



**HAL**  
open science

**GRAVURE ET TRAITEMENT PAR PLASMA DE  
MATERIAUX ORGANOSILICIÉS SIOC(H) POUR  
DES APPLICATIONS EN LITHOGRAPHIE  
AVANCEE ET COMME ISOLANT  
D'INTERCONNEXION EN MICROELECTRONIQUE**

David Eon

► **To cite this version:**

David Eon. GRAVURE ET TRAITEMENT PAR PLASMA DE MATERIAUX ORGANOSILICIÉS SIOC(H) POUR DES APPLICATIONS EN LITHOGRAPHIE AVANCEE ET COMME ISOLANT D'INTERCONNEXION EN MICROELECTRONIQUE. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Nantes, 2004. Français. NNT : . tel-00096781

**HAL Id: tel-00096781**

**<https://theses.hal.science/tel-00096781>**

Submitted on 20 Sep 2006

**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.

**UNIVERSITE DE NANTES**

**ÉCOLE DOCTORALE**

**SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE L'INFORMATION ET DES MATERIAUX**

Année : 2004

**Thèse de Doctorat de L'Université de Nantes**

Spécialité : Sciences des Matériaux

*Présentée et soutenue publiquement par*

**David EON**

*Le 01 Octobre 2004*

*A l'Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes*

**GRAVURE ET TRAITEMENT PAR PLASMA DE MATERIAUX ORGANOSILICIÉS  
SIOC(H) POUR DES APPLICATIONS EN LITHOGRAPHIE AVANCÉE ET COMME  
ISOLANT D'INTERCONNEXION EN MICROELECTRONIQUE**

**Jury**

Président	M. LANDESMAN Jean-Pierre	Professeur, Ecole polytechnique de l'université de Nantes
Rapporteurs	M. INGLEBERT René-Louis M. SEGUI Yvan	Professeur, LTM, Université Joseph Fourier, Grenoble Directeur de recherche CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse
Examineurs	M. AGIUS Bernard M. RANSON Pierre M. CARDINAUD Christophe M. CARTRY Gilles	Professeur, LPGP, Université Paris Sud Professeur, GREMI, Université d'Orléans Chargé de recherche CNRS, IMN, Nantes Maître de conférence, IMN, Université de Nantes

Directeur de thèse : M. Christophe CARDINAUD

Laboratoire des plasmas et des couches minces/IMN UMR CNRS 6502

N° ED 0366-162



---

---

## REMERCIEMENTS

Voici venu le temps de l'exercice difficile des remerciements, et ceci pour plusieurs raisons. Tout d'abord, chaque personne qui y est citée mérite la plus belle phrase, malheureusement je ne pense pas avoir de réels talents littéraires. Ensuite, j'ai conscience qu'avec la table des matières, se sera sûrement la section la plus lue de cette thèse. Ainsi, comme tout un chacun, je vais essayer de faire au mieux, mais que tous les gens qui me liront sachent que chaque ligne a été écrite en toute sincérité.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été effectués au Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes.

Je souhaite remercier Monsieur Jean-Pierre Landesman, Professeur à l'école polytechnique de l'Université de Nantes, du Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Que chacun des membres du jury trouve ici toute ma reconnaissance, pour avoir pris de leur temps, et ainsi avoir apporter plusieurs remarques et conseils pertinents à ce travail. Je commencerai par Monsieur Yvan Ségui, Directeur de Recherche au CNRS Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse, et Monsieur René-Louis Inglebert, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, pour avoir aimablement accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit.

Je continuerai par Monsieur Pierre Ranson, Professeur à l'Université d'Orléans, du Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés et Monsieur Bernard Agius, Professeur à l'Université Paris Sud, du Laboratoire de Physiques des Gaz et des Plasmas pour leur participation au jury de cette thèse.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Guy Turban, Professeur à l'école Polytechnique de l'Université de Nantes, du Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur Christophe Cardinaud pour sa confiance et son soutien inébranlable dans sa direction de thèse. J'ai vite appris qu'il ne fallait jamais hésiter à lui parler car il est toujours disponible et ses compétences et expériences sont grandes. Un clin d'œil à son calme qui m'a toujours permis de relativiser sur les aléas du travail expérimental.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Gilles Cartry pour m'avoir soutenu, conseillé et encouragé pendant ces années. Son franc-parler, son enthousiasme sans faille, ses idées, ses critiques et ses vastes connaissances m'ont été particulièrement précieux.

Je souhaite adresser des remerciements particuliers à Madame Marie-Claude Fernandez. C'est certainement grâce à elle que j'ai entrepris de me lancer dans cette longue aventure. J'ai toujours apprécié son aide et son soutien important dans mon enseignement, que les futurs thésards sachent qu'elle sera toujours présente pour les soutenir. Je lui souhaite très sincèrement beaucoup de bonheur dans sa vie professionnelle et privée.

Un merci particulier à Monsieur Freddy Gaboriau mon initiateur au travail expérimental avec qui j'ai énormément appris.

Au cours de ces cinq dernières années, j'ai eu l'occasion de rencontrer beaucoup de thésards je tiens à tous les citer car chacun a ponctué et participé à ma formation Laëtitia Rolland, Laurent Le Brizoual, Karine Aumaille, Didier Goghero, Ntumba Mubumbila, Grégory Marcos, Bo Liu, Lassad Elmonser... il manque dans cette liste mes anciens collègues de bureau, avec par ordre chronologique d'apparition, lors de mon DEA, Gaël Borvon, nous partageons ensemble la "passion" des low k. Ensuite, le plus bavard, remueur d'idées, parfois provocateur mais avec qui j'ai énormément appris tant professionnellement que personnellement, Stéphane Guilet. Pour finir, Sébastien Point, éternel pessimiste mais plein de ressources insoupçonnées et qui répond toujours présent en cas de besoins, j'associe aussi à ces derniers remerciements Laëtitia Obadia.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à tout le personnel du laboratoire pour leur accueil chaleureux, leur soutien et leurs aides scientifiques, pédagogiques, matérielles, et administratives : Abdou Djouadi, Marie-Paule Besland, Tiberiu Minéa, Pierre-Yves Tessier, Benoît Angleraud, Vincent Fernandez, Ahmed Rhallabi, Christiane Leteinturier, Agnès Granier, Antoine Goulet, Michel Maisoneuve, Thérèse Hizembert, Marie-Dominique Rocher, Franck Petitgas, Jacques Guillet, Zora Dujardin.

Bon courage à tous les actuels et nouveaux thésards. Quelques mots pour Vanessa Raballand et Angélique Bousquet, je les remercie pour m'avoir supporté et accepté dans leur bureau pour faire causette. Je leur souhaite beaucoup de réussites (sans trop de pannes) car elles le méritent.

A tous ceux qui d'une manière ou d'une autre, m'ont soutenu ou aidé durant la réalisation de ce travail.

---

---

Il est important pour moi de remercier mes familles, en particulier mon père et ma mère, simplement pour tout.

Mes derniers mots seront pour Blandine qui a été présente depuis le début de cette aventure. Je tiens à lui assurer que sa tendre présence quotidienne est une des clefs de l'achèvement de ce travail. J'ose espérer qu'elle ne conserve pas un trop mauvais souvenir de moi pendant cette période puisque notre aventure continue désormais à trois.

Je remercie enfin tous ceux qui prennent le temps de lire les remerciements que l'on trouve au début d'une thèse.



---



---

## LISTE DES SYMBOLES ET CONSTANTES PHYSIQUES

Symbole	Unité courante	Définition
$h = 6,626\,075.10^{-34}$ J.s		Constante de Planck
$N_A = 6,022\,136.10^{23}$ mol <sup>-1</sup>		Constante d'Avogadro
$e = 1,602\,177.10^{-19}$ C		Charge élémentaire
$P_{source}$	W	Puissance fournie par le générateur radiofréquence à l'antenne
$P_{sub}$	W	Puissance fournie par le générateur radiofréquence au porte-substrat
$V_{dc}$	V	Tension d'autopolarisation du porte-substrat
$\epsilon$	F/m	Constante diélectrique d'un milieu
$E_{liaison} = h\nu - E_{cin} - \phi_{spectro}$	eV	Energie de liaison d'un électron dans le matériau
$h\nu$	eV	Energie d'un photon
$E_{cin}$	eV	Energie cinétique mesurée par le spectromètre XPS
$\phi_{spectro}$	eV	Travail de sortie du spectromètre XPS
$\Delta E$	eV	Résolution en énergie de l'analyseur hémisphérique
$E_P$	eV	Energie de passage de l'appareillage
$I_i^A$		Intensité du pic photoélectronique de l'élément i dans le matériau A
$I^\infty = F\Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} n_0 T \lambda$		Intensité infinie (Intensité mesurée pour un élément de concentration homogène $n_0$ dans un matériau épais sans couche superficielle)
$F$		Flux de photons X incident
$\Omega_0$	sr	Angle solide d'acceptance du spectromètre
$f_i = \frac{d\sigma}{d\Omega} \lambda$		Facteur de sensibilité de l'élément i

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ou $\sigma$		Section efficace différentielle de photo-ionisation
$\lambda_{i/B}$	nm	Libre parcours moyen de collision inélastique, longueur d'atténuation d'un photoélectron issu de l'élément i dans le matériau B
$T$		Facteur de transmission du spectromètre
$\theta$	rad	Angle entre l'analyseur et la normale à la surface de l'échantillon analysé
$n_i^A = \%at_i^A \frac{\rho_A V_A}{M_A} N_A$	$\text{cm}^{-3}$	Densité atomique de l'élément i dans le matériau A
$\%at_i^A$		Pourcentage atomique de l'élément i dans le matériau A
$\%w_i^A$		Pourcentage massique de l'élément i dans le matériau A
$V_A$		Nombre d'atomes dans une structure élémentaire du matériau A
$\rho_A$	$\text{g.cm}^{-3}$	Masse volumique du matériau A
$M_A$	$\text{g.mol}^{-1}$	Masse molaire d'une structure élémentaire du matériau A
$R = e \frac{V_g}{\Phi_i} \times \frac{10^{17}}{60}$	$\text{nm}^3/\text{ion}$	Rendement de gravure
$\phi_i$	$\text{mA.cm}^{-2}$	Flux d'ions
$V_g$	$\text{nm.min}^{-1}$	Vitesse de gravure
$K(E,T)$	$\text{eV}^{-1}.\text{nm}^{-1}$	Section efficace de collision inélastique
$T$	eV	Perte d'énergie d'un électron lors d'une collision inélastique
$\Delta e(t) = \lambda e_{ox}(t) + (1 + \lambda)k_s t$	nm	Perte d'épaisseur totale de la couche
$\lambda = \frac{\rho_{ox}^{Si} - \rho_{pol}^{Si}}{\rho_{pol}^{Si}}$		Terme caractéristique de la différence de densité massique de silicium entre l'oxyde et le copolymère
$\rho_X^{Si} = \rho_X P_X^{Si}$	$\text{g.cm}^{-3}$	Densité massique de silicium dans le matériau X
$\rho_X$	$\text{g.cm}^{-3}$	Masse volumique du matériau X

---



---

$p_X^{Si}$		Pourcentage massique de silicium dans le matériau X
$k_s$	nm.min <sup>-1</sup>	Coefficient de pulvérisation
$\frac{de_{ox}}{dt} = B \exp(-Ae_{ox}) - k_s$		Equation différentielle de l'évolution de la couche d'oxyde
$A = \frac{k_{ox}}{D} = \frac{k_{ox}^{Si} + k_{ox}^C}{D}$	nm <sup>-1</sup>	
$B = \frac{k_{ox}^{Si} c_0}{\rho_{SiO_2}^{at}}$	nm.min <sup>-1</sup>	
$D$	nm <sup>2</sup> /s	Coefficient de diffusion de Fick
$k_{ox} = k_{ox}^{Si} + k_{ox}^C$	nm/s	Taux de réaction d'oxydation
$C_0$	cm <sup>-3</sup>	Concentration en espèce oxydante dans la phase gazeuse
$\rho_{SiO_2}^{at}$	cm <sup>-3</sup>	Densité atomique de l'oxyde formé



## TABLE DES MATIERES



---



---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## Chapitre I

### PRESENTATION DE DEUX DOMAINES D'APPLICATIONS DES MATERIAUX SiOC(H) EN MICROELECTRONIQUE : RESINE POUR LA LITHOGRAPHIE ET ISOLANT D'INTERCONNEXION

---



---

I- Introduction.....	9
----------------------	---

---



---

II- La lithographie.....	10
--------------------------	----

---



---

<b>A- Principe et applications à la microélectronique.....</b>	<b>10</b>
----------------------------------------------------------------	-----------

<b>B- Quelques notions sur la lithographie. ....</b>	<b>11</b>
------------------------------------------------------	-----------

B-1- Le système optique. ....	11
-------------------------------	----

B-2- Les résines photosensibles.....	13
--------------------------------------	----

1 / négatives ou positives.....	13
---------------------------------	----

2 / Sensibilité et contraste.....	15
-----------------------------------	----

B-3- Quelques dates [Fay02]. ....	16
-----------------------------------	----

<b>C- Compétition.....</b>	<b>18</b>
----------------------------	-----------

<b>D- Les matériaux de la lithographie à 157 nm : source de difficultés.....</b>	<b>20</b>
----------------------------------------------------------------------------------	-----------

D-1- Les lentilles et le réticule.....	20
----------------------------------------	----

D-2- Le milieu ambiant.....	22
-----------------------------	----

D-3- Les résines. ....	22
------------------------	----

<b>E- Les résines photosensibles à 157 nm. ....</b>	<b>22</b>
-----------------------------------------------------	-----------

E-1- Approche.....	23
--------------------	----

E-2- Les résines fluorées.....	24
--------------------------------	----

E-3- Les résines siliciées alliées à la lithographie bicouche. ....	24
---------------------------------------------------------------------	----

1 / Le schéma bicouche. ....	24
------------------------------	----

2 / Avantages du schéma bicouche.....	25
---------------------------------------	----

3 / Les différentes structures de résines siliciées pour le schéma bicouche. ....	26
-----------------------------------------------------------------------------------	----

<b>F- Conclusion sur l'utilisation des résines siliciées dans le cadre de la lithographie.....</b>	<b>27</b>
----------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

III- Les diélectriques en microélectronique. ....	28
---------------------------------------------------	----

---



---

<b>A- La fabrication des interconnexions, le procédé damascène.....</b>	<b>28</b>
-------------------------------------------------------------------------	-----------

A-1- Introduction. ....	28
-------------------------	----

---



---

---

---

A-2- La réduction d'échelle et les retards d'interconnexions.....	29
1 / Réduction d'échelle.....	29
2 / Retard au niveau local.....	31
3 / Retard sur les niveaux supérieurs.....	31
4 / Le diélectrique d'interconnexion.....	33
A-3- Procédé de création d'une ligne d'interconnexion avec gravure du métal.....	33
A-4- Le procédé damascène.....	35
<b>B- Origine de la constante diélectrique.....</b>	<b>38</b>
B-1- Les différents mécanismes de polarisation de la matière.....	39
B-2- Notions d'électronégativité.....	40
B-3- La constante diélectrique en fonction de la fréquence du champ électrique.....	41
<b>C- Les générations de matériaux à faible constante diélectrique et leur gravure.....</b>	<b>42</b>
C-1- Les matériaux organiques.....	42
1 / Présentation des matériaux.....	42
2 / Les plasmas fluorés.....	43
3 / Les plasmas halogéno-oxygénés.....	43
4 / Les plasmas oxygénés et hydrogénés.....	43
C-2- Les oxydes de silicium "dopés".....	45
1 / Présentation des matériaux.....	45
2 / Les plasmas halogénés.....	46
3 / Les plasmas fluorés considérés comme polymérisants.....	47
4 / Les plasmas oxygénés et hydrogénés.....	48
5 / Synthèse sur la gravure des oxydes "dopés" non-poreux.....	49
C-3- Les matériaux poreux.....	49
1 / Présentation des matériaux.....	49
2 / Les plasmas fluorés.....	50
3 / Les plasmas oxygénés, et hydrogénés.....	52
4 / Synthèse sur la gravure des oxydes poreux.....	52
<b>D- Conclusion sur les matériaux diélectriques.....</b>	<b>53</b>
<b>IV- Conclusion.....</b>	<b>53</b>

---

---

---



---

Chapitre II  
**LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

---



---

I- Le réacteur de gravure. ....	57
<hr/>	
II- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ou ESCA). ....	59
<hr/>	
A- Le principe. ....	59
B- Les différents appareillages. ....	62
C- La source. ....	63
D- Interactions entre le rayonnement X et les électrons du matériau [Duc86]. ....	64
D-1- Les photoélectrons : Détermination de l'énergie de liaison. ....	64
D-2- Les électrons Auger. ....	66
E- L'analyseur dispersif, détection des électrons. ....	66
F- Analyse qualitative des spectres XPS. ....	69
F-1- Détermination des éléments présents. ....	69
F-2- Détermination de l'environnement chimique. ....	70
F-3- Division quantique des pics ....	70
G- Analyse quantitative des spectres XPS. ....	71
G-1- Intensité du courant de photoélectrons. ....	71
G-2- Quantification. ....	72
G-3- Epaisseur d'une couche mince sur un substrat. ....	73
H- Pourcentages atomiques et épaisseur de couche. ....	74
I- Les possibilités de l'XPS. ....	76
J- La fonction de transmission. ....	77
J-1- Théorie. ....	77
J-2- Résultats. ....	79
J-3- Exemple d'utilisation. ....	82
K- Analyse XPS de matériaux de composition SiOC(H) en fonction de l'environnement chimique du silicium. ....	83
<hr/>	
III- L'ellipsométrie. ....	86
<hr/>	
A- Principe. ....	87
B- Dispositif <i>in situ</i> . ....	89

---

---

B-1- Ellipsomètre à polariseur tournant.....	89
B-2- Echantillonnage et étalonnage. ....	93
<b>C- Modélisation mathématique des couches. ....</b>	<b>95</b>
<b>D- Les limites de l'utilisation de l'ellipsométrie.....</b>	<b>97</b>

---



---

**Chapitre III**  
**LA GRAVURE DE MATERIAU A FAIBLE PERMITTIVITE DU TYPE SiOC(H)**

---



---

I- Les matériaux à faible constante diélectrique et leur intégration. ....	101
<hr/>	
II- Les plasmas de gaz purs. ....	103
<hr/>	
A- Comparaisons des différents gaz.....	103
B- Influence des masses volumiques sur les sélectivités. ....	105
C- Les vitesses de gravure.....	106
D- Analyses XPS des surfaces gravées en SF <sub>6</sub> et Ar. ....	109
D-1- Analyses quantitatives.....	109
D-2- Epaisseurs modifiées et rapport d'intensité.....	112
III- Mélanges de C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> / X (X = H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar). ....	115
<hr/>	
IV- Hydrogène, vitesses de gravure et paramètres plasma. ....	117
<hr/>	
A- Le mélange et la polarisation.....	117
B- La puissance source. ....	118
C- Le débit et la pression.....	120
V- Stabilité des constantes diélectriques après exposition au plasma. ....	121
<hr/>	
VI- Etudes du dépôt et de la gravure des couches fluorocarbonées.....	123
<hr/>	
A- Protocole expérimental. ....	123
B- Résultats.....	123
B-1- Les dépôts.....	123
B-2- Les gravures.....	125
VII- Analyse XPS des surfaces gravées.....	126
<hr/>	
A- C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> .....	127
B- C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> /Ar.....	129
C- C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> .....	130

---

---

VIII- Analyse semi-quantitative des spectres XPS. ....	131
<b>A- Structures des matériaux après leur gravure. ....</b>	<b>131</b>
<b>B- Estimation de l'épaisseur totale sur les matériaux. ....</b>	<b>133</b>
B-1- En fonction du mélange $C_2F_6/H_2$ ou $C_2F_6/Ar$ . ....	133
B-2- En fonction de la tension d'autopolarisation en $C_2F_6/H_2$ . ....	135
<b>C- Caractéristiques de la couche fluorocarbonée. ....</b>	<b>136</b>
C-1- En fonction du mélange $C_2F_6/H_2$ ou $C_2F_6/Ar$ . ....	136
1 / Intensité des composantes fluorocarbonées et rapport F/C. ....	136
2 / Calcul de la proportion de fluorocarbone dans l'épaisseur totale. ....	138
3 / La proportion de fluorocarbone dans la couche modifiée. ....	140
4 / Influence de la couche fluorocarbonée sur les vitesses de gravure. ....	141
C-2- En fonction de la tension d'autopolarisation en $C_2F_6/H_2$ . ....	142
<b>D- Conclusion sur les analyses XPS. ....</b>	<b>143</b>
IX- Analyse du plasma. ....	144
<b>A- Mesures actinométriques du fluor. ....</b>	<b>144</b>
<b>B- Le flux d'ions par utilisation d'une sonde plane polarisée en RF. ....</b>	<b>145</b>
<b>C- Les vitesses de gravure et la quantité de fluor dans le plasma. ....</b>	<b>150</b>
<b>D- Le rendement de gravure. ....</b>	<b>152</b>
X- Conclusion générale. ....	155

---

---

---



---

Chapitre IV  
GRAVURE DES MATERIAUX POUR LA LITHOGRAPHIE A 157 NM

---



---

I- La lithographie bicouche. ....	159
<hr/>	
II- Cadre de l'étude.....	160
<hr/>	
III- Etude des matériaux avant gravure. ....	160
<hr/>	
A- La molécule POSS <sup>TM</sup> . ....	161
B- Présentation des matériaux.....	162
C- Analyses XPS des copolymères POSS <sup>TM</sup> .....	163
D- Quantification du fond continu par la méthode de <i>S. Tougaard</i> .....	169
E- Distribution en profondeur du silicium dans les copolymères. ....	172
E-1- Préliminaires. ....	172
E-2- Résultats. ....	175
E-3- Retour à l'angulaire. ....	178
E-4- Avantages et inconvénients des deux méthodes. ....	180
E-5- Conclusion. ....	180
IV- Gravure par plasma des résines contenant du silicium.....	181
<hr/>	
A- Première approche : la gravure du polydiméthylsiloxane.....	181
B- La gravure des copolymères en plasma d'oxygène.....	185
B-1- Les copolymères simples.....	186
B-2- Les copolymères plus complexes : effet des additifs.....	189
C- Analyses XPS. ....	190
D- La gravure des copolymères en plasmas fluorés. ....	194
E- Comportement général des résines à l'exposition aux plasmas et sélectivité dans un schéma bicouche. ....	197
V- Modélisation de la gravure.....	199
<hr/>	
A- Le modèle de <i>Watanabe</i> .....	199
B- Comparaison avec les résultats du PDMS.....	202

---

---

<b>C- Comparaison avec les résultats des copolymères. ....</b>	<b>203</b>
<b>D- Fonction de croissance de l'oxyde de silicium.....</b>	<b>209</b>
<b>VI- Conclusion sur les mécanismes de gravure des matériaux à base de POSS<sup>TM</sup> .....</b>	<b>214</b>

---

---

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>217</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>223</b>
<b>Résolution de l'équation différentielle de croissance de l'oxyde en surface du polymère .....</b>	<b>225</b>
<b>Fonction de transmission du spectrometre LH11 de leybold pour une pass energie de 50,4 eV .....</b>	<b>228</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>229</b>

## INTRODUCTION GENERALE



---

---

Le carbone et le silicium sont sans doute parmi les éléments les plus importants pour notre vie quotidienne. Ils appartiennent au même groupe VIIB du tableau périodique de *Mendeleïev* (*Dmitri Ivanovitch* 1834-1907) avec une structure électronique  $(\text{He})2s^22p^2$  pour le carbone et  $(\text{Ne})3s^23p^2$  pour le silicium. Leurs propriétés physico-chimiques les ont rendus indispensables.

Le carbone a une masse atomique de 12 g/mol. Ses quatre électrons périphériques lui permettent de se lier facilement avec beaucoup d'autres éléments, en particulier avec lui-même. Ces liaisons présentent de plus une grande variété de géométrie due aux différentes hybridations des orbitales 2s et 2p. Nous pouvons citer par exemple l'hybridation  $sp^3$  créant quatre liaisons équivalentes rencontrées typiquement dans le diamant ou encore l'hybridation  $sp^2$  formant des plans dans le graphite. Cette multitude de possibilités est intimement liée à l'apparition de formes de vie complexes sur terre. Il est un constituant élémentaire des cellules, et des sources d'énergie nécessaires à leur fonctionnement. Nous pensons nécessairement à l'ADN découvert en 1953 par *Watson* et *Crick* [Watson53] et sa structure en double hélice carbonée. Le carbone est aussi présent dans les énergies fossiles, résidus du vivant, tels que le charbon ou le pétrole. La maîtrise de la chimie du carbone a permis d'importants progrès et d'avancées majeures : citons les matériaux polymériques de plus en plus présents dans notre vie quotidienne.

Le silicium de masse atomique 28,08 g/mol, quant à lui, est le second élément après l'oxygène le plus présent dans les roches de la croûte terrestre (28% en masse pour le silicium, 46% pour l'oxygène). Il est resté à la surface de la terre lors de sa formation alors que les éléments plus lourds, tels que le fer, plongeaient dans les profondeurs terrestres. Il est principalement rencontré sous forme tétravalente, avec quatre liaisons identiques, et forme rarement des liaisons doubles, par contre, il peut avoir un nombre de coordinations supérieur à quatre. Le silicium n'est jamais rencontré sous forme native. Il a une forte affinité avec l'oxygène, le minéral le plus abondant sur terre étant la silice ( $\text{SiO}_2$ ), présent sous trois variétés cristallines (quartz, tridymite, et cristobalite). La silice se présente aussi sous forme amorphe ou vitreuse. Liquéfiable, malléable, modifiable par l'ajout d'autres composants, la silice a permis à l'humanité de créer une large gamme d'objets, vitres, céramiques... qui ont participé à son développement. Le silicium élémentaire présente aussi des propriétés électriques semi-conductrices. Lorsqu'il est dopé, il est conducteur d'électrons ou de trous, et son oxyde (la silice) est un bon isolant électrique. Au cours du siècle dernier, son utilisation s'est développée pour des applications en électronique puis en microélectronique. Ainsi, le silicium est utilisé pour la fabrication des transistors MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur), à la fois comme semi-conducteur mais aussi comme isolant. Ses caractéristiques nous ont permis de passer d'immenses calculateurs utilisant des ampoules à vide, à des ordinateurs multimédias portables.

L'alliance entre le silicium et le carbone est de plus en plus étudiée et/ou utilisée. L'utilisation de polymères conducteurs ou bien encore de nanotubes de carbone, au sein de la microélectronique, permet d'imaginer des systèmes encore inaccessibles aux technologies actuelles. Des écrans plats flexibles ou bien même des ordinateurs moléculaires, voilà quelques-unes des idées proposées pour l'avenir. Tout ceci reste encore futuriste, toutefois, le carbone a commencé son insertion dans les matériaux de la microélectronique notamment avec les matériaux organosiliciés SiOC(H).

Sous cette simple écriture se cache une large gamme de matériaux, avec des structures et des compositions très variables, des polymères aux cristaux, comportant des atomes de carbone et de silicium. Cette importante flexibilité permet d'obtenir des propriétés très intéressantes pour la microélectronique dont deux applications sont présentées dans le chapitre I. Plus précisément, ce chapitre détaille deux étapes indispensables à la fabrication de composants, la lithographie et la gravure des matériaux diélectriques. Les problématiques actuelles dues aux constantes avancées de la microélectronique sont introduites, ainsi que les solutions offertes par les matériaux SiOC(H). La mise en œuvre de ces matériaux au sein de ces différents processus apparaît comme ne pouvant se faire qu'avec une parfaite connaissance et maîtrise de leur comportement lors de différents traitements plasmas. Ce manuscrit se propose d'étudier les mécanismes de gravure de deux grandes variétés de matériaux SiOC(H) dans des plasmas fluorés ou oxygénés.

Pour effectuer cette étude, différents dispositifs et diagnostics ont été utilisés. Le chapitre II présente le dispositif expérimental, avec le réacteur à couplage inductif ICP (Inductively Coupled Plasma). Deux méthodes de caractérisation de surface sont particulièrement détaillées, l'ellipsométrie *in situ* en temps réel, et l'XPS *quasi in situ* (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). La première permet d'obtenir principalement les cinétiques de consommation des matériaux soumis à un plasma. La deuxième donne des informations sur la composition chimique de la surface. L'utilisation de ces dispositifs a servi pour les deux études présentées dans le chapitre III et le chapitre IV.

Le chapitre III s'intéresse à la gravure des matériaux à faible constante diélectrique, dont les matériaux SiOC(H) sont des acteurs importants. L'étude se porte principalement sur le BD-I<sup>TM</sup> commercialisé par Applied Material, mais aussi sur un matériau poreux commercialisé par JSR sous le nom de LKD-5109. Ces matériaux devant servir de diélectrique pour les interconnexions dans un procédé damascène, il est nécessaire d'y graver sélectivement des trous ou des tranchées. Ainsi, une partie de ce chapitre concernera l'amélioration de la vitesse de gravure et de la sélectivité avec la couche d'arrêt avec

---

---

des plasmas fluorcarbonées. Ensuite, avec différents diagnostics de surface et du plasma, une recherche sur les mécanismes de gravure qui régissent ces matériaux est présentée.

Le chapitre IV porte sur l'utilisation des matériaux SiOC(H) en lithographie. Les matériaux utilisés sont des copolymères originaux développés dans le cadre d'un projet de recherche européen (157 CRISPIES n° 2000 30-143) dans lequel le laboratoire est impliqué. Une large gamme de ces copolymères de compositions différentes est étudiée dans ce chapitre. Leur utilisation en lithographie est envisagée dans un procédé bicouche de développement qui est détaillé dans le chapitre I. Une première partie est largement consacrée à l'étude de ces nouveaux matériaux de structures complexes avant gravure. Ce travail s'effectue au moyen d'une utilisation avancée des mesures XPS. Lors du procédé lithographique bicouche un plasma d'oxygène est nécessaire. Ainsi, une seconde partie est consacrée à l'étude des mécanismes de gravure qui interviennent sur ces matériaux au cours d'un plasma d'oxygène.



# Chapitre I

PRESENTATION DE DEUX DOMAINES D'APPLICATIONS DES MATERIAUX  
SiOC(H) EN MICROELECTRONIQUE :  
RESINE POUR LA LITHOGRAPHIE ET ISOLANT D'INTERCONNEXION



## I- Introduction.

Les avancées continues de la microélectronique accroissent la complexité des appareils électroniques qui nous entourent, tels que les ordinateurs, en leur donnant de plus en plus de mémoire ainsi que des temps d'exécution de calculs de plus en plus courts. En microélectronique, les circuits intégrés actuels contiennent plusieurs millions d'éléments. Le Pentium<sup>®</sup> 4 d'Intel<sup>®</sup>, sortie en l'an 2000, contient pratiquement 100 millions de transistors [Borodovsky]. Ces avancées suivent la loi empirique de Gordon Moore qui prévoit un accroissement par quatre de la capacité des composants mémoires (RAM) tous les 3 ans. Cette augmentation est possible principalement grâce à une décroissance de la taille du composant élémentaire par un facteur  $\sqrt{2}$  et par l'augmentation de la taille de la puce de silicium par le même facteur, à chaque nouvelle génération [ITRS]. Une évolution aussi rapide nécessite de multiples recherches à tous les niveaux de la technologie silicium, de la conception à la fabrication, du transistor à ses connexions, du dépôt à la gravure en passant par la lithographie. Un des points clefs concerne les matériaux utilisés. Ce manuscrit se focalise sur deux de ces matériaux.

