les charges ce qui peut induire un décalage des énergies de liaison mesurées au cours de la mesure et induire des erreurs lors de l'interprétation des spectres. Afin de neutraliser cet effet, un canon à électrons est utilisé (*flood gun*).

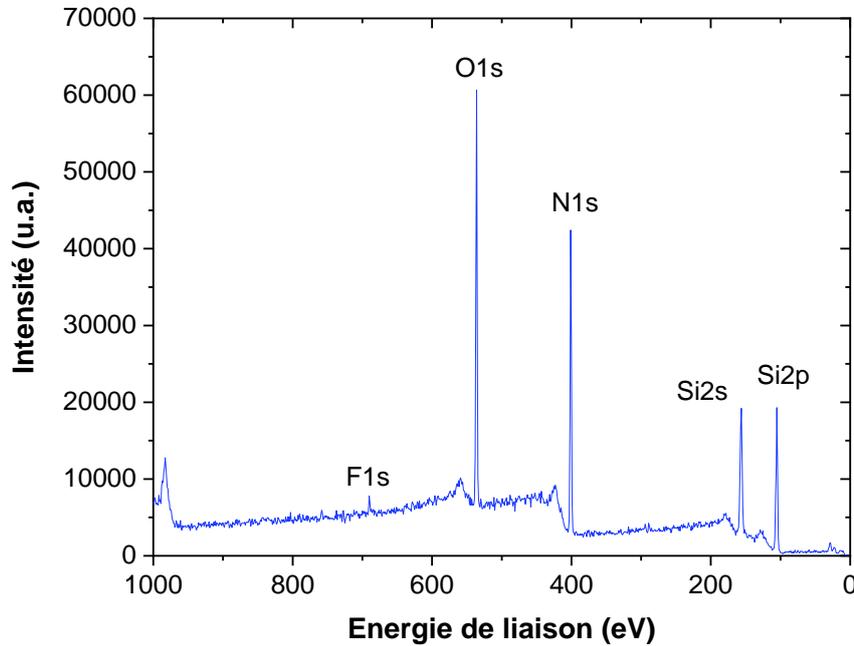


Figure II-8 – Spectre des éléments détectés par XPS pour un SiN PECVD.

La Figure II-8 présente un exemple de spectre obtenu par XPS pour une couche de nitrure déposé par PECVD, pour laquelle seuls du silicium, de l'azote, de l'oxygène et du fluor sont détectés. Les pics issus de l'effet photoélectrique qui correspondent à une certaine couche atomique d'un élément peuvent être dédoublés selon les cas à cause du couplage spin-orbite. L'énergie dépend de l'élément mais aussi des espèces auxquelles celui-ci est lié. Ce sont les pics d'intérêts pour cette étude. Les pics d'Auger, qui sont aussi caractéristiques de l'élément sont issus du phénomène de désexcitation d'un électron vers des niveaux d'énergie inférieure. Le fond continu correspond aux électrons ayant subis des collisions inélastiques à l'intérieur du matériau.

Il est possible de quantifier les éléments à partir de l'aire des pics mesurés par plusieurs méthodes de calibration, ici la méthode utilisée fait appel au facteur de Scofield [J.H.Scofield, 1976]. Ce facteur est un coefficient de photoémission propre à chaque élément qui introduit la relation de proportionnalité suivante pour un élément X :

$$A_x = n_x \cdot t \cdot \lambda \cdot S_x \quad (2.6)$$

Où  $A_X$  est l'aire du pic de l'élément X,  $n_X$  le nombre d'atomes de l'élément,  $t$  est la fonction de transmission du spectromètre,  $\lambda$  le libre parcours moyen des électrons et  $S_X$  le facteur de Scofield. Les coefficients  $t$  et  $\lambda$  sont propres à l'appareil et calculés par le logiciel de traitement. À partir de cette relation, il est possible d'obtenir une concentration relative de l'élément X par rapport aux autres éléments avec une précision d'environ 5%. En pratique l'aire des pics est mesurée après avoir placé une ligne de base permettant d'extraire la contribution du fond continu. Chaque pic est ensuite décomposé en une ou plusieurs enveloppes représentant différentes contributions selon l'environnement chimique de l'élément et les possibles contraintes liées au couplage spin-orbite. Ces enveloppes correspondantes aux liaisons possibles sont obtenues grâce à la littérature et notamment grâce à l'aide de bases de données telle que NIST [Powell, 1989]. Un exemple de pics obtenus pour le nitrure de silicium déposé par PECVD est donné en Figure II-9.

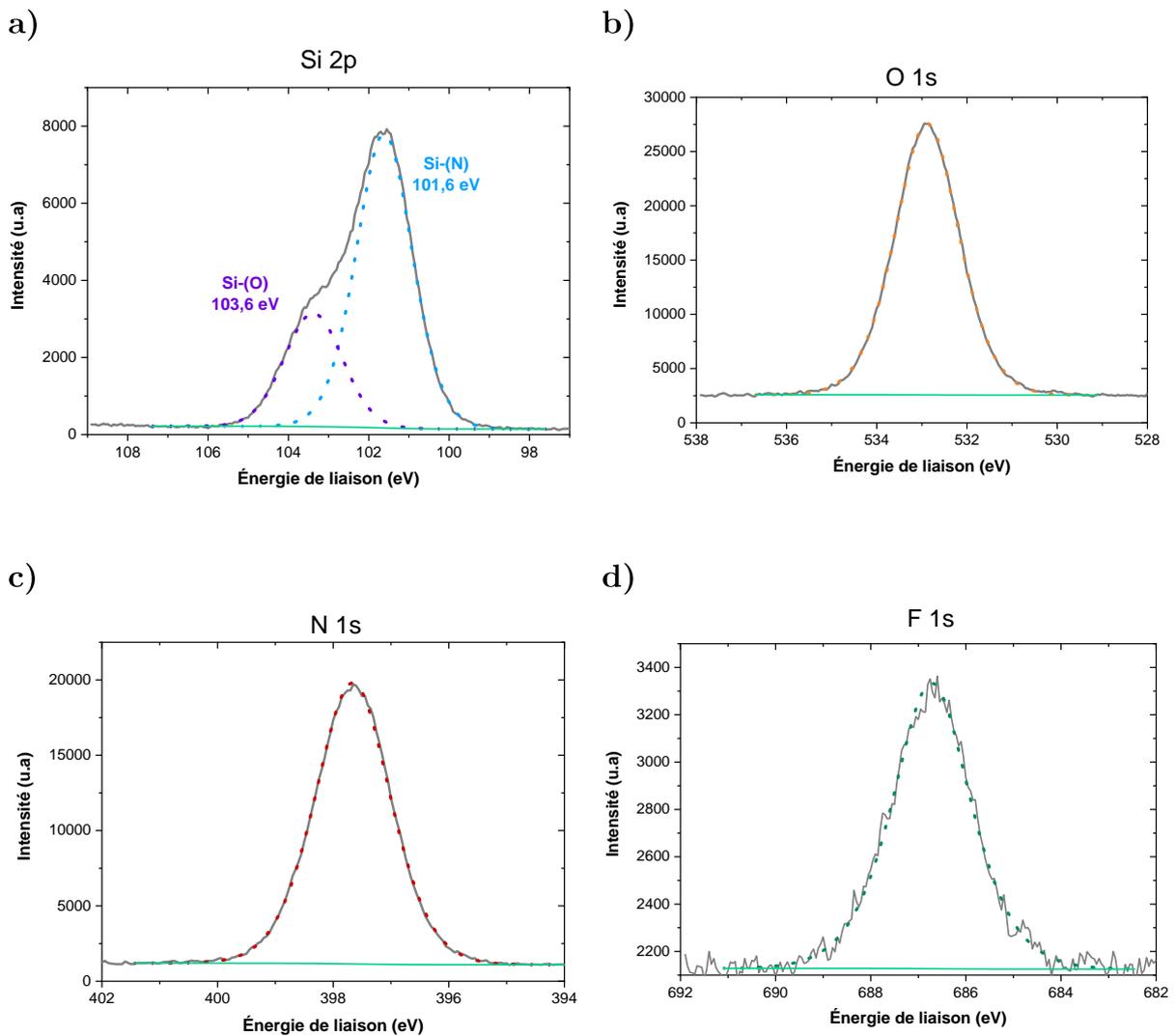


Figure II-9 – Spectres XPS en mode standard pour les orbitales a) Si2p, b) O1s, c) N1s et d) F1s pour une plaque de SiN PECVD après dépôt.

Pour le SiN PECVD, les liaisons Si-N et Si-O, respectivement à 101,6 et 103,6 eV sont facilement détectables sur l'orbitale Si2p [Dupuie and Gulari, 1992; Sahu et al., 2003]. La présence d'oxygène est confirmée par le spectre de l'orbitale du O1s. Cet oxygène correspond à l'oxyde natif d'une épaisseur de l'ordre de 1,5 nm comme mesuré par XRR. Une légère contamination au fluor est mise en évidence par la présence d'environ 1% de fluor. La composition obtenue par XPS standard suite à la déconvolution des pics est présentée dans le Tableau II-1. La stœchiométrie peut être déduite par le rapport des contributions dues au Si-N du Si2p sur celle du pic du N1s. Dans notre cas, le SiN PECVD a une stœchiométrie SiN<sub>0,9</sub>. Cette stœchiométrie calculée à partir des mesures XPS n'est pas tout à fait correcte car elle omet la quantité d'hydrogène importante dans ce type de dépôt.

	Position (eV)	Pourcentage atomique (%)
Si-N	101,6	28
Si-O	103,3	11
N	397,6	31
O	532,9	29
F	686,72	1

Tableau II-1 – Positions des pics détectés par XPS et composition associée pour un nitrure de silicium déposé par PECVD.

Dans la suite de cette thèse, les mesures XPS seront traitées de la même façon. Les mesures faites en mode angulaire sont aussi traitées de la même façon mais nécessitent la déconvolution des pics pour chacun des huit angles de mesure afin que le logiciel puisse tracer le profil de la composition en profondeur correspondant.

### 3.4. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

Afin d'obtenir un profil en profondeur de la composition chimique de nos matériaux, la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS pour *Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometry*) a été utilisée. C'est une technique d'analyse chimique dans laquelle la surface étudiée est bombardée par un faisceau d'ions lourds [Darque-Ceretti et al., 2015; Vickerman and Briggs, 2013]. L'énergie du faisceau est transmise aux atomes de la surface et induit des collisions en cascades. Cette cascade de collisions peut éjecter certains atomes ou molécules de la surface qui ont alors une faible chance (environ 1%) d'être ionisés. Ces ions secondaires sont donc émis en faible quantité ce qui peut rendre leurs détections difficiles. Les ions secondaires émis sont détectés par l'intermédiaire d'un détecteur à temps de vol (*Time of flight*). Les ions sont extraits et accélérés sous ultra vide et un potentiel donné est

appliqué pour discriminer les ions en fonction de leurs temps de vol qui lui-même dépend de leurs masses.

Les analyses ToF-SIMS dans cette thèse ont été réalisées par STMicroelectronics. Deux faisceaux d'ions sont utilisés, l'un d'abrasion pour graver le matériau en profondeur et l'autre d'analyse qui permet de créer les ions secondaires. Les deux faisceaux sont pulsés en alternance afin d'optimiser la mesure. Le faisceau d'abrasion utilisé est un faisceau de  $\text{Cs}^+$  à 500 eV d'une taille de 400  $\mu\text{m}$  par 400  $\mu\text{m}$ . Le faisceau d'analyse est composé d'ions  $\text{Bi}_5^+$  avec un pulse de 20 s et un point de 150  $\mu\text{m}$  par 150  $\mu\text{m}$ .

### 3.5. Microscopie électronique à Transmission

Les images des motifs présentées dans cette thèse ont été acquises par TEM (pour *Transmission Electron Microscopy*). Un faisceau d'électrons est transmis à travers une très fine coupe de l'échantillon à observer afin de reconstituer une image. Les images TEM présentées dans la thèse ont été faites par les responsables d'analyses de STMicroelectronics.

## 4. Techniques de caractérisation du plasma

Le plasma CCP utilisé pour la modification de la surface des matériaux a été caractérisé grâce à une sonde RFEA (pour *Retarding Field Energy analyzer*) permettant d'accéder à la distribution en vitesse des ions [D. Gahan et al., 2008; David Gahan et al., 2009]. La post-décharge du plasma a été étudiée grâce à un montage de spectroscopie d'absorption Ultraviolet sous vide dont le principe est décrit dans les sections suivantes.

### 4.1. Analyses de la distribution en vitesse des ions

Dans ce travail, la distribution en vitesse des ions du plasma a été étudiée grâce à un détecteur RFEA. Il s'agit d'un capteur placé sur un substrat de 300 mm, ce qui nécessite l'ouverture de la chambre, et qui permet d'obtenir la distribution en énergie des ions. Le détecteur est composé de plusieurs grilles superposées et polarisées différemment afin de collecter les ions et mesurer un courant en fonction du voltage appliqué. La Figure II-10 présente un schéma de ces grilles. La sonde utilisée est le modèle Semion de la marque Impedans.

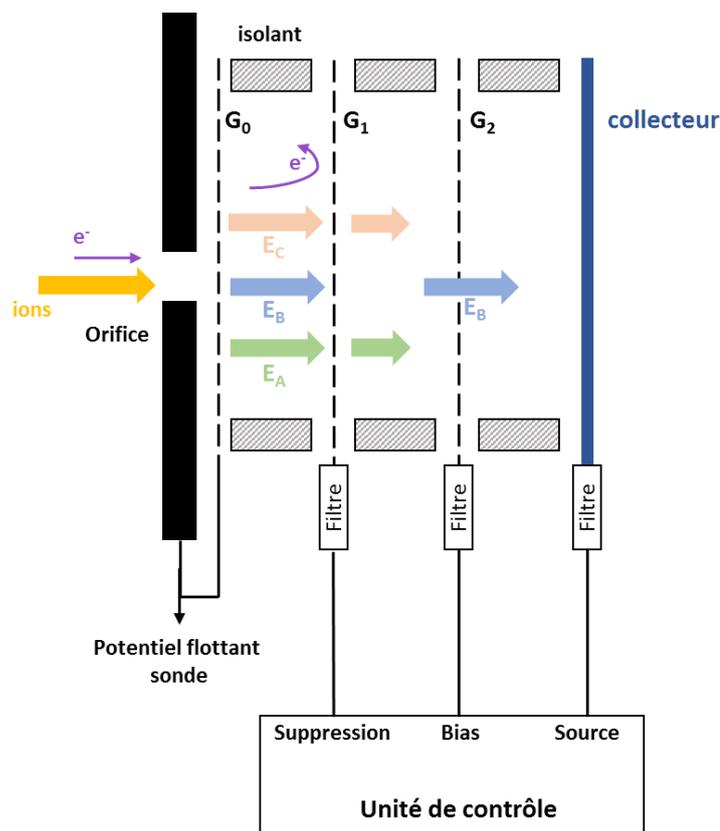


Figure II-10 – Schéma du détecteur RFEA et du parcours des espèces chargées à travers les grilles. Selon la tension appliquée à  $G_2$  seuls les ions d'une certaine énergie ( $E_B$ , sur le schéma) seront collectés.

La surface de la sonde est percée de plusieurs orifices de  $800\ \mu\text{m}$  de diamètre en dessous desquels sont placés trois grilles  $G_0$ ,  $G_1$ ,  $G_2$  percées de trous de  $20\ \mu\text{m}$ . La grille  $G_0$  est au potentiel flottant de la sonde et permet d'éviter que le plasma ne se forme à l'intérieur de la sonde. La valeur de ce potentiel flottant est mesurée par un voltmètre branché à l'une des sorties du boîtier. La grille  $G_1$  est utilisée pour repousser tout électron qui est entré dans la sonde pour éviter que ceux-ci ne viennent fausser le signal. A cette fin, cette grille est polarisée négativement par rapport à  $G_0$  avec généralement une valeur de  $-60\ \text{V}$  par rapport à  $G_0$ . Les ions sont filtrés selon leurs énergies grâce à la grille  $G_2$  qui est balayée en tension autour de la valeur de  $G_0$ . Cela a pour effet de créer un champ électrique entre  $G_0$  et  $G_2$  qui ralentira les ions d'une certaine énergie selon la tension appliquée à  $G_2$ . Le collecteur permet de collecter les ions et de faire la mesure de l'intensité du courant. Il est légèrement polarisé négativement par rapport à  $G_0$  afin de légèrement ralentir les ions arrivant à la surface pour éviter la création d'électrons secondaires lors de l'impact des ions sur le collecteur. Les grilles et le collecteur sont reliés à des filtres à haute impédance qui assurent que le corps de la sonde, qui est polarisé comme le substrat par un signal RF, soit couplé aux grilles. Les

filtres atténuent aussi le signal de sorti pour éviter des perturbations par des signaux RF parasites.

Le courant mesuré par la sonde est tracé en fonction de la tension balayée par  $G_2$ , un exemple de courbe obtenu est donné en Figure II-11a). Le courant mesuré peut être relié à la fonction de distribution en énergie des ions  $f(E)$ . Si l'on considère la vitesse moyenne des ions  $v$  et  $n$  la densité des ions, alors  $v$  peut être exprimée par la relation :

$$v = \frac{\int_0^{\infty} v f(v) dv}{n} \quad (2.7)$$

Où

$$n = \int_0^{\infty} f(v) dv = \int_0^{\infty} f(E) dE \quad (2.8)$$

La densité de courant des ions peut alors être exprimée par la relation :

$$J_{ions} = e \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (2.9)$$

et par conséquent le courant  $I$  est :  $I = Se \int_0^{\infty} v f(v) dv$  où  $S$  est l'aire des orifices. D'après la relation ci-dessus :

$$dn = f(v) dv = f(E) dE \quad (2.10)$$

or  $E = \frac{1}{2} M_{ions} v^2$  donc  $\frac{dE}{dv} = M_{ions} v \Leftrightarrow dv = \frac{dE}{M_{ions} v}$ .

Le courant peut donc être exprimé par la relation :

$$I = \frac{Se}{M_{ions}} \int_0^{\infty} f(v) dE \quad (2.11)$$

Si l'on dérive cette expression :

$$\frac{dI}{dE} = \frac{Se}{M_{ions}} f(v) \quad (2.12)$$

Et donc :

$$\frac{dI}{dV} = \frac{Se^2}{M_{ions}} f(v) \quad (2.13)$$

En réalité la dérivée du courant par rapport à la tension est proportionnelle à la distribution en vitesse des ions et non directement à l'énergie des ions comme c'est souvent présenté dans la littérature. La relation entre la dérivée du courant et la fonction de distribution en énergie  $f(E)$  est en réalité :

$$\frac{dI}{dV} = Se^2 v f(E) \quad (2.14)$$

En pratique, lorsqu'on trace la dérivée du courant par rapport à la tension, on obtient la distribution en vitesse des ions et non la véritable distribution en énergie. Toutefois la distribution en vitesse des ions conserve la même forme et les mêmes attributs que la véritable distribution en énergie des ions. Un exemple de mesure et de distribution obtenue pour un plasma CCP de dihydrogène à 50 mTorr et pour une puissance de 50 W est présenté en Figure II-11b).

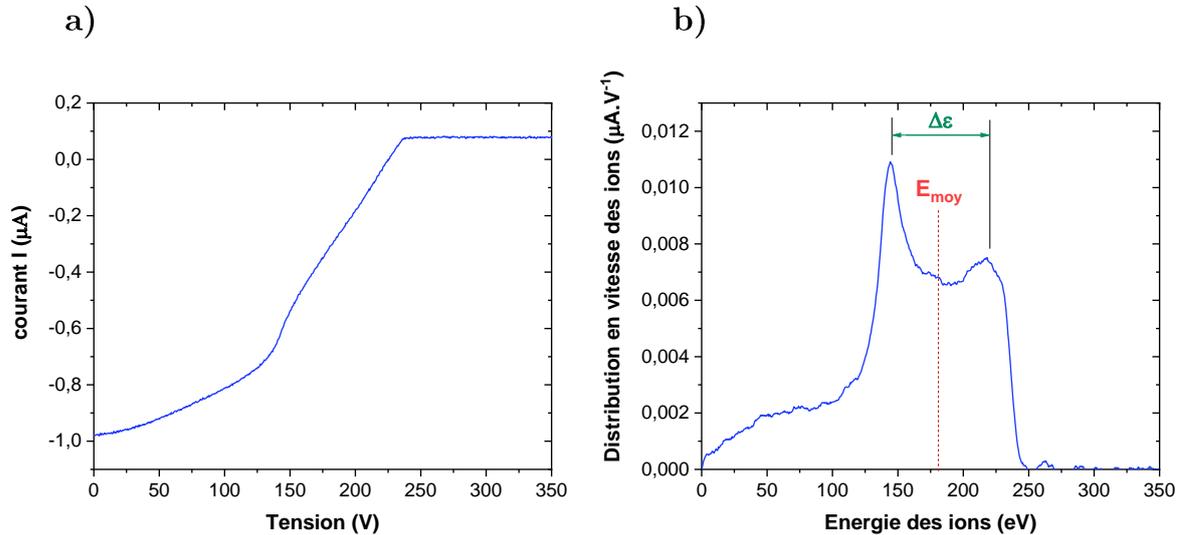


Figure II-11 – a) Courant collecté par la sonde dans un plasma CCP d'hydrogène (50 mTorr, 50 W) pour différentes tensions appliquées à  $G_2$ . b) Dérivée de la courbe a) correspondant à la distribution en vitesse des ions.

La distribution est bimodale ce qui est caractéristique d'une polarisation RF. En effet, les oscillations de la tension RF induisent des oscillations dans la gaine ce qui se traduit par une modulation de la vitesse des ions. Plusieurs grandeurs peuvent être obtenues à partir de ces mesures telles que l'énergie moyenne  $E_{\text{moy}}$  des ions, le flux d'ions ainsi que l'écart entre les deux pics  $\Delta\epsilon$  qui est caractéristique de la masse d'un type d'ion. Une trainée de la distribution vers les faibles énergies est aussi observée. Cette trainée correspond aux collisions qui ont lieu dans la gaine et peuvent être régulées par la pression de travail.

## 4.2. Spectroscopie d'absorption ultraviolet

La spectroscopie d'absorption ultraviolet en ultra vide (VUV pour *Vacuum Ultraviolet*) a été utilisée afin d'étudier la composition de la post-décharge lors de l'étape de plasma déporté. En effet, les douches de diffusion ne laissent passer que les neutres, il n'y a donc pas de productions de photons et il n'est pas possible d'utiliser des dispositifs de spectroscopies d'émissions optiques classiquement utilisées afin d'étudier le plasma.

### 4.2.1. Principe

La spectroscopie d'absorption ultraviolet repose sur l'atténuation d'un faisceau lumineux traversant une zone riche en molécule absorbant dans le domaine étudié. Cette technique présente l'avantage d'utiliser un montage relativement simple et de permettre d'étudier des molécules qui ne sont pas forcément détectables dans les domaines UV/visible utilisés en spectroscopie classique [Booth et al., 1998; Cunge et al., 2011; Soriano et al., 2020]. En effet dans le domaine du VUV (115 nm – 200 nm) de nombreuses molécules stables possèdent des transitions vers des états de Rydberg ou des états pré-dissociés. Or les états de Rydberg ont souvent une forte probabilité d'être atteints ce qui assure une absorption importante et une facilité de détection de ces espèces.

L'absorbance est calculée en mesurant l'intensité du faisceau grâce à la relation :

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \quad (2.15)$$

Où  $I_0$  est l'intensité initiale de la lampe, sans absorption et  $I_T$  l'intensité transmise quand des molécules absorbantes sont présentes. L'absorbance est directement proportionnelle à la quantité d'espèces présentes dans la phase étudiée d'après la loi de Beer Lambert :

$$A(\lambda, T) = N \cdot l \cdot \sigma(\lambda, T) \quad (2.16)$$

Où  $N$  est le nombre de molécules,  $l$  est le chemin optique, c'est-à-dire la longueur traversée où les molécules sont présentes et  $\sigma$  est la section efficace d'absorption qui est une grandeur propre à une espèce chimique qui dépend de la longueur d'onde et de la température.

### 4.2.2. Montage

Le montage utilisé dans cette thèse est présenté en Figure II-12. Il se compose :

- d'une source lumineuse : une lampe au deutérium ( $D_2$ ) de modèle X2D2 du fabricant Hamamatsu ;
- de miroirs permettant d'aligner et concentrer le faisceau lumineux ;
- d'un spectromètre avec une fente d'entrée de la marque Jobin-Yvon ;
- d'une caméra CCD de la marque Andorsolis qui collecte le signal ;
- de deux pompes : l'une primaire et l'autre turbomoléculaire assurant que le montage soit maintenu sous un vide de l'ordre du millitorr.

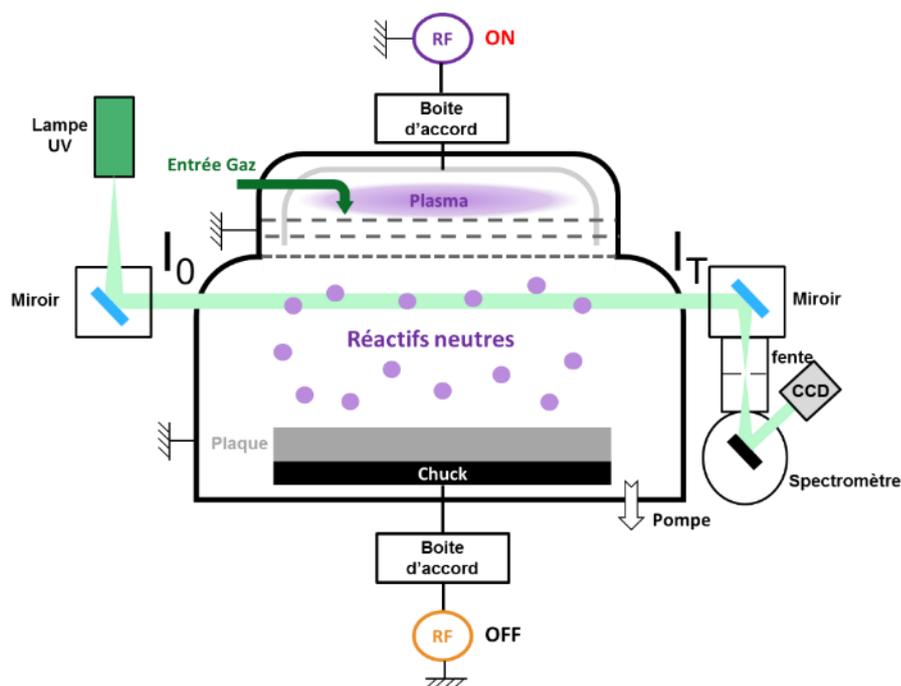


Figure II-12 – Schéma du montage de spectroscopie d'absorption VUV équipé sur le réacteur de gravure.

La lumière issue de la lampe traverse le réacteur à travers des ports en  $\text{MgF}_2$  placés environ à 5 cm en dessous des douches de diffusion. A la sortie du réacteur le miroir concentre la lumière sur la fente vers le spectromètre. En sortie du spectromètre, est placée une caméra CCD (pour *Charge-Coupled Device*) qui permet de récolter le signal et d'effectuer la mesure.

### 4.2.3. Influence des paramètres d'acquisition et optimisation de la mesure

Bien que la technique repose sur un phénomène simple et un montage peu complexe, de nombreux paramètres rentrent en jeu dans la qualité de l'acquisition et le traitement des données obtenues.

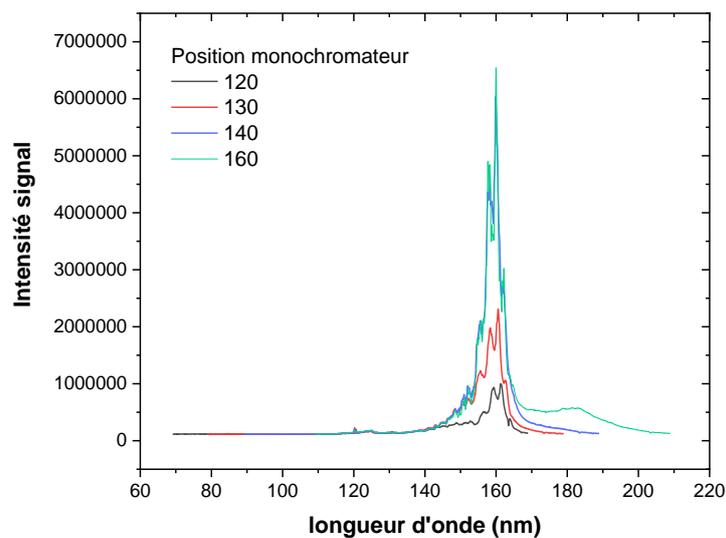
#### 4.2.3.a) Spectromètre

Le spectre émis par la lampe est présenté en Figure II-13a). La position des miroirs est ajustée manuellement lors du montage afin de maximiser le signal reçu. Le spectromètre disperse la lumière en fonction de la longueur d'onde grâce à un réseau de 1200 traits par millimètre. Cela permet de sélectionner la gamme spectrale étudiée. Une partie de la difficulté des mesures de spectroscopie VUV est d'optimiser le rapport signal/bruit. La gamme spectrale étudiée par la position choisie est donnée dans le Tableau II-2.

Position du spectromètre (nm)	Gamme spectrale (nm)
130	79-179
140	89-189
150	99-199
160	109-209

Tableau II-2 – Gamme spectrale mesurée en fonction du centrage du spectromètre.

a)



b)

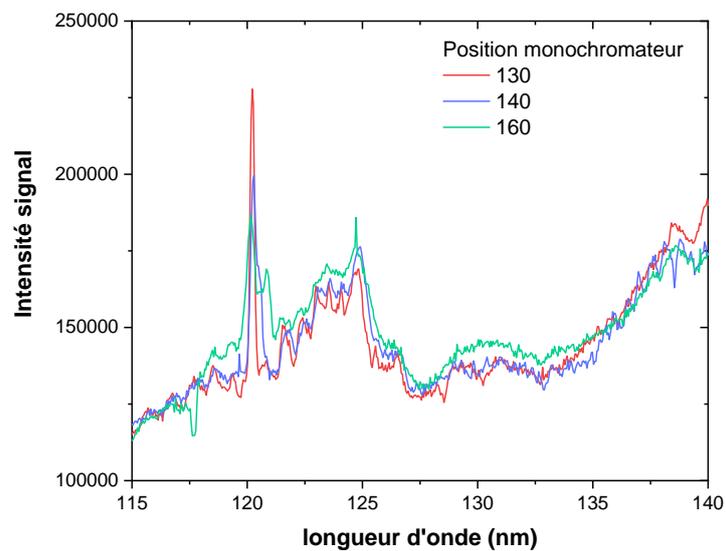


Figure II-13– a) Spectre émis par la lampe en fonction de la position du spectromètre. b) Zoom sur la zone d'intérêt entre 115 et 140nm.

Le maximum de la lampe étant émis aux alentours de 160 nm, il est important de noter que la position du spectromètre va influencer sur l'intensité mesurée. Les spectres d'émission de la lampe pour différents réglages du spectromètre sont présentés en Figure II-13a). Lorsque le spectromètre est centré en dessous de 140 nm le spectre de la lampe est de faible intensité et apparaît distordu. Le spectromètre centré sur 160 nm offre globalement l'intensité la plus forte mais pas dans le domaine 115-140 nm comme présenté dans la Figure II-13b). Cette gamme étant celle où le HF absorbe il est préférable d'optimiser l'intensité dans ce domaine. En prenant en compte ces différentes contraintes le spectromètre centré à 140 nm semble être un bon compromis. La fente d'entrée du spectromètre a un fort impact sur la résolution spectrale mais aussi sur le ratio signal/bruit. Une fente trop large va augmenter le signal reçu mais va diminuer la résolution. Il est donc nécessaire de trouver un compromis afin d'optimiser l'acquisition. Dans les travaux de cette thèse, l'ouverture de la fente a été fixée à 30  $\mu\text{m}$ , en effet en dessous le signal n'est pas assez intense et au dessus la perte de résolution est notable surtout pour les spectres issus du  $\text{NH}_3$  qui présentent des pics bien définis.

#### 4.2.3.b) Principe de lecture

L'appareil récoltant le signal est la caméra CCD. La caméra est composée d'une matrice de pixels de 2048 colonnes sur 512 lignes. Un schéma de la caméra est présenté en Figure II-14. La charge créée dans chaque pixel sous l'effet du photon est lue afin de reconstituer une image de la lampe et le signal électrique correspondant.

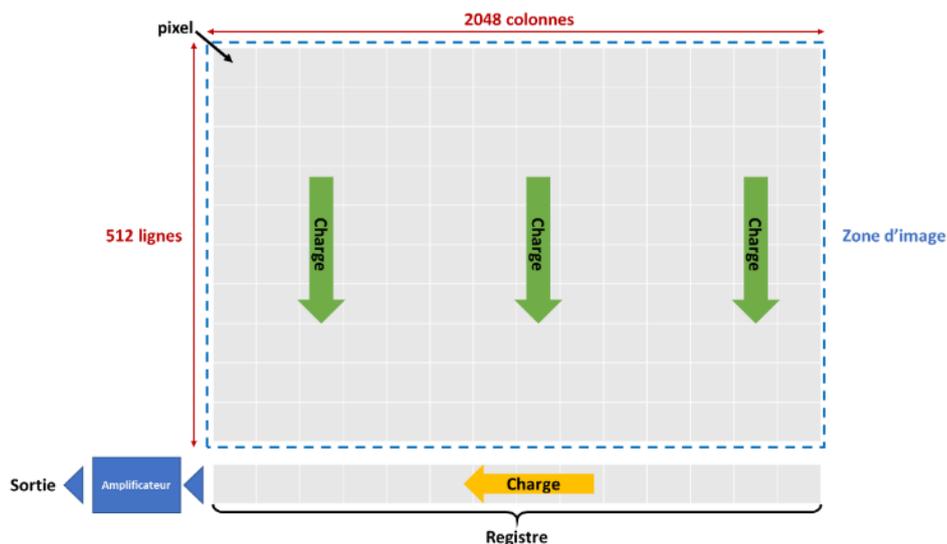


Figure II-14 – Schéma de la matrice de pixels qui compose la caméra CCD.

Plusieurs paramètres importants, présentés en Figure II-15, contrôlent l'acquisition et afin de les optimiser, il est nécessaire de comprendre comment la caméra effectue la lecture des pixels.

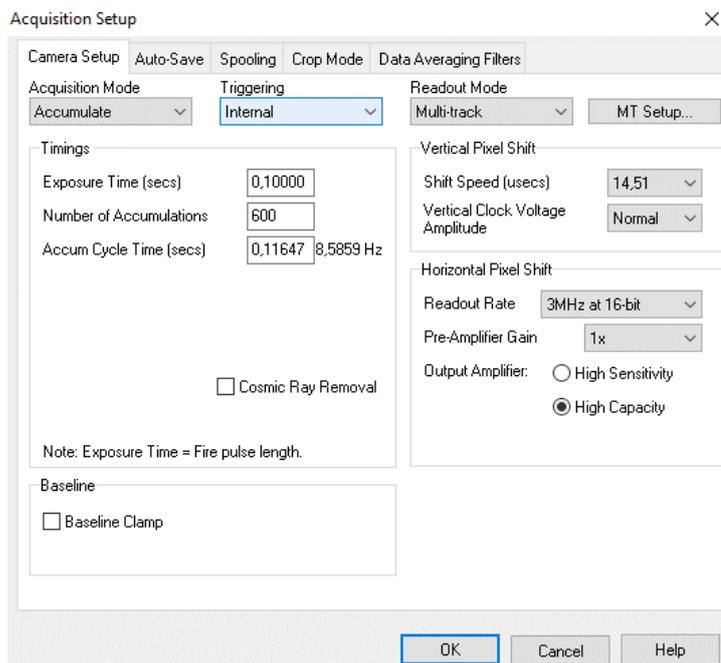
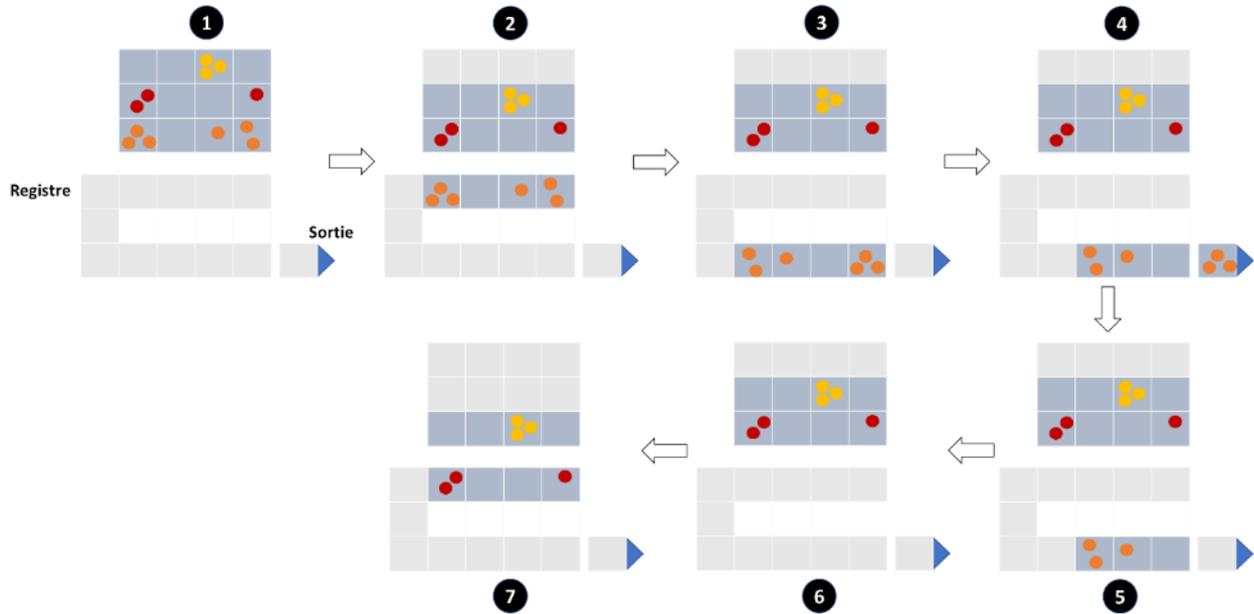


Figure II-15 - Capture d'écran de la fenêtre de réglages des principaux paramètres d'acquisition.

Lors de l'exposition lumineuse pour un temps d'exposition donné, chaque pixel reçoit une onde lumineuse qui est convertie en charge électrique. Cette charge électrique est proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue par le pixel. Dans une même colonne, la charge de chaque pixel est transférée au pixel du dessous jusqu'à atteindre le registre. La vitesse de transfert de la charge verticale (*vertical shift speed*) est de l'ordre de la micro seconde et peut être augmentée pour augmenter le taux de rafraichissement de l'image mais au détriment de la qualité de lecture. Cette vitesse est essentielle car si la zone de mesure est trop large le temps de transfert de la charge peut induire des incertitudes sur le contrôle du temps d'exposition réelle des pixels. Pour les résultats présentés dans cette thèse, la vitesse de transfert de la charge verticale a été fixée à 14,51  $\mu\text{s}$  qui est le réglage standard de la caméra. La charge de chaque colonne est transférée dans un registre de 16 bits ce qui signifie que la valeur d'intensité mesurée par la caméra CCD ne peut pas dépasser la valeur numérique de 65535. Il est donc nécessaire de régler les paramètres d'acquisitions et notamment le temps d'exposition de façon à obtenir des valeurs inférieures à 65533 afin de ne pas saturer le registre ce qui entrainerait une perte d'information. Celui-ci est ensuite lu avec une vitesse de lecture horizontale (*horizontal shift rate*), plus cette vitesse est élevée plus le taux de rafraichissement est grand mais plus le bruit est important. Dans notre cas, la fréquence

de lecture a été fixée à 3 MHz. En sortie du registre, un amplificateur peut appliquer un gain afin d'améliorer le rapport signal bruit. Dans le cas des mesures d'absorbance, le signal est suffisamment élevé par rapport au bruit introduit par la lecture et il n'est donc pas nécessaire d'appliquer un gain. Le principe de lecture des pixels est illustré en Figure II-16.



1	Exposition à la lumière et création de charges sur la matrice de pixels (points colorés).
2	La charge est déplacée verticalement d'une ligne, la dernière ligne est déplacée vers le registre.
3	La charge dans le registre est déplacée horizontalement pixel par pixel pour atteindre le registre de gain.
4	La charge du pixel en bout de ligne est déplacée vers la sortie
5	Le convertisseur analogue-digital donne un signal de sortie.
6	Les étapes 3 et 4 sont répétées jusqu'à ce que le registre soit vide.
7	Les lignes de pixels sont à nouveau décalées verticalement jusqu'à la lecture totale de la matrice de pixels.

Figure II-16 – Schéma de la séquence de lecture des pixels de la caméra.

#### 4.2.3.c) Mode de lecture

Considérant, la taille du registre et les vitesses de lecture des pixels il est intéressant d'étudier les modes de lecture (*readout mode*) qui sont disponibles :

- *Image* : l'ensemble des pixels est lu ce qui augmente le bruit de lecture introduit ainsi que le temps d'acquisition de la mesure mais présente l'avantage de récolter le plus de signal possible.

- *Full Vertical Binning* (FVB) : utilise la matrice de pixels comme un capteur d'image linéaire. La charge de chaque pixel au sein d'une colonne est sommée directement afin de donner une seule valeur par colonne/longueur d'onde. La vitesse de lecture dans ce mode est plus élevée que dans le mode image. Ce mode est décrit dans le manuel comme idéal pour les applications en spectroscopies mais ce n'est pas celui qui a été utilisé pour des raisons expliquées ci-dessous.
- *Multi-track Mode* : de la même façon que le mode FVB, la charge des pixels va être sommée par colonne mais cette fois-ci pas sur la totalité de la matrice de pixels mais seulement sur un set de lignes données. Ce set de lignes est fixé par l'utilisateur ce qui permet de lire le signal de seulement une partie de la caméra CCD. Dans ce mode, la vitesse de lecture dépend du nombre de sets sélectionnés mais elle est généralement plus courte que les modes précédents.

La Figure II-17 montre le signal lumineux capté par la caméra en sortie du montage. Il est à noter que seule la partie en haut à droite de la matrice de pixels est illuminée. La position du faisceau dépend du montage optique et des réglages des miroirs, et il n'a pas été possible de centrer celui-ci malgré de nombreux essais. Par conséquent seule une partie de la caméra contient de l'information. Dans ces conditions, il apparaît déraisonnable de travailler en mode image où tous les pixels sont lus car cela génère du bruit et une perte de temps de lecture.

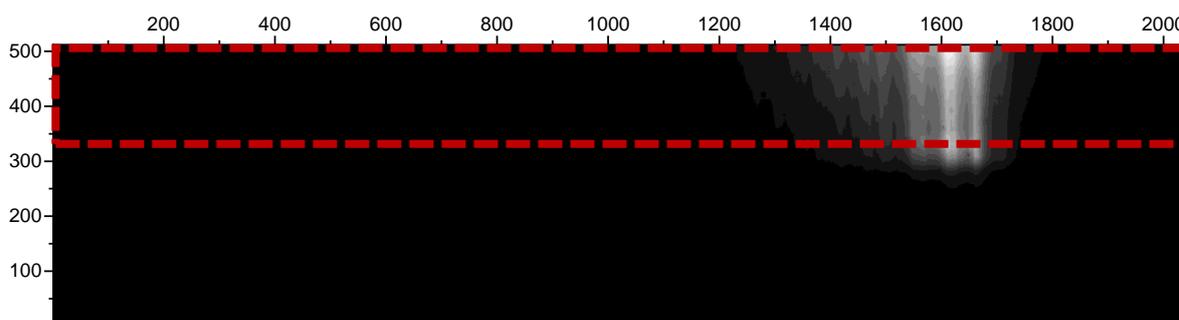


Figure II-17 – Image de la matrice de pixels entière lorsque la lampe est allumée et en rouge, zone réellement mesurée en mode multi-track.

En utilisant le mode FVB, le risque est de saturer le registre dans les lignes verticales où le signal est le plus intense. De plus, le bruit de pixels non éclairés serait pris en compte. Et finalement, ce mode présente aussi un temps d'acquisition plus long et n'augmente que très peu le signal reçu par rapport au mode multi-track qui a finalement été utilisé. Le mode de lecture multi-track permet de sélectionner la zone

réellement illuminée et de s'affranchir des pixels ne recevant pas de lumière. La taille de la zone a fait l'objet d'une étude. Nous avons constaté qu'il était préférable de prendre plusieurs bandes correspondantes chacune à dix lignes de pixels, plutôt qu'une large zone regroupant plusieurs dizaines de lignes de pixels. En effet, en prenant une zone trop large, le temps de lecture augmente et des problèmes similaires au mode FVB apparaissent. Au contraire, en prenant plusieurs bandes de dix lignes de pixels, seules les zones fortement illuminées sont collectées, les temps de lecture sont réduits et la saturation du registre est évité. La zone mesurée en mode multi-track, présente en rouge sur la Figure II-17, s'étend entre les lignes 360 et 510 de pixels et est composé de 100 lignes de pixels divisées en sets de 10 lignes.

#### **4.2.3.2.c) Temps d'acquisition**

Outre le mode d'acquisition, comme indiqué dans la section *Timings* de la Figure II-15, il est aussi possible d'ajuster le temps d'exposition et le nombre d'accumulations afin d'optimiser l'intensité mesurée. Le nombre d'accumulations correspond en fait au nombre de scans effectués par la caméra. Ces scans sont ensuite sommés pour augmenter le signal récolté. Dans les travaux présentés ici, le temps d'exposition et le nombre d'accumulations a été fixé de manière à obtenir un temps total de mesure d'un spectre d'environ une minute en veillant à maximiser le signal mais sans saturer le registre. Le temps d'acquisition choisi est de 0,5 s et le nombre d'accumulations a été fixé à 120.

---

## Bibliographie du Chapitre II

- Bernoux, F., Piel, J.-P., Castellon, B., Defranoux, C., Lecat, J.-H., Boher, P., and Stehlé, J.-L. [2015]. Ellipsométrie - Théorie. *Mesures mécaniques et dimensionnelles*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-r6490>
- Booth, J.-P., Cunge, G., Neuilly, F., and Sadeghi, N. [1998]. Absolute radical densities in etching plasmas determined by broad-band UV absorption spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(3), 423–430. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/7/3/021>
- Cunge, G., Fouchier, M., Brihoum, M., Bodart, P., Touzeau, M., and Sadeghi, N. [2011]. Vacuum UV broad-band absorption spectroscopy: a powerful diagnostic tool for reactive plasma monitoring. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(12), 122001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/12/122001>
- Darque-Ceretti, E., Aucouturier, M., and Lehuédé, P. [2015]. Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS - Procédures d'analyse et performances. *Techniques d'analyse*. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p2619>
- Dupuie, J. L., and Gulari, E. [1992]. The low temperature catalyzed chemical vapor deposition and characterization of aluminum nitride thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 10(1), 18–28. <https://doi.org/10.1116/1.578135>
- Forouhi, A. R., and Bloomer, I. [1986]. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Physical Review B*, 34(10), 7018–7026. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7018>
- Gahan, D., Dolinaj, B., and Hopkins, M. B. [2008]. Retarding field analyzer for ion energy distribution measurements at a radio-frequency biased electrode. *Review of Scientific Instruments*, 79(3), 033502. <https://doi.org/10.1063/1.2890100>
- Gahan, David, Dolinaj, B., Hayden, C., and Hopkins, M. B. [2009]. Retarding Field Analyzer for Ion Energy Distribution Measurement Through a Radio-Frequency or Pulsed Biased Sheath. *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1), S643–S648. <https://doi.org/10.1002/ppap.200931607>
- Holy', V., Kuběna, J., Ohlí' dal, I., Lischka, K., and Plotz, W. [1993]. X-ray reflection from rough layered systems. *Physical Review B*, 47(23), 15896–15903. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.15896>
- J.H.Scofield. [1976]. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2), 129–137. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
- Parratt, L. G. [1954]. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review*, 95(2), 359–369. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
- Powell, C. [1989]. *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database XPS, Version 4.1, NIST Standard Reference Database 20* [Data set]. <https://doi.org/10.18434/T4T88K>
- Renaud, V., Petit-Etienne, C., Barnes, J.-P., Bissierier, J., Joubert, O., and Pargon, E. [2019]. Two-step cycling process alternating implantation and remote plasma etching for topographically

- selective etching: Application to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> spacer etching. *Journal of Applied Physics*, 126(24), 243301. <https://doi.org/10.1063/1.5131030>
- Sahu, B. S., Kapoor, A., Srivastava, P., Agnihotri, O. P., and Shivaprasad, S. M. [2003]. Study of thermally grown and photo-CVD deposited silicon oxide–silicon nitride stack layers. *Semiconductor Science and Technology*, 18(7), 670–675. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/18/7/312>
- Seah, M. P. [1984]. A review of the analysis of surfaces and thin films by AES and XPS. *Vacuum*, 34(3–4), 463–478. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(84\)90084-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(84)90084-8)
- Soriano, R., Cunge, G., and Sadeghi, N. [2020]. Vacuum ultraviolet-absorption spectroscopy and delocalized plasma-induced emission used for the species detection in a down-stream soft-etch plasma reactor. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(4), 043002. <https://doi.org/10.1116/6.0000134>
- Tavernier, A. [2014]. *Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées*. PhD Thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00987019>
- Vickerman, J. C., and Briggs, D. [2013]. *ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*. IM Publications.

# Chapitre III

## Etude de la composition des post-décharges de $\text{NF}_3/\text{H}_2$ et $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ par spectroscopie d'absorption VUV

La spectroscopie d'absorption VUV dont le principe a été décrit dans le chapitre précédent a été utilisée afin d'étudier la composition de la phase gazeuse dans la post-décharge du réacteur de gravure. Dans un premier temps, la méthode de mesure de l'absorbance et d'extraction des pressions partielles sera décrite. Les mélanges simples de gaz purs ( $\text{NF}_3$  et  $\text{NH}_3$ ) dans l'hélium seront ensuite étudiés. Enfin, les mélanges plus complexes de  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  et  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$  qui sont ceux entrant réellement en jeu dans la gravure ont été étudiés. Le but de cette étude est de mettre en lumière la composition de la post-décharge pour pouvoir la corrélérer au comportement vis à vis de la gravure des matériaux à base de silicium qui sera étudié dans le chapitre suivant.

### 1. Mesure de l'absorbance et obtention des pressions partielles

#### 1.1. Méthode pour mesurer l'absorbance d'un mélange gazeux introduit dans un réacteur

##### 1.1.1. Bruit de fond

La mesure de l'absorbance repose sur plusieurs mesures de variation d'intensité de la lampe. Comme expliqué au chapitre précédent l'absorbance se définit par la relation :

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \quad (3.1)$$

Où  $I_0$  est l'intensité initiale de la lampe, sans absorption et  $I_T$  l'intensité transmise quand des molécules absorbantes sont présentes. Ces grandeurs sont définies comme suit :

$$I_0 = L_{ON,vide} - L_{OFF,vide} \quad (3.2)$$

$$I_T = L_{ON,plein} - L_{OFF,vide} \quad (3.3)$$

Avec :

- $L_{ON,vide}$ : signal lampe allumée et réacteur vide i.e. spectre de la lampe sans absorption.
- $L_{OFF,vide}$ : signal lampe éteinte, réacteur vide i.e. bruit de fond de la caméra.
- $L_{ON,plein}$ : signal lampe allumée, réacteur plein (gaz ou plasma allumé) i.e. spectre avec absorption par le gaz ou le plasma.

Des études précédentes ont montré que prendre le signal  $L_{OFF,vide}$  comme mesure de signal de bruit de fond n'était pas optimal [Casero, 2019]. En effet, lorsque la lampe est allumée, des photons parasites provenant du domaine visible de la lampe D<sub>2</sub> peuvent générer un signal continu car ils ne sont pas bien filtrés par le monochromateur (probablement car ils sont diffusés par certaines pièces du monochromateur dont le réseau). Ce signal continu, dont la valeur dépend de la longueur d'onde augmente artificiellement l'intensité du signal quand la lampe est allumée. Ce phénomène est visible sur la Figure III-1. En prenant  $L_{OFF,vide}$  comme bruit de fond dans le calcul des intensités, on ne prend pas en compte ce signal généré par les photons parasites.

Afin de retirer cette contribution des photons parasites à la mesure d'intensité, il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode pour mesurer le bruit de fond. La solution développée par Soriano Casero [Casero, 2019] est de remplir le réacteur d'espèces très absorbantes telles que NF<sub>3</sub> à haute pression afin d'absorber tout le signal de la lampe émis dans la gamme spectrale d'intérêt. Ainsi seul le bruit de fond électronique de la mesure et le bruit introduit par les photons parasites issus du mauvais filtrage du spectromètre sont mesurés dans ce cas de figure ce qui permet d'obtenir le vrai bruit de fond de l'acquisition, comme le montre la superposition des courbes bleu et rouge sur la Figure III-1.

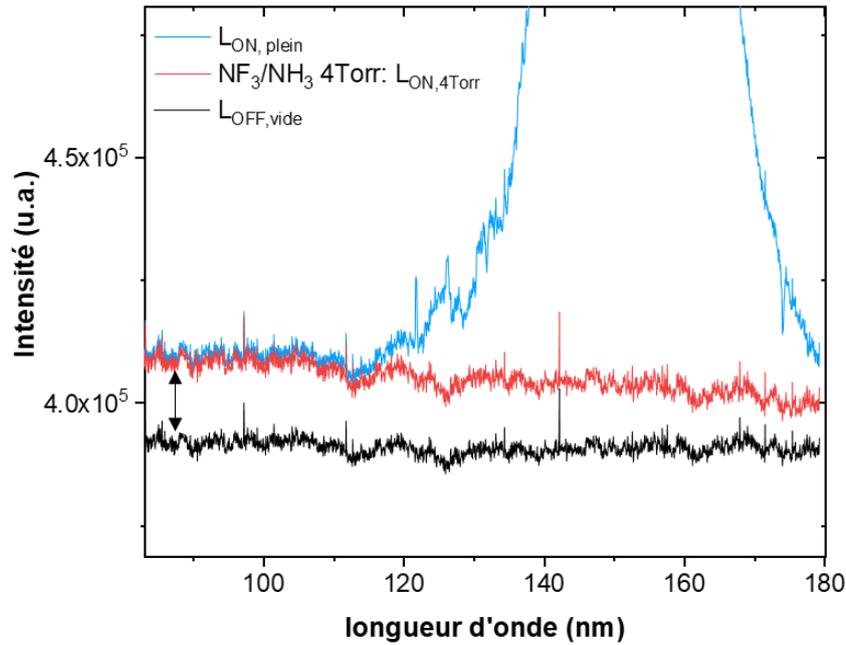


Figure III-1 - Comparaison des différents backgrounds possibles.

Les travaux précédents utilisaient un background acquis en remplissant la chambre de NF<sub>3</sub> à 3 Torr. Dans les présents travaux de thèse, il a été choisi de travailler en utilisant un background acquis en remplissant le réacteur d'un mélange à part égale de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> à 4 Torr. En effet NF<sub>3</sub> absorbe seulement jusqu'à 170 nm tandis que NH<sub>3</sub> absorbe dans toute la gamme étudiée. En prenant en compte ce nouveau bruit de fond, l'absorbance peut donc s'écrire :

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I_T}\right) = \ln\left(\frac{L_{ON, vide} - L_{ON, 4Torr}}{L_{ON, plein} - L_{ON, 4Torr}}\right) \quad (3.4)$$

### 1.1.2. Variation d'intensité de la lampe au cours du temps

Un autre problème est à prendre en compte pour s'assurer de la validité de la mesure. La lampe D<sub>2</sub> peut varier au cours du temps d'acquisition de façon non négligeable ce qui peut introduire des erreurs dans les spectres d'absorbance mesurés et réduire la répétabilité des mesures. La Figure III-2 montre la variation de l'intensité du signal de la lampe au cours du temps. Plusieurs spectres ont été acquis avec un laps de temps constant de 1 min entre chaque spectre. Il apparaît que la lampe varie en intensité de manière significative même sur des laps de temps courts. Les séries de mesures prenant plusieurs minutes, cette variation peut être source d'erreur. Elle peut se traduire par des variations d'intensité de L<sub>ON, vide</sub> par rapport à L<sub>ON, plein</sub> qui ne seraient pas dues qu'à l'absorption des espèces. Pour pallier ce problème, la mesure de L<sub>ON, vide</sub> utilisée est en fait la moyenne de deux acquisitions encadrant la mesure lorsque le réacteur est plein L<sub>ON, plein</sub>. Cela permet de minimiser l'influence des variations de la

lampe en ayant un signal d'intensité initiale au plus proche de la réalité lorsque la mesure réacteur plein est effectuée. Le principe de cette manipulation donne une variation bien plus faible comme illustré par la courbe noire de la Figure III-2.

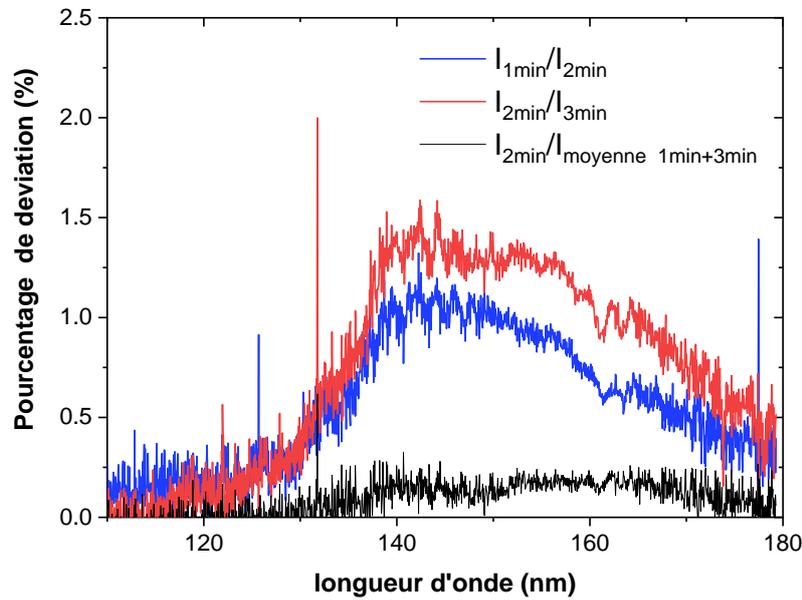


Figure III-2 – Variation d'intensité de la lampe pour trois spectres pris à 1 min, 2 min et 3 min et correction appliquée.

Dans cette thèse, une série de quatre mesures successives ont été effectuées afin de mesurer une absorbance d'un mélange de gaz ou d'un plasma donné :

- $L_{ON,4Torr}$  : signal du bruit de fond : lampe allumée, réacteur rempli d'un mélange NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> à 4 Torr ;
- $L_{ON,pre}$  signal de la lampe réacteur vide ;
- $L_{ON,plein}$  signal de la lampe réacteur plein (gaz, plasma) ;
- $L_{ON,post}$  signal de la lampe réacteur vide ;

Dans la formule d'absorbance ci-dessus  $L_{ON,vide}$  devient :

$$L_{ON,vide} = \frac{L_{ON,pre} + L_{ON,post}}{2} \quad (3.5)$$

Dans la suite de ce chapitre, la méthode décrite ci-dessus a été utilisée pour mesurer des spectres d'absorbance de gaz ou de plasma. Les paramètres d'acquisition sont ceux établis dans le chapitre précédent (cf. section II-4.2).

## 1.2. Méthode pour estimer par absorption VUV les pressions partielles d'espèces présentes dans un mélange gazeux

Comme défini dans le chapitre II, l'absorbance d'un gaz est proportionnelle à la densité de molécules présentes, et donc à une pression pour une température et un volume constant. Dans le cas d'un mélange de gaz, l'absorbance mesurée sera égale à la somme des absorbances des molécules absorbantes dans la gamme étudiée et présentes dans la phase gazeuse. L'absorbance de chacune de ces molécules dépend de leurs densités dans la phase gazeuse et donc de leurs pressions partielles. Les plasmas étudiés ici sont de type NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He. Les espèces absorbantes dans le VUV et qui peuvent être présentes dans le plasma sont NF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> et HF [Hayashi et al., 2012; Soriano et al., 2020; Toong Cheah et al., 1980]. Ainsi, l'absorbance d'une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He à une pression donnée peut être considérée comme la somme de l'absorbance des gaz présents telle que :

$$A_{plasma} = A_{NF_3}(X \text{ mTorr}) + A_{NH_3}(Y \text{ mTorr}) + A_{HF}(Z \text{ mTorr}) \quad (3.6)$$

Afin de déterminer la pression partielle de chaque espèce, X, Y, Z dans la post-décharge, il est donc nécessaire de décomposer le signal de l'absorbance selon les contributions de chaque gaz à partir d'abaques préétablies. Cette opération peut être faite manuellement en ajoutant les spectres et en observant la correspondance de la somme avec la mesure ou de façon plus formalisée grâce à une feuille de calcul.

