

# 3DCAP

Procédé d'enduction capillaire d'oxydes mixtes pour la réalisation de condensateurs 3D à très forte capacité spécifique intéressant l'électronique nomade

Adrien Vincent, Nathalie Poirot, Hamid Choujaa, Cécile Autret, Jérôme Wolfman, Virginie Grimal, François Gervais, LEMA

Thomas Defforge, Marianne Diatta, Damien Valente, O. Ménard, L. Coudron, Sébastien Desplobain, Gaël Gautier, Laurent Ventura, LMP

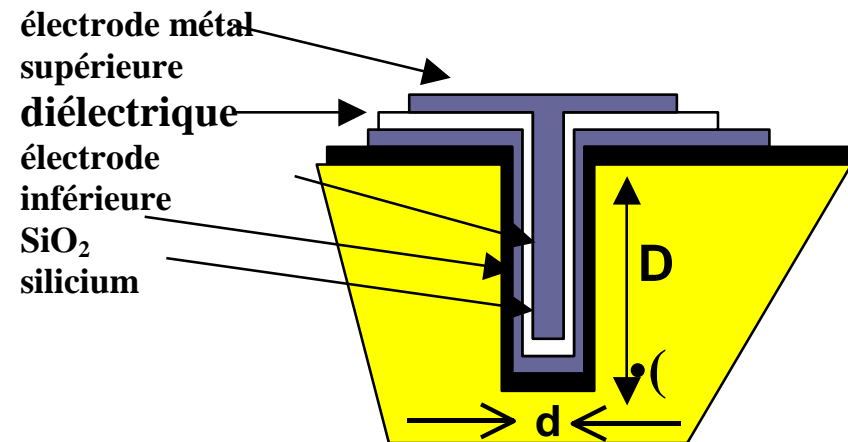
Thomas Tillocher, Wassim Kafrouni, Rémi Dussart, Philippe Lefauchaux, Pierre Ranson, GREMI

Journées Nationales Nanosciences et  
Nanotechnologies 2012



## Procédé d'enduction capillaire d'oxydes mixtes pour la réalisation de condensateurs 3D à très forte capacité spécifique intéressant l'électronique nomade

- Miniaturisation : besoin de l'électronique
  - Téléphonie mobile (STMicroelectronics)
  - Habitat intelligent (programme SÉSAME)
  - 3DCAP (3D) suite de ANR/PNANO/NANOCOMBI et STREP NUOTO (2D)
- Tranchées dans silicium + SiN développé par STM
- de SiN à  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  (BST) : permittivité multipliable par  $\sim 100$
- Enduction capillaire
  - Électrodes  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) retenue après essais de  $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$  (LSNO)
  - Diélectrique  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  (BST)
- Complémentarité des partenaires
  - Tranchées et vias
  - Si poreux
  - Sol-gel
  - Dispositifs, systèmes et mesures en microélectronique
- Plateforme CERTeM commune avec STMicroelectronics Tours



Intégration 3D

LOT 1 MANAGEMENT DU PROJET ET VEILLE BIBLIOGRAPHIQUE	
Tâche 1.1 Management	Tâche 1.2 Veille bibliographique

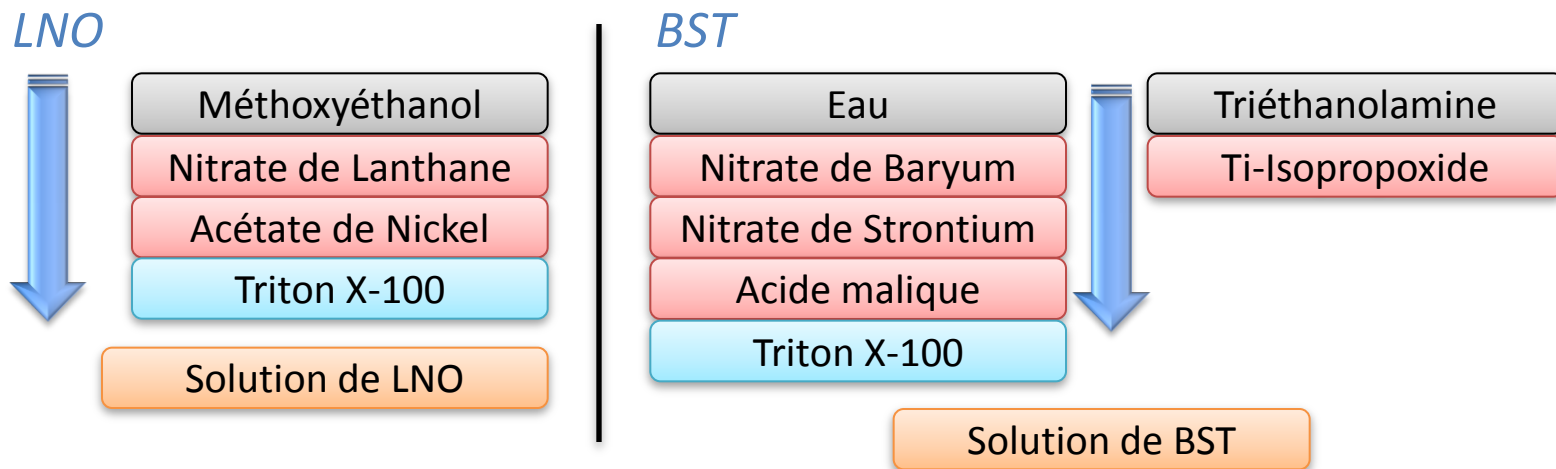
LOT 2 ETUDE DU PROCEDE D'ENDUCTION CAPILLAIRE				
Tâche 2.1 Synthèse	Tâche 2.2 Conditions de cristallisation	Tâche 2.3 Enduction capillaire et cristallisation	Tâche 2.4 Etude de la topographie	Tâche 2.5 Cararc. électrique

LOT 3 SUBSTRATS		
Tâche 3.1 tranchées	Tâche 3.2 macroporeux	Tâche 3.3 Voie sèche

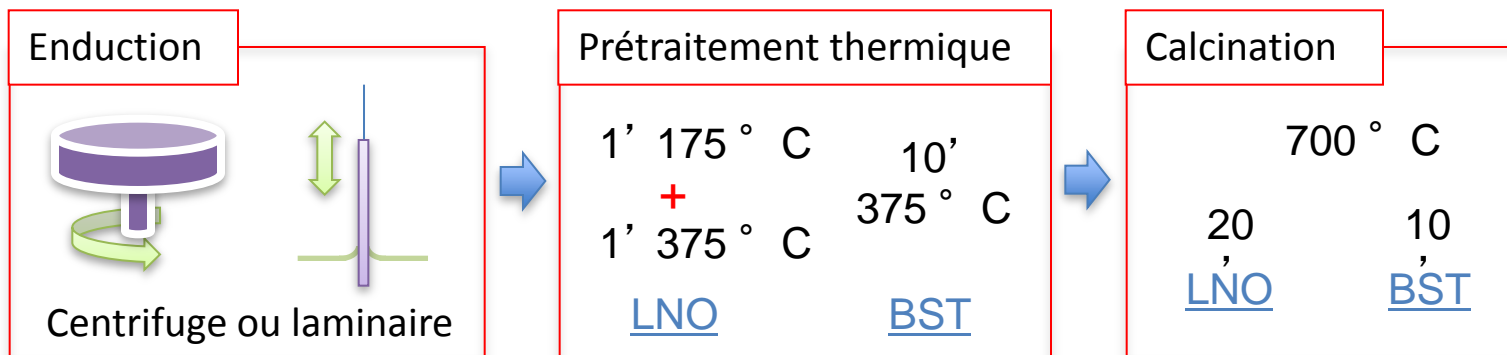
LOT 4 Condensateurs 3D			
Tâche 4.1 Définition des étapes	Tâche 4.2 Planarisation et zones	Tâche 4.3 Enduction Cristallisation	Tâche 4.4 Tricouches et mesures