De nouveaux polymères pour la lithographie optique sont développés régulièrement afin d'obtenir des dimensions de plus en plus faibles, aujourd'hui largement inférieures au micromètre. Malgré les prédictions initiales d'utiliser un faisceau d'électrons ou une irradiation gamma, les progrès en optique, et les dernières améliorations des polymères, dans leur sensibilité et leur contraste, permettent de continuer à travailler dans le domaine spectral de l'ultraviolet. Le paragraphe nommé lithographie présente les progrès fait dans ce domaine depuis les 25 dernières années, pour aboutir à une problématique actuelle, la lithographie à 157 nm. Après une présentation des principaux points de difficulté, une partie concernant les résines photosensibles sera plus particulièrement développée.

Un autre matériau est devenu, ces dernières années, l'objet de nombreuses recherches, c'est l'isolant d'interconnexion. L'oxyde de silicium, utilisé jusqu'à présent, ne satisfait plus les contraintes d'accélération du temps de propagation des informations. De nouveaux matériaux sont nés pour pallier à cette limitation, avec des constantes diélectriques inférieures à celle de l'oxyde de silicium. Leur intégration dans le processus de fabrication des puces a amené de nombreuses difficultés mais aussi d'astucieuses améliorations. Le paragraphe concernant les diélectriques présente ces notions. En particulier, les développements de la gravure d'une large gamme de ces matériaux seront détaillés.

---

---

Nous constaterons à la fin de ce chapitre que certains des matériaux utilisés dans ces deux domaines sont proches, en particulier ils contiennent les trois éléments, le silicium, l'oxygène, et le carbone. Ce manuscrit présente l'étude de la gravure de ces matériaux dans leurs applications en lithographie, ainsi qu'en tant que diélectrique.

## **II- La lithographie.**

**Lithographie** : *n. f.* (du gr. Lithos, pierre). 1. Art de reproduire par impression des dessins tracés avec une encre ou un crayon gras sur une pierre calcaire. (la lithographie a été inventée en 1796 par A. Senefelder.) 2. Image, estampe obtenue par ce procédé [Larousse03].

### **A- Principe et applications à la microélectronique.**

Les dimensions requises pour obtenir un haut niveau d'intégration sont inférieures au micromètre. La technique la plus couramment utilisée pour obtenir de petites dimensions avec un fort taux de fiabilité et un bon rendement est la lithographie optique par irradiation d'un faisceau UltraViolet (U.V.). La méthode consiste à répliquer le dessin se trouvant sur un réticule (ou masque) sur une résine déposée sur un substrat (séquence représentée sur la Figure I-1). Le masque est une surface sur laquelle sont représentés les motifs que l'on souhaite reproduire. Le dessin est réalisé dans une couche mince souvent à base de chrome qui absorbe les rayonnements U.V.. La lumière transmise au travers des zones transparentes du réticule vient modifier les propriétés physico-chimiques de la résine, avec généralement une modification de sa solubilité. Ainsi, nous obtenons dans la résine des zones irradiées et non irradiée s qui reproduisent le dessin initial du réticule. Suite à cette première étape, il est nécessaire de révéler le dessin grâce à différents bains dans lesquels viennent se diluer les zones les plus solubles. Ces différents traitements passés, nous obtenons un motif en résine qui servira de masque dans l'étape suivante de la fabrication, c'est-à-dire la gravure du matériau sous-jacent. D'autres techniques alternatives existent : Elles utilisent des faisceaux d'ions ou d'électrons, ou encore un rayonnement X. Enfin, les procédés utilisant le contact mécanique pour faire les motifs sont encore en voie de développement, car ils ne permettent pas encore d'avoir de petites dimensions avec un taux suffisant de reproductibilité.

Il apparaît que la lithographie est une étape majeure de la fabrication des composants pour la microélectronique. Elle est nécessaire dès qu'il s'agit de définir un motif, et ses performances déterminent les dimensions minimales des motifs.

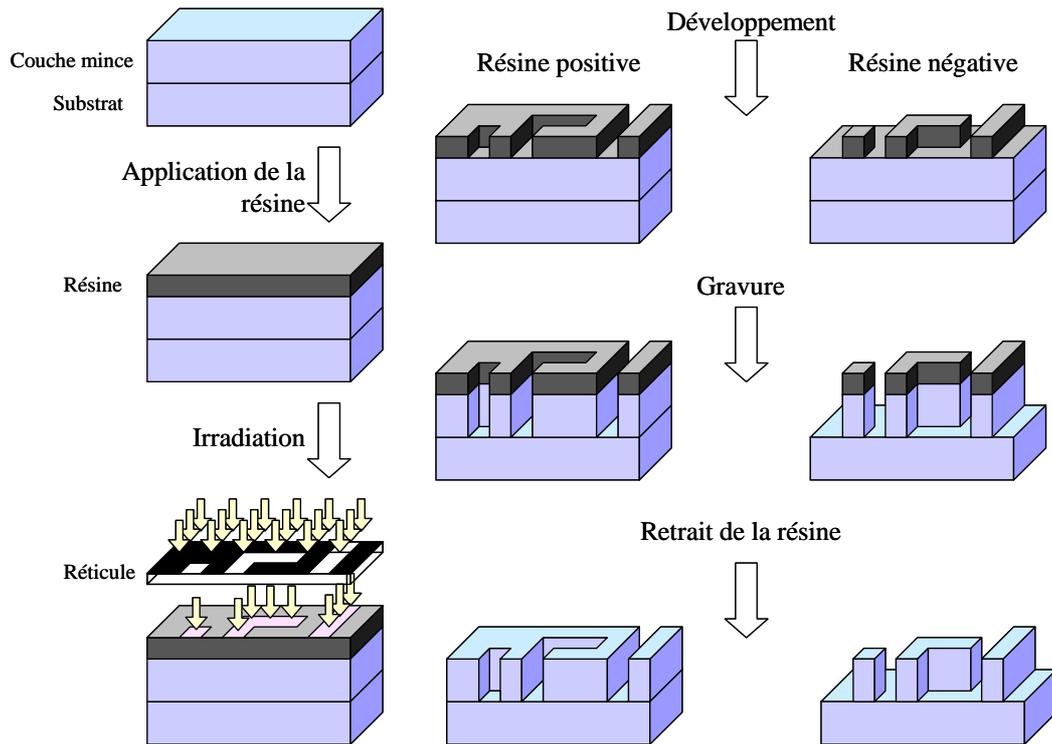


Figure I-1 : Description des différentes étapes d'un procédé type de l'application au retrait de la résine.

Depuis ses débuts, la lithographie en microélectronique n'a cessé de progresser. Elle permet d'obtenir des motifs de dimensions inférieures à 100 nm [ITRS]. La partie suivante présente tout d'abord quelques notions importantes en lithographie. Elle est suivie d'une présentation des problèmes actuels à résoudre où nous développerons plus particulièrement la lithographie à 157 nm.

## B- Quelques notions sur la lithographie.

Cette partie présente simplement quelques notions de lithographie [Ruska] [Nakamura]. Nous suivons le parcours de la lumière, en commençant avec le système de projection et d'illumination avec un peu d'optique, pour finir sur la résine avec un peu de chimie. La dernière partie concerne l'histoire, avec une présentation des progrès effectués depuis les vingt-cinq dernières années.

### B-1- Le système optique.

La lithographie optique utilise un rayonnement électromagnétique ce qui implique l'utilisation des principes physiques d'optique géométrique et ondulatoire. Lors de l'irradiation, le rayonnement traverse différentes lentilles et/ou miroirs avant d'arriver sur le réticule. Plusieurs difficultés classiques

d'optique géométrique peuvent à ce niveau apparaître, par exemple des aberrations chromatiques et/ou sphériques. Cependant, elles peuvent être contournées au moyen de systèmes complexes qui ne seront pas développés ici. Au niveau du réticule, d'autres difficultés d'optiques, cette fois ondulatoires, apparaissent à cause de phénomènes de diffraction. En effet, l'image formée sur la résine par un trou du réticule consiste en une série d'anneaux, dits de diffraction centrés sur une tache centrale plus brillante, le disque d'*Airy*. Le rayon de ce disque est  $r = 0,61 \lambda D / r_0$ , avec  $D$  la distance entre le trou du réticule et l'image sur la résine,  $r_0$  le rayon du trou et  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée. Ainsi la résolution d'un système optique, limitée par la diffraction, a été définie par *Lord Rayleigh* : deux disques sont justes séparés si le maximum principal d'un des disques se situe sur le premier minimum nul du second disque, d'où la formule donnant la résolution :

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (\text{I.1})$$

$R$  est la résolution (son unité est une longueur), qui correspond pratiquement au motif le plus petit que l'on peut imager dans la résine.  $NA$  est défini comme l'ouverture numérique, quantifiant l'angle solide sous lequel est vue l'image formée ; il dépend uniquement de la géométrie du système et de l'indice optique du milieu de propagation  $n$ . Le coefficient  $k_1$  caractérisant la diffraction (qui dans l'exemple précédent valait 0,61) dépend de multiples paramètres. La formule de *Rayleigh* indique que trois voies sont possibles pour réduire la résolution : soit augmenter l'ouverture numérique, soit diminuer  $\lambda$ , soit réduire les phénomènes de diffraction (*i.e.*  $k_1$ ). L'augmentation de  $NA$  fait appel à des notions d'optique, alors que la réduction de  $k_1$  demande de multiples optimisations dans différents domaines : sur le réticule (masque avec déphasage), les conditions d'illumination (correction optique des effets de proximité, illumination en dehors de l'axe optique principal), la résine [Wallraff99]. Il faut retenir qu'il est plus facile technologiquement dans un premier temps d'augmenter  $NA$  plutôt que de diminuer  $k_1$ . Cependant  $NA$  influence aussi la profondeur de champ selon la formule :

$$DOF = \pm \frac{\lambda}{2NA^2} \quad (\text{I.2})$$

Ainsi, la résolution est inversement proportionnelle à l'ouverture numérique, et la profondeur de champ inversement proportionnelle au carré de l'ouverture numérique. Pratiquement, l'épaisseur de la résine à irradier conditionne la profondeur de champ. En effet, le réglage le plus strict, afin d'avoir une image nette sur toute l'épaisseur, consiste à placer le point de focalisation au milieu, et d'avoir une profondeur de champ égale à la moitié de l'épaisseur. Ainsi, la résolution ne peut pas être uniquement

améliorée en augmentant l'ouverture numérique. La procédure courante, consiste à choisir la longueur d'onde la plus courte possible et compatible avec les matériaux. Ensuite, il est nécessaire d'ajuster  $NA$  et/ou  $k_1$  selon les possibilités technologiques.

## **B-2- Les résines photosensibles.**

Le rayonnement qui traverse le réticule vient modifier les propriétés de solubilité de la résine photosensible. Deux possibilités sont alors à envisager, soit les zones irradiées sont plus solubles que les zones non irradiées, dans ce cas la résine est dite positive ; soit c'est l'inverse et la résine est dite négative (Figure I-1).

### **1 / négatives ou positives.**

Les résines sont des composés organiques. Les résines négatives sont des composés qui se réticulent sous l'action du flux d'énergie lumineuse, c'est-à-dire que des ponts se forment entre les chaînes polymériques. Ainsi, au niveau des zones irradiées, nous obtenons une structure tridimensionnelle extrêmement solide qui rend la zone insoluble. Le solvant, généralement organique, utilisé pour le développement est le même que celui ayant servi lors de l'application de la résine sur le substrat. Les conditions d'obtention d'un bon développement sont relativement souples. En effet, les zones non irradiées sont diluées très rapidement, tandis que les zones réticulées ne sont pratiquement pas modifiées. Ainsi, la température de la solution ne nécessite pas de régulation particulière, les temps de trempé peuvent dépasser le temps nécessaire sans risque particulier. Enfin, la réticulation formant de longues chaînes permet une bonne adhésion avec le substrat. Malgré leurs qualités, les résines négatives avaient initialement un inconvénient majeur, elles avaient tendance à absorber le solvant, ce qui provoquait le gonflement des zones réticulées limitant ainsi la résolution.

C'est en particulier pour cette raison que les résines positives se sont développées. Dans ce cas, les zones irradiées forment des composés plus solubles dans un solvant, aqueux et alcalin, que les zones non irradiées. Depuis l'introduction de la lithographie à 248 nm, l'obtention d'un caractère positif se fait par une amplification chimique. En effet, il est apparu pour ce rayonnement qu'il était difficile d'obtenir simplement un caractère positif avec une sensibilité et un contraste de résine satisfaisant. Ainsi, il a été nécessaire d'améliorer l'interaction entre la résine et le rayonnement au moyen d'un agent photoactif. Cet agent très sensible au rayonnement est en faible quantité dans le matériau car son action est uniquement catalytique. Plusieurs processus chimiques permettent d'obtenir ce caractère positif chimiquement amplifié, cependant la majorité est basée sur la déprotection catalysée par un acide d'une fonction basique

soluble [Mahorowala01] [Ohfuji96]. Une représentation simplifiée d'un schéma réactionnel se produisant au sein d'une résine positive est représenté sur la Figure I-2.

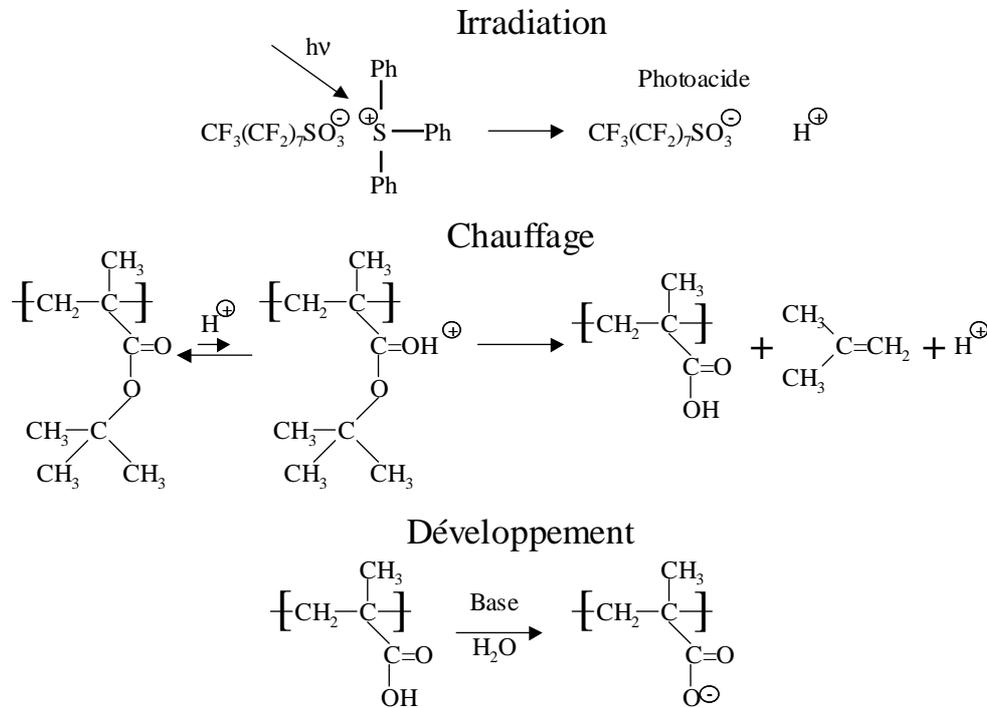


Figure I-2 : Schéma réactionnel des modifications chimiques au sein d'une résine avec un générateur de photoacide.

Tout d'abord, l'acide est généré par l'absorption d'un photon par un générateur d'acide (PhotoAcidGenerator PAG). Dans l'exemple présenté, il s'agit du PFOS (PerFluoroOctylSulfonate). C'est un sel dont la liaison entre les deux atomes de soufre est très sensible au rayonnement U.V.. Les détails conduisant à la création du proton ne sont pas montrés car ils sont assez peu connus [Wallraff99]. Ensuite, ce proton permet de retirer le groupement labile (le terbutyl dans l'exemple) protégeant une fonction acide. Il est généralement nécessaire de chauffer le matériau afin d'activer la réaction de déprotection. Le proton à la fin de la réaction est à nouveau disponible et continue son action au sein du matériau. Son rôle est bien catalytique et il peut agir plusieurs milliers de fois. La dernière étape permet de retirer les zones irradiées grâce à une solution aqueuse basique.

Un des défauts majeurs des résines positives vient du fait que les zones non irradiées ne sont pas complètement insolubles puisque non réticulées. Le développement est, par conséquent, une étape critique qui nécessite un contrôle précis en particulier sur le temps de trempé. Par exemple, pour des conditions mal ajustées les flancs du motif qui se dissolvent aussi légèrement, finissent par former une

pende. Comme il n'y a pas de réticulation, les résines positives sont moins adhérentes sur le substrat. Toutefois, elles permettent de meilleures résolutions.

Les améliorations apportées sur les résines positives, en particulier l'action d'un agent photoactif catalytique, ont été adaptées et réutilisées pour les résines négatives. Ainsi, les deux types de résines permettent d'obtenir des dimensions faibles, malgré tout les résines positives sont préférées principalement en raison de leur meilleur respect des dimensions.

## 2 / Sensibilité et contraste.

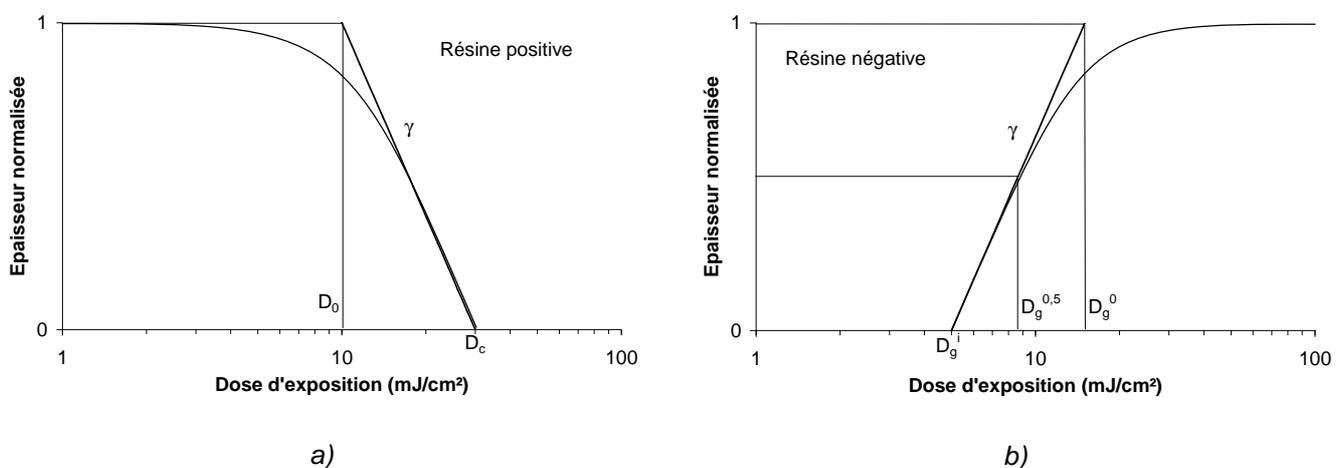


Figure I-3 : Représentation schématique de l'épaisseur de résine restante après développement en fonction de la dose pour les résines positives (a), et négatives (b).

Pour caractériser une résine il est courant de représenter l'épaisseur après développement (souvent normalisé à l'épaisseur initiale) en fonction de la dose, *i.e.* l'intensité du rayonnement multipliée par le temps d'exposition. La forme générale des courbes obtenues est représentée pour les résines positives sur la Figure I-3-a, et pour les résines négatives sur la Figure I-3-b. A faible dose d'exposition, l'épaisseur des résines positives est inchangée. Avec l'augmentation de la dose, des modifications de la solubilité commencent à être induites au sein du matériau. Au-delà d'une certaine valeur, la couche complète de résine est retirée. Par définition, cette dose caractéristique est notée comme étant la sensibilité de la résine positive, noté  $D_c$  sur la Figure I-3-a. La forme opposée est observée pour les résines négatives, et la sensibilité est définie, cette fois comme la dose nécessaire pour induire une modification de moitié de la résine,  $D_g^{0.5}$  sur la Figure I-3-b. Une autre caractéristique importante est le contraste de la résine qui s'exprime par la pente de la zone de transition (Figure I-3). Les formules donnant le contraste sont indiquées ci-dessous:

$$\gamma_n = \frac{-1}{\log(D_g^i) - \log(D_g^0)} \text{ (Résine négative)} \quad \gamma_p = \frac{1}{\log(D_c) - \log(D_0)} \text{ (Résine positive)} \quad (I.3)$$

Note : Le signe moins pour le contraste des résines négatives est présent uniquement pour conserver une valeur de contraste positive.

Le contraste et la sensibilité dépendent de la réponse spectrale de la résine par rapport à la source utilisée. On recherche, en premier lieu, à obtenir une valeur de contraste élevée pour réduire la dimension de la zone de transition entre les parties irradiées et non au travers du réticule, et ainsi avoir les motifs les mieux définis et un bon respect des dimensions. Par contre, une valeur de sensibilité faible, n'est pas forcément recherchée. En effet, une dose faible conduit à un temps court d'exposition ce qui peut poser des problèmes de reproductibilité.

### **B-3- Quelques dates [Fay02].**

La lithographie existe depuis les débuts de la fabrication des circuits intégrés dans les années 1960. Les dimensions alors requises étaient de quelques micromètres sur des substrats de 1 à 2 pouces. Depuis, le nombre de composants a cru en suivant la loi de *Moore* édité en 1965 [Moore65]. Il y était prévu une croissance exponentielle du nombre de composants intégrés sur un substrat avec le temps. Ainsi, l'industrie a observé une croissance de la taille des substrats utilisés (3 à 4 pouces puis 5 à 6 pouces) et une diminution des motifs (en dessous de 2 micromètres). Accompagnant ces progrès, la lithographie a rencontré, entre autres, des problèmes de recouvrement causés par la distorsion des substrats sous leur propre poids. Pour remédier à ce problème, c'est à la fin des années 1970 (en 1977 précisément) que le premier stepper à été mis en vente. Le principe du stepper consiste non pas à irradier la totalité du substrat en une seule étape, mais à reproduire les mêmes motifs sur une surface plus petite, plusieurs fois les uns à cotés des autres. Cette avancée majeure marque le début de la lithographie optique avancée [Ruska] [Nakamura].

La Figure I-4 [Carthy01] donne une représentation des évolutions des résolutions et des longueurs d'ondes de la lithographie. Un rayonnement dans le proche ultraviolet était utilisé, obtenu par la raie G d'une lampe à vapeur de mercure à 436 nm. Initialement, cette technologie a permis d'obtenir des motifs de 3  $\mu\text{m}$ . Avec de multiples améliorations sur l'ouverture numérique entre autres (de 0,28 à 0,35 ; le paramètre  $k_l$  était proche de 0,8 et constant), des dimensions d'un micromètre ont été obtenues. La génération suivante, introduite dans les années 1980, a utilisé la raie I à 365 nm d'une lampe à vapeur de mercure, et permis d'imager des motifs inférieurs à 1  $\mu\text{m}$ , jusqu'à 0,35  $\mu\text{m}$ . De telles dimensions ont

été obtenues grâce à une grande ouverture numérique de 0,65 et un  $k_1$  de 0,63. Les travaux sur le rayonnement à 248 nm ont commencé vers la fin des années 1980, cependant les importantes améliorations sur les optiques de la raie I ont reporté son introduction.

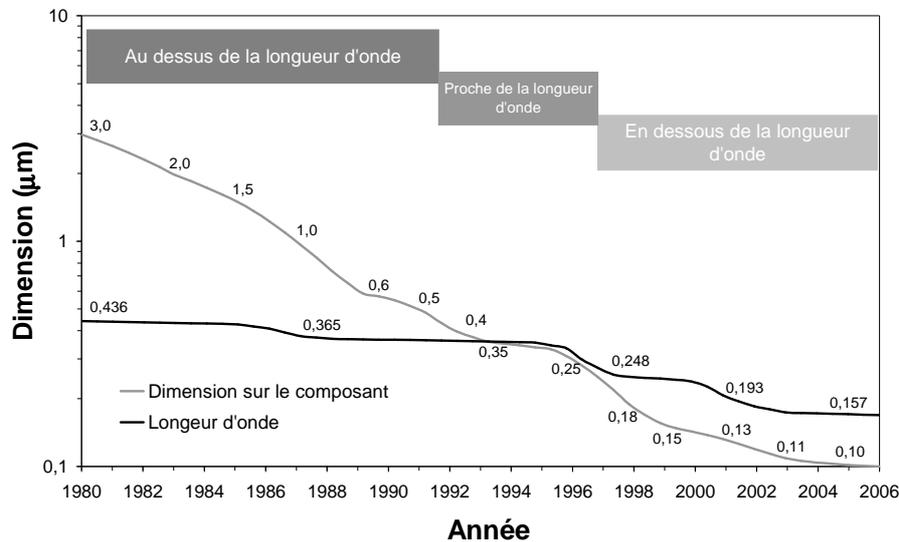


Figure I-4 : Evolution de la lithographie, avec les longueurs d'ondes utilisées et les dimensions de motifs obtenues [Carthy01].

La longueur d'onde de 248 nm (laser au KrF) est vraiment apparue en fabrication avec une autre innovation : le scanner. Comme la taille des puces devenait de plus en plus importante, les lentilles qui projettent l'intégralité du motif devenaient trop grandes. Avec un scanner, l'image n'est pas projetée dans son intégralité mais le masque est balayé par le rayonnement optique. L'image d'une puce est ainsi formée progressivement sur le substrat. Le procédé est répété sur toute la surface du substrat. Malgré la complexité mécanique d'un tel système, il apporte de nombreuses améliorations pour la lithographie. Le scanner permet de réduire l'image à une largeur de motif. Il permet aussi de compenser les déformations du substrat au cours du balayage. L'alliance du procédé scanner et du rayonnement à 248 nm est apparue pour la génération de motifs à 0,25 µm, au cours des années 1990. Son utilisation est restée active jusqu'à récemment pour les générations à 150 et 130 nm. L'utilisation d'un rayonnement plus faible à 193 nm (laser à ArF) est utilisée actuellement pour les motifs à 100 nm. L'avenir de la lithographie est des plus incertains, la partie suivante tente de donner un aperçu de la compétition qui se déroule actuellement (en 2004) dans ce domaine.

---

---

## C- Compétition.

Dans la feuille de route de l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) de 1997, l'utilisation de la longueur d'onde à 157 nm n'était pas mentionnée. Son développement était considéré comme inutile puisque son application aurait servi à une unique génération. D'autant que le changement de longueur d'onde est le moyen le plus coûteux pour l'industrie pour obtenir une meilleure résolution.

Toujours en 1997, pour les dimensions inférieures, les technologies envisagées étaient celles utilisant le rayonnement X ou d'autres faisceaux, électrons ou ions. Ces technologies sont souvent rassemblées sous le sigle NGL pour Next Generation Lithography. Toutefois, les avancées dans ces technologies n'ont pas été assez rapides, et en 1998 le rayonnement à 157 nm réapparaît comme une solution applicable dans les délais fixés par la feuille de route de l'ITRS [Lawes99]. Cependant, le monde de la lithographie évolue rapidement.

Pour la technologie à 90 nm, bien que le rayonnement à 157 nm permette de travailler avec un paramètre  $k_1$  plus élevé qu'à 193 nm (0,48 au lieu de 0,39 pour une ouverture numérique de 0,75), les recherches plus avancées en technologie 193 nm en font le premier choix. Cependant, il est nécessaire d'utiliser au maximum les connaissances actuelles en lithographie pour obtenir un si faible paramètre  $k_1$ .

Les futurs nœuds technologiques prévus sont le 65 nm en 2005, le 45 nm en 2007, et le 32 nm en 2009. Le rayonnement à 157 nm [Bates01] était prévu pour le nœud de 90 nm, mais les progrès en lithographie à 193 nm font qu'un consensus s'est dégagé pour continuer à l'utiliser pour le nœud de 90 nm mais aussi pour celui de 65 nm avec une technologie à immersion [Borodovsky02]. Cependant des ouvertures numériques élevées ( $>0,8$ ) et de considérables améliorations dans le système optique et le réticule sont nécessaires. Le choix de la lithographie pour les technologies inférieures provoque de vifs débats au sein du monde de la microélectronique. Les principales options sont les suivantes, la lithographie à 157 nm, la lithographie à 193 nm sèche ou à immersion, la lithographie extrême U.V. à 13,5 nm, et enfin la lithographie par faisceau d'électrons.

L'immersion consiste à insérer un liquide entre le réticule et le substrat à irradier. L'intérêt est d'augmenter l'ouverture numérique grâce à l'indice du milieu liquide supérieur à celui de l'air. On peut artificiellement considérer que la longueur d'onde irradiant la résine est inférieure d'un rapport  $n$  à celle émise. Par exemple, l'eau a un indice optique de 1,44 à 193 nm soit une longueur d'onde "effective" de 134 nm. L'immersion présente donc d'importants avantages puisqu'elle permet de continuer sur le même

rayonnement que les nœuds technologiques précédents. L'idée de modifier l'indice du milieu pour améliorer l'ouverture numérique est déjà utilisée en optique conventionnelle. Elle a même déjà été proposée il y a quelques années pour la lithographie [Kawata89] [Owen92], mais l'idée avait été abandonnée pour d'autres techniques agissant sur les paramètres  $k_l$  et  $NA$  de l'équation (I.1). Les valeurs de ces paramètres approchant de leur limite, l'immersion revient au devant de la scène, mi 2003. La technique bien que venant d'une idée assez ancienne reste encore peu mature, alors que les recherches continues sur la lithographie à 157 nm datent de plusieurs années. Plusieurs *workshop* sur la lithographie par immersion, organisé par Sematech, se sont déroulés depuis fin 2002, le dernier datant du début 2004 [Immersion04]. Initialement, plusieurs difficultés majeures étaient attendues dont les principales étaient :

- La détermination précise des propriétés du fluide, dont les indices optiques. *A priori*, l'idéal est un indice équivalent à celui de la résine.
- La mise au point de la technique dans les délais annoncés des nœuds technologiques.
- Contrôler, caractériser et retirer la présence de microbulles.
- Les effets de polarisation du rayonnement lors du passage entre le fluide et l'extérieur.
- La contamination chimique de la résine par le fluide et inversement.

Début 2004, d'important progrès ont été fait et l'utilisation de la lithographie par immersion à 193 nm pour le nœud à 65 nm semble acquise, et plusieurs constructeurs développent des systèmes Canon™, Nikon™, ASML™ [Immersion04]. Le premier liquide utilisé est simplement de l'eau très pure qui présente une faible absorption et un relativement fort indice optique. Son utilisation permet semble-t-il d'obtenir de bons résultats [Immersion04] [Switkes03].