### 1.2.1. Abaques de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>

#### 1.2.1.a) Mesure des abaques

Le NH<sub>3</sub> et le NF<sub>3</sub> sont deux gaz qui peuvent être introduits directement dans le réacteur avec une pression connue, ce qui permet de réaliser des abaques de ces deux gaz. Il aurait été possible de se baser sur des mesures de sections efficaces présentes dans la littérature, cependant, si l'absorption de l'ammoniac a été extensivement étudiée [Cheng et al., 2008; Limão-Vieira et al., 2019; Soriano et al., 2020; Syage et al., 1992; Watanabe et al., 1953], ce n'est pas le cas du trifluorure d'azote. De plus, l'acquisition d'abaques à différentes pressions directement dans la chambre de gravure permet aussi de résoudre certains problèmes dus à l'appareillage. En effet, selon la calibration et l'alignement des miroirs, des artefacts de mesure peuvent être présents sur les spectres. Ces artefacts ne présentent pas un problème car ils sont présents sur tous les spectres mais sont propres au montage. Par conséquent, toute modification du montage peut entraîner une légère modification des spectres d'absorbance mesurés. Il

est donc important de réaliser les abaques dans les mêmes conditions que les mesures du plasma délocalisé. Dans le cadre de cette thèse, il est arrivé que le montage de spectroscopie VUV soit démonté et remonté à plusieurs mois d'intervalle. Les abaques ont donc été refaits pour chaque série de mesure.

Le spectre d'absorption VUV du NF<sub>3</sub> est présenté en Figure III-3. La mesure obtenue dans notre réacteur ressemble aux mesures obtenues dans la littérature [La Paglia and Duncan, 1961; Shirafuji and Tachibana, 1994; Soriano et al., 2020]. L'absorbance de NF<sub>3</sub> dans la gamme 120-190 nm présente un continuum dû à un état pré dissocié sans transitions. L'absorbance est maximale entre 120 et 140 nm.

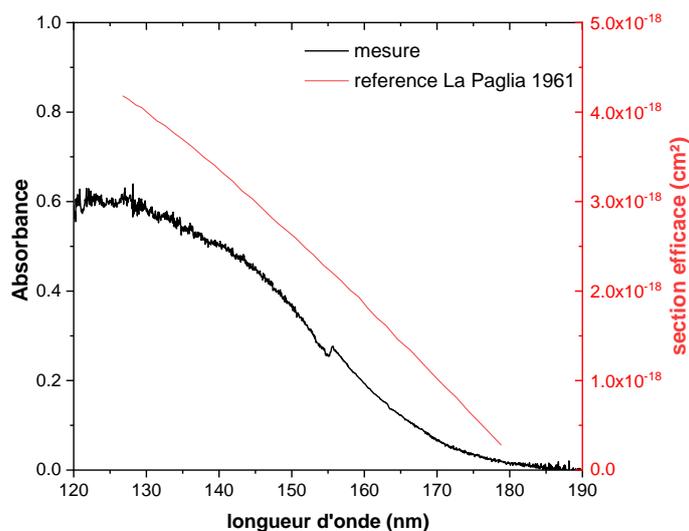


Figure III-3 – Spectre d'absorption du NF<sub>3</sub> à 50 mTorr dans notre réacteur et section efficace d'absorption issue de la littérature [La Paglia and Duncan, 1961].

Le spectre d'absorption de NH<sub>3</sub> est présenté en Figure III-4. Ce spectre d'absorption est caractérisé par des pics bien définis. Ces pics correspondent en réalité à des transitions vers des états de Rydberg [Limão-Vieira et al., 2019]. L'absorption du NH<sub>3</sub> a été abondamment étudiée dans cette gamme spectrale et le spectre obtenu dans ces travaux correspond aux résultats antérieurs [Limão-Vieira et al., 2019; Watanabe et al., 1953]. Cependant, les deux spectres d'absorption obtenus avec le montage présentent des différences dans la zone 120-125 nm. Ces creux et oscillations ne sont pas toujours observés et correspondent en fait à des artefacts provenant des fluctuations de la lampe et de la résolution de notre spectromètre. Il a été vérifié que ces artefacts n'étaient pas dus à une autre espèce absorbante parasite dans le plasma telle que l'oxygène qui pourrait être présent dans le montage à cause d'un mauvais vide. De plus, le pic à 121,6 nm présent sur certains spectres correspond à l'émission de la raie Lyman alpha de l'hydrogène. Ces artefacts, qui sont visibles sur la Figure II-14b), ont déjà été reportés dans des études précédentes [Casero, 2019; Prevost, 2019].

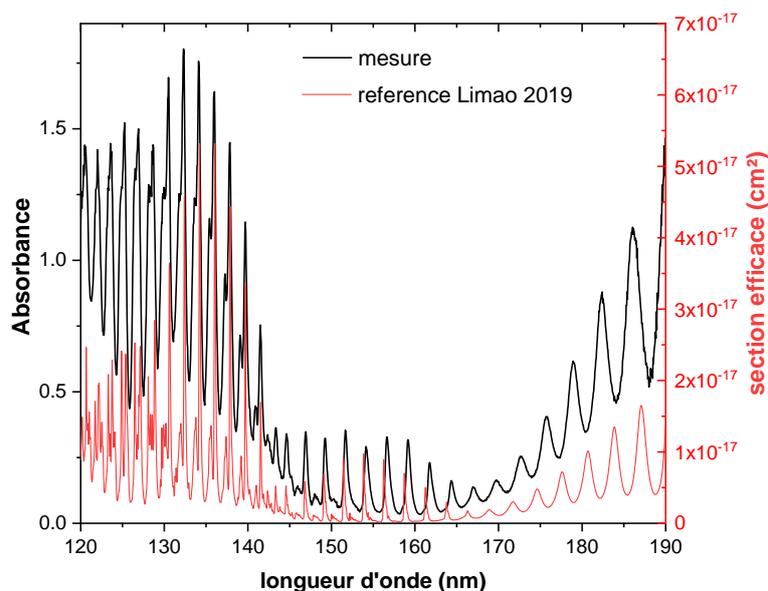


Figure III-4 – Spectre d'absorption de NH<sub>3</sub> à 60 mTorr dans notre réacteur et section efficace d'absorption issue de la littérature [Limão-Vieira et al., 2019].

Pour NF<sub>3</sub>, les abaques ont été réalisés pour des pressions de NF<sub>3</sub> introduit dans le réacteur allant de 10 à 100 mTorr avec un pas de 10 mTorr. Les abaques sont présentés dans la Figure III-5, plus la pression est élevée plus l'absorbance augmente ce qui est cohérent avec la loi de Beer-Lambert.

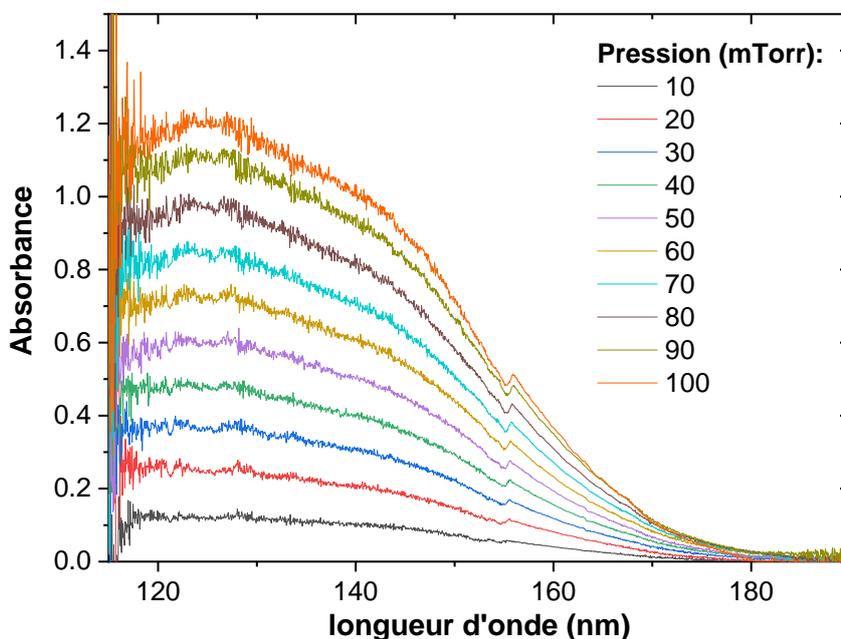


Figure III-5 – Abaques de l'absorbance de NF<sub>3</sub> mesurés pour des pressions de 10 à 100 mTorr.

Dans le cas du NH<sub>3</sub>, les abaques présentés en Figure III-6, ont été acquis pour des pressions allant de 10 à 280 mTorr avec un pas de 10 mTorr entre 10 et 100 mTorr

puis un pas de 20 mTorr. L'absorbance augmente encore une fois avec la pression de gaz introduit dans le réacteur.

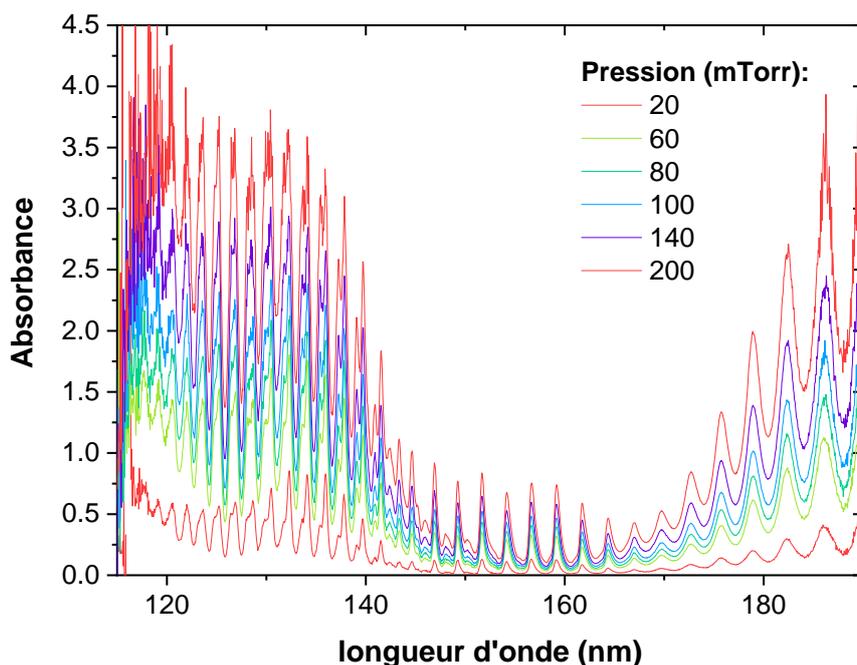


Figure III-6 – Abaques de l'absorbance de NH<sub>3</sub> mesurés pour des pressions de 10 mTorr à 280 mTorr, seules certaines pressions sont présentées pour plus de lisibilité.

### 1.2.1.b) Relation entre la pression et l'absorbance

Les abaques de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> vont permettre d'obtenir les pressions partielles de ces gaz respectifs lorsque l'on s'intéressera aux mélanges de gaz. Il semblerait possible d'utiliser un seul spectre à une pression précise et de le multiplier pour obtenir le spectre à une autre pression. En pratique cette approche n'est valable que pour de faibles absorptions.

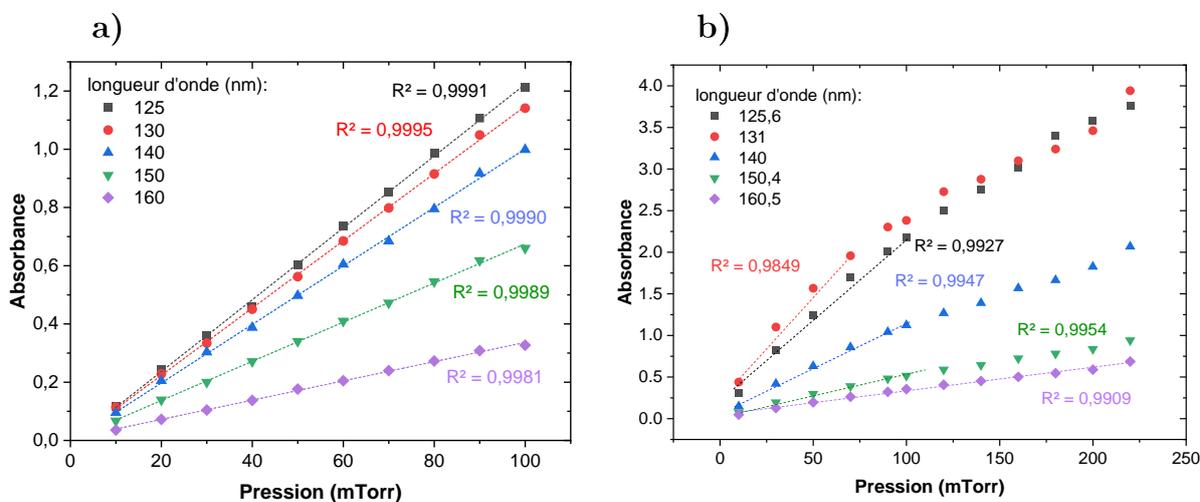


Figure III-7 – Evolution de l'absorption en fonction de la pression à une longueur d'onde donnée pour a) NF<sub>3</sub> et b) NH<sub>3</sub>.

Comme il est présenté en Figure III-7a), l'absorbance varie linéairement avec la pression pour NF<sub>3</sub>. Cependant dans le cas de l'absorption mesurée sur des pics du spectre NH<sub>3</sub>, en Figure III-7b, au-delà de 60 mTorr, l'absorption ne varie plus linéairement avec la pression. Il n'est donc plus possible d'extrapoler l'absorbance à une pression plus élevée à partir d'un spectre obtenu à pression plus basse. Il est donc important d'utiliser les abaques plutôt qu'un seul spectre obtenu afin de pouvoir extraire la pression partielle de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> dans un mélange de gaz.

### 1.2.2. Détermination des abaques de HF

Contrairement au NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>, le HF, ne peut pas être introduit directement dans le réacteur afin d'en obtenir des abaques. Une solution proposée précédemment par Soriano [Soriano et al., 2020] est d'extraire un spectre de HF à partir d'un mélange NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He. La dissociation du NF<sub>3</sub> et du H<sub>2</sub> lorsque le plasma est allumé, suivie de la recombinaison des espèces dissociées (les réactions seront détaillées plus loin à la section 3) permet la formation de HF. Afin de pouvoir comparer, les mêmes conditions utilisées dans des travaux antérieurs ont été utilisées ici. Celle-ci sont données dans le Tableau III-1.

	Débit gaz (sccm)	Pression (Torr)	Puissance de la source (W)
Conditions	NF <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> /He 100/100/1900	1	250

Tableau III-1- Conditions utilisées pour extraire le spectre de HF.

Le signal obtenu pour ce mélange de gaz lorsque le plasma est éteint ou allumé est présenté en Figure III-8. Lorsque le plasma est éteint seul le NF<sub>3</sub> absorbe, il est alors possible de déterminer la pression partielle de celui-ci, qui est de 48 mTorr. Cette valeur est proche de la valeur attendue de 47,62 mTorr calculée à partir des débits et de la pression totale. Lorsque le plasma est allumé, un nouveau pic marqué apparaît entre 120 et 140 nm. Ce nouveau pic est attribué au HF [Carnovale et al., 1981; Nee et al., 1985; Soriano et al., 2020]. Ainsi l'absorbance mesurée lorsque le plasma NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He est allumé est la superposition de l'absorbance du NF<sub>3</sub> et du HF.

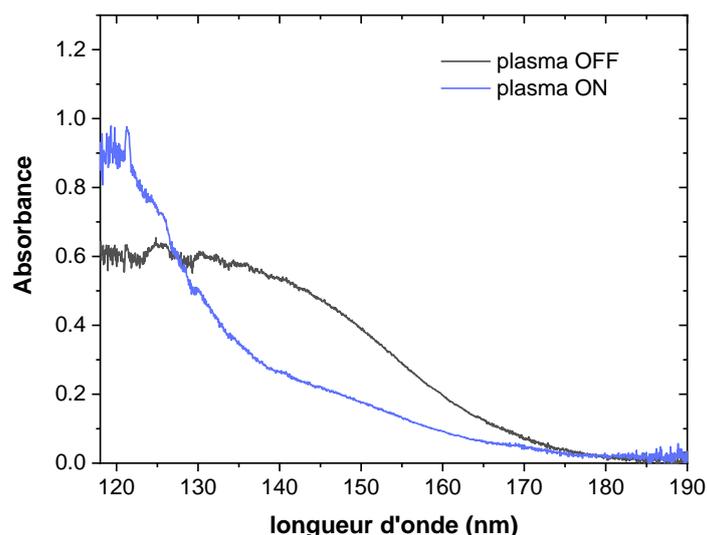


Figure III-8 – Absorbance obtenue pour un mélange gazeux NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He lorsque la source est éteinte (en noir) et lorsque la source est allumée à 250 W (en bleu).

Il est possible de déterminer la pression partielle de NF<sub>3</sub> présente dans le mélange en observant la zone 140-170 nm où le HF n'absorbe pas. D'après les abaques de NF<sub>3</sub>, le spectre d'absorbance permettant d'ajuster le spectre d'absorption du plasma dans les gammes de longueur d'onde 140-170 nm correspond à une pression partielle de NF<sub>3</sub> de 26 mT. Le spectre d'absorption du HF peut ainsi être obtenu en soustrayant l'absorbance du NF<sub>3</sub> à 26 mT à celle du plasma allumé. Cette manipulation est illustrée en Figure III-9.

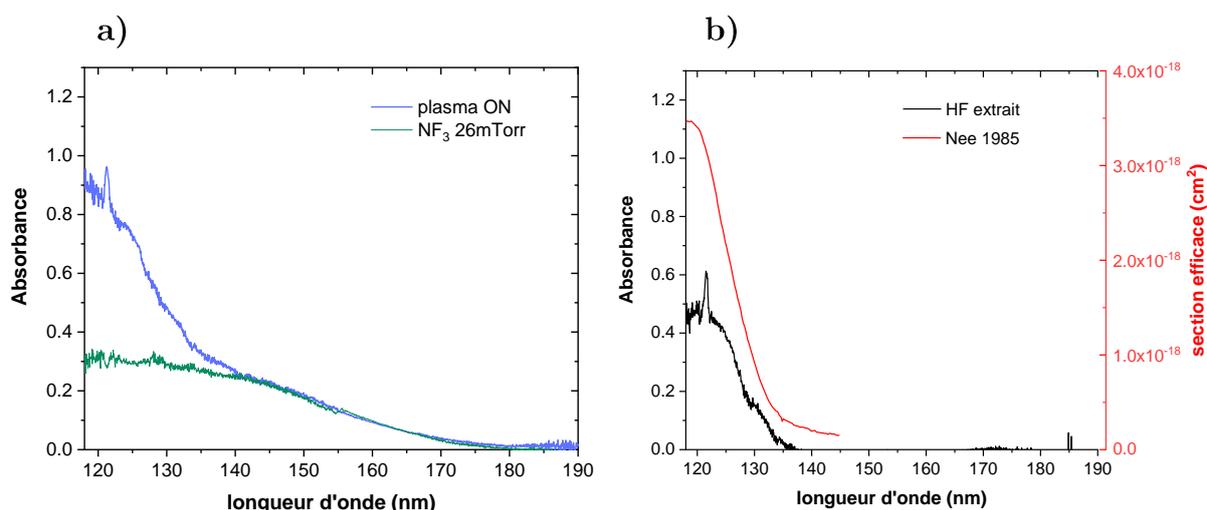


Figure III-9 – a) Absorption lorsque le plasma est allumé et ajustement du spectre dans la gamme 140-170 nm par l'absorbance du NF<sub>3</sub> à une pression de 26 mTorr et b) absorbance du HF extrait en soustrayant 26 mTorr de NF<sub>3</sub> au signal plasma allumé, comparée à la section efficace du HF donnée par Nee [Nee et al., 1985].

Ce spectre d'absorption du HF ressemble à des résultats obtenus par la littérature mais fait aussi apparaître le pic parasite à 121,6 nm d'émission du H. Cette

contribution indique la présence d'hydrogène atomique créé dans le plasma. En utilisant la section efficace d'absorption mesurée par Nee et son équipe [Nee et al., 1985], il est possible de calculer la pression partielle du HF du signal extrait. La superposition avec la section efficace est présentée en Figure III-9b). En effet d'après la loi de Beer-Lambert, la densité des espèces  $N$  est reliée à l'absorbance et la section efficace par la relation :

$$N = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A d\lambda}{l \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma d\lambda} \quad (3.7)$$

Dans nos travaux, le chemin optique  $l$  est de 67 cm. L'aire des courbes d'absorption et de section efficace a été mesurée entre  $\lambda_1 = 118$  et  $\lambda_2 = 145$  nm car le signal est très bruité en dessous de 118 nm. La densité de molécule de HF mesurée dans les conditions du Tableau III-1 est donc  $N=1,7 \times 10^{15}$  molécules/cm<sup>3</sup>. A partir de cette valeur, grâce à la relation des gaz parfaits il est possible de calculer la pression partielle de HF de la mesure :

$$P = N k_B T \quad (3.8)$$

Où  $P$  est la pression partielle de HF,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  est la température. Ici la température a été fixée à 125 °C, car le faisceau UV passe environ à 5 cm en dessous des douches de diffusion dont la température est maintenue à 130 °C. A partir de ces valeurs, la pression de HF obtenue est de 70 mTorr. La même procédure a été appliquée pour des conditions plus riches et plus pauvres en HF, respectivement les mélanges 50/50/2000 sccm et 200/200/1700 sccm (NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He). La Figure III-10a) présente les spectres obtenus pour ces deux nouvelles conditions. Pour ces mélanges, les pressions de HF calculées sont respectivement de 50,3 mTorr et de 169,9 mTorr. De façon similaire à NF<sub>3</sub>, comme illustré en Figure III-10b), l'absorbance de HF semble évoluer linéairement avec la pression partielle. Cependant la tendance est établie sur seulement trois mesures, il est donc difficile de statuer sur la relation pression/absorbance pour HF. De même, le pic à 121,6 nm dû à l'hydrogène augmente avec la pression partielle de H<sub>2</sub> introduit, ce qui indique que l'hydrogène est bien issu de la dissociation de H<sub>2</sub>.

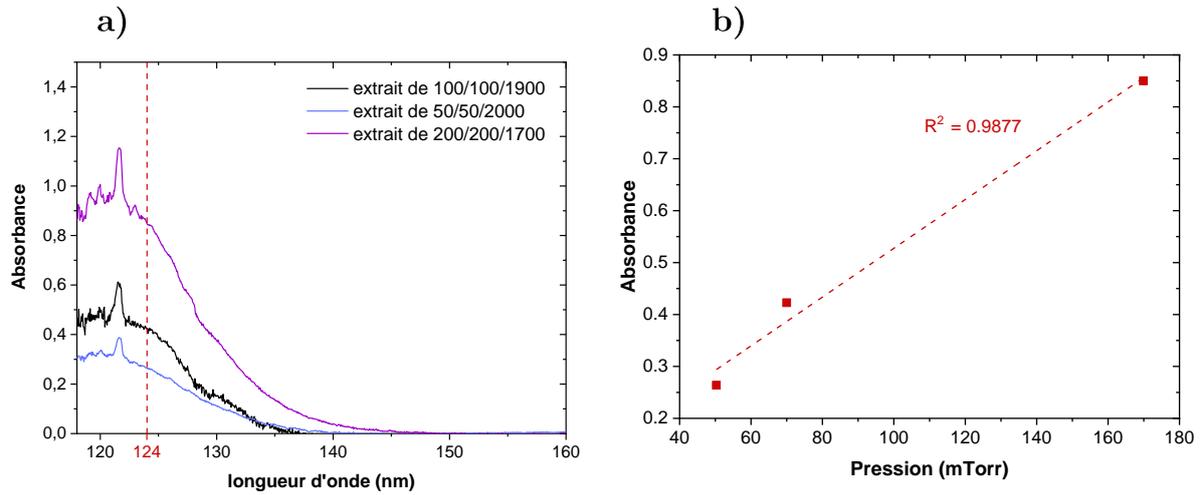


Figure III-10 – a) Absorbances du HF obtenues pour différents mélanges NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He. b) Linéarité entre absorbance mesurée à une longueur d'onde de 124 nm et pression partielle calculée.

### 1.2.3. Traitement des spectres d'absorbance de mélanges gazeux

Afin de décomposer le signal obtenu pour un mélange, plusieurs approches sont possibles. Par le passé, la décomposition du signal a été faite manuellement [Casero, 2019]. Cette technique s'avère fastidieuse et il a donc été décidé d'utiliser la fonction solveur d'un tableur dans ces travaux. Le traitement numérique des données pour les mélanges NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He et NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He permet de s'affranchir des non-linéarités observées sur NH<sub>3</sub> et possibles sur HF. En effet, extraire les contributions du NF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> et HF au spectre d'absorbance du mélange en prenant les abaques les plus adaptées est possible pour de faibles contributions de NH<sub>3</sub>. Cependant, la variation de l'absorbance avec la pression n'est plus linéaire pour des pressions partielles plus élevées, ce qui induit une erreur dans cette façon d'extraire les contributions. Pour pallier ces problèmes de non linéarité, à partir des abaques, pour chaque longueur d'onde et pour chaque espèce gazeuse X, un polynôme d'ordre 4 a été établi avec l'expression :

$$A_X(\lambda) = a(\lambda)P_X + b(\lambda)P_X^2 + c(\lambda)P_X^3 + d(\lambda)P_X^4 \quad (3.9)$$

Où  $P_X$  est la pression de l'espèce X dans le mélange étudié et a, b, c et d les coefficients du polynôme calculés pour chaque longueur d'onde. Cette expression sous forme de polynômes permet de s'affranchir de la relation non linéaire entre pression et absorbance. Pour un mélange composé des espèces X, Y et Z aux pressions partielles  $P_X$ ,  $P_Y$  et  $P_Z$  l'absorbance sera la somme de ces trois polynômes :

$$A_{\text{mélange}} = A_X + A_Y + A_Z \quad (3.10)$$

A partir de ces trois polynômes pour NF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> et HF pour chaque longueur d'onde, le solveur va chercher à déterminer P<sub>X</sub>, P<sub>Y</sub> et P<sub>Z</sub> pour que A<sub>mélange</sub> soit au plus proche de l'absorbance réellement mesurée. Cette méthode permet donc d'obtenir la pression partielle de nos espèces NH<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub> et HF pour chaque mélange étudié. Un exemple de décomposition de l'absorbance en trois contributions pour un mélange NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He est donné en Figure III-11. Pour les résultats présentés dans la suite de ces travaux, les pressions partielles ont été obtenues avec cette méthode.

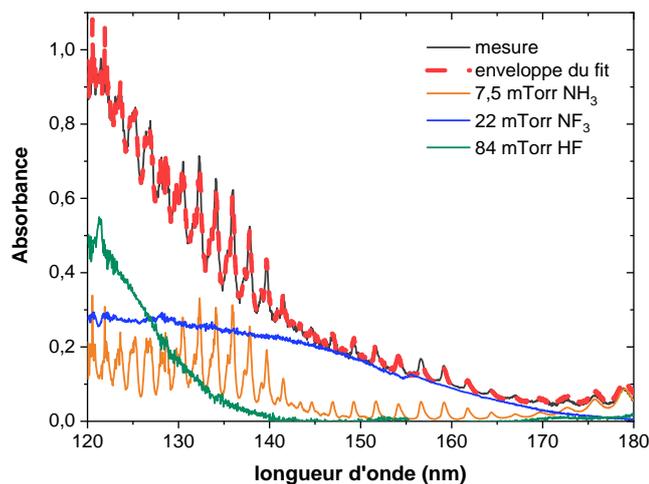


Figure III-11 – Exemple de décomposition de l'absorbance en contribution dues à NF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> et HF pour un plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (80/80/1680 sccm, 1 Torr, 250 W).

Cette méthode permet de reconstruire un spectre qui colle bien à la mesure effectuée. Toutefois un certain nombre d'incertitudes peuvent rentrer en jeu dans le calcul des pressions partielles. Ainsi, si le spectre du NH<sub>3</sub> présente des structures bien définies qui sont faciles à extraire du spectre global ce n'est pas le cas du NF<sub>3</sub> qui est plus difficile à extraire en présence de beaucoup de NH<sub>3</sub>. Lorsque le plasma est éteint, les pressions partielles attendues peuvent être calculées à partir des débits. Lorsque le plasma est éteint, l'écart entre ces valeurs calculées et les valeurs mesurées par la méthode ci-dessus est toujours inférieur ou égal à 5%.

Une autre incertitude vient de la calibration du HF effectuée à partir de l'extraction du mélange NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He grâce à la section efficace extraite de la littérature. En effet, le calcul effectué en section 1.2.2 dépend fortement de la mesure de l'aire de la courbe de section efficace. La seule référence disponible étant assez ancienne, cette méthode s'avère moins précise que la détermination des pressions partielles à partir d'abaques qui correspondent vraiment à la réalité de notre montage.

## 2. Etude des mélanges simples NF<sub>3</sub>/He et NH<sub>3</sub>/He

### 2.1. Cadre et conditions de l'étude

L'objectif de cette étude préliminaire de l'absorption des post-décharges NF<sub>3</sub>/He et NH<sub>3</sub>/He est d'appréhender le comportement de ces gaz dans des mélanges simples où les réactions chimiques entre les molécules sont plus limitées que dans les mélanges plus complexes étudiés dans les sections 3 et 4.

Lorsque le plasma est allumé, les molécules introduites (NF<sub>3</sub> ou NH<sub>3</sub>) sont « perdues » par des collisions avec des électrons qui conduisent à des dissociations, ionisations ou encore à des attachements électroniques. Cela entraîne une chute des pressions partielles des espèces introduites lorsque le plasma est allumé. Il est donc possible de définir un taux de perte par la relation suivante :

$$\text{taux de perte (\%)} = \frac{P[X_{OFF}] - P[X_{ON}]}{P[X_{OFF}]} \times 100 \quad (3.11)$$

Où  $P[X_{ON}]$  est la pression partielle de l'espèce X lorsque le plasma est allumé et  $P[X_{OFF}]$  celle où le plasma est éteint.

Ce taux de perte correspond à la proportion de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> qui est perdue par des mécanismes collisionnels lorsque le plasma est allumé par rapport aux mélanges de gaz lorsque le plasma est éteint.

Une étude antérieure a montré peu de différences pour des puissances source de travail supérieures à 250 W, les mécanismes de pertes semblant saturer [Soriano et al., 2020]. Les recettes de gravures étudiées dans cette thèse étant basées sur une puissance de 250 W, la présente étude a été menée à cette puissance. Pour l'ensemble des résultats présentés dans cette section, le débit total a été gardé constant à 1840 sccm et la pression totale du système a été variée entre 1 et 2,5 Torr.

### 2.2. Etude de la dissociation de NF<sub>3</sub> dans un plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/He

#### 2.2.1. Mécanismes de perte dans les plasmas de NF<sub>3</sub>

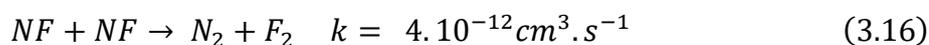
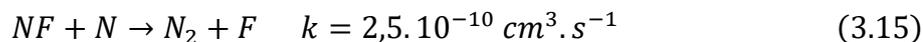
En gravure plasma, NF<sub>3</sub> est utilisé car il se dissocie facilement pour créer du fluor libre [Greenberg and Verdeyen, 1985; Hamilton et al., 2017; Song et al., 2017]. Huang et al [Huang et al., 2017] ont calculé les sections efficaces des différentes réactions pouvant se produire par impact électronique dans un plasma de NF<sub>3</sub> et ceci pour chaque élément NF<sub>3</sub>, NF<sub>2</sub> et NF. Ces sections efficaces sont données en Figure III-12.



ces réactions sont donc moins prépondérantes que (3.12). D'après la Figure III-12b) et c), le NF<sub>2</sub> et NF formés se dissocient aussi préférentiellement par formation de F<sup>-</sup> et NF et N. Cependant du fluor libre peut aussi être libéré par dissociation par impact électronique avec les électrons les plus énergétiques. Le fluor chargé négativement est neutralisé pour former du fluor atomique neutre.

Une partie du NF<sub>3</sub> perdu peut être aussi convertie sous forme d'ions positifs NF<sub>3</sub><sup>+</sup>, NF<sub>2</sub><sup>+</sup>, NF<sup>+</sup>, N<sup>+</sup> et F<sup>+</sup>. L'ion NF<sub>2</sub><sup>+</sup> est l'ion le plus probable [Hamilton et al., 2017] à cause de son potentiel d'ionisation de 11,63 eV, tandis que les ions NF<sub>3</sub><sup>+</sup> et NF<sup>+</sup> sont présents en plus faible quantité et N<sup>+</sup> et F<sup>+</sup> en très faible quantité. Ces phénomènes d'ionisation ont lieu préférentiellement pour des énergies d'électrons plus élevées (cf. Figure III-12) [Hamilton et al., 2017] ce qui les rendent moins probables dans notre réacteur. Le fluor sous forme atomique reste le produit majoritaire de la dissociation de NF<sub>3</sub>.

L'azote et le fluor atomique peuvent se recombiner aux parois pour former du N<sub>2</sub> et F<sub>2</sub>. L'azote N<sub>2</sub> est stable mais F<sub>2</sub> peut se dissocier pour former du fluor atomique [Huang et al., 2017]. Les produits de dissociation neutres peuvent aussi réagir entre eux. Les constantes de réactions les plus élevées font intervenir NF ou l'azote atomique libéré lors de la dissociation par attachement électronique de NF :



Les réactions permettant de reformer du NF<sub>3</sub> à partir du NF<sub>2</sub> ont des vitesses de réaction très faibles de l'ordre de 10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

Dans notre cas, les espèces chargées sont filtrées par les douches de diffusion. Les espèces issues de NF<sub>3</sub> qui sont présentes dans la post-décharge sont donc NF<sub>3</sub>, NF<sub>2</sub>, NF, N<sub>2</sub>, N, F<sub>2</sub> et F qui est l'espèce majoritaire avec NF<sub>3</sub>.

### 2.2.2. Variation du taux de perte de NF<sub>3</sub> en fonction des conditions du plasma

La Figure III-13a) montre le taux de perte de NF<sub>3</sub> dans un mélange NF<sub>3</sub>/He en fonction du débit de NF<sub>3</sub> injecté dans le réacteur, le débit total étant constant et égal à 1840 sccm pour une pression de 1 Torr. Cette courbe montre une diminution drastique du taux de perte de 83 % à 50 % lorsque le débit de NF<sub>3</sub> passe de 10 sccm à 120 sccm. Cela peut s'expliquer par une baisse de la température électronique. En effet, celle-ci est élevée car l'énergie d'ionisation de He est importante (25 eV), l'ajout de NF<sub>3</sub>, dont l'énergie d'ionisation est plus faible, va abaisser la température électronique du plasma. Cette diminution entraîne une diminution des phénomènes de dissociation du NF<sub>3</sub>.

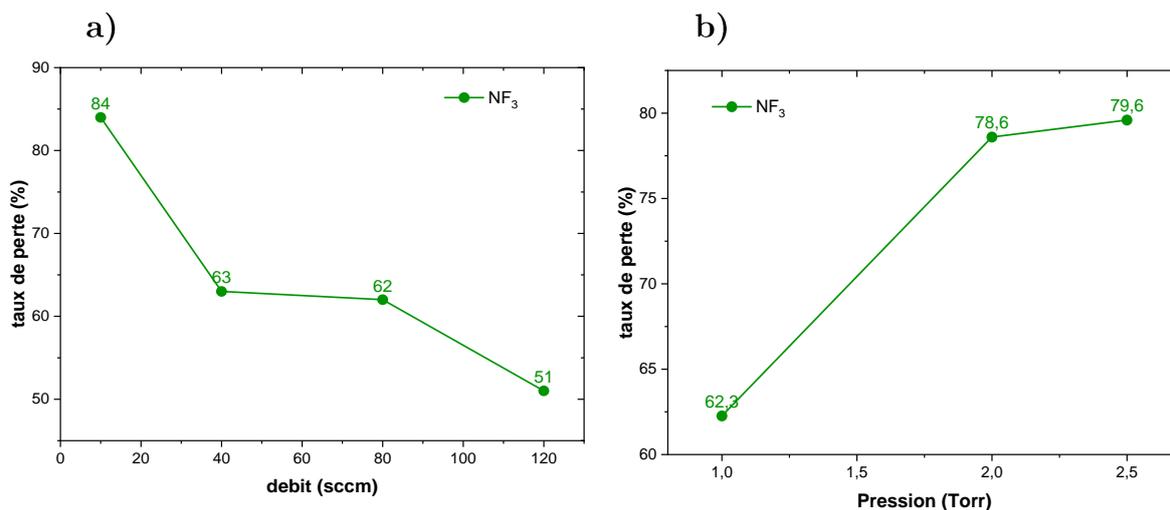


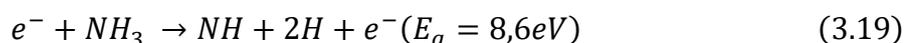
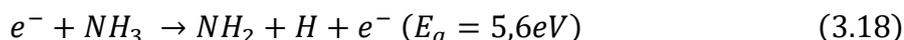
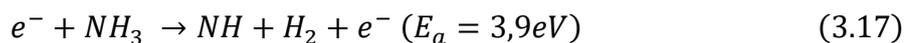
Figure III-13 – Evolution du taux de perte de NF<sub>3</sub> a) à débit variable pour une pression de 1 Torr et b) à pression variable pour un débit de NF<sub>3</sub> de 40 sccm.

L'augmentation de la pression de 1 à 2,5 Torr (avec un débit de NF<sub>3</sub> de 40 sccm) se traduit par une augmentation du taux de perte comme présenté en Figure III-13b). Cette évolution indique que la recombinaison des espèces fluorées en NF<sub>3</sub> n'est pas favorisée lorsque l'on augmente la pression. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation du temps de résidence du NF<sub>3</sub> lorsque l'on augmente la pression ce qui augmente la probabilité du gaz à se dissocier.

## 2.3. Etude de la dissociation de NH<sub>3</sub> dans un plasma délocalisé NH<sub>3</sub>/He

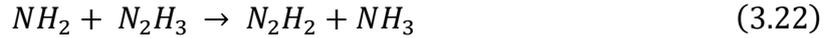
### 2.3.1. Mécanismes de perte dans les plasmas de NH<sub>3</sub>

La perte de NH<sub>3</sub>, lorsque le plasma est allumé, est régie par plusieurs mécanismes. Plusieurs études indiquent que les produits de dissociation les plus probables pour NH<sub>3</sub> sont H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> [d'Agostino et al., 1981; Kang and Donnelly, 2007; Suzuki and Nonaka, 2011]. D'après Yousfi [Yousfi and Benabdessadok, 1996], les réactions initiales de dissociation de NH<sub>3</sub> par impact électronique sont de la plus probable à la moins probable :

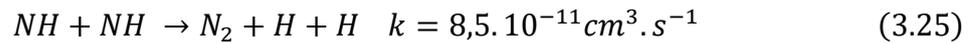
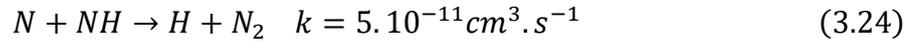


La formation directe de NH et H<sub>2</sub> est plus favorisée du fait de son énergie d'activation basse. La formation de NH<sub>2</sub> est aussi possible. Une fois formés, les composés NH<sub>2</sub> et NH peuvent se dissocier en N, H et H<sub>2</sub> par impact électronique, ces réactions

font intervenir des vitesses de réaction très similaires au radical soit NH ou NH<sub>2</sub> [Carrasco et al., 2011]. Les radicaux peuvent réagir entre eux pour former N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Parmi ces radicaux, dans des conditions proches de celles de notre réacteur, NH<sub>2</sub> a une durée de vie courte et est immédiatement consommé par la réaction en chaîne suivante [Miller and Baird, 1993] :



D'après Rapakoulias [Rapakoulias et al., 1981], NH est le seul à avoir une durée de vie assez longue mais il se dissocie aussi en N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Plusieurs réactions entre radicaux peuvent consommer le NH mais les réactions les plus rapides sont :



Dans un plasma à base de NH<sub>3</sub>, les neutres les plus présents sont donc NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub> et, du fait de la stoechiométrie, N<sub>2</sub> en moindre quantité [Goto et al., 2017; Suzuki and Nonaka, 2011]. Cependant, l'hydrogène atomique a été détecté dans plusieurs études [Carbaugh et al., 1967; Kang and Donnelly, 2007] en plus de l'hydrogène moléculaire. Ainsi dans un plasma de type ICP à 1 Torr, Kang et son équipe ont montré qu'une quantité d'hydrogène atomique non négligeable était présente pour des puissances élevées égales ou supérieures à 250 W [Kang and Donnelly, 2007]. Ces conditions apparaissent proches des nôtres, il est donc raisonnable de penser qu'en plus de l'hydrogène moléculaire, notre plasma délocalisé produit aussi une quantité non négligeable d'hydrogène atomique.

La création d'ions peut aussi participer à la perte de NH<sub>3</sub> lorsque l'on allume le plasma. D'après Dawson [Dawson and Tickner, 1964] et Carrasco [Carrasco et al., 2011], l'ion prédominant dans une décharge NH<sub>3</sub> est NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Cet ion peut aussi libérer de l'hydrogène atomique par collisions avec un électron.

### 2.3.2. Variation du taux de perte en fonction des conditions du plasma

La Figure III-14a) montre l'évolution du taux de perte de NH<sub>3</sub> en fonction de l'ajout de NH<sub>3</sub> dans le mélange NH<sub>3</sub>/He pour un débit constant de 1 Torr. Comme pour le NF<sub>3</sub> (cf. Figure III-13a)), la perte de NH<sub>3</sub> diminue quand la quantité introduite dans le réacteur augmente. Pour des conditions équivalentes, le taux de perte de NH<sub>3</sub> est

beaucoup plus faible que pour le NF<sub>3</sub>. Par exemple, pour la condition 40 sccm, ce taux est 33 % pour NH<sub>3</sub> contre 63 % pour NF<sub>3</sub>. Cette disparité entre NH<sub>3</sub> et NF<sub>3</sub> est cohérente avec les énergies de liaisons. En effet l'énergie de liaison pour les liaisons N-F dans NF<sub>3</sub> est de 2,52 eV [Kennedy and Colburn, 1961; Vedeneev et al., 1966] alors que celle des liaisons N-H est de 4.1 eV dans NH<sub>3</sub> [Vedeneev et al., 1966].

De façon générale, NH<sub>3</sub> se dissocie moins que NF<sub>3</sub> et la décroissance du taux de perte est plus marqué que pour NF<sub>3</sub> ce qui signifie que dans un plasma NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He à part égale de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> on peut s'attendre à relâcher plus de fluor que d'hydrogène.

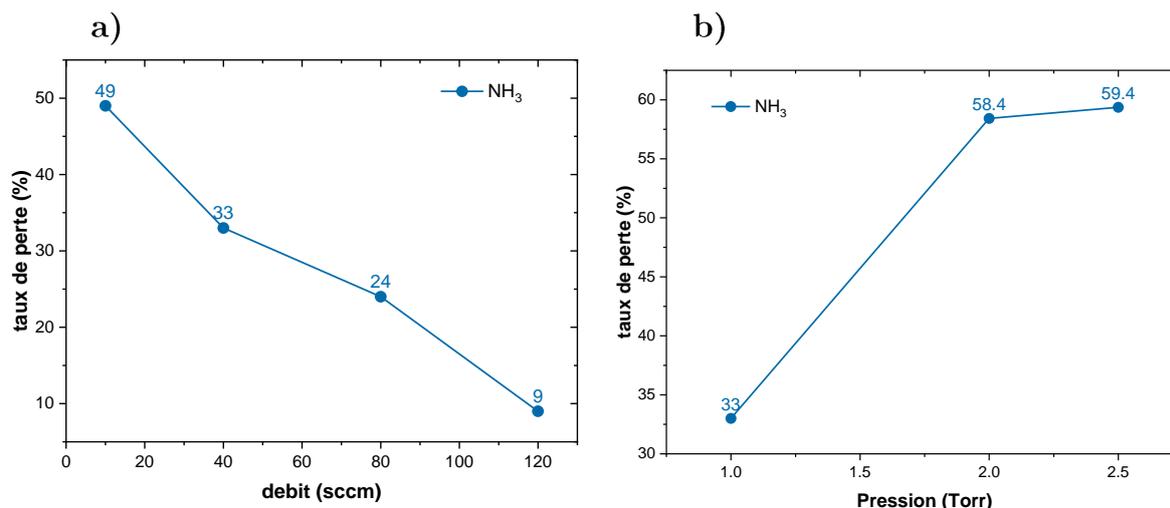


Figure III-14 - Evolution du taux de perte de NH<sub>3</sub> a) à débit variable pour une pression de 1 Torr et b) à pression variable pour un débit de 40 sccm.

En ce qui concerne la variation du taux de perte en fonction de la pression dans le réacteur, (cf. Figure III-14b), la tendance est similaire à NF<sub>3</sub>. La dissociation de NH<sub>3</sub> augmente avec l'augmentation de pression. Cette augmentation est peut-être attribuée à des raisons similaires à celles évoquées pour NF<sub>3</sub>. Toutefois, il est intéressant de remarquer que lorsque la pression passe de 1 à 2 Torr, le taux de perte de NH<sub>3</sub> augmente de 9 % alors que dans le cas du NF<sub>3</sub> l'augmentation est de 16 %. A 1 Torr pour des débits similaires, le taux de perte de NH<sub>3</sub> est environ plus faible de 12 % par rapport au NF<sub>3</sub> alors qu'à 2 Torr le taux de perte de NH<sub>3</sub> est plus faible de près de 20 %. Dans un plasma NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He à part égale de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>, lorsque la pression globale du système augmente, on peut donc s'attendre à ce que la quantité de fluor libre augmente plus rapidement que celle d'hydrogène.

### 3. Composition d'un plasma délocalisé de NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He

Dans un premier temps, la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He a été étudiée. En effet comme il a été discuté dans la section III-1.2, seuls NF<sub>3</sub> et HF sont détectés, ce qui rend la

décomposition des spectres plus aisée. Ces plasmas ont déjà été étudiés lors d'une thèse précédente [Casero, 2019]. Notamment, l'influence de la puissance sur la densité du HF créé a été étudiée. Cependant, les conditions de débits étudiées sont différentes de celles étudiées dans cette thèse où la quantité de NF<sub>3</sub> injectée est plus faible : 47,6 mTorr dans les travaux précédents contre 21,7 mTorr dans cette étude. Les plasmas étudiés en priorité étant NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He, il a été jugé judicieux de reproduire l'étude dans les mêmes conditions pour les plasmas NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He.

La relation entre absorbance et pression n'est pas forcément linéaire comme il a été vu précédemment. Ce problème devient beaucoup plus marqué si l'on considère les conditions étudiées par Renaud à 2,5 Torr [Renaud et al., 2019]. En effet, à des pressions élevées l'absorption sature et il n'est alors plus possible de déterminer les pressions partielles des espèces dans le mélange gazeux. Dans le cas des mélanges NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He et NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, présentés dans les sections suivantes, l'étude a donc été menée préférentiellement à 1 Torr afin de pouvoir extraire l'information.

### 3.1. Evolution de la composition du plasma en fonction de la dilution en H<sub>2</sub>

L'ajout progressif de H<sub>2</sub> dans une post-décharge est étudié dans cette partie afin de mesurer les variations de concentrations en NF<sub>3</sub> et HF qui sont les deux espèces détectées par spectroscopie d'absorption VUV. Les conditions des plasmas étudiées sont les suivantes :

- le débit de NF<sub>3</sub> est fixé à 40 sccm ;
- le débit de H<sub>2</sub> varie entre 0 et 500 sccm ;
- le débit de He est ajusté pour obtenir un débit constant égal à 1840 sccm ;
- la puissance de la source est de 250 W et la pression globale du système est de 1 Torr.

Les spectres d'absorbances pour les différents ratios de gaz  $R = \text{H}_2/\text{NF}_3$  sont tracés en Figure III-15a). Lorsque le plasma est éteint, le spectre d'absorption s'ajuste parfaitement avec une unique contribution de NF<sub>3</sub> (cf. Figure III-8), et ce quel que soit le flux de H<sub>2</sub> ajouté. Il n'y a pas de HF détecté ce qui signifie que le HF n'est pas produit par une réaction directe entre NF<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>. Lorsque le plasma est allumé, contrairement à l'étude de Soriano Casero [Casero, 2019], aucune production de NH<sub>3</sub> n'a été observée, en effet le spectre d'absorption du NH<sub>3</sub> présente une structure notable qui est facile à identifier sur les spectres d'absorption. Cependant un pic à 121,6 nm est présent sur les spectres d'absorption lorsque le plasma est allumé (cf. Figure III-

15a)). Ce pic correspond au pic d'émission Lyman  $\alpha$  de l'hydrogène atomique [Wiese et al., 1966]. Comme le montre la Figure III-15b), l'aire de ce pic augmente avec l'ajout de H<sub>2</sub> dans le plasma avant de se stabiliser pour des ratios supérieurs à 2. Le plasma est donc composé en partie d'hydrogène atomique dont la quantité augmente avec le débit de H<sub>2</sub> avant d'atteindre un régime stationnaire pour les fortes dilutions de H<sub>2</sub>.

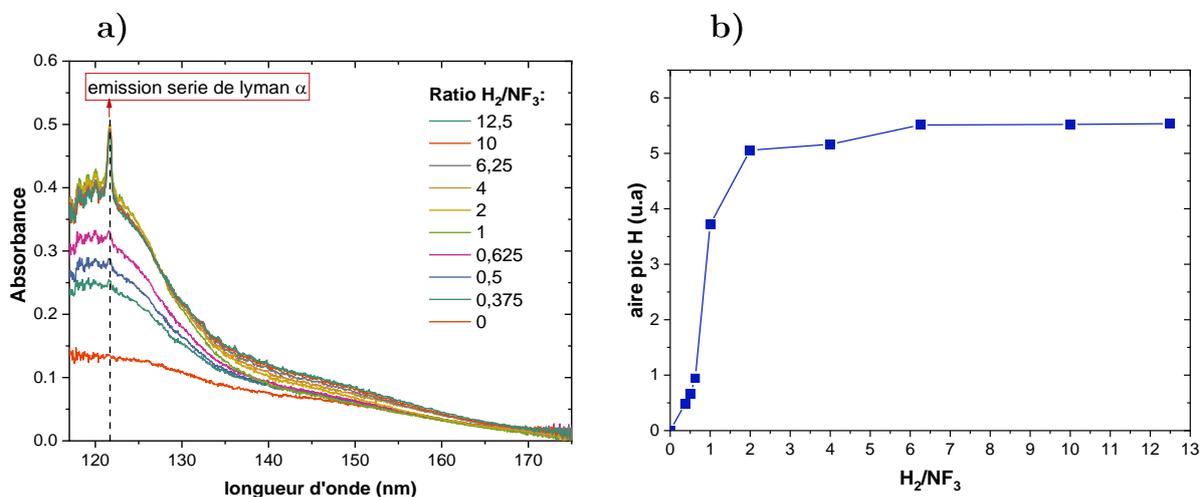


Figure III-15 – a) Spectres d'absorbance obtenus pour des mélanges NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He lorsque le plasma est allumé. b) Variation de l'aire du pic d'émission de l'hydrogène atomique.

L'impact de la dilution de H<sub>2</sub> à débit constant de NF<sub>3</sub> est présenté en Figure III-16. Les pressions partielles ont été tracées en fonction du ratio H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> qui correspond au débit injecté de H<sub>2</sub> sur le débit injecté de NF<sub>3</sub>.

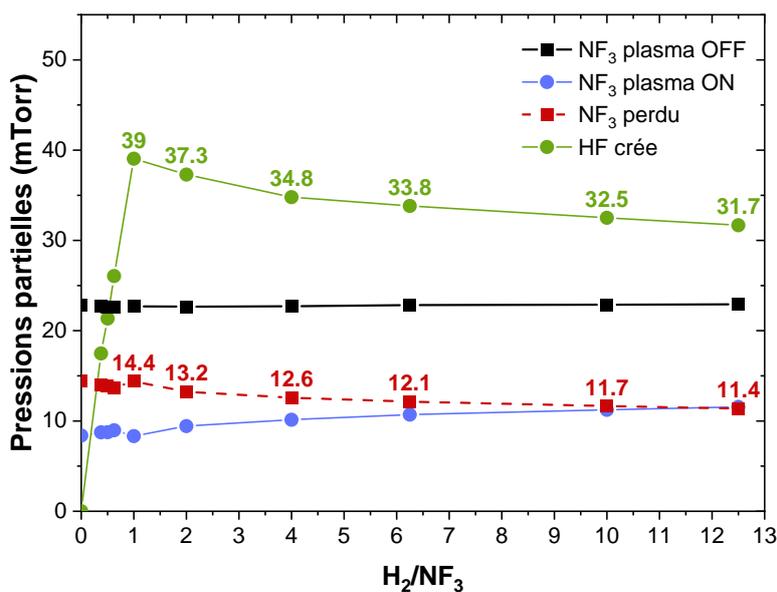


Figure III-16 - Evolution des pressions partielles de NF<sub>3</sub> et HF en fonction de l'ajout de H<sub>2</sub>.

En l'absence de décharge, une pression partielle constante de 22,7 mTorr de NF<sub>3</sub> est mesurée sans influence de l'ajout de H<sub>2</sub>. Cette valeur de pression partielle mesurée est proche de la valeur attendue de 21,7 mTorr, calculée à partir des débits. De plus, le fait que cette valeur soit stable avec l'ajout de H<sub>2</sub> semble indiquer qu'il n'y a pas d'effet de pompage préférentiel du NF<sub>3</sub> par rapport au H<sub>2</sub> qui aurait pu conduire à une pression partielle initiale plus faible à haut débit de H<sub>2</sub>. Cela indique également qu'il n'y a pas de réaction chimique consommant le NF<sub>3</sub> et le H<sub>2</sub> pour former une autre espèce chimique.

Quand le plasma est allumé, la pression de NF<sub>3</sub> mesurée chute de 22,7 mTorr à des valeurs entre 8 et 12 mTorr indiquant une dissociation du NF<sub>3</sub> qui conduit à la libération d'espèces telles que NF<sub>2</sub>, NF et F tel qu'établi dans la section III-2.2.1. En parallèle, la création de HF est observée sur les spectres d'absorbance (cf. Figure III-8), celle-ci est visible pour des quantités très faibles de H<sub>2</sub> introduit. La pression partielle de HF augmente avec l'ajout de H<sub>2</sub> jusqu'à atteindre un maximum de 39 mTorr pour un ratio H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> de 1 puis cette pression partielle tend à diminuer pour les ratios supérieurs.

La Figure III-16 montre l'évolution du NF<sub>3</sub> perdu entre plasmas éteint et allumé en fonction du ratio H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> ainsi que l'évolution du HF. Pour des débits élevés de H<sub>2</sub> introduit, le NF<sub>3</sub> perdu tend à diminuer. Cette diminution de la dissociation de NF<sub>3</sub> qui passe de 63 % pour un ratio de 1 à 50 % pour un ratio de 12,5 peut être attribuée à la diminution de la température électronique du plasma qui diminue avec l'ajout de H<sub>2</sub> et la diminution de l'hélium (afin de garder le débit constant) dans le plasma. Une baisse du HF produit est aussi observée avec l'ajout de H<sub>2</sub> dans le mélange pour des ratios supérieurs à 1. Si l'on s'intéresse au rapport (HF créé)/(NF<sub>3</sub> perdu), tracé en Figure III-17, celui-ci augmente avec l'ajout de H<sub>2</sub> avant de se stabiliser à 2,75 à partir du ratio 1. La diminution de la dissociation de NF<sub>3</sub> est donc directement corrélée à la diminution de HF, il n'y a pas d'autre réaction consommant le HF produit. Chaque NF<sub>3</sub> perdu peut libérer au maximum trois fluors pouvant participer à la formation du HF, le rapport (HF créé)/(NF<sub>3</sub> perdu) étant proche de cette valeur maximale de 3, il semble que la majorité du NF<sub>3</sub> perdu se retrouve sous forme de HF.

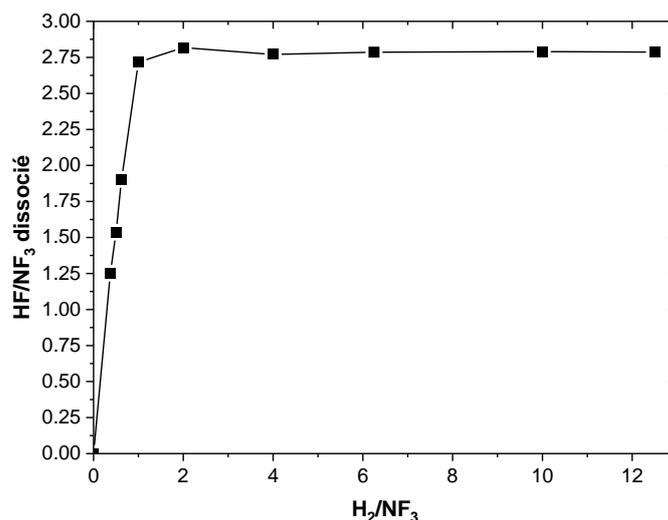
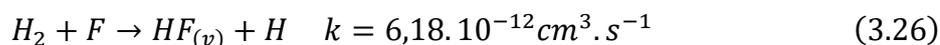


Figure III-17 – Rapport du HF créé sur la quantité de NF<sub>3</sub> dissocié dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He.

Le fait que le ratio ne soit pas équivalent à 3 mais vaut en réalité 2,75 peut être attribué à différentes raisons. Il est possible que cet écart soit dû à des erreurs de mesures. Comme discuté dans la section III-1.2.3, de nombreuses incertitudes peuvent entraîner une erreur sur les pressions partielles exactes des espèces absorbantes. En l'occurrence ici la quantité de HF mesurée est directement dépendante de la calibration faite dans la section III-1.2.2. Une erreur de calibration changerait la pression partielle de HF mesurée ce qui modifierait le rapport HF/NF<sub>3</sub> perdu. Si l'écart n'est pas dû à une incertitude sur la mesure, il indiquerait qu'une réaction consommerait une petite fraction du HF créé.

### 3.2. Mécanisme de formation du HF

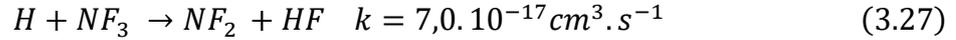
Ces observations permettent d'analyser les mécanismes entrant en jeu dans la formation du HF. Le NF<sub>3</sub> va se dissocier majoritairement sous forme de fluor atomique par les mécanismes décrits dans la section III-2.2.1. En ce qui concerne l'hydrogène dans le plasma celui-ci est majoritairement sous forme H<sub>2</sub> et une partie peut être sous forme de H [Carrasco et al., 2011]. Dans le cas de l'hydrogène moléculaire, d'après Volynets [Volynets et al., 2020], celui-ci peut réagir directement avec le fluor libéré selon la réaction rapide :



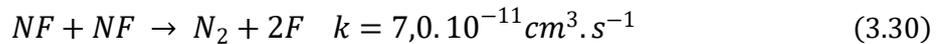
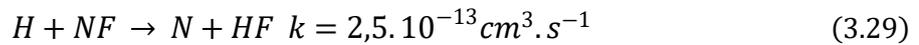
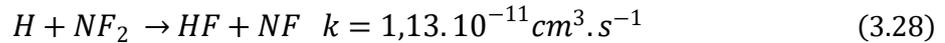
Le HF formé par cette réaction peut être dans un état vibrationnel excité qui lui confère une énergie plus haute que l'état HF non excité. Cette énergie d'excitation peut être dissipée par émission d'un photon ou par collision avec une molécule plus lourde. Les vitesses de réaction présentées dans cette section ont été calculées à partir des

expressions données par Volynets [Volynets et al., 2020] et pour une température de gaz fixée à 130 °C (température du lid du réacteur).