## Tâches 2.1 et 2.2 – Synthèses et cristallisations (LEMA)

- Solution de précurseurs



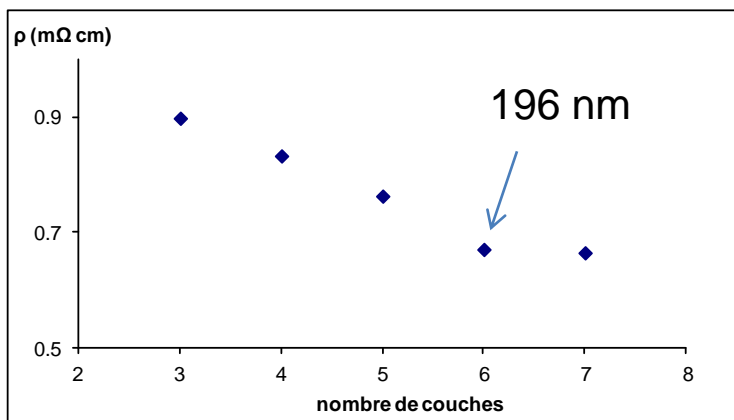
- Dépôt des films



## Lot 2 - Résultats significatifs (LEMA)

- Substrat plan
- *Etude de la bottom electrode*

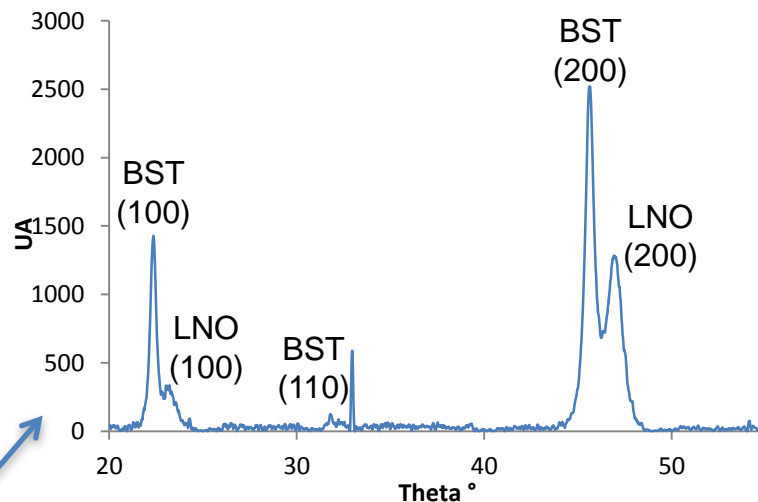
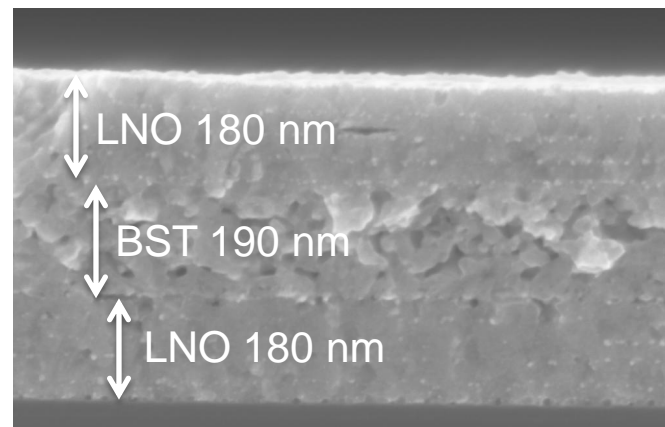
Films denses obtenus sans fissuration



Épaisseur de LNO optimale : 200 nm

Empilements très orientés

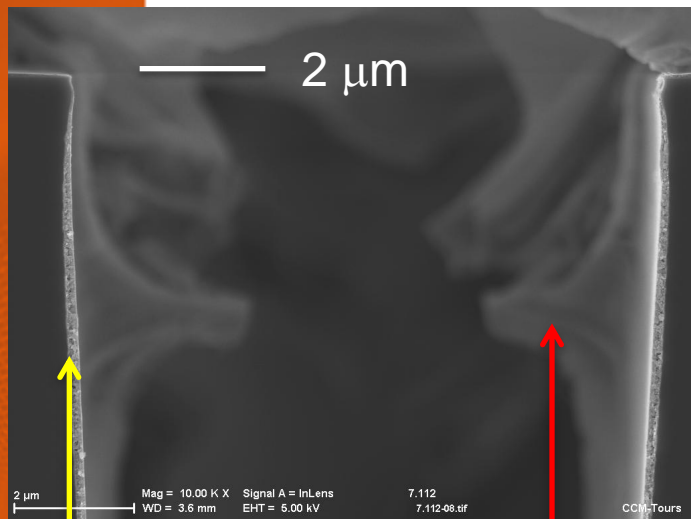
- *Empilements*



# Tâche 2.3 – Illustration des difficultés et résultats significatifs (tous)

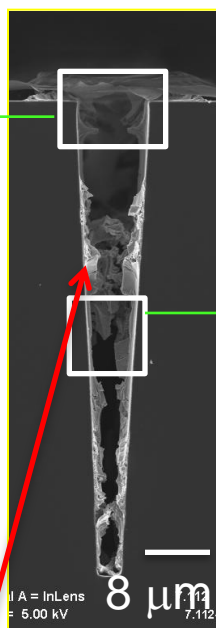
- Substrats 3D

2 LNO/ 2 BST

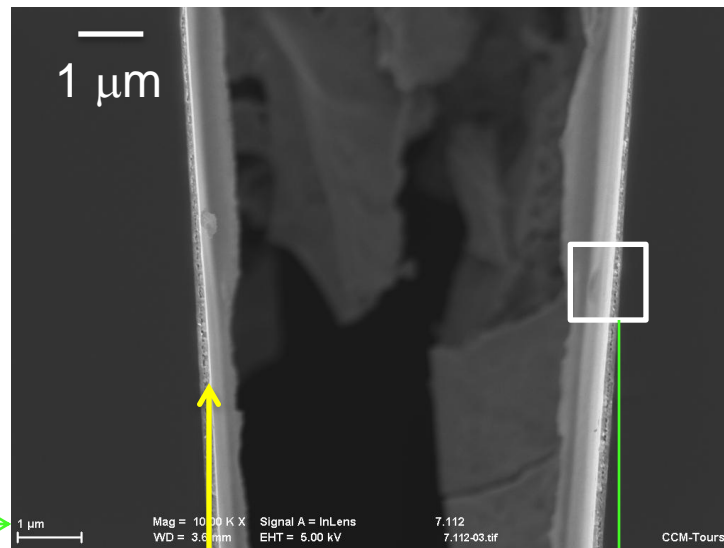


Enduction de la tête du pore

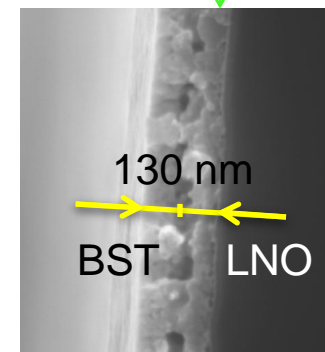
Formation de ménisque (bulle) interne au pore