Pour le nœud de 45 nm, la lithographie à 193 nm à immersion et la lithographie à 157 nm sont en compétition. Aucune des deux technologies ne ressort réellement, la lithographie à 157 nm est en développement depuis de nombreuses années, d'importantes sommes d'argent ont été investies par les constructeurs, et les problèmes initiaux sont en partie résolus [Itani04] [Ronse04]. Ainsi, les dispositifs mis au point par les constructeurs sont globalement prêts pour ce nœud technologique. L'extension de la lithographie à 157 nm en immersion est aussi envisagée, par contre le liquide n'est plus de l'eau mais un solvant fluoré. [Switkes01].

Pour le nœud de 32 nm, le 157 nm éventuellement en immersion, rentre toujours en compétition avec la lithographie à 193 nm à immersion mais aussi avec l'Extrême U.V. (E.U.V.). La préférence se porte sur l'EUV car cette technologie peut servir sur plusieurs nœuds inférieurs à 32 nm. Cependant, son

---

---

avancement n'est pas aussi poussé que la lithographie à 157 nm et nécessite encore de nombreuses améliorations sur la durée de vie de la source, les résines (résolution, sensibilité).

Il apparaît que l'insertion de la lithographie à 157 nm n'est pas impérative, puisqu'à chaque fois une ou plusieurs autres techniques sont envisagées. Cependant, rien n'indique pour l'instant qu'elles seront effectivement utilisées : l'industrie manque de recul vis-à-vis de l'immersion, et l'extrême U.V. est encore en voie de développement.

La lithographie à 157 nm a rencontré de nombreux problèmes dans son développement. Certains sont sur le point d'être résolus, d'autres restent encore critiques. La partie suivante présente les difficultés liées aux matériaux utilisés.

## **D- Les matériaux de la lithographie à 157 nm : source de difficultés.**

De nombreux matériaux sont nécessaires pour obtenir un système complet de lithographie. Leur interaction avec le rayonnement U.V. à 157 nm posent de nombreux problèmes. Cette partie donne une présentation non-exhaustive des difficultés rencontrées. Outre la résine qui concerne plus particulièrement l'étude développée dans ce manuscrit, d'autres matériaux, tels que ceux utilisés pour l'optique ou le réticule, demandent des améliorations [Wagner00].

### **D-1- Les lentilles et le réticule.**

A 157 nm, la plupart des matériaux organiques sont trop absorbants. Pour un système optique composé uniquement d'éléments qui réfractent la lumière, les meilleurs matériaux pour les lentilles sont des cristaux fluorés. Le plus prometteur est le  $\text{CaF}_2$ , développé initialement pour la longueur d'onde à 193 nm [Webb00], qui est mécaniquement suffisamment résistant pour être poli facilement [Bloomstein97]. Son coefficient d'absorption à 157 nm est de  $0,004 \text{ cm}^{-1}$  [Bates01] [Bloomstein97] [Rothschild99], et il semblerait qu'il ne soit pas modifié après plusieurs impulsions de photons [Bates01] [Bloomstein98]. Malgré ses qualités, il est encore actuellement difficile d'obtenir une lentille avec les dimensions souhaitées, c'est à dire un diamètre de 20 cm et une épaisseur de 5 cm, avec un coût "raisonnable". D'autant plus que des contraintes importantes sont à respecter comme une inhomogénéité d'indice inférieure à 1 ppm et une biréfringence faible [Rothschild03]. L'utilisation de  $\text{CaF}_2$  pour les lentilles nécessite aussi de réduire les aberrations chromatiques avec un laser de largeur de raie inférieure

à 0,2 pm [Bates01] [Rothschild99]. La possibilité d'utiliser une seconde lentille faite d'un second matériau permet de réduire cette contrainte. Toutefois, jusqu'à présent aucun d'eux ne se révèlent être satisfaisant, certains à cause de leur biréfringence ( $MgF_2$ ), d'autres à cause de leurs mauvaises propriétés mécaniques ( $LiF$  ou  $NaF$ ) [Rothschild99] [Lieberman99]. Seul le  $BaF_2$  semble convenir [Bates01], toutefois il est étudié depuis peu et par conséquent des améliorations, en particulier sur son polissage, sont requises.

Les réticules traditionnels faits en silice fondue transparente avec le motif représenté par un absorbant en chrome, réclament quelques modifications à 157 nm. La silice fondue n'est pas suffisamment transparente à une longueur d'onde de 157 nm [Lieberman99]. Le matériau  $CaF_2$  préconisé comme matériau pour les lentilles a malheureusement un coefficient d'expansion thermique de 40 à 80 fois supérieur à celui de la silice fondue, et d'importantes distorsions peuvent apparaître, soit lors de l'écriture par faisceau d'électrons du motif, soit pendant l'exposition du substrat au travers du réticule. Ces déformations peuvent par exemple créer des problèmes de recouvrement de motifs. C'est pour cette raison que la transmission de la silice fondue a été améliorée, en réduisant en son sein la quantité de liaisons absorbantes, telles que les liaisons OH. Elles peuvent être remplacées, en modifiant la méthode de synthèse de la silice, par des atomes de fluor [Smith03], ce qui permet d'obtenir des transmissions de l'ordre de 80% pour des réticules épais de 6 mm. L'absorbant à base de chrome semble *a priori* convenir pour une utilisation à 157 nm.

Un seul réticule est utilisé pour imager plusieurs milliers de substrats. Des particules issues principalement de la résine photosensible peuvent venir se coller sur le réticule pendant l'irradiation. De graves conséquences sur la lithographie, simplement en terme de transparence des matériaux, peuvent alors advenir. Ainsi, les réticules doivent être protégés au moyen d'une fine couche, nommée pellicule qui réduit l'adsorption des particules sur la surface. A 248 et 193 nm, cette couche était faite d'un polymère fluoré, malheureusement à 157 nm ces matériaux présentent une transparence insuffisante, car ils se dégradent sous le faisceau U.V. et deviennent opaques. De nombreuses recherches ont permis d'obtenir de nouveaux matériaux toujours à base de fluor, mais avec des transmissions bien meilleures [French03]. Toutefois leur comportement sous irradiation reste toujours un problème avec une durée de vie trop courte. Une solution alternative consiste à faire une pellicule épaisse de 800  $\mu m$  en silice fondue fluorée. Une telle épaisseur nécessite de prendre en compte le matériau dans le système optique. Mais cette masse placée sous le réticule peut se déformer sous son propre poids et créer des inhomogénéités à la surface du substrat irradié. Cette solution est envisageable uniquement pour les importants volumes de production à cause du coût important ; pour les petits volumes de productions les fines pellicules sont préférées.

---

---

## **D-2- Le milieu ambiant.**

Le milieu de propagation de la lumière doit aussi être considérablement contrôlé. Premièrement, la plupart des espèces contaminatrices de l'air ambiant sont très absorbantes à 157 nm. Ainsi le gaz introduit dans l'enceinte d'exposition doit contenir un minimum de produits réactifs [Bates01]. A noter que ces produits peuvent venir de l'extérieur comme des différents matériaux introduits dans l'enceinte, en particulier de la résine photosensible qui peut désorber lors de l'exposition [Cefalas99]. Ainsi, même si les gaz introduits sont contrôlés, l'ensemble de ces espèces contaminatrices peut venir s'adsorber sur la surface des différentes lentilles ou du masque et réduire considérablement leur transmission. Il est donc nécessaire de nettoyer régulièrement le système optique. Il est montré qu'avec un flux contrôlé d'oxygène et l'irradiation UV, pendant une minute, le système peut être correctement nettoyé [Bates01] [Duisterwinkel03].

## **D-3- Les résines.**

A chaque nouvelle génération de longueur d'onde, les résines photosensibles réclament des améliorations [Brainard02]. Les contraintes qu'elles doivent satisfaire sont nombreuses. Les deux principales sont une bonne reproduction du motif et une bonne résistance au plasma. La reproduction du motif doit se faire dans une fenêtre de procédure suffisamment large. Autrement dit, de légères déviations dans la focalisation ou dans la dose ne doivent pas provoquer de trop grande variation sur la géométrie des motifs. Malheureusement, ces deux propriétés sont généralement contradictoires, et il est nécessaire de trouver un compromis.

## **E- Les résines photosensibles à 157 nm.**

Différentes études menées sur une large gamme de résines [Bloomstein97] [Bloomstein98] [Kunz99] [Brodsky00] montrent que la plupart des résines classiques sont très absorbantes à 157 nm. Plus le coefficient d'absorption est grand, plus l'épaisseur de résine pouvant être appliquée est faible, par exemple avec un coefficient d'absorption supérieur  $8 \mu\text{m}^{-1}$  l'épaisseur de résine doit être inférieure à 50 nm. Cette réduction pourrait sembler ne pas être trop gênante, puisque la tendance actuelle est la réduction de la profondeur de champ avec l'augmentation de  $NA$  (équation (1.2)). Les épaisseurs plus fines limitent aussi les problèmes d'effondrement des lignes lorsque les largeurs de motifs sont inférieures à 100 nm [Ronse03]. Cependant, elles obligent les résines à être extrêmement sélectives lors de la

gravure. Ainsi, des polymères faiblement absorbants doivent être synthétisés et étudiés. En guise de compromis, l'ITRS recommande une épaisseur minimum de 150 nm pour un motif de 70 nm, ce qui correspond à une absorption d'au plus  $4 \mu\text{m}^{-1}$ .

### **E-1- Approche.**

Les études précédentes donnent des indications sur les moyens de réduire l'absorption. Tout d'abord la présence de liaisons doubles apparaît comme néfaste, en particulier les groupements aromatiques et les liaisons carbonyles (C=O). Il semble aussi intéressant de remplacer les atomes d'hydrogène par des atomes de fluor, et d'incorporer des liaisons Si-O au sein du polymère [Rothschild99]. Bien évidemment, il est nécessaire de conserver l'activité chimique engendrée par le rayonnement, en particulier celle concernant la dilution dans une solution aqueuse. Les principales bases utilisées pour la dilution sont le TMAH (TetraMethylAmmonium Hydroxide), le MIBK (MethylIsoButylKetone).

Une approche fonctionnelle des résines photosensibles peut être donnée. Il s'agit de segmenter la molécule en groupements d'atomes qui ont chacun une action spécifique pour la résine. De ce point de vue la synthèse d'une molécule ressemble à un jeu de construction. Les fonctions les plus élémentaires et les plus importantes sont :

- i. La résistance au plasma pour avoir une bonne sélectivité.
- ii. L'activité chimique pour permettre un développement positif.
- iii. La transparence au rayonnement, la sensibilité et un contraste satisfaisant pour une bonne reproduction du motif.
- iv. Une adhésion correcte au substrat, et des propriétés chimiques adéquates pour une intégration facilitée sans pollution des autres matériaux.
- v. Un développement sans rugosité latérale des flancs pour un respect des dimensions du motif.

Les résines à 248 nm sont principalement basées sur l'incorporation de PHOST (poly(p-hydroxystyrene)) qui contient un groupement aromatique phénol. Cette molécule regroupe à elle seule l'ensemble des propriétés recherchées. Le cycle aromatique permet d'avoir une bonne résistance au plasma, et le groupement OH est le groupement qui permet la solubilité.

---

---

Lors du passage à 193 nm, ces résines sont apparues trop absorbantes. Des polymères moins absorbants à base de groupes alicycliques ont alors été développés pour avoir une bonne résistance au plasma [Ohfuji96] [Nalamasu98]. La fonction liée au développement était cette fois séparée. Elle était le plus souvent jouée par un groupement carboxylique  $-C(=O)OR$ . Chimiquement R est un groupement labile protecteur de l'acide carboxylique. Il est retiré lors de l'exposition. Ces deux solutions ne sont pas directement applicables au rayonnement à 157 nm à cause de la présence des liaisons doubles trop absorbantes.

### **E-2- Les résines fluorées.**

L'approche fonctionnelle dans la synthèse des résines photosensibles positives a continué à être appliquée pour la technologie à 157 nm. Les polymères fluorés synthétisés dans cette optique, ont des propriétés très prometteuses [Feiring03] [Brotsky00]. Leur coefficient d'absorption est inférieur à  $4 \mu\text{m}^{-1}$  [Toriumi02a], et certains travaux montrent des polymères fluorés avec des coefficients d'absorption proche de  $1 \mu\text{m}^{-1}$ , avec des vitesses de gravure en plasma fluoré, proche de celle des résines utilisées pour le rayonnement à 193 nm. Le développement dans une solution de TMAH se passe aussi correctement pour la plupart des polymères présentées. Certains toutefois ne se dissolvent pas et gonflent pendant la trempe [Toriumi02b].

### **E-3- Les résines siliciées alliées à la lithographie bicouche.**

Une autre voie de recherche consiste à utiliser des résines contenant des liaisons Si-O. Cette liaison présente l'avantage d'être peu absorbante. Par contre, le silicium se grave facilement dans des plasmas de chimie à base d'halogène. Ainsi, les résines siliciées sont utilisées dans un procédé dit bicouche.

#### **1 / Le schéma bicouche.**

Le matériau à graver est recouvert de deux couches, la première est une couche de résine sans silicium, la deuxième est la résine siliciée. L'irradiation au travers du réticule image uniquement la résine siliciée, la résine sous-jacente étant trop absorbante pour être correctement irradiée (Figure I-5-a). Un développement en phase liquide permet de révéler l'image dans la résine siliciée (Figure I-5-b). Alors que la lithographie est terminée dans le procédé classique simple couche, le procédé bicouche nécessite une étape de développement supplémentaire pour transférer le motif dans l'autre résine. Cette étape est

réalisée par un plasma à base d'oxygène. La résine siliciée servant de masque pour la résine sous-jacente (Figure I-5-c). La lithographie à ce stade est terminée, une gravure en plasma fluorocarboné par exemple peut alors suivre au travers du masque chimiquement résistant.

Ce procédé apporte de nombreux avantages en particulier, il sépare les contraintes en terme de gravure et de lithographie entre les deux résines. Bien que sa faisabilité ait été démontrée pour les longueurs d'onde à 248 nm et 193 nm [Satou99] [Blakeney98]. Son utilisation ne s'est jamais réellement imposée dans l'industrie puisque sa mise en œuvre nécessite une étape supplémentaire. La préférence s'est toujours portée sur un schéma conventionnel simple couche.

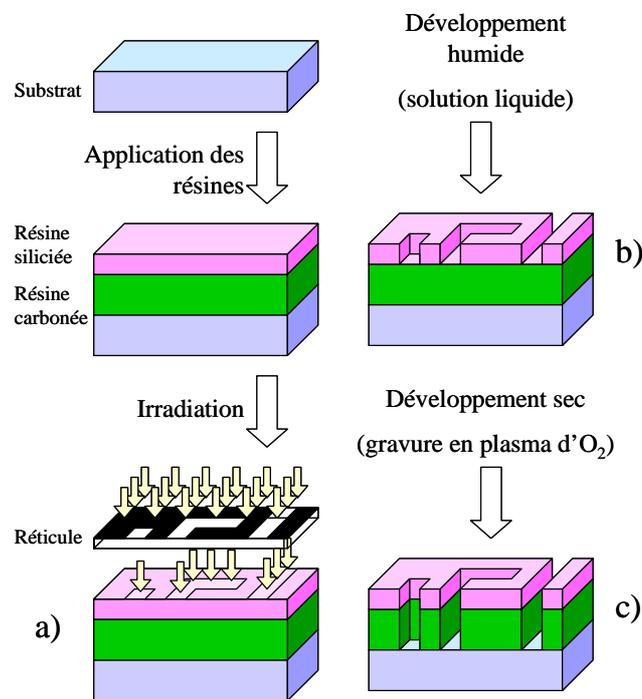


Figure I-5 : Processus de développement bicouche.

## 2 / Avantages du schéma bicouche.

L'utilisation d'une couche unique pour la lithographie apparaît de moins en moins indispensable. Il est en effet de plus en plus rare d'avoir la résine photosensible directement sur le matériau à graver, surtout dans le procédé dit damascène (voir III-A-4-). De nombreuses couches intermédiaires sont souvent nécessaires, couche d'antiréflexion, couche barrière.... Ainsi, les deux résines du schéma bicouche peuvent aussi avoir des applications en dehors de ceux spécifiquement demandés par la lithographie.

La résine siliciée supérieure est peu épaisse ce qui permet d’obtenir une bonne résolution, une fenêtre de procédé large car la profondeur de champ peut être faible, et limite les problèmes de collage des lignes voisines. La résine inférieure permet d’avoir une bonne résistance à la gravure. Mais, elle peut aussi jouer le rôle de couche d’antiréflexion pour la lithographie et ainsi limiter les images parasites. Elle peut aussi servir de couche barrière afin de limiter la pollution du diélectrique induite parfois par la lithographie. Enfin, puisque son choix n’est plus limité par la lithographie, ses aptitudes vis à vis de la gravure permettent un meilleur respect des dimensions, d’autant plus que les dimensions des motifs décroissent et que les épaisseurs de résines diminuent.

**3 / Les différentes structures de résines siliciées pour le schéma bicouche.**

Les résines siliciées ont des structures très variées. Cependant, nous pouvons citer deux structures élémentaires très souvent rencontrées, de la moins oxydée à la plus oxydée (Figure I-6) :

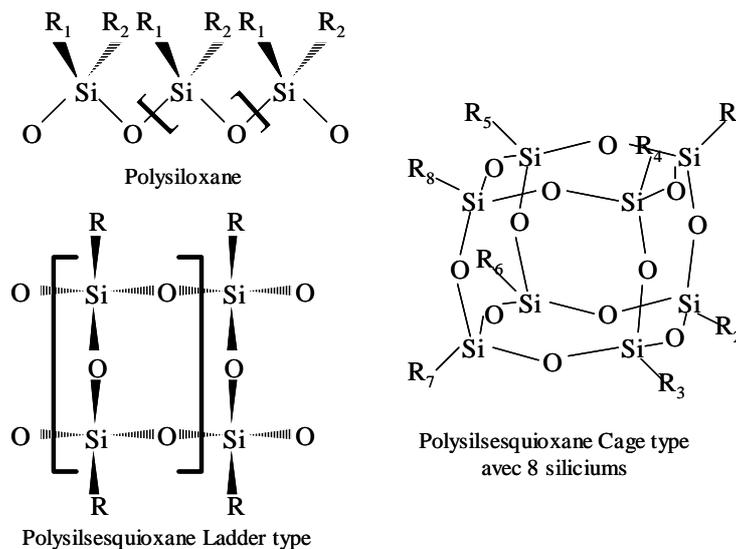


Figure I-6 : Structures de différentes résines à base de silicium.

- i. Les chaînes polymériques Si-O nommées polysiloxanes où chaque atome de silicium est lié à deux atomes d’oxygène, soient une covalence O/Si de 1.
- ii. Le niveau d’oxydation suivant avec une covalence O/Si de 1,5 se prénomme polysilsesquioxane. Dans ce cas, la structure polymérique peut se développer selon différents schémas. La structure dite échelle ou “Ladder” est planaire, au contraire de la structure cage qui est une structure fermée. Les

structures cages peuvent être vues comme deux chaînes polymériques Si-O fermées, de même dimension, reliées l'une à l'autre par un atome d'oxygène. La cage représentée sur la Figure I-6 est la plus petite possible, elle est de taille 8 car elle contient 8 atomes de silicium. Sa symétrie est cubique. Sa forme est proche de celle d'une sphère de diamètre interne 1,5 nm. Des cages de tailles 10 ou 12 peuvent aussi être obtenues mais leur symétrie est plus faible (pentagonale et hexagonale respectivement).

Ces structures sont comme nous le verrons proches de celles que l'on peut rencontrer dans les matériaux à faible constante diélectrique du type oxyde "dopé".

## **F- Conclusion sur l'utilisation des résines siliciées dans le cadre de la lithographie.**

La lithographie à 157 nm est une technologie dont l'avenir apparaît difficile (*cf.* chap. I / I-C-). Cependant son introduction est loin d'être abandonnée étant donnée les sommes investies depuis plusieurs années dans la recherche et le développement. Quand au schéma bicouche il présente de nombreux intérêts dans le cadre du procédé damascène et des faibles dimensions (*cf.* chap. I / III-A-4-), qui le rendent de plus en plus attractif. Ainsi son utilisation n'est pas uniquement liée à celle de la lithographie à 157 nm mais peut aussi s'appliquer à d'autres lithographies (NGL). Les résines siliciées sont particulièrement adaptées à ce schéma et nous en présentons une étude au chapitre III de ce manuscrit.

---

---

### III- Les diélectriques en microélectronique.

**Diélectrique** : *adj.* et *n. m.* . Se dit d'une substance qui ne conduit pas le courant électrique.  
Constante diélectrique : permittivité [Larousse03].

#### A- La fabrication des interconnexions, le procédé damascène.

##### A-1- Introduction.

A partir d'un substrat de silicium nu, la fabrication d'une puce en microélectronique nécessite de multiples étapes. La Figure I-7 donne des images obtenues par microscopie électronique à balayage de structures de microprocesseur. Pour simplifier, vu de profil, au sein d'une puce, deux zones principales existent. La première où est définie l'ensemble des transistors nécessaires, se trouve sur un plan unique, celui du substrat initial. La deuxième zone, contrairement à la première contenant les composants actifs, contient les composants passifs, tels que les résistances, les capacités (importantes pour les mémoires), et les lignes de connexions. C'est grâce à cette zone que les transistors sont connectés entre-eux, et que les fonctions sont définies. Si le nombre de transistors est élevé, il apparaît assez rapidement qu'un seul niveau d'interconnexion ne suffit pas pour tous les connecter. Par conséquent, cette zone s'étend sur plusieurs niveaux. En faisant quelques abstractions, vu de dessus cette fois un microprocesseur se compose de plusieurs blocs, connectés les uns aux autres, chacun ayant une fonction particulière.

Trois sortes d'interconnexions sont à considérer. Les interconnexions entre les transistors proches voisins, ce sont les connexions locales au niveau des transistors. Au-dessus, les interconnexions entre blocs qui forment le réseau de connexions intermédiaires. Enfin, encore au-dessus, les connexions communes sur le microprocesseur telles que le signal de l'horloge, les tensions d'alimentations et la masse -ce sont les connexions globales-. Il apparaît que plus nous montons des transistors vers la surface, plus les lignes d'interconnexions sont longues.

Ces quelques notions, sur la structure d'une puce vont permettre d'aborder certaines des difficultés rencontrées par le monde de la microélectronique.

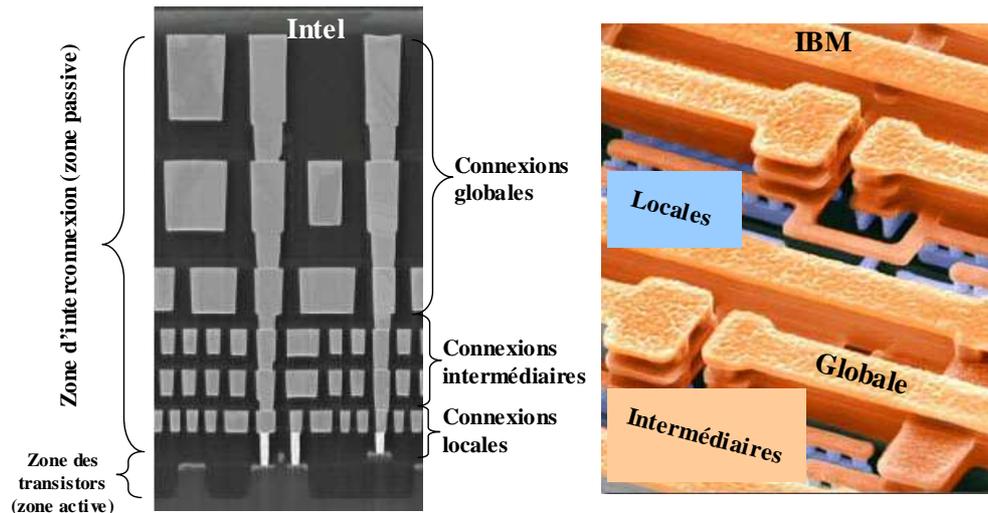


Figure 1-7 : Images par microscopie électronique à balayage de structures d'interconnexions. Images obtenues sur les sites internet d'Intel et de IBM.

## A-2- La réduction d'échelle et les retards d'interconnexions.

Les fabricants de processeurs cherchent, depuis l'apparition de la technologie MOS, à augmenter le nombre de transistors sur une surface donnée. En effet, cela permet à la fois d'augmenter la quantité de calcul pouvant être effectuée et la vitesse d'exécution du calcul. Il existe plusieurs méthodes de réduction des transistors, dont la plus simple est la loi d'échelle à champ électrique constant présenté par *Dennard* en 1974 [Dennard74]. Les tensions  $V$  et les dimensions sont divisées d'un facteur  $K$  supérieur à 1. D'autres lois d'échelle plus générales ont été présentées depuis, où les tensions suivent une réduction d'échelle différente des dimensions.

### 1 / Réduction d'échelle.

Tout d'abord, sans détailler le fonctionnement d'un transistor MOS, nous indiquons seulement que le retard intrinsèque du transistor selon cette loi diminue en  $1/K$ .

Pour le réseau d'interconnexion, la réduction d'échelle apporte certaines difficultés [Edelstein95] [Theis00]. En effet, les lignes peuvent commencer à interagir les unes avec les autres, par des effets inductif et capacitif. L'effet inductif s'exprime lors de la variation du courant dans une ligne. Cela crée un courant d'induction dans une ligne voisine qui perturbe, par conséquent, l'information transmise. L'effet est d'autant plus important que la fréquence de fonctionnement augmente dans le circuit. Jusqu'à récemment, cet effet était négligé mais avec les progrès récents, il commence à préoccuper le monde de la

microélectronique. L'effet capacitif apparaît lorsque deux lignes métalliques voisines sont à des tensions différentes, créant ainsi une capacité au travers du diélectrique. Cette capacité couplée avec la résistance de la ligne crée une constante de temps qui retarde la transmission du signal.

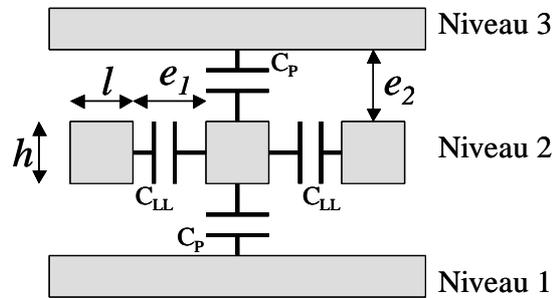


Figure I-8 : Schéma simplifié du réseau d'interconnexions et des capacités que forme une ligne avec les premières lignes voisines.

L'étude des retards dans un circuit réel dépasse le cadre de ce manuscrit, ainsi la Figure I-8 permet d'obtenir une formulation simplifiée de la constante de temps d'une ligne au sein du réseau. Premièrement, la résistance de la ligne s'exprime par la relation :

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{hl} \tag{I.4}$$

Avec  $h$ ,  $l$ , et  $L$  respectivement la hauteur, la largeur, et la longueur de la ligne, et  $\sigma$  sa conductivité.

En ce qui concerne la capacité  $C$ , la géométrie du réseau des lignes d'interconnexions rend l'analyse plus complexe. La ligne au sein du réseau forme avec toutes les autres lignes à un potentiel différent, une capacité. Au vu de la Figure I-8, deux capacités principales sont à prendre en compte :  $C_P$  entre deux niveaux de connexion, et  $C_{LL}$  entre deux lignes d'un même niveau. Un modèle de capacité plane donne.

$$C_P = \epsilon \frac{lL}{e_2} \text{ et } C_{LL} = \epsilon \frac{hL}{e_1} \tag{I.5}$$

Selon les différents potentiels des lignes adjacentes, les effets capacitifs sur une ligne sont différents. Dans le cas le plus défavorable nous obtenons :

$$C = 2(C_P + C_{LL}) = 2\varepsilon L \left( \frac{l}{e_2} + \frac{h}{e_1} \right) \quad (I.6)$$

Ce résultat ne tient pas compte des effets de bord sur les capacités et considère uniquement des capacités planes parfaites. Le retard introduit lors du transfert de l'information d'un bout à l'autre de la ligne  $\tau_L$  est proportionnel à :

$$\tau_L \propto RC = 2 \frac{\varepsilon}{\sigma} L^2 \left( \frac{1}{he_2} + \frac{1}{le_1} \right) \quad (I.7)$$

Cette formule obtenue à partir d'un modèle extrêmement simplifié va nous permettre d'aborder le problème du retard des interconnexions.

## 2 / Retard au niveau local.

Sur le premier niveau -le niveau local-, la réduction d'échelle de l'ensemble des dimensions, d'une génération à l'autre, ne pose pas de problème particulier. La grille est réduite ainsi que l'espacement entre deux transistors, ce qui permet de conserver la même structure de connexion, elle est juste plus petite. A ce niveau la constante de temps est encore extrêmement influencée par la résistance et la capacité équivalente du transistor. Ainsi, le retard total à ce niveau est la somme des constantes de temps dues au transistor, à la ligne d'interconnexion, et à l'interaction entre la ligne et le transistor. Par conséquent le retard de ligne ne représente qu'une fraction de celui dû aux transistors.

## 3 / Retard sur les niveaux supérieurs.

Si on applique sur les niveaux suivants la même réduction d'échelle, la constante de temps apparaît comme inchangée puisque :

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{hl} \xrightarrow{\text{Réduction d'échelle } K} R' = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{K} \frac{K^2}{hl} = KR$$

$$C = 2\varepsilon L \left( \frac{l}{e_2} + \frac{h}{e_1} \right) \xrightarrow{\text{Réduction d'échelle } K} C' = 2\varepsilon \frac{L}{K} \left( \frac{l}{e_2} + \frac{h}{e_1} \right) = \frac{C}{K}$$

donc

$RC = R'C'$  or pratiquement ce résultat est faux. Pourquoi ?

Un tel résultat pourrait sembler intéressant. Toutefois, il ne faut pas oublier que le retard intrinsèque des transistors diminue en  $1/K$ . Ainsi, les lignes d'interconnexions prennent une part de plus en plus importante dans le retard global de la puce. Il faut aussi noter que la réduction d'échelle ne se fait pas avec un nombre de transistors constant. Au contraire, leur nombre par unité de surface et la surface recouverte augmentent, imposant naturellement une augmentation du nombre de niveaux pour tous les connecter. En l'an 2000, quatre niveaux étaient suffisants ; en 2005, il est prévu d'atteindre 10 niveaux [ITRS]. Cette augmentation implique que la longueur de certaines lignes décroît d'un rapport inférieur à la réduction d'échelle appliquée aux transistors. Elles doivent en effet parcourir une surface plus importante, ce qui est très défavorable à la réduction de la constante de temps.

De nombreuses difficultés résultant de cette réduction d'échelle sont encore à noter. On observe une augmentation de la résistance ce qui peut provoquer des phénomènes d'échauffement de la ligne. La réduction de la section des lignes induit une augmentation très importante de la densité de courant, ce qui peut provoquer des phénomènes d'électromigration des atomes du conducteur. L'augmentation du nombre de niveaux empêche aussi une dissipation thermique efficace de la chaleur.

Ainsi les lignes de faible section et de grande longueur sont défavorables, en particulier pour la constante de temps. Comme la longueur des lignes n'est pas fixée par des considérations de constante de temps mais par le nombre de composants à connecter, la stratégie actuelle consiste à appliquer une réduction d'échelle hiérarchique. Il s'agit d'appliquer une loi d'échelle différente sur chaque niveau, afin de conserver un rapport longueur sur section convenable. Ainsi, plus la ligne est longue plus sa section est importante. On observe ainsi que les plus petites dimensions, les plus difficiles à obtenir en lithographie et à graver, sont sur les niveaux les plus proches des transistors. L'inconvénient, c'est que cette stratégie est consommatrice de matériaux et ne permet pas forcément de réduire le nombre de niveaux.