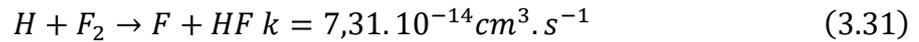
En présence d'hydrogène sous forme H, issu de la dissociation de H<sub>2</sub> par impact électronique ou de la réaction (3.26), NF<sub>3</sub> peut directement être consommé par la réaction suivante [Hayashi et al., 2012] :



Cette réaction n'est pas prépondérante du fait de sa vitesse de réaction faible. En revanche, si du NF<sub>2</sub> est formé, soit par collisions électroniques soit par la réaction (3.27), celui-ci va réagir par la réaction en chaîne [Soriano et al., 2020]:

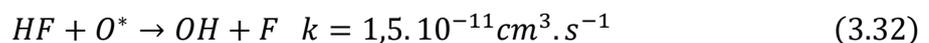


L'hydrogène peut aussi réagir avec le F<sub>2</sub> issu de la recombinaison du fluor sur les parois pour former du HF avec la réaction :



Le fait qu'aucune production de NH<sub>3</sub> n'ait été observée indique que les protonations de l'azote ou de NF<sub>2</sub> ne sont pas favorisées et que les mécanismes menant à la création de HF sont majoritaires. D'après la Figure III-16, pour des ratios H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> inférieurs à 1, la quantité de HF augmente, environ 63 % du NF<sub>3</sub> introduit est dissocié dans ce régime et l'on se trouve en excès d'espèces fluorées par rapport à l'hydrogène. Si l'on considère que le fluor est l'espèce majoritaire issue de la perte de NF<sub>3</sub>, près des deux tiers du NF<sub>3</sub> sont donc décomposés sous une forme réagissant rapidement avec du H<sub>2</sub> via la réaction (3.26) pour former du HF. Le maximum de production de HF est donc atteint quand [H<sub>2</sub>] = [F] c'est-à-dire quand [H<sub>2</sub>] = [NF<sub>3</sub>]. Cette réaction libère du H atomique qui peut lui-même réagir rapidement avec les autres espèces issues du NF<sub>3</sub> perdu telles que NF<sub>2</sub> et NF via les réactions (3.28-30). Le fait que la quantité d'hydrogène atomique reste constante pour des ratios supérieurs à 2 lorsque la production de HF a atteint son régime stationnaire indique que la production d'hydrogène atomique est fortement liée à celle de HF.

Comme discuté précédemment, le rapport HF/NF<sub>3</sub> perdu équivalent à 2,75 et non à 3 peut venir d'incertitudes de mesures ou d'une faible consommation de HF par une autre réaction. En présence d'oxygène, qui dans notre réacteur peut provenir des parois, le HF peut réagir par la réaction suivante [Volynets et al., 2020] :



Une grosse partie du NF<sub>3</sub> dissocié participe donc à la formation de HF lorsque l'on ajoute de l'hydrogène. Il est donc intéressant d'estimer la quantité de fluor atomique présent dans le plasma. Si l'on effectue l'approximation grossière que le NF<sub>3</sub> perdu donne trois fluors atomiques, le fluor potentiel peut être approximé par la relation :

$$[F \text{ potentiel}] = 3. [NF_3 \text{ perdu}] \quad (3.33)$$

Le fluor potentiel est donc d'environ 40 mTorr car la quantité de NF<sub>3</sub> perdu est comprise entre 12 et 14 mTorr. D'après la réaction (3.26), il est donc logique que le maximum de production de HF soit atteint lorsque le débit de H<sub>2</sub> est équivalent à 40 mTorr soit pour un ratio de 1.

Ce fluor potentiel va être consommé par la réaction (3.26) pour former du HF, la quantité maximale de fluor libre dans la post-décharge dépend donc de la quantité de HF créé :

$$[F \text{ libre}] = [F \text{ potentiel}] - [HF] \quad (3.34)$$

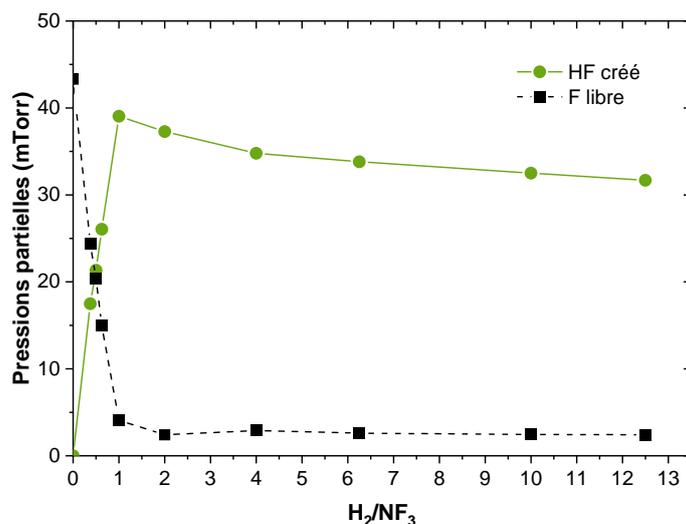


Figure III-18 - Pression partielle de HF créé et F libre estimé dans un plasma NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He (250 W, 1 Torr).

Cette quantité de fluor libre est tracée sur la Figure III-18 où deux régimes sont visibles :

- Pour des ratios H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> < 1, les espèces majoritaires sont HF, F, NF<sub>3</sub>. La création du HF se traduit par une consommation du fluor atomique. Le H<sub>2</sub> est entièrement consommé par la formation du HF mais du H est détecté.

- Pour des ratios H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> > 1, les espèces majoritaires sont HF, NF<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> et H. Il n'y a, a priori, plus de fluor atomique libre.

## 4. Composition d'un plasma délocalisé de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He

Afin de pouvoir ensuite comprendre les mécanismes de gravure étudiés dans le chapitre IV, la chimie du plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He a été étudiée de la même façon que la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He dans les conditions suivantes :

- dans un premier temps, le débit de NF<sub>3</sub> est fixé à 40 sccm ;
- le débit de NH<sub>3</sub> varie entre 0 et 500 sccm ;
- le débit de He est ajusté pour obtenir un débit constant égal à 1840 sccm ;
- la puissance de la source est de 250 W et la pression globale du système est de 1 Torr.

De façon similaire à la section précédente, les graphes sont tracés en fonction du ratio  $R = \text{NH}_3/\text{NF}_3$  qui correspond au rapport des quantités de NH<sub>3</sub> et de NF<sub>3</sub> introduites dans le réacteur.

### 4.1 Evolution de la composition du plasma en fonction de la dilution en NH<sub>3</sub>

Les pressions partielles de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> en fonction du ratio NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> ont été tracées en Figure III-19a) et b) respectivement.

La quantité mesurée de NF<sub>3</sub> quand le plasma est éteint varie peu, elle est proche de la valeur théorique de 21,7 mTorr calculée à partir des débits puis augmente légèrement avec l'ajout de NH<sub>3</sub> dans le mélange. Cette augmentation peut s'expliquer par des effets de pompage. En effet, par rapport à l'ajout de H<sub>2</sub> dont la masse est proche de l'hélium, l'ajout de NH<sub>3</sub> dont la masse est plus élevée peut influencer sur les vitesses de pompage des espèces. Comme on peut le voir sur la Figure III-19b), aucun NH<sub>3</sub> n'est détecté pour des ratios inférieurs à 0,625 ce qui indique que celui-ci est complètement dissocié et/ou consommé par une réaction. Pour des ratios plus élevés, le NH<sub>3</sub> est en excès bien qu'une quantité quasi constante soit perdue.

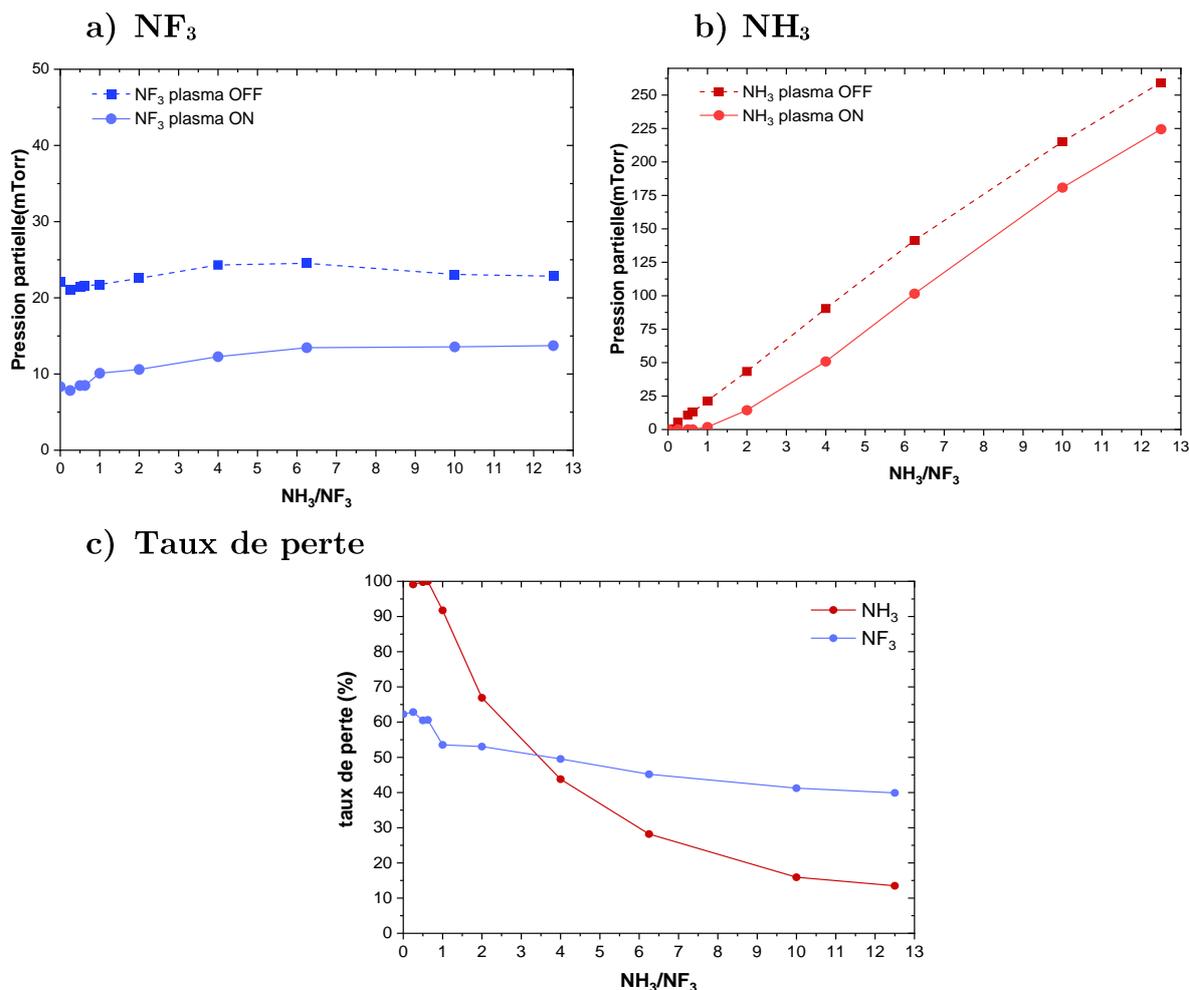


Figure III-19 – Variation des densités de a) NF<sub>3</sub> et b) NH<sub>3</sub> lorsque le plasma est éteint et lorsqu'il est allumé. c) Variation du taux de perte de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> en fonction du ratio.

La Figure III-19c) présente l'évolution du taux de perte de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> en fonction du ratio. Dans le cas des quantités de NH<sub>3</sub> introduites plus élevées (ratio élevé), le taux de perte diminue fortement ce qui est cohérent avec les observations faites en section 2.3.2. Dans le cas du NF<sub>3</sub>, le taux de perte varie moins mais connaît une légère diminution pour des ratios supérieurs à 1. Cette diminution peut être attribuée à la diminution de la température électronique du plasma lorsqu'une partie de l'hélium est remplacée par du NH<sub>3</sub>.

D'après les discussions précédentes, les neutres produits par dissociation du NF<sub>3</sub> sont NF<sub>2</sub>, NF et F. Dans le cas du NH<sub>3</sub>, celui-ci produit majoritairement du H<sub>2</sub>, H et N<sub>2</sub>. En présence des neutres contenant du fluor et de l'hydrogène atomique ou moléculaire, lorsque le plasma est allumé, la formation de HF est observée, celle-ci est tracée en Figure III-20 avec la quantité de NF<sub>3</sub> et de NH<sub>3</sub>.

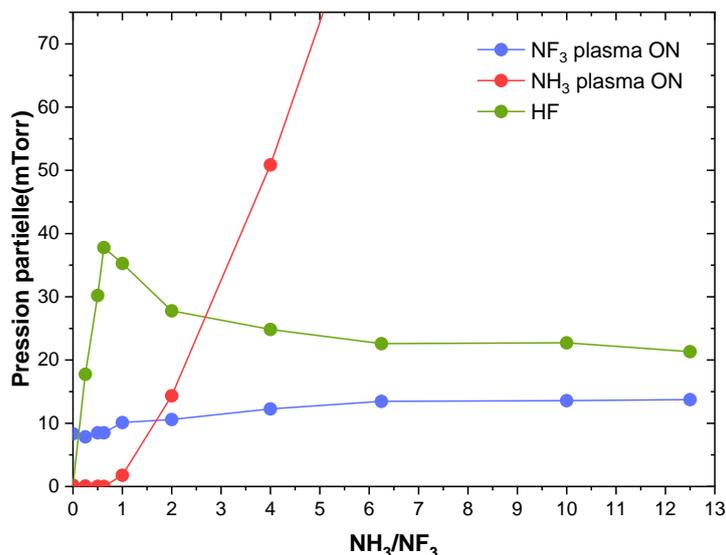
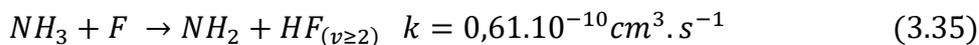


Figure III-20 – Evolution des pressions partielles de NF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> et HF pour différentes dilutions de NH<sub>3</sub> dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He.

Le NH<sub>3</sub> pouvant se dissocier en H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, les mêmes réactions que celles décrites dans la section III-3.2 peuvent conduire à la formation de HF. Cependant en présence de NH<sub>3</sub>, la réaction suivante est extrêmement favorable et peut produire du HF dans un état vibrationnel :



Cette réaction est beaucoup plus rapide que (3.27) et serait donc la réaction majoritaire consommant le NH<sub>3</sub>. Cette même réaction peut aussi produire du HF non excité avec des vitesses légèrement plus faibles mais toujours de l'ordre de 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. Le produit NH<sub>2</sub> de cette réaction peut se dissocier par la réaction en chaîne (3.20-23) (cf. section III-2.3.1) pour former du N<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>. Le H<sub>2</sub> ainsi formé peut ensuite réagir avec le fluor par la réaction (3.27) pour former du HF.

D'après la Figure III-20, comme pour le plasma NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, deux régimes sont visibles :

- Un premier régime pour des ratios inférieurs à 0,625, où la quantité de HF augmente rapidement. Lorsque le plasma est allumé, la majorité du NH<sub>3</sub> est consommée directement par la réaction (3.35) pour former du HF. Les produits éventuellement issus de la dissociation du NH<sub>3</sub> par impact électronique tels que NH<sub>2</sub> ou NH sont éventuellement dissociés en H et H<sub>2</sub>, qui peuvent réagir respectivement avec NF<sub>2</sub> et F pour former du HF. Dans ce régime, le fluor étant prépondérant, il est probable que la majorité du NH<sub>3</sub> participe directement à la création de HF via la réaction (3.35). La portion de NH<sub>3</sub> qui est dissociée sous forme de H<sub>2</sub> ou de H participe

aussi à la création de HF. En revanche, il y a un surplus d'espèces fluorées NF<sub>3</sub>, NF<sub>2</sub>, NF et F dans ce régime.

- Un second régime pour des ratios supérieurs à 0,625, c'est-à-dire aux fortes dilutions de NH<sub>3</sub> où une diminution de la quantité de HF détecté est observée. Dans ce régime, le NH<sub>3</sub> est détecté quand le plasma est allumé ce qui indique que le NH<sub>3</sub> est en excès par rapport au fluor. Au-delà de 0,625, le surplus de NH<sub>3</sub> ne participe pas à la réaction (3.35) car la quantité de HF n'augmente pas. Toute trace de fluor est consommée par le NH<sub>3</sub> ou les espèces issues de sa dissociation pour former du HF. La Figure III-21 montre l'évolution de la quantité de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> dissociés ainsi que la création de HF. Au sein de ce régime, il y a une zone transitoire où le HF est perdu rapidement pour des ratios inférieurs à 4 alors que la quantité de NH<sub>3</sub> dissocié augmente. Pour de fortes dilutions (NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> > 4), la quantité de NH<sub>3</sub> perdu se stabilise ainsi que la perte de HF. La quantité de NF<sub>3</sub> perdu diminue légèrement avec l'ajout de NH<sub>3</sub> mais ne suffit pas à expliquer à elle seule la diminution de production de HF.

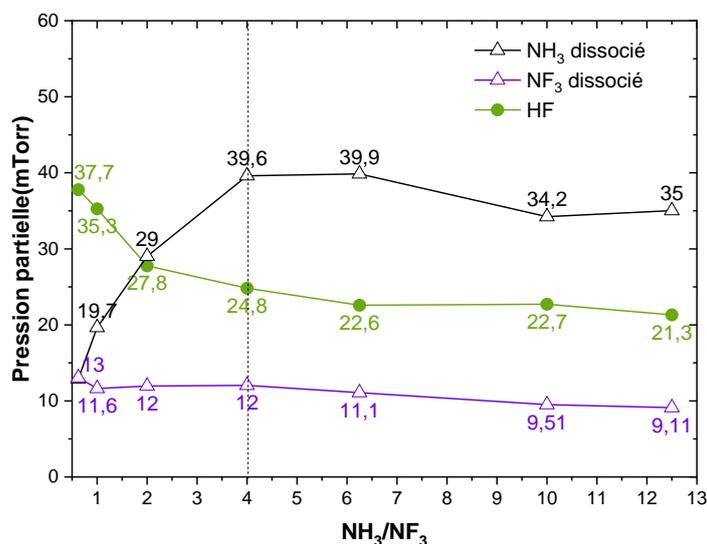


Figure III-21 – Variation de la création de HF et de la perte de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> dans le second régime.

Si l'on s'intéresse au rapport (HF créé)/(NF<sub>3</sub> perdu) tracé en Figure III-22, il apparaît que le rapport atteint 3 pour un ratio de 0,625 puis décroît rapidement pour

se stabiliser à des valeurs autour de 2,3. Le HF produit est donc consommé par une réaction.

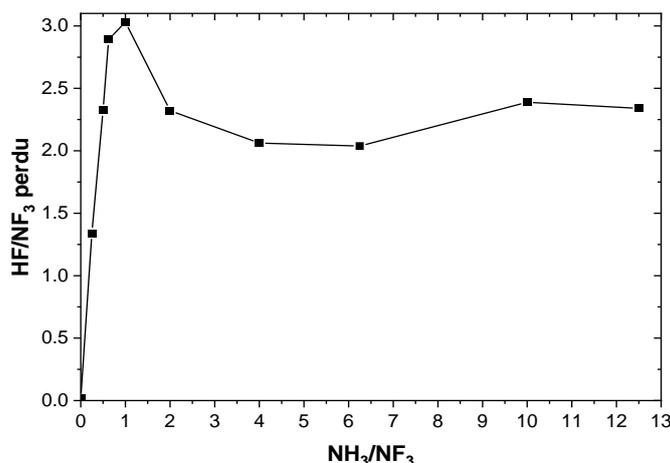


Figure III-22 – Rapport du HF créé sur la quantité de NF<sub>3</sub> dissocié dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He.

Le NH<sub>3</sub> étant en excès pour des ratios supérieurs à 0,625, il peut réagir avec le HF pour former une nouvelle espèce ce qui expliquerait la consommation du HF observée. Une hypothèse est que le HF réagit avec le NH<sub>3</sub> pour former du NH<sub>4</sub>F [Nishino et al., 1993; Ogawa et al., 2002; Soriano et al., 2020] :



Ce NH<sub>4</sub>F est un solide dont la température de fusion est de 100 °C. Le produit NH<sub>4</sub>F.HF issu de la consommation de deux molécules de HF peut aussi être présent. Dans nos conditions, seules les parois sont à une température inférieure à 100°C, le HF serait donc perdu par cristallisation du NH<sub>4</sub>F sur les parois ou sur la plaque lorsque celle-ci est à une température inférieure à 100 °C.

La production de HF est maximale pour un ratio NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> = 0,625. Si l'on considère que toute molécule de NF<sub>3</sub> peut potentiellement engendrer trois fluors participant à la formation de trois molécules de HF, il est possible de calculer le fluor potentiel avec la relation (3.33). Si la même hypothèse est faite pour NH<sub>3</sub> et les sources d'hydrogène potentielles engendrant du HF, on a :

$$H \text{ potentiel} = 3 * NH_3 \text{ perdu} \quad (3.37)$$

Ces deux grandeurs sont tracées en Figure III-23, il est visible que le maximum de production de HF est en fait atteint lorsque la quantité de H potentiel et la quantité de F potentiel sont égales au ratio 0,625. Ce résultat est consistant avec le taux de perte du NF<sub>3</sub>, en effet seul environ deux fluors sur trois sont libérés par le NF<sub>3</sub> par

dissociation d'après la section III-2.2.2. Le NH<sub>3</sub> est entièrement consommé et rend donc disponible trois hydrogènes, le maximum de HF produit est donc atteint lorsque  $[\text{NH}_3] = 2/3 [\text{NF}_3]$  soit pour un ratio de 0,6.

Au-delà de ce ratio, la quantité de fluor disponible reste constante, la quantité de HF produit devrait donc rester maximale ce qui n'est pas le cas et appuie l'hypothèse de la formation de NH<sub>4</sub>F.

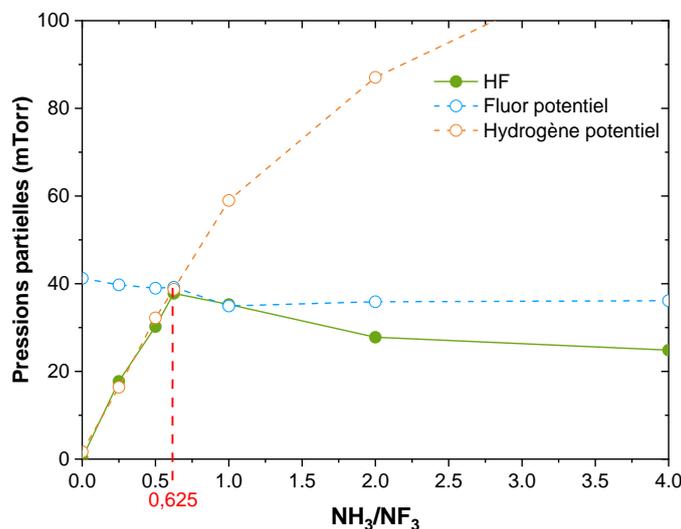


Figure III-23 – Fluor et hydrogène potentiellement disponibles pour former du HF.

En résumé, pour des ratios inférieurs à 0,625, les espèces présentes sont NF<sub>3</sub>, NF<sub>2</sub>, F et HF, les espèces hydrogénées sont majoritairement consommées pour former du HF. Pour des ratios supérieurs à 0,625 les espèces issues de NF<sub>3</sub> sont minoritaires, en revanche NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> et H sont majoritaires, le HF est en partie consommé pour former une nouvelle espèce supposée être NH<sub>4</sub>F.

## 4.2 Impact de l'augmentation du débit de NF<sub>3</sub>

Jusqu'à présent, la variation du débit de H<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> a été étudiée mais pas la variation du débit de NF<sub>3</sub>. A cette fin, la même étude que dans la section précédente a été menée pour des débits de NF<sub>3</sub> de 10, 80 et 120 sccm. Les conditions de pression et de débit total restent inchangées par rapport aux études précédentes. Le débit maximal de NH<sub>3</sub> disponible étant de 500 sccm, il n'a pas été possible d'explorer une gamme de ratio aussi élevée pour chaque condition.

Les Figure III-24a), b) et c) présentent les résultats de cette étude. Globalement les tendances restent les mêmes qu'avec un flux de NF<sub>3</sub> de 40 sccm. On distingue les deux régimes pour chaque débit de NF<sub>3</sub> étudié avec une diminution du HF créé à forte dilution en NH<sub>3</sub>. Lorsque le débit de NF<sub>3</sub> augmente, la quantité de HF qui peut être

produit augmente avec la quantité de fluor disponible, comme il est visible sur la Figure III-24d). La quantité maximale de HF est approximable par la quantité de fluor potentiel (cf. relation 3.33), il est donc logique que la production de HF augmente avec l'augmentation du débit de NF<sub>3</sub>.

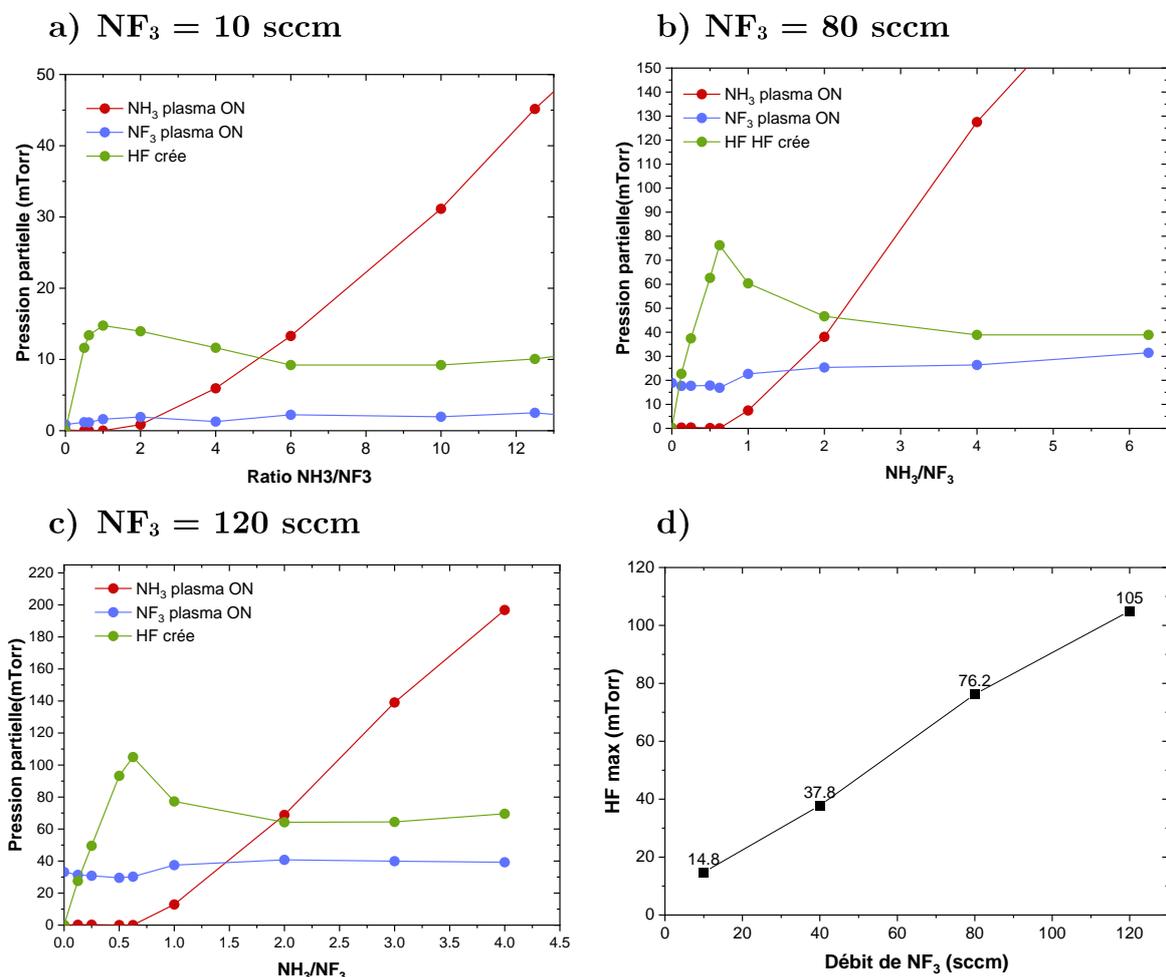


Figure III-24 – Evolution des pressions partielles en fonction de la dilution de NH<sub>3</sub> pour a) 10, b) 80 et c) 120 sccm de NF<sub>3</sub> introduit. d) Pression partielle maximale de HF créé pour les différents débits de NF<sub>3</sub>.

Le maximum de production de HF est atteint pour le même ratio de gaz valant 0,625. Cependant selon les résultats de la section III-2.2.2, le maximum de production de HF peut être atteint plus tôt notamment pour le débit de 120 sccm. En effet le taux de perte de NF<sub>3</sub> seul diminue à 51% pour un débit de 120 sccm ce qui veut dire que le maximum de production du HF devrait être atteint pour un ratio égal à 0,51. Sur la Figure III-24c), le maximum apparait au ratio de 0,625, cependant il est possible que le maximum réel de production de HF soit compris entre le ratio 0,5 et 0,625. Pour le débit de 10 sccm de NF<sub>3</sub>, le taux de dissociation du NF<sub>3</sub> vaut 80% (voir section III-2.2.2), la production maximale de HF devrait donc être atteinte pour un ratio de gaz

plus élevés ce qui est le cas d'après la Figure III-24a). A priori, le débit de NF<sub>3</sub> joue donc un rôle sur le ratio auquel est atteint le maximum de production de HF et par extension sur la transition entre les deux régimes observés.

La Figure III-24 indique aussi que la perte de HF dans le second régime est plus marquée lorsque le débit de NF<sub>3</sub> augmente. La formation supposée de NH<sub>4</sub>F par la réaction (3.36) est donc plus importante pour un débit de NF<sub>3</sub> entrant plus important.

### 4.3 Comparaison avec les plasmas NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He

Il est intéressant de comparer les deux chimies utilisées. La quantité de HF créé par les mélanges NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He a été tracée en Figure III-25. La production de HF atteint plus rapidement son maximum lorsque NH<sub>3</sub> est utilisé. Comme discuté précédemment, ce décalage vient du fait que le NF<sub>3</sub> fournit seulement deux fluors pour la production du HF, le H<sub>2</sub> fournit par défaut deux hydrogènes et le NH<sub>3</sub> en fournit trois. Par conséquent, le NH<sub>3</sub> permet d'atteindre le HF maximal plus rapidement que le H<sub>2</sub> bien que les quantités maximales de HF soient comparables pour les deux sources d'hydrogène. Pour un même ratio de gaz, la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> produit plus de HF que la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>.

Dans le second régime, comme discuté précédemment, la perte de HF est beaucoup plus importante pour la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> que pour la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Dans le cas de la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, la perte de HF peut s'expliquer par une réaction consommant le HF. Le fait que cette consommation soit importante pour les mélanges NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> semble indiquer que la réaction nécessite du NH<sub>3</sub> afin d'avoir lieu.

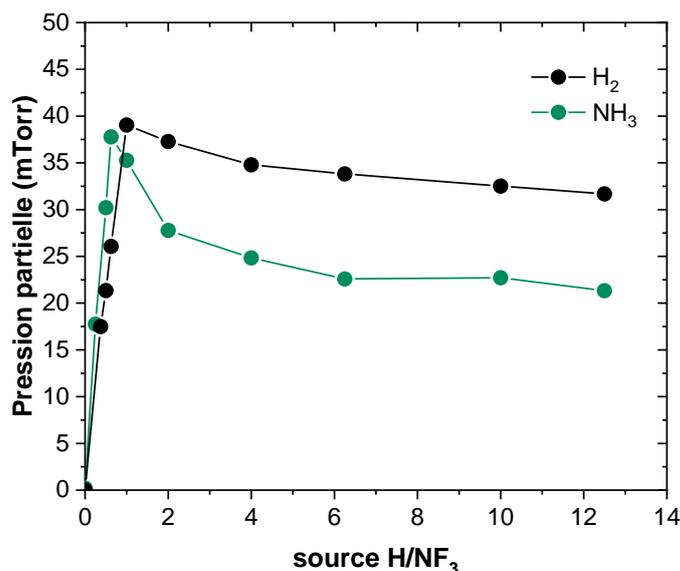


Figure III-25 – Comparaison des quantités de HF produit pour les plasmas NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He pour un débit de NF<sub>3</sub> de 40 sccm à 1 Torr.

Les taux de perte de NF<sub>3</sub> dans chaque chimie sont tracés en Figure III-26. Il apparaît que pour de faible dilution, les taux de perte de NF<sub>3</sub> sont similaires dans un plasma à base NH<sub>3</sub> ou de H<sub>2</sub>. En revanche, une fois dans le second régime, les taux de perte dans NH<sub>3</sub> sont plus faibles que dans H<sub>2</sub>. Cela peut être attribué à une baisse plus grande de la température électronique dans NH<sub>3</sub> que dans H<sub>2</sub>. En effet, l'énergie d'ionisation de NH<sub>3</sub> est de 10 eV alors qu'elle est de 15 eV pour H<sub>2</sub>. Le taux de perte de NH<sub>3</sub> pour la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He est également tracé sur la Figure III-26. Le taux de perte de NH<sub>3</sub> diminue rapidement pour atteindre de très faibles valeurs à forte dilution. Cette évolution est similaire à la variation observée dans la section III-2.3.2 pour les mélanges NH<sub>3</sub>/He.

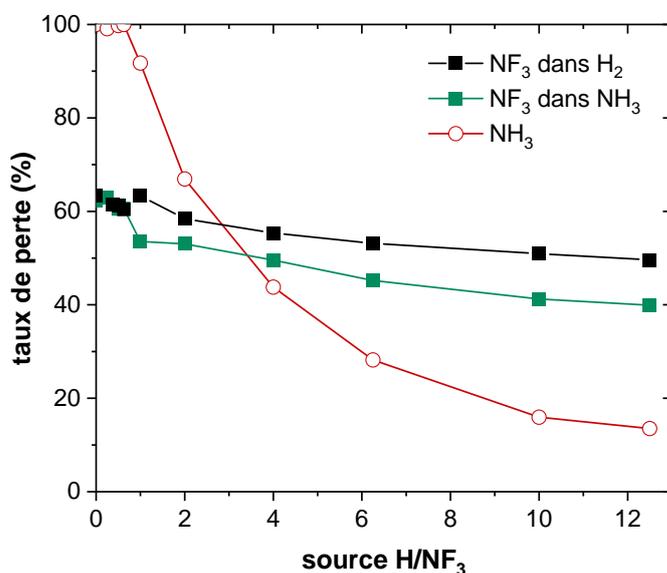
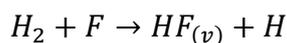


Figure III-26 – Taux de perte de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> dans les plasmas NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He et de NF<sub>3</sub> dans NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He.

## 5. Conclusion du chapitre

La spectroscopie d'absorption VUV a permis de caractériser les pressions partielles de NF<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> dans différentes conditions. La production de HF est observée dans les deux types de plasma NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He et NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He. Cette étude a permis de mettre en lumière l'existence de deux régimes selon l'ajout progressif d'espèces hydrogènes à débit de NF<sub>3</sub> constant.

Dans le cas du mélange NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, la formation de HF est pilotée par la réaction :



Le maximum de HF est atteint lorsque les débits de NF<sub>3</sub> et H<sub>2</sub> sont égaux car NF<sub>3</sub> n'est pas entièrement dissocié. Dans le premier régime, les espèces majoritaires sont les espèces fluorées NF<sub>3</sub>, NF<sub>2</sub>, F et HF, avec une légère production de H observée. Dans le second régime, les espèces majoritaires sont H<sub>2</sub>, H et HF. L'ajout de H<sub>2</sub> dans le plasma s'accompagne d'une baisse de la température électronique qui entraîne une légère baisse de la production de HF. Une partie du HF peut aussi être consommée par la réaction (3.32). Ces deux régimes sont résumés dans la Figure III-27.

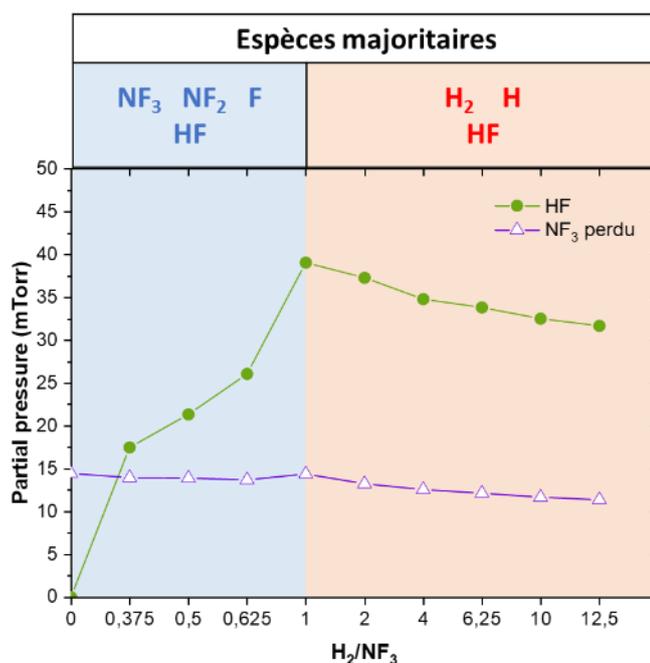
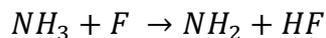


Figure III-27 – Espèces majoritaires et tendances des pressions partielles dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He (250 W, 1 Torr) en fonction de la dilution en H<sub>2</sub>.

Dans le cas de la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He, le NH<sub>3</sub> peut réagir directement avec le fluor atomique libéré par NF<sub>3</sub> avec la réaction rapide :



Les deux régimes de la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He sont résumés dans la Figure III-28.

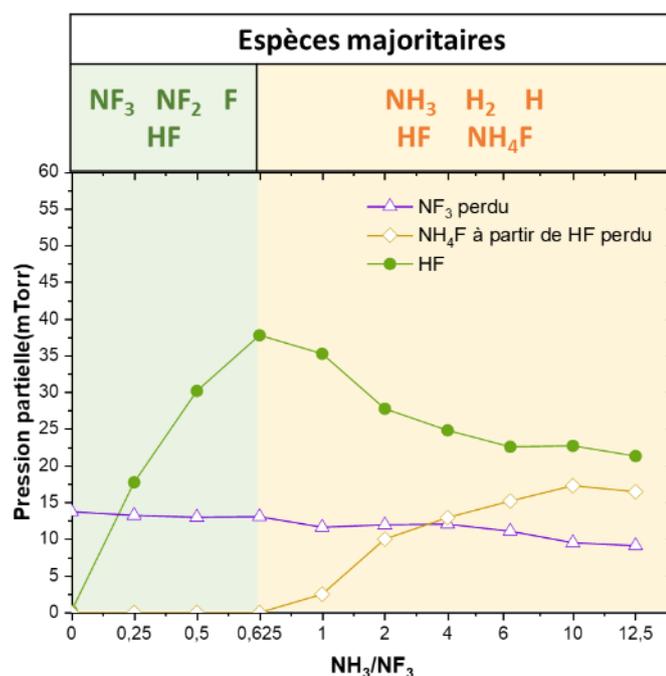


Figure III-28 – Espèces majoritaires et tendances des pressions partielles dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (250 W, 1 Torr) en fonction de la dilution en NH<sub>3</sub>.

Dans le premier régime, le fluor est en excès et tout l'hydrogène introduit est consommé pour participer à la formation du HF. Dans ce régime, la concentration de HF augmente rapidement avec l'ajout de NH<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub> dans le plasma. Les espèces réactives majoritaires sont une nouvelle fois des espèces fluorées telles que NF<sub>3</sub>, NF<sub>2</sub> et F issues de la dissociation du NF<sub>3</sub> et le HF produit. La concentration de ces espèces libres de réagir diminue avec l'ajout d'hydrogène et la création de HF.

Le second régime est marqué par une diminution de la concentration en HF et une diminution des taux des dissociations des espèces. Les espèces hydrogénées NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> et H sont en excès. Les espèces fluorées dissociées pouvant réagir sont mobilisées pour former du HF. Cette diminution est beaucoup plus marquée que pour la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He et peut être difficilement attribuée seulement à la chute de la température électronique. Il est supposé que le HF est consommé par une réaction avec NH<sub>3</sub> formant du NH<sub>4</sub>F.

Cette étude permet d'étayer les différents mécanismes de gravure pour des matériaux à base de silicium par plasma délocalisé. La suite de ces travaux se concentrera sur le comportement vis à vis de la gravure des matériaux dans les conditions étudiées dans cette section.

## Bibliographie du Chapitre III

- Carbaugh, D. C., Munno, F. J., and Marchello, J. M. [1967]. Ammonia Decomposition in Glow Discharge. *The Journal of Chemical Physics*, 47(12), 5211–5214. <https://doi.org/10.1063/1.1701781>
- Carnovale, F., Tseng, R., and Brion, C. E. [1981]. Absolute oscillator strengths for the photoabsorption and partial photoionisation of hydrogen fluoride. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 14(24), 4771–4785. <https://doi.org/10.1088/0022-3700/14/24/013>
- Carrasco, E., Jiménez-Redondo, M., Tanarro, I., and Herrero, V. J. [2011]. Neutral and ion chemistry in low pressure dc plasmas of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures: routes for the efficient production of NH<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(43), 19561. <https://doi.org/10.1039/c1cp22284h>
- Casero, R. S. [2019]. *Etude de la gravure du SiN contrôlée à l'échelle atomique par implantation d'O<sub>2</sub> suivi de gravure ultra-sélective SiO<sub>2</sub>/SiN en plasma déporté NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>*. PhD Thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02296389>
- Cheng, B.-M., Lu, H.-C., Chen, H.-K., Bahou, M., Lee, Y.-P., Mebel, A., Lee, L., Liang, M., and Yung, Y. [2008]. Absorption Cross Sections of NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>D, NHD<sub>2</sub>, and ND<sub>3</sub> in the Spectral Range 140–220 nm and Implications for Planetary Isotopic Fractionation. *The Astrophysical Journal*, 647, 1535. <https://doi.org/10.1086/505615>
- d'Agostino, R., Cramarossa, F., De Benedictis, S., and Ferraro, G. [1981]. Kinetic and spectroscopic analysis of NH<sub>3</sub> decomposition under R.F. Plasma at moderate pressures. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1(1), 19–35. <https://doi.org/10.1007/BF00566373>
- Dawson, P. H., and Tickner, A. W. [1964]. Ion Clusters in the Ammonia Glow Discharge. *The Journal of Chemical Physics*, 40(12), 3745–3746. <https://doi.org/10.1063/1.1725102>
- Goto, Y., Hayakawa, Y., and Kambara, S. [2017]. Reaction mechanism of ammonia decomposition by atmospheric plasma. *JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference*, 4.
- Greenberg, K. E., and Verdeyen, J. T. [1985]. Kinetic processes of NF<sub>3</sub> etchant gas discharges. *Journal of Applied Physics*, 57(5), 1596–1601. <https://doi.org/10.1063/1.334477>
- Hamilton, J. R., Tennyson, J., Huang, S., and Kushner, M. J. [2017]. Calculated cross sections for electron collisions with NF<sub>3</sub>, NF<sub>2</sub> and NF with applications to remote plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(6), 065010. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa6bdf>
- Hayashi, T., Ishikawa, K., Sekine, M., Hori, M., Kono, A., and Suu, K. [2012]. Quantum Chemical Investigation for Chemical Dry Etching of SiO<sub>2</sub> by Flowing NF<sub>3</sub> into H<sub>2</sub> Downflow Plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(1), 016201. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.016201>
- Huang, S., Volynets, V., Hamilton, J. R., Lee, S., Song, I.-C., Lu, S., Tennyson, J., and Kushner, M. J. [2017]. Insights to scaling remote plasma sources sustained in NF<sub>3</sub> mixtures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(3), 031302. <https://doi.org/10.1116/1.4978551>

- Kang, S. J., and Donnelly, V. M. [2007]. Optical absorption and emission spectroscopy studies of ammonia-containing plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(2), 265–272. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/16/2/008>
- Kennedy, A., and Colburn, C. B. [1961]. Strength of the N–F Bonds in NF<sub>3</sub> and of N–F and N–N Bonds in N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 35(5), 1892–1893. <https://doi.org/10.1063/1.1732161>
- La Paglia, S. R., and Duncan, A. B. F. [1961]. Vacuum Ultraviolet Absorption Spectrum and Dipole Moment of Nitrogen Trifluoride. *The Journal of Chemical Physics*, 34(3), 1003–1007. <https://doi.org/10.1063/1.1731623>
- Limão-Vieira, P., Jones, N. C., Hoffmann, S. V., Duflot, D., Mendes, M., Lozano, A. I., ... Tanaka, H. [2019]. Revisiting the photoabsorption spectrum of NH<sub>3</sub> in the 5.4–10.8 eV energy region. *The Journal of Chemical Physics*, 151(18), 184302. <https://doi.org/10.1063/1.5128051>
- Miller, G. P., and Baird, J. K. [1993]. Radio frequency plasma decomposition of ammonia: a comparison with radiation chemistry using the G value. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(42), 10984–10988. <https://doi.org/10.1021/j100144a015>
- Nee, J. B., Suto, M., and Lee, L. C. [1985]. Photoabsorption cross section of HF at 107–145 nm. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 18(10), L293–L294. <https://doi.org/10.1088/0022-3700/18/10/006>
- Nishino, H., Hayasaka, N., and Okano, H. [1993]. Damage-free selective etching of Si native oxides using NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O down-flow etching. *Journal of Applied Physics*, 74(2), 1345–1348. <https://doi.org/10.1063/1.354890>
- Ogawa, H., Arai, T., Yanagisawa, M., Ichiki, T., and Horiike, Y. [2002]. Dry Cleaning Technology for Removal of Silicon Native Oxide Employing Hot NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> Exposure. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(8R), 5349. <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.5349>
- Prevost, E. [2019]. *Developpement de gravures ultra selectives de materiaux dielectriques par plasma deporté, pour des applications dans la micro-electronique.*
- Rapakoulias, D., Domange, M., and Amouroux, J. [1981]. Décomposition des molécules polyatomiques dans un réacteur à plasma hors d'équilibre. I. NH<sub>3</sub>. *Revue de Physique Appliquée*, 16(6), 343–352. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01981001606034300>
- Renaud, V., Petit-Etienne, C., Barnes, J.-P., Bissierier, J., Joubert, O., and Pargon, E. [2019]. Two-step cycling process alternating implantation and remote plasma etching for topographically selective etching: Application to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> spacer etching. *Journal of Applied Physics*, 126(24), 243301. <https://doi.org/10.1063/1.5131030>
- Shirafuji, T., and Tachibana, K. [1994]. Photo-excited removal of native oxide on a silicon wafer in NF<sub>3</sub> gas using a VUV Xe lamp. *Applied Surface Science*, 79–80, 117–121. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90398-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90398-0)
- Song, M.-Y., Yoon, J.-S., Cho, H., Karwasz, G. P., Kokoouline, V., Nakamura, Y., Hamilton, J. R., and Tennyson, J. [2017]. Cross Sections for Electron Collisions with NF<sub>3</sub>. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 46(4), 043104. <https://doi.org/10.1063/1.5000687>

- Soriano, R., Cunge, G., and Sadeghi, N. [2020]. Vacuum ultraviolet-absorption spectroscopy and delocalized plasma-induced emission used for the species detection in a down-stream soft-etch plasma reactor. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(4), 043002. <https://doi.org/10.1116/6.0000134>
- Suzuki, A., and Nonaka, H. [2011]. Plasma Diagnostics for NH<sub>3</sub> Plasmas Using a Quartz Sensor at Various Pressures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, 01AA03. <https://doi.org/10.1143/JJAP.50.01AA03>
- Syage, J. A., Cohen, R. B., and Steadman, J. [1992]. Spectroscopy and dynamics of jet-cooled hydrazines and ammonia. I. Single-photon absorption and ionization spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 97(9), 6072–6084. <https://doi.org/10.1063/1.463718>
- Toong Cheah, C., A. Clyne, M. A., and D. Whitefield, P. [1980]. Reactions forming electronically-excited free radicals. Part 1.—Ground-state reactions involving NF<sub>2</sub> and NF radicals. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 76(0), 711–728. <https://doi.org/10.1039/F29807600711>
- Vedeneev, V. I., Gurvich, L. V., and Kondrat'yev, V. N. [1966]. *Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities*. E. Arnold.
- Volynets, V., Barsukov, Y., Kim, G., Jung, J.-E., Nam, S. K., Han, K., Huang, S., and Kushner, M. J. [2020]. Highly selective Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> etching using an NF<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> remote plasma. I. Plasma source and critical fluxes. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(2), 023007. <https://doi.org/10.1116/1.5125568>
- Watanabe, K., Inn, E. C. Y., and Zelikoff, M. [1953]. Absorption Coefficients of Oxygen in the Vacuum Ultraviolet. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6), 1026–1030. <https://doi.org/10.1063/1.1699104>
- Wiese, W. L., Smith, M. W., and Glennon, B. M. [1966]. *ATOMIC TRANSITION PROBABILITIES. VOLUME 1. HYDROGEN THROUGH NEON*. Retrieved from NATIONAL BUREAU OF STANDARDS WASHINGTON DC INST FOR BASIC STANDARDS website: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD0634145>
- Yousfi, M., and Benabdessadok, M. D. [1996]. Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision cross sections in water vapor and ammonia. *Journal of Applied Physics*, 80(12), 6619–6630. <https://doi.org/10.1063/1.363785>

# Chapitre IV

## Gravure des matériaux à base de silicium par post-décharge de $\text{NF}_3/\text{H}_2$ et $\text{NF}_3/\text{NH}_3$

Ce chapitre porte sur l'étude de la gravure par plasma délocalisé des matériaux à base de silicium : le nitrure de silicium SiN déposé par LPCVD ou PECVD, l'oxyde de silicium et le silicium. A cette fin, les épaisseurs des matériaux ont été suivies par ellipsométrie, in situ ou ex-situ afin de déterminer des vitesses de gravure et des sélectivités entre les matériaux. Les deux chimies de plasma délocalisé  $\text{NF}_3/\text{H}_2$  et  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  étudiées en spectroscopie d'absorption VUV dans le chapitre III sont à nouveau étudiées ici, dans les mêmes conditions. Le but de cette étude est de corrélérer les cinétiques de gravures avec la composition du plasma étudiée par spectroscopie VUV afin d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de gravure en plasma délocalisé.

### 1. Cinétique de gravure dans un plasma délocalisé

#### $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$

Dans le cadre de notre étude et afin de corrélérer les résultats à l'étude de la composition du plasma faite dans le chapitre précédent, les cinétiques de gravure ont été étudiées pour les quatre matériaux dans les conditions présentées dans le Tableau IV-1. Le débit total de gaz a été gardé constant et nous avons fait varier le flux d'hydrogène entre 0 et 500 sccm.

	Débit gaz (sccm)	Pression (Torr)	Puissance de la source (W)	$T_{\text{chuck}}$ (°C)
Conditions	$\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$ 40/X/(1800-X)	1	250	60 ou 100

Tableau IV-1 – Conditions de plasmas délocalisés  $\text{NF}_3/\text{H}_2$  étudiées.

### 1.1. Mise en évidence de deux régimes de gravure

L'épaisseur des matériaux a été suivie par ellipsométrie cinétique in-situ au cours de la gravure afin de déterminer des vitesses de gravure moyennes. Ces vitesses de gravure pour nos différents matériaux à 60 °C en fonction du ratio H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> sont tracées sur la Figure IV-1. Deux régimes de gravure sont identifiables selon le ratio H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> avec une transition s'opérant au ratio de 1, c'est-à-dire lorsque les débits de H<sub>2</sub> et NF<sub>3</sub> sont égaux.

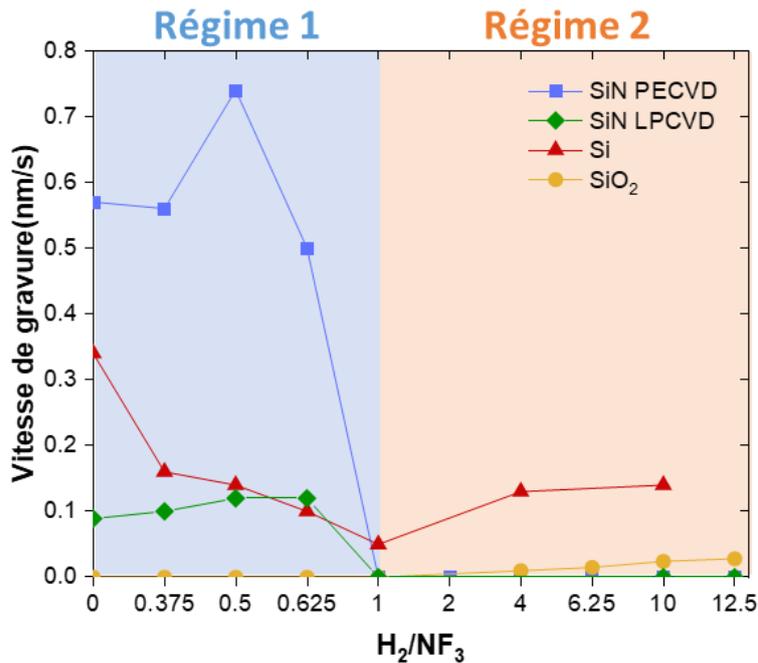


Figure IV-1 – Evolution des vitesses de gravure du SiN PECVD, SiN LPCVD, SiO<sub>2</sub> et Si dans un plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He selon la dilution en H<sub>2</sub> à 60 °C.

Dans le premier régime, pour des ratios H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> < 1, le nitrure de silicium et le silicium se gravent avec des vitesses de gravure relativement élevées qui tendent à diminuer avec l'ajout d'hydrogène tandis que l'oxyde de silicium n'est pas gravé. Dans ce régime, le suivi de l'épaisseur par ellipsométrie indique que la gravure démarre immédiatement et est linéaire avec le temps (cf. Figure IV-2).

Dans le second régime, pour des ratios H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> > 1, le nitrure de silicium ne se grave plus et une légère gravure de l'oxyde est observée. Le silicium continue à se graver sans grande variation de vitesse en fonction de l'ajout d'hydrogène. Pour l'oxyde et le silicium, la gravure ne démarre pas directement lors de l'exposition à la post-décharge. En effet, un temps d'incubation, allant d'une dizaine de secondes à plusieurs centaines, est nécessaire avant d'observer une variation du signal ellipsométrique et donc de l'épaisseur comme il est visible sur la Figure IV-2. De plus, le suivi cinétique

semble indiquer la formation d'un dépôt sur l'oxyde de silicium lors de l'exposition à la post-décharge.

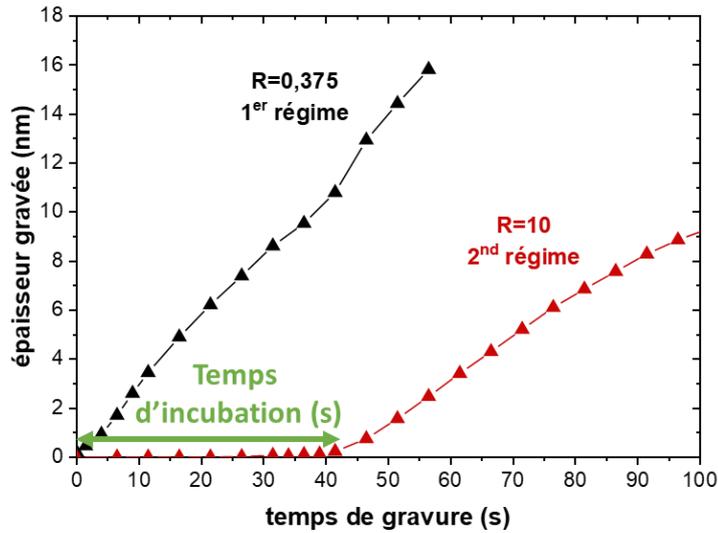


Figure IV-2 – Suivi cinétique de l'épaisseur de Si pour deux conditions de post-décharge NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He à 100°C ( $R = H_2/NF_3 = 0,375$  et 10).

Deux comportements de gravure très différents sont donc observés selon la dilution en hydrogène de la post-décharge. La transition entre les deux régimes s'effectue pour un ratio de 1 et semble être corrélée avec la variation de la composition du plasma délocalisé étudiée dans le chapitre III. Ces deux régimes sont étudiés plus en détail dans les sections suivantes afin d'établir les mécanismes de gravure en lien avec la composition de la post-décharge.

## 1.2. Mécanismes de gravure dans le premier régime ( $R < 1$ )

Dans cette section, les mécanismes de gravure pour les ratios inférieurs à 1 sont étudiés. Dans un premier temps, la gravure par plasma NF<sub>3</sub>/He ( $H_2/NF_3 = 0$ ), où seules les espèces fluorées sont présentes, est explorée. Par la suite, l'impact de l'ajout d'hydrogène sur la gravure sera étudié jusqu'au ratio de 1 où la transition entre les deux régimes a lieu. Dans ce premier régime de gravure, l'épaisseur des matériaux a été suivie par ellipsométrie cinétique in-situ afin d'en extraire une vitesse de gravure moyenne, les temps de gravure sont compris entre 40 et 90 s selon les échantillons.

### 1.2.1. Gravure par NF<sub>3</sub>/He

Dans un plasma délocalisé de NF<sub>3</sub>/He ( $H_2/NF_3 = 0$ ), le SiN PECVD se grave plus vite que le Si qui se grave lui-même plus vite que le SiN LPCVD pour la gamme

de température 60-100 °C (cf. Figure IV-3). L'oxyde de silicium thermique ainsi que l'oxyde déposé par PECVD à partir du précurseur TEOS ne sont pas gravés même après des temps de gravure longs (300 s). Pour tous les matériaux qui se gravent, la vitesse de gravure augmente avec la température.

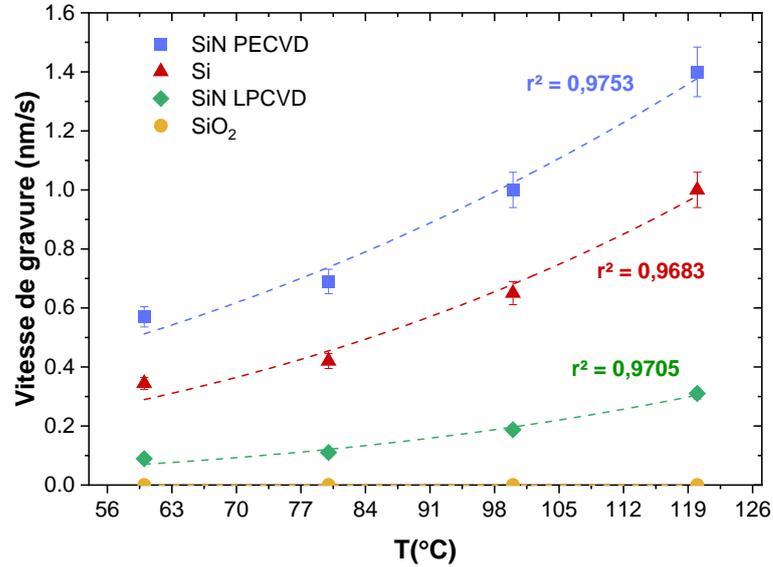


Figure IV-3 – Evolution des vitesses de gravure des matériaux à base de silicium pour un ratio  $H_2/NF_3 = 0$  en fonction de la température.

En l'absence de H<sub>2</sub>, il n'y a pas de HF formé, seuls les radicaux issus de la dissociation de NF<sub>3</sub> sont présents dans la post-décharge. Le fluor étant le produit majoritaire de la dissociation du NF<sub>3</sub> (cf. section III-2.2.1), il est raisonnable d'avancer que les mécanismes de gravure sont régis par le fluor atomique.