Dépôts observés dans l'ensemble du pore



Dépôts homogènes sur les murs du pore



## Tâche 2.3 – Dépôts conformes grâce à une résine thermodurcissable (tous)

- Substrats 3D

Précurseurs

Résine

Thermodurcissable

↓ imprégnation

↓ polymérisation

↓ décomposition

1 LNO

200 nm

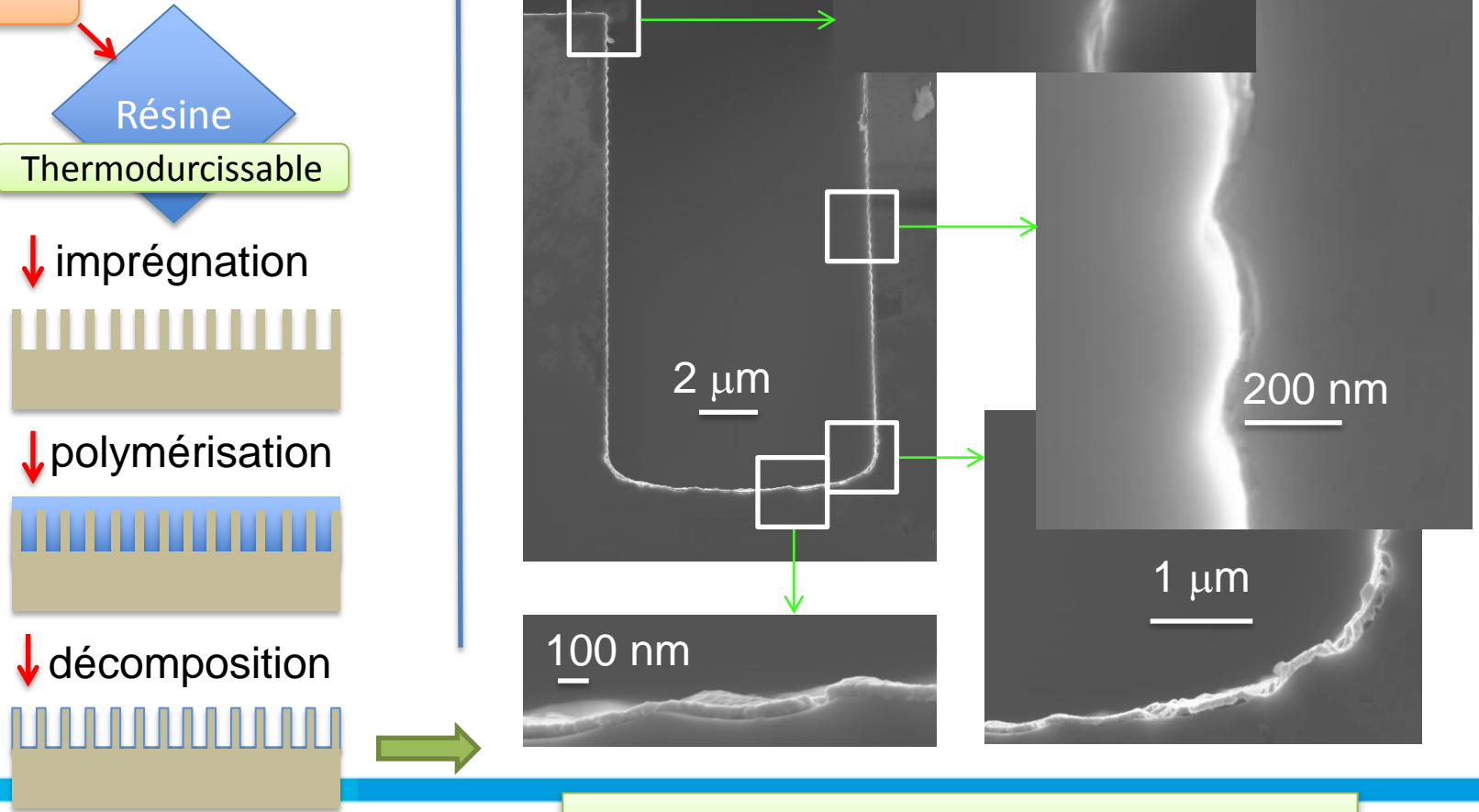
2  $\mu\text{m}$

200 nm

1  $\mu\text{m}$

100 nm

Dépôt homogène et conforme (50 nm)



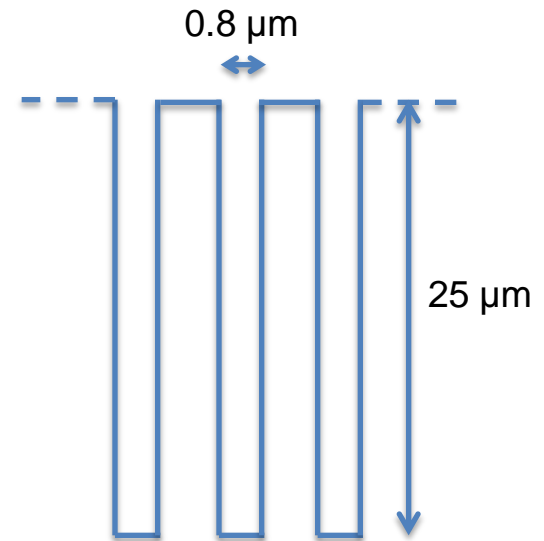
## Tâche 3.1 - Préparation des substrats Si avec tranchées (GREMI)

- L'une des architectures 3D envisagées pour les condensateurs intégrés est un réseau de tranchées profondes en silicium avec les dimensions suivantes :

→ *Dimension Critique (CD) = 0.8  $\mu\text{m}$ , Profondeur = 25  $\mu\text{m}$*

- Le procédé retenu pour structurer le silicium est le procédé STiGer

→ *Procédé de gravure profonde cryogénique*



## Tâche 3.1 – Procédé STiGer (GREMI)

- Le procédé STiGer

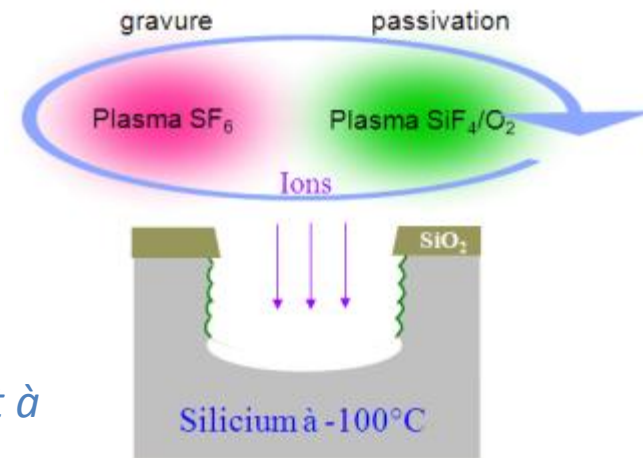
- Substrat à température cryogénique

- Procédé alterné

- Cycle de gravure : plasma de  $SF_6$

- Cycle de passivation : plasma  $SiF_4/O_2$

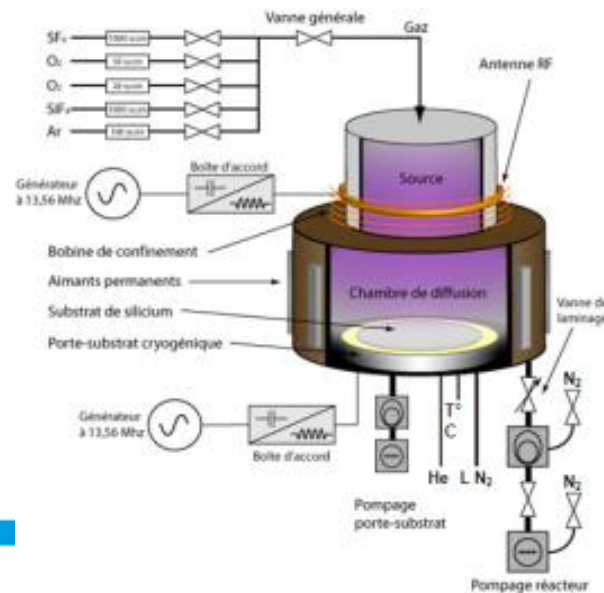
- Couche de passivation  $SiO_xF_y$  stable seulement à basse température