Une autre solution simple pour réduire les effets des interconnexions consiste à augmenter le facteur de forme  $FA = h / l$  des lignes.

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{FA \cdot l^2} \quad (I.8)$$

Cette expression montre que si l'on diminue  $l$  et  $L$  d'un facteur  $K$  -ce qui augmente  $R$ -, une augmentation du facteur d'aspect peut inverser la tendance, ce qui permet en principe de diminuer la constante de temps, et ainsi d'intégrer plus de lignes sur un niveau. Seulement, l'augmentation du facteur d'aspect n'améliore pas forcément la capacité. En effet, la capacité  $C_p$  tend, certes, à décroître. Par contre

la capacité  $C_{LL}$  croît. Ainsi, cette solution ne peut pas être étendue vers les forts facteurs d'aspect, malgré l'avantage d'utiliser des structures issues de générations précédentes.

Il est donc nécessaire de modifier d'autres paramètres de l'équation (I.7). Tout d'abord en réduisant la résistance spécifique  $\rho$  du métal. En 1998, l'aluminium ( $2,66 \mu\Omega.cm$ ) précédemment utilisé a été remplacé par le cuivre ( $1,65 \mu\Omega.cm$ ). Ce passage a nécessité de développer une couche barrière autour du cuivre pour limiter sa diffusion dans le silicium et le diélectrique et ainsi modifier le comportement électrique du circuit. Ces efforts ont permis une augmentation de 37% de la rapidité des composants. Le seul conducteur avec une plus faible résistivité à température ambiante est l'argent, mais le gain obtenu ne serait que de 5% par rapport au cuivre, ainsi les recherches se sont orientées vers l'isolant.

#### **4 / Le diélectrique d'interconnexion.**

L'oxyde de silicium  $SiO_2$  déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), largement utilisé dans les composants de la microélectronique en tant que ILD (*InterLayerDielectric* ou diélectrique d'intercouche) ou IMD (*InterMetalDielectric* ou diélectrique intermétal), à une constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  d'environ 4,5. Il doit être progressivement remplacé par de nouveaux matériaux avec des constantes diélectriques plus faibles [Maier01]. Les constantes de temps sont ainsi réduites ce qui permet de réduire non seulement le retard d'interconnexion, mais aussi les effets capacitifs entre lignes voisines. Du même coup, le nombre de lignes par niveau augmente. L'amélioration concerne donc principalement les niveaux intermédiaires et globaux. Le premier niveau, en raison des faibles longueurs nécessaires utilise toujours le tungstène et l'oxyde de silicium et les méthodes classiques de réduction d'échelle. Les retards des niveaux globaux sont toutefois insuffisamment améliorés et des astuces de structures avec des composants actifs (des répéteurs) doivent être utilisées.

#### **A-3- Procédé de création d'une ligne d'interconnexion avec gravure du métal.**

Le passage au cuivre a aussi modifié la séquence de création des lignes de métal. L'approche classique utilisée pour l'aluminium ou le tungstène, commence par l'ouverture de motifs dans une couche de diélectrique (Figure I-9-b), suivie par le dépôt de métal (Figure I-9-c). Ce métal est à son tour gravé pour former des connexions (Figure I-9-d), isolées les unes des autres par un nouveau dépôt de diélectrique (Figure I-9-e). La dernière étape de polissage permet à la fois de planifier la surface et de préparer la nouvelle couche de diélectrique qui permettra de recommencer la séquence (Figure I-9-f).

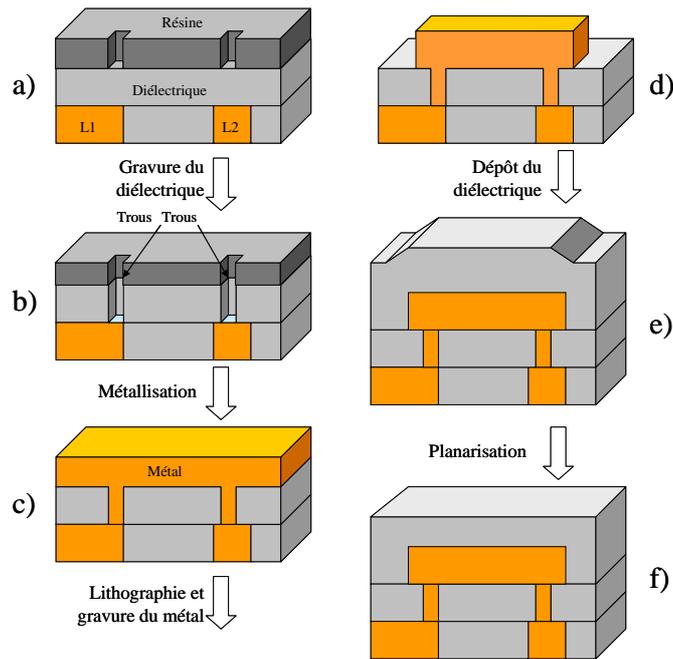


Figure I-9 : Représentation schématique du procédé passant par la gravure du métal pour connecter deux lignes de métal L1 et L2.

Les difficultés majeures concernent la gravure de motifs dans le métal et le polissage du diélectrique. Bien que la gravure du cuivre soit possible en plasma chloré, elle est plus délicate puisque les espèces formées entre le cuivre et le chlore sont peu volatiles. Par conséquent, il est nécessaire d'activer la désorption. Le plus simple est de chauffer à des températures supérieures à 200°C. Dans ces conditions, les vitesses de gravure sont de quelques centaines de nanomètres par minute [Schwartz83] [Steinbrüchel95]. Mais à de telles températures, les résines photosensibles utilisées lors de la lithographie se désagrègent. Il est donc nécessaire, soit d'utiliser d'autres masques résistants aux hautes températures, soit de modifier lourdement le système de gravure par des systèmes d'activation par faisceau lumineux, pour travailler à plus faible température. Ces différentes raisons ont conduit à l'abandon de ce procédé de création des lignes, lors du passage au cuivre. De surcroît, la gravure du métal n'était pas la seule difficulté, le dépôt du diélectrique entre les lignes de métal proches posait aussi beaucoup de problèmes.

L'autre approche proposée, et utilisée avec le cuivre, consiste à graver uniquement le diélectrique. C'est le procédé diélectrique damascène qui est présenté dans la prochaine partie.

---

---

#### **A-4- Le procédé damascène.**

La réalisation des interconnexions nécessite deux géométries de base : les points de contact et les lignes de contact. Dans une puce, c'est l'alternance de ces deux structures qui permet de créer le réseau d'interconnexions. Le procédé damascène consiste à graver au travers d'un masque en résine, une série de structures (trous ou tranchées) dans le diélectrique (Figure I-10-b). Ensuite, les structures sont recouvertes par le métal. Lors de cette étape, les trous (pour les points de contact) ou les tranchées (pour les lignes) sont remplis du métal, mais le haut des motifs aussi (Figure I-10-c). Il est par conséquent nécessaire de retirer l'excédent de métal par un polissage mécanico-chimique (Figure I-10-d). Un niveau de métal est ainsi obtenu, et le processus est renouvelé autant de fois que le nécessite le réseau d'interconnexion. Ce procédé présente au moins deux désavantages. D'une part par comparaison avec le précédent (Figure I-9), il nécessite le polissage simultané de deux matériaux, une consommation différentielle peut en résulter et déformer les structures. Ainsi, une couche d'arrêt de polissage est parfois ajoutée sur le diélectrique avant le dépôt du métal. D'autre part, avec l'augmentation du nombre de niveau de métal (10 en 2005), le nombre d'étapes devient assez rapidement important. Afin de réduire ce nombre et les coûts de fabrication, le procédé damascène simple présenté ici, a été amélioré.

Il apparaît assez rapidement que pour réaliser une connexion entre deux lignes, il est nécessaire de faire un "pont", c'est-à-dire une ligne sur au minimum deux points de contact. Le procédé appelé dual-damascène consiste à graver les trous et les tranchées, et à simultanément les métalliser. On forme ainsi les "ponts" de contact. Par rapport au procédé damascène simple, le nombre d'étapes de métallisation et de planarisation est ainsi divisé par deux.

Dans un procédé réel, la gravure des tranchées et des trous ne se fait pas uniquement dans le diélectrique. D'autres couches de matériaux sont souvent présentes.

- La couche d'antireflet sous le masque de résine ; elle est souvent nécessaire pour éviter les images parasites dans la résine dues à l'onde réfléchie. Dans un procédé bicouche, la résine sous-jacente peut jouer ce rôle.
- Des couches d'encapsulation des matériaux afin d'éviter les problèmes de diffusion. Ces couches comme la précédente doivent être ouvertes et gravées avant la métallisation.
- La couche d'arrêt de gravure. Cette couche permet de contrôler précisément la fin de gravure. Lors de l'ouverture d'un motif, l'intégralité du matériau gravé doit être retirée, en particulier en fond de motif. Ce qui nécessite une sur-gravure. La couche d'arrêt permet d'effectuer cette étape en protégeant le matériau sous-jacent, grâce à une importante

sélectivité vis-à-vis d'elle. Un défaut peut apparaître au cours de cette étape. Parfois, au pied des motifs, une gravure latérale (*notch* en anglais) est observée, empêchant un bon recouvrement du métal.

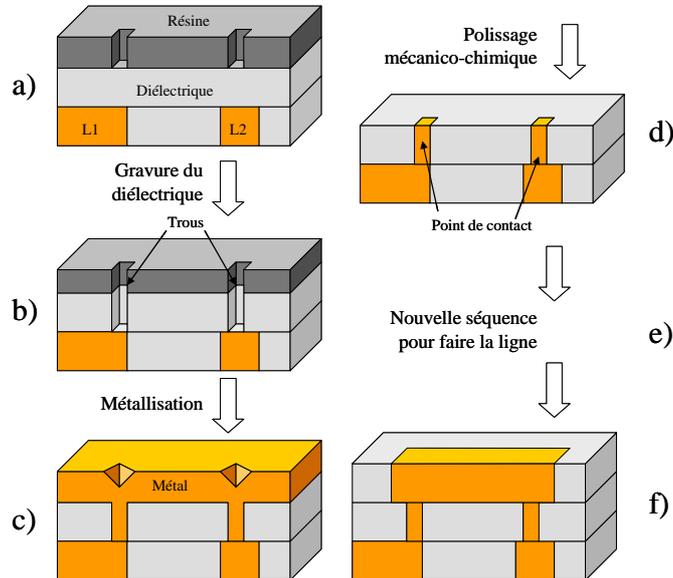


Figure I-10 : Représentation schématique du procédé damascène pour relier électriquement deux lignes (L1 et L2).

Nous voyons ainsi que le procédé dual-damascène réclame plusieurs étapes de gravure sur de multiples matériaux. Les contraintes sur les vitesses de gravure, les sélectivités, le respect des matériaux, le contrôle des dimensions et des profils des motifs sont par conséquent extrêmement sévères. Les matériaux à faible constante diélectrique apportent des contraintes supplémentaires à l'étape de gravure. Bien évidemment, la constante diélectrique propre du matériau doit être conservée après les différentes gravures. Mais les autres couches doivent aussi être fines, afin de réduire leur influence sur la constante diélectrique globale. Ainsi, il est nécessaire d'avoir d'importantes sélectivités pour ces couches peu épaisses. Nous allons voir plus en détail trois séquences permettant chacune d'obtenir une structure dual-damascène, en indiquant les difficultés et avantages de chacune pour la gravure (Figure I-11).

- i. Auto-aligné (Self-aligned) : Dans cette séquence les tranchées et les trous sont gravés lors de la même opération de gravure. Au-dessus de la première couche de diélectrique, une couche intermédiaire d'arrêt de gravure est déposée. Le masque représentant les trous y est reporté après une rapide gravure, à l'aide d'un masque en résine photosensible. La deuxième couche de diélectrique est déposée, suivie du processus de lithographie des tranchées. Lors de l'étape de gravure, la gravure des tranchées s'arrête au niveau de la couche intermédiaire sauf dans les trous

précédemment reportés. Cette séquence, qui limite les étapes de gravure, présente plusieurs difficultés. Il est d'abord nécessaire d'avoir un excellent alignement entre les trous et les tranchées. De plus, lors de l'ouverture des trous dans le diélectrique, il est impératif d'avoir une grande sélectivité avec la couche intermédiaire.

- ii. Trous en premier (Via-first) : L'ensemble des couches est cette fois gravée de part en part avec les motifs trous. Cette étape impose un très bon contrôle du profil des motifs, sur des facteurs d'aspect importants. Il faut aussi éviter les modifications sur le profil du trou lors du passage de la gravure d'une couche à l'autre. Ensuite, une lithographie des motifs tranchées est effectuée. Selon les cas, une partie de la résine étalée reste et remplit le fond des trous. Si c'est le cas, cette résine permet de protéger le matériau du niveau inférieur lors de la gravure des tranchées. Sinon, le procédé doit être très sélectif avec la couche d'arrêt de gravure du fond de trou.
- iii. Tranchées en premier (Trench-first) : Cette fois, les tranchées sont gravées en premier, les trous sont ensuite alignés et gravés. Les difficultés sont globalement les mêmes que pour le procédé précédent avec notamment le bon contrôle des profils et des dimensions critiques.

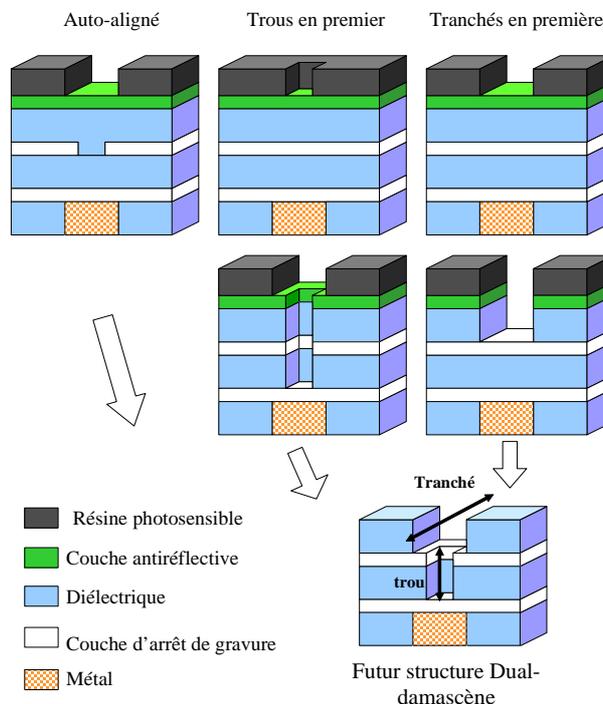


Figure I-11 : Représentation schématique des trois séquences permettant d'obtenir une structure dual-damascène.

---

---

Le procédé damascène requiert des diélectriques aux propriétés adéquates vis à vis des différents traitements plasmas. Il peut s'agir de plasmas fluorocarbonés pour la gravure propre du diélectrique, de plasmas oxygénés lors du retrait de la résine photosensible, c'est l'opération de stripping, ou bien encore du nettoyage des flancs et du fond des motifs. En effet, avant le dépôt du métal, il est important d'avoir une surface propre afin d'obtenir un bon contact électrique.

Mais, l'intégration du diélectrique impose de nombreuses autres contraintes autres que celles en rapport avec la gravure [Maier01] [Maex03]. L'une des plus importantes est sa stabilité thermique. En effet, le matériau peut se retrouver porté à des températures supérieures à 400°C, en particulier lors des étapes de recuit du métal. Les effets de telles températures peuvent, par exemple, modifier  $\epsilon$ , ou bien créer des fissures. La stabilité mécanique est aussi très importante, en particulier lors du polissage mécanico-chimique du métal. De nombreuses autres contraintes doivent aussi être respectées par l'isolant, il doit être hydrophobe, pur, adhérer au silicium, au cuivre, à l'aluminium, à l'oxyde de silicium ... Enfin, des propriétés électriques adéquates doivent être obtenues, avec un fort champ de claquage (2-3 MV/cm), et un faible courant de fuite inférieur à  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>.

Pour résumer simplement, la constante diélectrique exceptée, les nouveaux matériaux doivent avoir des propriétés aussi proches que possible de celles de l'oxyde de silicium.

Malgré tout, plusieurs matériaux à faible constante diélectrique ont pu être développés. Certains sont entièrement organiques, avec ou sans silicium et/ou fluor ; d'autres ont une structure proche de l'oxyde de silicium mais contiennent du fluor, de l'hydrogène et/ou du carbone. Enfin, l'obtention des constantes diélectriques encore plus faibles peut se faire grâce aux matériaux poreux, organiques ou non. La partie suivante présente certains de ces matériaux, leurs propriétés, et leur comportement lors de l'étape de gravure par plasma. La dernière partie sera consacrée aux matériaux utilisés au cours de notre étude.

## **B- Origine de la constante diélectrique.**

Cette partie énonce les quelques mécanismes microscopiques d'interaction onde-matière, qui sont à l'origine de la constante diélectrique.

## B-1- Les différents mécanismes de polarisation de la matière.

L'observation de la constante diélectrique se fait au moyen d'un champ électrique oscillant. Ce champ au sein du matériau qu'il traverse crée des modifications dans la répartition des différentes charges présentes. C'est le mécanisme dit de polarisation, dont l'origine repose sur trois phénomènes principaux.

- i. La polarisabilité électronique. Pour un atome isolé, le champ électrique modifie la répartition spatiale du nuage électronique autour du noyau atomique. Ainsi, le barycentre des charges négatives ne coïncide plus avec le barycentre des charges positives, d'où l'apparition d'un moment dipolaire oscillant induit par le champ électrique.
- ii. La polarisabilité ionique. Le champ électrique, cette fois, agit sur les atomes. La répartition du nuage électronique des électrons de valence entre deux atomes d'éléments différents est rarement équitable. Le cas extrême est celui des sels, par exemple les cristaux de NaCl où l'atome de chlore récupère un électron d'un atome de sodium. La liaison entre les deux atomes chargés  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  est purement électrostatique, elle est dite ionique (Figure I-12-a). A l'opposé, dans le diamant les électrons de liaison parfaitement répartis entre les différents carbones, donnent des liaisons dites purement covalentes (Figure I-12-b). Dans la plupart des matériaux, la réalité se trouve entre ces deux extrêmes, et le champ électrique oscillant déplace les atomes partiellement chargés les uns par rapport aux autres.

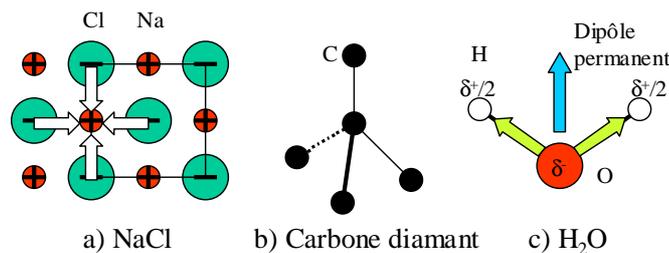


Figure I-12 : Représentation schématique de la structure de différents matériaux.

- iii. La polarisabilité dipolaire. Certains matériaux ou molécules présentent un moment dipolaire permanent. Les mécanismes d'apparition d'un dipôle permanent sont semblables à ceux exposés pour la polarisation ionique, mais il est en plus nécessaire d'observer la répartition spatiale des liaisons pour comprendre ce phénomène. Si l'on reprend l'exemple du  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ , on remarque qu'il existe bien un dipôle entre un atome de chlore et un atome de sodium, mais la structure alternant

atomes de sodium et atomes de chlore annule ce premier dipôle par un deuxième dipôle en sens opposé (Figure I-12-a). La molécule d'eau présente un moment dipolaire permanent. Les deux liaisons O-H sont polaires, et leur répartition spatiale particulière permet de conserver un moment dipolaire (Figure I-12-c) de  $6,17 \cdot 10^{-30}$  C.m ou 1,85 D (D : le Debye).

Les deux premières polarisabilités, électronique et ionique, ne dépendent pas ou peu, de l'orientation du champ électrique, tandis que la polarisabilité dipolaire, à cause des contraintes géométriques présentes dans un matériau solide, en dépend. C'est aussi la seule polarisabilité qui est fonction de la température. L'agitation thermique empêche l'alignement des dipôles selon le champ appliqué.

## B-2- Notions d'électronégativité.

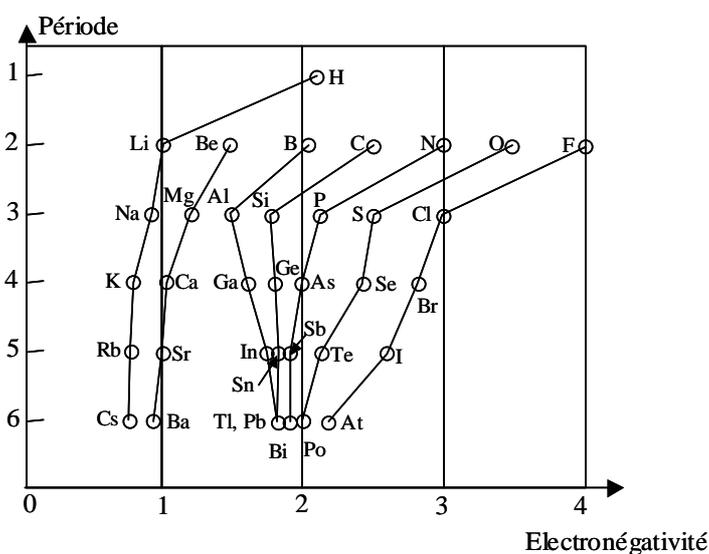


Figure I-13 : Echelle d'électronégativité selon L. Pauling.

La polarisation ionique et dipolaire résultent de l'électronégativité des différents atomes. C'est une caractéristique des atomes souvent très utile pour évaluer qualitativement certains résultats physico-chimiques. Elle quantifie l'aptitude que manifeste un atome chimiquement lié à attirer à lui les électrons de liaison. *L. Pauling* a été le premier à essayer de quantifier l'électronégativité à partir des énergies de dissociation des molécules. En dehors des métaux de transition et des gaz rares, sur le tableau périodique de *D. Mendeleïev*, l'électronégativité est croissante de gauche à droite sur une période, et de bas en haut sur une colonne. Ainsi l'élément le plus électronégatif est le fluor suivi de l'oxygène. L'électronégativité des autres éléments selon la définition de *Pauling*, est indiquée sur la Figure I-13. La liaison ionique NaCl

se comprend grâce à cette échelle, le chlore très électronégatif attire entièrement l'électron du sodium, faiblement électronégatif. Il en est de même pour la polarisation de la liaison O-H dans la molécule d'eau.

### **B-3- La constante diélectrique en fonction de la fréquence du champ électrique.**

L'ensemble des dipôles microscopiques d'origine électronique, ionique ou dipolaire, crée une polarisation macroscopique du matériau. La grandeur qui lie le vecteur champ électrique et le vecteur polarisation est la constante diélectrique. Elle s'exprime dans le cas général sous la forme d'un tenseur 3x3. Dans le cas des milieux linéaires, homogènes et isotropes, ce tenseur se simplifie sous la forme d'un scalaire, la permittivité du milieu ou constante diélectrique  $\epsilon$ . En la divisant par  $\epsilon_0$  (constante diélectrique du vide  $8,85.E^{-12}$  F/m), nous obtenons la constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  du matériau.

Les trois mécanismes présentés dépendent chacun de la fréquence. Aux très hautes fréquences, les mécanismes mis en jeu sont ceux d'ionisation de l'atome dans la gamme des rayons X, et nucléaire pour la gamme des rayons  $\gamma$ . De l'ultraviolet proche au visible, seuls les électrons peuvent répondre à la sollicitation du champ. Dans le domaine de l'infrarouge, la polarisabilité ionique vient s'ajouter à la polarisabilité électronique. Enfin, vers les micro-ondes et les ondes radio, les dipôles permanents peuvent répondre au champ.

Dans toute cette description, aucun phénomène quantique n'a été présenté. Ils existent bien évidemment au sein d'un matériau et font apparaître d'importantes discontinuités sur la constante diélectrique. Ce sont des zones d'absorption du champ électrique, où sa fréquence entre en résonance avec certaines fréquences caractéristiques du matériau (fréquence de transition électronique, fréquence de vibrations des liaisons, etc).

---

---

## **C- Les générations de matériaux à faible constante diélectrique et leur gravure.**

### **C-1- Les matériaux organiques.**

#### **1 / Présentation des matériaux.**

Les matériaux organiques font partie des premiers choix faits par l'industrie pour obtenir des constantes diélectriques inférieures à 3. La liste des candidats possibles est longue, toutefois ils ne permettent pas tous de respecter le cahier des charges du procédé damascène.

Le SilK™, et le DVS-BCB (DiVynilSiloxanebisBenzoCycloButène) ou Cyclotène produits par Dow Chemical Corporation sont deux des matériaux organiques prometteurs avec une constante diélectrique d'environ 2,6. En particulier le SilK™ est rentré en production courant 2001 pour la génération 0,13 µm (Dow's Chemical). Les deux matériaux sont déposés sur le substrat par une technique de dépôt par solution chimique. Le SilK™, contrairement à ce que son nom pourrait laisser entendre, ne contient pas de silicium, mais uniquement un réseau de groupements aromatiques. Sa température de transition vitreuse est très élevée (> 490°C), et il est stable jusqu'à une température de recuit de 450 °C, sans dégazage important. Enfin, sa constante diélectrique n'est pas modifiée à l'air car il absorbe peu d'eau. Le DVS-BCB fait partie d'une grande famille de résines issues d'un monomère unique, le BCB, développée dans les années 1980 par Dow. Le Cyclotène contient du silicium (Figure I-14). Sa température de transition vitreuse est supérieure à 350°C, et la température de recuit maximale est de 300°C. Malgré ces premières caractéristiques légèrement inférieures au SilK™, il reste un bon candidat car il absorbe peu d'eau et dégaze peu.

Un troisième matériau peut aussi être cité, son nom est le Flare™ 2.0 vendu par Honeywell. Sa structure est proche de celle du SilK™, avec des groupements aromatiques qui s'arrangent en chaînes polymériques lors du dépôt par voie liquide. Sa constante diélectrique est égale à 2,8, sa stabilité thermique est bonne jusqu'à 450°C, et aucun dégazage n'est observé jusqu'à 400°C. Une première génération de ce matériau existe Flare™ 1.0 avec une composition différente, en particulier riche en fluor.

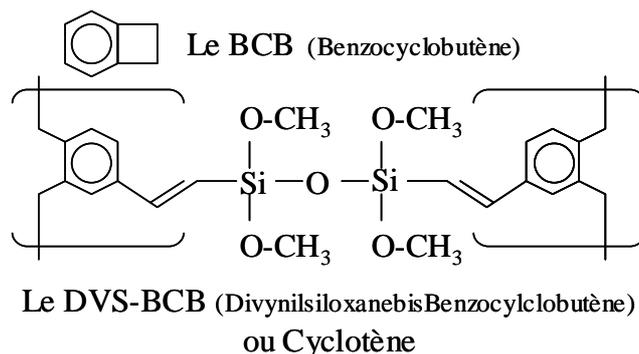


Figure I-14 : Structure du DVS-BCB et du monomère BCB.

## 2 / Les plasmas fluorés.

L'étude menée par *Baklanov et al* [Baklanov99] sur les matériaux de Dow (DVS-BCB et SilK™) décrit leur comportement en plasma d'oxygène et de fluor ( $\text{SF}_6$ ) dans un réacteur haute densité. En présence d'une polarisation sur le substrat, le DVS-BCB se grave lentement en plasma d'oxygène pur, tandis que le SilK™ est consommé rapidement. Une faible proportion de fluor dans le plasma permet d'augmenter considérablement la vitesse de gravure du DVS-BCB grâce à la consommation du silicium par le fluor. Aux plus fortes concentrations de  $\text{SF}_6$ , les deux matériaux ont un comportement semblable. Leur vitesse de gravure décroît sensiblement, sans pourtant être nulle en  $\text{SF}_6$  pur.

## 3 / Les plasmas halogéno-oxygénés.

Une étude récente portant uniquement sur le DVS-BCB [Vitale00] gravé dans un plasma haute densité avec une autopolarisation du substrat en  $\text{O}_2/\text{F}_2$  et  $\text{O}_2/\text{Cl}_2$ , montre des comportements semblables à ceux en  $\text{SF}_6$ . Les sélectivités vis-à-vis de l'oxyde ou du nitrure de silicium sont de 15 ou de 30 respectivement en mélange  $\text{O}_2/\text{F}_2$  et environ 40 (80) avec le chlore. Les analyses XPS menées indiquent que les atomes d'oxygène extraient les atomes de carbone de la surface et que les atomes d'halogènes (chlore et fluor) gravent les atomes de silicium. Toutefois, les atomes de fluor conduisent à la formation d'une couche de fluorocarbure.

## 4 / Les plasmas oxygénés et hydrogénés.

Comme il s'agit de composés organiques, contenant des atomes de carbone et d'hydrogène, les deux réactions chimiques de gravure possibles sont soit oxydantes, avec par exemple l'utilisation de l'oxygène, soit réductrices, avec l'hydrogène. Les plasmas très oxydants gravent rapidement les matériaux organiques. Cependant, l'interaction essentiellement chimique entre le matériau et le plasma,

---

---

produit une gravure isotrope. Il est nécessaire d'ajouter d'autres gaz, et de contrôler efficacement les différents flux au niveau du substrat pour obtenir un motif gravé anisotrope. Les masques utilisés sont durs ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) puisque ceux en résines photosensibles organiques donnent une sélectivité insuffisante, proche de un en plasma d'oxygène.

Le SilK<sup>TM</sup> gravé dans différents mélanges de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  a été étudié par *D. Fuard et al* [Fuard01a] dans un réacteur haute densité à couplage inductif et par *C. Janowiak et al* [Janowiak00] dans un réacteur à couplage capacitif double fréquence. L'absence d'atomes de fluor et de soufre dans le gaz source était souhaitée afin d'éviter des problèmes de corrosion provoqués par les résidus soufrés ou fluorés de la gravure du matériau organique. Les vitesses de gravure, dans un réacteur à couplage inductif [Fuard01a] en chimie oxydante  $\text{N}_2/\text{O}_2$ , évoluent de façon monotone avec l'addition de  $\text{O}_2$ . En chimie réductrice  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , les vitesses de gravure sont plus faibles. Les vitesses de gravure représentées en fonction du pourcentage de  $\text{H}_2$ , donnent une courbe en cloche avec un maximum aux alentours de 70% de  $\text{H}_2$ .

Une étude menée indépendamment sur le Flare<sup>TM</sup> 2.0 (non fluoré) [Nagai02], donne une évolution très semblable avec aussi un maximum de vitesse de gravure à 70% de  $\text{H}_2$  dans  $\text{H}_2/\text{N}_2$  dans un réacteur haute densité à couplage inductif. Cette concordance s'explique aisément compte tenu des structures et des compositions proches entre les deux matériaux.