En présence d'atomes de fluor, sans bombardement ionique, la surface de silicium est gravée par chimisorption successive du fluor sur la surface [Donnelly, 2017; Daniel L. Flamm et al., 1981; Vasile and Stevie, 1982] jusqu'à la formation de SiF<sub>4</sub> qui est volatil :



Dans le cas du nitrure de silicium, la gravure est similaire et s'effectue aussi par formation de SiF<sub>4</sub> avec la libération de N<sub>2</sub> [Y. Barsukov et al., 2017]. Pour le SiN LPCVD, cette gravure est moins rapide que pour celle du silicium pur car l'attaque de l'azote par le fluor est moins favorable. En effet, d'après Barsukov et son équipe, après fluorination du silicium en surface du SiN, la gravure s'effectue par les étapes décrites dans la Figure IV-4 [Y. Barsukov et al., 2017] :

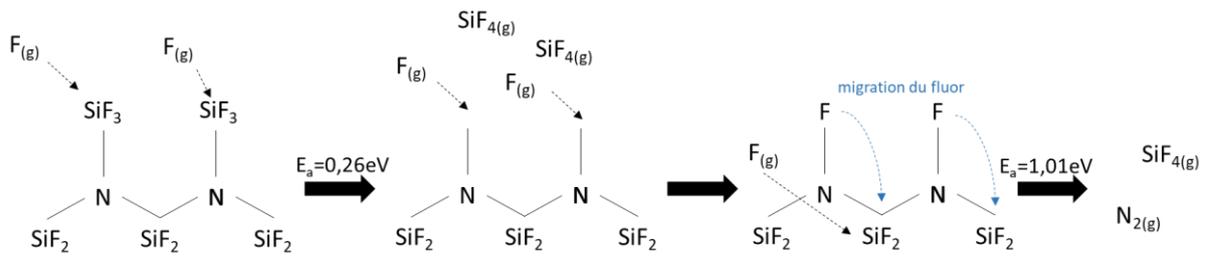


Figure IV-4 – Schéma de la réaction du fluor avec une surface de SiN selon Barsukov et al. [Y. V. Barsukov et al., 2018].

Comme il est visible sur Figure IV-4, le transfert du fluor de l'azote vers le SiF<sub>2</sub> nécessite une énergie d'activation élevée ce qui explique la gravure plus lente du SiN par rapport au silicium. En revanche, la présence d'hydrogène dans le film, comme c'est le cas du SiN PECVD, rend la gravure plus rapide en fragilisant grandement la structure [Knotter and Denteneer, 2001]. En effet, les liaisons Si-H et N-H ne participent pas au réseau de la structure au contraire de liaisons Si-N. Plus le SiN est riche en hydrogène et moins les groupements SiN sont liés fortement entre eux [Bouchilaoun et al., 2018; Nakane et al., 2019]. De plus, les liaisons Si-H et N-H constituent des sites d'attaques peu encombrés où la chimisorption du fluor est grandement facilitée.

Contrairement à ce qui a été observé par d'autres études de gravure par faisceau de fluor sans bombardement ionique [Casero, 2019; D. L. Flamm et al., 1979; Loewenstein, 1989], l'oxyde de silicium n'est pas gravé dans notre cas. Les liaisons Si-O sont plus fortes que les liaisons Si-N et Si-Si (respectivement 4,1 ; 3,7 et 2,3 eV), il est donc logique que la gravure soit plus lente dans le cas de l'oxyde de silicium. Cependant, aucune gravure de l'oxyde de silicium n'a été observée dans notre cas même pour des temps de gravure plus longs (de l'ordre de 300 s). Si l'on estime la densité de fluor à 100 °C à partir de la quantité de NF<sub>3</sub> perdue, qui est la différence de NF<sub>3</sub> mesuré lorsque le plasma est éteint et allumé (cf. section III-2.2.2), et de la loi des gaz parfaits, on obtient une densité de fluor n<sub>F</sub> de l'ordre de 3,8.10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>. Cette valeur est légèrement surestimée car elle considère que tout le NF<sub>3</sub> perdu est sous forme de fluor atomique et ignore les autres produits de la dissociation.

Soriano et al, qui ont utilisé le même réacteur que dans notre étude ont observé une gravure du SiO<sub>2</sub> en plasma NF<sub>3</sub>/He avec une vitesse de 0,22 nm.s<sup>-1</sup>. Cependant dans leur étude, la densité de fluor libéré à partir du NF<sub>3</sub> était estimée à 7,8.10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> ce qui est bien plus élevé que celle obtenue dans nos conditions de gravure. Il semblerait donc probable que, dans nos conditions, la densité de fluor atomique soit trop faible pour graver l'oxyde de silicium. Plusieurs études montrent en effet que, en l'absence de

bombardement, la gravure de l'oxyde de silicium est très dépendante de la concentration de fluor dans le plasma [d'Agostino et al., 1981; Mogab et al., 1978].

D'après la Figure IV-3, l'augmentation de la température entraîne une accélération de la gravure ce qui est caractéristique d'une gravure chimique activée thermiquement. Les réactions chimiques spontanées sont généralement activées par une énergie d'activation  $E_a$  et la vitesse de gravure  $ER$  suit une loi d'Arrhenius [Donnelly, 2017; D. L. Flamm et al., 1979; Winters, 1983] :

$$ER = A \cdot \Gamma \cdot e^{-E_a/kT} \quad (4.2)$$

Avec :

- $A$  : facteur pré-exponentiel
- $\Gamma$  : flux d'espèces réactives
- $k$  : constante de Boltzmann  $8.617333 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$

Le flux d'espèces réactives, ici le flux de fluor  $\Gamma_F$ , est directement lié à la température par la relation :

$$\Gamma_F = \frac{1}{4} \cdot n_F \cdot V_{th} = \frac{1}{4} \cdot n_F \cdot \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

Où  $V_{th}$  est la vitesse thermique,  $n_F$  la densité d'atome de fluor et  $m$  la masse des atomes.

L'expression (4.2) devient alors :

$$ER = B \cdot n_F \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-E_a/kT} \quad (4.4)$$

Où  $B$  est un nouveau facteur pré-exponentiel comprenant les valeurs constantes de l'expression (4.3).

Les données tracées en Figure IV-3, ont été ajustées avec l'équation (4.4) ce qui permet d'extraire les énergies d'activation de la gravure pour les trois matériaux. Ces valeurs sont données dans le Tableau IV-2 avec des valeurs extraites de la littérature pour des gravures par fluor atomique sans bombardement ionique.

Les valeurs extraites de nos données sont bien plus hautes que les valeurs données dans la littérature avec quasiment un facteur deux de différence. Plusieurs explications sont possibles. Notre mesure de l'énergie d'activation repose seulement sur 4 points et une gamme de température limitée, il est donc possible que les énergies d'activations extraites soient imprécises par rapport aux valeurs de la littérature. Un autre facteur pouvant expliquer cette différence peut être le fait que la gravure dépende de

l'adsorption du fluor à la surface. En effet, dans sa revue des gravures assistées par plasma, Winters avance, par analogie avec l'oxydation du silicium, que l'énergie d'activation de la gravure dépend de la concentration de réactifs à sa surface [Winters, 1983]. Cette concentration à la surface est directement dépendante du flux d'espèces réactives à la surface et donc dans notre cas de la densité de fluor n<sub>F</sub> présent dans le plasma.

	Energie d'activation (eV)	
	Mesurée	Références
SiN PECVD	0,170	X
Si	0,214	0,116 [Daniel L. Flamm et al., 1981] ; 0,15 [Vasile and Stevie, 1982]
SiN LPCVD	0,261	0,154 [Loewenstein, 1989]
SiO <sub>2</sub>	X	0,146 [Loewenstein, 1989] ; 0,163 [D. L. Flamm et al., 1979]

Tableau IV-2 – Énergies d'activation pour un plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/He.

Dans notre étude, cette densité est bien plus faible que les études référencées ci-dessous utilisées pour comparer les énergies d'activation. En effet, Flamm mesure un flux de fluor de  $1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour une vitesse de gravure du silicium bien supérieure à  $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui est au-dessus de la vitesse de gravure que nous avons obtenue [Daniel L. Flamm et al., 1981]. Pour des flux de fluor aussi élevés, une gravure du SiO<sub>2</sub> est observée [D. L. Flamm et al., 1979; Daniel L. Flamm et al., 1981], ce qui n'est pas notre cas. Le flux de fluor atomique dans notre post-décharge est donc très faible ce qui pourrait expliquer les énergies d'activation plus hautes que la littérature. Cette densité de fluor faible peut aussi expliquer le fait que le SiO<sub>2</sub> ne se grave pas dans nos conditions car il nécessite une énergie d'activation plus haute que le silicium.

### 1.2.2. Gravure par NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> pour de faibles dilutions en H<sub>2</sub>

Cette section fait l'objet des comportements des matériaux à base de silicium dans le premier régime de gravure soit pour des ratios H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> inférieur à 1. Les mesures de vitesse de gravures ont été effectuées à 60 °C et 100 °C.

#### 1.2.2.a) Gravure du silicium

La Figure IV-5 montre l'évolution de la vitesse de gravure du silicium dans la post-décharge NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He en fonction du ratio H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> à 60 et 100 °C. Pour les deux températures, l'ajout de H<sub>2</sub> dans le mélange se traduit par une diminution des vitesses

de gravure. Il est aussi visible que la gravure est plus importante à 100 °C qu'à 60 °C ce qui indique une gravure chimique assistée thermiquement.

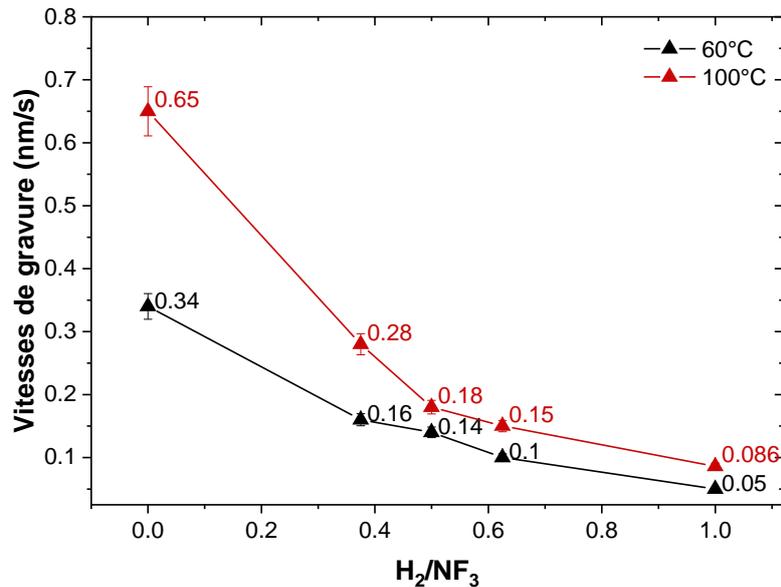


Figure IV-5 – Vitesses de gravure du silicium dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He (250 W, 1 Torr) à 60 et 100 °C pour de faibles dilutions en H<sub>2</sub>.

Cette évolution est cohérente avec la composition du plasma étudiée dans le chapitre précédent. La gravure du silicium semble être pilotée par une gravure purement chimique due à la quantité de fluor atomique présent dans la post-décharge. En effet, avec l'ajout de H<sub>2</sub>, les espèces fluorées issues de NF<sub>3</sub> réagissent avec l'hydrogène pour former du HF. Comme le rappelle la Figure IV-6, la quantité de HF produit augmente avec l'ajout de H<sub>2</sub> jusqu'à ce que toutes les espèces fluorées issues de la dissociation de NF<sub>3</sub> soient consommées. En parallèle, la quantité de fluor libre diminue avec l'ajout de H<sub>2</sub>. Pour un ratio de 1, le HF atteint un maximum, il est alors supposé que la totalité des espèces fluorées dissociées sont consommées pour former le HF. Par conséquent, le fluor atomique est en quantité très faible ce qui donne des vitesses de gravure quasi nulles.

Globalement, comme discuté dans la section précédente, nos vitesses de gravure sont faibles par rapport à celles obtenues dans la littérature [Daniel L. Flamm et al., 1981; Ninomiya et al., 1985]. Cela peut s'expliquer par une faible densité de fluor dans la post-décharge. Il est probable que l'approximation de la pression partielle de fluor libre effectuée section III-4.1 ne représente pas la réalité de la composition de notre post-décharge et que les pressions partielles de fluor libre soient bien plus basses que celles estimées. Cependant afin d'illustrer les corrélations observées avec les vitesses de gravure, nous continuerons d'utiliser cette pression partielle.

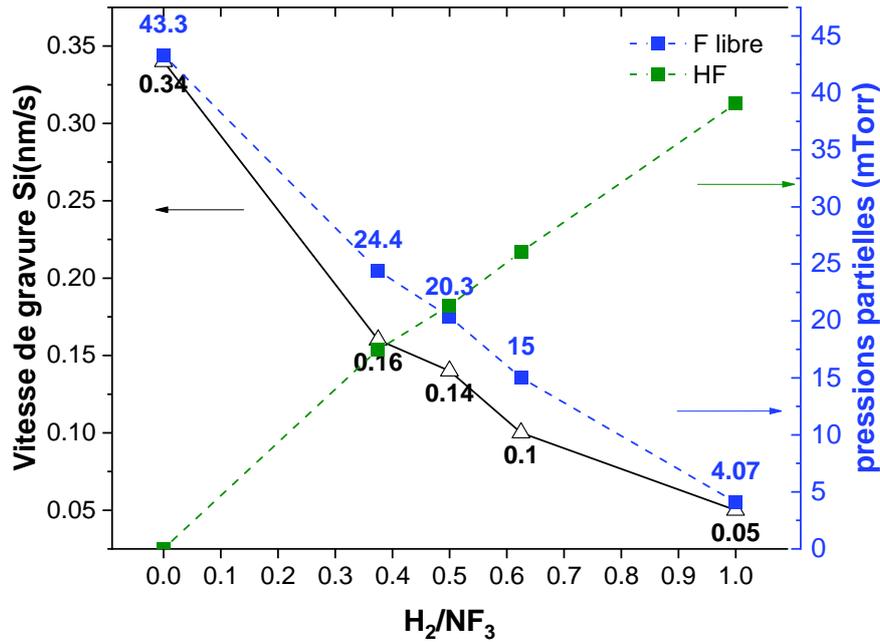


Figure IV-6 – Evolution des vitesses de gravure du silicium à 60 °C (axe gauche) en fonction du ratio  $H_2/NF_3$  corrélées aux pressions partielles de HF et de F libre estimées (axe droite).

### 1.2.2.b) Gravure des nitrures de silicium

L'évolution de la vitesse de gravure du SiN PECVD et LPCVD en fonction du ratio  $H_2/NF_3$  est tracée sur la Figure IV-7 pour 60 et 100 °C.

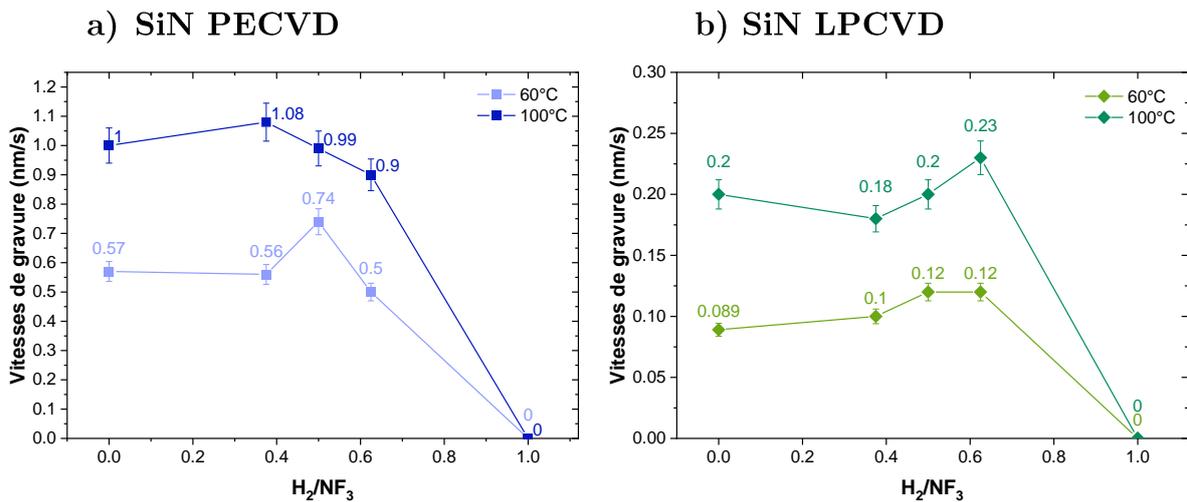


Figure IV-7 – Vitesses de gravure du SiN a) PECVD et b) LPCVD dans une post-décharge  $NF_3/H_2/He$  (250 W, 1 Torr) à 60 et 100 °C pour de faibles dilutions en  $H_2$ .

Contrairement au silicium, les vitesses de gravure du SiN sont moins dépendantes de la dilution en hydrogène et sont relativement constantes jusqu'au ratio

0,625. Le SiN LPCVD se grave bien moins vite que le SiN PECVD qui est plus riche en hydrogène pour les raisons évoquées plus haut. Un maximum des vitesses de gravure est observé de façon répétable sur le nitrure de silicium de type PECVD pour les ratios 0,375 et 0,5 respectivement à 100 et 60 °C. Une augmentation est aussi visible sur le SiN LPCVD mais les vitesses de gravure sont trop basses pour que l'effet soit notable. Pour les deux types de SiN, la gravure est nulle pour un ratio égal à 1. Les vitesses de gravure augmentent avec la température ce qui indique que la gravure est activée thermiquement.

Pour des ratios inférieurs à 0,625, les vitesses de gravure varient peu avec la dilution en H<sub>2</sub>. Ce résultat semble indiquer que la gravure n'est pas seulement dépendante de la quantité de fluor comme c'est le cas pour le silicium. Il est probable que le HF joue un rôle dans la gravure. La gravure du SiN par HF a une énergie d'activation de 0,65 eV ce qui est bien plus élevé que la gravure par le fluor avec une énergie de 0,15 eV [Jung et al., 2020]. Cependant, comme discuté dans la section III-4.1 le HF peut être produit sous une forme vibrationnelle excitée, celui-ci réagit avec le SiN avec une énergie d'activation de 0,15 eV [Jung et al., 2020]. Le fluor et le HF excité ont donc une réactivité similaire face à une surface de SiN. Dans notre étude, à mesure que la quantité de HF augmente avec l'ajout de H<sub>2</sub>, la quantité de fluor diminue mais les vitesses restent quasi constantes ce qui indique qu'à mesure que la post-décharge s'appauvrit en fluor, le HF vibrationnel prend le relais pour graver le SiN. La gravure du SiN est donc simultanément pilotée par la quantité de fluor et de HF vibrationnel (noté HF(v)).

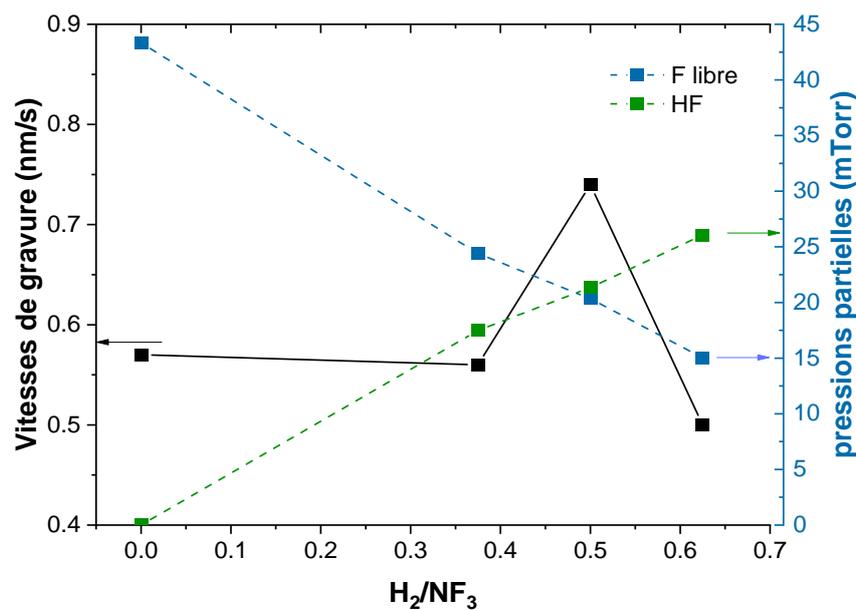


Figure IV-8 – Vitesse de gravure du SiN PECVD à 60 °C et pressions partielles de HF et de F atomique estimées en fonction du ratio  $H_2/NF_3$ .

Comme tracé en Figure IV-8, le pic des vitesses de gravure correspond aux points où la quantité de HF est équivalente à celle de fluor, ce qui indique l'effet conjugué des deux espèces dans la gravure. Volynets et son équipe suppose qu'un maximum de HF(v) est atteint lorsque  $[F] = [H_2]$  et se traduit par une vitesse de gravure maximale du SiN [Volynets et al., 2020]. Le schéma présentant ce maximum de HF(v), extrait de l'article de Volynets est présenté en Figure IV-9, HF (v = 0) représente le HF non vibrationnel et HF (v = 1) le HF dans un état vibrationnel 1. Dans notre cas, il est probable que le maximum de HF(v) soit atteint pour des ratios compris entre 0,375 et 0,6.

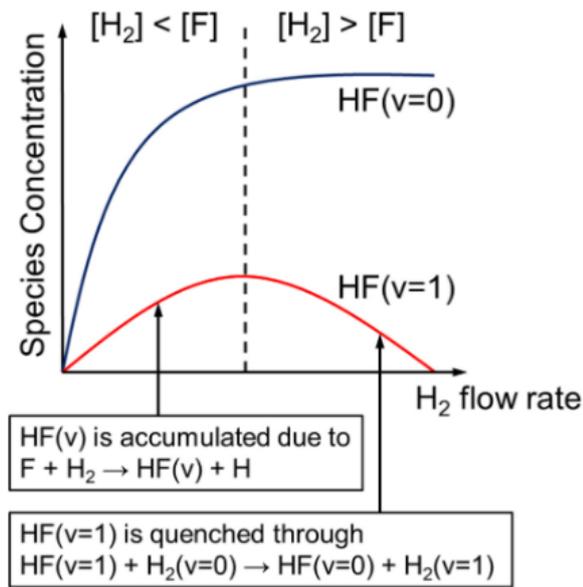


Figure IV-9 – Schéma de la variation de HF(v) en fonction du débit de H<sub>2</sub>, extrait de l'article de Volynets [Volynets et al., 2020].

Dans sa simulation de chimie quantique des réactions de différents réactants avec un cluster SiF<sub>3</sub>-NF-SiF<sub>2</sub>-NFSiF<sub>3</sub>, Barsukov propose un schéma de la réaction d'assistance de la migration du fluor (présenté en Figure IV-4) par le HF qui permet de faciliter la gravure. Ce schéma réactionnel est présenté en Figure IV-10.

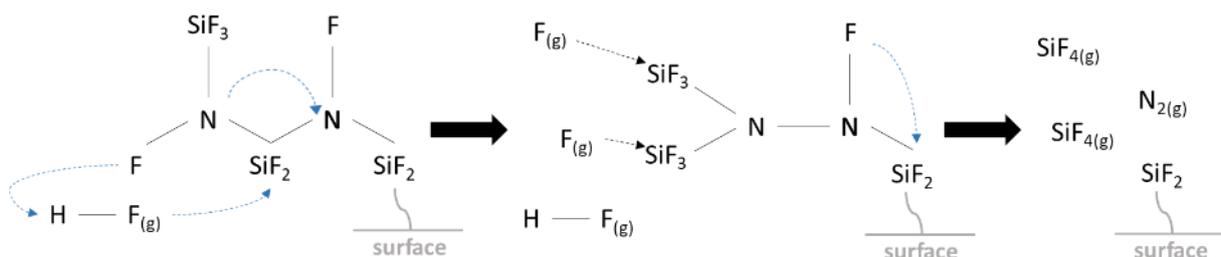


Figure IV-10 – Schéma de la gravure du SiN par fluor atomique assistée par le HF en phase gazeuse selon Barsukov [Y. V. Barsukov et al., 2018].

Lorsque le ratio est égal à 1, les vitesses de gravure pour les deux matériaux sont nulles. Comme discuté précédemment, la quantité de fluor atomique est nulle ou quasi nulle alors que le HF atteint un maximum. Il est donc probable qu’au ratio 1, le HF ne soit pas sous une forme excitée. Dans l’étude de Volynets, alliant simulation de chimie quantique et mesures de vitesses de gravure dans un plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, le HF(v) augmente rapidement avec l’ajout de H<sub>2</sub> puis diminue abruptement lorsque la concentration de HF totale atteint sa valeur maximale. Dans notre cas, la concentration en HF(v) doit chuter entre les ratios 0,675 et 1, pour être nulle au ratio 1. En l’absence de fluor et de HF vibrationnel, la gravure du nitrure de silicium n’a pas lieu car l’énergie d’activation nécessaire pour graver par HF non excité est trop élevée.

### 1.2.2.c) Gravure de l’oxyde de silicium

Comme vu sur la Figure IV-3, l’oxyde de silicium ne se grave pas dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He pour H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> < 1. Ce résultat est valable autant à 60 qu’à 100 °C. Le fluor et le HF présents dans la post-décharge ne semblent pas initier de gravure. Comme discuté précédemment, ce résultat est en contradiction avec plusieurs études où le fluor atomique grave le SiO<sub>2</sub> [Casero, 2019; Daniel L. Flamm et al., 1981; Loewenstein, 1989]. Une explication possible est que la densité de fluor dans notre post-décharge est bien plus faible que dans ces études. C’est d’autant plus vrai que la quantité de fluor atomique diminue avec l’ajout d’hydrogène dans le plasma délocalisé.

En revanche, le HF augmente avec l’ajout de H<sub>2</sub> mais ne participe pas à la gravure. La gravure du SiO<sub>2</sub> par HF nécessite une énergie d’activation très élevée de 1,52 eV [Jung et al., 2020] ce qui explique qu’aucune gravure du SiO<sub>2</sub> ne soit observée. En présence d’eau, cette énergie d’activation est abaissée à 0,96 eV ce qui reste élevée par rapport à l’énergie d’activation nécessaire à la gravure par fluor atomique. Le HF vibrationnel ne permet pas d’activer la gravure comme c’est le cas pour le SiN car il peut entrer en résonance avec les liaisons O-H en surface de l’oxyde et revenir à un état non excité [Jung et al., 2020].

Au vu des énergies d’activation élevées, il semble cohérent que le HF présent dans la post-décharge ne réagisse pas avec l’oxyde de silicium. Ce régime où le SiO<sub>2</sub> n’est pas gravé présente donc des sélectivités Si/SiO<sub>2</sub> et SiN/SiO<sub>2</sub> infinies.

## 1.3. Mécanismes de gravure dans le second régime

### (R > 1)

Dans cette section, le comportement à la gravure des matériaux dans le second régime, c’est-à-dire pour des ratios supérieurs à 1, est détaillé. Les vitesses de gravure

ont été mesurées à 60 °C et 100 °C. Les cinétiques de gravure ont été acquises par ellipsométrie in-situ pour des temps de gravure longs de l'ordre de 600 s compte tenu de la présence de temps d'incubation.

### 1.3.1. Gravure du silicium

Le silicium se grave à 100 °C et à 60 °C comme on peut le voir sur la Figure IV-11a). Comme pour le régime à faible ratio, la gravure est plus rapide à 100 qu'à 60 °C comme pour une gravure activée thermiquement. Les vitesses de gravure sont faibles pour le ratio 1 qui correspond au maximum de production de HF avant d'atteindre un régime stationnaire où l'ajout de H<sub>2</sub> a peu d'impact.

Cependant, cette gravure n'est pas similaire à la gravure dans le premier régime car elle démarre après un temps d'incubation de durée variable comme on peut le voir sur Figure IV-10b). Aucune augmentation de l'épaisseur globale n'est visible par ellipsométrie in-situ lors de la gravure ce qui indique que les mécanismes de gravure du silicium ne font pas intervenir de formation de sels malgré le fait que plusieurs dizaines de nanomètres de silicium soient gravés.

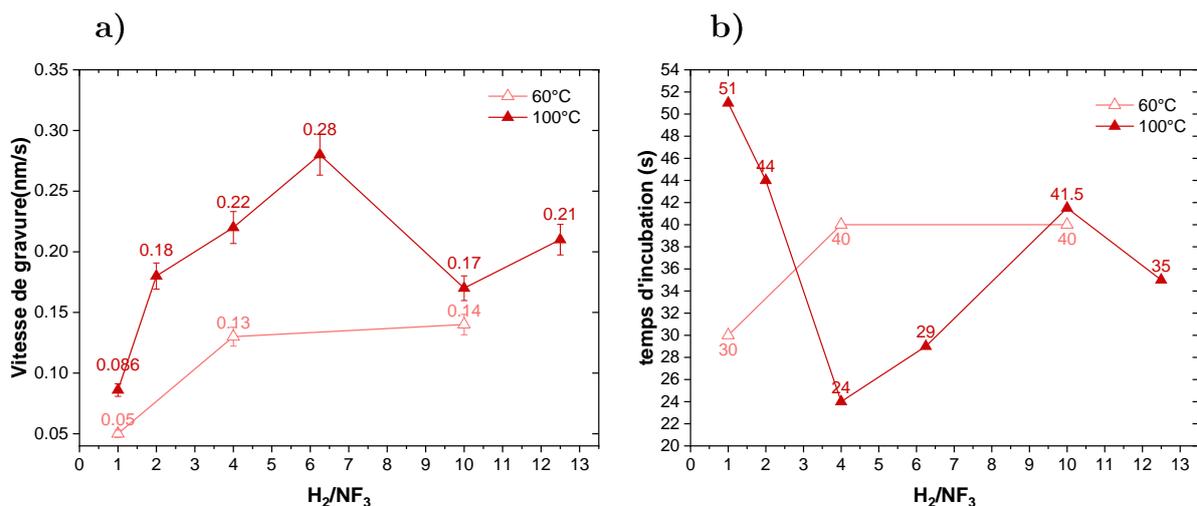
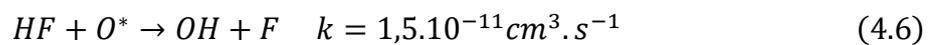
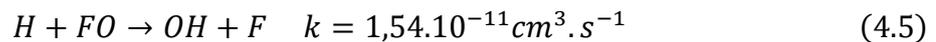


Figure IV-11 – a) Vitesse de gravure et b) temps d'incubation mesurés sur Si à 100 °C et 60 °C dans un plasma délocalisé de type NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He.

Cette gravure semble sensible à l'état de la chambre ou à l'état de surface du substrat car les vitesses de gravure et les temps d'incubations ne sont pas reproductibles d'un jour à l'autre bien qu'ils restent dans des ordres de grandeur proches. De plus, les vitesses de gravure sont plus élevées à 100 qu'à 60 °C comme dans le cas de la gravure dans le premier régime qui est pilotée par le fluor. Mais a priori, il n'y a pas de fluor atomique libre dans la post-décharge car celui-ci est entièrement consommé par la formation de HF. La présence d'un temps d'incubation indique aussi que la gravure

n'est pas due au fluor présent dans la post-décharge car celle-ci démarrerait directement si c'était le cas.

Toutefois, il est possible que la gravure soit due à du fluor qui serait libéré à la surface par le HF. Le temps d'incubation serait alors dû au temps nécessaire pour que les espèces réagissent et produisent le fluor. Le fluor peut être relâché par plusieurs réactions en surface en présence d'oxygène [Volynets et al., 2020]. De l'oxygène est présent dans le réacteur à cause des parois en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi que par la présence de l'oxyde natif à la surface du matériau. Les réactions avec les constantes de réaction les plus élevées sont :



Les réactions (4.5) et (4.6) sont endothermiques, elles nécessitent de l'énergie. En revanche, la réaction (4.7) est exothermique, elle dégage de l'énergie. De plus, la constante de vitesse de réaction est faible sauf lorsque le HF est dans un état vibrationnel HF ( $v = 2$ ) où elle vaut  $2.10^{-12} \text{cm}^3. \text{s}^{-1}$ . La post-décharge de H<sub>2</sub> contient du H atomique ce qui laisse penser que la réaction (4.5) serait favorisée, cependant la présence de FO n'est pas avérée. De même la réaction (4.6) fait intervenir de l'oxygène dans un état excité dont nous n'avons pas pu vérifier l'existence dans la post-décharge. La réaction (4.7) pourrait être favorable lorsque le substrat possède des liaisons OH en surface.

Du fait de l'activation thermique de la gravure et des vitesses de réaction semblables au premier régime, la gravure semble donc pilotée par le fluor. La provenance de ce fluor peut être due à des réactions en surface du silicium faisant intervenir du H ou du HF mais une étude plus approfondie de cette gravure serait nécessaire pour mettre en lumière ces mécanismes même si les vitesses de gravure mesurées restent faibles par rapport à des gravures standards.

### 1.3.2. Cas de l'oxyde et du nitrure de silicium

A 60 °C, après un certain délai, l'oxyde de silicium et le nitrure de silicium montrent une augmentation de l'épaisseur lorsque l'on suit la gravure par ellipsométrie cinétique. La courbe présentée en Figure IV-12 montre la variation de l'épaisseur relative du SiO<sub>2</sub> et du SiN PECVD par rapport à leurs épaisseurs initiales. L'augmentation artificielle de l'épaisseur est due à la présence d'un adsorbat en surface. Cependant, cette couche est difficile à ajuster avec le modèle des sels fluorés de type (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> car le modèle bicouche présentée dans la section II-3.1 n'offre pas une corrélation satisfaisante.

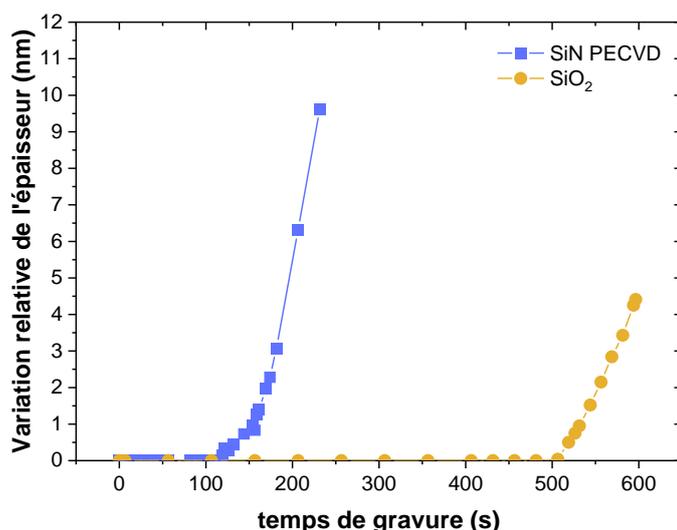


Figure IV-12 – Variation de l'épaisseur d'un coupon de SiO<sub>2</sub> et de SiN PECVD à 60 °C dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He pour un ratio R = 10.

Cette couche à la surface n'est présente qu'à 60 °C, la température de la plaque exerce donc une forte influence sur l'absorption de ces molécules sur la surface. Sur le nitrure de silicium, cet adsorbat n'entraîne pas de gravure du film, tandis que sur SiO<sub>2</sub>, une très faible gravure a été observée après vérification de l'épaisseur après exposition à la post-décharge.

Afin de vérifier l'état de la surface après exposition à la post-décharge NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He des analyses XPS ont été réalisées après dix minutes d'exposition au plasma. Sur SiN PECVD, l'analyse présentée dans le Tableau IV-3, révèle un ajout de fluor de 16% en surface par rapport à l'échantillon vierge. Les analyses semblent indiquer la formation d'une couche SiOF<sub>2</sub> sur la surface du SiN PECVD (l'oxygène provenant de l'oxyde natif). Il n'y a pas de dépôt contrairement à ce qui est observé par ellipsométrie in-situ mais seulement une fluorination de l'oxyde natif du SiN.

Orbitale	Position du pic (eV)	liaisons	Pourcentage (%)
Si2p	101,6	Si-N	31,51
	103,48	Si-OF <sub>2</sub>	7,7
N1s	397,75	N-Si	37,61
O1s	533,14	FO-Si	7,42
F1s	687,12	F <sub>2</sub> -OSi	15,75

Tableau IV-3 – Positions des pics et pourcentage atomique d'une surface de SiN PECVD obtenus par XPS après exposition à une post-décharge de type NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He (R = 10; 250 W; 1 Torr; 60 °C) pendant 10 min.

Les autres pics correspondent au SiN PECVD tel que présentés en section II-3.3. Outre la présence de fluor, la couche adsorbée à la surface ne semble pas présente, ce qui indique que celle-ci n'est pas restée à la surface une fois l'exposition à la post-décharge terminée ou qu'elle est dégazée par exposition au faisceau de rayons X de l'XPS.

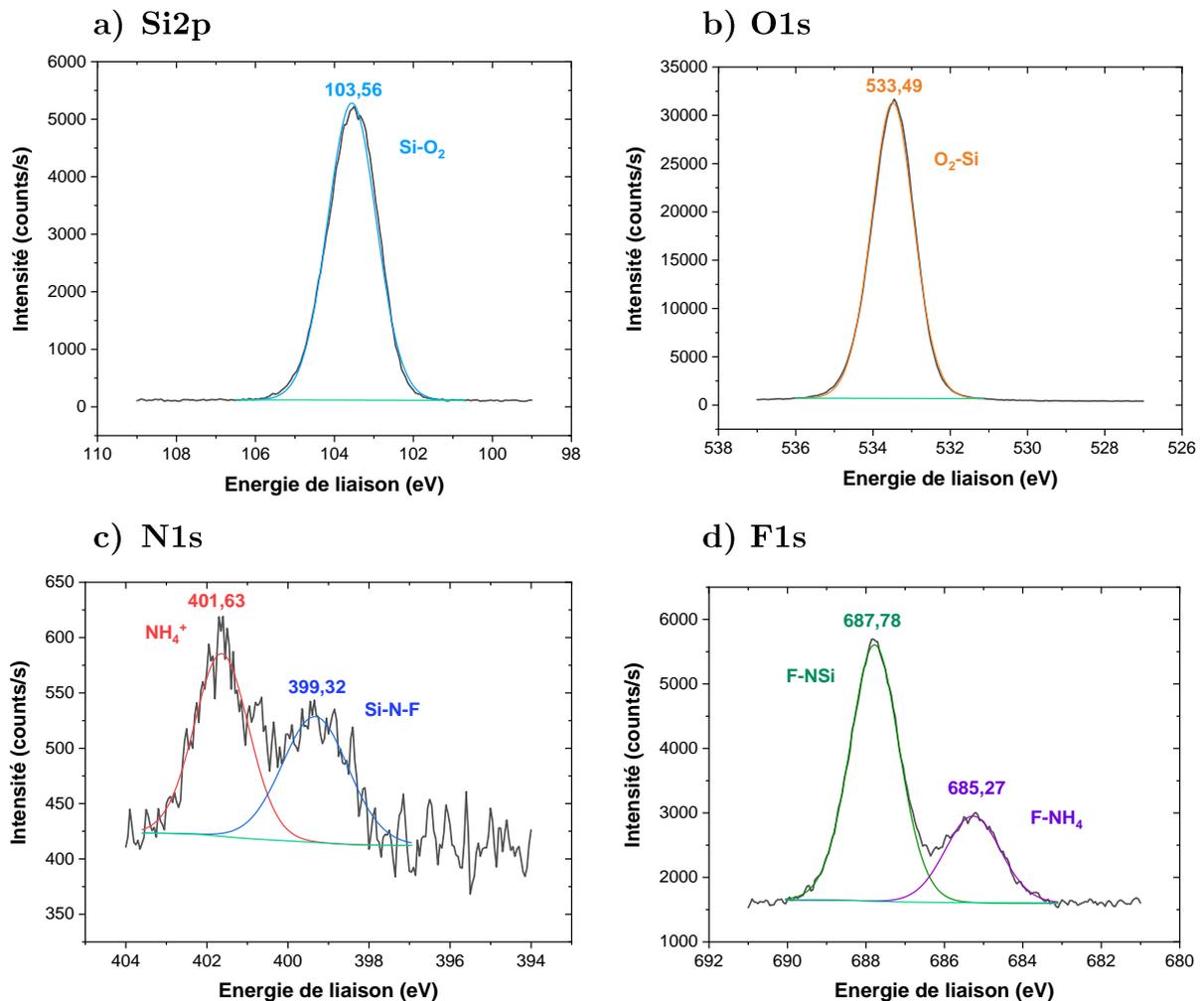


Figure IV-13 – Spectres XPS de la surface de SiO<sub>2</sub> après exposition à une post-décharge de type NF<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>/He (R = 10; 250 W; 1 Torr; 60 °C) pendant 10min.

Dans le cas de l'oxyde de silicium, les analyses XPS présentées en Figure IV-13 révèlent la présence d'azote et de fluor sur la surface. Les spectres de l'azote et du fluor présentent deux pics. Pour l'orbitale N1s, le pic à 401,63 eV peut être attribué à du NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [Shinoda et al., 2016; Wang and Luo, 1998]. Le pic à 399,32 eV peut être attribué à des liaisons Si-N-F et donc à une légère nitruration de l'oxyde par exposition au NF<sub>3</sub> [Little and Ohuchi, 2000]. Sur l'orbitale F1s, le pic à 685,27 eV peut être attribué à une faible quantité de liaisons Si-F ou NH<sub>4</sub>F [Little and Ohuchi, 2000] et le pic à 687,78 eV peut être attribué à des liaisons SiO-F ou SiN-F [Saito, 1999]. Les pics à 685,27 et 401,63 eV semblent donc indiquer la présence de NH<sub>4</sub>F à la surface. L'orbitale Si2p ne

présente que le pic à 103,56 eV attribuable aux liaisons SiO<sub>2</sub> ou SiO-F, le fait que le silicium n'ait pas d'autre environnement chimique indique qu'il n'y a pas de sels fluorés de type (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> sur la surface car la présence de SiF<sub>6</sub> se traduirait par un pic à 104,8 eV [Nishino et al., 1993].

Comme le montre le Tableau IV-4, l'azote est présent à l'état de trace, le NH<sub>4</sub>F est donc en très faible quantité.

Orbitale	Position du pic (eV)	liaisons	Pourcentage (%)
Si2p	103,56	Si-O <sub>2</sub>	30,66
N1s	399,32	N-FSi	0,53
	401,63	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,63
O1s	533,49	O <sub>2</sub> -Si	59,03
F1s	685,27	F-NH <sub>4</sub>	2,52
	687,78	F-NSi	6,64

*Tableau IV-4 – Positions des pics et pourcentage atomique d'une surface de SiO<sub>2</sub> obtenus par XPS après exposition à une post-décharge de type NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He (R = 10; 250 W; 1 Torr; 60 °C) pendant 10 min.*

La gravure est minime sur SiO<sub>2</sub> avec seulement 2-3 nm gravés en dix minutes d'exposition à la post-décharge. Cette gravure a été constatée par des mesures ellipsométriques ex-situ avant et après exposition à la post-décharge. Sur le nitrure de silicium, il est possible que seul l'oxyde natif soit gravé. Si l'on considère que cette gravure peut être attribuée à la formation de sels de type (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, ceux-ci sont en très faible quantité et ne gravent que l'oxyde natif sur le nitrure de silicium et entament une très légère gravure du SiO<sub>2</sub>.

Cette faible quantité de sels pourrait s'expliquer par le fait que la post-décharge manque de réactants pour former des sels fluorés. Le précurseur à ces sels est supposé être NH<sub>4</sub>F issu de la réaction entre HF et NH<sub>3</sub>. Comme nous l'avons vu dans la section III-3, la présence de NH<sub>3</sub> n'a pas été détectée par spectroscopie d'absorption mais une faible production a été observée par Soriano dans des conditions de débits de gaz entrants plus importants [Casero, 2019]. Il est possible que dans nos conditions la quantité de NH<sub>3</sub> produite soit trop faible pour être détectée sur les spectres d'absorbance.

Par conséquent, il est possible que la faible quantité de NH<sub>3</sub> participe à la formation d'une couche de sels fluorés mais que la production de NH<sub>3</sub> par le plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He dans nos conditions expérimentales ne soit pas suffisante pour alimenter la couche de sels fluorés et permettre une gravure plus importante.

## 1.4. Conclusions sur les mécanismes de gravure dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He

L'étude des comportements à la gravure des matériaux à base de silicium a permis de révéler que dans une post-décharge de type NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, deux régimes de gravure existent en fonction de la composition de celle-ci (cf. Figure IV-14). Pour les ratios H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> faibles, le fluor atomique est responsable de la gravure du silicium et en partie de la gravure du nitrure de silicium. Cette gravure est une réaction activée thermiquement. Le HF, sous une forme vibrationnelle, joue un rôle pour la gravure du nitrure de silicium et permet de compenser l'appauvrissement en fluor de la post-décharge avec l'ajout de H<sub>2</sub>. Dans le cas de l'oxyde de silicium, aucune gravure n'a été observé ce qui semble dû à une densité de fluor atomique trop faible.

Pour les ratios H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> élevés, seul le silicium se grave réellement après un temps d'incubation. La présence de ce temps d'incubation semble indiquer que la gravure nécessite la libération de fluor à partir du HF présent à la surface. Plusieurs réactions peuvent rentrer en jeu mais une étude plus approfondie serait nécessaire pour comprendre les mécanismes de formation du fluor. L'oxyde de silicium et le nitrure de silicium ne se gravent pas ou peu. Une légère formation de sels fluorés semble possible mais en l'absence de NH<sub>3</sub> la gravure semble limitée. Le NH<sub>3</sub> semble donc jouer un rôle important dans la formation des sels fluorés.

L'étude des post-décharges NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He dans les sections suivantes va permettre d'approfondir la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la formation des sels fluorés.

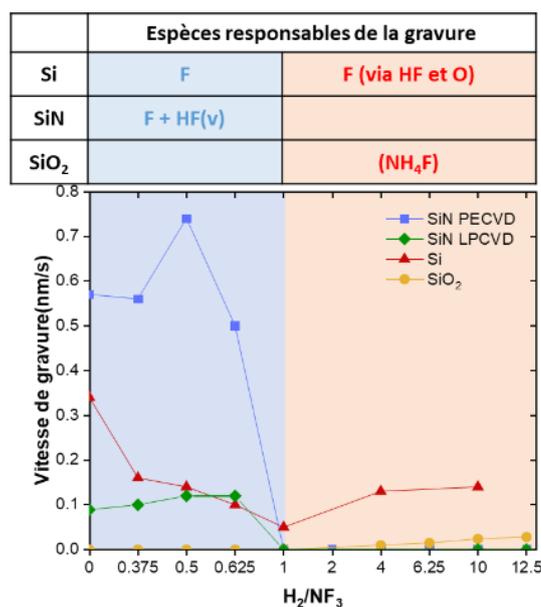


Figure IV-14 – Vitesses de gravure du SiN PECVD, LPCVD, SiO<sub>2</sub> et Si selon différents ratios H<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> à 60 °C et espèces supposées responsables de la gravure.

## 2. Cinétique de gravure dans un plasma délocalisé

### NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He

Cette section se concentre sur les gravures des matériaux à base de silicium dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He. Les conditions de l'étude sont les mêmes que celle présentées dans le Tableau IV-1, mais le H<sub>2</sub> est remplacé par le NH<sub>3</sub>.

### 2.1. Présence de deux régimes de gravure

De la même façon que pour les plasmas délocalisés NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, les gravures ont été suivies par ellipsométrie in-situ afin d'extraire une vitesse de gravure moyenne. La Figure IV-15 montre ces vitesses de gravure à 60 et 100 °C. Comme pour le mélange NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, deux régimes de gravure sont visibles.

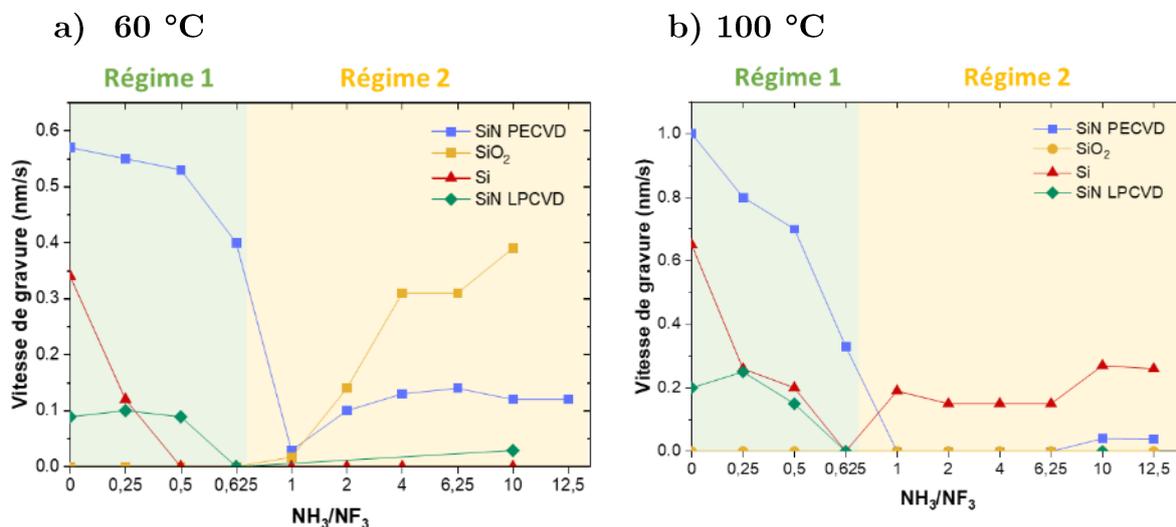


Figure IV-15 – Evolution des vitesses de gravure du SiN PECVD, SiO<sub>2</sub>, Si et SiN LPCVD selon la dilution en NH<sub>3</sub> à a) 60 °C et b) 100 °C.

Pour des ratios inférieurs à 0,625, les gravures sont rapides, le nitrure de silicium et le silicium se gravent quelle que soit la température. L'oxyde de silicium ne se grave pas dans ce régime.

Pour des ratios supérieurs à 0,625, une gravure de l'oxyde de silicium et des nitrures de silicium est observée, mais après un temps d'incubation. Cette gravure fait intervenir la formation d'une couche de sels fluorés de type (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> qui ont été caractérisés par FTIR et ToF-SIMS dans des études antérieures [Pollet et al., 2016; Renaud et al., 2019; Tavernier, 2014]. Ces sels sont issus de la consommation du SiN et du SiO<sub>2</sub>. La Figure IV-16 montre la différence de ces deux comportements. Dans le premier régime, la gravure est instantanée tandis que dans le second régime la gravure

démarre après un temps d'incubation et il est nécessaire de traiter les données ellipsométriques avec le modèle bicouche (section II-3.1) faisant intervenir des sels du type (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Le silicium se grave à 100 °C après un temps d'incubation mais comme dans le cas de la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, la gravure ne fait pas intervenir de formation de dépôt à la surface (modèle ellipsométrique monocouche).

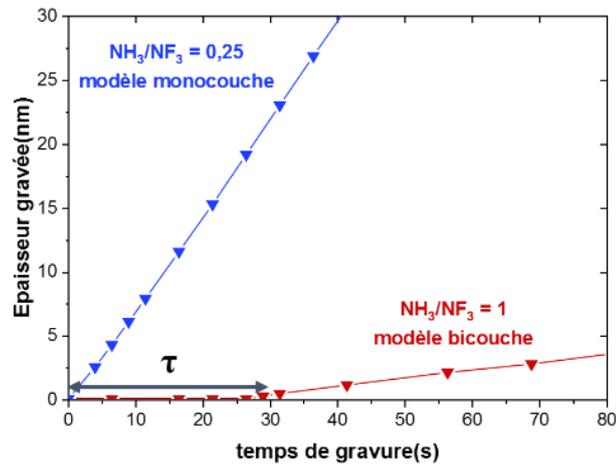


Figure IV-16 – Comparaison des cinétiques de gravure du SiN PECVD pour un ratio de gaz égal à 0,25 et à 1 dans un plasma de type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He.

Ces deux régimes sont étudiés plus en détail dans les sections suivantes. Comme pour la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, le but est de corrélérer ces comportements à la gravure avec la composition du plasma (décrite en section III-4) afin d'établir les mécanismes pilotant la gravure et expliquant les différentes sélectivités observées.

## 2.2. Mécanismes de gravure dans le premier régime ( $R < 0,625$ )

Cette section se concentre sur le premier régime aux vitesses de gravure rapides et où seul le silicium et le nitrure de silicium se gravent à 1 Torr. Pour chaque matériau, dans un premier temps, l'influence de la dilution en NH<sub>3</sub> sera étudiée avant de comparer les mécanismes de gravure à ceux présents dans la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He.

### 2.2.1. Gravure du silicium

Les vitesses de gravure du silicium pour des ratios inférieurs à 0,625 sont tracées en Figure IV-17. Comme pour le mélange NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, la gravure est activée chimiquement par la température. La vitesse de gravure diminue avec l'ajout de NH<sub>3</sub> dans la post-décharge comme c'était le cas avec l'hydrogène dans le mélange NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. La gravure semble, une nouvelle fois, pilotée par la quantité de fluor atomique présent dans la post-décharge : plus la dilution de NH<sub>3</sub> augmente plus la quantité de HF créé

augmente et plus le mélange s'appauvrit en fluor atomique. La gravure est donc due une nouvelle fois à la formation de SiF<sub>4</sub> par la relation (4.1).

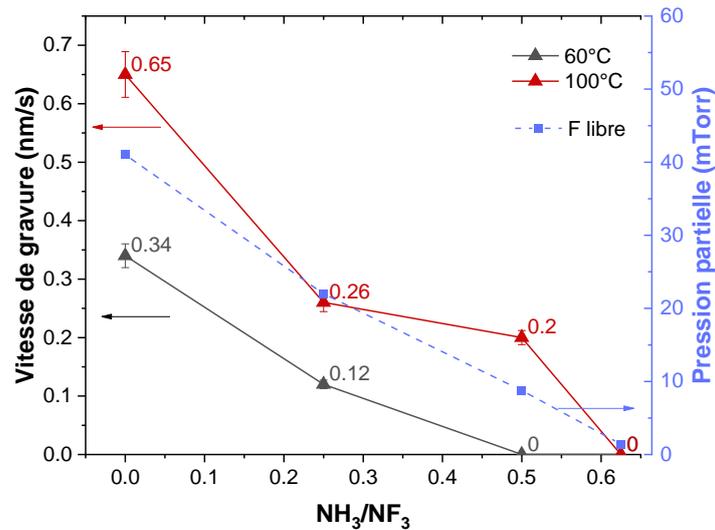


Figure IV-17 – Vitesse de gravure du silicium dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (250 W, 1 Torr) selon la dilution en NH<sub>3</sub> et corrélation avec la quantité de fluor atomique.

Les vitesses de gravure sont du même ordre de grandeur que la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He sauf pour les ratios 0,5 et 0,625 à 60 °C où aucune gravure n'est observée. Cette différence est probablement due au fait que, pour un même ratio de gaz, la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He produit un peu moins de HF et donc laisse plus de fluor atomique libre pour graver le silicium par rapport à la post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (voir section III-4.3).

### 2.2.1. Gravure du nitrure de silicium

Les vitesses de gravure du SiN LPCVD et PECVD sont tracées en Figure IV-18. La gravure est une nouvelle fois activée avec la température avec des vitesses de gravure qui augmentent avec la température. Les mêmes tendances que pour la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He sont observées, le SiN LPCVD se grave moins vite que le SiN déposé par PECVD. Pour les deux types de SiN, l'ajout de NH<sub>3</sub> a peu d'impact sur les vitesses de gravure jusqu'au ratio 0,625. Lorsque le ratio 0,625 est atteint, le SiN LPCVD ne se grave plus et la vitesse de gravure du SiN PECVD diminue fortement.

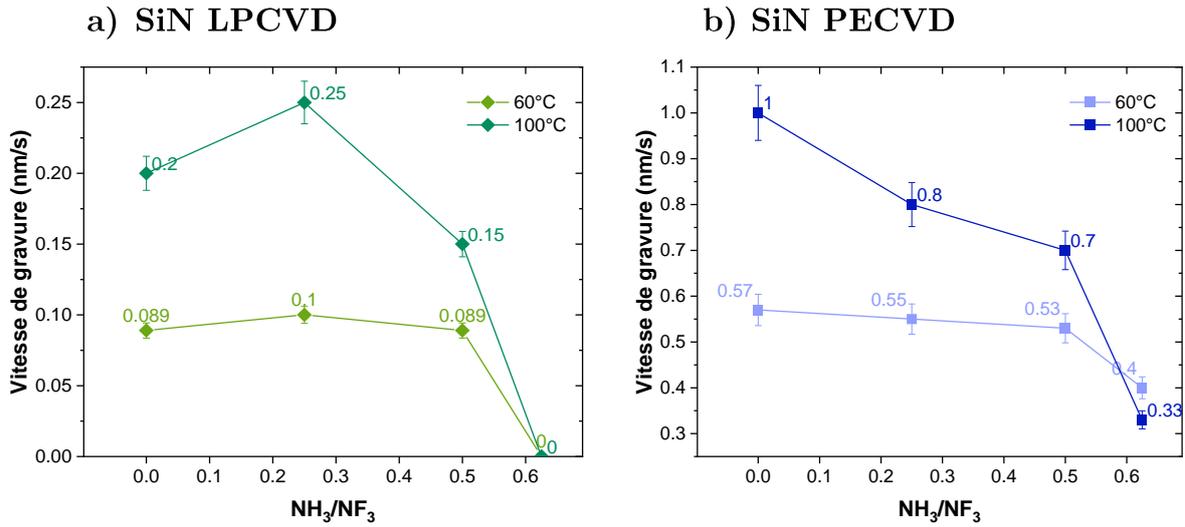
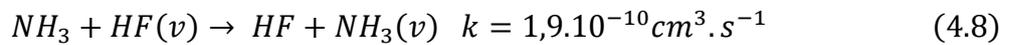


Figure IV-18 – Vitesse de gravures du a) SiN LPCVD et b) PECVD dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (250 W, 1 Torr) à 60 et 100 °C selon la dilution en NH<sub>3</sub>.

Le fait que la dilution en NH<sub>3</sub> ait peu d'impact indique encore une fois que la gravure du SiN est effectuée à la fois par le HF et le fluor. Contrairement à la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, il n'y a pas de pic de vitesse de gravure pour les ratios proches de 0,5 pour le SiN PECVD. De plus, les vitesses de gravure sont globalement plus faibles avec ce mélange gazeux qu'avec le NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He. Comme vu précédemment, la quantité de fluor atomique libre dans ce type de post-décharge est un peu plus faible que dans la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He pour un ratio donné. Cependant, les vitesses de gravure plus basses ne peuvent pas être attribuées à cette teneur en fluor plus faible car celle-ci s'accompagne d'une quantité de HF plus importante qui devrait compenser la gravure. Ces vitesses de gravure légèrement plus faibles signifient que la quantité de HF sous une forme vibrationnelle est peut-être plus faible que dans la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He.

Dans son étude des plasmas délocalisés de type NF<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, Volynets indique que le NH<sub>3</sub> peut absorber l'énergie du HF(*v*) par la réaction [Volynets et al., 2020] :



Par comparaison, le même type de réaction peut avoir lieu avec H<sub>2</sub> mais la vitesse de réaction est beaucoup plus faible :



Bien qu'il n'y ait pas de NH<sub>3</sub> détecté dans la post-décharge dans ce régime, celui-ci est injecté dans le plasma, il est donc possible qu'il entre en collision avec le HF(*v*) avant d'être entièrement consommé. Cette hypothèse pourrait expliquer que la quantité de HF(*v*) dans les mélanges NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He soit plus faible que dans les mélanges

$\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  ou que le pic de production de  $\text{HF}(\nu)$  (cf. Figure IV-9) soit moins marqué et avec une distribution plus aplatie.

### 2.2.3. Gravure de l'oxyde de silicium

Comme pour le mélange  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$ , aucune gravure du silicium n'est observée à 1 Torr à 60 et 100 °C. Ce résultat peut être attribué à la densité trop faible de fluor atomique dans nos conditions d'autant plus que la quantité de fluor atomique libre dans la post-décharge est plus faible avec le mélange  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$  qu'avec le mélange  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  pour un ratio donné.

### 2.2.4. Comparaison entre les deux chimies de gravure dans le premier régime

Globalement, les mécanismes de gravure dans le premier régime sont les mêmes pour la chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$  que pour la chimie  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$ . La pression partielle de  $\text{HF}$  pour les deux types de chimies en alignant la transition entre les deux régimes (1 pour  $\text{NF}_3/\text{H}_2$  et 0,625 pour  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ ) sont tracés en Figure IV-19a). De cette façon, le décalage de la composition du plasma entre les deux chimies est ignoré et l'on peut comparer les deux types de chimies à teneur en  $\text{HF}$  et  $\text{F}$  très proche.