- Réacteur Alcatel 601E

- Porte-substrat cryogénique refroidi par une circulation d'azote liquide

- Débitmètres rapides pour les alternances



## Tâche 3.1 – Performances du procédé STiGer (GREMI)

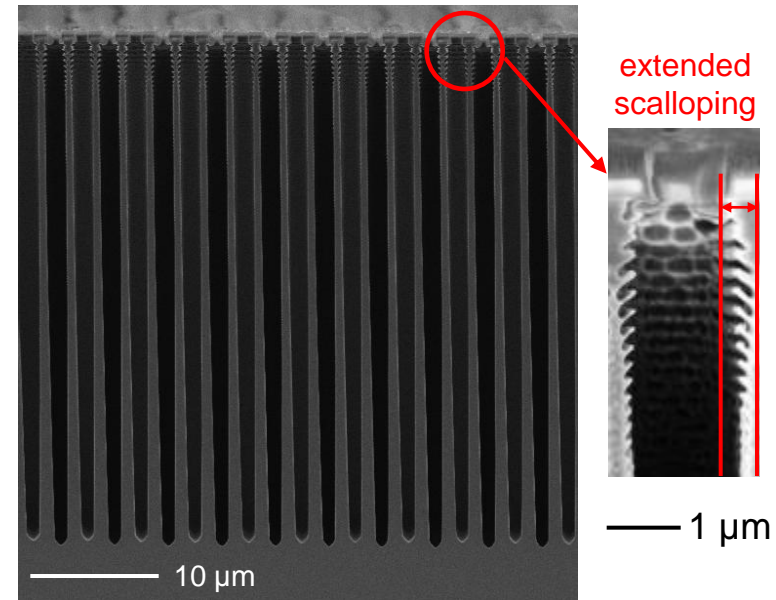
- Ce procédé a permis de graver des tranchées d'un rapport d'aspect de 47

→ *Durée : 20 min*

→ *Ouverture : 0.8  $\mu\text{m}$*

→ *Profondeur : 38  $\mu\text{m}$  (1.9  $\mu\text{m}/\text{min}$ )*

→ *Profil quasi vertical*



- Les objectifs en termes de dimensions sont réalisables
- Mais présence d'un défaut : « Extended scalloping »
  - *Scalloping « étendu » présent en haut de motif (typiquement 2 à 3  $\mu\text{m}$  sous le masque)*
  - *Comprendre le mécanisme de formation et l'éliminer*

## Tâche 3.1 – Procédé STiGer – Etude du défaut (GREMI)

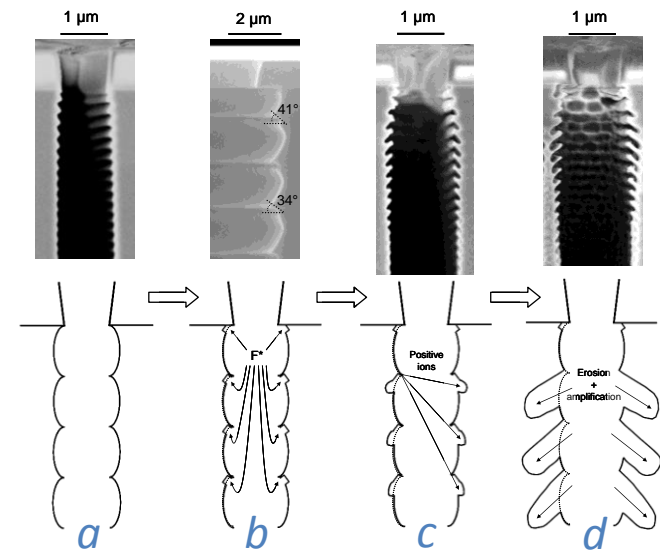
- Mécanisme de formation de l'extended scalloping

*a) Première minutes : pas d'extended scalloping*

*b) Initiation d'un légère surgravure où la couche de passivation est fine (non-conforme)*

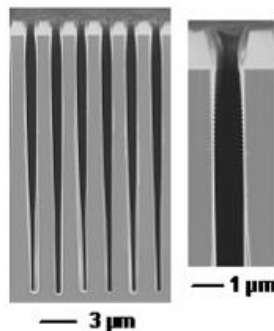
*c) Réflexion des ions positifs sur le bord anguleux des premières cavités isotropes*

*d) Amplification du défaut*



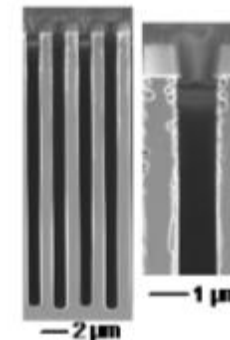
- Méthodes de réduction de l'extended scalloping

### 1 – Ajout d'oxygène dans l'étape de gravure



- 20 minutes
- 2.6% d'O<sub>2</sub>
- pression ajustée
- Profondeur: 21 μm
- **Pas de défauts**
- **Profil en pente positive**

### 2 – Augmentation du débit de SF<sub>6</sub>



- Trois étapes :
- 1 (2min): 53% du débit final
  - 2 (1 min): 80% du débit final
  - 3 (17 min): 100%
  - profondeur: 21.3 μm
  - Undercut: 130 nm
  - **Pas d'extended scalloping**

→ Passivation accrue par l'ajout d'O<sub>2</sub> pendant les cycles de gravure

→ Le procédé passe progressivement d'un régime de passivation à un régime de gravure

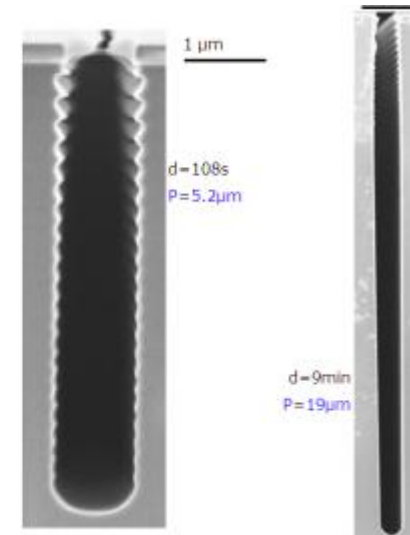
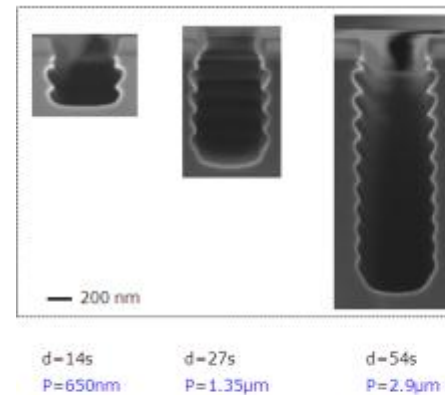
## Tâche 3.1 – Procédé STiGer – Elimination du défaut (GREMI)

- L'extended scalloping apparaît à partir d'un rapport d'aspect donné

→ Pour notre procédé, il s'agit d'un rapport d'aspect de 10

→ Pas d'extended scalloping pour des rapports d'aspects inférieurs

→ Possibilité de graver des tranchées moins profondes mais sans défauts



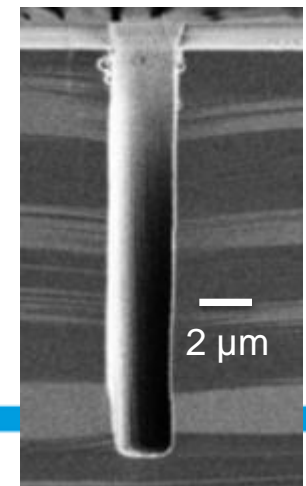
- Autre voie envisagée : température de procédé à  $-50^{\circ}\text{C}$

→ Objectif : améliorer la conformité de la couche de passivation

→ Renforcer la couche de passivation en haut de chaque cavité isotrope

→ Nouveau procédé en cours de développement

→ Premiers profils obtenus : tranchées de 2 µm d'ouverture



→ Augmenter le temps de gravure pour observer l'intérêt de ce procédé vis-à-vis de l'extended scalloping