*D. Fuard et al* ont soumis le SilK<sup>TM</sup> à différentes conditions de polarisation et de mélange  $\text{N}_2/\text{O}_2$ . Ils ont observé le pic photoélectronique du carbone, et ont mesuré la graphitisation de la surface. Cette modification de la surface est favorisée par le bombardement ionique mais limitée par la gravure chimique de l'oxygène. Ils ont aussi noté que l'obtention de motifs à flancs verticaux passe par leur passivation. Dans le mécanisme proposé, il s'agit d'une couche formée par le redépôt des espèces carbonées non-volatiles pulvérisées au niveau des surfaces bombardées, donc graphitisées. Une seconde étude concernant plus particulièrement les motifs est aussi présentée [Fuard01b] par les mêmes auteurs.

Le principal défaut observé lors de la gravure des motifs est le "bowing" qui se manifeste par une gravure latérale en forme d'arc depuis le masque jusqu'au pied de gravure. *C. Janowiak* [Janowiak00] réduit cette déformation par le contrôle du rapport entre l'oxygène et un gaz supplémentaire hydrocarboné  $\text{C}_2\text{H}_4$ . L'ajout de  $\text{CH}_4$  étudié par *D. Fuard et al* dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  permet d'obtenir le même résultat. Bien que, la vitesse de gravure du SilK<sup>TM</sup> apparaisse comme indépendante du facteur d'aspect, un "bowing" du motif est observé pour les forts facteurs d'aspect. Il est attribué [Fuard01b] à un

mécanisme de charge différentielle entre le fond (positif) et le sommet du motif (négatif) qui dévie les ions et provoque une gravure latérale.

## **C-2- Les oxydes de silicium “dopés”.**

### **1 / Présentation des matériaux.**

L'ensemble de ces matériaux est basé sur l'incorporation de nouveaux éléments ou molécules dans une matrice d'oxyde de silicium. Il est souvent différencié deux structures : les silsesquioxanes et les silices. Dans les deux cas, les éléments ajoutés viennent se lier aux atomes de silicium. Les liaisons restantes, globalement majoritaires, sont occupées par des atomes d'oxygène qui pontent ainsi deux atomes de silicium. La structure tridimensionnelle finale réalisée par les liaisons  $\text{Si-O}_x$  ( $x \leq 4$ ) est proche de l'oxyde de silicium, avec des zones ouvertes contenant l'élément additif. La différence entre les silsesquioxanes et les silices se trouve principalement dans la concentration de l'additif et dans la structure [Maex03]. Les silices restent proches de la silice  $\text{SiO}_2$ , avec une densité élevée de 2 à 3  $\text{g/cm}^3$ , alors que les silsesquioxanes sont plus proches des polymères silsesquioxanes (cf. chap. I / II-E-3-3 /) avec une densité plus faible.

Trois additifs sont étudiés : le fluor  $\text{SiOF}$  ( $\epsilon \cong 3,5$ ), l'hydrogène avec des matériaux nommés HydrogenSilsesQuioxane (HSQ,  $\epsilon \cong 3$ ), et les groupements carbonés en particulier méthyle, nommés MéthylSilsesQuioxane (MSQ,  $\epsilon < 3$ ). Outre les constantes diélectriques plus faibles que l'oxyde de silicium ( $\epsilon = 4,5$ ), l'incorporation de liaisons terminales ( $\text{Si-F}$ ,  $\text{Si-H}$ , et  $\text{Si-CH}_3$ ) donne aussi des matériaux moins denses de 30 à 50% par rapport à  $\text{SiO}_2$ . Par exemple, les HSQ ont une densité de 1,4 à 1,6  $\text{g/cm}^3$  et les MSQ de 1,1 à 1,3  $\text{g/cm}^3$  à comparer avec celle l'oxyde de silicium située aux alentours de 2,2  $\text{g/cm}^3$ .

Plusieurs mécanismes entrent en jeu pour expliquer la diminution de la constante diélectrique dans ces matériaux. La première vient de l'introduction de micropores créés par l'ouverture des liaisons  $\text{Si-O}$  et leur remplacement par les groupements terminaux. Cette explication n'est toutefois pas suffisante. Dans l'oxyde de silicium, la constante diélectrique est principalement due à la forte polarisabilité de la liaison  $\text{Si-O}$  car les deux éléments ont une grande différence d'électronégativité. L'introduction de groupements méthyles permet de diminuer énormément la polarisation ionique pour deux raisons : le matériau “dopé” est moins dense, ainsi la contribution des liaisons  $\text{Si-O}$  est plus faible, et de plus, la liaison  $\text{Si-C}$  est moins polarisable [Courtot-Desharles99]. En contrepartie, il apparaît une polarisabilité dipolaire due aux liaisons  $\text{Si-C}$  qui abaissent la symétrie tétraédrique du site du silicium dans l'oxyde.

---

---

Toutefois, il semblerait que la diminution de la densité permette de compenser cette contribution [Kim01].

Les matériaux fluorés ont été les premiers à être introduits dans l'industrie. Ils sont entrés dans certaines lignes de production avec les générations de microprocesseurs à 0,35 et 0,25  $\mu\text{m}$ . Ils sont déposés uniquement par des techniques de dépôt en phase vapeur éventuellement assisté par plasma (PECVD), à partir de précurseurs ou mélanges silico-fluorés. Ces méthodes, équivalentes à celles du dépôt de l'oxyde de silicium, n'ont par conséquent pas nécessité d'importantes modifications des lignes de production, facilitant l'intégration des SiOF.

Les films HSQ sont déposés en phase liquide alors que le MSQ, quant à lui, peut être déposé soit par voie sèche, soit par voie liquide. Plusieurs compagnies se partagent le marché des MSQ, Trikon technologies avec le Flowfill™, Novellus avec le Coral™, Applied materials avec le Black Diamond™, Honeywell avec HOSP™.... En ce qui concerne les HSQ, FOx™ de Dow Corning est le plus connu et le plus utilisé. Toutefois, malgré leur succès, les silsesquioxanes ont des défauts qui viennent de la présence de liaisons Si-C ou Si-H, car celles-ci sont particulièrement sensibles à un milieu oxydant [Kim98]. Ainsi, porter le HSQ à des températures supérieures à 210°C dans une atmosphère non contrôlée, conduit à une augmentation de sa constante diélectrique. L'incorporation de liaisons Si-C stabilise la constante diélectrique même après chauffage. Toutefois, les milieux plus agressifs comme les plasmas d'oxygène peuvent toujours être néfastes.

## **2 / Les plasmas halogénés.**

Ces matériaux de part leur structure et leur composition se gravent dans des conditions proches de celles de l'oxyde de silicium, avec des chimies plutôt fluorées. Les articles écrit par *T. E. F. M. Standaert et al* [Standaert98a] [Standaert99] sont parmi les premiers à présenter la gravure de ces matériaux pour des applications concernant la microélectronique. Cette étude menée sur un réacteur de gravure haute densité à couplage inductif (ICP) donne des indices sur le rôle joué par les additifs. Dans un plasma de  $\text{CF}_4$  pur, la vitesse de gravure des oxydes dopés est supérieure à celle de l'oxyde de silicium. Toutefois, les flux d'atomes de silicium et d'oxygène gravés sont équivalents pour les quatre matériaux ( $\text{SiO}_2$ , SiOF, HSQ, et MSQ) et dépendent linéairement de la polarisation (Figure I-15).

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu en plasma de  $\text{F}_2$  pur par *S. A. Vitale et al* [Vitale02] dans un réacteur ICP. Ils ont observé que les matériaux SiOCH se gravent spontanément dans un plasma de  $\text{F}_2$  en l'absence de polarisation. Par XPS, ils ont noté une décroissance de la concentration en carbone

en surface par rapport à la composition initiale. Avec une polarisation, la composition atomique de surface est équivalente à celle de départ après la gravure. Les auteurs en concluent qu'aucun des deux processus, celui de la gravure chimique spontanée de l'additif, et celui de la gravure de la matrice oxyde par le bombardement ionique, ne l'emporte. Ainsi, la composition chimique de surface reste inchangée après la gravure.

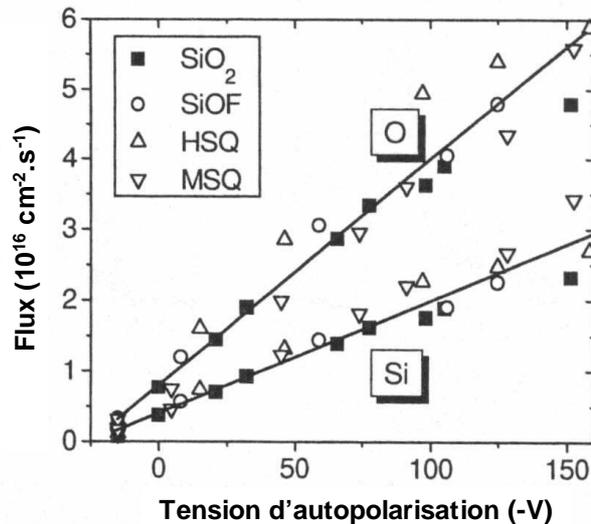


Figure I-15 : Flux d'atomes d'oxygène et de silicium retirés de la surface en fonction de la tension d'autopolarisation, dans un plasma haute densité de  $CF_4$  [Standaert98a].

Ces deux études, dans des plasmas de composition chimique réputée peu polymérisante, semblent montrer que la gravure des SiOC est peu influencée par la présence de l'additif  $-CH_3$  qui *a priori* se grave facilement. Seul la matrice d'oxyde de silicium semble être à considérer. Ce genre de plasma, où seule la gravure de la matrice Si-O semble devoir être considérée, ne peut cependant pas être utilisé pour les gravures sélectives.

S. A. Vitale *et al* présentent aussi des résultats obtenus avec d'autres mélanges gazeux halogénés,  $Cl_2$  et  $HBr$ . En l'absence de polarisation, la gravure spontanée du MSQ est très faible avec ces plasmas, contrairement au cas des plasmas fluorées. Par contre dès qu'une polarisation est appliquée, les vitesses de gravures deviennent toutes équivalentes quel que soit le plasma.

### 3 / Les plasmas fluorés considérés comme polymérisants.

Dans d'autres mélanges gazeux, considérés comme plus polymérisants ( $CHF_3$  et  $C_3F_6$ ), la vitesse de gravure semble contrôlée par la présence en surface d'une couche mince de fluorocarbones. Dans les

---

---

mélanges  $C_3F_6/H_2$ , la vitesse de gravure des matériaux MSQ et HSQ est inférieure à celle de l'oxyde de silicium tandis que le SiOF se grave légèrement plus rapidement que  $SiO_2$ . L'épaisseur de la couche mince fluorocarbonée dépend à la fois des gaz du plasma et des additifs dans le diélectrique. Lorsque la couche de fluorocarbure est suffisamment épaisse, aucun ion n'atteint l'interface entre la couche fluorocarbonée et l'oxyde "dopé". Dans ce cas, *T. E. F. M. Standaert et al* [Standaert99] considèrent que seul le flux des radicaux fluors doit être pris en compte pour expliquer la vitesse de gravure. Une partie de ce flux est consommé à l'interface fluorocarbure-oxyde "dopé" par les réactions formant des espèces volatiles avec les atomes d'hydrogène et de carbone. La quantité d'atomes de fluor restante qui interagit avec les atomes de silicium est par conséquent réduite. D'autre part, la vitesse de gravure des matériaux SiOF est légèrement supérieure à celle de l'oxyde de silicium, quelle que soit la chimie du plasma. Ces deux derniers résultats laissent à penser qu'une importante quantité de fluor, provenant soit du plasma, soit de la couche d'oxyde "dopé", doit être présente à l'interface entre le matériau et la couche fluorocarbonée. Une dernière étude menée par *N. Possemé et al* [Posseme03] est consacrée à la gravure de matériau de type SiOC dans un réacteur de moyenne densité à couplage capacitif (MERIE : Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher), à l'aide principalement d'analyses XPS. La présence d'une couche d'interaction fluorocarbonée de quelques nanomètres est observée. L'augmentation de l'épaisseur ainsi que la diminution de la quantité de fluor contenue dans cette couche semblent provoquer une diminution de la vitesse de gravure du matériau SiOC ce qui est cohérent avec les résultats de *T. E. F. M. Standaert et al.* Ces résultats montrent le rôle important joué par la composition du matériau. En particulier, la présence d'atomes de carbone et d'hydrogène, favorise la formation de la couche fluorocarbonée.

La consommation des atomes de carbone de la couche à faible constante diélectrique en cours de gravure est plutôt néfaste puisqu'elle modifie les propriétés électriques du matériau [Vitale02]. La structure proche de l'oxyde de silicium qui se forme sur les faces soumises au plasma, fait aussi apparaître des défauts lors de la gravure d'une structure damascène trous en premier. Ainsi, avant la gravure de la tranchée, les flancs du trou sont plus résistants à cause de la modification. L'ouverture de la tranchée révèle cette différence et une arête en oxyde de silicium apparaît à la périphérie du trou précédemment gravé [Jiang01].

#### **4 / Les plasmas oxygénés et hydrogénés.**

L'oxydation de la structure des oxydes dopés devient un problème primordial lors des étapes de retrait de la résine (*stripping*), ou de nettoyage de la structure (*cleaning*). En effet, après la gravure, des

résidus indésirables de fluorocarbones sont présents sur toutes les surfaces en contact avec le plasma. Classiquement, ces étapes se déroulent dans un plasma d'oxygène, ce qui accroît l'oxydation de la structure. Des mesures ellipsométriques *in-situ* [Matsuo99] montre une augmentation de l'indice optique au cours du plasma d'oxygène sur les matériaux HSQ et MSQ alors que le matériau SiOF semble inchangé. Après gravure, il a été observé au moyen de spectres infrarouges, sur des MSQ et HSQ, que les plasmas d'oxygène modifient la structure volumique du matériau. En particulier, des liaisons Si-OH apparaissent. Ces matériaux, après traitement, montrent également une très nette augmentation de leur courant de fuite et de leur constante diélectrique [Chang99] [Liu98]. Afin de réduire cet effet, différentes études se sont portées sur l'utilisation des plasmas d'hydrogène [Chang99] [Liu98]. Un pré-traitement par hydrogène permet d'augmenter la résistance du matériau au traitement d'oxygène. Ainsi, la constante diélectrique n'est pas modifiée et les courants de fuite sont améliorés. Les explications avancées suggèrent que les atomes d'hydrogène passivent les surfaces du matériau ce qui empêche l'incorporation d'atomes d'oxygène.

## **5 / Synthèse sur la gravure des oxydes "dopés" non-poreux.**

Deux mécanismes de gravure peuvent être avancés en plasma fluorocarboné. Tout d'abord en l'absence de couche fluorocarbonée à la surface du matériau, la gravure est principalement contrôlée par la matrice en oxyde de silicium et non par les additifs. Le matériau dopé étant moins dense que l'oxyde de silicium la vitesse de gravure est plus élevée. Ensuite avec l'apparition et l'augmentation de la couche de fluorocarbone, les flux d'ions et de neutres arrivant à l'interface décroissent. Si la couche est épaisse, la concentration d'espèces gravantes à l'interface est réduite par les réactions de gravure avec l'additif, ce qui limite le taux de gravure de la matrice active. En conclusion, les additifs du diélectrique permettent d'augmenter la vitesse de gravures (en raison de la densité) en plasma peu polymérisant, alors qu'ils réduisent celle-ci en plasma polymérisant. Toutefois, le matériau SiOF est une exception puisque sa vitesse de gravure est toujours supérieure à celle de SiO<sub>2</sub>, que les plasmas soient polymérisants ou non.

### **C-3- Les matériaux poreux.**

#### **1 / Présentation des matériaux.**

La constante diélectrique d'un matériau peut être réduite en diminuant sa densité, par l'incorporation de pores au sein de la structure.

Pratiquement, il n'existe pas toujours de techniques de synthèse permettant d'incorporer beaucoup de vide. Cependant, l'intérêt pour la microélectronique est primordial puisque l'ensemble des matériaux denses ont rarement une constante diélectrique inférieure à 2,5. Si l'on utilise un matériau avec une constante diélectrique initialement élevée, il est nécessaire d'incorporer beaucoup de vide. Dans la silice, un taux de vide de 70% est nécessaire pour obtenir une constante diélectrique inférieure à 2,0. Une si grande proportion de vide peut laisser augurer de mauvaises propriétés mécaniques. Ainsi, les matériaux poreux mis au point partent plutôt d'un diélectrique avec déjà une faible constante diélectrique intrinsèque.

Les oxydes de silicium "dopés" sont potentiellement d'excellents candidats [Das02]. L'incorporation de vide dans leur structure s'effectue principalement par voie liquide. Les techniques appelées Aerogel ou Xerogel sont très utilisées et consistent à synthétiser la structure et ses pores pendant le même procédé.

## 2 / Les plasmas fluorés.

Les gaz pour les plasmas de gravure des matériaux poreux sont proches de ceux de leurs homologues denses. Une étude sur des gaz fluorocarbonés ( $\text{CHF}_3$ , et  $\text{C}_4\text{F}_8$ ) est présentée dans un article écrit par *T. E. F. M. Standaert et al* [Standaert00] sur des matériaux du type MSQ poreux. La vitesse de gravure en fonction de la polarisation est toujours plus importante que celle de l'oxyde de silicium dans les mêmes conditions. Ce résultat est assez logique compte tenu que l'oxyde de silicium est plus dense que les diélectriques poreux. Afin de normaliser les vitesses de gravure à la quantité de matière effectivement gravée, *T. E. F. M. Standaert et al* proposent de recalculer les vitesses avec la formule suivante :

$$V_g^{norm} = (1 - \Pi) V_g \quad (\text{I.9})$$

$\Pi$  étant la porosité. Cette formule permet de séparer les effets de la diminution de densité due aux pores, des effets induits sur la gravure par la présence de pores. Une fois le calcul effectué sur différents matériaux avec des porosités et des tailles de pores différentes, plusieurs comportements apparaissent. Pour les matériaux faiblement poreux (30%, taille des pores 2 nm), la vitesse normalisée est soit équivalente (plasma de  $\text{C}_4\text{F}_8$ ), soit supérieure (plasma de  $\text{CHF}_3$ ) à celles de l'oxyde. Pour les porosités plus importantes (58% et 69%, tailles des pores 10 à 15 nm), la vitesse normalisée est cette fois inférieure à celle de l'oxyde de silicium.

Afin de mieux interpréter ces résultats, des analyses de surfaces par XPS ont été effectuées et montrent, pour les plasmas de  $\text{CHF}_3$  et  $\text{C}_4\text{F}_8$ , qu'un matériau fluorocarboné est présent en surface sur les matériaux poreux. La quantité présente est plus importante que sur l'oxyde de silicium. Des mesures d'XPS angulaire ont abouti à différentes propositions sur le rôle joué par les pores au cours de la gravure.

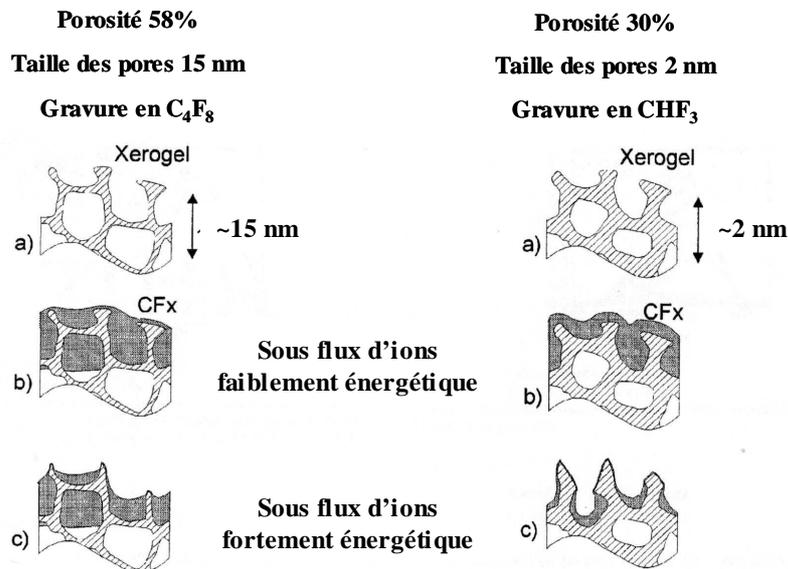


Figure I-16 : Topographie et chimie de la surface, proposées par T. E. F. M. Standaert et al [Standaert00], après la gravure de matériaux poreux en plasma fluorocarboné, selon l'énergie des ions.

Les matériaux très poreux (58%) avec de grands pores (15 nm) ont non seulement leurs pores ouverts en surface qui se remplissent de matériau fluorocarboné, mais leurs pores sous-jacents aussi (Figure I-16-a à gauche). Le remplissage des pores dépend ensuite de l'énergie des ions (Figure I-16-b et c à gauche). Dans le cas des porosités plus faibles, seuls les pores ouverts en surface se remplissent (Figure I-16 à droite).

La présence de pores favorise donc dans certains cas le dépôt d'une couche fluorocarbonée protectrice, ce qui explique que la vitesse de gravure normalisée des oxydes poreux puisse être inférieure à celle de l'oxyde de silicium. Un modèle présenté par *Sankaran et Kushner* [Sankaran03] reprend les principaux résultats de cette étude et montre l'importance à la fois de la porosité et de la taille des pores.

Une étude plus récente publiée en 2003 conduit à des conclusions semblables. Elle s'intéresse à la gravure de la silice poreuse [Morikawa03]. Le matériau utilisé est vendu par ULVAC<sup>®</sup> sous le sigle ISM-1.5<sup>TM</sup>, sa constante diélectrique est entre 1,5 et 2,0, et sa densité relative avec l'oxyde de silicium

---

---

thermique est de 0,45. Les auteurs ont observé la sélectivité entre la silice poreuse et l'oxyde de silicium dans différents gaz ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ , et  $\text{C}_4\text{F}_6$ ). La vitesse de gravure de l'oxyde de silicium dépend peu du gaz utilisé, par contre celle de la silice poreuse est très variable. Pour  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_3\text{F}_8$ , la sélectivité est proche de celle escomptée si l'on considère uniquement le rapport des densités, *i.e* 2. Les deux autres gaz ( $\text{C}_4\text{F}_8$  et  $\text{C}_4\text{F}_6$ ) conduisent à des sélectivités plus faibles (jusqu'à 0,6 pour  $\text{C}_4\text{F}_6$ ). Parallèlement, des mesures par spectrométrie de masse des ions montrent que l'ion  $\text{CF}^+$ , minoritaire par rapport à  $\text{CF}_3^+$ , dans les gaz  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_3\text{F}_8$ , devient majoritaire dans les gaz  $\text{C}_4\text{F}_8$  et  $\text{C}_4\text{F}_6$ . Ces mesures semblent indiquer que l'ion  $\text{CF}^+$  joue un rôle au cours de la gravure de la silice poreuse. De surcroît, le rôle des pores est encore mis en avant comme facilitant le dépôt de fluorocarbone.

### **3 / Les plasmas oxygénés, et hydrogénés.**

*D. Shamiryan et al* [Shamiryan02] ont étudié la gravure de diélectriques de porosité allant jusqu'à 40% dans différentes chimies fluorocarbonées ( $\text{CF}_4$ ), oxydante ( $\text{O}_2$ ), et réductrice ( $\text{H}_2$ ). Après gravure en  $\text{CF}_4$ , il est constaté que la structure volumique du matériau n'est pas modifiée, et que la vitesse de gravure augmente avec l'augmentation de la porosité. Par contre, les plasmas d'oxygène montrent qu'une part importante de la surface est oxydée. Cette observation est aussi reportée par *E. Kondoh et al* [Kondoh00]. Ils ont mesuré par FTIR (*Fourier Transform Infrared*) une décroissance de la proportion des liaisons Si-H et Si- $\text{CH}_3$  alors que la quantité de liaisons OH augmente. Ces modifications de la structure interne des matériaux entraînent nécessairement une augmentation de la constante diélectrique. Ainsi, il est absolument impératif d'utiliser des plasmas de nettoyage qui n'occasionnent pas une modification de la constante diélectrique. Il semblerait que les plasmas hydrogénés conviennent mieux et respectent les matériaux. Il reste à déterminer leur efficacité lors du nettoyage.

### **4 / Synthèse sur la gravure des oxydes poreux.**

Bien que le matériau à graver soit globalement le même, la présence de pores dans son volume a nécessairement des effets sur les mécanismes de gravure. Il ne s'agit pas simplement d'une diminution de la quantité de matière à retirer. La topologie de surface différente entre les poreux et les non-poreux, change les interactions chimiques et physiques avec le plasma. Ceci est particulièrement observé dans le cas des plasmas fluorocarbonés, puisque les pores favorisent le dépôt d'une couche fluorocarbonée qui diminue la vitesse de gravure. Le remplissage des pores par un matériau dû au plasma a certainement aussi des effets néfastes sur la rugosité de surface, et le contrôle des dimensions des motifs.

## **D- Conclusion sur les matériaux diélectriques.**

L'introduction de nouveaux matériaux à faible constante diélectrique est indispensable à l'industrie de la microélectronique. Les matériaux à base de silice contenant du carbone sont très prometteurs. Cependant aucun matériau ne permet d'obtenir une constante diélectrique proche de un à part les matériaux poreux. Il est donc indispensable de mieux connaître les propriétés de ces matériaux, en particulier leur comportement lors des procédés de gravure. Les études menées dans ce but sont présentées dans le chapitre IV de ce manuscrit.

## **IV- Conclusion.**

Les matériaux pour la microélectronique se multiplient, en particulier ceux utilisés pour la lithographie ou en tant que diélectrique d'interconnexion. Ce chapitre vient de donner un aperçu du vaste champ d'investigation nécessaire pour que la technologie continue de progresser. L'évolution de la lithographie est indispensable à la fabrication de puces avec des dimensions plus fines. Cette réduction entraîne à son tour de nombreux changements, dont celui du diélectrique d'interconnexion. Ainsi, la fabrication de puces forme un tout avec de fortes interactions entre les différentes étapes technologiques. Par exemple, la séparation entre lithographie et procédés de gravure s'amenuise avec le schéma bicouche. Les matériaux aussi sont moins cantonnés à une application, il n'y a plus les matériaux organiques pour la lithographie et les matériaux inorganiques pour la gravure, il y a désormais les SiOC(H).

Partant de cette constatation, ce manuscrit s'intéresse à la gravure de ce type de matériaux pour deux applications. Le chapitre III présentera les résultats obtenus pour des applications dans un schéma bicouche pour la lithographie, et le chapitre IV sera consacré à leur utilisation comme diélectrique d'interconnexion.



## Chapitre II

### LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL



Ce chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental ainsi qu'à la description des différents diagnostics de surface. La première, l'ellipsométrie nous a permis principalement de déterminer la vitesse de gravure des différents matériaux. La seconde, la spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée pour caractériser les éléments chimiques à la surface et leurs environnements chimiques.

## I- Le réacteur de gravure.

**Gravure** : *n. f.* 1. Manière, art ou action de graver ; son résultat. 2. Image, estampe obtenue à l'aide d'une planche à graver. 3. Toute reproduction d'un dessin, d'un tableau, etc ; illustration de livre. 4. Action de graver un CD, ou un DVD. [Larousse03].

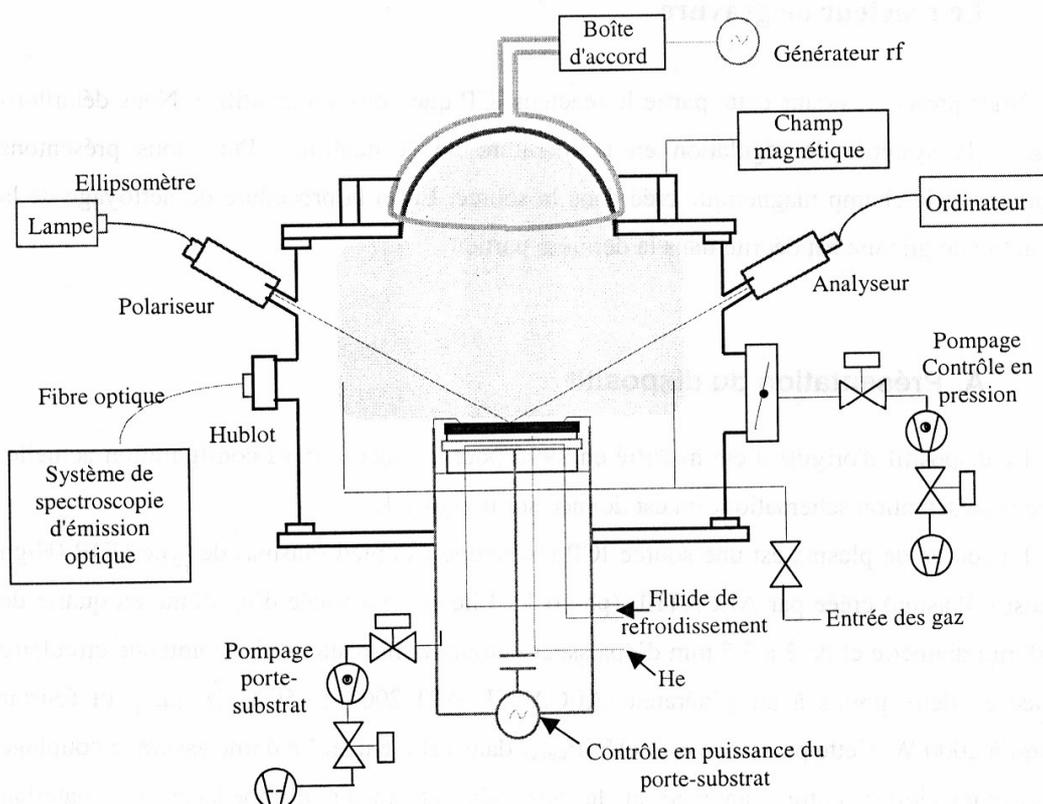


Figure II-1 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

La source plasma montée sur le réacteur est une source à couplage inductif de type ICP (*Inductive Coupled Plasma*) haute densité, basse pression (HDP : *High Density Plasma*). Elle se compose d'une antenne refroidie par une circulation d'eau, qui entoure à mi-hauteur un dôme en quartz de 180 mm de diamètre et d'environ 3 mm d'épaisseur. L'antenne est alimentée par un générateur Alcatel ARF 2003

---

---

13,56 MHz pouvant fournir une puissance maximale de 2000 W. Un adaptateur d'impédance proche de la source permet de limiter la puissance réfléchie. Il se compose de deux capacités variables asservies par deux moteurs. Un système de mesure de la phase et de la norme de l'impédance à la sortie du générateur et à proximité de la source, allié à un régulateur de marque Sairem<sup>®</sup>, permet d'ajuster l'impédance à 50  $\Omega$  résistif. L'accord avec le générateur est dans ce cas parfait et la puissance réfléchie est minimale.

Une ventilation permet de refroidir le dôme et d'évacuer l'ozone qui se forme à proximité lorsque l'antenne est alimentée. De plus, afin de limiter les pertes aux parois et de confiner les électrons dans la source, un champ magnétique statique est créé par une bobine de 70 mm de hauteur et de rayons interne et externe respectivement de 124 et 156 mm.