Pour le silicium, les vitesses de gravure à 60 °C sont tracées en Figure IV-19b). Les vitesses de gravure sont du même ordre de grandeur, cependant la gravure s'arrête plus rapidement dans la chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  que pour la chimie  $\text{NF}_3/\text{H}_2$ . Cette différence semble indiquer qu'à teneur égale de  $\text{HF}$ , la post-décharge issue de  $\text{NF}_3/\text{H}_2$  est légèrement plus riche en fluor.

Dans le cas du  $\text{SiN}$  LPCVD tracé en Figure IV-19c), les vitesses de gravure des deux chimies sont très similaires avec seulement un léger pic pour la chimie  $\text{NF}_3/\text{H}_2$  qui peut être attribué à une présence plus importante de  $\text{HF}(\nu)$ , comme il a été discuté plus haut. Le nitrure de silicium PECVD montre la différence entre les deux chimies la plus marquée comme il est visible sur la Figure IV-19d). Comme pour le  $\text{SiN}$  LPCVD, l'absence de pic pour la gravure par chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  peut être attribuée à une portion plus faible de  $\text{HF}(\nu)$ . De plus, pour la chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ , la gravure du  $\text{SiN}$  PECVD continue jusqu'au ratio de transition entre les deux régimes ce qui n'est pas le cas pour la chimie  $\text{NF}_3/\text{H}_2$ . Cette différence est difficile à expliquer, il est possible que pour la chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ , la concentration en  $\text{HF}$  vibrationnel chute moins rapidement avec l'ajout de  $\text{NH}_3$  qu'avec l'ajout de  $\text{H}_2$  dans la chimie  $\text{NF}_3/\text{H}_2$ .

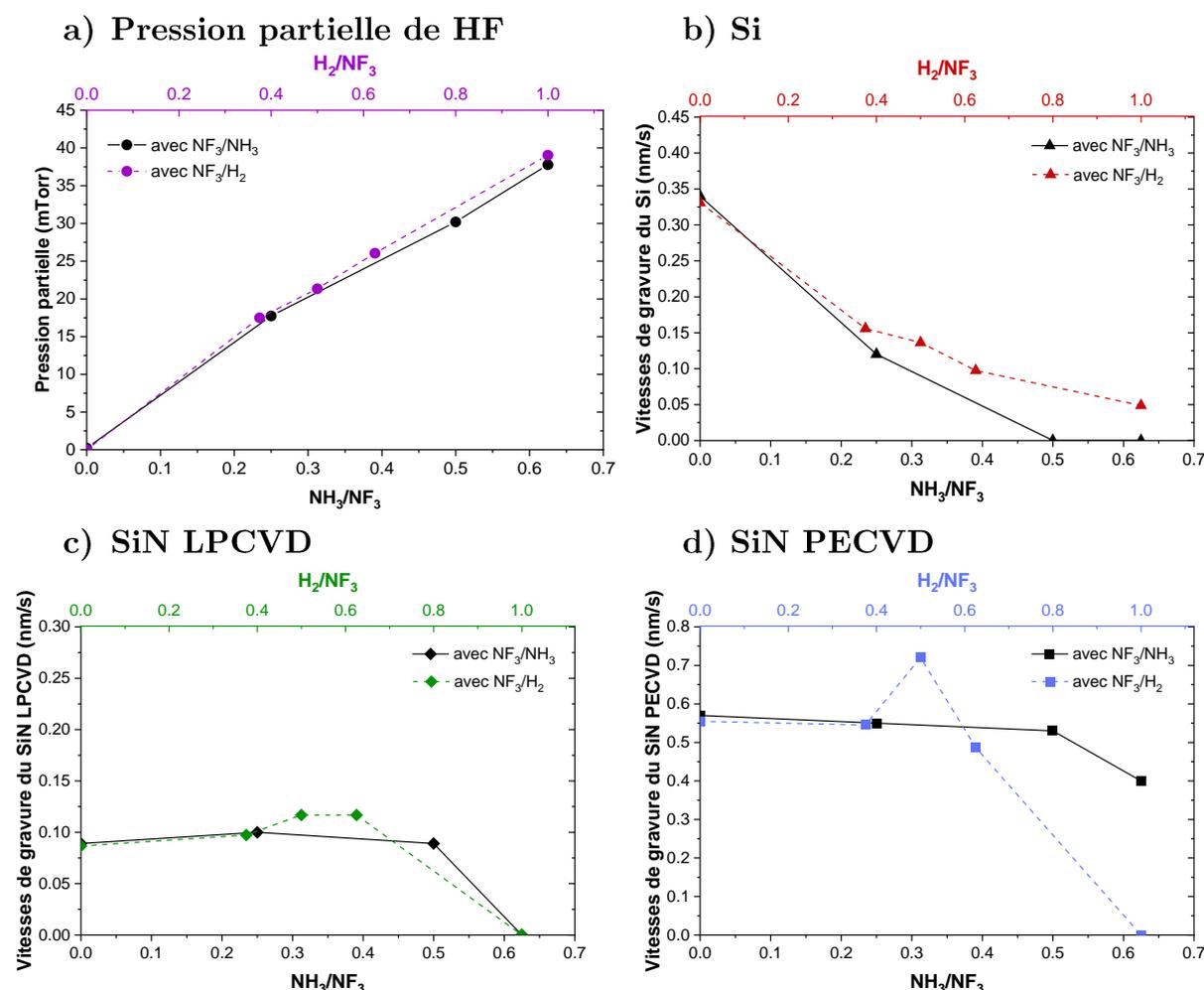


Figure IV-19 – a) Pressions partielles de HF mesurées par absorption VUV en fonction du ratio  $NH_3/NF_3$  (échelle d'abscisse du bas) ou  $H_2/NF_3$  (échelle d'abscisse du haut) pour les deux chimies de gravure. Comparaison des vitesses de gravure à 60 °C pour les deux chimies pour b) Si, c) SiN LPCVD et d) SiN PECVD. Les abscisses sont alignées sur le ratio de transition entre les deux régimes de gravure.

### 2.3. Mécanismes de gravure dans le second régime ( $R > 0,625$ )

Dans cette section, la gravure des matériaux dans le second régime est étudiée. Comme discuté précédemment, la gravure des matériaux à base de silicium démarre après un temps d'incubation (cf. Figure IV-16). Dans un premier temps, l'étude se concentrera sur la gravure du silicium qui comme dans la chimie  $NF_3/H_2/He$  ne fait pas intervenir de sels fluorés. Ensuite la gravure du nitrure de silicium et de l'oxyde, qui a lieu grâce à la formation de sels, sera étudiée.

### 2.3.1. Gravure du silicium

La Figure IV-20 présente les vitesses de gravure et les temps d'incubation du silicium selon la dilution en NH<sub>3</sub> à 60 et 100 °C. La gravure du silicium n'a lieu qu'à 100 °C contrairement à la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He. Les vitesses de gravure et les temps d'incubation varient peu avec l'ajout de NH<sub>3</sub>, en revanche l'état de la chambre semble déterminant. En effet, les mesures effectuées le même jour ont le même temps d'incubation et la même vitesse de gravure (ratios 2, 4 et 6,25 respectivement), tandis que l'on trouve des variations dans les vitesses de gravure et les temps d'incubation pour les ratios qui ont été réalisés à d'autres moments sans qu'il y ait une réelle corrélation entre ces résultats.

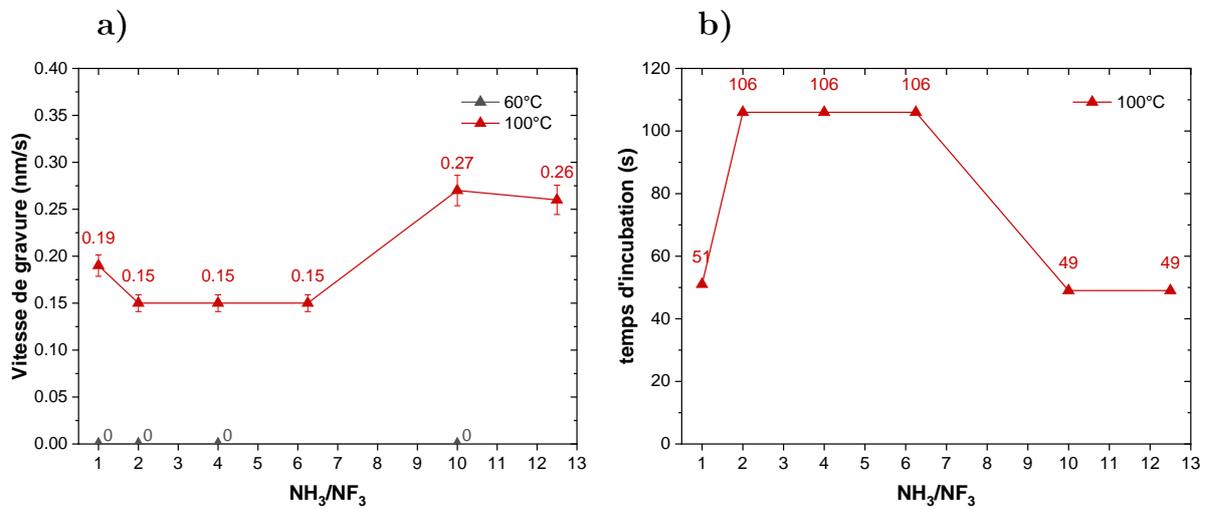
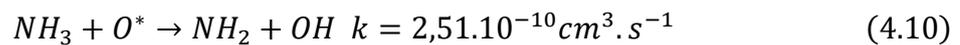


Figure IV-20 – a) Vitesse de gravure et b) temps d'incubation mesuré sur Si à 60 °C dans un plasma délocalisé de type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (2,5 Torr/250 W).

Les vitesses de gravure sont plus faibles que lorsque la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He est utilisée. La réaction qui relâche du fluor est donc moins favorisée dans ce type de plasma. Si le fluor est issu d'une réaction avec l'oxygène excité il est possible que celui-ci soit en bien plus faible quantité dans la post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He car celui-ci peut réagir rapidement avec le NH<sub>3</sub> par la réaction [Volynets et al., 2020]:



Cette réaction est bien plus rapide que les réactions (4.5), (4.6) et (4.7) ce qui pourrait expliquer la présence moindre de O\* dans ce type de post-décharge et donc les tendances de gravure.

### 2.3.2. Gravure de l'oxyde et du nitrure de silicium par formation de sels fluorés

#### 2.3.2.a) Particularités de la gravure avec formation de sels fluorés

Les plasmas à base de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He ont été étudiés par le passé principalement pour graver le SiO<sub>2</sub> ou le SiN [Pollet et al., 2016; Renaud et al., 2019; Tavernier, 2014]. Dans les conditions étudiées, la gravure des films de SiO<sub>2</sub> et de SiN s'effectue par la formation d'un film composé d'hexafluorosilicate d'ammonium de formule : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. L'existence de ces sels a déjà été caractérisée par plusieurs techniques telles que le FTIR et le ToF-SIMS [Renaud et al., 2019]. Ces sels se forment par consommation de l'oxyde de silicium ou du nitrure de silicium comme il est visible sur la Figure IV-21. Lorsque la gravure est terminée ou que le plasma est éteint, les sels désorbent de la surface sous l'effet de la température du chuck. Cette désorption est très rapide à 100°C mais beaucoup moins à 60°C ce qui a permis la caractérisation de ces sels.

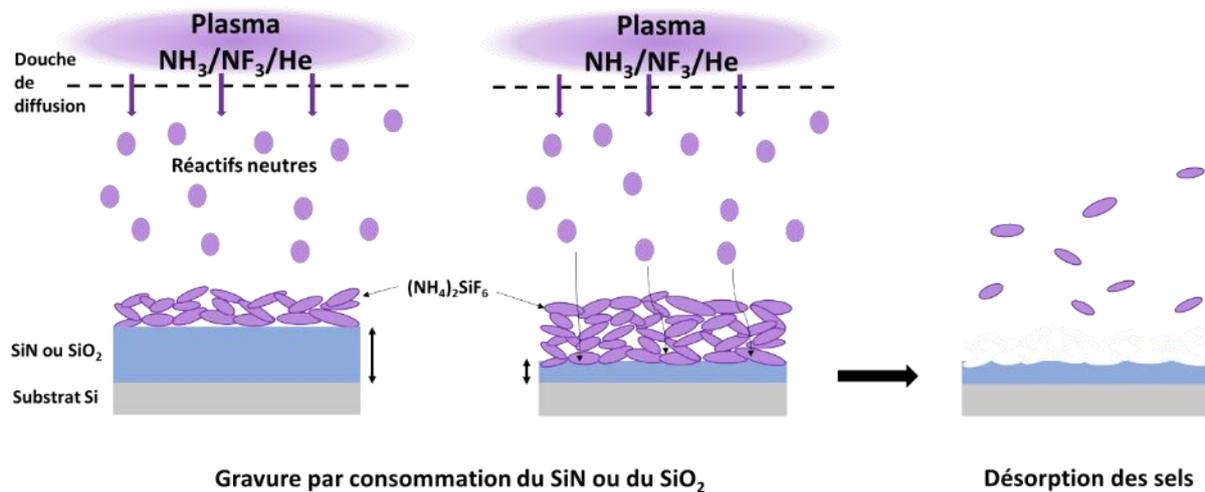


Figure IV-21 – Schéma de la gravure par sels suivie par la désorption des sels fluorés à 100 °C.

La gravure des films de nitrure et d'oxyde de silicium a été suivie par ellipsométrie in-situ. Les données ellipsométriques doivent alors être traitées avec un modèle bicouche présentant une couche de sels sur le matériau à graver. Dans le cas du nitrure de silicium, il existe une relation linéaire entre l'épaisseur de SiN consommé et l'épaisseur de sels comme il est visible sur la Figure IV-22. Dans le cas des nitrures, le rapport volumétrique entre épaisseur des sels et épaisseur consommée ( $a = E_{\text{sels}}/E_{\text{gravée}}$ ) est environ de 6.

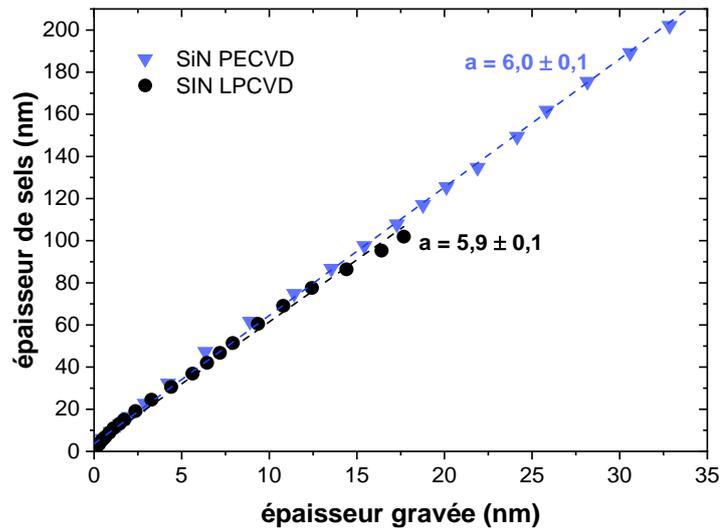


Figure IV-22 – Relation de proportionnalité entre l'épaisseur de sels fluorés et l'épaisseur de SiN consommé pour un plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He avec R = 10 (1 Torr/250 W/60 °C).

Les rapports volumétriques  $a = E_{\text{sels}}/E_{\text{gravée}}$  permettent de calculer la masse volumique des sels fluorés. En effet :

$$a = \frac{E_{\text{sels}}}{E_{\text{gravée}}} = \frac{V_{\text{sels}}}{V_{\text{gravée}}} = \frac{M_{\text{sels}}}{\rho_{\text{sels}}} \cdot \frac{\rho_{\text{gravée}}}{M_{\text{gravée}}} \text{ et donc } \rho_{\text{sels}} = \frac{M_{\text{sels}} \cdot \rho_{\text{gravée}}}{a \cdot M_{\text{gravée}}} \quad (4.11)$$

Avec :

- V<sub>i</sub> le volume des sels ou du matériau gravé
- M<sub>i</sub> la masse molaire des sels ou du matériau gravé
- ρ<sub>i</sub> la masse volumique des sels ou du matériau gravé

Connaissant la masse molaire des sels (M<sub>sels</sub> = 178 g.mol<sup>-3</sup>) et des différents matériaux à graver et grâce aux mesures XRR permettant d'obtenir les densités des matériaux, il est possible d'estimer la masse volumique des sels ρ<sub>sels</sub>. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-5.

	Matériau à graver		Sels fluorés	
	Masse molaire (g.mol <sup>-3</sup> )	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	a	Masse volumique des sels (g.cm <sup>-3</sup> )
SiN LPCVD (SiN <sub>1,8</sub> )	56,8	3	6	1,57
SiN PECVD (SiN <sub>0,9</sub> )	40,6	2,8	5,9	2,08

Tableau IV-5 – Masse volumiques des sels en fonction des matériaux gravés.

La densité des sels fluorés est différente sur les deux types de SiN. Celle du SiN PECVD se rapproche de celle indiquée dans la littérature (2,0 g.cm<sup>-3</sup>) tandis que celle sur SiN LPCVD est plus faible. Les sels sur SiN LPCVD sont donc moins denses que sur le SiN PECVD.

Dans le cas de l'oxyde de silicium, le suivi de l'épaisseur au cours de la gravure est difficile car les indices optiques de l'oxyde et des sels fluorés sont très proches (1,38 pour les sels et 1,46 pour le SiO<sub>2</sub>). Afin d'estimer l'épaisseur d'oxyde gravé, la méthode développée par Vincent Renaud est utilisée [Renaud, 2020]. En effet, plusieurs études [Renaud et al., 2019; Tavernier, 2014] ont montré que l'épaisseur de sels varie linéairement avec l'épaisseur consommée et que le rapport volumétrique correspondant est de 3 dans le cas de l'oxyde de silicium. Grâce à cette relation il est possible d'estimer l'épaisseur d'oxyde consommée  $E_{gravé}$  à un instant  $t$  à partir de la mesure d'épaisseur totale  $E_{tot}$  des deux couches et de l'épaisseur initiale d'oxyde par la relation:

$$E_{tot}(t) = E_{ini} - E_{gravé}(t) + E_{sel}(t) \quad (4.12)$$

Et vu que  $\frac{E_{sel}(t)}{E_{gravé}(t)} = 3$

$$E_{gravé}(t) = \frac{E_{tot}(t) - E_{ini}}{2} \quad (4.13)$$

Les profils cinétiques pour les oxydes de silicium tracés par la suite sont issus de la méthode décrite au-dessus, l'épaisseur d'oxyde finale sans sel étant vérifiée par ellipsométrie spectroscopique ex-situ une fois que les sels sont dégazés pour valider l'estimation. La densité de sels obtenue pour l'oxyde de silicium est de 2,3 g.cm<sup>-3</sup>, et est plus élevée que celle des sels sur SiN.

Les profils cinétiques des gravures de SiN et de SiO<sub>2</sub> obtenus dans les conditions présentées dans le Tableau IV-6 sont tracés en Figure IV-23.

	Débit de gaz (sccm)			Température (°C)	Pression (Torr)
	NF <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	He		
Conditions standards pour R=NH <sub>3</sub> /NF <sub>3</sub> =10	40	400	1400	60	1

Tableau IV-6 – Conditions de gravure en plasma délocalisé.

La gravure ne démarre pas directement lors de l'exposition à la post-décharge. Ce délai appelé temps d'incubation dépend du type de matériau. Celui-ci est plus court sur SiN PECVD (11 s) que pour SiO<sub>2</sub> (20 s) et SiN LPCVD (16 s). Ce temps d'incubation correspond en fait au temps nécessaire aux espèces précurseurs à la formation de sels pour qu'elles s'adsorbent à la surface. La variation de ce temps en fonction des matériaux indique que celui-ci est sensible à l'état de surface. En effet, le

SiN PECVD est plus riche en hydrogène, la présence de liaisons hydrogènes en surface peut faciliter l'adsorption de radicaux sur la surface.

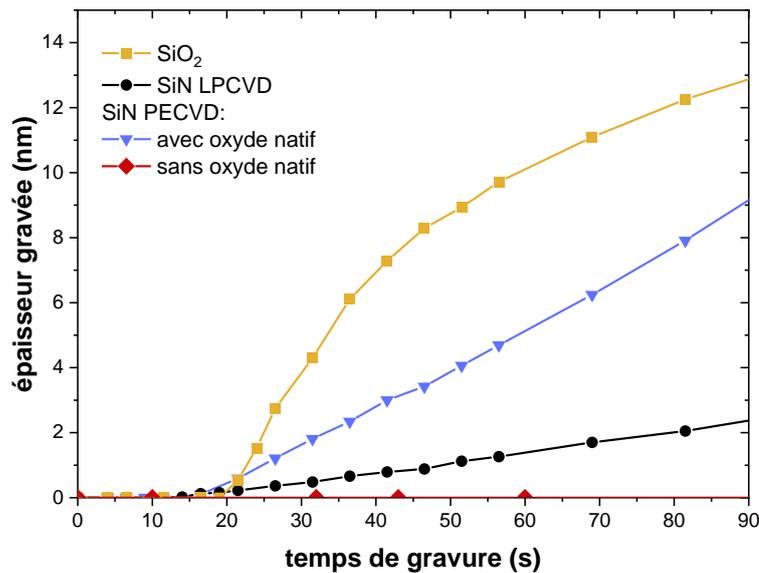


Figure IV-23 – Cinétique de gravure des matériaux à base de silicium pour un plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He avec R = 10 (1 Torr/250 W/60 °C).

La présence d'un oxyde natif à la surface du nitrure de silicium semble aussi jouer un rôle critique dans l'adsorption des espèces. En effet quand celui-ci est retiré par un bain chimique de HF à 1% pendant 60 s, aucune gravure du SiN PECVD n'est observée. Ce résultat a aussi été vérifié sur SiN LPCVD. La présence de liaisons O-H en surface semble nécessaire pour amorcer la réaction, en facilitant l'adsorption des réactants à la surface.

Dans le cas de l'oxyde de silicium et du nitrure de type PECVD, deux vitesses de gravure sont observées sur les profils cinétiques. Comme il est visible sur la Figure IV-24, dans un premier temps la gravure est rapide et suit une évolution linéaire avant de ralentir une fois passée une certaine épaisseur de sels. Ce phénomène est dû au fait que les espèces réactives doivent diffuser à travers les sels afin d'atteindre la surface et réagir. Plus la couche de sels est épaisse et dense, plus la vitesse de gravure est limitée par cette diffusion des espèces à travers la couche de sels fluorés. En effet, à 1 Torr, cette inflexion de la vitesse de gravure a lieu pour une épaisseur de sel d'environ 100 nm pour le SiO<sub>2</sub> et de 135 nm pour le SiN PECVD. Cette évolution est cohérente avec les densités de sels fluorés calculées (cf. Tableau IV-5), les sels créés sur SiO<sub>2</sub> sont plus denses que sur SiN ce qui se traduit par une inflexion pour une épaisseur de sels plus petite que pour le nitrure.

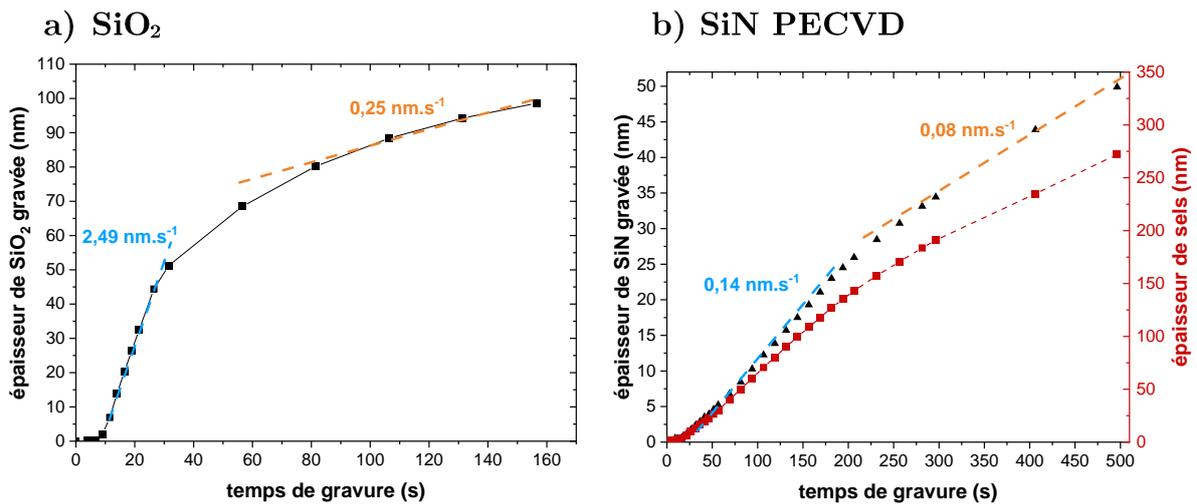


Figure IV-24 – Cinétique de gravure de a) l'oxyde de silicium et b) du nitrure de silicium PECVD dans les conditions  $R = 10$  (1 Torr/250 W/60 °C).

Cet effet est d'autant plus visible à 60 °C où la couche de sels formés est plus épaisse. Sur le nitrure de silicium de type LPCVD, cet effet n'a pas été observé mais les sels sont moins denses que sur les deux autres matériaux. Afin de comparer les vitesses de gravure, seules les vitesses de gravure dans la première période ont été rapportées dans la suite de cette étude. En effet lors de procédés cyclés, qui seront étudiés dans le chapitre V, les temps d'exposition au plasma délocalisé sont assez courts pour que le régime de diffusion des réactants à travers les sels n'entre pas encore en jeu comme facteur limitant.

### 2.3.2.b) Influence de la température du chuck

Dans le régime de gravure pilotée par la formation de sels, la température exerce une influence totalement différente de celle observée dans le premier régime de gravure. En effet, si l'on s'intéresse au profil cinétique de gravure du SiN PECVD tracé en Figure IV-25, il est visible que plus la température du chuck augmente, plus le temps d'incubation est long. Ces données ont été acquises à 2,5 Torr plutôt que 1 Torr car les temps d'incubations à 1 Torr peuvent être très longs notamment à haute température. La gravure est dépendante de phénomènes d'adsorption/désorption des espèces réactives à la surface. A basse température, les temps de résidence des réactifs à la surface sont plus longs, ceux-ci ont le temps de réagir avant de désorber de la surface. Plus la température augmente, plus les temps de résidence des espèces à la surface sont courts.

Le temps d'incubation s'allonge pour atteindre une quantité suffisante de réactants pour démarrer la formation de sels à la surface. A très haute température, comme à 120 °C, la température de la surface est trop élevée pour que les radicaux

puissent s'adsorber à la surface, les temps de résidence des réactants sont trop courts et aucune gravure n'est observée.

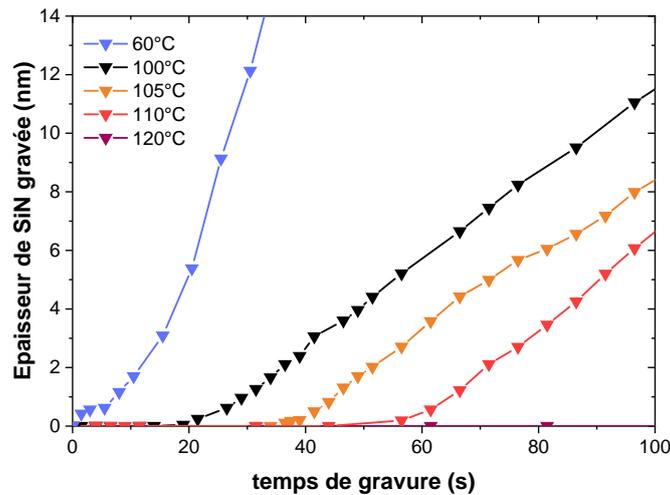


Figure IV-25 – Cinétique de gravure du SiN PECVD pour différentes températures dans un plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (40/400/1400 sccm, 250 W, 2,5 Torr).

A 110 °C, le profil cinétique en Figure IV-26, montre cette compétition entre adsorption et désorption. En effet la gravure démarre à 60 s et des sels sont produits mais seulement 16 nm du film sont gravés. Au bout de 150 s, l'épaisseur de la couche de sels semble augmenter pourtant aucune gravure du SiN n'est observée. Cela indique qu'à cette température, la formation de sels est toujours possible mais passé une certaine épaisseur de sels, les réactants ne sont plus capables de diffuser à travers la couche de sels pour atteindre la surface. L'augmentation de l'épaisseur de sels serait donc liée aux réactants s'accumulant dans la couche de sels sans arriver à la surface et se solde par une dégradation de l'adéquation avec le modèle ellipsométrique.

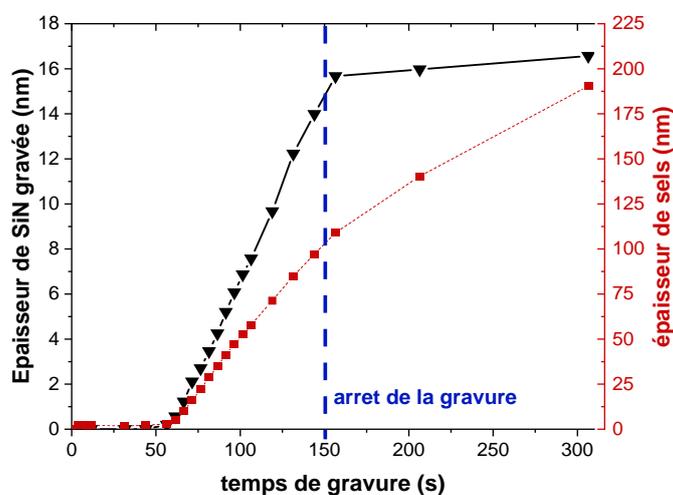


Figure IV-26 - Cinétique de gravure du SiN PECVD à 110 °C dans un plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (40/400/1400 sccm, 250 W, 2,5 Torr).

Les vitesses de gravure sont aussi plus élevées à basse température ce qui renforce l'idée que la gravure est dépendante de l'adsorption des réactants à la surface et que la réaction des réactants avec la surface pour former les sels n'est pas le facteur limitant.

Le rapport volumétrique augmente de 5,9 à 6,8 entre 100 et 110 °C ce qui se traduit par des sels d'une densité potentiellement plus faible à 110 °C. Les sels moins denses à haute température renforcent l'hypothèse que la désorption des réactants limite la formation de sels.

### 2.3.2.c) Influence de l'ajout de NH<sub>3</sub>

Dans le cas du SiN PECVD, comme le montre la Figure IV-27, à 100°C la gravure n'a lieu que pour des ratios élevés, c'est-à-dire pour des quantités élevées de NH<sub>3</sub> introduites dans le réacteur et il faut attendre plusieurs centaines de secondes avant que la gravure ne démarre. A 60 °C, la gravure a lieu pour l'ensemble des ratios, les temps d'incubation diminuent et les vitesses de gravure augmentent avec l'ajout de NH<sub>3</sub> avant d'atteindre un régime stationnaire où la quantité de NH<sub>3</sub> introduite n'a plus d'impact sur la cinétique de gravure.

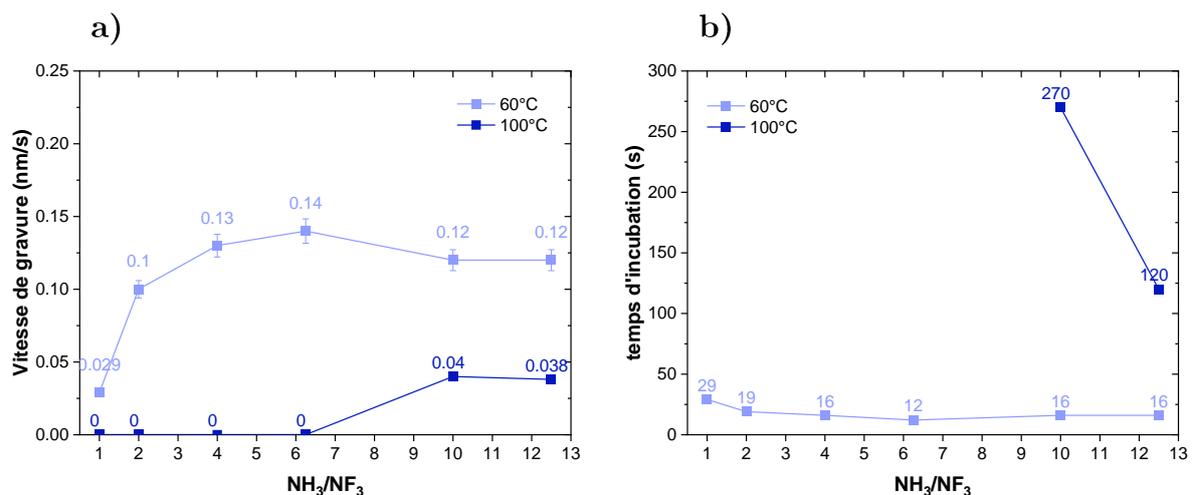


Figure IV-27 – a) Vitesse de gravure et b) temps d'incubation mesurés sur SiN PECVD à 60 et 100 °C dans un plasma délocalisé de type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (1 Torr, 250 W).

Le débit de NH<sub>3</sub> semble donc jouer un rôle important dans la formation des sels sur la surface. On peut supposer que plus il y a de NH<sub>3</sub> plus la probabilité que celui-ci, ou une espèce dérivée de celui-ci, s'adsorbe à la surface augmente. L'étude de la composition de la post-décharge dans le chapitre précédent indique que le NH<sub>3</sub> est en excès dans ce régime et est donc disponible pour jouer le précurseur à la création de sels. Le fait que dans un plasma de type NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He aucune formation de sels ne soit observée appuie aussi la théorie que NH<sub>3</sub> est l'un des précurseurs à la formation de sels.

Si l'on émet l'hypothèse que la formation du NH<sub>4</sub>F est l'un des intermédiaires à la formation de sels alors la présence de NH<sub>3</sub> est nécessaire. Dans un plasma de type NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> la recombinaison de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> pour former NH<sub>3</sub> est possible mais peu favorisée donc la formation de NH<sub>4</sub>F est difficile.

Sur SiN LPCVD, moins de mesures ont été effectuées mais la présence de sels a été confirmée pour les plasmas de type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> et un ratio de 10, à 60 °C. Bien que les vitesses de gravure soient plus faibles et les temps d'incubation plus longs, on peut donc supposer que les mécanismes de gravure sont similaires entre les deux types de nitrures mais que la formation de sels reste favorisée sur le SiN de type PECVD.

Dans le cas du SiO<sub>2</sub>, la gravure n'est observée qu'à 60 °C. D'après la Figure IV-28, la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He est encore une fois plus efficace que la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He pour graver l'oxyde de silicium. NH<sub>3</sub> joue donc aussi un rôle important dans la gravure. Les vitesses de gravure sont plus élevées que sur SiN PECVD, la formation de sels est donc plus efficace sur oxyde que sur nitrure de silicium. Cependant, les temps d'incubation sont plus courts sur SiN que sur SiO<sub>2</sub>, la surface du SiN PECVD est donc plus favorable à l'adsorption de réactants que la surface du SiO<sub>2</sub>. Par sa nature le SiN PECVD est plus riche en hydrogène que l'oxyde thermique. La présence de liaisons hydrogène en surface peut favoriser la physisorption des réactants et réduire ainsi les temps d'incubation. Le rôle de l'hydrogène permet aussi d'expliquer les vitesses de gravure plus élevées observées sur SiN PECVD par rapport au SiN LPCVD qui est plus pauvre en hydrogène.

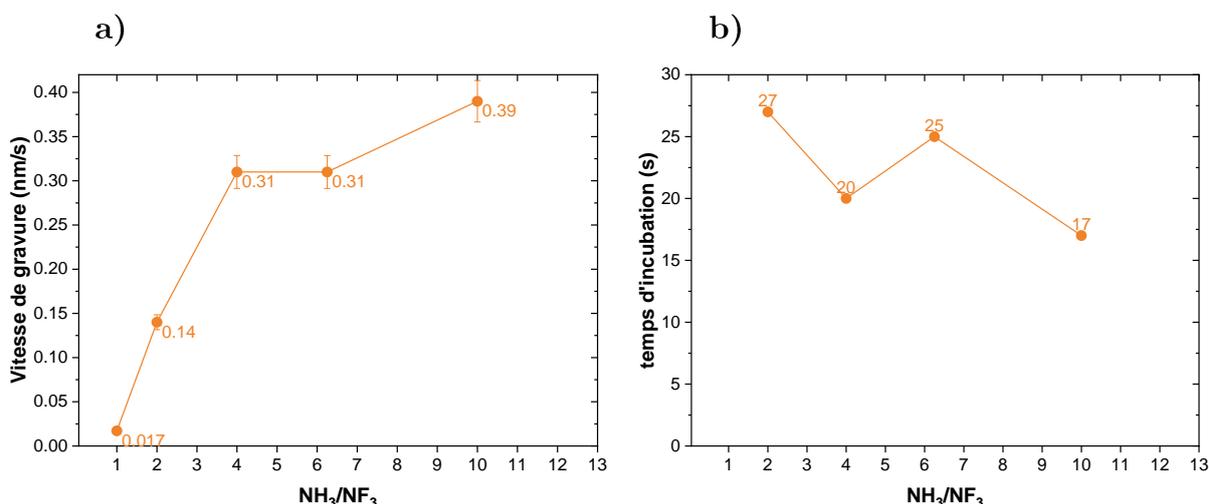


Figure IV-28 – a) Vitesses de gravure et b) temps d'incubation mesurés sur SiO<sub>2</sub> à 60 °C dans un plasma délocalisé de type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (2,5 Torr/250 W).

Pour un plasma NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He, les vitesses de gravure du SiO<sub>2</sub> semblent en augmentation avec le débit de NH<sub>3</sub> tandis que pour le SiN PECVD un état stationnaire est rapidement atteint. Dans les deux cas, la présence de HF et un excès de NH<sub>3</sub> rend la gravure possible.

### 2.3.2.d) Mécanismes de formation des sels

Dans ce régime de gravure où le ratio est élevé, une partie du HF est consommé comme le montre la Figure IV-29 issue des expériences de spectroscopie d'absorption du chapitre III. Il est supposé que cette consommation mène à la formation d'une nouvelle espèce NH<sub>4</sub>F qui joue le rôle de précurseurs à la formation de sels, il est donc possible d'estimer la proportion de NH<sub>4</sub>F à partir de ce HF perdu. Il est aussi possible d'estimer le NH<sub>4</sub>F à partir du NH<sub>3</sub> perdu. En effet, pour tous les ratios au-delà de 0,625, le NH<sub>3</sub> consommé par la formation de HF peut être considéré comme le NH<sub>3</sub> perdu au ratio 0,625 où la production de HF atteint son maximum. Pour des ratios supérieurs, la quantité de NH<sub>3</sub> perdu augmente ce qui indique que cette perte est due à une autre réaction. Il est donc possible d'estimer la portion de NH<sub>3</sub> perdu par d'autres réactions par la relation :

$$[NH_3]_{perdu\ autre} = [NH_3]_{perdu} - [NH_3]_{perdu\ R=0,625} \quad (4.14)$$

Cette grandeur représentant la perte de NH<sub>3</sub> pouvant correspondre à la formation de NH<sub>4</sub>F est aussi tracée sur la Figure IV-25. Les deux grandeurs tracées permettent d'approximer la quantité de NH<sub>4</sub>F créée. Bien que l'approximation à partir de NH<sub>3</sub> perdu soit plus élevée de 10 mTorr environ, les deux approximations de NH<sub>4</sub>F donnent la même tendance avec un état quasi stationnaire à partir du ratio 4. Cette différence entre les deux approximations a aussi été observée par Soriano dans son étude [Soriano et al., 2020]. Une explication possible est que le NH<sub>3</sub> perdu n'est pas seulement perdu pour former du NH<sub>4</sub>F mais que d'autres réactions de consommation du NH<sub>3</sub> peuvent avoir lieu. Quoiqu'il en soit, une quantité non négligeable de HF et de NH<sub>3</sub> est consommée

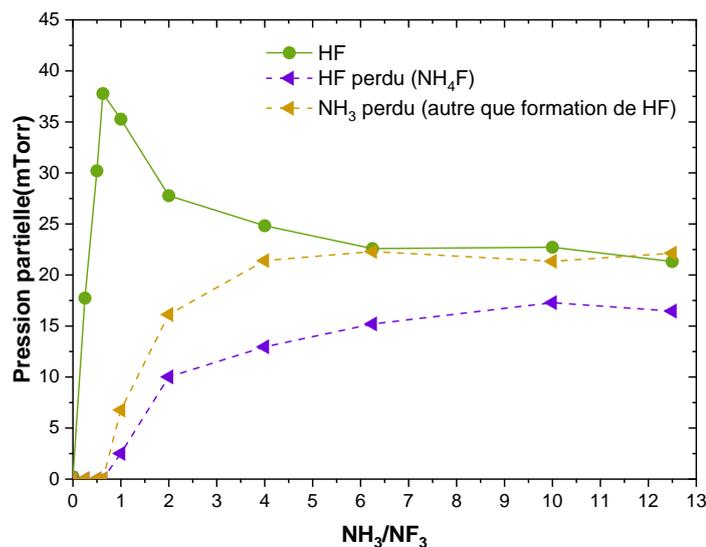
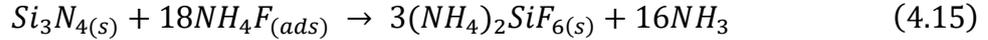


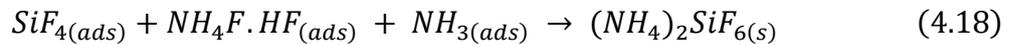
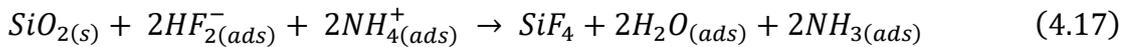
Figure IV-29 – Variation de la pression partielle de HF en fonction du ratio NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> et estimation de la pression partielle de NH<sub>4</sub>F.

Si l'on se base sur les observations précédentes, il semblerait que l'augmentation de NH<sub>3</sub> ait un impact minime sur la gravure du SiN PECVD une fois un régime stationnaire atteint (pour les ratios supérieurs à 4). Si le NH<sub>4</sub>F est bien un des réactants nécessaires pour former les sels, une fois une quantité suffisante formée, la gravure du SiN a lieu sans que l'ajout supplémentaire de NH<sub>3</sub> ait un impact. Il est donc possible de proposer l'équation bilan suivante [Renaud, 2020] :



Comme discuté section I-3.1.1, en gravure par voie liquide la gravure du SiN est favorisée par les espèces monofluorées [Knotter and Denteneer, 2001]. Par analogie, l'intervention de NH<sub>4</sub>F dans la gravure serait donc plus probable que celle du NH<sub>4</sub>F.HF dans la gravure du SiN. D'après la Figure IV-29, le régime stationnaire, où le débit de NH<sub>3</sub> n'a plus d'effet, est atteint lorsque la pression partielle de NH<sub>4</sub>F est supérieure à 10 mTorr.

Dans le cas de l'oxyde de silicium, l'ajout de NH<sub>3</sub> semble augmenter les vitesses de gravure. Il est possible que le régime stationnaire ne soit pas atteint comme c'est le cas pour le SiN. Le chemin réactionnel proposé par Renaud [Renaud et al., 2019] est le suivant :



Ce qui donne l'équation bilan :



La gravure de SiO<sub>2</sub> étant favorisée par des espèces di-fluorées [Judge, 1971; Knotter, 2000; Knotter and Denteneer, 2001; Osseo-Asare, 1996], le cristal ionique NH<sub>4</sub>F.HF [Nishino et al., 1993; Ogawa et al., 2002] est privilégié comme intermédiaire réactionnel par rapport à NH<sub>4</sub>F. Ici la formation des sels s'accompagne par la libération d'eau. Or la gravure directe du SiO<sub>2</sub> par le HF est possible en milieu aqueux [Volynets et al., 2020]. Selon ce chemin réactionnel, la gravure du SiO<sub>2</sub> peut donc s'effectuer par l'effet combiné des sels fluorés NH<sub>4</sub>F et d'une gravure par HF similaire à celle observée en voie liquide.

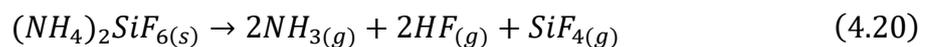
Si l'on considère qu'environ 17 mTorr de HF est perdu dans l'état stationnaire on peut supposer qu'environ 45% du HF créé maximal est utilisé à la production du NH<sub>4</sub>F.

Des études complémentaires de la phase gazeuse par spectroscopie d'absorption VUV ont été menées pour essayer d'approfondir la compréhension de la formation des sels.

### 2.3.2.e) Etude de la désorption des sels

La désorption et décomposition des sels à 100 °C ont aussi été étudiées par spectroscopie d'absorption VUV. Après l'exposition au plasma délocalisé, une longue étape de stabilisation a été ajoutée afin d'effectuer les mesures d'absorbance. Durant cette étape, seul un flux constant d'hélium est introduit dans le réacteur afin de conserver une pression constante. Afin d'obtenir une grande quantité de sels rapidement la gravure a été effectuée avec un ratio de 10 et à 2,5 Torr. Pour les deux matériaux, la gravure a été stoppée de façon à obtenir entre 150 et 160 nm de sels fluorés.

La Figure IV-30 présente les spectres d'absorption de la phase gazeuse après gravure du SiO<sub>2</sub> et du SiN. Deux mesures ont été effectuées, l'une directement après la gravure et l'autre après une attente de 80 s. Comme on peut le voir, les spectres sont similaires qu'ils soient issus du SiO<sub>2</sub> ou du SiN PECVD. L'absorbance est composée de contributions dues au NH<sub>3</sub> et au HF et diminue largement au cours du temps. Du NF<sub>3</sub> est détecté pour la mesure effectuée juste après la gravure venant probablement de résidu présent dans le réacteur pendant la gravure. Cependant après 80 s, seules les contributions dues au NH<sub>3</sub> et HF sont présentes. Il est donc probable que les sels se décomposent sous la forme de NH<sub>3</sub> et de HF avec la réaction :



Seuls le NH<sub>3</sub> et le HF absorbent dans cette gamme donc le SiF<sub>4</sub> n'est pas observé. Des mesures à 60 °C non présentées ici ont aussi été effectuées. Les sels se décomposent aussi en NH<sub>3</sub> et HF mais les quantités détectées sont bien plus faibles car les sels sont stables à cette température.

Dans le cas du nitrure de silicium, après 80 s la pression partielle de HF mesurée est quasiment égale à la pression partielle de NH<sub>3</sub> ce qui est en accord avec l'équation (4.20). En revanche dans le cas de l'oxyde de silicium, la pression partielle de NH<sub>3</sub> est trois fois supérieure à celle de HF ce qui indique que les sels issus du SiO<sub>2</sub> contiennent plus de NH<sub>3</sub> que ceux du SiN. Comme discuté plus haut, les sels issus de SiO<sub>2</sub> sont bien plus denses que ceux issus du SiN PECVD, il est donc possible qu'ils retiennent plus de réactants que les sels de SiN PECVD.

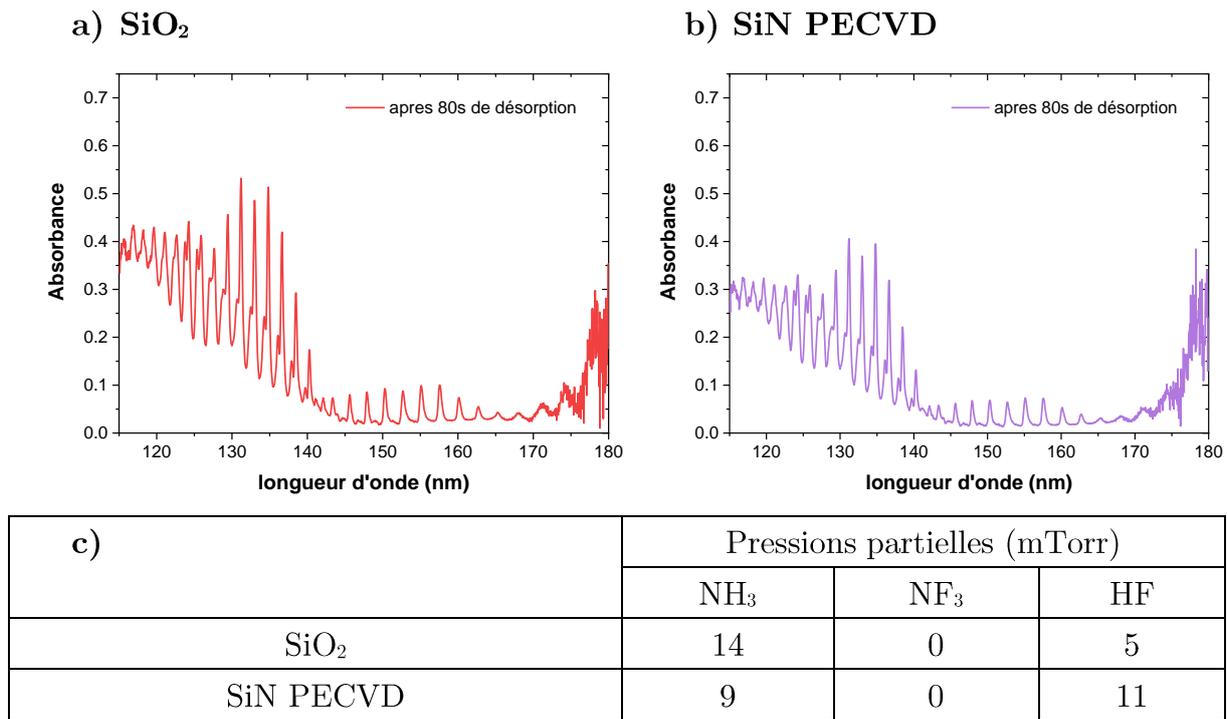


Figure IV-30 – Spectre d'absorption de la phase gazeuse après gravure du a) SiO<sub>2</sub> et b) SiN PECVD et c) composition des phases gazeuses extraites à partir des spectres.

Si l'on prend en compte la réaction proposée pour la formation des sels sur SiO<sub>2</sub> :



La détection de l'eau aurait pu être possible car l'eau absorbe dans cette gamme de longueurs d'onde et le spectre d'absorption est caractéristique [Mota et al., 2005]. Il est possible qu'une fois produite l'eau s'évapore rapidement durant la phase de stabilisation et est pompée par le système. Cependant, l'eau n'a pas non plus été détectée pendant la gravure alors que sa masse molaire, et donc sa vitesse de pompage, est proche de celle du HF et du NH<sub>3</sub>. Dans le cas de l'oxyde de silicium, il est donc difficile de conclure sur les produits de la réaction à partir des analyses en spectroscopie d'absorption.

### 2.3.2.f) Etude de la phase gazeuse lors de la gravure

Comme il est visible sur la Figure IV-29, une quantité de HF importante est perdue lorsque l'on passe dans le régime piloté par la formation de sels. Etant donné que les précédentes études en spectroscopie VUV se sont concentrées sur la composition du plasma délocalisé sans plaque à l'intérieur du réacteur, il paraît pertinent d'observer si des changements de composition ont lieu lorsqu'une plaque de SiN PECVD est gravée.

Les mesures d'absorbance ont été effectuées à différents points de la gravure de plaques entières en fonction des temps d'incubation mesuré préalablement à la fois à 60

et 100 °C. Le plasma étudié est un plasma de type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He avec une puissance de 250 W, une pression de 1 Torr et un débit de NF<sub>3</sub> entrant de 40 sccm.

A 60 °C, le SiN est gravé par formation de sels, les ratios 2,4 et 10 ont donc été étudiés. A cette température, les sels restent à la surface du matériau longuement car la température n'est pas assez élevée pour favoriser leur désorption. La mesure d'absorbance dure 60 s il n'a donc pas été possible d'effectuer une mesure avant la formation des sels car les temps d'incubation sont inférieurs à 60 s. Par conséquent, seules les mesures pendant la gravure ont pu être effectuées., La pression partielle de HF et celle de NH<sub>3</sub> consommé par d'autres mécanismes que la production de HF (cf. relation (4.13)) sont comparées avec et sans plaque (cf. Figure IV-31).

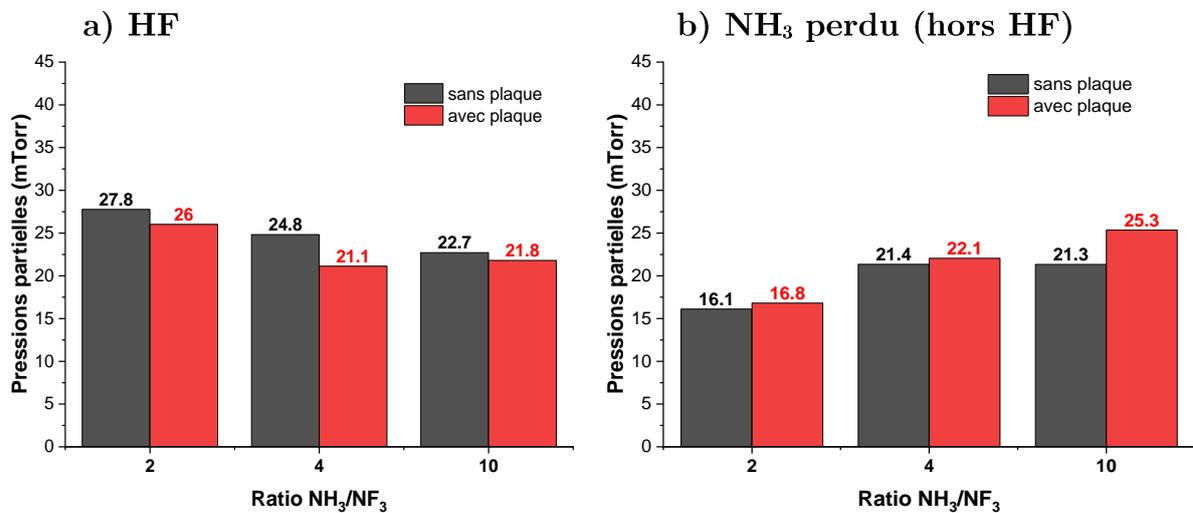


Figure IV-31 – Pressions partielles de a) HF et de b) NH<sub>3</sub> perdu avec ou sans plaque de SiN PECVD à 60 °C pour différents ratios.

Comme il est visible sur la Figure IV-31a), lorsque la plaque de SiN PECVD se grave, la quantité de HF mesurée est plus faible que sans plaque. Cela indique que le HF participe à la gravure du SiN. De même sur la Figure IV-31b), la quantité de NH<sub>3</sub> perdu par d'autre mécanismes que la production de HF est plus élevée lorsque le SiN PECVD se grave. Ces observations indiquent que le HF et le NH<sub>3</sub> sont consommés lors de la gravure du SiN.

A 100°C, la gravure du SiN n'a lieu que pour un ratio de gaz égal à 10 et le temps d'incubation est long ce qui a permis de faire une mesure avant la formation des sels et lorsque la gravure a lieu. La Figure IV-32 montre les différences de pression partielles de HF et de NH<sub>3</sub> perdu, mesurées avec ou sans plaque. Avant gravure on constate qu'il y a légèrement moins de HF mesuré et légèrement plus de NH<sub>3</sub> perdu ce qui pourrait indiquer la formation de NH<sub>4</sub>F à la surface du wafer sans qu'il y ait de gravure. Pendant la gravure, au contraire, plus de HF est détecté et la quantité de NH<sub>3</sub>

perdu est moindre ce qui indique que du HF et du NH<sub>3</sub> sont relâchés dans le plasma par la décomposition des sels qui a lieu à haute température par la relation (4.20).

Ces observations semblent appuyer la proposition d'équation de réaction (4.22) où le NH<sub>3</sub> et le HF réagissent pour former du NH<sub>4</sub>F qui lui-même va réagir avec le SiN pour former des sels fluorés :

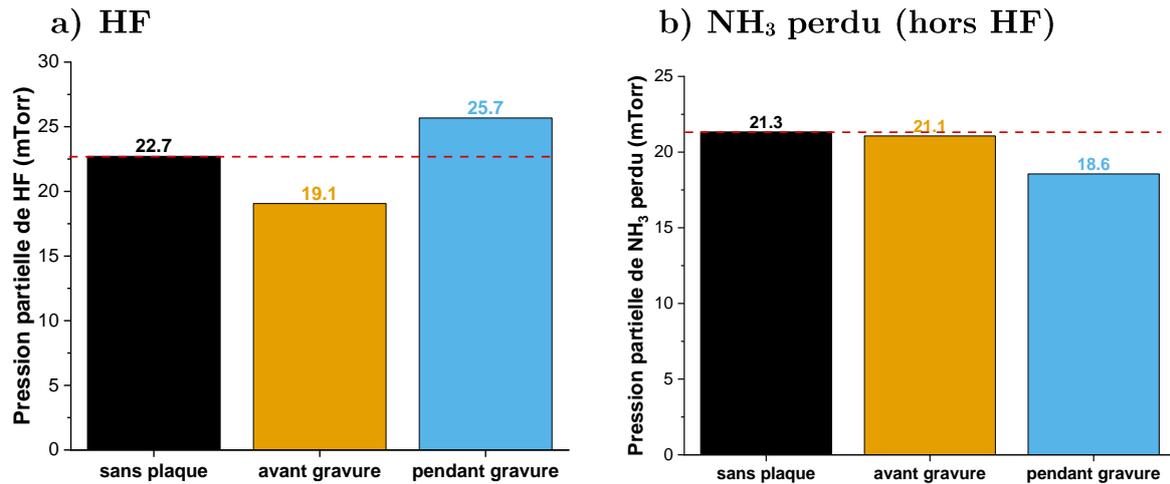
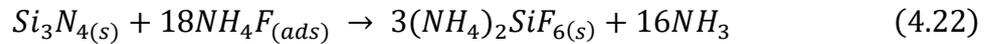


Figure IV-32 – Pressions partielles de a) HF et de b) NH<sub>3</sub> perdu avec ou sans plaque de SiN PECVD à 100 °C pour R = 10.

## 2.4. Conclusions sur les mécanismes de gravure dans un plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He

Comme pour la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, la post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He donne deux régimes de gravure selon la dilution en NH<sub>3</sub>.

Dans le premier régime pour des ratios faibles, la gravure est pilotée par les mêmes mécanismes que la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Les vitesses de gravure sont du même ordre de grandeur que pour la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Pour un même ratio, la post-décharge issue de NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> est légèrement plus riche en HF que celle issue de NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Cette différence permet d'expliquer les variations observées entre les deux chimies. Il semblerait aussi que la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> ne produise pas du HF(v) de la même façon que la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Dans le cas de la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, la création de HF(v) semble suivre un pic de production alors que la cinétique de gravure dans la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> suggère que le HF(v) est créé de façon continue sans pic de production.

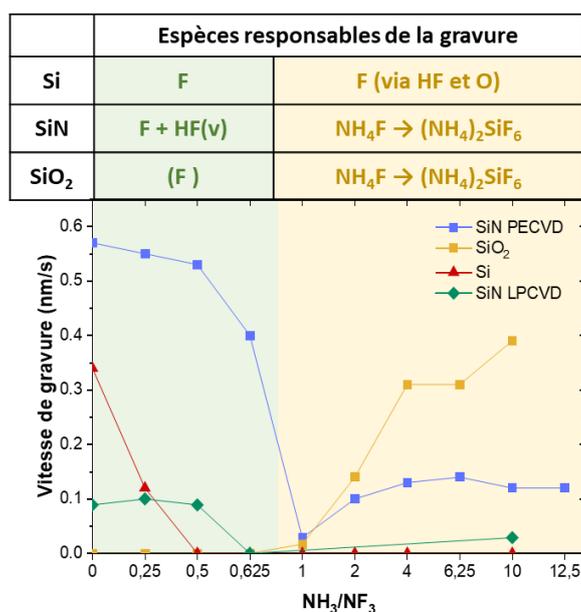


Figure 33 – Vitesse de gravure du SiN PECVD, LPCVD, SiO<sub>2</sub> et Si selon différents ratios NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> à 60 °C et espèces supposées responsables de la gravure.