Profondeur = 16,5 µm

## Tâche 3.1 – Motifs retenus (GREMI)

- Les tranchées d'une ouverture de  $0,8\ \mu\text{m}$  et d'une profondeur de  $25\ \mu\text{m}$  sont réalisables avec le procédé STiGer

→ *Nécessité d'une méthode pour réduire les défauts ; des compromis sont nécessaires*

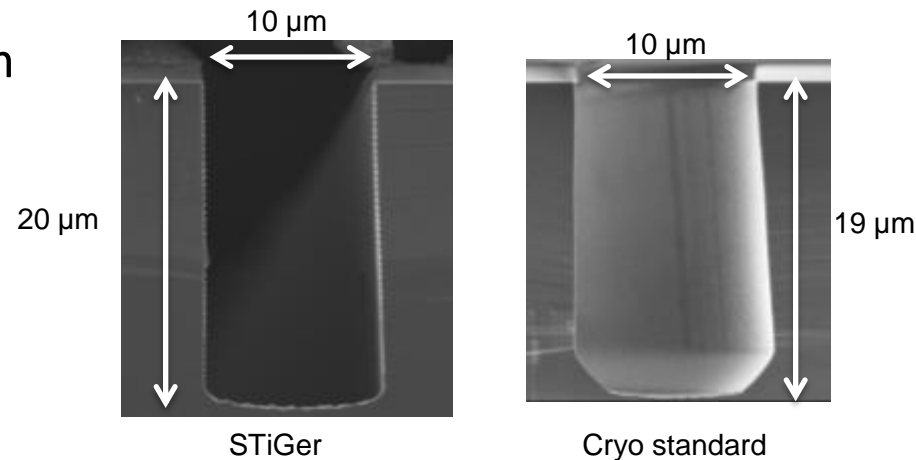
- Les premiers tests d'enduction ont montré que des ouvertures de  $0,8\ \mu\text{m}$  sont trop faibles

→ *Des ouvertures de  $8-10\ \mu\text{m}$  sont préférables*

- Tests sur des tranchées de  $10\ \mu\text{m}$  et d'une profondeur de  $20\ \mu\text{m}$  (faible rapport d'aspect)

→ *Procédé STiGer (pas de défauts pour ce rapport d'aspect)*

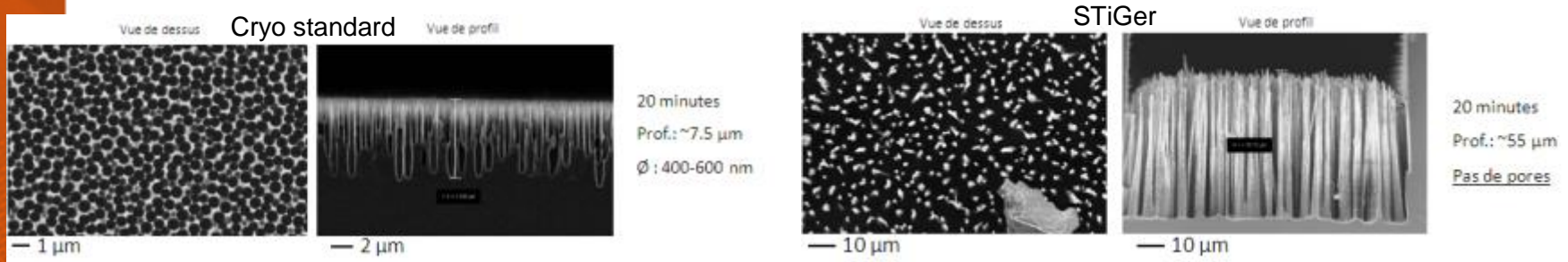
→ *Test avec le procédé cryogénique standard (parois lisses)*



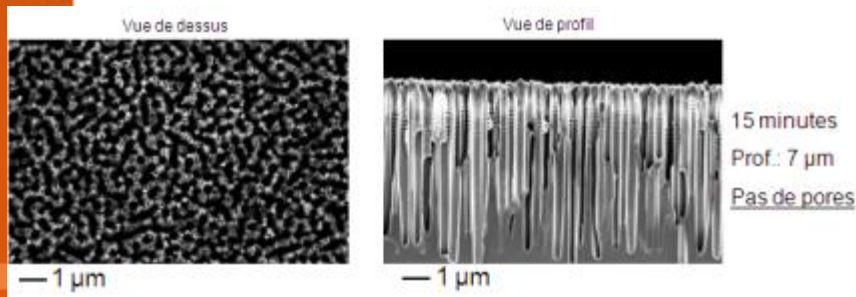
- Le rapport d'aspect sera augmenté dans un second temps

## Tâches 3.2 et 3.3 - Préparation de substrats en Si macroporeux par voie sèche (GREMI)

- Les procédés STiGer et cryo standard en régime de surpassivation permettent de réaliser du « black silicon »
  - *Procédé cryo standard : morphologie pores (diamètre < 1 $\mu$ m) ou aiguilles*
  - *Procédé STiGer : morphologie aiguilles*



- Combinaison des deux procédés pour amplifier la profondeur des pores

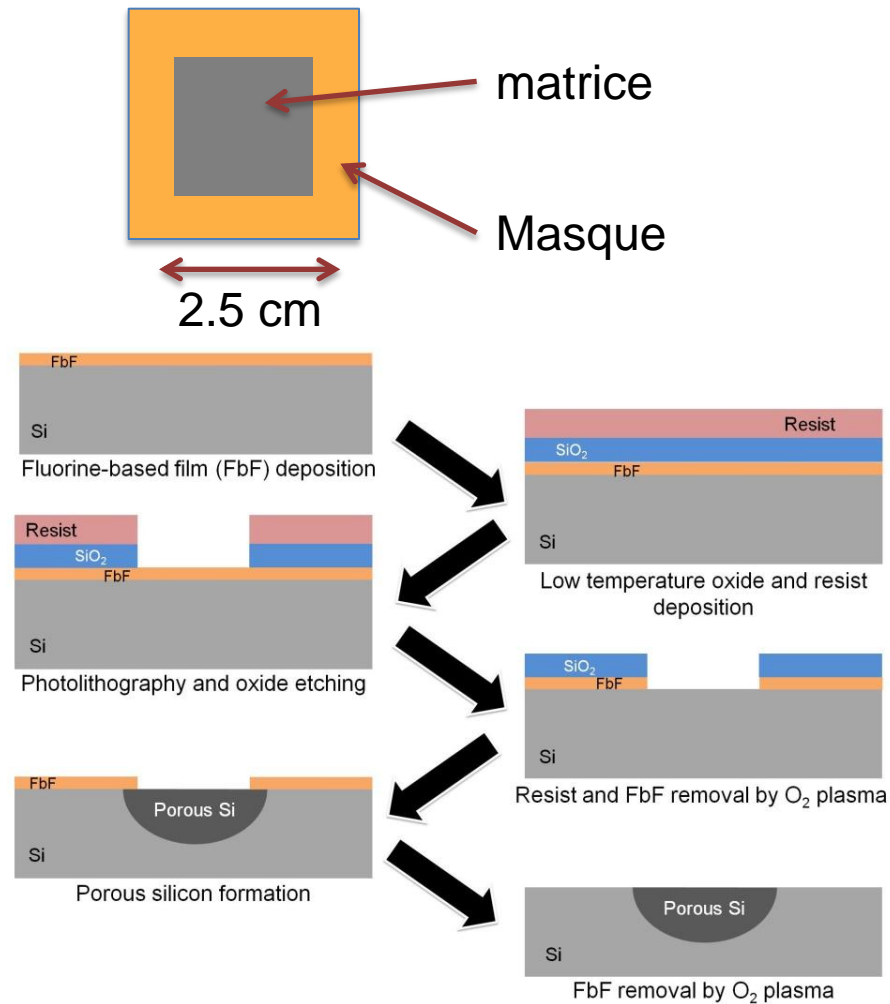


- *Procédé cryo standard (10 min)*
- +
- *Procédé STiGer (5 min)*

- A optimiser : conservation du diamètre initial des pores

# Lot 3 - Réalisation des matrices (LMP)

- Réalisation par anodisation du silicium
- Surface localisée par l'utilisation d'un masque fluoropolymère.
- → *Inerte chimiquement dans le HF*
- → *Compatible avec un process de microélectronique*