Le plasma ainsi créé diffuse dans une enceinte cylindrique, aussi appelée chambre de diffusion, en acier inox de diamètre 400 mm et de hauteur 470 mm. Elle est reliée à une pompe turbomoléculaire Pfeiffer Vacuum TPH 2101 PC, associée à une pompe à palettes DUO 65C d'un débit de 65 m<sup>3</sup>/h. La pression limite dans l'enceinte est d'environ 5.10<sup>-7</sup> mbar (mesurée avec une jauge à ionisation). Ces deux pompes permettent de travailler avec des gaz corrosifs. Une autre pompe à palettes DUO 20 (débit de 20 m<sup>3</sup>/h) permet un pompage primaire après la remise à la pression atmosphérique de l'enceinte. L'introduction des gaz se fait à deux endroits diamétralement opposés à 170 mm en dessous de la source. Le débit des différents gaz est mesuré par des débitmètres à bille Brooks. Grâce à une vanne à tiroir asservie par une jauge à capacitance Baratron, il est possible de réguler la pression dans l'enceinte durant le procédé plasma.

Dans la chambre de diffusion, à 170 mm sous la source, un porte-substrat permet d'installer un substrat de 100 mm de diamètre. Le substrat est maintenu mécaniquement par un anneau de clampage en aluminium, piloté par trois vérins à pression d'azote. L'anneau de clampage et le substrat peuvent être alimentés par un générateur Alcatel ARF 601 13,56 MHz pouvant délivrer une puissance maximale (appelée  $P_{\text{sub}}$ ) de 600 W. Un boîtier d'adaptation d'impédance est aussi installé pour limiter la puissance réfléchie. La puissance injectée au travers du boîtier d'adaptation polarise le substrat et l'anneau de clampage en présence d'un plasma. Cette tension qui se crée naturellement, à cause de la différence de mobilité des ions et des électrons présents dans le plasma, est appelée tension d'autopolarisation. Elle est négative et sera notée par la suite  $-V_{\text{dc}}$ . Elle permet le bombardement du substrat par les cations (ions positifs) du plasma.

Des mesures effectuées avec une sonde fluoro-optique Luxtron, ont montré une élévation importante de la température du substrat, pendant les premières minutes d'un plasma [Rolland00]. Cet

---

---

échauffement est limité avec un dispositif de régulation de la température. Il s'agit d'un cryostat (HUBER unistat 385). Il assure une circulation d'huile silicone thermalisée à 20°C sous le substrat. Un bon contact thermique entre le substrat et le porte-substrat est assuré par une pression de 10 mbar d'hélium.

Les mélanges gazeux utilisés lors de l'étude donnent lieu à des plasmas polymérisants. Par conséquent, on observe la formation d'une couche fluorocarbonée sur les parois du réacteur. Cette couche peut causer une dérive du procédé au cours du temps, par conséquent, il est nécessaire de nettoyer régulièrement le réacteur. La procédure choisie consiste à faire un plasma d'oxygène après chaque plasma fluorocarboné. La détection de fin de nettoyage est principalement visuelle, le plasma passant d'une couleur bleue à une couleur rose en fin de nettoyage. Cette procédure a été préalablement vérifiée par spectroscopie optique d'émission (OES : *Optical Emission Spectroscopy*). Afin d'assurer la reproductibilité des résultats, après nettoyage et avant l'étude d'une nouvelle condition, un plasma de conditionnement de deux minutes est effectué.

L'enceinte de gravure permet de faire différentes études *in situ* grâce à différents diagnostics dédiés :

- à la phase plasma telles que la spectroscopie d'émission optique, la sonde de Langmuir, et la spectrométrie de masse ;

ou

- à la couche gravée avec l'ellipsométrie, et des analyses chimiques de la surface. En effet, à l'enceinte de gravure est associée un système d'analyse de surfaces (XPS, Auger, SIMS) via une chambre de transfert de l'échantillon sous vide.

## II- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ou ESCA).

**Röntgen** (Wilhelm Conrad), Lennep, Rhénanie, 1845 – Munich 1923, physicien allemand. Il découvrit les rayons X (1895), étudia leur propagation et leur pouvoir de pénétration, et observa qu'ils ionisaient l'air (Prix Nobel 1901) [Larousse03].

### A- Le principe.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS : *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, parfois aussi appelé ESCA : *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est une technique d'analyse non destructive

de la composition en surface d'un matériau. Ce diagnostic repose sur les mécanismes d'ionisation des atomes soumis à un flux de photons X ou UV. Le spectre en énergie des électrons éjectés d'un matériau permet d'avoir certaines informations sur la nature chimique de la surface.

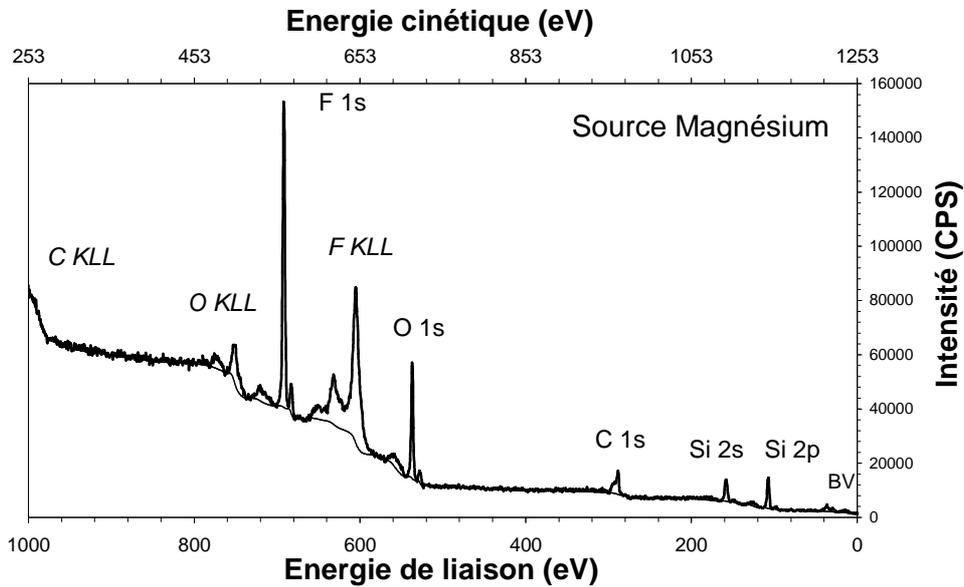


Figure II-2 : Spectre XPS caractéristique d'un matériau organosilicié gravé par un plasma fluoré. L'intensité représente le nombre d'électrons qui sont comptés au niveau du détecteur par seconde (CPS Coups Par Seconde). Deux échelles des abscisses sont données : celle du haut est l'énergie cinétique des électrons mesurés avec une source de magnésium d'excitation, celle du bas, utilisée en XPS est en énergie de liaison indépendante de l'énergie du photon.

Le processus de photoémission a été décrit par Spicer [Spicer58] [Berglund64] :

- i. Les photons X d'énergie  $h\nu$  appartiennent à la famille des bosons en mécanique quantique, car ils ont un spin entier. Une des propriétés résultantes est qu'ils sont absorbés en donnant la totalité de leur énergie. Pour les photons X, cette énergie est suffisamment importante pour arracher les électrons des niveaux de cœur de l'atome. Ainsi, un électron qui a absorbé un photon dans le matériau, acquiert une énergie cinétique  $E_c$ , dans le volume du matériau.
- ii. Cet électron se déplace au sein du matériau. Au cours de ce trajet, il peut soit atteindre la surface avec la même énergie, soit subir des interactions inélastiques et ainsi perdre une partie de son énergie avant d'arriver à la surface, soit être perdu dans le matériau en étant capturé par un autre atome.

---

---

L'analyse en énergie cinétique des électrons qui atteignent la surface permet d'obtenir un spectre dont l'allure générale pour un matériau organosilicié gravé par un plasma fluoré est présenté sur la Figure II-2. L'intensité donnée par l'axe des ordonnées, représente le nombre d'électrons qui arrive sur le détecteur par seconde (soit CPS pour Coups Par Seconde). Deux axes des abscisses sont indiqués. Comme, nous le verrons, la mesure consiste à filtrer les électrons selon leur énergie cinétique, cependant un calcul simple permet d'avoir une représentation en fonction de l'énergie de liaison. Cette énergie donne directement l'énergie du niveau atomique où se trouvait l'électron avant son éjection de l'atome.

Un spectre XPS se compose principalement de trois sortes d'électrons :

- i. Les photoélectrons qui ont traversé le matériau sans perte d'énergie, forment une série de pics à des énergies connues. Cette position est directement reliée à l'élément d'où provient l'électron, ainsi qu'à l'environnement chimique de l'élément dans le matériau. Ces électrons permettent :
  - L'identification des atomes présents sur l'échantillon, donnée par la position en énergie.
  - La détermination de la nature des liaisons chimiques grâce au processus de déplacement en énergie des niveaux de cœur en fonction de l'environnement chimique.
- ii. Les électrons Auger qui sont aussi des électrons ayant subi aucune collision, cependant leur processus de création dans le matériau est différent de celui des photoélectrons. (*cf.* chap. II / II-D-2-)
- iii. Dans les solides, le libre parcours moyen des photoélectrons entre deux collisions inélastiques est faible (de l'ordre de 2 à 8 nm selon le matériau et leur énergie), par conséquent l'XPS est une technique d'analyse de la surface. Les électrons inélastiques sont les électrons qui ont perdu une partie de leur énergie au cours de leur parcours dans le matériau. De part leur nature, ils n'ont pas d'énergie fixe et leur distribution forme ce qu'on appelle le fond continu sur le spectre. A chaque pic photoélectronique est associé un fond. En effet, dans le matériau tous les électrons issus d'un même niveau électronique et d'un élément ont la même énergie. Une partie participe au pic, une autre au fond. Ainsi, chaque pic est épaulé du côté des plus faibles énergies cinétiques par un fond continu plus important. Il ne faut pas croire que ces électrons inélastiques sont perdus et ne permettent pas d'obtenir d'informations sur la structure du matériau. Nous détaillerons dans la suite les résultats potentiels qui peuvent être obtenus par l'analyse du fond continu.

## B- Les différents appareillages.

Au cours des études présentées dans ce manuscrit, deux systèmes de mesure XPS ont été utilisés. Le premier est un Leybold LH11 installé *quasi in situ* à proximité de l'enceinte de gravure des échantillons. Un système de transfert sous vide permet de conserver les échantillons à l'abri de l'air avant de les analyser. La chambre d'analyse est maintenue à un vide d'environ  $10^{-8}$  mbar grâce à une pompe ionique. Le système de transfert est schématiquement représenté sur la Figure II-3. Une chambre intermédiaire permet de transférer l'échantillon d'une zone à l'autre sans perdre la qualité du vide, ni polluer la chambre XPS. Le transfert se fait de la façon suivante : Un manipulateur amène un substrat de silicium de 4 pouces (100 mm) du réacteur au sas intermédiaire et le dépose sur un deuxième manipulateur. Ensuite, la vanne entre le sas et le réacteur est fermée tandis que celle vers la chambre d'analyse est ouverte. Finalement, l'échantillon est entré dans la chambre d'analyse.

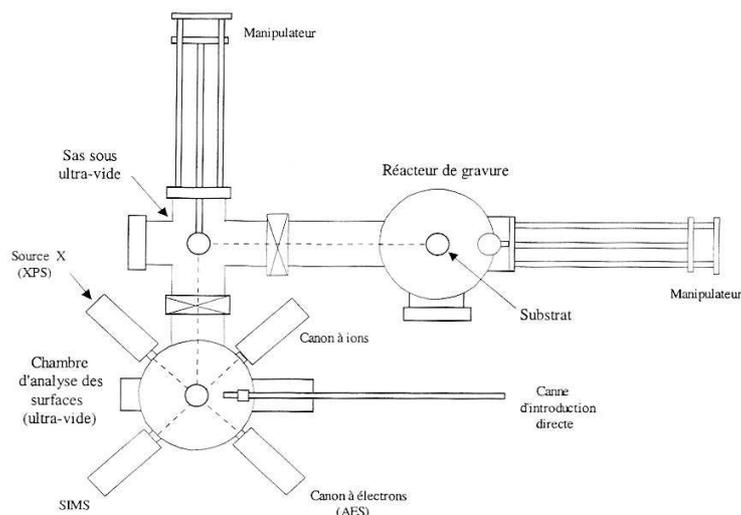


Figure II-3 : Représentation schématique du système de transfert sous vide. Un sas intermédiaire permet de transférer un échantillon du réacteur à la chambre d'analyse.

Pour l'analyse, deux sources de rayons X non monochromatiques peuvent être utilisées dites à anode de magnésium et d'aluminium. L'analyseur en énergie des électrons est un analyseur hémisphérique et la détection multiple permet de faire des analyses rapides avec un bon rapport signal sur bruit.

Le deuxième spectromètre est l'Axis Ultra commercialisé par Kratos. Son installation non *in situ* ne permet pas de s'affranchir de la pollution de surface. Mais il possède de nombreuses caractéristiques

---

---

qui permettent un plus grand nombre d'études. Deux sortes de sources sont montées sur l'appareillage, une source de rayons X classique aluminium-magnésium et une source X monochromatisée avec une anode en aluminium. La séparation en énergie des électrons peut se faire au moyen de deux analyseurs, le premier est de forme hémisphérique avec une multi-détection pour les spectres en énergie. Le second permet de faire de l'imagerie chimique de la surface. Cet analyseur permet toujours de sélectionner l'énergie des électrons mais la détection se fait avec une caméra CCD. Ainsi, on obtient la répartition en surface des électrons émis sélectionnés. Le système permet une résolution spatiale limite de 15  $\mu\text{m}$  en mode spectroscopique et de 2  $\mu\text{m}$  en mode imagerie. Enfin, un système complexe de lentilles magnétique et électrostatique permet d'améliorer le rapport signal sur bruit pour les analyses à haute résolution en énergie et/ou spatiale.

### **C- La source.**

La source X se compose d'une anode de magnésium ou d'aluminium. Deux filaments en tungstène (un pour chaque anode) servent de cathode. Selon l'anode choisie, un des filaments est parcouru par un courant élevé et émet des électrons qui sont accélérés vers une des anodes grâce à une haute tension. Sous ce flux d'électrons, l'anode, soit en aluminium soit en magnésium, émet un rayonnement X caractéristique de cet élément. Les mécanismes de cette émission sont les suivants :

- i. Les électrons d'énergie  $E_0$ , contrairement aux photons, cèdent aléatoirement une partie de leur énergie dans l'anode. Tant que leur énergie est suffisante, ils peuvent ioniser certains des niveaux électroniques des atomes de l'anode.
- ii. Dans une seconde étape, les atomes excités combrent leur lacune par un électron d'un niveau d'énergie moins élevé. Cette transition électronique produit un photon d'énergie proche de la différence en énergie des deux niveaux mis en jeu.

Par exemple sous une haute tension de 10 kV une anode de magnésium produit essentiellement le spectre X émis à partir de l'ionisation du niveau K à 1305 eV (1560 eV pour l'aluminium). La contribution principale est la raie  $K\alpha_{1,2}$ , correspondant à une transition avec le niveau L (52 eV pour le magnésium et 73 eV pour l'aluminium). L'énergie  $h\nu$  est de 1253,6 eV et pour l'aluminium de 1486,6 eV. D'autres transitions, moins probables font apparaître des raies moins intenses. Par conséquent le rayonnement obtenu n'est pas purement monochromatique (Tableau II-1), il est possible de retirer la contribution spectrale de ces raies satellites soit par un traitement informatique soit, plus efficacement,

grâce à un monochromateur. Sur ce rayonnement spécifique s’ajoute un rayonnement continu dit de freinage ou *Bremsstrahlung* dû au rayonnement émis par l’électron freiné dans le champ coulombien des noyaux atomiques.

Le monochromateur présente aussi d’autres intérêts. Il conserve certes la raie principale, mais en plus il permet de réduire la largeur de la raie. En effet, la largeur naturelle de la raie d’aluminium  $K\alpha$  est d’environ 0,8 eV, après monochromatisation, elle est de 0,3 eV. Ainsi, la résolution en énergie des spectres est beaucoup moins limitée par le rayonnement X.

Tableau II-1 : Caractéristiques des raies satellites émises par les sources de magnésium et d’aluminium.

Elément émetteur	Raie X : K	$\alpha_{1,2}$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta$
Mg	Position relative eV	0	8,4	10,2	17,5	20	48,5
	Intensité relative	100	8,0	4,1	0,55	0,45	0,5
Al	Position relative eV	0	9,8	11,8	20,1	23,4	69,7
	Intensité relative	100	6,4	3,2	0,4	0,3	0,55

## D- Interactions entre le rayonnement X et les électrons du matériau [Duc86].

### D-1- Les photoélectrons : Détermination de l’énergie de liaison.

Dans le matériau, des électrons appartenant à des niveaux de cœur absorbent l’énergie  $h\nu$  des photons X ; la conservation de l’énergie se traduit par :

$$h\nu = E_{c0} + E_{liaison} \tag{II.1}$$

Avec  $E_{c0}$  l’énergie cinétique acquise par le photoélectron dans le matériau et  $E_{liaison}$  son énergie de liaison avant l’absorption. Toutes les énergies sont référencées par rapport au niveau de *Fermi* du matériau. Les photoélectrons qui atteignent la surface sans perte d’énergie sont émis dans le vide avec une énergie cinétique  $E'_{cin} = E_{c0} - \phi_{ech}$  où  $\phi_{ech}$  est le travail de sortie de l’échantillon, défini comme la différence entre le niveau de *Fermi* du matériau et le niveau du vide.

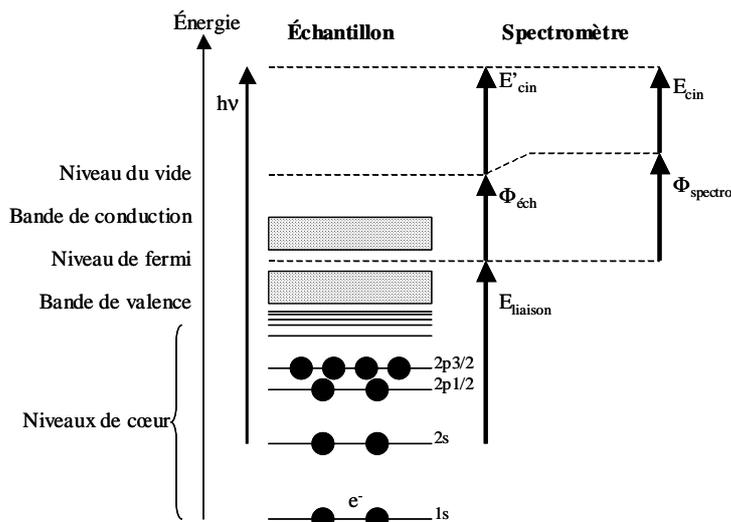


Figure II-4 : Diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS.

L'ensemble de l'appareillage est en équilibre thermodynamique avec l'échantillon (contact électrique, température, pression), ainsi les potentiels chimiques (ou niveaux de *Fermi*) sont égaux. Nous obtenons ainsi le diagramme énergétique de la Figure II-4, qui nous donne l'équation de la conservation de l'énergie :

$$h\nu = E'_{cin} + \phi_{éch} + E_{liaison} = E_{cin} + \phi_{spectro} + E_{liaison} \quad (\text{II.2})$$

L'énergie cinétique mesurée par les détecteurs d'électrons  $E_{cin}$  permet d'obtenir l'énergie de liaison en faisant intervenir le travail de sortie du détecteur  $\phi_{spectro}$ .

$$E_{liaison} = h\nu - E_{cin} - \phi_{spectro} \quad (\text{II.3})$$

Les atomes d'hydrogène et d'hélium qui ne possèdent pas d'électrons de cœur n'ont donc pas de pic spécifique sur le spectre. Par contre, en particulier dans le cas de l'hydrogène, leur(s) électron(s) se retrouve(nt) mis en commun dans le matériau, et apparaissent donc dans la bande de valence.

Il faut aussi noter que l'équation ci-dessus est valable uniquement dans le cas d'échantillons conducteurs. Si nous avons un isolant, il apparaît un effet de charge dû à la charge positive que laissent en surface les électrons extraits. Cette charge positive est la source d'un champ électrique qui ralentit les électrons lors de leur sortie. Ce qui se traduit sur le spectre, par une augmentation apparente de l'énergie de liaison de quelques électronvolts à plusieurs dizaines d'électronvolts selon le système expérimental. Il est indispensable de réduire au maximum cet effet, ou pour le moins, de le rendre stable le temps de

l'analyse. Dans le cas des sources classiques (non monochromatiques), la régulation se fait naturellement grâce à tous les électrons lents émis par la source (électrons secondaires émis par la fenêtre protectrice devant la source). Pour les sources monochromatiques, il est souvent nécessaire d'ajouter une source d'électrons lents pour compenser l'effet de charge.

### D-2- Les électrons Auger.

Après création du photoélectron, l'atome va chercher à se stabiliser en comblant la lacune créée dans le niveau de cœur. La première possibilité est la désexcitation par émission d'un photon X, où un électron de niveau supérieur comble la lacune en émettant un photon. Dans la deuxième possibilité, un premier électron vient aussi combler la lacune, sauf que cette fois, l'énergie libérée est directement transférée pour éjecter un autre électron du même atome. C'est la désexcitation par émission Auger. Si les trois niveaux qui interviennent sont K, L et M, l'énergie de création de l'électron Auger est en première approximation  $E_{KLM} = E_K - E_L - E_M$ . Il faut remarquer que l'énergie de ces électrons est indépendante de l'énergie de la source de rayon X.

### E- L'analyseur dispersif, détection des électrons.

Un spectre XPS consiste à mesurer le nombre d'électrons éjectés de l'échantillon en fonction de leur énergie cinétique. La dispersion des électrons est faite au moyen d'un spectromètre constitué d'une colonne retardatrice et d'un analyseur hémisphérique à champ électrique radial. Notre XPS installé *quasi in situ* est commercialisé par Leybold. La multidétection des électrons s'effectue au moyen de galettes de microcanaux.

Un analyseur hémisphérique est constitué de deux hémisphères de même centre. Les deux hémisphères extérieur et intérieur respectivement de rayon  $r_{ext}$  et  $r_{int}$ , sont portés à un potentiel  $-V_0/2$  et  $+V_0/2$  respectivement. Les électrons qui entrent au niveau du rayon moyen  $r_{moy}$  ou  $r_{entrée}$ , traversent une fente d'entrée de largeur  $w_I$ , avec un angle  $\alpha/2$  compris dans un angle solide  $\Delta\alpha$ . Ils sont défléchis par le champ électrique radial  $\overline{E_{rad}}$  stationnaire créé entre les deux hémisphères (Figure II-5).

$$\overline{E_{rad}}(r) = \frac{V_0}{1/r_{int} - 1/r_{ext}} \frac{1}{r^2} \vec{e}_r \quad (\text{II.4})$$

Les électrons sont soumis à un champ de force central, ce qui se traduit par des trajectoires de formes elliptiques. Seules celles où les électrons atteignent la fente de sortie, de largeur  $w_2$ , concernent la détection en XPS. La géométrie du système et les propriétés des trajectoires elliptiques permettent d'établir la relation suivante :

$$E_{\text{cinétique passage}} = \frac{e}{2r_{\text{entrée}}} \frac{V_0}{1/r_{\text{int}} - 1/r_{\text{ext}}} \frac{1}{\cos^2(\alpha/2)} \quad (\text{II.5})$$

Cette relation donne l'énergie cinétique que doivent avoir les électrons à leur entrée dans l'analyseur pour arriver à la sortie. Cette énergie est notée en XPS, énergie de passage (Pass energy)  $E_p$ . La détection est idéale lorsque seuls les électrons d'une seule énergie passent. C'est théoriquement possible lorsque les fentes sont minimales (un seul rayon d'entrée et de sortie), et lorsqu'ils entrent tous avec le même angle. La réalité est différente et la relation précédente permet d'en déduire la résolution en énergie d'un analyseur hémisphérique  $\Delta E$ .

$$\boxed{\frac{\Delta E_{\text{pass}}}{E_{\text{pass}}} = \frac{w}{2r_{\text{moy}}} + \frac{\Delta \alpha^2}{4}} \quad (\text{II.6})$$

Les termes  $w$ ,  $\Delta \alpha$ , et  $r_{\text{moy}}$  étant constants, nous constatons que la résolution évolue selon l'énergie des électrons entrants. Pour s'affranchir de ce problème, une optique électronique est associée à l'analyseur, cet ensemble forme le spectromètre. Cette optique permet en particulier de ralentir les électrons, avant leur entrée dans l'analyseur. Globalement, cela revient à décaler en énergie l'ensemble du spectre des électrons émis par l'échantillon. Seuls les électrons décalés ayant l'énergie de passage sont détectés. Par exemple, pour analyser les électrons émis par l'échantillon de 1000 eV d'énergie cinétique avec l'analyseur hémisphérique réglé à une énergie de passage de 126 eV, il est nécessaire de décaler le spectre de 874 eV.

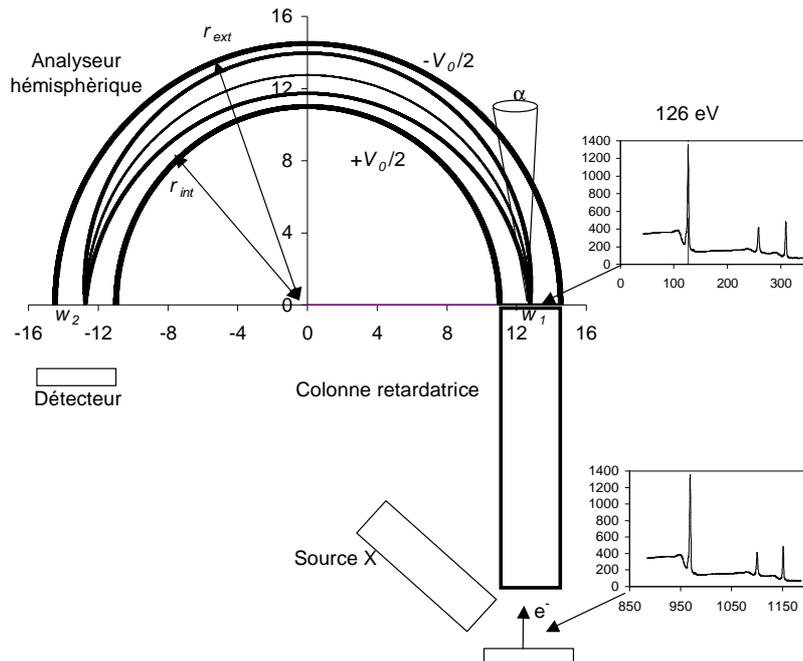


Figure II-5 : Représentation schématique du système de mesure utilisé en XPS. En particulier, les caractéristiques de l'analyseur hémisphérique sont représentées avec les trajectoires des électrons au sein de celui-ci. Les deux spectres XPS sont un exemple du décalage en énergie qu'introduit la colonne pour une énergie de passage de 126 eV.

En modifiant le décalage, il est possible de balayer l'ensemble du spectre des électrons tout en gardant une énergie de passage constante. Plus  $E_p$  est faible (*i.e.* plus les tensions sur les hémisphères sont faibles), plus la résolution en énergie est grande (II.6). En contre partie, le rapport signal sur bruit diminue. Ce mode de fonctionnement permet d'avoir une résolution en énergie constante pour toutes les énergies cinétiques. Un autre mode qui n'est pas utilisé en XPS mais plutôt en spectroscopie Auger consiste à garder le rapport  $\Delta E/E_c$  constant.

La détection des électrons se fait dans notre système grâce à des galettes de microcanaux. Le courant d'électrons avant la détection est très faible, de l'ordre de quelques dizaines d'électrons par seconde. Les galettes permettent de multiplier ce courant pour être mesurable macroscopiquement. De plus pour réduire la durée d'acquisition d'un spectre, plusieurs canaux de mesures sont installés. Compte tenu de leur position, ils reçoivent chacun des électrons d'énergie différente (Figure II-6). Cependant, avec le balayage en énergie cinétique effectué par la colonne retardatrice, ils se retrouvent tous à mesurer des électrons de même énergie (tableau de la Figure II-6). Une fois que tous les canaux ont fait une mesure à une énergie, le logiciel additionne les signaux.

Suivant leur énergie les électrons provenant de l'échantillon ne sont pas tous transmis avec la même efficacité au détecteur. On définit ainsi la fonction de transmission du spectromètre qui est une fonction complexe de la géométrie et des tensions appliquées. Une détermination expérimentale est généralement nécessaire. La méthode utilisée pour notre spectromètre est détaillée dans le paragraphe II-J-.

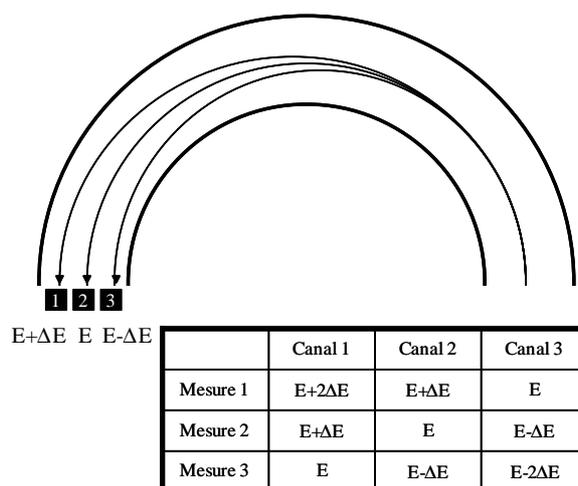


Figure II-6 : Principe de fonctionnement de la multidétection.

## F- Analyse qualitative des spectres XPS.

### F-1- Détermination des éléments présents.

Selon les éléments présents à la surface de l'échantillon, nous obtenons sur les spectres XPS des pics spécifiques correspondant à des photoélectrons et/ou à des électrons Auger. Sur un spectre large, représenté en énergie de liaison, les pics caractéristiques d'un élément sont en première approximation aux mêmes positions. Les pics sont dénommés selon le niveau électronique dont ils sont issus. Les éléments les plus souvent observés au cours de notre étude sont les suivants, classés par ordre croissant d'énergie de liaison : Le silicium 2p Si 2p (~100 eV), le carbone 1s C 1s (~285 eV), l'azote 1s N 1s (~400 eV), l'oxygène 1s O 1s (~532 eV), et enfin le fluor 1s F 1s (~685 eV).

Plus précisément, la position des pics dépend aussi, mais dans une moindre mesure, de l'environnement chimique où se trouve l'atome. La spectroscopie XPS, grâce à une très bonne résolution en énergie, permet d'être sensible à ces déplacements chimiques.

### F-2- Détermination de l'environnement chimique.

Un atome engagé dans une liaison attire (ou repousse) plus ou moins les électrons du nuage électronique, cette propriété s'appelle l'électronégativité (*cf.* chap. I / III-B-2-) . Ainsi l'atome le plus électronégatif de tous les éléments est le fluor puis vient l'oxygène. Lorsque deux atomes différents sont liés, l'atome le plus électronégatif attire à lui le nuage électronique. L'autre atome devient globalement légèrement positif. Pour compenser cette charge, les électrons de cœur doivent améliorer l'écrantage de la charge du noyau, ce qui se traduit par une augmentation de leur énergie de liaison. Ce changement d'énergie est ce que l'on appelle le déplacement chimique, il est plus ou moins important suivant les atomes en présence mais il n'excède jamais quelques électronvolts. On peut ainsi déterminer les différents environnements chimiques d'un élément. A titre d'exemple, nous pouvons observer cinq environnements différents pour le carbone dans une couche fluorocarbonées : C-F<sub>3</sub> à la position 292,9 eV, C-F<sub>2</sub> à 290,7 eV, C-F à 288,5 eV, C-CF<sub>x</sub> à 286,2 eV et enfin le carbone C-C ou C-H à 284,5 eV.