Dans le second régime, pour des ratios élevés, la gravure du silicium semble pilotée par les mêmes mécanismes que dans la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, la gravure semble due à du fluor qui serait libéré à la surface. Pour le SiN et le SiO<sub>2</sub>, la gravure s’effectue par la transformation du matériau en couche de sels (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> sur la surface. Ces sels se forment après un temps d’incubation nécessaire pour que les réactants se fixent à la surface. Contrairement au premier régime la formation de ces sels est sensible à des phénomènes d’absorption et désorption des réactants à la surface : à basse température, les réactants restent plus facilement à la surface et la gravure est plus rapide. Les analyses par spectroscopie d’absorption VUV indiquent que la formation de ces sels nécessite la consommation de NH<sub>3</sub> et de HF pour a priori former du NH<sub>4</sub>F. Le débit de NH<sub>3</sub> ainsi que la quantité de HF sont donc des paramètres importants qui jouent sur le temps d’incubation et la rapidité de formation de sels.

### 3. Influence de certains paramètres de la post-décharge

Afin d’approfondir les mécanismes de gravure et l’apparition des sels, la pression globale du système et le débit de NF<sub>3</sub> ont été variés pour les post-décharge du type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He. Une nouvelle fois, l’épaisseur des matériaux a été suivie par ellipsométrie in-situ.

### 3.1. Influence de la pression

Le rôle de la pression du système a été étudié en faisant varier celle-ci de 1 à 2,5 Torr dans les mêmes conditions de débit que précédemment à 100 °C. Il n'est pas possible d'extraire la composition du plasma au-delà de 1 Torr à cause de la saturation de l'absorption, par conséquent, il n'a pas été possible de corréler directement la composition de la post-décharge et les cinétiques de gravure.

#### 3.1.1. Gravure du silicium

Les vitesses de gravure du silicium obtenues en fonction de la pression pour différents ratios sont présentées en Figure IV-34. Dans le premier régime, l'augmentation de la pression ne semble pas avoir un effet important sur la vitesse de gravure du silicium : doubler la pression ne permet pas d'augmenter les vitesses de gravure. Au contraire une légère diminution des vitesses de gravure semble avoir lieu. Cette diminution peut être attribuée au fait que, bien que les espèces soient plus dissociées à haute pression (voir section III-2), cet effet est compensé par les recombinaisons possibles du fluor en F<sub>2</sub>. Le seul ratio présentant une différence majeure est le ratio 0,625 où l'augmentation de la pression de 1 à 2 Torr permet de graver le silicium alors que celui-ci ne se gravait pas à 1 Torr. Ce phénomène peut s'expliquer du fait que la dissociation du NF<sub>3</sub> est favorisée avec l'augmentation de la pression. Ces espèces dissociées réagissent pour former du HF tant que celles-ci sont en excès par rapport au NH<sub>3</sub>. Pour un même ratio, lorsque la pression augmente il y a donc plus d'espèces dissociées ce qui décale la transition entre les deux régimes vers des plus hauts ratios. A 2 et 2,5 Torr, il est donc possible que le maximum de production de HF ne soit pas atteint au ratio de 0,625 et qu'il reste encore du fluor libre pouvant participer à la gravure.

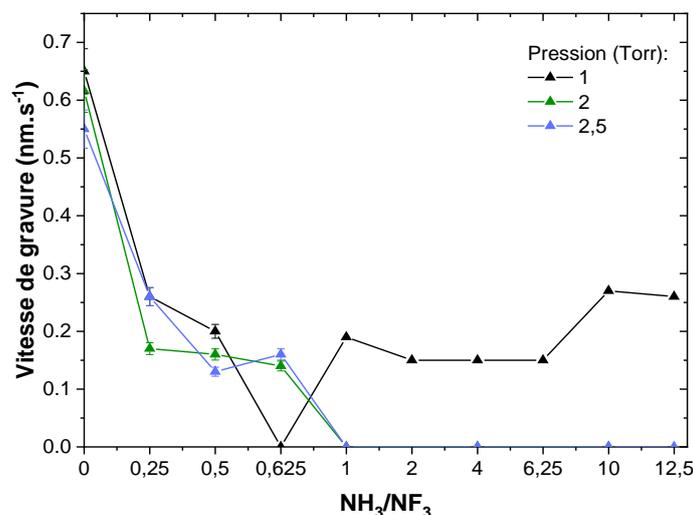


Figure IV-34 – Vitesses de gravure du silicium dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He pour différents ratios NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> en fonction de la pression à 100 °C.

Pour des ratios supérieurs à 1, quand on passe dans le second régime de gravure, dans un plasma de type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He, le silicium se grave seulement à 1 Torr. Aucune gravure n'a été observée à 2 et 2,5 Torr ce qui est cohérent avec l'étude de Renaud où aucune gravure du silicium n'est observée pour un ratio de 10 et 2,5 Torr [Renaud et al., 2019]. La sélectivité par rapport au Si est donc infinie lorsque la pression est de 2 Torr ou plus.

En l'absence de techniques de caractérisations de la post-décharge, il est difficile d'expliquer pourquoi la gravure du silicium a lieu seulement à 1 Torr. Cependant si l'on considère encore une fois que la gravure est due à la libération de fluor atomique par réaction avec O\*, il paraît logique que la quantité de O\* diminue fortement avec l'augmentation de la pression sous l'effet de collisions et réactions avec d'autres molécules.

### 3.1.2. Gravure du nitrure de silicium

De la même façon que pour le silicium, l'influence de la pression a été étudiée sur la gravure des SiN. Les vitesses de gravure pour les différentes pressions pour différents ratios NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> sont tracées en Figure IV-35. Dans le premier régime, l'augmentation de la pression augmente légèrement les vitesses de gravure. Cet effet est cohérent avec le fait que la quantité de HF créé dans la post-décharge augmente probablement avec la pression globale du système.

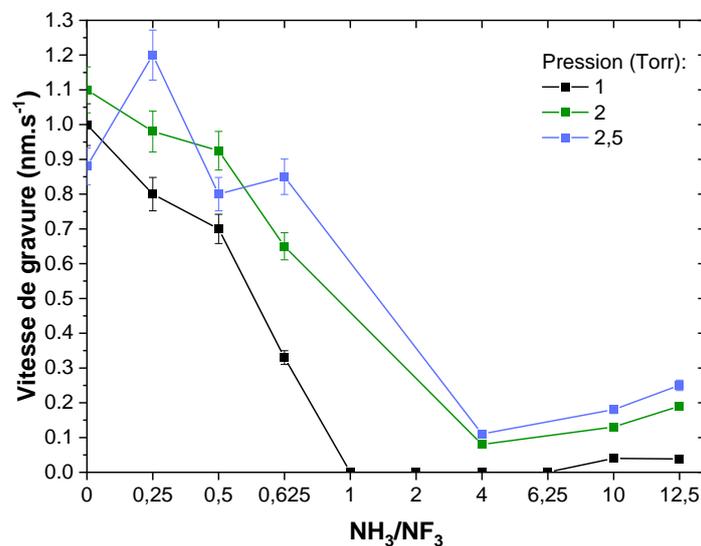


Figure IV-35 – Vitesses de gravure du nitrure de silicium dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He pour différents ratios NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> en fonction de la pression à 100 ° C.

Dans le second régime, lorsque l'on augmente la pression, les sels se forment pour des ratios plus bas et avec des temps d'incubation bien plus courts comme il est visible sur la Figure IV-36. La différence est particulièrement notable entre 1 et 2 Torr. Plus

la pression augmente et moins les temps d'incubation varient, les pressions partielles de NH<sub>3</sub> et de HF disponibles sont suffisamment élevées pour que celles-ci ne soient plus un facteur limitant l'adsorption. C'est le cas à 2,5 Torr où, pour des ratios de 10 et 12, les temps d'incubation deviennent constants. En revanche, les vitesses de gravure continuent d'augmenter avec le ratio même lorsque les temps d'incubation sont constants. La pression plus élevée permet un apport plus important de réactants HF et NH<sub>3</sub> à la surface pour former du NH<sub>4</sub>F ce qui résulte en des vitesses de gravure plus importantes et des temps d'incubation raccourcis.

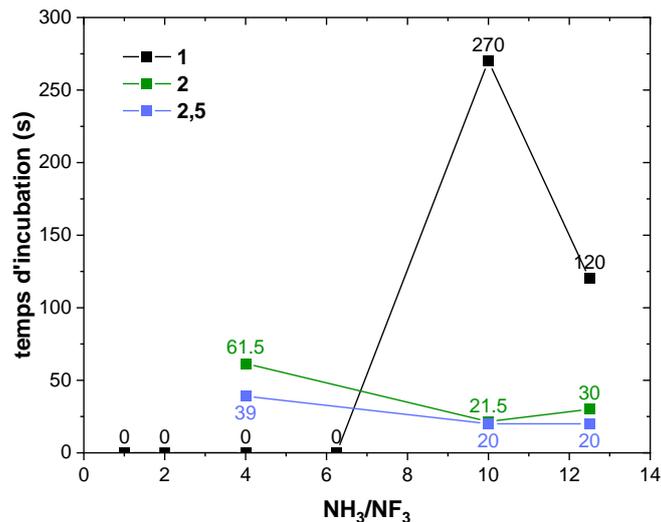


Figure IV-36 – Temps d'incubation du SiN PECVD à différentes pressions de travail dans des post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (250 W, 100 °C).

### 3.1.3. Gravure de l'oxyde de silicium

Les vitesses de gravure du SiO<sub>2</sub> dans les deux régimes pour différentes pressions sont tracées en Figure IV-37. Dans le premier régime, la gravure de l'oxyde de silicium n'a été observée qu'à 2,5 Torr.

Ces vitesses de gravure sont très faibles et diminuent avec l'augmentation du débit de NH<sub>3</sub>. En NF<sub>3</sub> pur (ratio nul), la seule espèce susceptible de graver le SiO<sub>2</sub> est le fluor atomique. Le fluor diatomique qui pourrait être en plus grande quantité lorsque la pression augmente du fait de recombinaison ne grave pas le SiO<sub>2</sub> [D. L. Flamm et al., 1979]. Ainsi si l'on considère que la totalité du NF<sub>3</sub> perdu est converti sous forme de fluor atomique, on obtient une densité de fluor atomique de  $1,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ce qui est considérablement plus élevé que la densité de  $3,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  estimée à 1 Torr. Cette densité plus importante pourrait expliquer pourquoi la gravure du SiO<sub>2</sub> est observée à plus haute pression. Cependant, cette densité plus élevée ne se traduit pas par des vitesses de gravure plus élevées sur silicium ce que nous n'expliquons pas. La vitesse

de gravure diminue avec l'ajout de NH<sub>3</sub> ce qui semble indiquer que le HF ne participe pas à la gravure et que c'est bien le fluor atomique qui grave l'oxyde de silicium.

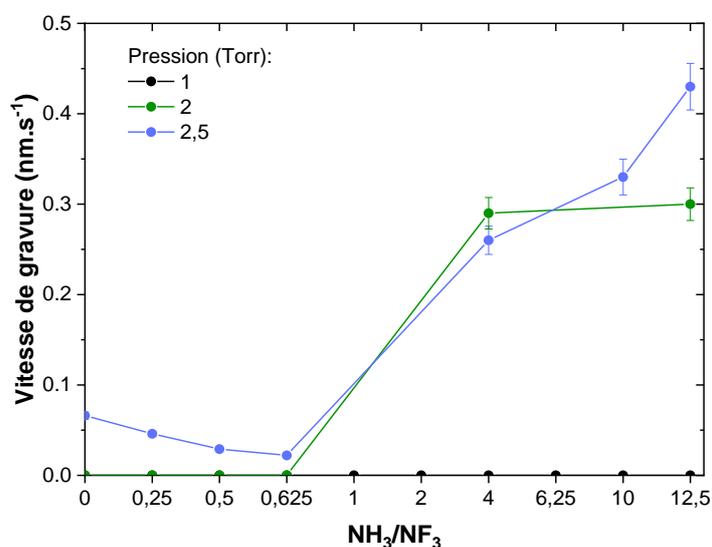


Figure IV-37 – Vitesse de gravure du SiO<sub>2</sub> dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He pour différentes pressions à 100 °C.

Dans le second régime, aucune gravure n'est observée à 1 Torr. Cependant à partir de 2 Torr, l'oxyde se grave par la formation de sels fluorés avec des temps d'incubation relativement courts, même à 100 °C comme il est visible sur la Figure IV-38. Les tendances sur les temps d'incubation et les vitesses de gravure sont les mêmes que pour le SiN PECVD. Les temps d'incubation sont plus longs sur SiO<sub>2</sub> que sur le SiN PECVD mais les vitesses de gravure sont plus élevées. La pression partielle maximale du HF créé peut-être estimée à partir de celle du NF<sub>3</sub> perdu mesurée. De même on peut estimer la pression partielle de NH<sub>4</sub>F créé si l'on considère que tout le HF perdu est consacré à la formation de NH<sub>4</sub>F (cf. Figure IV-29). On estime alors qu'environ 45% du HF créé est perdu pour former du NH<sub>4</sub>F à 1 Torr. Si l'on suppose que ce pourcentage reste le même à des pressions plus élevées il est possible d'estimer les pressions partielles de NH<sub>4</sub>F, celles-ci sont données dans le Tableau IV-7.

Pression globale (Torr)	Pression partielle maximum de HF (mTorr)	Pression partielle de NH <sub>4</sub> F estimée (mTorr)
1	38	17
2	111	50
2,5	138	62

Tableau IV-7 – Pression partielle de HF et de NH<sub>4</sub>F mesurées pour 1 Torr et estimées pour 2 et 2,5 Torr.

D'après ces valeurs, il semblerait que pour que la gravure du SiO<sub>2</sub> ait lieu, la pression partielle de NH<sub>4</sub>F créé doit être de l'ordre de 50 mTorr ce qui n'est possible que pour des pressions partielles de HF créé bien plus élevées que ce qui est possible à 1 Torr dans ces conditions de débit.

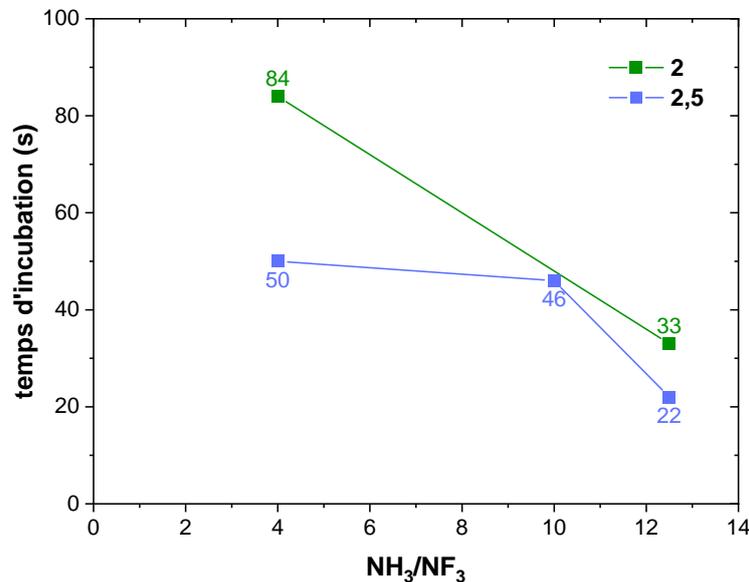


Figure IV-38 – Temps d'incubation du SiO<sub>2</sub> à différentes pressions dans des post-décharges NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (250 W, 100 °C).

### 3.2. Influence du débit de NF<sub>3</sub>

Afin d'étudier l'influence de la quantité de NF<sub>3</sub> dans la post-décharge, le débit de NF<sub>3</sub> a été varié de 40 à 120 sccm en conservant le débit total constant à 1840 sccm et la pression globale à 1 Torr. Du fait de la limitation du débit de NH<sub>3</sub> à 500 sccm sur la machine, il n'a pas été possible d'explorer les ratios supérieurs à 6,25 et 4 pour les débits de 80 et 120 sccm de NF<sub>3</sub> respectivement.

#### 3.2.1. Gravure du silicium

Les vitesses de gravure en fonction du ratio NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> pour différents débits entrant de NF<sub>3</sub> sont tracées en Figure IV-39. A 60 °C la gravure du silicium n'a lieu que dans le premier régime quel que soit le débit de NF<sub>3</sub> injecté. Les vitesses de gravure augmentent avec le débit de NF<sub>3</sub>. A 100 °C, dans les deux régimes, les vitesses de gravure augmentent avec le débit de NF<sub>3</sub> injecté.

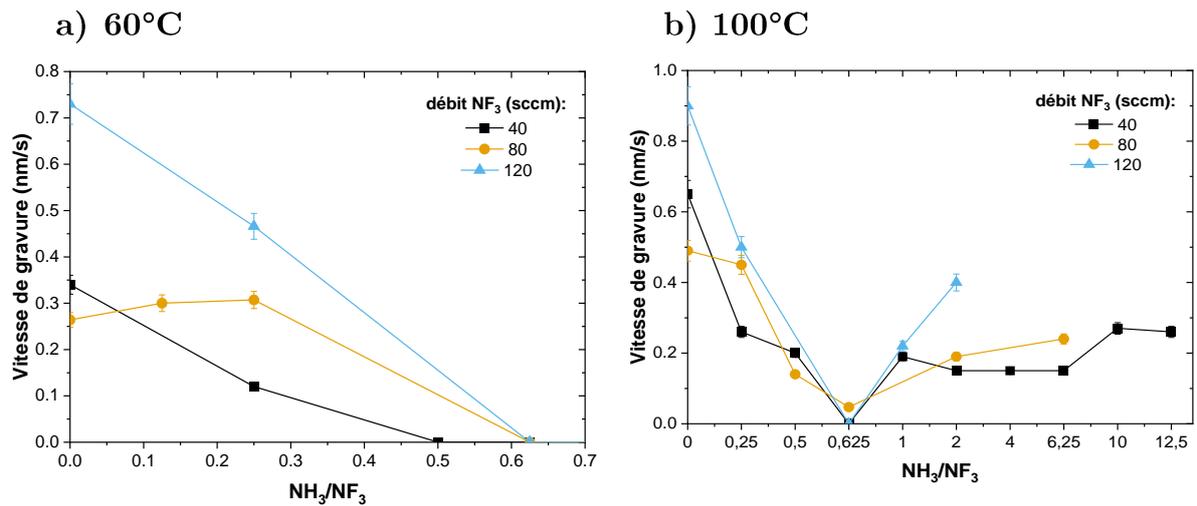


Figure IV-39 – Vitesse de gravure du silicium dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He pour différents débits entrant de NF<sub>3</sub> à a) 60 et b) 100 °C.

Dans le cas du premier régime, à partir des mesures présentées dans le chapitre précédant il est possible d'estimer la proportion de fluor libre pouvant participer à la gravure. Comme il est visible en Figure IV-40, la quantité de fluor libre disponible à la gravure augmente avec le débit ce qui se traduit par une vitesse de gravure du silicium plus élevée.

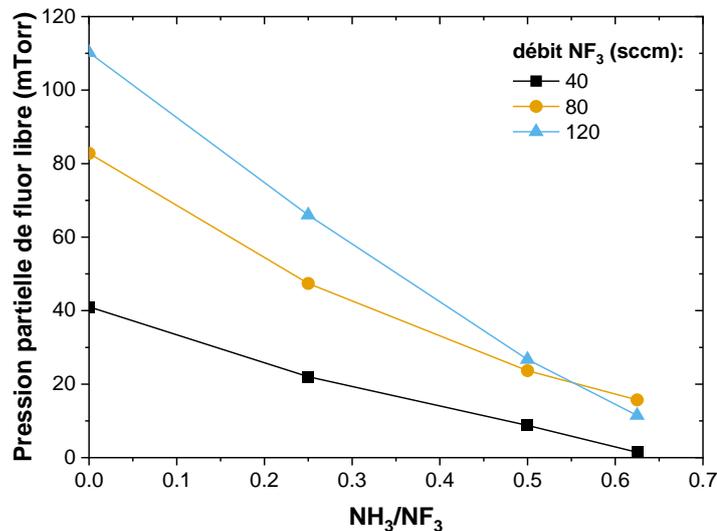


Figure IV-40 – Pression partielle de fluor libre estimée à partir des mesures de spectroscopies UV à différents débits de NF<sub>3</sub> entrant dans le réacteur.

Dans le second régime, la gravure n'a lieu qu'à 100 °C quel que soit le débit de NF<sub>3</sub>. D'après la Figure IV-39, l'augmentation du débit de NF<sub>3</sub> injecté se traduit par une augmentation des vitesses de gravure. Une diminution des temps d'incubation a également été constatée. L'augmentation du débit de NF<sub>3</sub> se solde par une plus grande quantité de HF produit (cf. section III-4.2) et donc un flux de HF plus important sur

la surface de silicium. Si la gravure est due à la libération de fluor par le HF alors un flux important permettrait de raccourcir les temps d'incubation en favorisant l'absorption à la surface.

### 3.2.2. Gravure du nitrure de silicium

Les vitesses de gravure du SiN PECVD à 60 et 100 °C, pour différents débits de NF<sub>3</sub> entrants sont tracées en Figure IV-41. Une nouvelle fois, deux régimes de gravure sont observés pour les deux températures. Les transitions ont lieu lorsque le ratio est supérieur à 0,625 sauf pour un débit entrant de NF<sub>3</sub> de 120 sccm où les données ellipsométriques doivent être ajustées avec le modèle bi couche au ratio 0,625. La présence de sels fluorés pour ce ratio et un débit de 120 sccm indique que la transition vers le second régime a donc lieu dans ces conditions. Ce résultat est cohérent avec les observations faites en section III-4.2. En effet la diminution du taux de dissociation de NF<sub>3</sub> lorsque le débit augmente se traduit par une transition entre les deux régimes pour des ratios d'environ 0,5 pour 120 sccm de NF<sub>3</sub> plutôt que 0,625 pour 40 et 80 sccm.

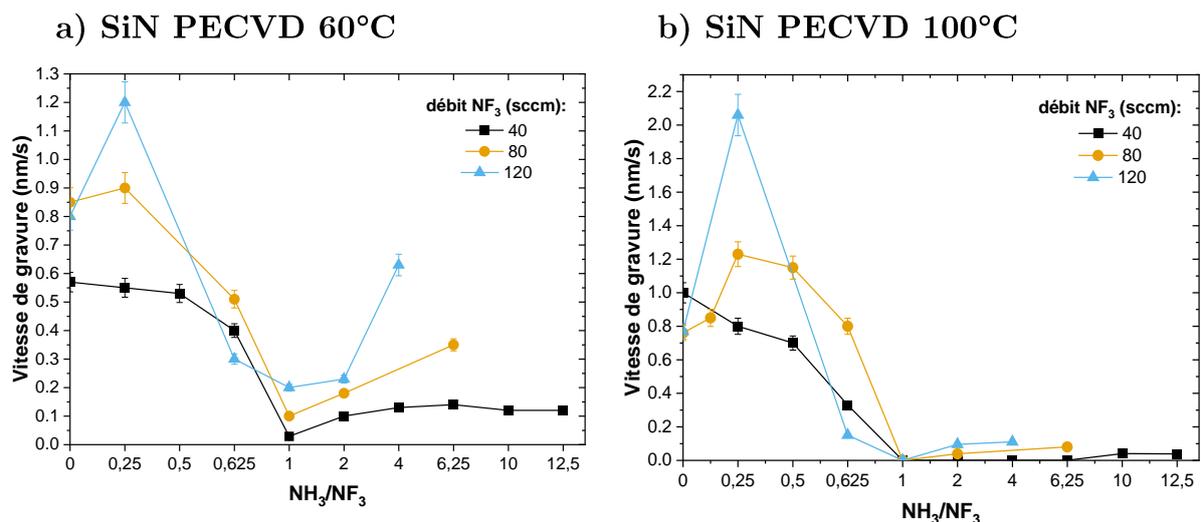


Figure IV-41 – Vitesses de gravure du SiN PECVD à a) 60 et b) 100 °C dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He pour différents débits entrant de NF<sub>3</sub>.

Dans le premier régime de gravure, les mêmes tendances que celles déjà observées sont retrouvées : les vitesses de gravure diminuent avec l'ajout de NH<sub>3</sub> sauf pour un pic qui peut être attribuée à la création plus importante de HF(v). La gravure est, dans tous les cas, activée thermiquement dans ce régime. Les vitesses de gravure augmentent avec le débit de NF<sub>3</sub> injecté ce qui correspond à l'augmentation d'espèces fluorées dans le plasma et une création plus importante de HF.

Dans le second régime de gravure, la gravure s'effectue toujours après un temps d'incubation et par la formation de sels fluorés. Les temps d'incubation mesurés sont

présentés sur la Figure IV-42. A 60 °C, les temps d’incubations sont largement plus courts lorsque le débit de NF<sub>3</sub> augmente. A 40 sccm, les temps d’incubation et les vitesses de gravure atteignent rapidement un régime stationnaire. Il semblerait que ces tendances soient fortement liées à la composition de la phase gazeuse.

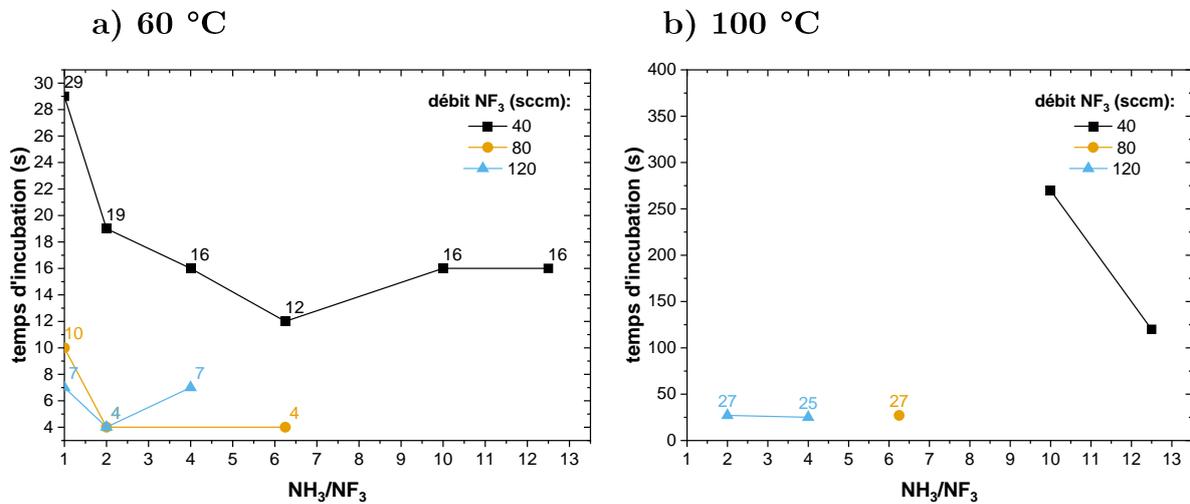


Figure IV-42 – Temps d’incubation du SiN PECVD à a) 60 °C et b) 100 °C, dans des plasmas délocalisé NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (250 W, 1 Torr) pour différents débits entrant de NF<sub>3</sub>.

A partir des analyses faites au chapitre III, il est possible de comparer la composition de la phase gazeuse pour les trois conditions de débits. Les pressions partielles de HF et NH<sub>3</sub> mesurées ainsi que la pression estimée de NH<sub>4</sub>F sont tracées sur la Figure IV-43. Il semble qu’il y ait une corrélation entre la pression partielle de NH<sub>4</sub>F formé, les vitesses de gravure et les temps d’incubation observés. Une pression partielle de 15 mTorr de NH<sub>4</sub>F semble nécessaire pour amorcer la réaction de gravure soit une densité de  $4,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Plus celle-ci est élevée et plus les temps d’incubation sont raccourcis et les vitesses de gravure élevées. Pour les débits entrant de 80 et 120 sccm, à 60 °C, les vitesses de gravure semblent augmenter avec le ratio NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> alors que les quantités de HF et NH<sub>4</sub>F semblent quasi constantes. Cette évolution est inexplicquée et mériterait une exploration de ce régime à plus haut débit de NH<sub>3</sub> afin de vérifier si cette tendance est réelle.

Dans ce régime de gravure, quand la température augmente, les temps de résidence des espèces à la surface sont raccourcis et les vitesses de gravure diminuent tandis que les temps d’incubation augmentent. Pour obtenir une gravure conséquente à 100 °C, il faudrait augmenter la production de NH<sub>4</sub>F en jouant sur les paramètres du plasma.

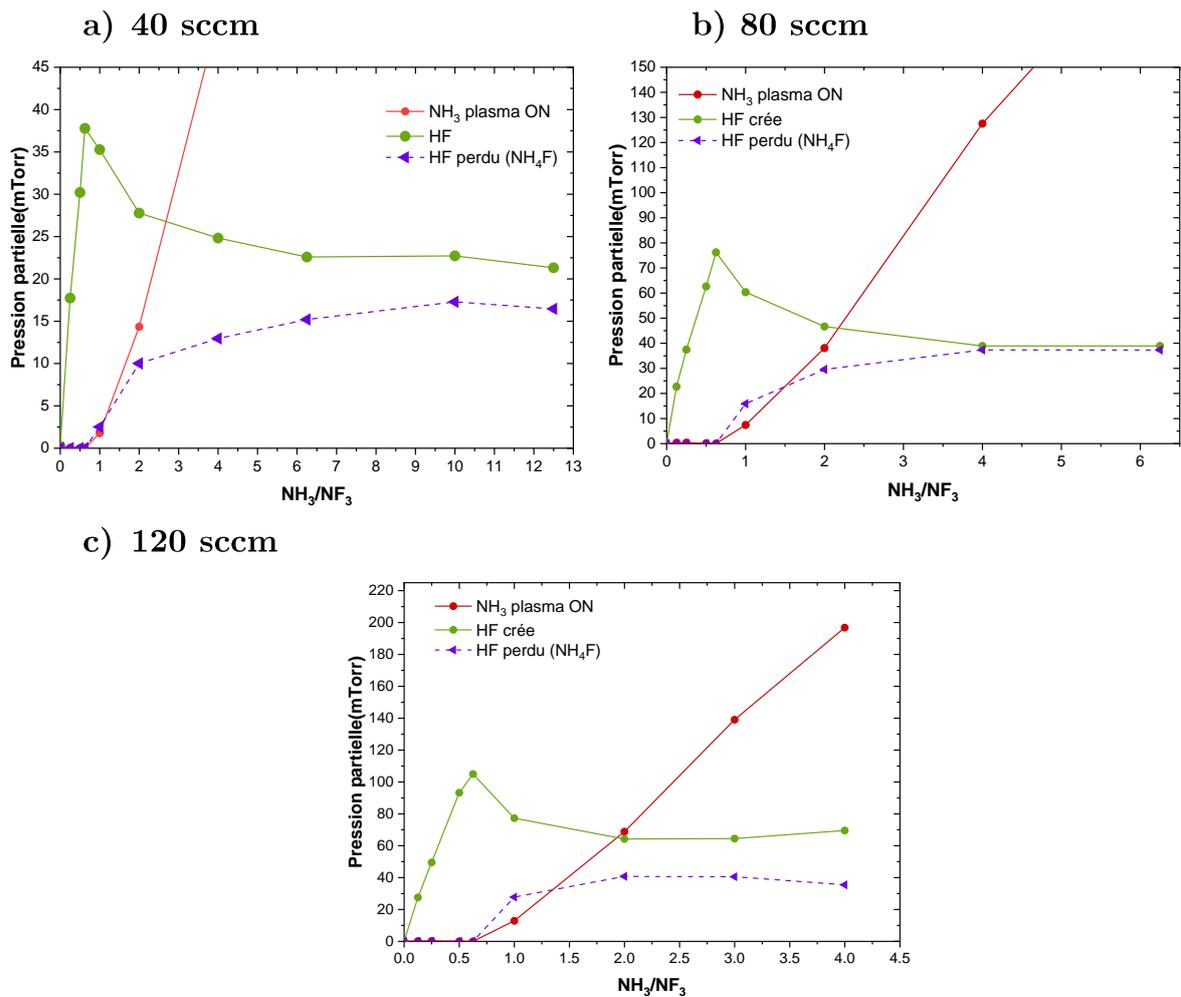


Figure IV-43 – Pressions partielles de HF et NH<sub>3</sub> mesurées et de NH<sub>4</sub>F estimée à partir de la perte de HF pour a) 40, b) 80 et c) 120 sccm de débits de NF<sub>3</sub> entrants.

### 3.2.3. Gravure de l'oxyde de silicium

Les vitesses de gravure sur oxyde de silicium sont tracées sur la Figure IV-44. Pour la gravure pilotée par le fluor, lorsque le débit de NF<sub>3</sub> augmente, on observe une légère gravure du SiO<sub>2</sub> que ce soit à 60 ou 100 °C. Les vitesses de gravure restent très faibles par rapport à celle du silicium et du SiN PECVD. Comme il est visible sur la Figure IV-40, la quantité de fluor atomique augmente avec le débit de NF<sub>3</sub>, la gravure du SiO<sub>2</sub> ne démarre donc que pour une quantité minimale de fluor atomique qui n'est pas atteinte pour un débit de 40 sccm de NF<sub>3</sub>. La densité de fluor approximée de la même façon que précédemment pour les débits 80 et 120 sccm vaut respectivement 7,76.10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> et 1.10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> ce qui est le double et le triple de la densité de fluor estimée pour le débit entrant de 40 sccm.

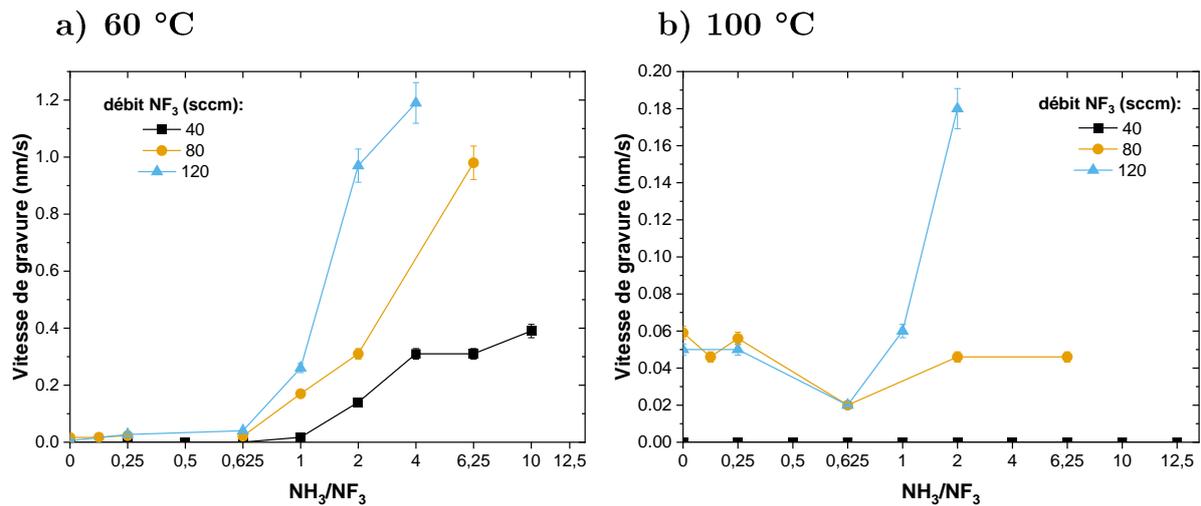


Figure IV-44 – Vitesse de gravure du SiO<sub>2</sub> dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He pour différents débits entrant de NF<sub>3</sub> à a) 60 et b) 100 °C.

Dans le second régime, les tendances sont similaires à celle observées sur SiN PECVD, l'augmentation du débit de NF<sub>3</sub> augmente les vitesses de gravure et raccourcit les temps d'incubation, et ce pour les deux températures.

En utilisant la Figure IV-43, il est possible de déterminer les pressions partielles minimales de NH<sub>3</sub> et de HF perdu pour l'apparition des sels. A 60 °C, il faut 7,4 mTorr de NH<sub>3</sub> et 16 mTorr de HF perdu. A 100 °C, les pressions nécessaires sont plus élevées, il faut 13 mTorr de NH<sub>3</sub> et 28 mTorr de HF perdu. A 60 °C, ces pressions sont du même ordre de grandeur que celles nécessaires pour le SiN PECVD. A 100 °C, les pressions nécessaires sont plus faibles mais les temps d'incubation sont bien plus longs. L'état de surface joue donc un rôle important dans la formation des sels et peut expliquer les différences de temps d'incubation entre le SiN et le SiO<sub>2</sub>. Par comparaison au SiN PECVD, les temps d'incubation sur SiO<sub>2</sub> sont toujours plus longs mais les vitesses de gravure sont toujours plus élevées sur SiO<sub>2</sub> avec en moyenne des vitesses 1,5 fois plus grandes sur SiO<sub>2</sub> que sur SiN PECVD.

### 3.3. Conclusion sur l'influence de la pression et du débit de NF<sub>3</sub>

L'étude de l'augmentation de la pression a permis de mettre en lumière plusieurs effets. Dans le premier régime, les vitesses de gravure sur silicium semblent indiquer que l'augmentation de la pression n'augmente pas la quantité de fluor dans le plasma. Cependant, la gravure du SiO<sub>2</sub> observée à 2,5 Torr pointe vers le fait que plus de fluor atomique est présent à haute pression. Pour le SiN, les vitesses de gravure subissent aussi une augmentation du fait de la quantité accrue de HF. Dans le second régime, la formation de sel est d'autant plus rapide, pour le SiN et le SiO<sub>2</sub>, lorsque la pression augmente et que les pressions partielles de HF et NH<sub>3</sub> sont plus importantes. Le silicium

ne se grave plus lorsque la pression augmente ce qui indique que l'espèce responsable de la libération de fluor atomique à la surface a une durée de vie limitée à haute pression.

L'augmentation du débit de NF<sub>3</sub> entrant se traduit par une augmentation du fluor dans la post-décharge ce qui entraîne une gravure plus rapide de tous les matériaux dans le premier régime. L'augmentation du débit de NF<sub>3</sub> se traduit aussi par une diminution du taux de dissociation du NF<sub>3</sub> ce qui induit un décalage dans la production de HF. Par conséquent, le maximum de production de HF est atteint probablement plus tôt et la transition entre les deux régimes a lieu pour des ratios NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> plus faibles notamment pour un débit entrant de NF<sub>3</sub> de 120 sccm. La plus forte teneur en HF de la post-décharge entraîne une production plus importante de NH<sub>4</sub>F et donc une vitesse de gravure plus élevée dans le second régime de gravure ainsi que des temps d'incubation raccourcis.

La pression et le débit de NF<sub>3</sub> injecté sont des moyens de contrôler la pression partielle de NH<sub>4</sub>F dans le second régime et d'influer sur la création de sels. Si l'on trace les vitesses de gravure du SiN et du SiO<sub>2</sub> sur la Figure IV-45, la pression partielle de NH<sub>4</sub>F semble corrélée aux vitesses de gravure. Dans le cas du temps d'incubation, les temps d'incubation les plus courts sont obtenus sur SiN et lorsque le débit de NF<sub>3</sub> est élevé.

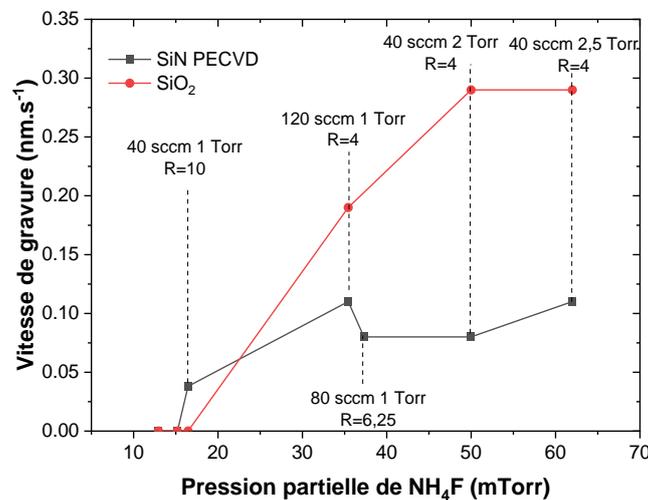


Figure IV-45 – Vitesse de gravure du SiN PECVD et SiO<sub>2</sub> pour une gravure par production de sels fluorés selon la pression partielle de NH<sub>4</sub>F.

Pour le premier régime, la pression et le débit de NF<sub>3</sub> influent sur les vitesses de gravure des matériaux. Cependant une pression trop élevée ou un débit de NF<sub>3</sub> trop important entraînent une gravure de l'oxyde de silicium et donc la perte de la sélectivité SiN/SiO<sub>2</sub>.

Dans le second régime, les paramètres tels que la pression et le débit de NF<sub>3</sub> permettent d’obtenir différentes vitesses de gravure et temps d’incubation qui peuvent se révéler utiles. En effet, la gravure du SiN par sels fluorés à 1 Torr n’était pas exploitable du fait de temps d’incubation trop long mais devient envisageable lorsque l’on augmente la pression ou le débit de NF<sub>3</sub>. De plus, le fait que le silicium ne se grave pas à 2 ou 2,5 Torr dans ce régime de gravure assure une sélectivité intéressante SiN/Si ou SiO<sub>2</sub>/Si.

## 4. Conclusion du chapitre

Les deux chimies de post-décharge NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> et NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> présentent deux régimes de gravure distincts. Les mécanismes du premier régime sont identiques pour les deux chimies. Il repose sur les pressions partielles de F et HF présents dans la post-décharge. La quantité maximale de HF possible dépend de la quantité de NF<sub>3</sub> introduite et de son taux de dissociation pour les conditions données. Ce taux de dissociation est principalement piloté par la puissance [Soriano et al., 2020], la pression, et le débit NF<sub>3</sub>. Plus le débit et la pression sont élevés et plus la quantité de HF créé est importante. La présence de fluor atomique est pilotée par la puissance, le débit de NF<sub>3</sub> et la pression.

La gravure du silicium est pilotée exclusivement par la quantité de fluor tandis que la gravure du nitrure de silicium est pilotée à la fois par le fluor et le HF vibrationnel. Pour l’oxyde de silicium, la gravure semble également principalement pilotée par le fluor. Cependant dans les conditions étudiées ici, la quantité de fluor dans la post-décharge est souvent trop faible pour initier une gravure. Cette faible quantité de fluor permet d’envisager des procédés sélectifs entre le SiN et le SiO<sub>2</sub>.

Dans le deuxième régime, les mécanismes des deux chimies sont différents. Dans le cas de la chimie NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, la quantité de réactants semble limitante. Pour le SiO<sub>2</sub> et le SiN, la présence de NH<sub>3</sub> est nécessaire pour que des sels du type (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> se forment. Pour le silicium, dans nos conditions, la gravure est possiblement assistée par de l’oxygène résiduel présent dans la chambre de gravure.

Concernant la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, dans le second régime de gravure, la présence simultanée de NH<sub>3</sub> et de HF est nécessaire pour créer des espèces qui ne sont pas détectables par absorption VUV mais qui participent à la gravure de l’oxyde et du nitrure de silicium par formation de sels fluorés. L’espèce créée par NH<sub>3</sub> et HF est supposée être le solide NH<sub>4</sub>F qui se formerait en surface du matériau à graver. Cette quantité de NH<sub>4</sub>F arrive rapidement à un régime stationnaire ce qui semble se traduire par un état stationnaire des vitesses de gravure et des temps d’incubation. La présence de cet état stationnaire, malgré le fait que la quantité de NH<sub>3</sub> augmente, indique que la production de NH<sub>4</sub>F est dans un équilibre thermodynamique avec la pression partielle

de HF et NH<sub>3</sub>. La quantité maximale de NH<sub>4</sub>F pouvant être formée dépend principalement de la quantité maximale de HF créé lors de la transition entre les deux régimes. Il semblerait qu'environ 45% de cette quantité de HF au maximum est convertie en NH<sub>4</sub>F. Lorsque la gravure s'effectue par la formation de sels, l'oxyde de silicium se grave toujours plus rapidement que le nitrure de silicium mais après des temps d'incubation plus longs.

La présence d'oxyde sur la surface est nécessaire à l'adsorption des réactants à la surface. Ces temps d'incubation et la sensibilité à l'état de surface offrent des opportunités de fenêtre de procédés aux sélectivités intéressantes si la gravure est activée par modification de la surface. Le chapitre suivant s'intéresse aux applications de ces deux régimes de gravure et notamment la sensibilité à l'état de surface du second régime afin de créer des fenêtres de procédés permettant de faire des gravures anisotropes.

## Bibliographie du chapitre IV

- Barsukov, Y. V., Volynets, V., Kobelev, A. A., Andrianov, N. A., Tulub, A. V., and Smirnov, A. S. [2018]. Enhanced silicon nitride etching in the presence of F atoms: Quantum chemistry simulation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 36(6), 061301. <https://doi.org/10.1116/1.5044647>
- Barsukov, Y., Volynets, V., Lee, S., Kim, G., Lee, B., Nam, S. K., and Han, K. [2017]. Role of NO in highly selective SiN/SiO<sub>2</sub> and SiN/Si etching with NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> remote plasma: Experiment and simulation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 35(6), 061310. <https://doi.org/10.1116/1.5004546>
- Bouchilaoun, M., Soltani, A., Chakroun, A., Jaouad, A., Darnon, M., Boone, F., and Maher, H. [2018]. A Hydrogen Plasma Treatment for Soft and Selective Silicon Nitride Etching. *Physica Status Solidi (a)*, 215(9), 1700658. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700658>
- Casero, R. S. [2019]. *Etude de la gravure du SiN contrôlée à l'échelle atomique par implantation d'O<sub>2</sub> suivi de gravure ultra-sélective SiO<sub>2</sub>/SiN en plasma déporté NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>*. PhD Thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02296389>
- d'Agostino, R., Cramarossa, F., De Benedictis, S., and Ferraro, G. [1981]. Spectroscopic diagnostics of CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> plasmas during Si and SiO<sub>2</sub> etching processes. *Journal of Applied Physics*, 52(3), 1259–1265. <https://doi.org/10.1063/1.329748>
- Donnelly, V. M. [2017]. Review Article: Reactions of fluorine atoms with silicon, revisited, again. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(5), 05C202. <https://doi.org/10.1116/1.4983922>
- Flamm, D. L., Mogab, C. J., and Sklaver, E. R. [1979]. Reaction of fluorine atoms with SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 50(10), 6211–6213. <https://doi.org/10.1063/1.325755>
- Flamm, Daniel L., Donnelly, V. M., and Mucha, J. A. [1981]. The reaction of fluorine atoms with silicon. *Journal of Applied Physics*, 52(5), 3633–3639. <https://doi.org/10.1063/1.329098>
- Judge, J. S. [1971]. A Study of the Dissolution of SiO<sub>2</sub> in Acidic Fluoride Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(11), 1772. <https://doi.org/10.1149/1.2407835>
- Jung, J.-E., Barsukov, Y., Volynets, V., Kim, G., Nam, S. K., Han, K., Huang, S., and Kushner, M. J. [2020]. Highly selective Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> etching using an NF<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> remote plasma. II. Surface reaction mechanism. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(2), 023008. <https://doi.org/10.1116/1.5125569>
- Knotter, D. M. [2000]. Etching Mechanism of Vitreous Silicon Dioxide in HF-Based Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 122(18), 4345–4351. <https://doi.org/10.1021/ja993803z>
- Knotter, D. M., and Denteneer, T. J. J. (Dee). [2001]. Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(3), F43. <https://doi.org/10.1149/1.1348262>
- Little, T. W., and Ohuchi, F. S. [2000]. Chemical interaction of NF<sub>3</sub> ion beams and plasmas with Si (Part I): X-ray photoelectron spectroscopy studies. *Surface Science*, 8.

- Loewenstein, L. M. [1989]. Temperature dependence of silicon nitride etching by atomic fluorine. *Journal of Applied Physics*, 65(1), 386–387. <https://doi.org/10.1063/1.342555>
- Mogab, C., Adams, A., and Flamm, D. [1978]. Plasma Etching of Si and SiO<sub>2</sub>—The Effect of Oxygen Additions to CF<sub>4</sub> Plasmas. *Journal of Applied Physics*, 49, 3796. <https://doi.org/10.1063/1.325382>
- Mota, R., Parafita, R., Giuliani, A., Hubin-Franskin, M.-J., Lourenço, J. M. C., Garcia, G., ... Limão-Vieira, P. [2005]. Water VUV electronic state spectroscopy by synchrotron radiation. *Chemical Physics Letters*, 416(1), 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.073>
- Nakane, K., Vervuurt, R. H. J., Tsutsumi, T., Kobayashi, N., and Hori, M. [2019]. In Situ Monitoring of Surface Reactions during Atomic Layer Etching of Silicon Nitride Using Hydrogen Plasma and Fluorine Radicals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(40), 37263–37269. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11489>
- Ninomiya, K., Suzuki, K., Nishimatsu, S., and Okada, O. [1985]. Reaction of atomic fluorine with silicon. *Journal of Applied Physics*, 58(3), 1177–1182. <https://doi.org/10.1063/1.336133>
- Nishino, H., Hayasaka, N., and Okano, H. [1993]. Damage-free selective etching of Si native oxides using NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O down-flow etching. *Journal of Applied Physics*, 74(2), 1345–1348. <https://doi.org/10.1063/1.354890>
- Ogawa, H., Arai, T., Yanagisawa, M., Ichiki, T., and Horiike, Y. [2002]. Dry Cleaning Technology for Removal of Silicon Native Oxide Employing Hot NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> Exposure. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(8R), 5349. <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.5349>
- Osseo-Asare, K. [1996]. Etching Kinetics of Silicon Dioxide in Aqueous Fluoride Solutions: A Surface Complexation Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(4), 1339. <https://doi.org/10.1149/1.1836640>
- Pollet, O., Possémé, N., Ah-Leung, V., and Garcia Barros, M. [2016]. Thin Layer Etching of Silicon Nitride: Comparison of Downstream Plasma, Liquid HF and Gaseous HF Processes for Selective Removal after Light Ion Implantation. *Solid State Phenomena*, 255, 69–74. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.255.69>
- Renaud, V. [2020]. *Vers une rupture technologique des procédés plasma pour la structuration de la matière avec une précision sub-nanométrique*. PhD Thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03143814>
- Renaud, V., Petit-Etienne, C., Barnes, J.-P., Bissierier, J., Joubert, O., and Pargon, E. [2019]. Two-step cycling process alternating implantation and remote plasma etching for topographically selective etching: Application to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> spacer etching. *Journal of Applied Physics*, 126(24), 243301. <https://doi.org/10.1063/1.5131030>
- Saito, Y. [1999]. Adsorption of Anhydrous Hydrogen Fluoride onto Silicon and Native Oxide by XPS. *Surface Science Spectra*, 6(3), 228–236. <https://doi.org/10.1116/1.1247921>
- Shinoda, K., Izawa, M., Kanekiyo, T., Ishikawa, K., and Hori, M. [2016]. Thermal cyclic etching of silicon nitride using formation and desorption of ammonium fluorosilicate. *Applied Physics Express*, 9(10), 106201. <https://doi.org/10.7567/APEX.9.106201>

- Soriano, R., Cunge, G., and Sadeghi, N. [2020]. Vacuum ultraviolet-absorption spectroscopy and delocalized plasma-induced emission used for the species detection in a down-stream soft-etch plasma reactor. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(4), 043002. <https://doi.org/10.1116/6.0000134>
- Tavernier, A. [2014]. *Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées*. PhD Thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00987019>
- Vasile, M. J., and Stevie, F. A. [1982]. Reaction of atomic fluorine with silicon: The gas phase products. *Journal of Applied Physics*, 53(5), 3799–3805. <https://doi.org/10.1063/1.331122>
- Volynets, V., Barsukov, Y., Kim, G., Jung, J.-E., Nam, S. K., Han, K., Huang, S., and Kushner, M. J. [2020]. Highly selective Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> etching using an NF<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> remote plasma. I. Plasma source and critical fluxes. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(2), 023007. <https://doi.org/10.1116/1.5125568>
- Wang, Y., and Luo, L. [1998]. Ultrahigh-selectivity silicon nitride etch process using an inductively coupled plasma source. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(3), 1582–1587. <https://doi.org/10.1116/1.581191>
- Winters, H. F. [1983]. Surface processes in plasma-assisted etching environments. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1(2), 469. <https://doi.org/10.1116/1.582629>

# Chapitre V

## Applications des post-décharges $\text{NF}_3/\text{He}$ et $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ pour des gravures sélectives

Le chapitre précédent a mis en lumière deux régimes de gravure dans les plasmas délocalisés de type  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ . Le premier piloté par la quantité de fluor libre et de HF permet d'atteindre une sélectivité infinie entre le nitrure de silicium et l'oxyde de silicium. La première section de ce chapitre s'intéresse à l'application de cette gravure sélective.

Le deuxième régime est piloté par la formation de sels qui démarre avec un retard de gravure. En fonctionnalisant les surfaces ce temps d'incubation peut être réduit pour obtenir des fenêtres de sélectivités infinies entre surface fonctionnalisée et surface non fonctionnalisée. Cette fonctionnalisation est étudiée dans la seconde section de ce chapitre afin d'optimiser la fenêtre de sélectivité.

Enfin cette fenêtre de sélectivité infinie étant limitée par le temps d'incubation, un procédé a été mis en place cyclant une étape de fonctionnalisation et une étape de retrait. Ces gravures cyclées seront appliquées à la gravure d'espaceurs en nitrure de silicium déposé par PECVD dans la section 3 de ce chapitre.

### 1. Gravure isotrope sélective $\text{SiN}/\text{SiO}_2$ par post-décharge $\text{NF}_3/\text{He}$

Comme discuté dans la section IV-1.2, pour de faibles ratios de gaz, aucune gravure de l'oxyde de silicium n'a été observée à 1 Torr. Dans cette section, cette sélectivité infinie est testée sur des plaques comportant des motifs où l'on souhaite graver du SiN sans graver le  $\text{SiO}_2$  sous-jacent.

## 1.1. Description des échantillons

La gravure sélective du SiN par rapport au SiO<sub>2</sub>, a été utilisée afin de graver un nitrure de silicium déposé par PECVD différent de celui étudié jusqu'à présent. Ce SiN dit SMT (pour *Stress Management Technique*) est utilisé pour introduire des contraintes sur les transistors dans certaines technologies de STMicroelectronics et permet d'améliorer les performances électriques. Il s'agit d'un SiN déposé à plus basse température que le nitrure de silicium étudié dans les autres parties, qui lui est utilisé comme espaceur. Etant donné que le SiN SMT ne sert seulement qu'à introduire des tensions sur le transistor celui-ci doit être totalement retiré ensuite. Cette étape de retrait est faite à STMicroelectronics par voie liquide grâce à un mélange de HF dilué. Ici le retrait par une post-décharge NF<sub>3</sub>/He est étudié comme alternative de retrait isotrope. En effet, la gravure par post-décharge peut limiter les effets de *charging* par effet tribo-électrique qui peuvent apparaître en gravure par voie liquide [de Buttet et al., 2017].

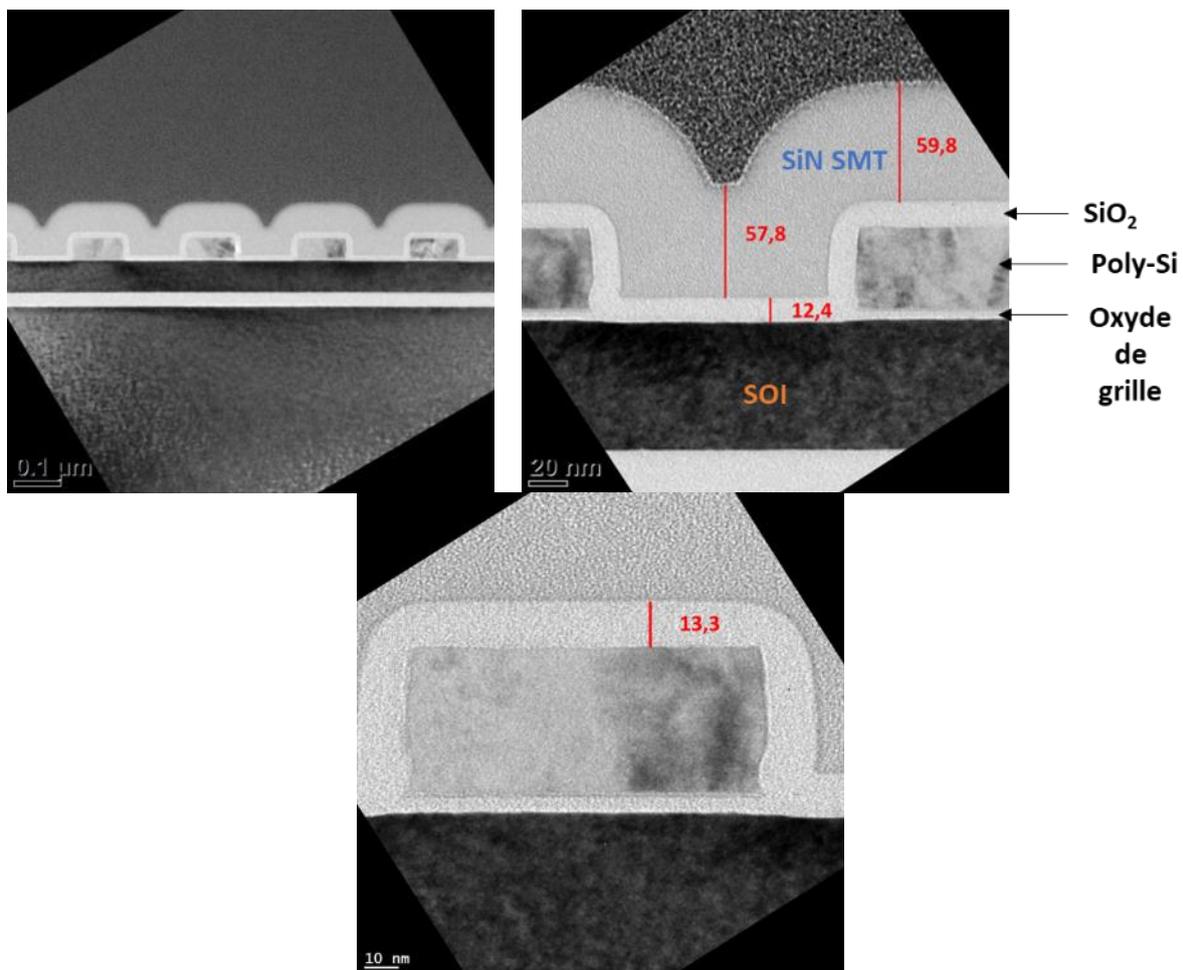


Figure V-1 – Images TEM des grilles et des dépôts d'oxyde et de nitrure de silicium avant gravure sélective. Les mesures indiquées sont en nm.

Des images TEM des échantillons sont présentées en Figure V-1. Les échantillons utilisés sont des plaques de silicium de type SOI sur lesquelles la grille a été définie par photolithographie et gravure après un dépôt d'oxyde de grille et de polysilicium. La grille est ensuite recouverte d'une couche d'oxyde de silicium LPCVD et une seconde couche d'oxyde déposée par ALD pour une épaisseur totale d'oxyde d'environ 12 nm. Enfin, une couche d'environ 58 nm de SiN SMT est déposée par PECVD. Le dépôt n'est pas totalement conforme avec environ 2 nm d'écart entre le dessus de la grille et la zone entre deux grilles.

## 1.2. Résultats de la gravure

Afin d'obtenir les vitesses de gravure les plus élevées sans graver l'oxyde de silicium le plasma délocalisé NF<sub>3</sub>/He a été utilisé sans ajout de H<sub>2</sub> ou de NH<sub>3</sub>. Les conditions de gravure sont données dans le Tableau V-1.

	Débit gaz (sccm)	Pression (Torr)	Puissance de la source (W)	Température (°C)
Conditions	NF <sub>3</sub> /He 40/1400	1	250	100

Tableau V-1 – Conditions de gravure utilisées pour le retrait sélectif SiN/SiO<sub>2</sub>.

Ce type de gravure ne permet pas d'effectuer une détection de fin d'attaque par spectroscopie d'émission optique, il est donc nécessaire de mesurer la vitesse de gravure du SiN pour calculer le temps de gravure nécessaire au retrait complet de la couche. La vitesse de gravure de ce SiN est de 1,4 nm.s<sup>-1</sup> sur pleine plaque.