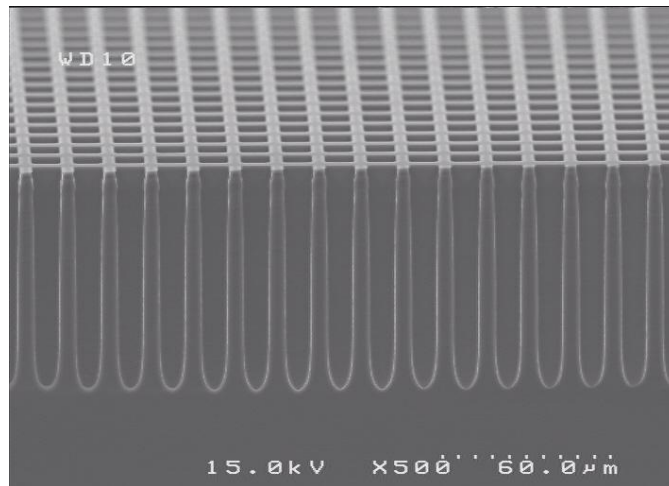


## Lot 3 - Matrices de via (LMP)

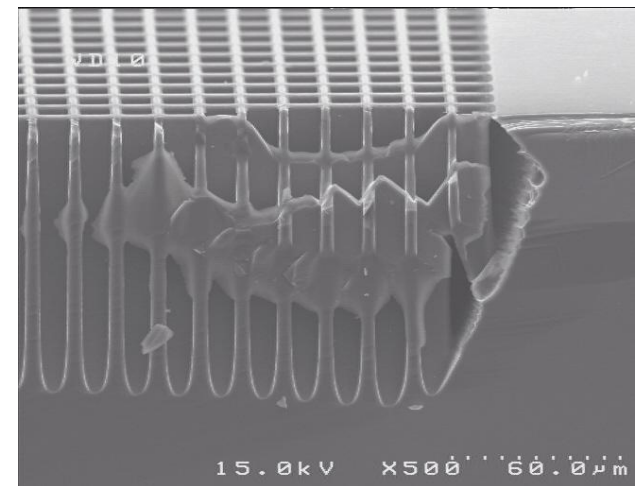
- Réalisée par gravure électrochimique

→  $\varnothing_{pores} = \varnothing_{via} = 10 \mu m$

→ *pitch* :  $15 \mu m$



Centre

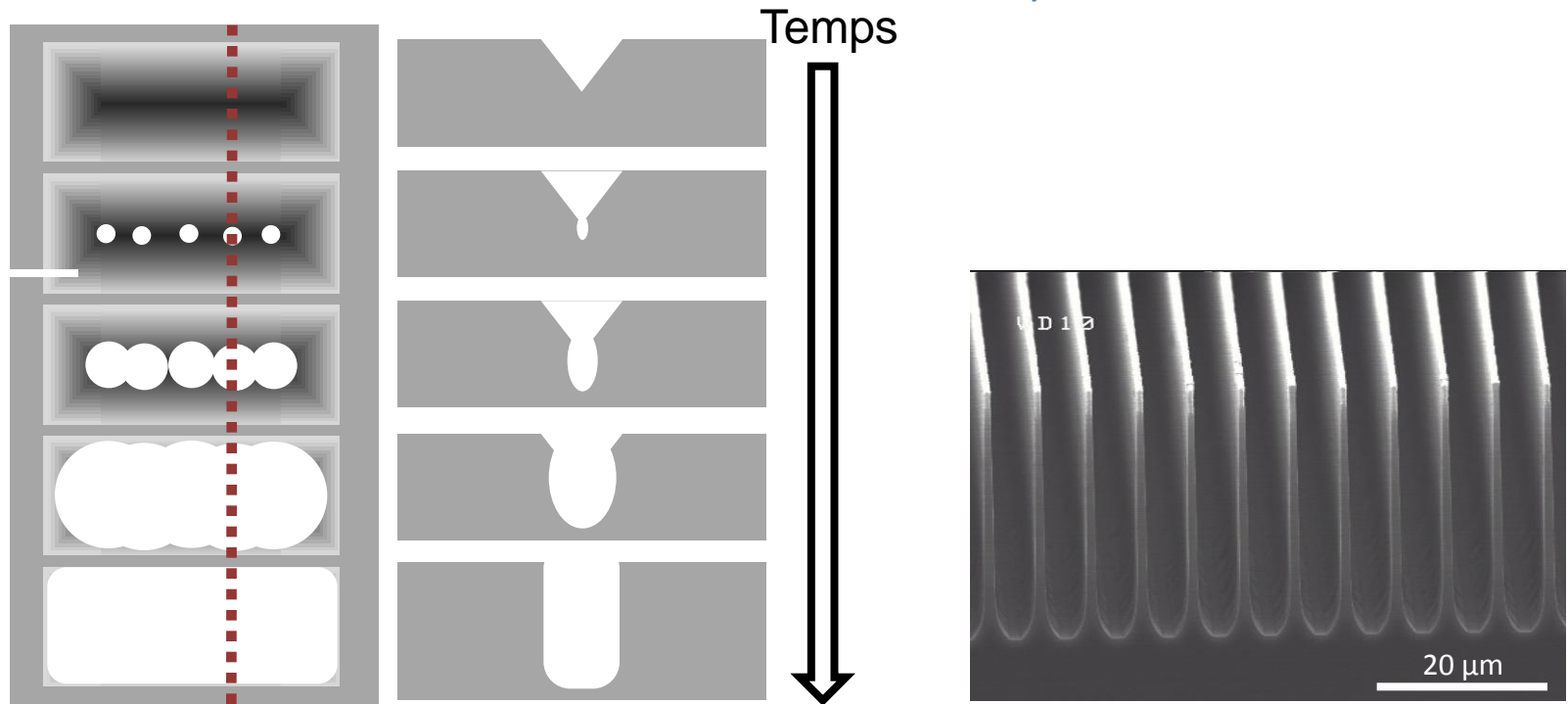


Bord

- Croissance des pores stables avec fond arrondi
- Surgravure en bord de matrice limitée et surface périphérique sans défaut