### F-3- Division quantique des pics

A cette première décomposition des pics s'ajoute une division de nature quantique. Certains niveaux électroniques ont une sous-structure fine liée à des phénomènes quantiques de couplage, entre autres inter-électroniques. Par exemple, les électrons provenant du niveau 2p du silicium sont répartis sur deux sous niveaux dits 2p<sub>1/2</sub> et 2p<sub>3/2</sub>. Toutefois, l'écart en énergie entre ces deux sous niveaux ainsi que leur intensité relative sont donnés et fixés par la mécanique quantique. Pour le silicium 2p l'écart est de 0,6 eV et le rapport d'intensité  $\frac{I_{2p_{3/2}}}{I_{2p_{1/2}}}$  égale 2. Le rapport d'intensité en première approximation est assez facile à calculer puisqu'il suffit de compter les électrons qui participent au pic de chacun des sous niveaux. Par exemple, le niveau 2p du silicium contient 6 électrons soit 3 paires appariées. La séparation quantique due au couplage inter-électronique donne un groupe avec 2 électrons, et un second groupe de 4 électrons. Ainsi, le rapport électronique est de 1 pour 2. Par contre, si l'on souhaite connaître l'écart, il est nécessaire d'utiliser des données tabulées.

## G- Analyse quantitative des spectres XPS.

### G-1- Intensité du courant de photoélectrons.

L'intensité du courant de photoélectrons, pour un élément et un niveau électronique, provenant d'une couche d'épaisseur  $dz$ , à une profondeur  $z$  s'exprime par [Briggs83] [Seah84] [Hollinger86] :

$$dI = F\Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} n(z) T \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos(\theta)}\right) \frac{dz}{\cos(\theta)} \quad (\text{II.7})$$

où

- $F$  est le flux de photons incidents responsable de l'émission.
- $\Omega_0$  est l'angle solide d'acceptance de l'analyseur.
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  est la section efficace différentielle de photo-ionisation.
- $n(z)$  est la distribution en profondeur de la concentration atomique de l'élément considéré.
- $T$  est le facteur de transmission du spectromètre.
- $\lambda$  est le libre parcours moyen de collision inélastique ou longueur d'atténuation du photoélectron. Ce paramètre dépend de l'énergie cinétique du photoélectron ainsi que de la nature du matériau.
- $\theta$  est l'angle que fait l'analyseur par rapport à la normale de la surface de l'échantillon.

En supposant que le matériau est homogène avec la concentration  $n_0$ , entre la surface et la profondeur  $z$  on peut facilement trouver l'intensité par intégration :

$$I = \int_0^z dI = F\Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} n_0 T \lambda \left[ 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos(\theta)}\right) \right] \quad (\text{II.8})$$

Ce qui peut s'écrire plus simplement, si on pose  $I^\infty = F\Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} n_0 T \lambda$

$$I = I^\infty \left[ 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos(\theta)}\right) \right] \quad (\text{II.9})$$

Cette dernière relation, permet de montrer que 95% du signal provient d'une profondeur de  $3\lambda \cos(\theta)$ . Les travaux de Tanuma [Tanuma91] [Tanuma93] donnent des estimations des libres parcours

moyens. Grossièrement,  $\lambda$  est de l'ordre de 30 Å, ce qui en analyse normale donne une profondeur sondée d'environ 100 Å.

### G-2- Quantification.

La quantification des éléments présents en surface en XPS ne peut se faire que de façon relative. En effet, la valeur absolue de la plupart des termes qui donnent l'intensité d'un pic est inconnue. De plus, cette quantification ne tiendra pas compte de l'hydrogène présent puisque aucun pic caractéristique n'existe pour cet élément.

Le calcul des pourcentages atomiques des éléments présents en surface se fait grâce à la formule suivante :

$$\% \text{ati} = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{I_i / f_i T_i}{\sum_j I_j / f_j T_j} \quad (\text{II.10})$$

Avec  $i$  l'élément que l'on souhaite quantifier et  $j$  l'ensemble des éléments présents.  $T$  est la fonction de transmission du spectromètre qu'il faut déterminer avant les mesures (*cf.* chap. II / J-) et  $f_i$  le facteur de sensibilité de l'élément. Il est égal à la section efficace différentielle de photo-ionisation multipliée par le libre parcours moyen inélastique :  $f_i = \frac{d\sigma}{d\Omega} \lambda$ . C'est une caractéristique propre de l'élément et du niveau atomique ionisé. Compte tenu que le calcul est un rapport, le facteur de sensibilité du fluor a été fixé à 1, et l'ensemble des autres facteurs a été estimé relativement à lui. *A priori*, ces facteurs sont indépendants du spectromètre. Cependant selon les constructeurs et la complexité de leur appareillage, la différenciation entre la fonction de transmission et le facteur de sensibilité n'est pas aussi strict. L'appareillage Leybold respecte cette différence, et la détermination expérimentale de la fonction de transmission est absolument indispensable pour obtenir de bonne quantification. Ce point sera développé dans la partie J- de ce chapitre.

Les mêmes facteurs de sensibilité sont utilisés quel que soit l'environnement chimique de l'élément (cristallin, polymérique, etc). L'hypothèse est que la section efficace de photoionisation des électrons de cœur est indépendante du milieu. Ce qui est en partie vrai puisque ce sont principalement les orbitales des électrons périphériques qui sont modifiées lorsqu'ils sont impliqués dans une liaison.

### G-3- Epaisseur d'une couche mince sur un substrat.

A partir de la relation précédente, il est possible moyennant quelques hypothèses, d'obtenir une estimation de l'épaisseur d'une couche mince d'un matériau M sur un substrat S. Si l'épaisseur de la couche mince dépasse la profondeur maximale sondée en XPS (environ 100 Å) il est impossible de faire cette estimation.

Pour faire un calcul simple, il faut supposer que l'interface entre le substrat et la couche mince est abrupte, et que la composition des deux couches est homogène. Dans ce cas l'intensité d'un pic caractéristique de S est donnée par la relation :

$$I_s = I_s^\infty \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{S/M} \cos(\theta)}\right) \quad (\text{II.11})$$

où

- d est l'épaisseur de la couche mince
- $I_s^\infty$  est l'intensité du pic en l'absence de la couche mince
- $\lambda_{S/M}$  est la longueur d'atténuation du photoélectron de S au travers du matériau M

Il est possible d'obtenir une relation semblable pour un pic caractéristique de la couche mince.

$$I_M = I_M^\infty \left[ 1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{M/M} \cos(\theta)}\right) \right] \quad (\text{II.12})$$

- $I_M^\infty$  est l'intensité du pic lorsque l'épaisseur de la couche mince est infinie
- $\lambda_{M/M}$  est la longueur d'atténuation du photoélectron de M au travers du matériau M.

Plusieurs difficultés peuvent être rencontrées lors de l'utilisation de ces formules. Tout d'abord il faut déterminer les longueurs d'atténuation des photoélectrons. La méthode la plus courante consiste à utiliser des formules basées sur des modèles qui tiennent compte de la densité, de la structure électronique du matériau et d'autres raffinements. Les travaux les plus connus sont ceux *Tanuma*, *Powell* et *Penn* [Tanuma91] [Tanuma93]. Il reste ensuite à déterminer l'intensité du pic en l'absence de couche (les termes notés  $I^\infty$ ). Pour les pics du substrat, il suffit théoriquement de faire une analyse avant traitement et croissance de la couche. Premièrement, cette analyse n'est pas toujours possible, et deuxièmement cela nécessite d'avoir exactement les mêmes conditions d'acquisition pour les deux mesures (avant et après le traitement). Pour les pics de la couche mince, il est impossible, sauf dans certains cas très particuliers,

d'avoir expérimentalement les  $I^\infty$ . En effet, une couche mince sur un substrat ne peut généralement pas être considérée similaire à un matériau homogène et épais.

Ainsi, une méthode de calcul très utilisée consiste, non pas à utiliser les intensités brutes des pics, mais les pourcentages atomiques obtenus à partir de la relation (II.10). Cette méthode n'est pas totalement exacte comme nous allons le montrer dans la partie suivante mais permet des calculs simples.

## H- Pourcentages atomiques et épaisseur de couche.

Les intensités des pics XPS dépendent de multiples paramètres liés à la source de rayon X, au matériau, au spectromètre, et au détecteur (*cf.* chap. II / G-1-). A partir de ces intensités, le calcul des pourcentages atomiques présenté dans la partie G-2- permet d'obtenir une nouvelle série de données qui dépend uniquement du matériau et de sa composition atomique.

Lorsqu'une couche mince se trouve sur un substrat, les intensités des pics provenant du substrat sont pondérées d'un terme dit d'atténuation qui dépend de l'épaisseur de la couche mince. L'expression est simple (II.11) mais la détermination du terme  $I^\infty$  pose généralement quelques difficultés. Au contraire, l'expression entre l'épaisseur de la couche mince et les pourcentages atomiques calculés est complexe, alors que les pourcentages sont obtenus facilement à partir d'un seul spectre.

Afin d'illustrer ces propos, nous proposons un exemple correspondant à un cas rencontré et présenté dans la suite de ce manuscrit. Il s'agit d'un polymère silicié -le polydiméthylsiloxane (PDMS)- de formule chimique  $\text{SiC}_2\text{H}_6\text{O}$  de densité  $1 \text{ g/cm}^3$ , sur lequel a cru une fine couche d'oxyde de silicium d'épaisseur  $e_{ox}$  et de densité  $2 \text{ g/cm}^3$ . Selon cette représentation, l'expression qui donne les pourcentages atomiques peut être réécrite. Pour le carbone nous obtenons la formule suivante :

$$\%at_C^{PDMS} = \frac{n_C^{PDMS} \exp\left(\frac{-e_{ox}}{\lambda_{C/oxyde}}\right)}{\left\{ \begin{array}{l} n_{Si}^{PDMS} \exp\left(\frac{-e_{ox}}{\lambda_{Si/oxyde}}\right) + n_C^{PDMS} \exp\left(\frac{-e_{ox}}{\lambda_{C/oxyde}}\right) + n_O^{PDMS} \exp\left(\frac{-e_{ox}}{\lambda_{O/oxyde}}\right) \\ + \\ n_{Si}^{oxyde} \left[1 - \exp\left(\frac{-e_{ox}}{\lambda_{Si/oxyde}}\right)\right] + n_O^{oxyde} \left[1 - \exp\left(\frac{-e_{ox}}{\lambda_{O/oxyde}}\right)\right] \end{array} \right\}} \left\{ \begin{array}{l} \text{Contribution du PDMS} \\ + \\ \text{Contribution de l'oxyde} \end{array} \right.$$

(II.13)

Nous voyons rapidement que premièrement la dépendance en fonction de l'épaisseur d'oxyde est complexe et deuxièmement il est nécessaire de connaître parfaitement les matériaux mis en jeu pour faire le calcul, ce qui est rarement le cas lors d'une analyse XPS. Par conséquent, une expression simplifiée utilisant des pourcentages atomiques est calculée à partir de la formule exacte (II.11) :

$$\%at_C^{PDMS} = \%at_C^{PDMS} \Big]_{\text{avant traitement}} \exp\left(-\frac{e_{ox}}{\lambda_{C/oxyde}}\right) \quad (\text{II.14})$$

Ces expressions qui consistent à utiliser les pourcentages atomiques plutôt que les intensités sont imparfaites et ne sont que des approximations. Cependant, elles permettent de faire rapidement des calculs d'épaisseurs sans trop de développements mathématiques et théoriques. D'autres stratégies, moins radicales dans les simplifications, peuvent être envisagées selon les matériaux et les connaissances acquises au préalable à son sujet. Il nous reste maintenant à estimer l'erreur introduite par ces expressions. Pour cela, nous allons revenir à l'exemple d'une couche d'oxyde sur du PDMS.

Les calculs suivants sont totalement théoriques et s'appuient sur une connaissance parfaite des matériaux, ce qui est rarement le cas par définition lors d'une étude. Ils permettent de donner une représentation des deux formulations (II.13) et (II.14). En supposant les matériaux connus, il est possible de calculer les densités atomiques des éléments présents (dont l'hydrogène qui, qu'on le veuille ou non, appartient pleinement au matériau) dans les deux matériaux à partir de la relation suivante :

$$n_i^A = v_i^A \frac{\rho_A}{M_A} N_A \quad (\text{II.15})$$

Avec  $n_i^A$  la densité atomique de l'élément  $i$  dans le matériau  $A$ ,  $v_i^A$  le nombre d'atomes de l'élément  $i$  dans une structure élémentaire de  $A$ ,  $\rho_A$  la densité massique de  $A$ ,  $M_A$  la masse molaire d'une structure élémentaire de  $A$ ,  $N_A$  la constante d'Avogadro. Ainsi, il est possible de représenter sur un graphique l'épaisseur d'oxyde en fonction du pourcentage atomique d'un élément selon l'expression (II.13) (Figure II-7). Il est possible de faire la même représentation à partir de l'expression (II.14) où le terme  $\%at_C^{PDMS} \Big]_{\text{avant traitement}}$  est égal à 50% compte tenu de la formule chimique du polymère.

La Figure II-7 permet d'expliquer l'erreur qui est faite lors de l'utilisation de l'expression (II.14). Si la couche d'oxyde fait effectivement 4 nm, et que l'on suppose tous les paramètres corrects (densité, formule chimique...), le pourcentage atomique de carbone obtenu à partir des intensités des pics XPS est égal à 7%. Si on utilise cette valeur et l'expression (II.14), l'épaisseur d'oxyde obtenue est de 5,5 nm.

Ainsi, nous faisons une erreur d'environ 1,5 nm par rapport à l'épaisseur exacte. Cette différence est d'autant plus faible que l'épaisseur d'oxyde est faible, elle croît sensiblement mais elle reste inférieure à 2 nm.

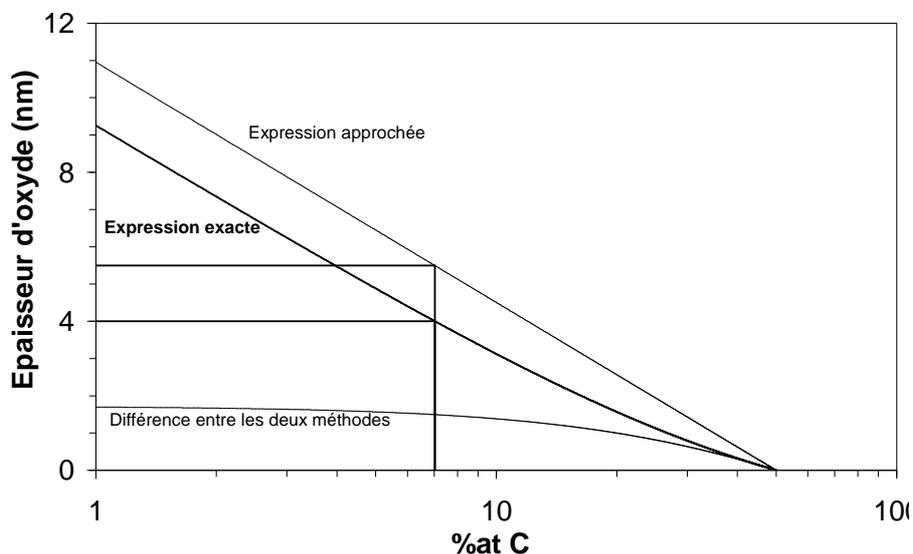


Figure II-7 : Epaisseur d'oxyde calculée selon la méthode exacte ou selon la méthode approchée, en fonction du pourcentage atomique de carbone calculé avec les intensités des pics XPS.

L'utilisation des pourcentages atomiques calculés plutôt que des intensités permet de faire des calculs simples d'épaisseur. Même si le résultat n'est qu'approché, le point important à noter est que les tendances sont respectées. D'autres limitations sont attachées aux mesures XPS, dont en voici quelques notes.

## I- Les possibilités de l'XPS.

Une analyse XPS présente de nombreux avantages mais aussi, comme toute technique de mesure, elle est entachée de plusieurs erreurs et limitations. Elle ne permet pas d'avoir les éléments hélium et malheureusement hydrogène à la surface (cf. chap. II / D-1-). Sa profondeur de détection est de quelques nanomètres, mais elle peut être réduite par une analyse angulaire rasante, c'est-à-dire en changeant l'angle  $\theta$  (cf. chap. II / G-1-). La résolution spatiale d'un XPS n'est généralement pas son point fort. La zone analysée pour notre système Leybold fait quelques millimètres carrés. Le dispositif Kratos Axis Ultra du service XPS de l'IMN est beaucoup plus performant, puisqu'un jeu de lentilles électrostatiques et surtout magnétiques permet d'augmenter l'angle de collection des électrons issus d'une

---

---

surface. Ainsi, même pour une petite surface, le nombre d'électrons collecté à l'entrée de la colonne du spectromètre est suffisamment important pour avoir un bon rapport signal sur bruit. La résolution spatiale limite de cet appareil est de 25  $\mu\text{m}$ . La limite de détection d'un élément est estimée à une concentration de 1% massique dans le volume analysé. La méthode d'analyse n'est en général pas absolue et basée sur la détermination de plusieurs constantes comme le facteur de transmission et le facteur de sensibilité. Ainsi, elle permet de quantifier des rapports stœchiométriques en pourcentage atomique. Il est important de noter que ces calculs sont valables uniquement si le matériau est homogène en profondeur, sinon il est absolument nécessaire de prendre ces résultats bruts avec énormément de précautions. En effet, les calculs sont basés uniquement sur l'intensité des pics et considèrent tous les éléments détectés comme uniformément répartis dans le volume analysé. Si nous avons une couche sur un substrat, il est nécessaire de faire des analyses angulaires ou des analyses du fond continu (une utilisation est présentée dans le chapitre IV) des spectres. Ces deux méthodes apportent souvent beaucoup d'informations sur le profil en profondeur des éléments. Il est estimé que la précision des calculs de quantification est d'environ 10%.

L'analyse plus fine des pics photoélectroniques apporte aussi beaucoup d'informations sur les environnements chimiques (*cf.* chap. II / H-). Il est pour cela nécessaire de passer par une décomposition du pic mesuré en plusieurs composantes de forme gaussienne-lorentzienne. L'ajustement mathématique permettant toujours d'obtenir un résultat, il est toutefois important de rester très critique vis-à-vis de celui-ci. Il faut avoir initialement un pic mesuré peu bruité mais aussi bien résolu. Ensuite, le nombre de composantes, leur position et leur largeur à mi-hauteur doivent être plausibles physiquement, mais il est aussi important de s'aider des autres pics. En effet une liaison se fait entre deux atomes, il doit donc y avoir un effet sur les deux pics correspondants. Les difficultés augmentent dans le cas des isolants, car la position des pics mesurés ne correspond pas à la position exacte à cause de l'effet de charge (*cf.* chap. II / II-D-1-). Il est nécessaire de faire des hypothèses sur la position d'au moins un pic, et de décaler les autres en conséquence.

## **J- La fonction de transmission.**

### **J-1- Théorie.**

La fonction de transmission est caractéristique d'un appareillage. Elle quantifie la collection des électrons par le détecteur en fonction de l'énergie cinétique avec laquelle ils sont émis de l'échantillon. Toutefois, la fonction de transmission n'est pas uniquement fonction de l'énergie cinétique. Elle dépend

par exemple des différents champs électriques que subit l'électron au cours de son parcours, en premier lieu l'énergie de passage. Il est donc nécessaire de déterminer une fonction de transmission pour toutes les énergies de passage. Plusieurs méthodes existent pour déterminer la fonction de transmission, nous avons utilisé celle de *Berresheim* [Berresheim91]. Cette méthode, pour notre système Leybold relativement simple, permet d'obtenir une fonction de transmission universelle pour toutes les énergies cinétiques et énergies de passage.

La fonction de transmission  $T$  apparaît dans la formule qui donne l'intensité d'un pic dans le cas d'un échantillon épais.

$$I^\infty = F\Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} n_0 T \lambda \quad (\text{II.16})$$

La fonction de transmission dépend de l'énergie de passage  $E_p$ , et de l'énergie cinétique. *Berresheim* préfère utiliser le facteur de retardement défini comme le rapport de l'énergie cinétique sur l'énergie de passage  $B=E_c/E_p$ . C'est une caractéristique propre de la colonne de retardement qui doit amener les électrons de l'énergie cinétique  $E_c$  à l'énergie de passage  $E_p$ . La fonction de transmission apparaît alors comme une fonction de  $B$  (pour la colonne) et de  $E_p$  (pour l'analyseur hémisphérique) :  $T(B, E_p)$ .

La méthode consiste à réaliser plusieurs spectres, à des énergies de passage différentes, sur un même élément. Les conditions expérimentales pour l'ensemble des spectres doivent être identiques, en particulier les réglages de la source de rayon X, et la composition en surface de l'échantillon. Dans ces conditions, le rapport d'intensité entre deux mesures d'un même pic de l'élément A enregistrée à deux énergies de passage ( $E_{p1}$ ,  $E_{p2}$ ) donne un rapport de la fonction de transmission dans deux conditions.

$$\frac{I_{A1}}{I_{A2}} = \frac{F\Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} n_0 T_1 \lambda}{F\Omega_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} n_0 T_2 \lambda} = \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{II.17})$$

Ce qui peut se réécrire en notant  $T_1=T(E_{p1}, B_1)$  et  $T_2=T(E_{p2}, B_2)$ , sous la forme :

$$\boxed{I_{A1} = I_{A2} \frac{T(E_{p1}, B_1)}{T(E_{p2}, B_2)}} \quad (\text{II.18})$$

Ce résultat suggère qu'il est possible d'obtenir une fonction de transmission relative, en se fixant arbitrairement plusieurs valeurs. Comme l'ensemble des calculs effectués en XPS se fait à partir de rapports, l'obtention d'une fonction de transmission relative ne pose pas de problèmes particuliers. Dans la suite, nous allons détailler plus précisément les mesures ainsi que les calculs qui permettent d'obtenir la fonction de transmission.

## J-2- Résultats.

Afin de couvrir une large gamme de facteurs de retard ( $B$ ), nous avons choisi des éléments avec des pics photoélectroniques à basses et hautes énergies cinétiques, et nous avons systématiquement utilisé les deux sources Mg et Al. Nous obtenons ainsi deux séries pour un élément, à des énergies cinétiques différentes séparées de 233 eV. Les éléments choisis sont l'or à 1168 eV (Mg) et 1401 eV (Al) d'énergie cinétique, l'argent à 882 eV et 1115 eV et enfin le cuivre à 321 eV et 554 eV.

Avant chaque mesure, les échantillons sont préalablement soumis à un bombardement ionique d'argon afin de réduire la pollution de surface en carbone et oxygène. Cette étape sert principalement à avoir un signal plus intense sur l'élément étudié. Il est aussi nécessaire que la concentration des éléments de l'échantillon soit stable au cours des acquisitions, en particulier les éléments de pollutions comme le carbone et l'oxygène. Dix spectres à différentes énergies de passage allant de 4,725 eV à 200,025 eV ont été acquis. Nous obtenons ainsi un facteur de retard allant de 296 (l'or avec la source d'aluminium à 4,725 eV d'énergie de passage) à 1,6 (le cuivre avec la source de magnésium et 200,025 eV d'énergie de passage). Une fois les 6 séries de 10 spectres obtenues, ils doivent être traités. Classiquement, les contributions satellites sont retirées et le fond continu des électrons inélastiques est soustrait. Pour finir, il faut mesurer l'intensité du pic principal en calculant son aire. Nous obtenons un tableau de mesures avec 6 énergies cinétiques, pour chacune d'elles nous avons 10 énergies de passage et l'aire correspondante du pic.

$$T(B_2) = \frac{I_{A2}}{I_{A1}} T(B_1) \quad (\text{II.19})$$

Pour obtenir la fonction de transmission avec l'équation (II.19), nous devons choisir arbitrairement certaines références :

Premièrement, dans une série (*i.e.* à une énergie cinétique), nous prenons une intensité  $I_{A1}$  de référence. Nous avons choisi la moins intense, celle pour 4,725 eV d'énergie de passage. Le rapport

$I_{A2}/I_{A1}$  (en fait  $I_{Ep}/I_{4,725}$ ) est calculé pour les dix énergies de passage pour une énergie cinétique. Le calcul est renouvelé mais de façon indépendante pour chacune des 6 énergies cinétiques. Le résultat des calculs est représenté sur la Figure II-8 en fonction du facteur de retard.

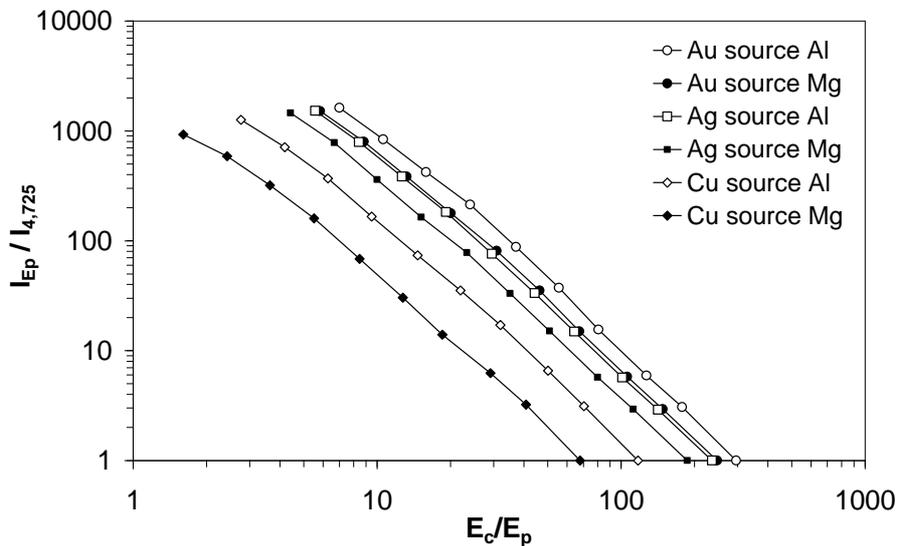


Figure II-8 : Rapport des intensités en fonction du rapport  $E_c/E_p$  pour les six séries de mesures.

Deuxièmement, comme la fonction de transmission est unique pour un appareillage et que les 6 séries de rapport sont pour l'instant indépendantes les unes des autres, il est nécessaire de les ajuster entre elles, en jouant sur le terme  $T(B_1)$  pour chacune. L'ajustement peut se faire visuellement à partir de la Figure II-8. Malgré tout, il faut se choisir une série de référence sur laquelle les autres séries viendront se rattacher. Cette étape est particulièrement importante car elle permet de valider la méthode. En particulier que la fonction de transmission dépend bien du facteur de retard et non pas uniquement de l'énergie cinétique. Dans le cas contraire, les différentes séries acquises à différentes énergies cinétiques ne se recouvriraient pas.

Troisièmement, une fois les six séries superposées, comme toutes les valeurs sont relatives, il est possible de multiplier l'ensemble des points par une constante. La courbe peut être positionnée selon ses préférences.

Une fois l'ensemble de ces ajustements effectués, nous représentons la fonction de transmission divisée par  $E_p$ , en fonction du facteur de retard (Figure II-9). Cette représentation permet de montrer *a posteriori* que la fonction de transmission est séparable en une fonction dépendant de B multipliée par  $E_p$ . Cette courbe est universelle pour un appareillage, et permet de connaître la fonction de transmission

quelles que soient l'énergie cinétique et l'énergie de passage. Il faut aussi noter qu'elle n'est pas valable pour les facteurs de retard inférieurs à un. Puisque l'énergie de passage dépasse rarement 200 eV, cette zone est obtenue pour des électrons d'énergie cinétique très faible. Cette zone du spectre est rarement observée dans une étude XPS puisque ce signal provient uniquement d'électrons secondaires lents qui sont extrêmement nombreux et dont l'étude risque d'endommager les détecteurs.

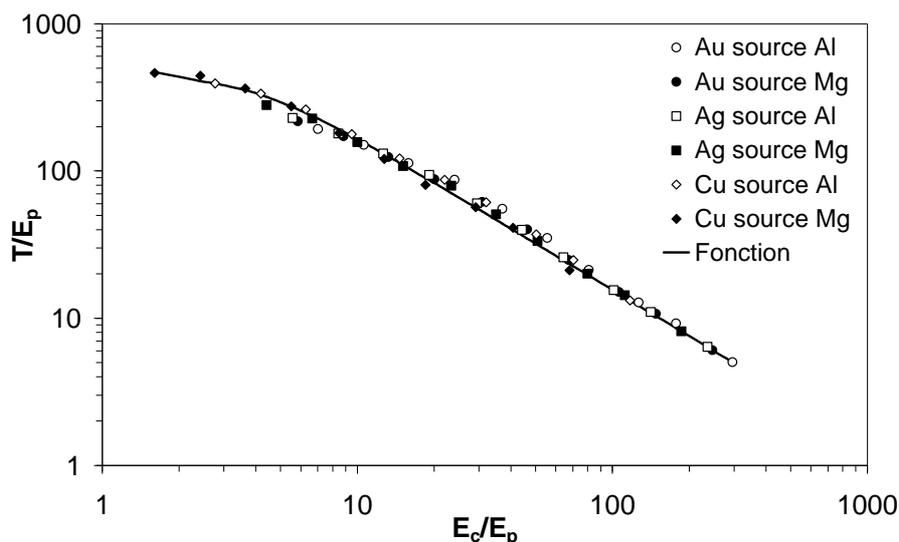


Figure II-9 : Fonction de transmission universelle relative calculée pour le spectromètre LH11 de Leybold. Le trait noir représente la fonction algébrique ajustée sur les points expérimentaux.

Il est possible de trouver différentes fonctions algébriques qui suivent les points expérimentaux. Nous avons choisi une fonction de la forme :

$$\frac{T}{E_p} = a \times B^c \text{ avec } c = d + eB^f \quad (\text{II.20})$$

Où  $a$ ,  $d$ ,  $e$ , et  $f$  sont des paramètres ajustables. Le Tableau II-2 ci-dessous résume les valeurs trouvées, et la courbe est reportée sur la Figure II-9.

Tableau II-2 : Valeurs des paramètres de la fonction algébrique de transmission

a	d	e	f
1916	-1,04	-6,13	-2,44

L'utilisation de cette courbe universelle dans un cas particulier est présentée dans la partie suivante.

**J-3- Exemple d'utilisation.**

Pour calculer la fonction de transmission, il suffit d'utiliser la formulation paramétrée avec la valeur numérique de  $E_p$  pour obtenir la fonction de transmission en fonction de l'énergie cinétique. L'énergie de passage la plus souvent utilisée est à 50,4 eV. (Figure II-10). Les personnes qui s'essayeront au calcul constateront que les valeurs calculées directement ne correspondent pas à celles représentées. En fait, l'ensemble de la fonction de transmission a été divisée par une valeur constante afin de rester dans des valeurs inférieures à 100.