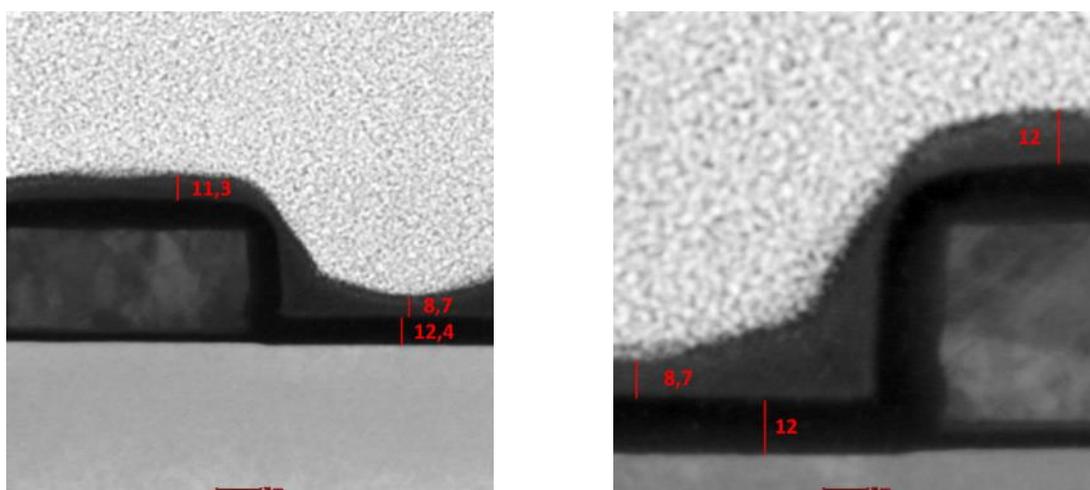


Figure V-2 – Images TEM après exposition à la post-décharge NF<sub>3</sub>/He pendant 46 s (250 W/1 Torr/100 °C). Les mesures indiquées sont en nm.

Un premier retrait a été effectué avec une exposition de 46 s à la post-décharge. Les coupes TEM correspondantes sont données sur la Figure V-2. Après 46 s, le SiN SMT n'est pas entièrement gravé ce qui indique que la gravure est plus lente sur des plaques contenant des motifs. A partir de ces mesures, il est possible de calculer une nouvelle vitesse de gravure du SiN sur plaques avec motifs. Celle-ci est estimée en réalité à 1 nm.s<sup>-1</sup>.

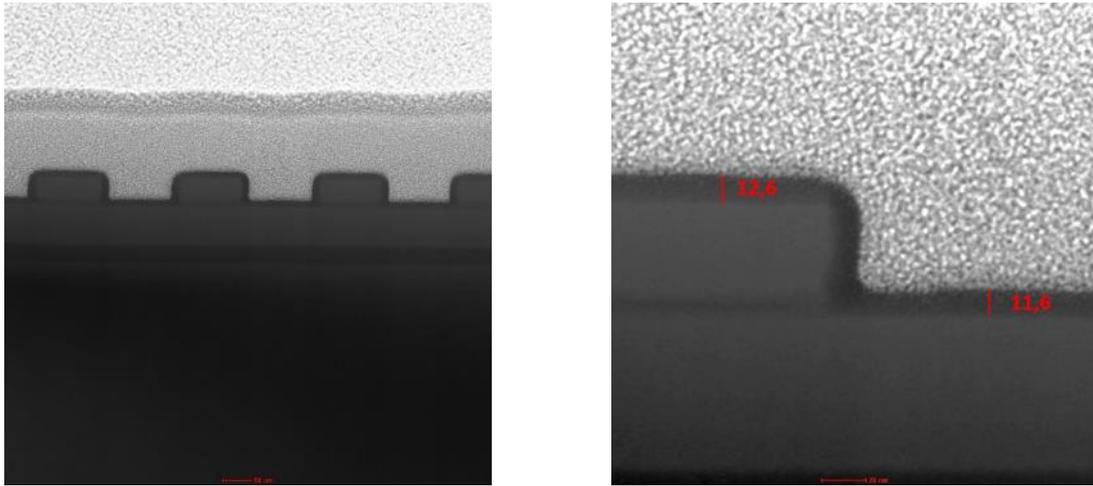


Figure V-3 – Images TEM après exposition à la post-décharge NF<sub>3</sub>/He pendant 76 s (250 W/1 Torr/100 °C). Les mesures indiquées sont en nm.

Un deuxième retrait a été effectué avec un temps de gravure de 76 s, les images correspondantes sont présentées en Figure V-3. Le temps de gravure de 76 s correspond à environ 76 nm de SiN SMT gravé soit dans le cas de ces échantillons à une surgravure de 16 nm (soit 26%). Par conséquent, tout le nitrure de silicium est retiré. Le SiO<sub>2</sub> sous le nitrure semble peu gravé avec 11,6 nm d'oxyde restant. Si l'on considère que 12,4 nm d'oxyde était présent avant la gravure, 0,8 nm de celui-ci ont été gravés pendant les 16 s de surgravure ce qui correspond à une vitesse de gravure de 0,05 nm.s<sup>-1</sup>. La sélectivité SiN/SiO<sub>2</sub> de cette gravure a donc une valeur de 20.

La Figure V-4 montre les résultats de l'analyse EDX sur l'échantillon gravé avec 76 s. les éléments détectés recherchés sont le silicium, l'oxygène et l'azote. Aucune trace d'azote n'a été détectée ce qui confirme que tout le SiN SMT a été retiré par exposition à la post-décharge NF<sub>3</sub>/He.

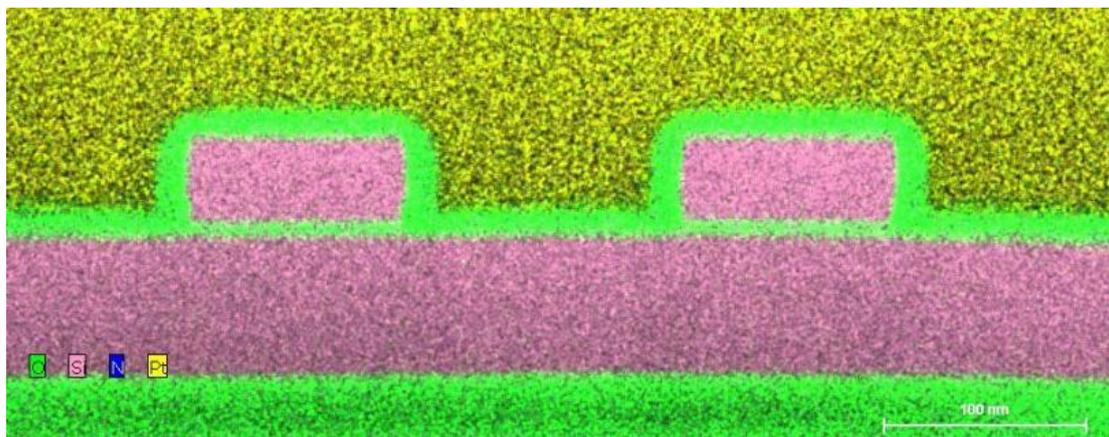


Figure V-4 – Analyse EDX après exposition à la post-décharge NF<sub>3</sub>/He pendant 76 s (250 W/1 Torr/100 °C).

Le retrait du SiN SMT par post-décharge NF<sub>3</sub>/He est donc possible avec une sélectivité de 20, la gravure est isotrope et ne laisse pas de résidus de nitrure de silicium. Par manque de temps, seule cette condition a été étudiée, cependant comme discuté dans la section IV-1.2.2, des vitesses de gravure plus élevées ont été obtenues pour des mélanges NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/He, à cause de la présence de HF(v) dans la post-décharge, et ce sans graver le SiO<sub>2</sub>, il est donc possible que la sélectivité obtenue avec ce type de chimie soit encore meilleure.

Si l'on compare au procédé liquide classique mis en œuvre par STMicroelectronics dont des résultats sont présentés sur la Figure V-5, les performances semblent très équivalentes. Ce retrait par voie sèche présente donc une alternative à la gravure par voie liquide pour STMicroelectronics et pourrait permettre d'éviter des effets de *charging* qui pourraient être présents lors de la gravure par voie liquide.

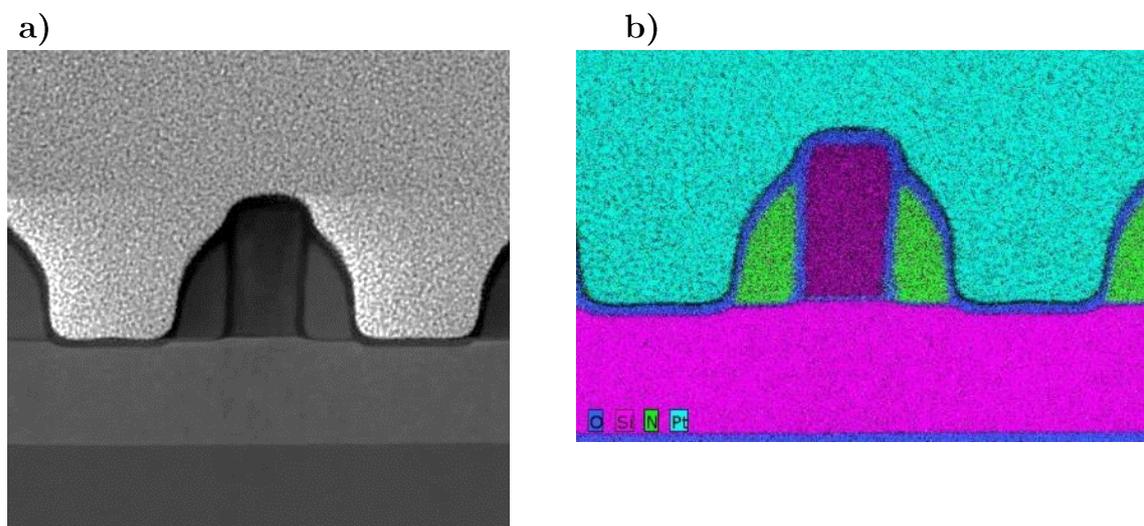


Figure V-5 – a) Image TEM et b) analyse EDX après retrait par voie liquide par STMicroelectronics pour une intégration différente.

## 2. Gravure anisotrope sélective par fonctionnalisation de la surface

Comme il a été discuté dans la section IV-2.3.2, dans le second régime de gravure de la chimie NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He, la gravure s’effectue par formation de sels (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> et démarre après un temps d’incubation sur l’oxyde et le nitrure de silicium. Ce temps d’incubation est sensible à l’état de surface, notamment la présence d’oxyde natif semble essentielle à la formation des sels. Afin de tirer parti de ce temps d’incubation, des études antérieures sur SiN LPCVD ont montré qu’il était possible d’activer la gravure afin de faire disparaître ce temps d’incubation [Dubois, 2016; Renaud et al., 2019]. Cette activation a été réalisée par exposition à un plasma capacitif d’ions légers. L’activation de la gravure permet d’obtenir une sélectivité anisotrope entre les zones qui ont reçu la décharge d’ions (horizontales) et les zones non modifiées (verticales). Ce type de sélectivité est souhaitable pour la gravure des espaceurs où les flancs doivent être conservés.

Dans cette section, cette activation de la gravure par exposition à des ions est étudiée. Dans un premier temps, les mécanismes mis en jeu lors de la modification par ions légers seront étudiés sur SiN LPCVD et PECVD afin de souligner les différences de comportement. Ensuite, d’autres types d’ions seront étudiés dans le but d’élargir la sélectivité obtenue sur SiN PECVD, ou à défaut de mettre en lumière les mécanismes d’activation.

Les conditions sont données dans le Tableau V-2. Pour l’ensemble des résultats présentés dans cette section les échantillons subissent d’abord une étape de fonctionnalisation par exposition à un plasma de type CCP (1) suivi dans le même réacteur d’une exposition à une post-décharge de type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (2).

	Débit gaz (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)		Temps (s)	Température (°C)
			bias	source		
(1)	Variable	50	50	-	60	100
(2)	NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> /He 40/400/1400	2500	-	250	350	

Tableau V-2 – Conditions des deux étapes utilisées dans cette étude.

L’étape de fonctionnalisation a été étudiée dans des études antérieures sur SiN LPCVD [Renaud, 2020; Renaud et al., 2019] tandis que l’étape de retrait a été étudiée dans le chapitre précédent. Afin d’obtenir des vitesses de gravure plus importantes et

des temps d'incubation plus courts la pression du système a été fixée à 2,5 Torr plutôt que 1 Torr dans les gravures présentées ici.

## 2.1. Fonctionnalisation de la surface par plasma d'ions légers

Dans son étude, Renaud a mis en avant l'activation de la gravure par exposition préalable à un plasma CCP à base d'hélium ou d'hydrogène [Renaud, 2020; Renaud et al., 2019]. Son étude s'est concentrée sur le SiN LPCVD qui a une composition différente du SiN PECVD qui est étudié dans cette thèse.

### 2.1.1. Activation de la gravure

La cinétique de gravure des films de SiN LPCVD et PECVD dans les conditions du Tableau V-2 a été suivie par ellipsométrie in-situ. La Figure V-6a) présente les variations d'épaisseur dans le temps du SiN LPCVD lors de sa gravure par NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He, avec ou sans une étape préalable de fonctionnalisation avec un plasma CCP d'hydrogène ou d'hélium. La modification de la surface permet de raccourcir significativement les temps d'incubation. L'hydrogène se révèle plus efficace que l'hélium pour activer la gravure avec un temps d'incubation plus court. Dans le cas de la fonctionnalisation avec l'hydrogène, deux vitesses de gravure sont observées. Une première gravure rapide (0,14 nm.s<sup>-1</sup>) sur les 9 premiers nanomètres suivie d'une gravure plus lente au-delà (0,06 nm.s<sup>-1</sup>).

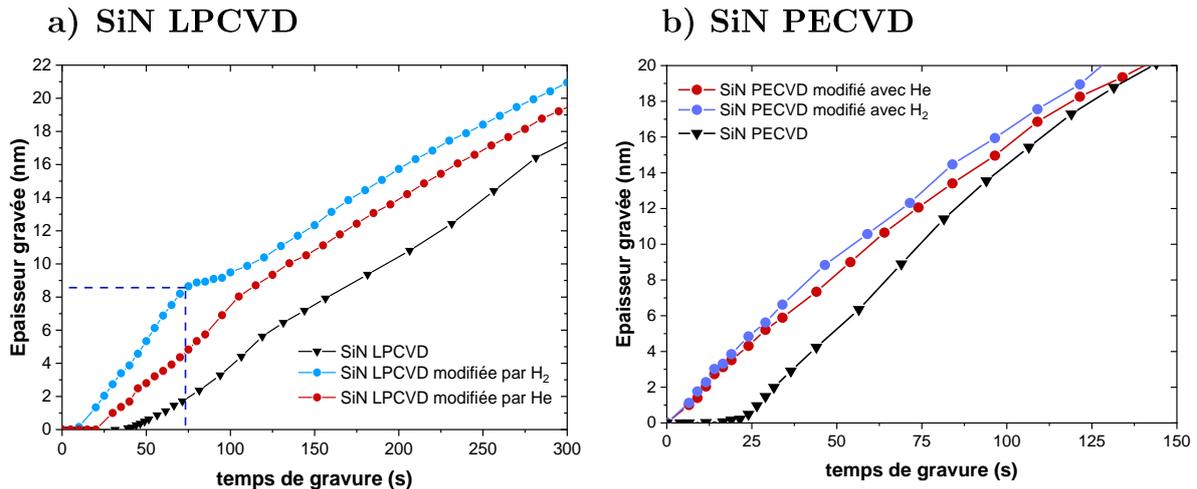


Figure V-6 – Cinétique de gravure du a) SiN LPCVD et b) SiN PECVD selon la modification de la surface dans une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (250 W/2,5 Torr/100 °C).

Dans sa thèse, Renaud a montré que cette épaisseur de 9 nm gravée plus rapidement correspond à l'épaisseur modifiée par l'étape d'exposition à la décharge CCP H<sub>2</sub> [Renaud, 2020; Renaud et al., 2019].

Dans le cas du SiN PECVD, l'évolution de l'épaisseur est tracée en Figure V-6b). Les deux types de modification permettent de supprimer totalement le temps d'incubation, la gravure démarre directement. Cependant contrairement au nitrure de type LPCVD, l'épaisseur implantée ne se grave pas plus rapidement que le reste du matériau. Dans les deux cas, la fonctionnalisation permet d'activer la gravure mais dans le cas du SiN PECVD il n'y a pas d'effet sur la vitesse de gravure par rapport à une surface non modifiée.

Cette activation de la gravure permet d'obtenir une fenêtre de sélectivité infinie entre le matériau implanté et le matériau non implanté, comme il est montré sur la Figure V-7. Cette fenêtre de sélectivité est intéressante pour la gravure des espaceurs. En effet, les zones fonctionnalisées sont horizontales du fait de l'anisotropie du flux d'ions et les zones non fonctionnalisées sont verticales et correspondent au flanc des dépôts. Dans le cas du SiN PECVD, cette fenêtre est de 20 s tandis qu'elle est de 30 s pour le SiN LPCVD.

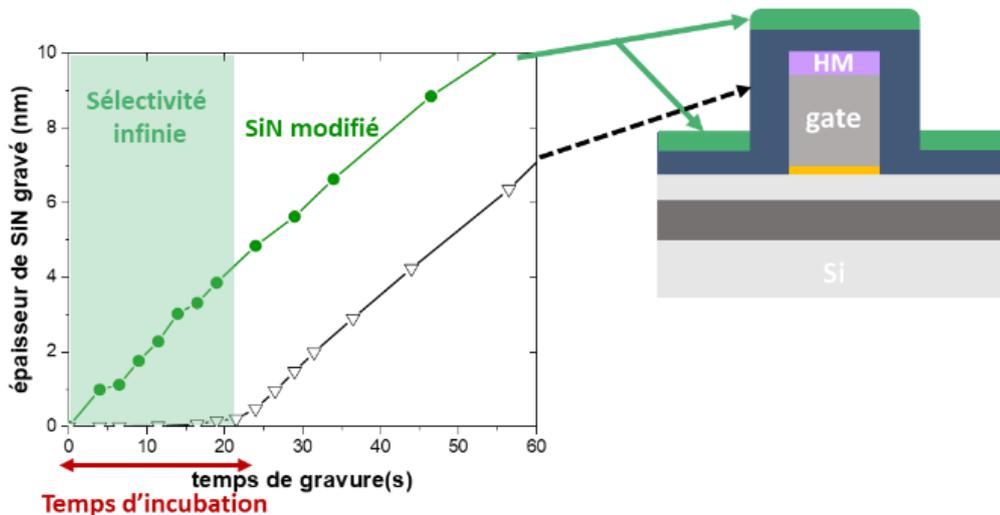


Figure V-7 – Fenêtre de sélectivité pour du SiN PECVD offerte par l'activation de la gravure et représentation des zones gravées correspondantes (conditions du Tableau V-2).

L'hélium permet d'activer la gravure de la même façon que l'hydrogène dans le cas du SiN PECVD, cependant celui-ci ne sera pas étudié plus en détail car il se solde par une pulvérisation importante du film, supérieure à 2 nm. Le plasma CCP hydrogène pulvérise moins d'un nanomètre et paraît donc plus favorable dans des procédés où le

contrôle de l'épaisseur est clé. Cette pulvérisation plus importante par l'hélium a aussi été observée dans des études antérieures sur SiN LPCVD [Renaud, 2020].

### 2.1.2. Caractérisation de la surface fonctionnalisée par hydrogène

Afin de mieux comprendre ces mécanismes d'activation de la gravure, les surfaces ont été analysées par plusieurs techniques de caractérisations de surface.

#### 2.1.2.a) Analyse de l'épaisseur implantée par XRR

La fonctionnalisation de la surface a été étudiée par XRR afin de déterminer l'épaisseur modifiée ainsi que les densités associées. Les résultats obtenus pour le SiN PECVD avant et après exposition au plasma H<sub>2</sub> sont donnés en Figure V-8.

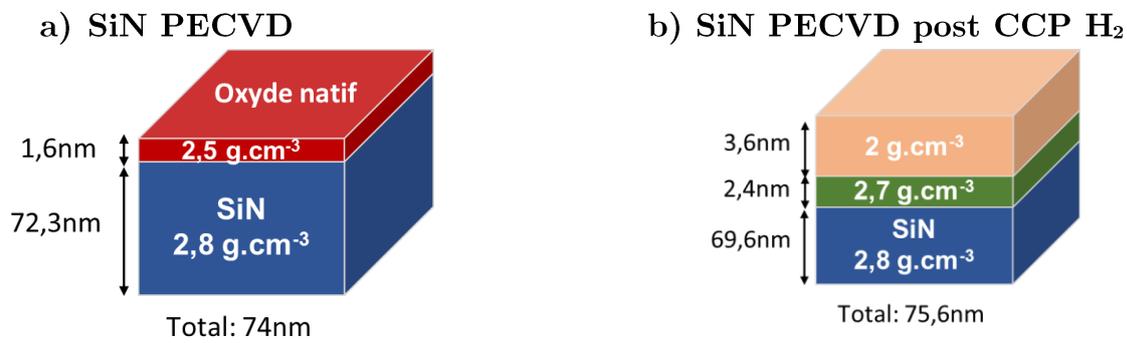


Figure V-8 – Profil des densités et des épaisseurs pour un SiN PECVD a) avant et b) après fonctionnalisation par un plasma CCP H<sub>2</sub>.

Le nitrure de silicium possède un oxyde natif de 1,6 nm d'épaisseur et d'une densité de 2,5 g.cm<sup>-3</sup> plus faible que le reste du matériau (2,8 g.cm<sup>-3</sup>). Après exposition au plasma CCP H<sub>2</sub> pendant 60 s, deux couches de densités différentes sont présentes à la place de cet oxyde natif :

- une première couche épaisse de 3,6 nm et de densité faible (2 g.cm<sup>-3</sup>) ;
- une couche intermédiaire plus fine de 2,4 nm d'épaisseur dont la densité est très proche de celle du reste du matériau (2,7 g.cm<sup>-3</sup>).

Ces deux couches combinées correspondent à une épaisseur modifiée de 6 nm.

Dans le cas du SiN LPCVD, Renaud a aussi détecté la formation de deux couches après exposition au plasma d'H<sub>2</sub>. Ces deux couches forment une épaisseur modifiée totale de 5,8 nm. La couche supérieure a aussi une densité de 2 g.cm<sup>-3</sup> tandis que la couche intermédiaire a une densité de 2,3 g.cm<sup>-3</sup>. Le SiN LPCVD non modifié a une densité de 3 g.cm<sup>-3</sup>. Le changement de densité est donc plus marqué sur SiN LPCVD que sur PECVD où seule la couche supérieure a une densité beaucoup plus faible que le reste du matériau.

### 2.1.2.b) Analyse de la surface par XPS

La surface de SiN PECVD a été analysée par XPS dans les conditions décrites dans la section II-3.3. La surface modifiée par hydrogène avec l'étape de fonctionnalisation décrite dans le Tableau V-2 est comparée à la surface sans modification sur la Figure V-9.

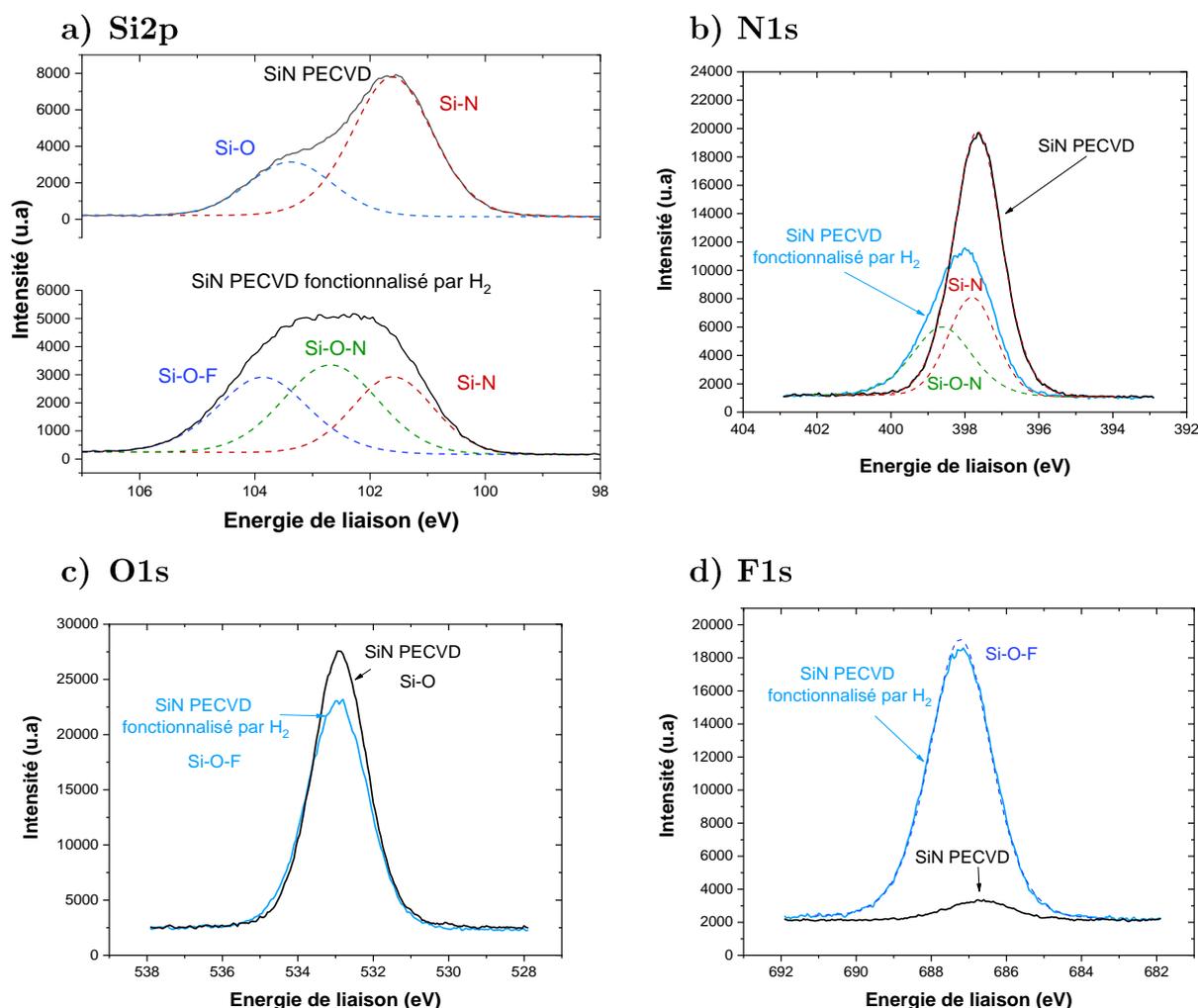


Figure V-9 – Spectres XPS a) Si<sub>2p</sub>, b) N<sub>1s</sub>, c) O<sub>1s</sub> et d) F<sub>1s</sub> du SiN PECVD fonctionnalisé et non fonctionnalisé par plasma CCP H<sub>2</sub>.

La fonctionnalisation se traduit par l'ajout de fluor à la surface avec près de 15% de fluor à la surface par rapport à 1% sur l'échantillon non fonctionnalisé. Dans le cas de l'oxygène, celui-ci est légèrement moins présent à la surface après modification, avec 1,8% d'oxygène en moins à la surface. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'oxyde natif du SiN PECVD a été pulvérisé par la décharge CCP H<sub>2</sub>. Ces deux éléments sont des contaminants présents dans la chambre de gravure. L'oxygène provient des parois du réacteur composé d'oxyde d'yttrium et le fluor est du fluor résiduel restant des procédés utilisant le NF<sub>3</sub>. Cette modification de la surface s'accompagne par

l'apparition de nouvelles liaisons. Ainsi en plus des liaisons attribuables au SiN à 101,6 et à 397,7 eV [Sahu et al., 2003] et à l'oxyde natif à 103,4 eV [Sahu et al., 2003], les orbitales du silicium et de l'azote montrent l'apparition de nouvelles liaisons à 102,7 et 398,8 eV. Cette contribution peut être attribuée à des liaisons de type SiON [Sahu et al., 2003] ce qui montre que de l'oxygène venant des parois est implanté dans le réseau de SiN. De même, du fluor est incorporé à la surface avec l'apparition de liaisons SiOF à 103,9 eV [Bosman et al., 1996].

Ces observations sont similaires à celles faites sur SiN LPCVD par Renaud [Renaud, 2020]. Dans son cas, les échantillons avaient été désoxydés avant exposition au plasma H<sub>2</sub> et de l'oxygène a été détecté à la surface du matériau.

La surface a aussi été analysée par AR-XPS afin d'obtenir un profil en profondeur. Les profils obtenus par le logiciel de traitement de données sont présentés sur la Figure V-10. Pour que la figure soit plus claire les liaisons issues de Si2p et N1s ont été regroupées.

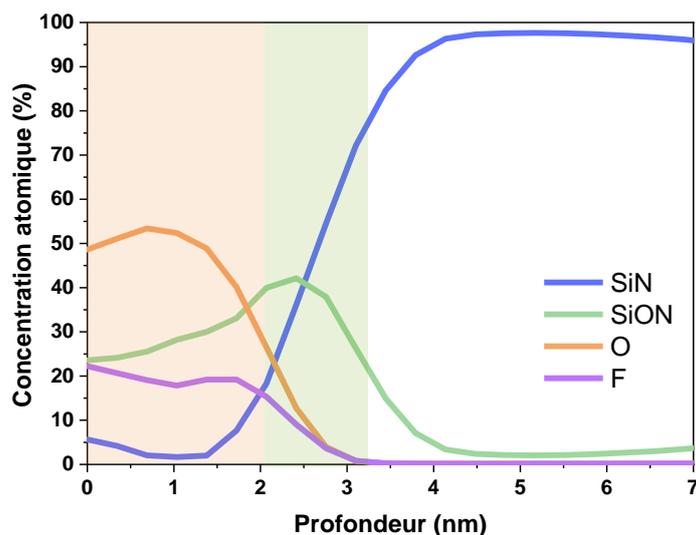


Figure V-10 – Profil de la composition en profondeur d'un SiN PECVD fonctionnalisé par H<sub>2</sub> obtenue par AR-XPS avec la correspondance avec la mesure XRR (zones de couleurs).

Le profil montre la présence de deux couches, une première couche de 2 nm riche en fluor et oxygène et une deuxième couche transitoire de 1,2 nm dont les liaisons ont été attribuées à SiON. L'épaisseur totale de SiN modifiée selon cette analyse est de 3,2 nm contre 6 nm pour l'épaisseur donnée par XRR. Cependant les profondeurs données par le modèle AR-XPS ne sont pas forcément représentatives de la réalité et sont plutôt données à titre indicatif. Il faut également noter que l'hydrogène n'étant pas détecté par XPS, les modifications par son implantation ne sont pas visibles et pourraient très

bien aller au-delà des 4 nm modifiés et se rapprocher des 6 nm donnés par les analyses XRR.

Le profil obtenu par AR-XPS est découpé de façon semblable au profil en épaisseur donné par XRR avec une première couche plus épaisse suivi d'une couche plus fine dont la composition est proche du matériau brut. L'analyse AR-XPS permet donc d'étoffer les résultats obtenus par XRR. Après exposition au plasma H<sub>2</sub>, le SiN est composé d'une couche riche en fluor et oxygène peu dense de 3,6 nm d'épaisseur (selon l'XRR) et d'une deuxième couche de 2,4 nm d'épaisseur qui a une densité proche du reste du matériau.

### 2.1.2.c) Composition de la couche modifiée déterminée par ToF-SIMS

La surface de SiN a aussi été analysée par ToF-SIMS afin de pouvoir observer l'hydrogène qui n'est pas détectable par XPS. Le profil de composition du SiN PECVD après exposition à un plasma de H<sub>2</sub> à 50 W pendant 60 s est donné sur la Figure V-11. Ce profil est en bon accord avec les données obtenues par XPS et XRR avec une implantation de fluor et, en moindre quantité, d'oxygène sur les 4 premiers nanomètres suivi d'une implantation d'hydrogène jusqu'à 6 nm de profondeur, ce qui confirme l'hypothèse émise plus haut.

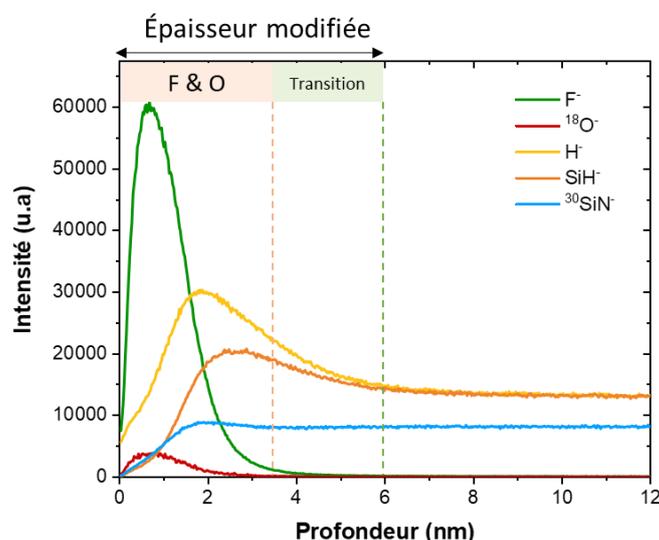


Figure V-11 – Profil de composition en profondeur d'une couche de SiN PECVD modifié avec un plasma H<sub>2</sub> pendant 60s, obtenus par ToF-SIMS.

La Figure V-12 permet de comparer les teneurs en oxygène, hydrogène et fluor de la surface avant et après modification par le plasma d'hydrogène. Le fluor est implanté en surface en plus grande quantité que la contamination de surface présente sur l'échantillon de référence. De même, l'hydrogène est présent sur les 6 premiers

nanomètres de façon marquée par rapport à la teneur du matériau brut. Un peu d'oxygène est aussi implanté en surface sur la même profondeur que le fluor mais cette implantation est beaucoup moins marquée que celle du fluor.

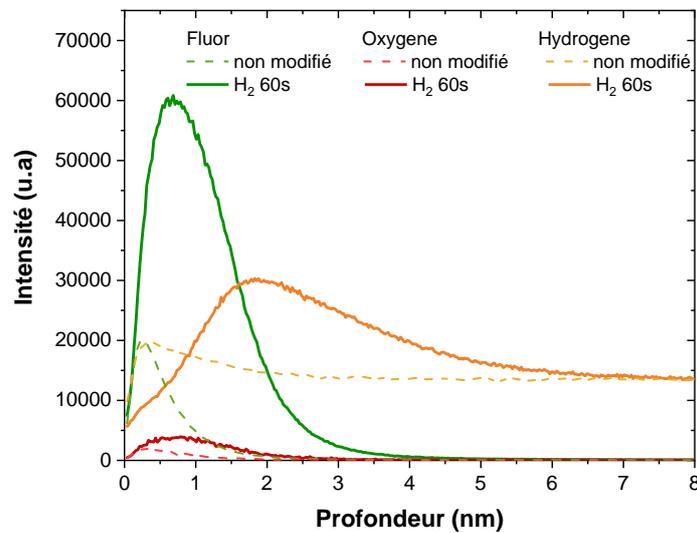


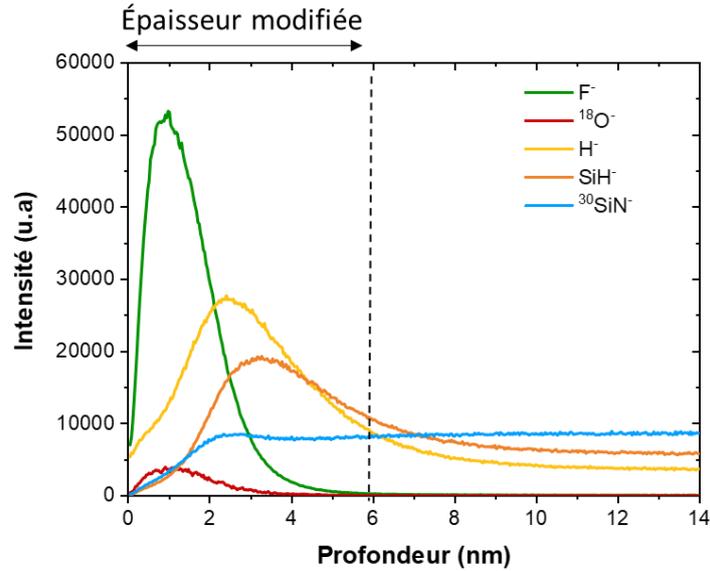
Figure V-12 – Teneur en hydrogène, en fluor et en oxygène du SiN PECVD sans modification (pointillé) et après modification avec un plasma d'hydrogène.

Contrairement aux autres caractérisations, l'appareil utilisé pour réaliser les analyses ToF-SIMS n'est pas le même que l'étude menée par Renaud [Renaud, 2020]. Par conséquent la mesure ToF-SIMS a aussi été reproduite sur le SiN LPCVD afin de pouvoir comparer les profils obtenus. Le profil de composition en profondeur est donné en Figure V-13a).

Comme pour le SiN PECVD, l'exposition au plasma CCP d'hydrogène se solde par l'implantation de fluor et d'oxygène à la surface du nitrure de silicium. L'hydrogène est aussi implanté et comme sur le SiN PECVD, celui-ci est implanté plus profondément que le fluor et l'oxygène. Il semble être implanté légèrement plus profondément que sur le SiN PECVD avec une queue de distribution allant jusqu'à 10 nm.

Dans le cas du SiN LPCVD, l'exposition au plasma change la surface du matériau de façon encore plus drastique que pour le SiN PECVD ce qui pourrait expliquer la vitesse de gravure différente des 8 premiers nanomètres sur SiN LPCVD (cf. Figure V-6a)). En effet dans le cas du SiN PECVD, le matériau brut est déjà riche en hydrogène. Si l'on exclut l'ajout de fluor et d'oxygène, l'implantation d'hydrogène ne modifie pas suffisamment le matériau pour que des vitesses de gravure différentes de la couche implantée soient observées.

a)



b)

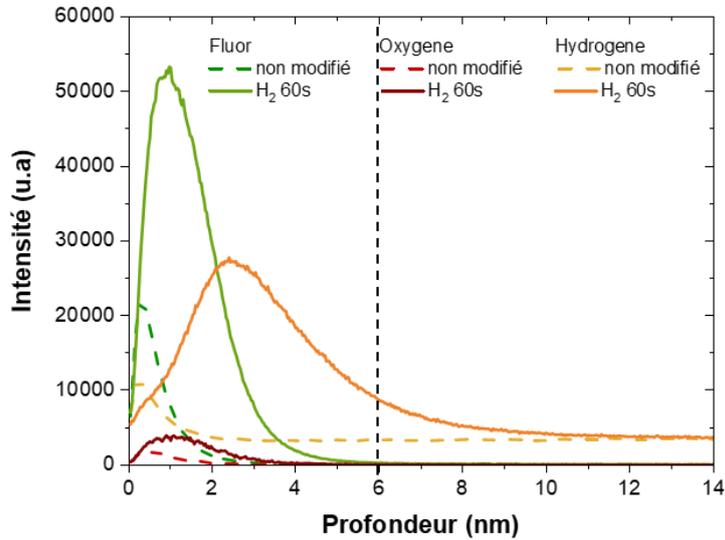


Figure V-13 – a) Profil de composition en profondeur d'une couche de SiN LPCVD modifié avec un plasma H<sub>2</sub> pendant 60 s, obtenus par ToF-SIMS. b) Comparaison des teneurs en fluor, hydrogène et oxygène entre un échantillon modifié et non modifié.

### 2.1.3. Ions mis en jeu lors de la modification et mécanismes d'activation de la gravure

Afin de mieux comprendre l'activation de la gravure, le flux et l'énergie des ions de la décharge CCP en H<sub>2</sub> ont été étudiés par RFEA (pour *Retarding Field Energy Analyzer*) dont le principe a été décrit dans la section 4.1 du chapitre II. La distribution en vitesse des ions pour différentes puissances appliquées est présentée sur la Figure V-

14. La distribution a une forme en selle à cheval caractéristique des ions subissant les oscillations dans la gaine du plasma [Gahan et al., 2008; Kawamura et al., 1999; Kuypers and Hopman, 1988, 1990]. L'écart entre les pics est caractéristique d'une masse d'ion donnée : plus la masse de l'ion est élevée, plus l'écart entre les pics est faible [Dubois, 2016; Kawamura et al., 1999]. La queue de distribution vers les plus basses énergies est due à des collisions entre les ions dans la gaine. L'augmentation de la puissance se traduit logiquement par un flux d'ions plus important et un décalage de l'énergie moyenne des ions vers des valeurs plus hautes. En l'absence de mesure de flux des ions, il est impossible de calculer la masse des ions à partir des distributions en énergie des ions.

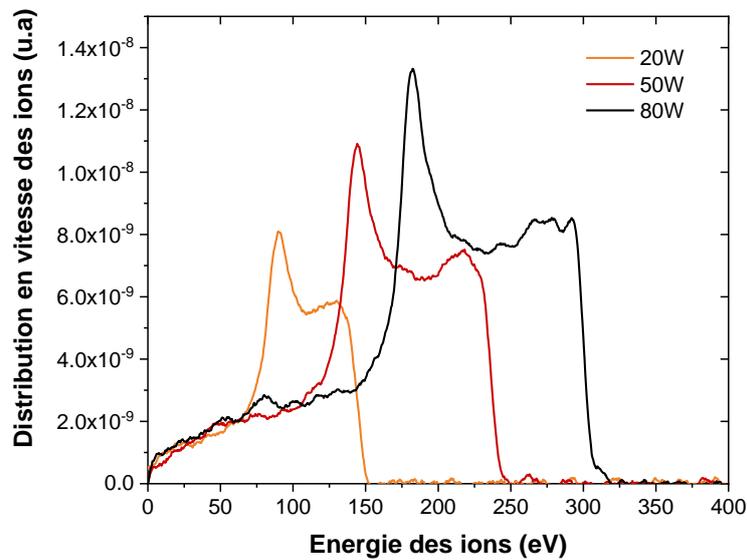


Figure V-14 – Distribution en vitesse des ions en fonction pour différentes puissances de bias appliquées dans un plasma CCP d'hydrogène à 50 mTorr.

Il est possible d'extraire l'énergie moyenne des ions à partir de la Figure V-14. A partir de cette valeur extraite de la mesure RFEA, la profondeur moyenne implantée pour différents types d'ions peut être simulée via le logiciel SRIM [Ziegler and Biersack, 1985]. L'utilisation de ce logiciel qui prend en compte la nature du substrat permet d'obtenir une projection de l'épaisseur implantée selon le type d'ions choisis pour un matériau donné. Dans le cas de la décharge H<sub>2</sub>, plusieurs études ont pointé l'existence des ions H<sup>+</sup> et H<sub>3</sub><sup>+</sup> [Ahmad et al., 2013; Dubois, 2016; Sode et al., 2013]. En présence d'oxygène, comme c'est le cas dans cette étude l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> peut aussi être présent [Dubois, 2016]. Si l'on simule l'épaisseur implantée par ces différents ions à l'aide de SRIM avec l'énergie moyenne des ions mesurée, il est possible de comparer ces épaisseurs simulées avec les valeurs mesurées par XRR. Ces valeurs sont tracées sur la Figure V-15. Il semble que les ions majoritaires présents dans la décharge H<sub>2</sub>, ne soient

pas les ions H<sup>+</sup> ou H<sub>3</sub><sup>+</sup> mais des ions plus lourds tel que H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. La corrélation entre les mesures XRR et la simulation issue de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> n'est pas parfaite, il est donc possible que l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ne soit pas le seul responsable de l'implantation et que les ions H<sup>+</sup> ou H<sub>3</sub><sup>+</sup> participent aussi. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, du fluor est aussi présent en surface en grande quantité, il est donc possible que l'ion F<sup>-</sup>, de même masse que l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, soit aussi présent dans la décharge et participe de concert à la modification de la surface. L'implantation d'oxygène à la surface soutient la présence d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans le plasma H<sub>2</sub>.

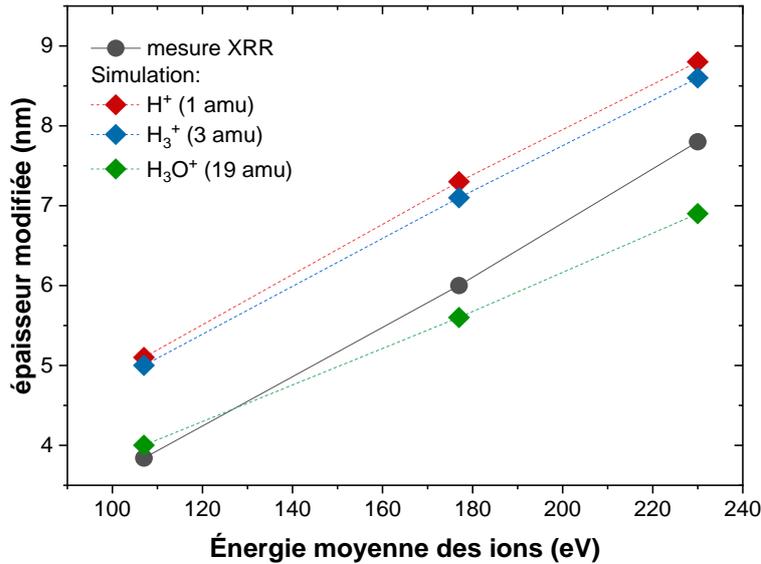


Figure V-15 – Epaisseur implantée simulée par SRIM et corrélation avec les mesures XRR pour différentes énergie des ions.

À la vue de ces résultats et de la caractérisation de la surface, l'activation de la gravure pendant la post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He semble être due à la présence d'hydrogène à la surface. L'oxygène semble aussi important car la gravure n'a pas lieu sans oxyde natif. Il semble donc que dans le cas de la modification par plasma d'hydrogène, l'activation de la gravure soit possible grâce à la création de liaisons OH à la surface. Ces liaisons peuvent former des liaisons hydrogènes avec les réactants neutres responsables de la gravure tel que HF et NH<sub>3</sub> pour faciliter leur adsorption. La création de ces liaisons ainsi que la suroxydation qui est observée pourraient être attribuées aux ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

Par rapport au SiN LPCVD, le SiN PECVD est déjà riche en hydrogène et bien que la modification de la surface par H<sub>2</sub> permette d'activer la gravure, elle ne permet pas d'obtenir une vitesse de gravure différente sur l'épaisseur implantée comme c'est le cas pour le SiN LPCVD.

## 2.2. Modification par d'autres types d'ions

En vue de cycler l'étape de modification et l'étape de retrait, il est important d'optimiser la fenêtre de sélectivité entre zone fonctionnalisée et zone non fonctionnalisée (cf. Figure V-7). Afin de comprendre l'impact de l'étape de modification sur les temps d'incubation et sur les vitesses de gravure sur SiN PECVD, différentes chimies de modification de la surface ont été testées. L'oxygène semble jouer un rôle important dans l'adsorption de réactants à la surface, un plasma de type O<sub>2</sub> a par conséquent été étudié. Pour mieux comprendre les mécanismes, le NH<sub>3</sub> a aussi été utilisé comme chimie de modification. Enfin, dans le but de potentiellement modifier le temps d'incubation, le N<sub>2</sub> a été utilisé comme source de modification.

### 2.2.1. Activation de la gravure

La gravure par post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He a une nouvelle fois été suivie par ellipsométrie in situ pour les conditions décrites dans le Tableau V-2. Les cinétiques de gravure du SiN PECVD pour les différents types de chimies utilisées lors de l'étape de modification sont tracées sur la Figure V-16.

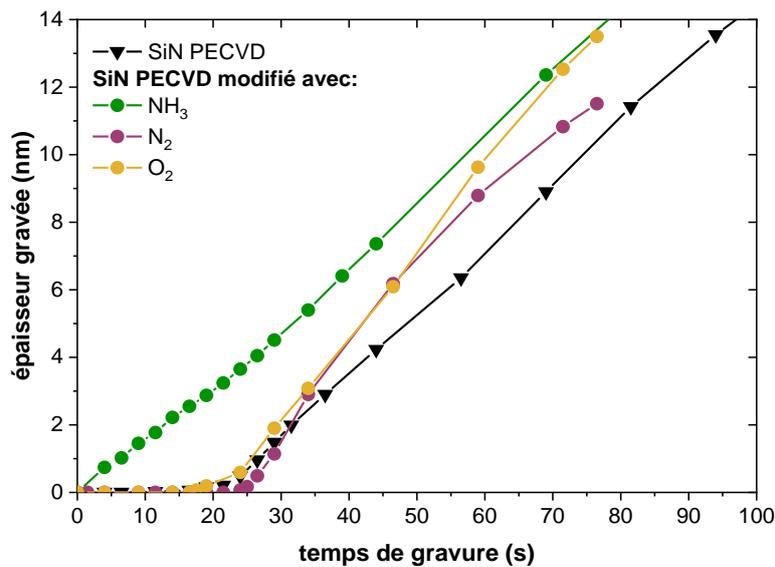


Figure V-16 – Cinétiques de gravure du SiN PECVD dans une post-décharge de type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He (250 W/2,5 Torr/100 °C) pour différents types de modification par plasma CCP.

Les modifications par N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> n'ont aucun impact sur le temps d'incubation. En revanche, la cinétique de gravure semble légèrement plus importante que celle du SiN non modifié sur les 8 premiers nanomètres.

En revanche, la modification par plasma CCP avec NH<sub>3</sub> active la gravure de la même façon que l'hydrogène. Le temps d'incubation est inexistant et la vitesse de

gravure est similaire à celle obtenue avec la modification par H<sub>2</sub> avec 0,16 nm.s<sup>-1</sup>. Afin de mieux comprendre l'impact d'une modification par ces différentes chimies sur la gravure post-décharge, les surfaces du SiN PECVD ont été caractérisées après modification.

## 2.2.2. Caractérisation chimique de la surface de SiN PECVD fonctionnalisée par implantation

### 2.2.2.a) Analyse de la surface par XPS

La composition de la surface de SiN après exposition à la décharge de O<sub>2</sub>, de N<sub>2</sub> ou de NH<sub>3</sub> a été analysée par XPS en mode standard. Dans le cas de la modification par O<sub>2</sub>, le SiN est beaucoup plus oxydé et présente un peu plus de fluor mais les spectres XPS ne font pas apparaître de nouveaux pics par rapport au SiN PECVD sans modification (cf. section II-3.3). La modification par N<sub>2</sub> se traduit par une quantité de fluor plus importante à la surface et moins d'oxygène. Le pic correspondant aux liaisons SiON à 102,7 eV est à nouveau détecté. La modification par plasma de NH<sub>3</sub> entraîne la formation du même environnement chimique que la modification par H<sub>2</sub> avec l'apparition de liaisons SiON et l'ajout de fluor sur l'oxyde SiOF. La répartition des différents pics regroupés par famille est donnée sur la Figure V-17.

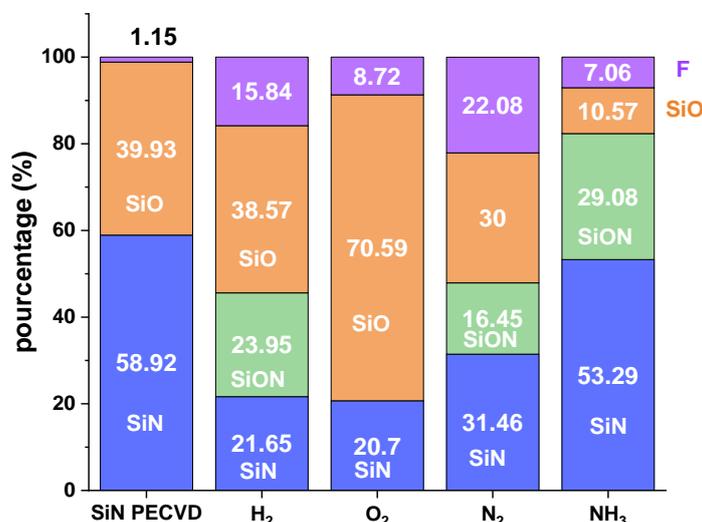


Figure V-17 – Composition de la surface de SiN PECVD obtenue par XPS en mode standard après exposition à des décharges CCP d'hydrogène, d'oxygène, et d'azote et de NH<sub>3</sub>.

L'inclusion d'oxygène à elle seule ne permet pas d'activer la gravure comme le montre la composition des différentes modifications. De même, toutes les surfaces présentent une contamination au fluor plus importante après exposition au plasma. Ce

fluor ne semble donc pas responsable de l'activation de la gravure. Également, l'apparition de liaison SiON n'est pas responsable de l'activation de la gravure comme le montre la modification par N<sub>2</sub>. Dans le cas de la modification par NH<sub>3</sub>, la contamination par le fluor est moitié moins marquée que pour la modification par H<sub>2</sub>. La contribution de l'oxyde natif est plus faible tandis que la proportion de liaisons SiON est plus élevée. L'activation de la gravure est donc due à un autre facteur.

### 2.2.2.b) Analyses complémentaires pour la modification par NH<sub>3</sub>

Des analyses complémentaires en XRR et ToF-SIMS ont été réalisées sur le SiN PECVD après modification par plasma CCP NH<sub>3</sub> afin de comprendre les mécanismes d'activation de la gravure.

Le résultat de l'ajustement du modèle XRR pour les modifications par H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> est donné sur la Figure V-18. L'épaisseur modifiée par NH<sub>3</sub> est plus faible que celle modifiée par H<sub>2</sub> avec 3,5 nm pour NH<sub>3</sub> contre 6 nm pour H<sub>2</sub>. Cette différence est attribuable à la différence de composition du plasma. Le plasma d'hydrogène est a priori composé de plus d'ions légers qui peuvent pénétrer dans le matériau plus profondément que ceux issus de la décharge NH<sub>3</sub>. La densité des deux couches créées est plus faible après modification par NH<sub>3</sub> probablement du fait de ces ions lourds.

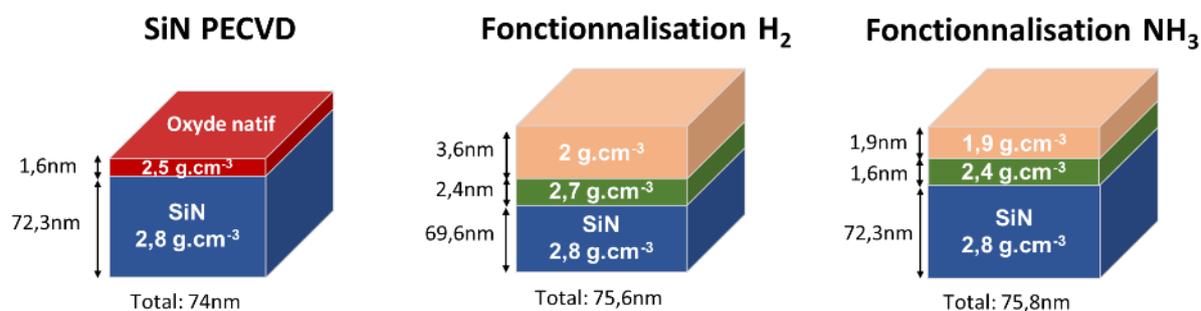


Figure V-18 – Profil des densités et des épaisseurs pour un SiN PECVD non modifié, modifié par un plasma H<sub>2</sub> et modifié par un plasma NH<sub>3</sub>.

La composition de la surface a été aussi étudiée par ToF-SIMS afin de détecter l'hydrogène. Les résultats sont tracés sur la Figure V-19. Les profils du fluor et de l'oxygène confirment les observations réalisées suite aux mesures XPS : la quantité de fluor ajoutée à la surface est plus faible avec la fonctionnalisation NH<sub>3</sub> qu'avec celle en H<sub>2</sub>, les deux implants ajoutent de l'oxygène dans la même proportion. Le fluor est implanté moins profondément dans le cas de la modification par NH<sub>3</sub> tandis que l'oxygène est présent sur la même profondeur pour les deux types de modifications.

L'hydrogène est implanté en bien plus faible quantité par la chimie NH<sub>3</sub> que par la chimie H<sub>2</sub>. Celui-ci est implanté sur les 3,5 premiers nanomètres de la surface ce qui correspond avec l'épaisseur modifiée totale mesurée par XRR.

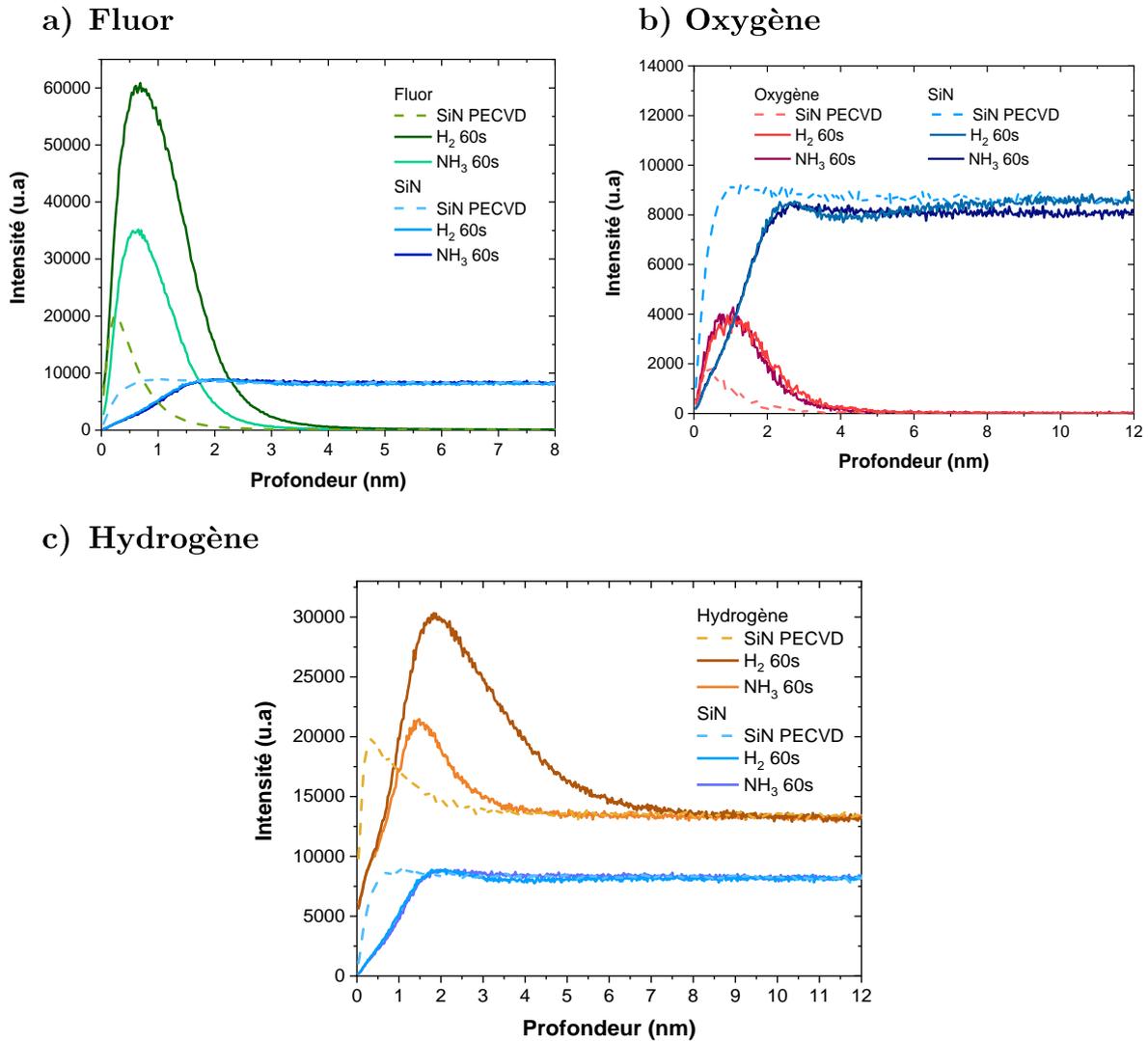


Figure V-19 – a) Profils de composition en profondeur en a) fluor, b) oxygène et c) hydrogène d'une couche de SiN PECVD modifiée avec un plasma H<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> pendant 60 s, obtenus par ToF-SIMS.

À la vue de ces analyses il semblerait que cela ne soit ni le fluor ni l'oxygène qui permette de réduire le temps d'incubation lors de gravure par post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He mais bien la présence d'hydrogène en surface.