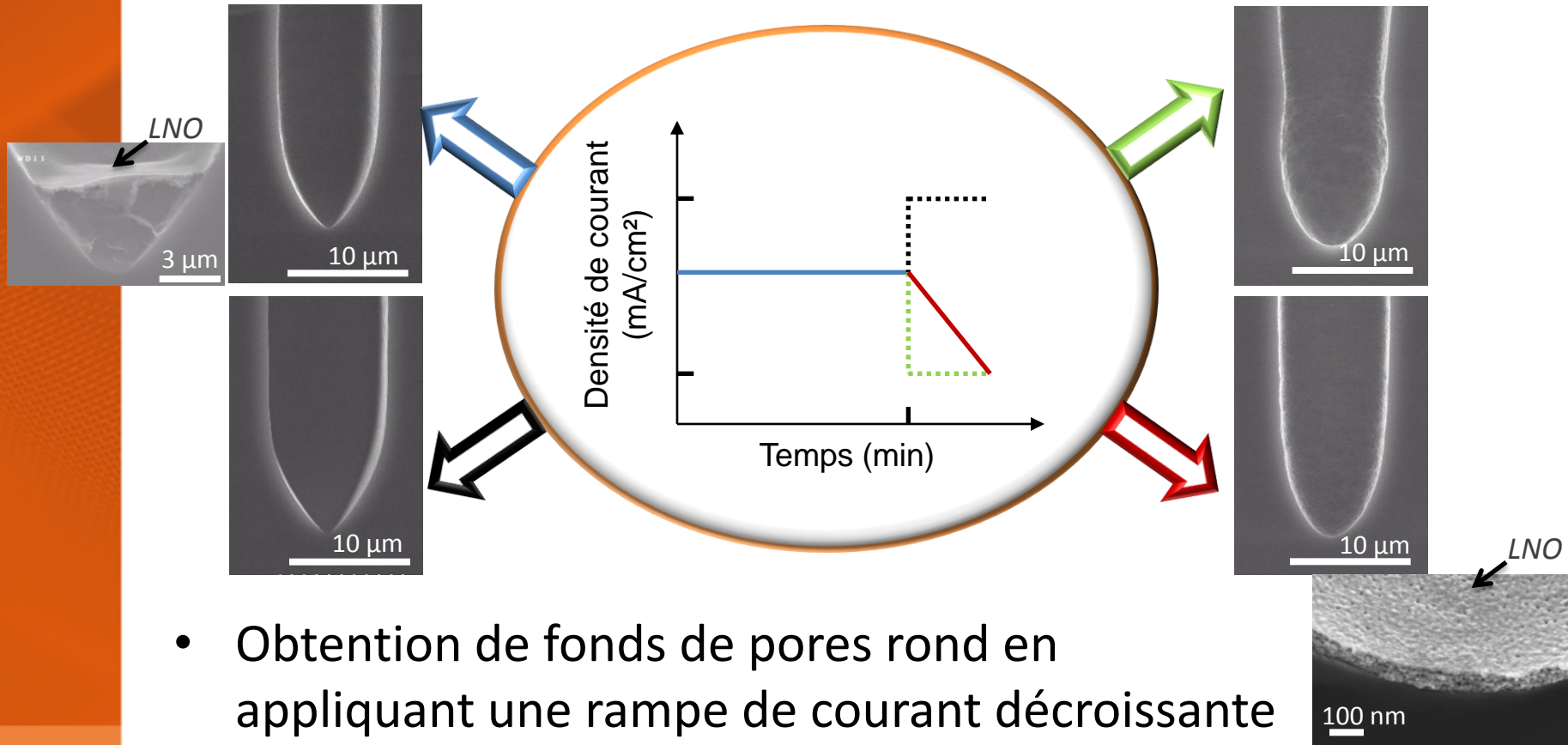
## Lot 3 – Tranchées par gravure électrochimique (LMP)

- Réalisée par gravure électrochimique  
→ *Coalescence unidirectionnelle des macropores*



## Lot 3 - Optimisation des fonds de pores pour meilleure conformité des dépôts (LMP+LEMA)

- Dépôt par voie liquide impose un fond de pore arrondi

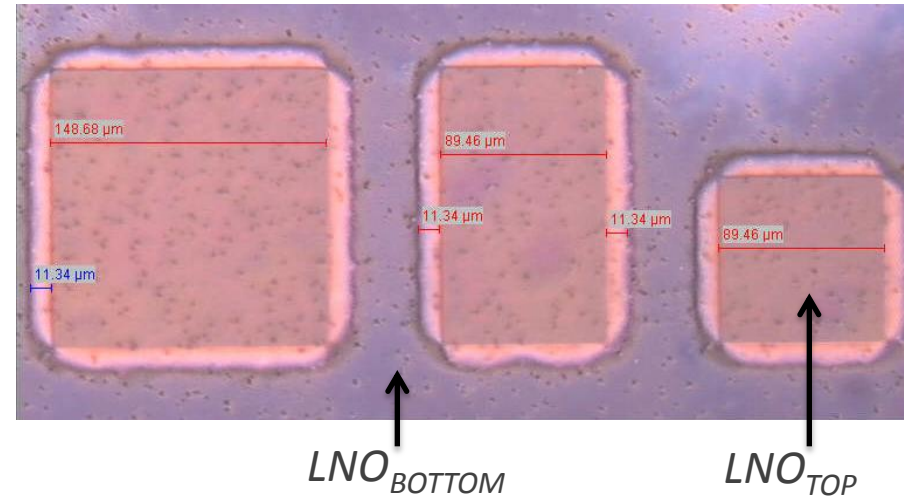


- Obtention de fonds de pores ronds en appliquant une rampe de courant décroissante

## Lot 4 – Caractérisation électrique de condensateurs 2D LNO/BST/LNO (LMP)

- Capa 2D

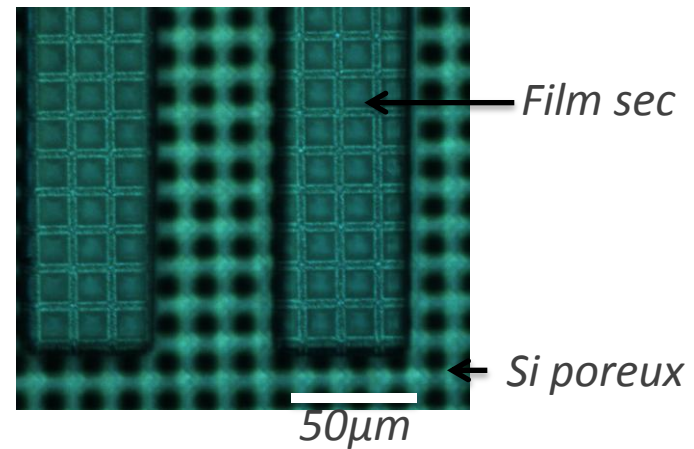
→ *Test électrique sous station sous pointe en cours*



- Localisation sur matrice

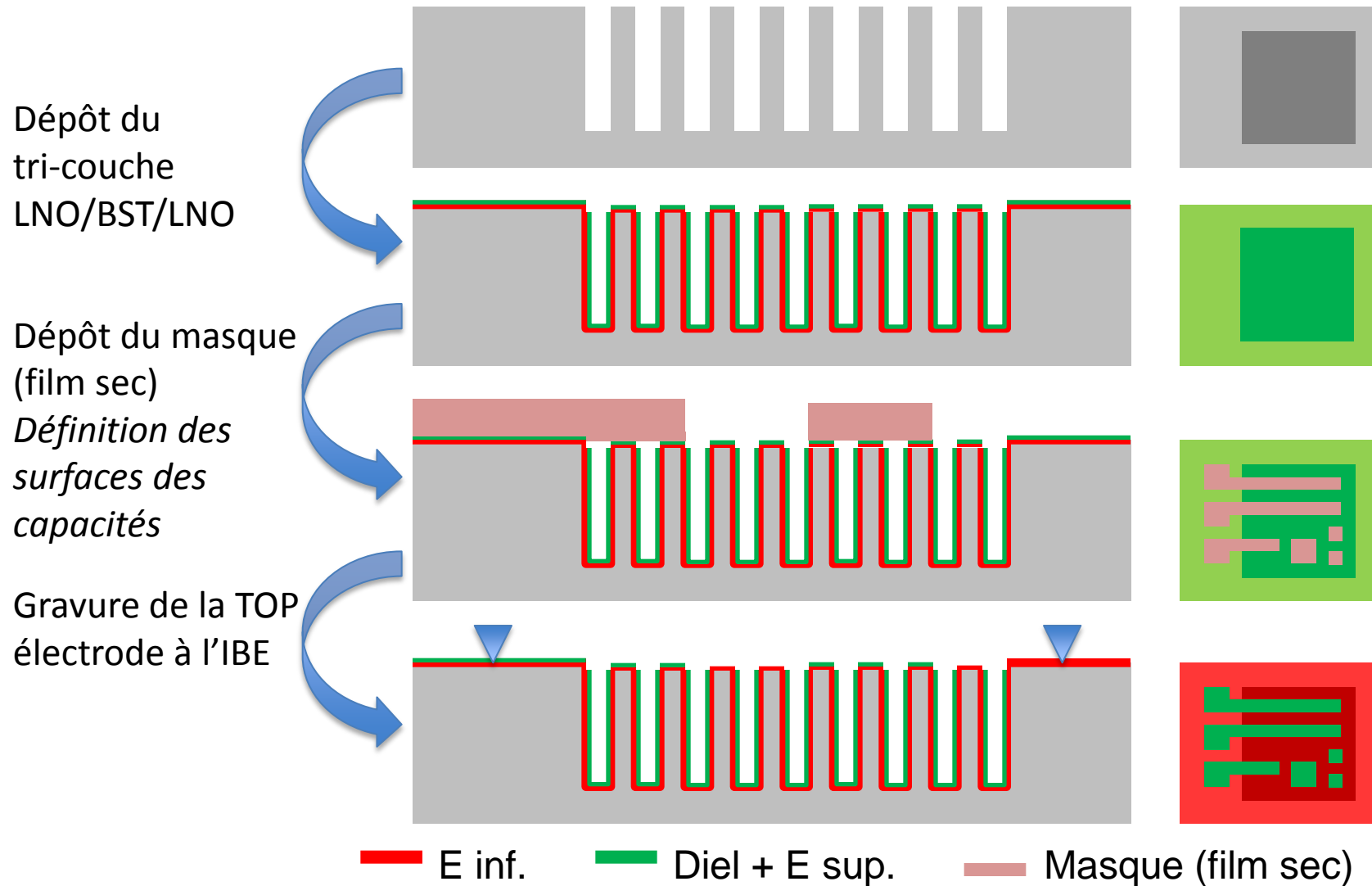
→  $\varnothing_{\text{pore}} : 10 \mu\text{m}$

→ *Pitch* : 15  $\mu\text{m}$



- Process pour capa 3D prêt

## Lot 4 – Processus de réalisation de condensateurs 3D (LMP)



# Conclusion provisoire et perspectives

- Verrous débloqués



- *Stabilité des solutions de précurseurs (> 3 mois)*
- *Densification des films minces, accroche, tenue thermomécanique*
- *Imprégnation des pores/tranchées*
- *Dépôts conformes dans les motifs 3D y compris arêtes et coins*
- *Pores et tranchées de dimension ajustable*
- *Process de mesures des performances de condensateurs 2D et 3D*

- Travaux en cours



- *Dépôt du BST 3D par voie polymérique, densification, contrôle*
- *Permittivité insuffisante de BST en film mince*
- *Compromis à trouver entre performances d'un condensateur et largeurs des tranchées ou diamètres des pores*

# L'ANR a accepté 6 mois supplémentaires jusqu'au 31 juillet 2013

Livrables et jalons	2010				2011				2012				2013				Partenaires concernés
	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	
Tâche 1.1 : Management	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	▶	▶		LEMA
Tâche 1.2 : Veille bibliographique	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	▶	▶		Tous
Lôt 2 : Procédé d'enduction capillaire et dépôt sur Si et Si poreux	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	▶	▶	▶		LEMA
Tâche 3.1.1 : Gravure profonde de tranchées d'ouverture supérieure ou égale à 0.8 µm		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■					GREMI
Tâche 3.1.2 : Elaboration de masques submicroniques par lithographie électronique et gravure profonde de tranchées d'ouverture inférieure à 0.8 µm				■	■	■											GREMI
Tâche 3.2 : Fabrication de vias et tranchées par oxydation anodique	■	■	■	■	■	■							▶	▶	▶		LMP
Tâche 3.3.1 : Micropores élaborés en cryogravure standard	■	■	■										▶	▶	▶		GREMI
Tâche 3.3.2 : Micropores élaborés en procédé STiGer				■	■												
Tâche 4.1 : Définition des étapes							■	■									
Tâche 4.2 : Planarisation et zones									■	■	■	■					
Tâche 4.3 : Enduction Cristallisation							■	■	■	■	■	■	▶	▶	▶		LEMA
Tâche 4.4 : Tricouche et mesures													▶	▶	▶		LMP+LEMA

▲ :	planifié initialement	▶ :	re-planifié	☒ :	abandonné	■ :	réalisé
-----	-----------------------	-----	-------------	-----	-----------	-----	---------

# Communications

- Silicon deep cryoetching with the STiGer process, T. Tillocher et al, PESM, Grenoble, 2010
  - Optimization of STiGer process for silicon deep etching, T. Tillocher et al, GEC, Paris, 2010
  - Microstructures Etching on Silicon with the STiGer Process, T. Tillocher et al, AVS, Albuquerque, 2010
  - Silicon sub-micron trenches etching with the STiGer process, T. Tillocher et al, JNTE, Palaiseau, 2010
  - Optimization of STiGer process used to etch high aspect ratio silicon microstructures  
T. Tillocher, P. Lefauchaux, J. Ladroue, M. Boufnichel, P. Ranson and R. Dussart, American Vacuum Society 59<sup>th</sup> International Symposium, Tampa, FL, USA, 28 octobre - 2 novembre, 2011
  - Optimization of STiGer process parameters to reduce sidewalls defects on submicron trenches, W. Kafrouni et al, PESM, Mechelen (Belgique), 2011
  - STiGer Process for silicon deep etching : extended scalloping reduction on silicon submicron trenches, W. Kafrouni et al, CIP, Nantes, 2011
  - Deep silicon etching of 0.8  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$  wide trenches with the STiGer process, T. Tillocher et al, AVS, Nashville, 2011
  - Novel fluorine-based protective thin film mask for porous silicon localization , T. Defforge, M. Capelle, F. Tran Van and G. Gautier , PSST 2012, Malaga, 25-30 mars 2012.
  - Role of electrolyte additives during electrochemical etching of macropore arrays in low doped n type silicon, T. Defforge, M. Diatta, F. Tran Van, L. Ventura and G. Gautier, Présentation orale, PSST 2012, Malaga, 25-30 mars 2012
  - New route for BST synthesis by soft chemistry, Adrien Vincent, Nathalie Poirot, Laurent Ventura, Virginie Grimal, François Gervais, 21st International Symposium on the Applications of Ferroelectrics and 11th European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ISAF PFM 2012), Aveiro (Portugal), 2012
- 
- Optimization of STiGer process used to etch high aspect ratio silicon microstructures, T. Tillocher et al., AVS, Tampa, 2012

## Publications

- Optimization of submicron deep trench profiles with the STiGer cryoetching process: reduction of defects, T. Tillocher et al, J. Micromechanics & Microengineering 21, 085005, 2011
- Plasma deposited fluoropolymer film mask for local porous silicon formation, T. Defforge, M. Capelle, F. Tran-Van and G. Gautier, Nanoscale research letters, vol. 7, p. 344, 2012.
- Effect of low temperature and concentration KOH etching on high aspect ratio silicon structures, T. Defforge, L. Coudron, G. Gautier, S. Kouassi, W. Vervisch, F. Tran Van, and L. Ventura, physica status solidi (c), vol. 8, p. 1815, 2011.
- Scalloping removal on DRIE via using low concentrated alkaline solutions at low temperature, T. Defforge, X. Song, G. Gautier, T. Tillocher, R. Dussart, S. Kouassi, and F. Tran-Van, Sensors and Actuators A: Physical, vol. 170, p. 114-120, 2011.
- Elaboration of high aspect ratio monocrystalline silicon suspended nanobridges by low temperature alkaline treatment of dry etched trenches, T. Defforge, G. Gautier, T. Tillocher, R. Dussart, and F. Tran-Van, Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 30, p. 0110601, 2012.