### 2.2.3. Flux et énergie des ions pour les différents types de modification

Les distributions en énergie des ions obtenus par RFEA pour les différents types de décharges CCP sont présentées sur la Figure V-20. Dans le cas de la décharge d'O<sub>2</sub>,

la distribution est décalée vers les basses énergies du fait d'une gaine collisionnelle. Le flux d'ions est bien plus faible que pour la décharge par H<sub>2</sub>. Pour l'azote, le flux de courant est extrêmement faible et ne permet pas de mesurer une énergie moyenne des ions. Dans le cas de la décharge par NH<sub>3</sub>, la distribution est décalée vers les énergies plus basses comme pour l'oxygène ce qui sous-entend de nombreuses collisions dans la gaine. L'énergie moyenne de la distribution est de 125 eV à 50 W ce qui est beaucoup plus faible que celle pour un plasma d'hydrogène. Cette observation coïncide avec l'épaisseur modifiée bien plus faible observée par XRR.

Globalement les flux d'ions mesurés sont faibles pour les trois types de décharges et la nature collisionnelle des gaines ne permet pas de distinguer plusieurs  $\Delta E$  et donc plusieurs types d'ions. Ces mesures ne nous ont donc pas permis d'effectuer le même raisonnement que pour la décharge H<sub>2</sub>.

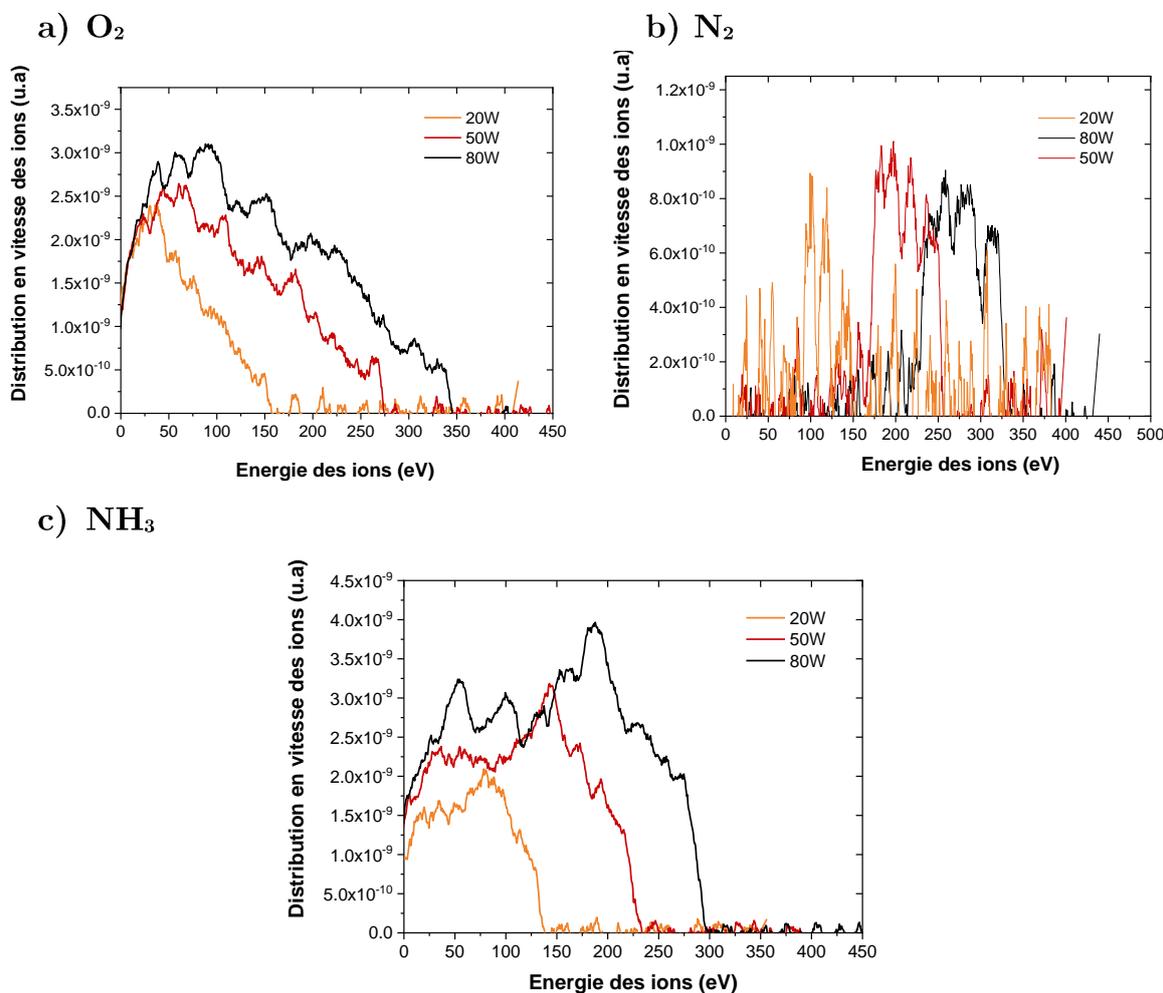


Figure V-20 – Distributions en énergie des ions obtenus par RFEA pour la décharge CCP a) d'O<sub>2</sub>, b) de N<sub>2</sub> et c) de NH<sub>3</sub> à 50 mTorr pour différentes puissances appliquées.

### **2.3. Conclusion sur les mécanismes d'activation de la gravure du SiN PECVD en post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> par une étape de fonctionnalisation**

Plusieurs chimies de modifications de la surface ont été étudiées afin de mesurer l'impact sur les temps d'incubation et les vitesses de gravure. Les seules chimies qui permettent d'activer la gravure sont celles qui contiennent de l'hydrogène. Les autres n'ont eu aucun impact sur les temps d'incubation. Les vitesses de gravure ne sont pas modifiées lorsqu'il y a activation de la gravure (dans le cas du H<sub>2</sub> et du NH<sub>3</sub>) mais les échantillons modifiés par O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> semblent se graver plus rapidement. Dans le cas de la modification par l'oxygène cette vitesse de gravure plus élevée est logique car le SiO<sub>2</sub> se grave toujours plus rapidement que le SiN.

Toutes les chimies conduisent à l'incorporation de fluor et d'oxygène. La différence pour NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub> est que ces chimies de modification incorporent aussi de l'hydrogène. Il semble donc raisonnable de penser que l'activation de la gravure soit liée à la présence d'hydrogène en surface. La formation de liaisons hydrogène en grande quantité peut permettre de favoriser la physisorption des réactants à la surface. Ces liaisons sont probablement du type Si-OH du fait de l'importance de l'oxygène en surface. Dans le cas du SiN LPCVD, l'inclusion d'hydrogène dans la surface se solde par une vitesse de gravure différente de l'épaisseur modifiée tandis que le SiN PECVD qui est déjà riche en hydrogène ne connaît pas cet effet. Le fait que le SiN PECVD soit riche en hydrogène pourrait expliquer les temps d'incubations bien plus courts observés sur celui-ci par rapport au SiN LPCVD. En effet une certaine quantité de liaisons hydrogènes devraient être présente sur le SiN PECVD et ce même sans implantation.

## **3. Application de l'activation de la gravure : procédé de gravure cyclé**

Comme montré sur la Figure V-7, lorsque la surface est fonctionnalisée par une décharge CCP H<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>, la gravure dans la post-décharge démarre directement sans temps d'incubation. Les zones modifiées qui sont horizontales du fait de la modification anisotrope par les ions seront donc gravées préférentiellement par rapport aux zones verticales qui ne sont pas modifiées.

Cette gravure est appliquée à la gravure des espaceurs afin de prouver la sélectivité topographique du procédé. Les deux étapes de modification de la surface et de gravure sont cyclées dans le même réacteur.

### 3.1. Caractérisation du procédé cyclé

Le procédé cyclé est rendu possible grâce au réacteur qui permet d’alterner étape de modification de la surface par implantation CCP et étape de gravure par plasma post-décharge. Suite à l’étude menée au-dessus, le choix a été fait de modifier la surface par un plasma de type H<sub>2</sub> pour activer la gravure et le plasma de retrait est le plasma de type NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He. Les conditions de gravure sont données dans le Tableau V-3, afin de rester dans la fenêtre de sélectivité décrite sur la Figure V-7. Le temps de gravure lors de l’étape de retrait est fixé à seulement 15 s.

	Débit gaz (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)		Temps (s)	Température (°C)
			CCP 1	CCP 2		
(1)	H <sub>2</sub> (500)	50	50	-	60	100
(2)	NF <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> /He 40/400/1400	2500	-	250	15	

Tableau V-3 – Conditions des deux étapes de gravure cyclée.

Ces deux étapes sont séparées par des étapes de montée et de descente en pression incompressibles qui font qu’un cycle complet de gravure prend environ 4 minutes. Le procédé a d’abord été étudié sur coupon de SiN PECVD avant d’être appliqué à des plaques contenant des motifs.

Les épaisseurs du SiN et des sels ont été suivies par ellipsométrie cinétique in-situ pendant 6 cycles. La variation des épaisseurs de SiN et des sels fluorés en fonction du temps est tracée sur la Figure V-21. Chaque cycle retire 5 nm de SiN PECVD dont 1 nm dû à la pulvérisation du SiN lors de l’étape de modification par H<sub>2</sub> et 4 nm retiré par la post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He. Lors de l’exposition à la post-décharge, l’épaisseur de sels augmente rapidement pour atteindre une valeur d’environ 20 nm. Une fois que la post-décharge de 15 s est terminée cette épaisseur diminue rapidement lors de l’étape de redescende en pression pour préparer la nouvelle décharge CCP. De ce fait, la surface du SiN ne présente plus de sels lorsqu’un nouveau cycle démarre. Chaque cycle est donc répétable avec une épaisseur retirée par cycle constante.

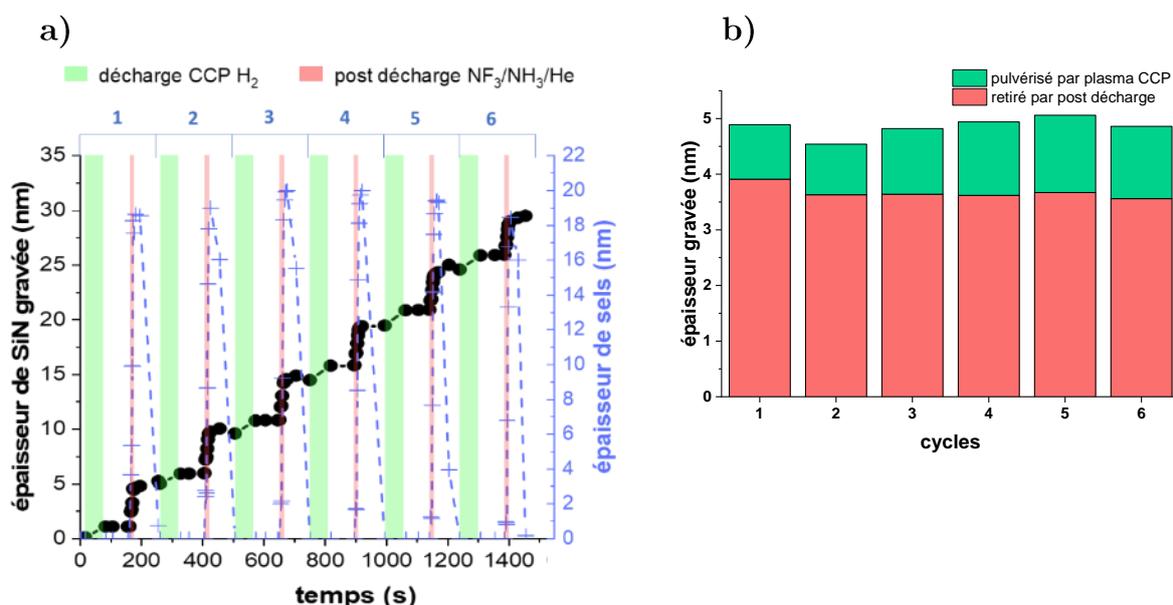


Figure V-21 – a) Evolution des épaisseurs du SiN PECVD et des sels pendant un procédé cyclé. b) Epaisseur de SiN PECVD gravé par cycle selon qu'elle soit pulvérisée par l'étape de modification ou retirée par la post-décharge.

La composition de la surface a été analysée par XPS après chaque étape du procédé cyclé afin d'observer la variation de l'état de la surface. Pour éviter les contaminations possibles de la plaque, l'ensemble de ces mesures a été mené sans que la plaque soit déposée sur le chuck. En effet à la fin du procédé, une étape de dechuck qui correspond à un court plasma d'hélium ou d'hydrogène est faite pour évacuer les charges électrostatiques et pour pouvoir sortir la plaque de la chambre de gravure. Cette étape peut modifier la surface par redépôt de produits de gravure ou par implantation d'hélium et d'hydrogène à la surface. Après exposition à la décharge CCP ou à la post-décharge, la plaque est transférée sous vide vers la chambre de l'XPS. Les variations de composition de la surface du SiN PECVD selon l'étape dans le procédé cyclé sont tracées sur la Figure V-22.

Le SiN avant le démarrage des cycles a une forte teneur en oxygène du fait de l'oxyde natif. Passé le premier cycle on peut considérer que l'oxyde natif est retiré, cependant de l'oxygène est toujours présent et implanté par l'étape de modification de la surface. A partir du deuxième cycle, lors de l'étape de retrait, cet oxygène est totalement retiré. En ce qui concerne le fluor, après la première étape de modification de la surface, la surface contient environ 15% de fluor. Ensuite, chaque décharge CCP ajoute du fluor à la surface et une grosse partie de celui-ci est retirée ensuite par la post-décharge. A partir du deuxième cycle, la réoxydation de la surface lors de chaque étape de modification conforte l'hypothèse que des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jouent un rôle. Cette réoxydation permet la reformation de liaisons OH à la surface qui semble être responsable de l'activation de la gravure. Même lorsque l'oxyde natif est complètement gravé, les étapes de modification de la surface permettent une légère réoxydation ce qui

semble être capital pour l'adsorption des réactants NH<sub>3</sub> et HF à la surface responsable de la formation des sels.

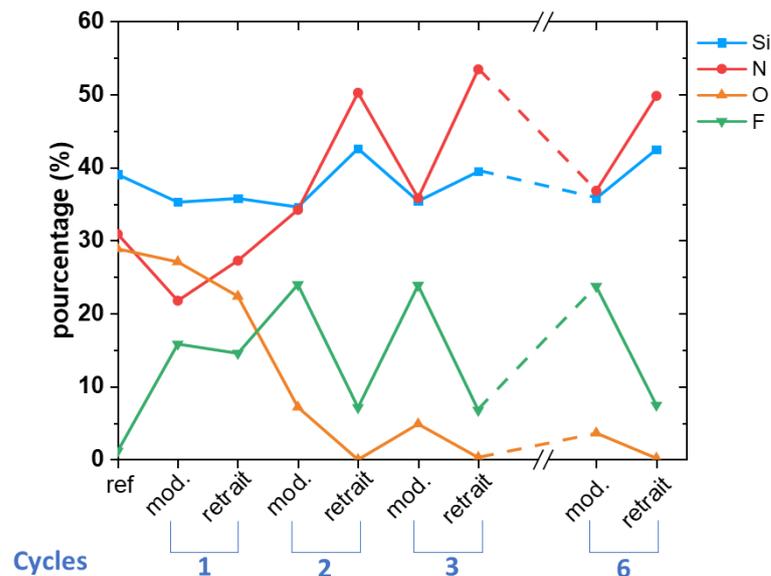


Figure V-22 – Variation de la composition chimique de la surface de SiN PECVD acquise par XPS en mode standard au cours d'un procédé cyclé après chaque étape de modification (mod.) et de gravure (retrait).

Ce procédé cyclé permet de retirer près de 5 nm par cycles de SiN PECVD de façon répétable, l'état de surface est aussi répétable à la fin de chaque cycle. Lorsque l'étape de retrait se termine la surface n'est plus oxydée mais contient toujours une contamination en fluor de près de 8% due à l'exposition à la post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He.

### 3.2. Application à la gravure des espaceurs

Le procédé de gravure cyclé présente l'avantage d'être reproductible et de permettre un contrôle fin de l'épaisseur de SiN gravé. De plus, la sélectivité élevée entre la surface modifiée et la surface non modifiée en fait un procédé extrêmement adapté aux gravures demandant une forte anisotropie. A la vue des vitesses de gravure relativement lentes, ce procédé devrait logiquement être appliqué sur des couches fines d'espaceurs (inférieures à 20 nm) pour des technologies avancées de type FinFet. Cependant, au début de la thèse une consommation trop importante du silicium SOI était obtenue après gravure par plasma ICP pour les espaceurs épais en SiN PECVD de la nouvelle technologie d'imageurs de STMicroelectronics. Le procédé cyclé a donc été évalué comme alternative pour réduire les défauts pour la gravure des espaceurs en SiN PECVD.

### 3.2.1. Échantillons

Pour des raisons d'intégration, les espaceurs de certaines technologies de capteurs d'images de STMicroelectronics sont en SiN PECVD plutôt que LPCVD. Ces espaceurs sont normalement déposés sur une couche d'oxyde de silicium. Deux types d'échantillons ont été utilisés. Le premier type d'échantillon (type A) correspond à des plaques de tests : une fine couche d'oxyde de 1 à 2nm d'épaisseur est recouverte par 45 nm de SiN déposé par PECVD. Les images obtenues par TEM de ces échantillons sont présentées en Figure V-23.

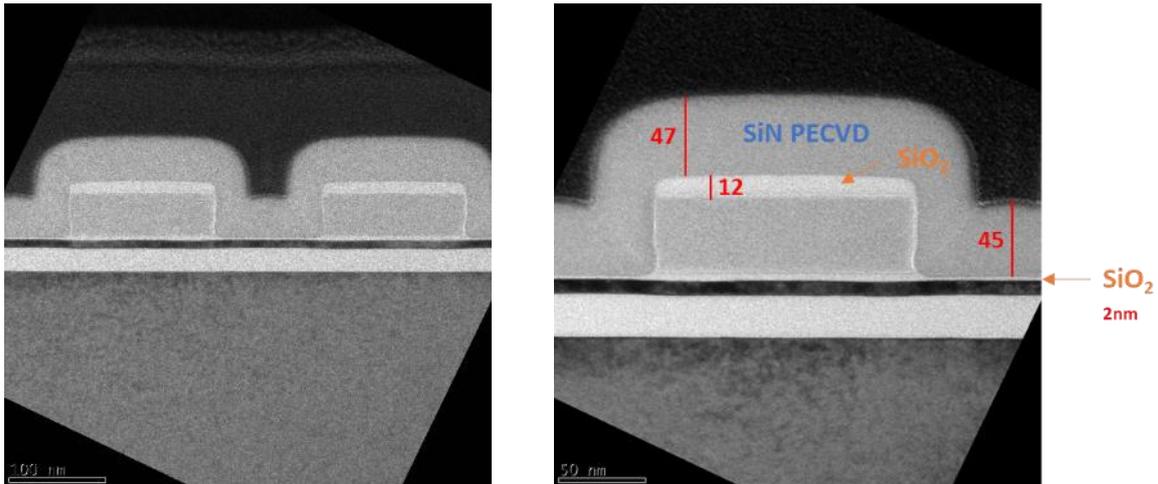


Figure V-23 – Images TEM des grilles et des dépôts d'oxyde et de nitrure de silicium PECVD de l'échantillon A. Les mesures indiquées sont en nm.

Le deuxième type d'échantillon (type B) correspond à l'intégration réelle des capteurs d'images avec les épaisseurs de SiN PECVD et d'oxyde qui sont celles utilisées dans la route de fabrication. Ces échantillons se caractérisent par un dépôt d'oxyde plus épais de 12 nm sur lequel sont déposés 60 nm de SiN PECVD. A noter que pour ce type d'échantillon l'espacement entre les grilles est plus élevé ce qui peut influencer sur la gravure. Les images TEM de ces échantillons sont présentées en Figure V-24.

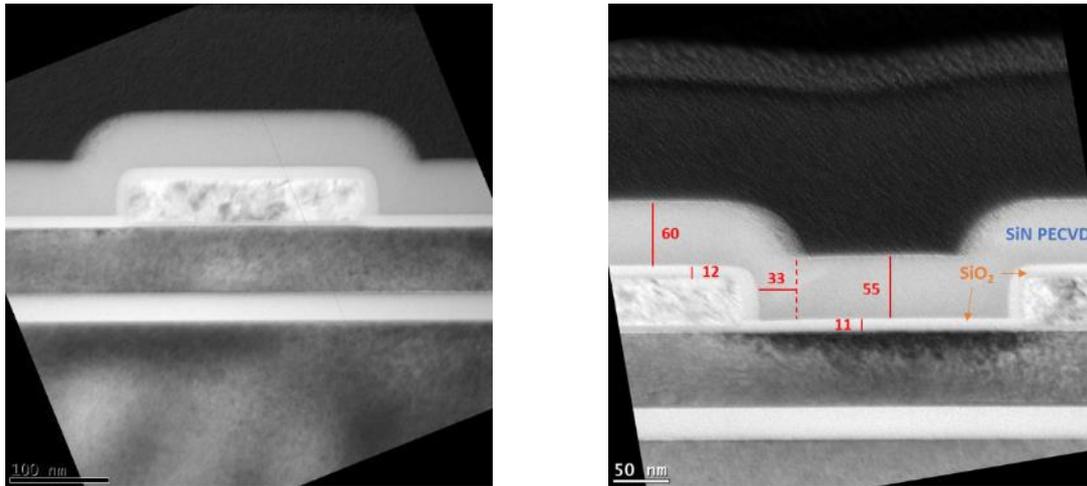


Figure V-24 – Images TEM des grilles et des dépôts d'oxyde et de nitrure de silicium PECVD de l'échantillon B. Les mesures indiquées sont en nm.

### 3.2.2. Résultats de la gravure cyclée

#### 3.2.2.a) Gravure cyclée des échantillons A

Afin de graver les 45 nm de SiN PECVD, il a été choisi d'effectuer 9 cycles dans les conditions décrites dans le Tableau V-3. Les images TEM après ce procédé cyclé sont données en Figure V-25.

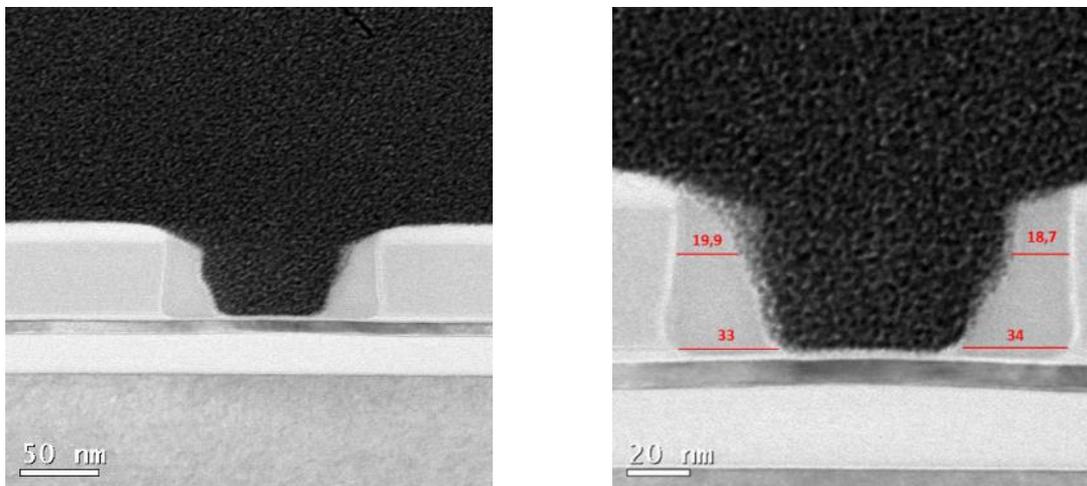


Figure V-25 – Images TEM des espaceurs des échantillons A après 9 cycles de gravure. Les mesures indiquées sont en nm.

La gravure des espaceurs semble complète au bout de 9 cycles. Les espaceurs ont des formes variables avec une épaisseur à mi-hauteur de grille qui peut varier de façon significative. Les creux observés sur les flancs de l'espaceur ne sont pas observés dans le cas d'une gravure classique par plasma de type ICP.

Par rapport à une gravure classique par plasma de type ICP, ce procédé cyclé présente l'avantage de ne pas entraîner de dommages dus au bombardement des ions. En effet, au début de la thèse, la recette appliquée entraînait une oxydation du silicium SOI qui n'était pas souhaitable. Un exemple de ce type de dommage, dans un cas extrême est donné sur la Figure V-26. Par comparaison, le procédé cyclé n'entraîne pas d'oxydation du silicium du moment que l'épaisseur de nitrure restant lors du dernier cycle est suffisante pour que les couches inférieures ne soient pas modifiées.

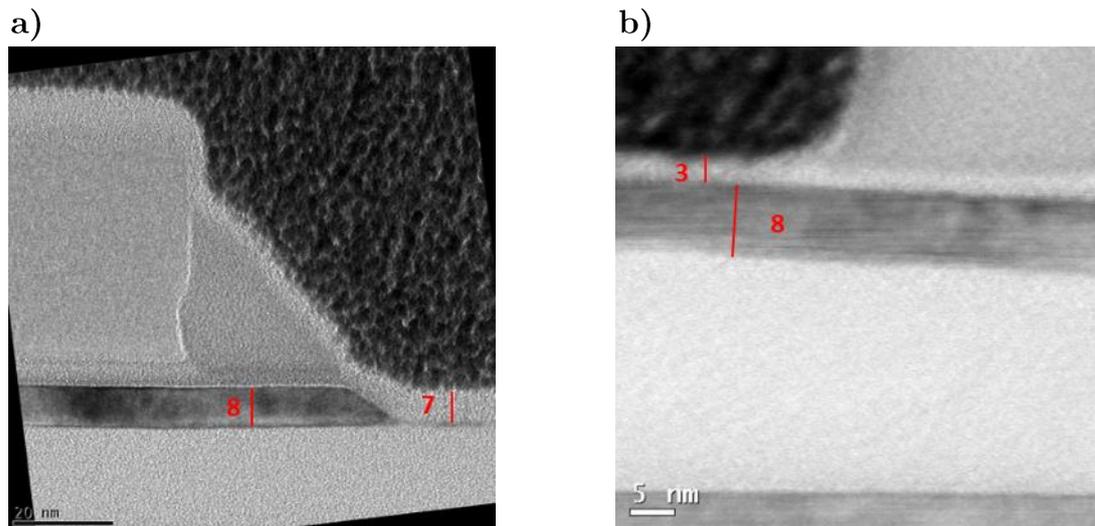


Figure V-26 – Images TEM du pied des espaceurs après a) une gravure ICP classique non optimisée et b) 9 cycles de gravure du procédé en deux étapes. Les mesures indiquées sont en nm.

### 3.2.2.b) Gravure cyclée des échantillons B

Afin de graver les 60 nm de nitrure de silicium, 12 cycles ont été appliqués à l'échantillon B. Les images correspondantes sont données sur la Figure V-27.

Au bout de 12 cycles la gravure du SiN n'est pas complète. Il reste environ 3 nm de matériau entre les grilles et entre 4 et 7 nm sur le dessus des grilles. Il manque donc au minimum un cycle de gravure pour compléter le retrait du SiN. Malheureusement par manque de temps, il n'a pas été possible d'appliquer les 13 cycles sur ces échantillons. En revanche, il est visible sur la Figure V-27 que le profil de l'espaceur est vertical et ne présente pas de creux comme c'était le cas de l'échantillon A. L'espace plus large entre les grilles par rapport à l'échantillon A semble résoudre ce problème.

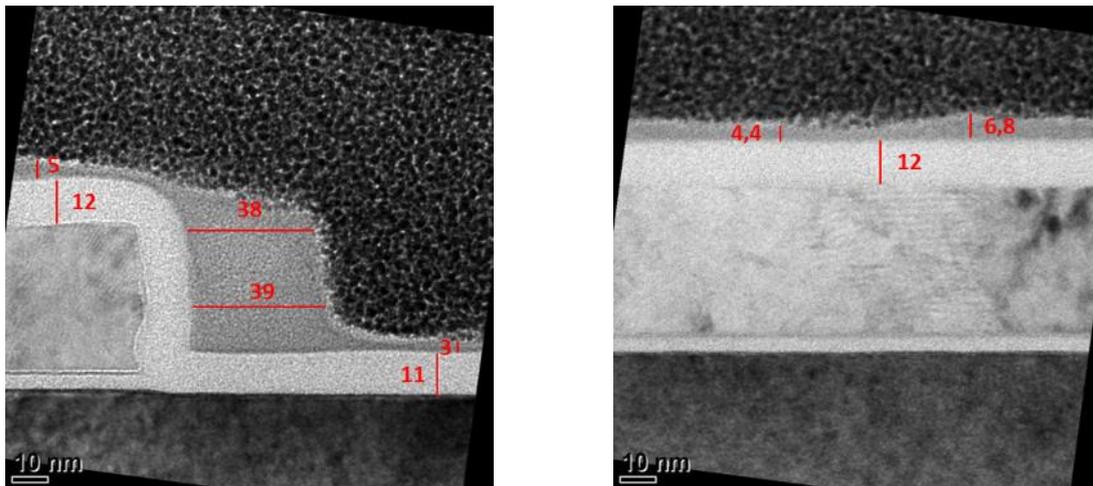


Figure V-27- Images TEM de l'espaceur de l'échantillon B après 12 cycles de gravure. Les mesures sont indiquées en nm.

La gravure par procédé cyclé semble donc très anisotrope avec une forte sélectivité des surfaces horizontales par rapport aux surfaces verticales. Cependant, le procédé est trop long pour être appliqué à des espaceurs aussi épais. En effet les 9 cycles nécessaires pour graver l'échantillon A prennent environ 36 minutes de procédé ce qui n'est pas envisageable dans un contexte industriel.

### 3.2.2.c) Approche hybride : gravure classique suivie d'une gravure cyclée

Afin d'éviter ces temps de gravure trop longs lors de gravure cyclée, une solution envisagée est de graver partiellement le SiN de façon classique par un plasma de type ICP puis d'effectuer une gravure par cycles sur les derniers nanomètres du matériau afin d'éviter l'endommagement des couches inférieures. La gravure classique par ICP peut donc être assimilée au *main etch* et le procédé cyclé à l'*over etch* qui permet de terminer la gravure sans endommagement de la surface. Les échantillons de type B ont été gravés sur le réacteur ICP du LTM qui est connecté au même bâti que la chambre gravure utilisée pour la post-décharge ce qui permet de transférer l'échantillon sous vide sans remise à l'air.

Le temps de gravure de la gravure par ICP a été ajusté de façon à conserver 15 nm du SiN. Les images correspondantes à cette gravure partielle sont données en Figure V-28.

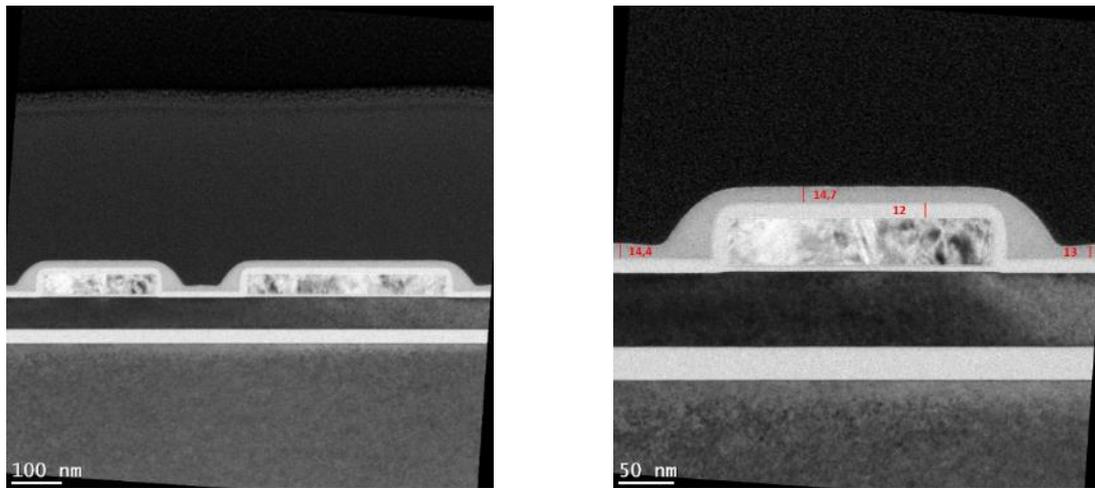


Figure V-28 – Images TEM des espaceurs après une gravure partielle par plasma ICP. Les mesures sont indiquées en nm.

A partir de cette gravure partielle, seulement 3 cycles de gravure modification/retrait sont nécessaires pour retirer le nitrure de silicium sur la grille et entre les grilles. Les résultats de cette gravure cyclée sont donnés en Figure V-29.

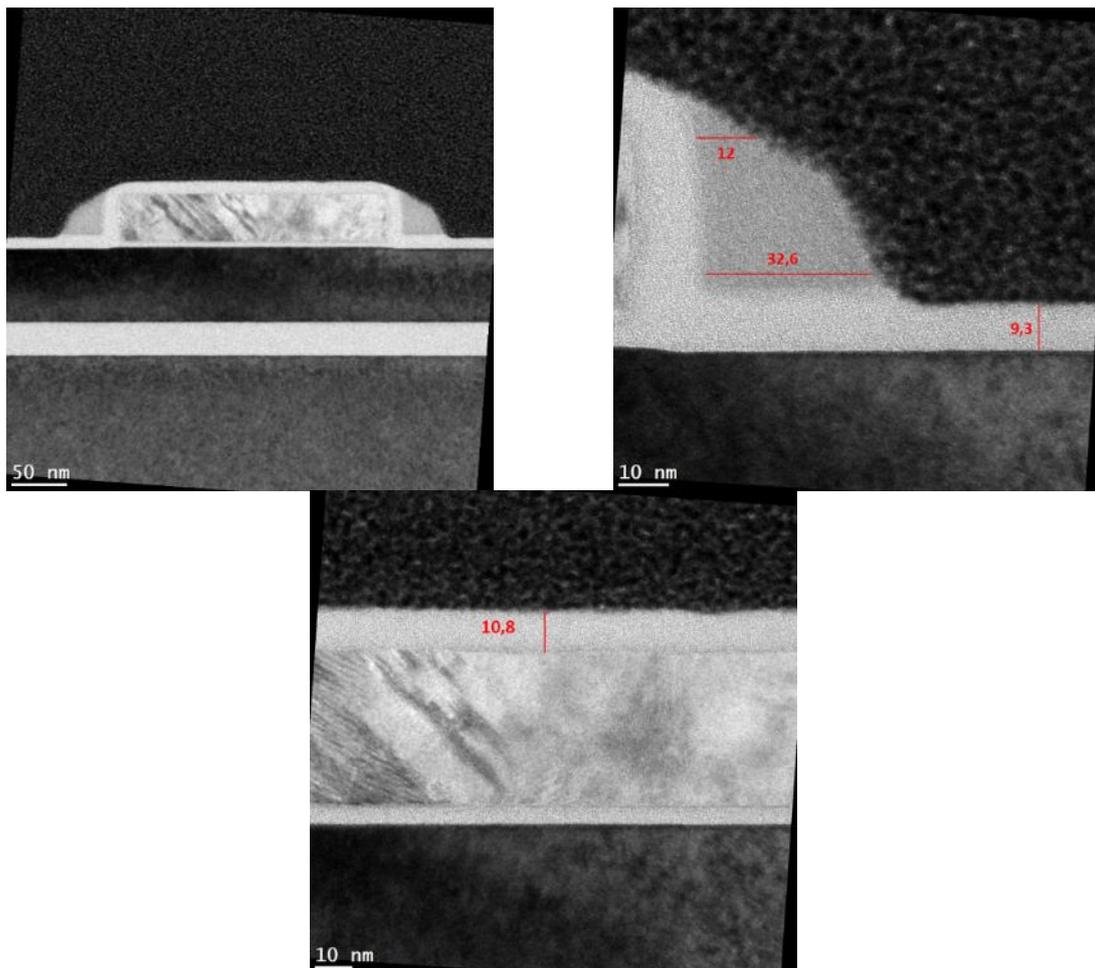
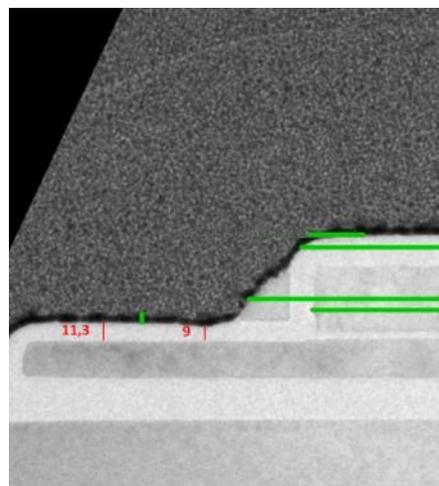


Figure V-29 – Images TEM de la grille et de l'espaceur après une gravure classique par ICP et 3 cycles de gravure modification/retrait. Les mesures sont données en nm.

Comme il est visible sur les images, l'ensemble du SiN a été retiré. Le profil de l'espaceur semble correspondre au profil du dépôt. Le pied de l'espaceur est plus fin que celui obtenu par la gravure entièrement cyclée du fait de l'influence de la gravure ICP. L'oxyde de silicium est consommé par la gravure cyclée. En effet 1,2 nm de l'oxyde de silicium a été consommé au-dessus de la grille et 1,7 entre les deux grilles. Cette consommation vient du fait que la gravure par post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He n'est pas sélective par rapport à l'oxyde, les sels pouvant se former sur le SiN comme sur le SiO<sub>2</sub>. De plus, lors du dernier cycle, pour les 5 nanomètres de SiN restants, l'étape de modification de la surface peut aussi affecter la surface d'oxyde et entraîner une activation de celle-ci. Cette consommation de l'oxyde de silicium n'est pas souhaitable et devrait normalement être maintenu en dessous de 1 nm. Le procédé cyclé tel qu'il a été appliqué est proche des spécifications mais nécessiterait une optimisation afin de limiter cette consommation.

En revanche, la consommation de l'oxyde est homogène pour l'ensemble de la distance entre les grilles ce qui n'est pas le cas pour l'oxydation causée par bombardement ionique qui est plus marquée au niveau des pieds des espaceurs. La Figure V-30 montre un exemple de consommation de l'oxyde obtenue après le procédé de gravure par ICP. Par conséquent, bien que cette consommation ne soit pas voulue son uniformité indique que la gravure cyclée si elle était optimisée offrirait de meilleurs résultats que la gravure ICP.



*Figure V-30 – Image TEM des espaceurs et de la grille après gravure ICP à STMicroelectronics. Les mesures sont indiquées en nm.*

## 4. Conclusion du Chapitre V

La sélectivité de la gravure par post-décharge à base de NF<sub>3</sub> peut être contrôlée, ce qui permet d'utiliser cette technique pour différentes applications. Ainsi la post-

décharge NF<sub>3</sub>/He a été appliquée au retrait sélectif du SiN SMT par rapport à l'oxyde de silicium avec succès. En effet la sélectivité obtenue est de 20 pour un mélange NF<sub>3</sub>/He sans H<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>. Cette sélectivité pourrait être encore améliorée via la mise à profit de l'augmentation de la vitesse gravure observée lorsque du H<sub>2</sub> est ajouté au mélange. Cette méthode de retrait du SiN SMT est donc prometteuse et présente une alternative au retrait par voie liquide qui est actuellement utilisée par STMicroelectronics.

Dans le cas de la post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>/He, l'activation de la gravure via une étape de fonctionnalisation de la surface permet d'obtenir une forte sélectivité entre surface modifiée et surface non modifiée. L'étude de l'étape de fonctionnalisation a révélé que la présence d'hydrogène dans la décharge CCP était importante pour que l'activation de la gravure en NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> ait lieu. Il semblerait que cette activation de la gravure soit due à la formation de liaisons OH en surface du matériau ce qui explique aussi l'importance de l'oxyde natif dans cette activation. Ces liaisons hydrogènes peuvent ensuite promouvoir la physisorption des réactants HF et NH<sub>3</sub> à la surface afin que les sels fluorés se forment. Seuls les plasmas à base de H<sub>2</sub> ou de NH<sub>3</sub> permettent d'activer la gravure.

Enfin la fenêtre de sélectivité obtenue grâce à l'activation de la gravure a été mise à profit afin d'obtenir une gravure topographique des espaceurs en SiN PECVD. Les étapes de modification et de retrait ont été cyclées dans le réacteur. Chaque cycle de cette gravure est répétable avec 5 nm de SiN gravé par cycle. L'état de surface est aussi répétable : chaque étape de modification de la surface permettant d'oxyder la surface et d'implanter de l'hydrogène tandis que l'étape de gravure laisse la surface sans trace d'oxyde. Cette gravure cyclée a été appliquée à la gravure des espaceurs. Les profils d'espaceurs sont satisfaisants mais le temps de procédé est trop long pour que cette gravure cyclée soit appliquée en milieu industriel sur des espaceurs épais. C'est pour cela que la gravure cyclée a été appliquée après une gravure partielle par procédé classique. Cette tactique réduit considérablement le temps de gravure et permet d'éviter l'endommagement par bombardement ionique des couches sous-jacentes. Cependant la sélectivité par rapport à l'oxyde de silicium n'est pas suffisante pour assurer un arrêt de la gravure une fois tout le nitrure gravé. Ce point reste à améliorer en faisant varier la chimie de la post-décharge.

## Bibliographie du Chapitre V

- Ahmad, A., Dubois, J., Pasquet, T., Carrère, M., Layet, J. M., Faure, J. B., ... Simonin, A. [2013]. Negative-ion surface production in hydrogen plasmas: modeling of negative-ion energy distribution functions and comparison with experiments. *Plasma Sources Science and Technology*, 22(2), 025006. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/22/2/025006>
- Bosman, H. J. M., Pijpers, A. P., and Jaspers, A. W. M. A. [1996]. An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Acidity of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>Mixed Oxides. *Journal of Catalysis*, 161(2), 551–559. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0217>
- de Buttet, C., Prevost, E., Campo, A., Garnier, P., Zoll, S., Vallier, L., ... Chhun, S. [2017, March 21]. *Overview of several applications of chemical downstream etching (CDE) for IC manufacturing: advantages and drawbacks versus WET processes* (S. U. Engelmann and R. S. Wise, Eds.). <https://doi.org/10.1117/12.2257971>
- Dubois, J. [2016]. *Nouvelle technologie utilisant les plasmas H<sub>2</sub> et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique*. PhD Thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01508548>
- Gahan, D., Dolinaj, B., and Hopkins, M. B. [2008]. Retarding field analyzer for ion energy distribution measurements at a radio-frequency biased electrode. *Review of Scientific Instruments*, 79(3), 033502. <https://doi.org/10.1063/1.2890100>
- Kawamura, E., Vahedi, V., Lieberman, M. A., and Birdsall, C. K. [1999]. Ion energy distributions in rf sheaths; review, analysis and simulation. *Plasma Sources Science and Technology*, 8(3), R45–R64. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/8/3/202>
- Kuypers, A. D., and Hopman, H. J. [1988]. Ion energy measurement at the powered electrode in an rf discharge. *Journal of Applied Physics*, 63(6), 1894–1898. <https://doi.org/10.1063/1.339888>
- Kuypers, A. D., and Hopman, H. J. [1990]. Measurement of ion energy distributions at the powered rf electrode in a variable magnetic field. *Journal of Applied Physics*, 67(3), 1229–1240. <https://doi.org/10.1063/1.345721>
- Renaud, V. [2020]. *Vers une rupture technologique des procédés plasma pour la structuration de la matière avec une précision sub-nanométrique*. PhD Thesis. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03143814>
- Renaud, V., Petit-Etienne, C., Barnes, J.-P., Bissierier, J., Joubert, O., and Pargon, E. [2019]. Two-step cycling process alternating implantation and remote plasma etching for topographically selective etching: Application to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> spacer etching. *Journal of Applied Physics*, 126(24), 243301. <https://doi.org/10.1063/1.5131030>
- Sahu, B. S., Kapoor, A., Srivastava, P., Agnihotri, O. P., and Shivaprasad, S. M. [2003]. Study of thermally grown and photo-CVD deposited silicon oxide–silicon nitride stack layers. *Semiconductor Science and Technology*, 18(7), 670–675. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/18/7/312>
- Sode, M., Schwarz-Selinger, T., and Jacob, W. [2013]. Quantitative determination of mass-resolved ion densities in H<sub>2</sub>-Ar inductively coupled radio frequency plasmas. *Journal of Applied Physics*, 113(9), 093304. <https://doi.org/10.1063/1.4794165>

Ziegler, J. F., and Biersack, J. P. [1985]. The Stopping and Range of Ions in Matter. In D. A. Bromley (Ed.), *Treatise on Heavy-Ion Science: Volume 6: Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter* (pp. 93–129). [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3)

# Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude et la compréhension des mécanismes de gravure des matériaux à base de silicium par des plasmas post-décharge. Ce type de gravure est aujourd'hui utilisé en microélectronique pour retirer les résines photosensibles ou encore pour vider des tranchées avec un fort facteur de forme. Il s'agit d'une gravure qui ne fait intervenir que les neutres réactifs ce qui permet une gravure isotrope sans endommager les couches sous-jacentes. Les sélectivités atteintes par ce type de gravure peuvent être très élevées car comme pour la gravure par voie liquide, les espèces réactives peuvent être choisies afin de garantir la meilleure sélectivité possible. Des gravures fortement anisotropes peuvent aussi être obtenues par l'introduction d'une étape préalable de fonctionnalisation de la surface. Dans le réacteur utilisé au LTM et développé par Applied Materials, cette modification de la surface s'effectue par exposition à une décharge CCP d'ions légers (de H<sub>2</sub> ou de He). La profondeur de la modification est contrôlée par la dose d'implantation et l'énergie des ions qui sont modulables respectivement par le temps d'exposition et la puissance appliquée. L'utilisation des ions permet de fonctionnaliser la surface de façon directionnelle : seules les surfaces horizontales seront modifiées tandis que les surfaces verticales ne sont pas modifiées. L'action des ions permet donc d'introduire une anisotropie. Ensuite, l'étape de retrait par plasma post-décharge permet de graver sélectivement le matériau modifié par rapport au matériau non modifié afin de parvenir à une gravure sélective et anisotrope. Ce réacteur présente l'avantage de pouvoir cycler ces deux étapes afin de contrôler finement l'épaisseur gravée sans remise à l'air entre ces étapes. Des résultats encourageants ont été obtenus dans des études antérieures pour graver des SiN LPCVD grâce à une post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>. Dans ce type de post-décharge le SiN et le SiO<sub>2</sub> se gravent par la formation de sels fluorés (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

Les mécanismes intervenant dans cette gravure par post-décharge étaient mal compris au début de la thèse. La nature de la post-décharge ne permet pas de suivre les espèces présentes dans la phase gazeuse par les méthodes de suivi couramment employées en industrie, comme la spectroscopie d'émission optique, ce qui rend l'étude de ces post-décharges difficiles. L'objectif de ce travail de thèse était donc d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de gravure du SiN, du SiO<sub>2</sub> et du silicium par post-décharge NF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>. Un objectif parallèle était d'appliquer le procédé de

---

gravure cyclé en deux étapes à la formation des espaceurs en SiN PECVD pour les nouvelles technologies de capteurs d'images de STMicroelectronics.

Afin de mener à bien cet objectif, l'étude s'est reposée sur deux techniques : la spectroscopie d'absorption VUV, pour déterminer en partie la composition de la post-décharge, et l'ellipsométrie cinétique in-situ afin de caractériser le comportement à la gravure des différents matériaux. Pour la première technique, il a fallu d'abord optimiser les différents paramètres de mesure et mettre en place le protocole nécessaire pour extraire les pressions partielles du  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NH}_3$  et HF à partir de la mesure d'absorption. La composition extraite des différentes chimies a été étudiée en faisant varier le ratio de gaz pour un débit constant dans le chapitre III avant de corrélérer cette composition au comportement à la gravure des matériaux à base de silicium dans le chapitre IV. La dernière partie de l'étude, le chapitre V, s'est concentrée sur les applications de ces post-décharges et la gravure anisotrope par procédé cyclé.

Lors du chapitre III, l'étude de la composition de la post-décharge s'est d'abord concentrée sur les mélanges simples  $\text{NF}_3/\text{He}$  et  $\text{NH}_3/\text{He}$ , ce qui a permis de voir que le  $\text{NF}_3$  se dissocie en plus grande proportion que le  $\text{NH}_3$ . La pression et le débit permettent de moduler le taux de perte de ces deux gaz. Ainsi l'augmentation du débit de  $\text{NF}_3$  ou de  $\text{NH}_3$  fait descendre la température électronique du plasma ce qui entraîne une baisse du taux de perte. Au contraire, et par des phénomènes qui restent inexplicables, l'augmentation de la pression permet d'augmenter le taux de perte. Il est donc possible que la pression exerce une influence inattendue sur le plasma. Les post-décharges à base de  $\text{NF}_3/\text{H}_2$ , pour lesquelles on ne peut détecter que  $\text{NF}_3$  et HF et qui sont donc plus simples, ont été d'abord étudiées pour établir les tendances en fonction du ratio  $\text{H}_2/\text{NF}_3$ . Deux régimes distincts ont été mis en évidence. Jusqu'à un ratio de 1, la quantité de HF augmente jusqu'à un maximum, les espèces fluorées dérivées du  $\text{NF}_3$  sont en excès. Passé ce maximum, la concentration de HF dans la post-décharge reste quasi inchangée et l'ajout de  $\text{H}_2$  a peu d'influence sur la composition du plasma. Dans le cas des post-décharges  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ , ces deux régimes sont à nouveau présents mais pour des ratios supérieurs à 1. Une diminution du HF est observée, or, dans ce second régime, le  $\text{NH}_3$  est en excès et peut réagir avec le HF pour former du  $\text{NH}_4\text{F}$ . La transition entre les deux régimes dépend des taux de dissociation du  $\text{NF}_3$  et du  $\text{NH}_3$  et peut donc être contrôlée en modifiant les débits injectés et la pression. Malheureusement, seule la pression de 1 Torr a pu être étudiée par absorption UV car la déconvolution du signal n'est plus possible pour des pressions trop élevées, du fait de la non-linéarité de l'absorbance par rapport à la pression. Il n'a donc pas été possible d'étudier le comportement en fonction de la pression des mélanges en utilisant la spectroscopie d'absorption.

---

Ces connaissances sur la composition de la post-décharge ont permis d'apporter une compréhension des comportements à la gravure des matériaux à base de silicium étudiés au chapitre IV. Dans le cas des deux chimies  $\text{NF}_3/\text{H}_2$  et  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ , on distingue une nouvelle fois deux régimes distincts en fonction du ratio des gaz.

Dans le premier régime, seul le nitrure de silicium et le silicium se gravent. La gravure est pilotée par la proportion de HF et de fluor atomique présent dans la post-décharge. Lorsque le ratio augmente, la quantité de fluor atomique libre diminue et les vitesses de gravure du silicium diminuent. Dans le cas du nitrure de silicium, les vitesses de gravure sont moins sensibles à la variation du ratio ce qui indique que le HF participe à la gravure. La gravure de ces deux matériaux est une gravure spontanée qui passe par la formation du composé volatil  $\text{SiF}_4$  (et  $\text{N}_2$  dans le cas du nitrure de silicium). La teneur en hydrogène du SiN joue également un rôle lors de la gravure : le SiN PECVD se grave bien plus rapidement que le SiN LPCVD. Les conditions qui permettent d'augmenter la concentration d'espèces fluorées dans la post-décharge permettent d'augmenter les vitesses de gravure. Aucune gravure de l'oxyde de silicium n'est observée dans la plupart des conditions étudiées dans ces travaux car le flux de fluor atomique est trop faible pour initier une gravure et le HF ne grave le  $\text{SiO}_2$  qu'en présence d'eau. La gravure dans ce régime est une gravure purement chimique régie par des réactions spontanées et offre des sélectivités SiN/ $\text{SiO}_2$  et Si/ $\text{SiO}_2$  élevées.

Dans le second régime de gravure, lorsque le maximum de production de HF est atteint, les mécanismes de gravure sont totalement différents de ceux mis en jeu dans le premier régime. La cinétique de gravure est caractérisée par un temps d'incubation dépendant de la nature de la surface. Dans le cas du silicium, les deux chimies permettent de le graver à 1 Torr. Il est supposé qu'une réaction du HF à la surface du silicium avec l'oxygène venant des parois du réacteur libère du fluor pour graver le silicium en formant du  $\text{SiF}_4$ . Le fait que la gravure n'ait lieu qu'à 1 Torr semble appuyer le fait que l'oxygène atomique soit nécessaire à la réaction. Dans le cas du  $\text{SiO}_2$  et du SiN, la gravure n'est observée que pour la chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ . Elle s'effectue par la formation de sels fluorés  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  qui se décomposent facilement à  $100^\circ\text{C}$  en  $\text{NH}_3$ , HF et  $\text{SiF}_6$ . Le  $\text{NH}_3$  semble nécessaire à la formation des sels car ceux-ci ne sont pas observés pour la chimie  $\text{NF}_3/\text{H}_2$ , ce qui renforce l'hypothèse que le HF est consommé par réaction avec le  $\text{NH}_3$  pour former le solide  $\text{NH}_4\text{F}$  à la surface du  $\text{SiO}_2$  et du SiN. Cette gravure est régie par des phénomènes d'adsorption et désorption des espèces : plus la température est élevée et plus les temps d'incubation sont longs. L'état de la surface joue un rôle primordial dans l'adsorption des espèces. La présence d'oxygène, par le biais de l'oxyde natif est nécessaire à la formation des sels et à la gravure. Les temps d'incubations sont toujours plus importants sur  $\text{SiO}_2$  mais une fois la gravure amorcée les vitesses de gravure sont en réalité plus élevées que sur SiN. La présence de

liaisons hydrogénées en surface du SiN semble aussi favoriser l'adsorption des réactants  $\text{NH}_3$  et HF et donc réduire les temps d'incubation par rapport à l'oxyde. Les particularités des deux régimes sont résumées dans la figure ci-dessous.

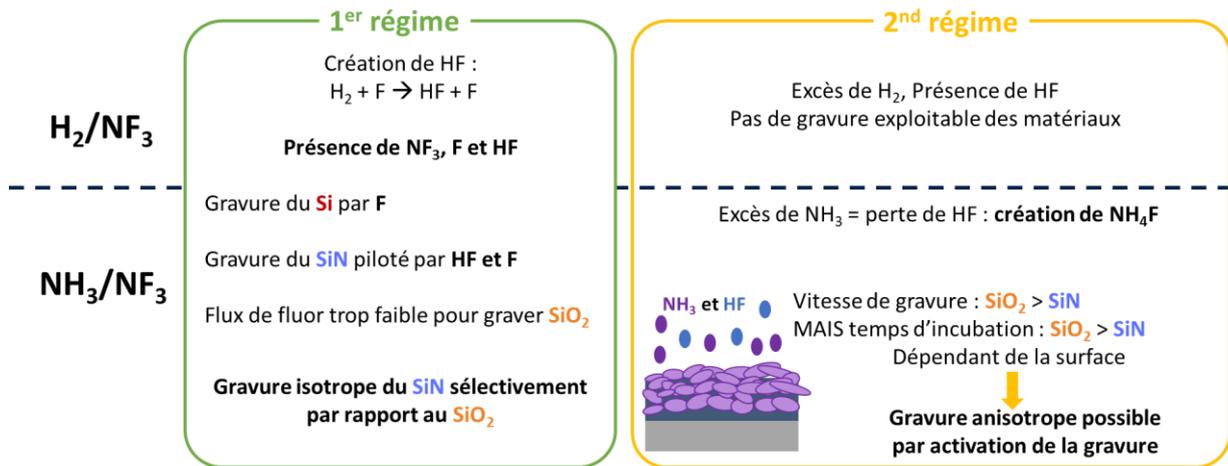


Figure – Espèces présentes et matériaux gravés dans les deux régimes pour les chimies de post-décharge  $\text{NF}_3/\text{H}_2/\text{He}$  et  $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ .

Dans le chapitre V, ces deux régimes ont été mis à profit afin de graver le nitrure de silicium de différentes manières.

La retrait du SiN SMT, qui est utilisé pour introduire des contraintes sur les grilles, nécessite de fortes sélectivités SiN/SiO<sub>2</sub>. La gravure en  $\text{NF}_3/\text{He}$  a donc été utilisée pour graver le SiN SMT de façon isotrope par rapport au SiO<sub>2</sub> avec une sélectivité de 20. Celle-ci pourrait probablement être améliorée en mettant à profit l'intervention du HF vibrationnel dans la gravure lorsque du H<sub>2</sub> est ajouté au mélange.

Le second régime de gravure a été utilisé pour réaliser des gravures anisotropes grâce à l'étape de fonctionnalisation des surfaces horizontales par exposition à une décharge CCP. Plusieurs types d'ions ont été testés dans le but d'obtenir différentes vitesses de gravure entre les zones modifiées et non modifiées. Parmi les différentes chimies étudiées, seules les chimies à base d'hydrogène  $\text{NH}_3$  ou  $\text{H}_2$  ont permis d'annuler le temps d'incubation mais elles ne permettent pas d'obtenir des vitesses de gravure différentes entre les zones modifiées et non modifiées. Le seul mécanisme de sélectivité dans ce cas-là est donc la présence ou non du temps d'incubation avant que la gravure ne démarre. L'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est supposé responsable de la modification de la surface via la création de nombreuses liaisons hydrogénées en surface qui permettent de favoriser l'adsorption des réactants lors de l'exposition à la post-décharge  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$ .

Le procédé cyclé composé du plasma CCP d'hydrogène et de la post-décharge  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  a été appliqué aux espaceurs SiN PECVD avec des résultats intéressants.

Aucun *silicon recess* n'a été observé contrairement aux gravures par procédés conventionnels. L'oxyde de silicium sous-jacent a été consommé sur 1 ou 2 nm mais de façon homogène ce qui est préférable à la consommation plus importante souvent observée au pied des espaceurs. Ce procédé n'est cependant pas adapté aux espaceurs épais utilisés dans les technologies de STMicroelectronics du fait du temps important de procédé et semble plus indiqué pour graver des épaisseurs de l'ordre de 10 nm. De plus, des études antérieures ont montré que les surfaces pouvaient être plus rugueuses après exposition à une post-décharge par rapport à une gravure avec un réacteur ICP.

Ces travaux de thèses ont donc permis de montrer la versatilité des procédés faisant intervenir des plasmas post-décharge : ils sont très efficaces pour obtenir des gravures isotropes très sélectives mais peuvent aussi graver de façon anisotrope grâce à une fonctionnalisation préalable des surfaces. Dans de futurs développements, la gravure isotrope pourrait être mise à profit pour retirer de façon ultra sélective des matériaux sacrificiels tandis que la gravure anisotrope via fonctionnalisation est indiquée pour la gravure d'espaceurs fins.

L'étude de la composition de la phase gazeuse par spectroscopie d'absorption VUV a permis d'étayer la compréhension de la gravure par une méthode peu coûteuse et relativement facile à mettre en œuvre mais les espèces détectables sont limitées. Il aurait donc été intéressant d'observer la composition de la phase gazeuse par spectrométrie de masse afin de confirmer les hypothèses formulées dans ce manuscrit. De même, si la chimie  $\text{NF}_3/\text{NH}_3$  permet d'obtenir des très bonnes sélectivités  $\text{SiN}/\text{Si}$  dans le second régime à 2 Torr, il serait intéressant dans le futur de mener le même type d'étude pour les post-décharges  $\text{NF}_3/\text{O}_2$  ou  $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{H}_2$  qui semblent plus indiquées pour obtenir de fortes sélectivités  $\text{SiN}/\text{SiO}_2$ . De plus, il serait intéressant d'optimiser la modification de la surface pour obtenir des vitesses de gravure différentes en utilisant d'autres types d'ions ou en optimisant les paramètres de la modification de la surface. En effet le réacteur présente le désavantage d'implanter des contaminants comme l'oxygène et le fluor en quantité non négligeable. Cette contamination rend l'étude de l'impact de chaque espèce sur l'état de surface difficile à étudier. Utiliser des réacteurs conditionnés pourrait permettre de modifier la surface avec une seule espèce majoritaire et ainsi étayer la compréhension des mécanismes d'activation de la gravure. L'aspect modification de la surface suivie d'un retrait est étudié par STMicroelectronics dans certaines technologies pour retirer les quelques nanomètres restant en fond de via après une gravure classique pour éviter tout endommagement des couches sous-jacentes et présente aussi une piste de recherche qui ne fait pas forcément recours au plasma délocalisé. De nombreux développements sont donc encore possibles pour améliorer la fonctionnalisation de la surface ainsi que la gravure post-décharge.