Puisque l'énergie cinétique des électrons émis dépend de l'énergie des photons X incidents, la valeur de la transmission pour un pic photoélectronique va dépendre de la source utilisée. L'exemple du pic C 1s est montré sur la Figure II-10. Selon la source, deux énergies cinétiques sont possibles, d'où deux valeurs de transmission (La même figure est représentée avec plus de détail en annexe).

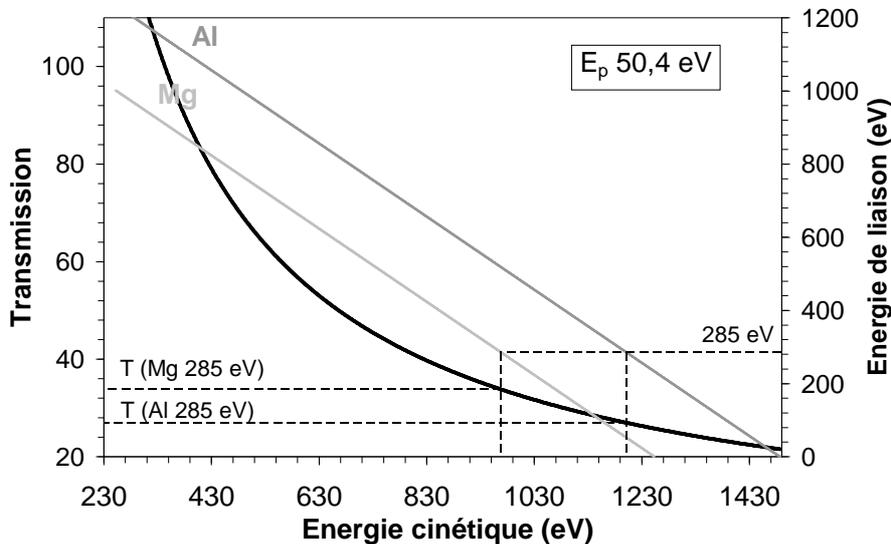


Figure II-10 : Fonction de transmission à l'énergie de passage de 50,4 eV. Une échelle de conversion entre énergie de liaison et énergie cinétique est ajoutée pour les sources aluminium et magnésium. L'exemple du C 1s à 285 eV est montré.

---

---

## **K- Analyse XPS de matériaux de composition SiOC(H) en fonction de l'environnement chimique du silicium.**

Les matériaux utilisés, que ce soit dans des applications lithographiques ou comme isolant d'interconnexion, présentent des compositions très semblables à base de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène. Les structures, comme nous l'avons vu, sont aussi très proches, faites d'une matrice Si-O<sub>x</sub>, et de groupements carbonés greffés sur les liaisons non oxydées du silicium.

Des mesures XPS sur différents matériaux SiOC(H), selon le pourcentage de carbone, ont été effectuées. Des polymères de composition et de structure parfaitement connues ont été utilisés -le polydiméthylsiloxane (PMDS) et le polyméthylsilsesquioxane (PMSQ)- ainsi que des matériaux à faible constante diélectrique -SiOC1 et SiOC2-, et de l'oxyde de silicium thermique -SiO<sub>2</sub>-.

Les analyses ont été faites sur le spectromètre de haute résolution Axis Ultra de Kratos. Les avantages de son utilisation sont divers : La source d'aluminium monochromatisée alliée à une énergie de passage de 20 eV permet d'avoir une résolution élevée voisine de 0,45 eV. Une lentille magnétique créée par une bobine placée sous l'échantillon permet en augmentant l'angle d'acceptance du spectromètre de conserver un rapport signal sur bruit élevé malgré l'énergie de passage faible. Un neutraliseur de charges au-dessus de l'échantillon stabilise la charge en surface des matériaux isolants. Il s'agit d'un filament dont on extrait des électrons d'énergie faible et fixée à 2,3 eV. Les électrons capturés dans le champ magnétique viennent compenser les charges en surface. Cependant, à cause de leur faible énergie, la compensation apparaît systématiquement plus importante que l'effet de charge. En effet, le potentiel de référence de l'échantillon n'est plus celui du spectromètre mais pratiquement celui de la tension accélératrice des électrons du neutraliseur. Les spectres sont par conséquent décalés vers les énergies de liaison plus faibles.

Ainsi, après les acquisitions, les spectres de tous les matériaux ne sont pas correctement positionnés. Une façon simple de recalibrer les spectres consiste à soustraire la tension d'accélération du neutraliseur. Cependant selon la nature électrique des échantillons cette correction reste imparfaite. Afin de recalibrer plus précisément les spectres sur des positions correspondantes à l'énergie de liaison dans le matériau, deux références ont été prises. Le pic de l'oxygène du PDMS à 532 eV [Beamson92], et le pic d'oxygène de l'oxyde de silicium à 532,9 eV. Les spectres expérimentaux sont décalés de la même énergie pour les deux matériaux. Ainsi, ils montrent le même comportement sous l'action conjointe de

l'effet de charge et du neutraliseur. Sous l'hypothèse que l'ensemble des matériaux ont le même comportement, les autres spectres ont été décalés de la même valeur.

Tableau II-3 : Résultats des quantifications atomiques des spectres XPS ainsi que la position des pics photoélectroniques.

	SiO <sub>2</sub>	SiOC1	PMSQ	SiOC2	PDMS
%at O	62	50	40	37	22
%at C	0	20	33	34	56
%at Si	38	30	27	28	23
écart Si 2p <sub>3/2</sub> -O 1s	429,4	429,6	429,9	429,9	430,2
écart Si 2p <sub>3/2</sub> -C 1s	/	181,7	182,1	182,0	182,6
position (eV) Si 2p <sub>3/2</sub>	103,5	103,3	102,5	102,4	101,8
O 1s	532,9	532,9	532,4	532,3	532,0
C 1s	/	285,0	284,6	284,4	284,5

L'ensemble des éléments dans tous les matériaux étudiés présentent un seul environnement chimique. Les quantifications atomiques obtenues pour les polymères et l'oxyde de silicium sont proches des valeurs attendues à quelques dixièmes d'électronvolts. Le Tableau II-3 résume les résultats des calculs.

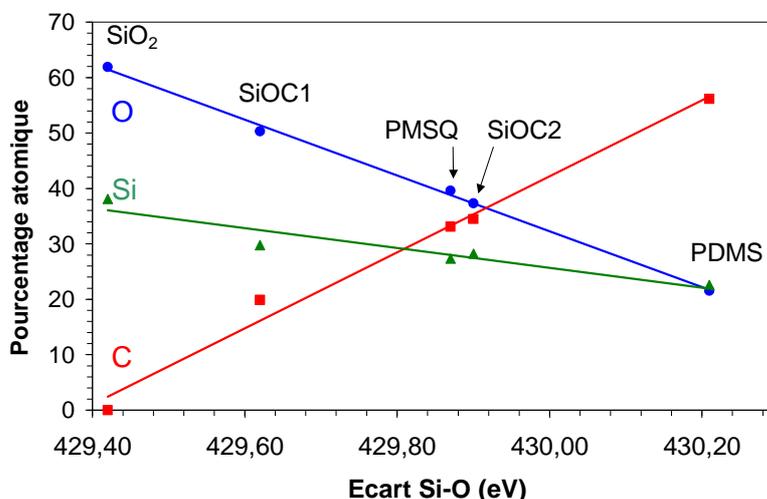


Figure II-11 : Ecart entre la position du pic de silicium et celle du pic d'oxygène en fonction des différents pourcentages atomiques.

Il apparaît que l'écart de position en énergie entre le silicium et l'oxygène est une fonction linéaire des pourcentages atomiques en élément (Figure II-11). Plus la quantité de carbone dans le matériau est importante, plus la différence en énergie Si 2p-O 1s, augmente.

Ce lien s'explique qualitativement dans le cas du silicium. Dans l'oxyde de silicium, les quatre liaisons du silicium sont avec des atomes d'oxygène qui est le deuxième élément le plus électronégatif. Le déplacement chimique est important et le pic se trouve à la position de 103,5 eV. Lorsque l'on rajoute du carbone, par exemple dans le PMSQ, le silicium n'a plus que trois atomes d'oxygène comme voisins. Si l'on considère que le carbone a une faible influence, compte tenu de la différence d'électronégativité entre le carbone et le silicium, le décalage chimique est moins important. Le phénomène suit la même tendance avec le PDMS. La Figure II-12-a donne une représentation de la position du pic de silicium en fonction soit de la concentration en oxygène, soit de carbone. Il est important de noter que l'explication donnée n'est valide uniquement que si le carbone se substitue à l'oxygène sur le silicium. Des configurations plus complexes ne sont pas prises en compte.

Il est aussi observé un déplacement du pic de l'oxygène en fonction de la concentration en carbone. L'explication n'est pas aussi simple que pour le silicium. En effet, quel que soit le matériau, l'oxygène à cause de sa bivalence est relié à deux atomes de silicium. *A priori*, son environnement chimique est peu modifié. Il faut cette fois raisonner avec l'effet du deuxième voisin et en terme d'électropositivité. Dans l'oxyde de silicium, l'électropositivité du silicium se divise sur quatre atomes d'oxygène tandis que sur le PDMS elle se divise sur deux atomes d'oxygène. Le pic de l'oxygène est donc particulièrement décalé vers les énergies plus faibles dans le PDMS (Figure II-12-b).

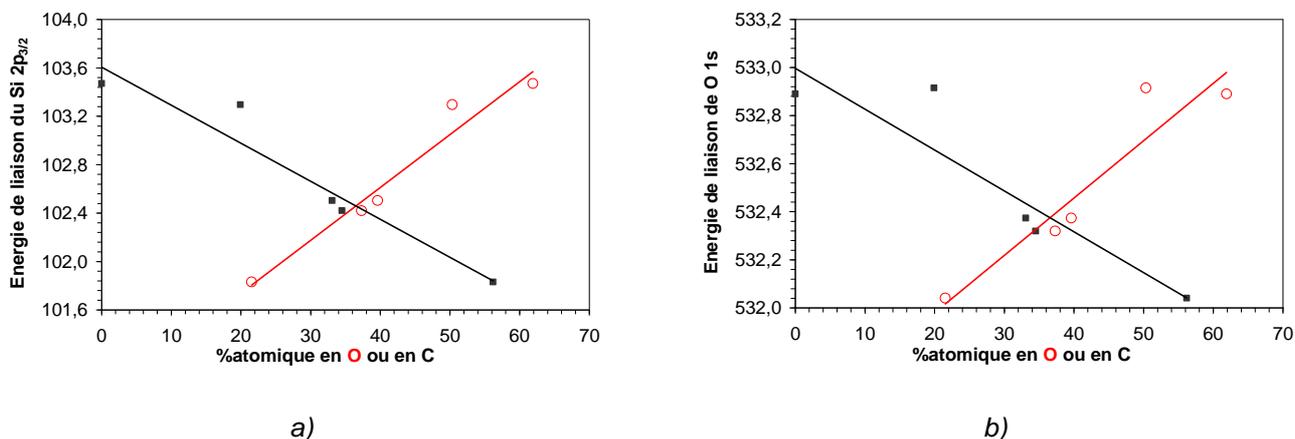


Figure II-12 : Position du pic photoélectronique du silicium (a) et de l'oxygène (b) en fonction du pourcentage atomique en oxygène ○ ou en carbone ●.

Ces résultats comparent les matériaux entre eux et montrent leur ressemblance. Ils permettent aussi d'avoir une bonne connaissance des matériaux initiaux, et ainsi de faciliter le traitement des spectres après exposition à différents plasmas.

### III- L'ellipsométrie.

**Ellipse** : *n. f.* (gr. Elleipsis, manque). 1 Sous-entendu, raccourci dans l'expression de la pensée. 2 Courbe plane dont tous les points sont tels que la somme de leur distance à deux points fixes appelés foyers est constante [Larousse03].

L'ellipsométrie est une technique d'analyse adaptée à l'étude des couches minces. Elle consiste à envoyer une onde électromagnétique polarisée de manière rectiligne et à mesurer les modifications apportées par une ou des interfaces sur l'onde réfléchie [Azzam77] [Stchakovsky91]. Grâce à ces mesures et à des modèles mathématiques, il est possible de connaître des caractéristiques telles que l'épaisseur, les indices optiques  $n$  et  $k$ , ou encore la rugosité de surface. Cette technique n'apporte pas en principe de modification de l'échantillon, elle a aussi l'avantage de pouvoir être installée *in situ* sur le réacteur plasma.

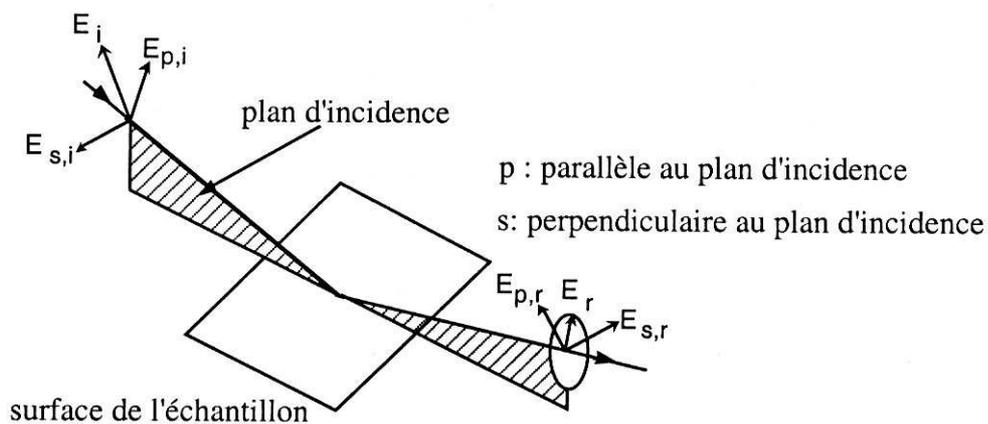


Figure II-13 : Réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface.

## A- Principe

Le champ électrique de l'onde incidente peut être décomposé selon deux composantes, l'une parallèle au plan d'incidence  $\vec{E}_{pi}$ , l'autre perpendiculaire  $\vec{E}_{si}$  (Figure II-13). La même décomposition peut être faite pour l'onde réfléchie *i.e.*  $\vec{E}_{pr}$  et  $\vec{E}_{sr}$ . Ces deux dernières composantes dépendent des composantes de l'onde incidente et de deux coefficients de réflexion  $r_p$  et  $r_s$ .

$$\boxed{\vec{E}_{pr} = r_p \vec{E}_{pi} \text{ et } \vec{E}_{sr} = r_s \vec{E}_{si}}$$

$$\text{ou sous forme matricielle } \begin{pmatrix} \vec{E}_{pr} \\ \vec{E}_{sr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_{pi} \\ \vec{E}_{si} \end{pmatrix} \quad (\text{II.21})$$

Les coefficients  $r_p$  et  $r_s$  sont les coefficients de réflexion qui peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique lors de la réflexion à l'interface de deux milieux semi-infinis.

$$r_p = \frac{N_1 \cos(\phi_0) - N_0 \cos(\phi_1)}{N_1 \cos(\phi_0) + N_0 \cos(\phi_1)} \quad (\text{II.22})$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos(\phi_0) - N_1 \cos(\phi_1)}{N_0 \cos(\phi_0) + N_1 \cos(\phi_1)} \quad (\text{II.23})$$

Ces relations sont aussi connues sous le nom de relations de *Fresnel*. Les termes  $N_0$  et  $N_1$  représentent les indices optiques complexes du milieu où se propagent les ondes incidente et réfléchie (0), et du milieu où se propage l'onde réfractée (1). Il peuvent aussi s'écrire sous la forme  $N = n + ik$  avec  $n$  l'indice optique et  $k$  le coefficient d'extinction.  $\phi_0$  est l'angle d'incidence et  $\phi_1$  est l'angle de réfraction, liés l'un à l'autre par la relation de *Snell-Descartes*.

$$N_0 \sin(\phi_0) = N_1 \sin(\phi_1) \quad (\text{II.24})$$

Les trois relations (II.22), (II.23) et (II.24) permettent de remarquer que le terme  $r_p$  s'annule pour un angle d'incidence particulier  $\Phi_B$  qui est l'angle de *Brewster*. Pour cette valeur la composante parallèle au plan d'incidence de l'onde réfléchie s'annule.

$$\Phi_B = \tan\left(\frac{n_1}{n_0}\right) \quad (\text{II.25})$$

Afin d'améliorer la sensibilité des mesures, il est parfois intéressant de travailler à proximité de l'angle de *Brewster* du matériau, puisqu'à proximité de cet angle, de faible variation dans les caractéristiques de la couche donne de fortes variations de l'onde réfléchie.

Les facteurs  $r_p$  et  $r_s$  sont généralement complexes et peuvent être écrits sous une forme exponentielle.

$$r_p = |r_p| e^{j\delta_p} \text{ et } r_s = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (\text{II.26})$$

Les relations (II.21) et (II.26) permettent de montrer que les modules  $|r_p|$  et  $|r_s|$  représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase  $\delta_p$  et  $\delta_s$  le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport des deux coefficients notés  $\rho$ .

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \exp(j\Delta) \quad (\text{II.27})$$

Avec  $\tan(\Psi) = |r_p| / |r_s|$  et  $\Delta = \delta_p - \delta_s$ . Les angles  $\Psi$  et  $\Delta$  sont les angles ellipsométriques. La fonction  $\rho$  dépend, dans le cas d'un système multicouches, de chacun des indices  $N_i$  et des épaisseurs  $d_i$  des différentes couches. Il est ainsi *a priori* possible de remonter à ces différentes informations à partir de la détermination des angles ellipsométriques

L'ellipsométrie permet selon les matériaux de sonder tout aussi bien la surface que le volume. En effet, la profondeur de pénétration de la lumière dans le matériau dépend de son coefficient d'extinction  $k$ . Pour une longueur d'onde la longueur caractéristique d'atténuation est :

$$e_{\text{sondée}} = \frac{\lambda}{2\pi k} \quad (\text{II.28})$$

Pour le silicium, dans le visible, l'épaisseur sondée est d'environ 150 nm, par contre dans le proche UV, l'ellipsométrie est sensible à une épaisseur d'environ 4,2 nm.

---



---

## B- Dispositif *in situ*.

### B-1- Ellipsomètre à polariseur tournant.

Pour suivre la gravure en temps réel un ellipsomètre multi-longueurs d'onde M88 Woollam Co. Inc est installé sur le réacteur. Il permet de mesurer simultanément 88 longueurs d'onde allant de 281,5 nm (4,4 eV) à 766,5 nm (1,6 eV). La source lumineuse est une lampe à arc de Xénon dont la lumière est polarisée afin d'être rectiligne selon différents angles avant réflexion sur l'échantillon. Le faisceau réfléchi traverse un analyseur suivi d'une barrette de photodiodes permettant de faire les mesures de  $\Delta$  et  $\Psi$  simultanément sur les 88 longueurs d'onde.

Il existe plusieurs techniques et appareillages de mesure des angles ellipsométriques. Notre ellipsomètre étant un montage à analyseur tournant, nous allons plus particulièrement présenter cette technique de mesure [Bernoux].

L'utilisation d'un formalisme matriciel ou formalisme de *Jones* [Jones41], de l'état de polarisation des ondes et des éléments traversés permet d'obtenir assez facilement l'intensité reçue par le détecteur (Figure II-14). La décomposition se fait sur la base  $b = \begin{pmatrix} \vec{p} & \vec{s} \end{pmatrix}$  du plan d'incidence. La source considérée comme isotrope s'exprime par la matrice  $S = \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix}$ . L'onde ensuite traverse un polariseur et en ressort avec une polarisation rectiligne. Dans le système des axes propres du polariseur  $b_p = \begin{pmatrix} \vec{P} & \vec{P}_\dagger \end{pmatrix}$  sa matrice représentative est  $P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ , et l'onde issue du polariseur  $\vec{E}_i = b_p \cdot P \cdot S = E_0 \vec{P}$ .

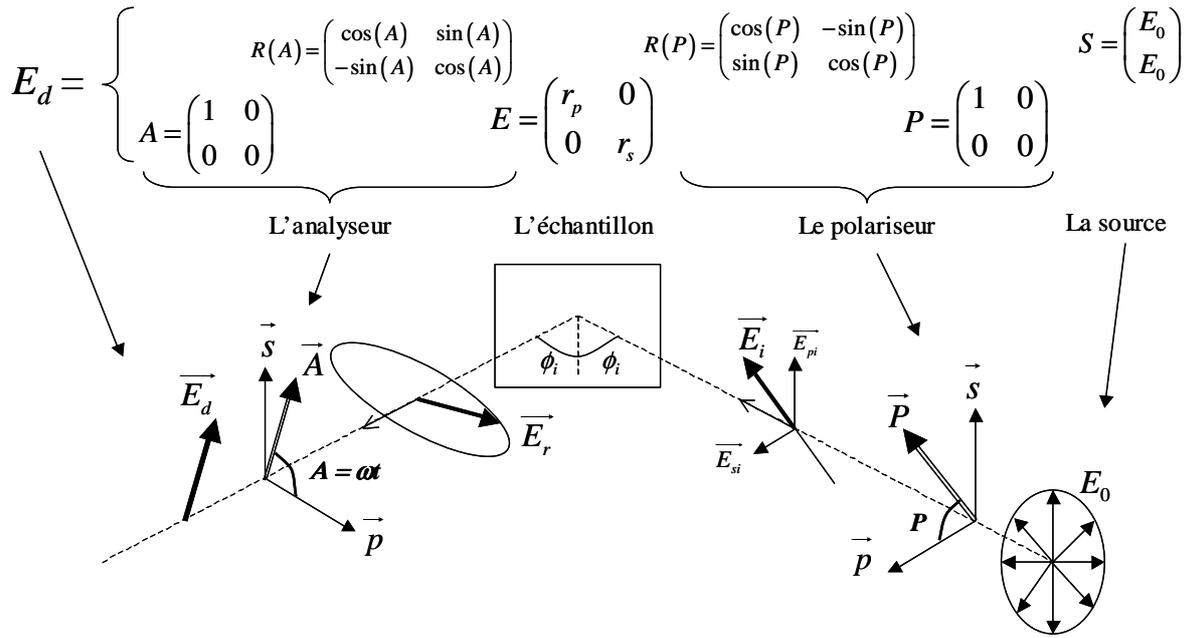


Figure II-14 : Parcours de l'onde électromagnétique entre sa source et sa détection et l'influence des différents éléments sur la polarisation.

Le passage de la base  $b_p$  à la base  $b$  se fait à partir d'une matrice de changement de base ou rotation de la forme  $b_p = b \cdot R$  avec  $P$  l'angle que fait le polariseur avec le plan d'incidence :

$$R(P) = \begin{pmatrix} \cos(P) & -\sin(P) \\ \sin(P) & \cos(P) \end{pmatrix}$$

L'onde incidente sur l'échantillon s'exprime sous la forme  $\vec{E}_i = E_0 [\cos(P)\vec{p} + \sin(P)\vec{s}]$

L'échantillon modifie l'onde incidente au travers de la matrice  $E = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix}$ . Ce qui nous donne une onde réfléchie de la forme  $\vec{E}_r = E_0 [r_p \cos(P)\vec{p} + r_s \sin(P)\vec{s}]$ . Ainsi généralement, l'onde réfléchie est polarisée elliptiquement. Ensuite, l'onde réfléchie traverse l'analyseur qui tourne à une pulsation  $\omega$ . Nous noterons  $A = \omega t$  l'angle avec le plan d'incidence. En faisant les mêmes raisonnements que pour la traversée du polariseur, nous obtenons le produit matriciel suivant pour l'onde arrivant sur le détecteur.

$$E_d = A \cdot R^t(A) \cdot E \cdot R(P) \cdot P \cdot S \tag{II.29}$$

L'intensité du signal obtenue se calcule comme étant la norme du vecteur  $\vec{E}_d$ . Nous obtenons :

$$I = \left[ |r_p|^2 \cos^2(A) \cos^2(P) + |r_s|^2 \sin^2(A) \sin^2(P) + (r_p r_s^* + r_p^* r_s) \cos(A) \cos(P) \sin(A) \sin(P) \right] |E_0|^2 \quad (\text{II.30})$$

Avec un bon formulaire de trigonométrie, et en introduisant les angles ellipsométriques, la formule précédente se réécrit sous la forme :

$$I(\omega t) = I_0 (\alpha \cos(2\omega t) + \beta \sin(2\omega t) + 1) \quad (\text{II.31})$$

Avec

$$\alpha = \frac{\tan^2(\Psi) - \tan^2(P)}{\tan^2(\Psi) + \tan^2(P)} ; \beta = 2 \cos(\Delta) \frac{\tan(\Psi) \tan(P)}{\tan^2(\Psi) + \tan^2(P)}$$

$$\text{et } I_0 = \frac{|E_0|^2}{2} |r_s|^2 \cos^2(P) [\tan^2(\Psi) + \tan^2(P)] \quad (\text{II.32})$$

L'intensité apparaît comme étant une décomposition en série de *Fourier* de coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  sur la deuxième harmonique de la pulsation de l'analyseur  $\omega$ . Les coefficients sont indépendants de l'intensité de la source ce qui permet de s'affranchir de toute mesure de référence de l'intensité du faisceau. Nous pouvons aussi déterminer simplement l'intensité minimale et maximale  $I_{\max} = I_0 (1 + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2})$ ,  $I_{\min} = I_0 (1 - \sqrt{\alpha^2 + \beta^2})$ . Une transformée de *Fourier* de l'intensité grâce à un échantillonnage du signal permet de trouver les deux coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ . A partir de leur expression (II.32), on exprime aisément  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$ .

$$\tan(\Psi) = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} |\tan(P)| \quad \text{et} \quad \cos(\Delta) = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \frac{\tan(P)}{|\tan(P)|} \quad (\text{II.33})$$

Une détermination précise des paramètres ellipsométriques ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) est requise, en particulier, pour les valeurs de  $\cos(\Delta)$  au voisinage de  $\pm 1$ . Dans ces régions une faible variation du cosinus correspond à de fortes variations de l'angle. Un très bon rapport signal sur bruit est préférable ce qui correspond au cas où l'amplitude de la composante sinusoïdale est minimale devant la composante continue (II.31). L'idéal est lorsque les deux coefficients de la décomposition de *Fourier* du signal sont

nuls. Dans ce cas, quelle que soit la position de l'analyseur tournant, l'intensité reçue est la même. Nous avons par conséquent une onde réfléchie par l'échantillon polarisée circulairement.

Annuler le coefficient  $\alpha$  (II.32) revient à avoir  $\tan^2(\Psi) = \tan^2(P)$  soit  $P = \Psi$ . D'autres approches permettent d'obtenir le même résultat comme le calcul de la dérivée de l'amplitude du signal par rapport à  $P$  qui donne :

$$\frac{\partial(\alpha^2 + \beta^2)}{\partial P} = (\tan^2(P) - \tan^2(\Psi))(4 - 2\cos^2(\Delta)) \quad (\text{II.34})$$

Il est possible d'effectuer des mesures avec un angle  $P$  constant. Les équations (II.32) *a priori* ne réclament pas de valeurs particulières de  $P$ . Cependant, dans la pratique, il est préférable pour chaque point de mesure, de balayer une certaine plage d'angles  $P$  afin de rechercher la valeur optimale pour déterminer l'angle  $\Psi$ .

Pour annuler le coefficient  $\beta$ , il ne reste plus qu'un seul degré de liberté, qui est l'angle d'incidence  $\Phi_0$ . En faisant varier cet angle il est possible d'obtenir une condition où l'angle ellipsométrique  $\Delta$  est égal à  $90^\circ$ , soit  $\beta = 0$ . Evidemment sur l'enceinte du réacteur un tel balayage est impossible et l'angle d'incidence est fixe à environ  $70^\circ$ .

A ce stade de l'explication, nous allons clarifier un peu plus quels sont les mouvements qu'effectuent les éléments de l'ellipsomètre pour effectuer une mesure. Premièrement, il est absolument nécessaire d'avoir constamment l'analyseur qui tourne à une fréquence constante pour pouvoir effectuer la transformée de *Fourier* et obtenir les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ . Ensuite, selon les choix de l'utilisateur et les possibilités de l'appareillage, un balayage sur l'angle  $P$  et sur l'angle d'incidence sont faits pour obtenir une meilleure résolution. Il est à noter que ces dernières variations se font à une fréquence beaucoup plus faible que celle de rotation de l'analyseur.

Un tel système permet de faire des mesures rapides dont la rapidité dépend de la fréquence de rotation de l'analyseur tournant mais plus particulièrement de celle du polariseur dans le cas des mesures précises. De plus, afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, plusieurs acquisitions sont effectuées pour chaque point de mesure. Nous avons observé que la mesure avec cinq acquisitions plus le traitement complet du signal nécessitait en moyenne 1,6 s avec un écart type de 0,2 s sur notre système. Cette vitesse d'exécution est particulièrement intéressante pour réaliser des études cinétiques. De plus, la détection

s'effectue sur les 88 longueurs d'onde en même temps. Ceci permet d'avoir en temps réel, la variation de l'épaisseur et par conséquent la vitesse de gravure.

## B-2- Echantillonnage et étalonnage.

L'échantillonnage du signal est utilisé en ellipsométrie pour la détermination de sa composante continue et ses harmoniques en  $2\omega$ . Les harmoniques supérieures sont dues à des phénomènes parasites qui n'intéressent pas directement la mesure.

Une méthode simple pour obtenir les différents termes de l'intensité du signal reçu consiste à intégrer le signal par quart de période. Ainsi nous obtenons les expressions suivantes :

$$S_1 = \int_0^{\pi/4} I(\omega t) d\omega t = \frac{I_0}{2} \left( \alpha + \beta + \frac{\pi}{2} \right) ; S_2 = \int_{\pi/4}^{\pi/2} I(\omega t) d\omega t = \frac{I_0}{2} \left( -\alpha + \beta + \frac{\pi}{2} \right) ;$$

$$S_3 = \int_{\pi/2}^{3\pi/4} I(\omega t) d\omega t = \frac{I_0}{2} \left( -\alpha - \beta + \frac{\pi}{2} \right) ; S_4 = \int_{3\pi/4}^{\pi} I(\omega t) d\omega t = \frac{I_0}{2} \left( \alpha - \beta + \frac{\pi}{2} \right)$$

(II.35)

A partir de ces quatre expressions nous pouvons obtenir les trois coefficients :

$$\frac{1}{\pi} (S_1 + S_2 + S_3 + S_4) = I_0 ; \frac{1}{2I_0} (S_1 - S_2 - S_3 + S_4) = \alpha ; \frac{1}{2I_0} (S_1 + S_2 - S_3 - S_4) = \beta$$

(II.36)

L'étalonnage consiste à orienter les différents composants optiques par rapport au plan d'incidence et à calibrer leur influence. La procédure est plus ou moins compliquée selon le dispositif ; pour l'analyseur tournant la méthode est la suivante.

Initialement, la position de l'analyseur et celle du polariseur sont quelconques et inconnues vis à vis du plan d'incidence. Tout d'abord, la position considérée comme le zéro de l'analyseur tournant fait un angle  $A_s$  avec le plan d'incidence. Le polariseur quand à lui fait un angle  $P_s$ . L'intensité du signal s'exprime toujours sous la forme de l'équation (II.31) sauf qu'un décalage de phase  $A_s$  est introduit dans les arguments des fonctions trigonométriques :

$$I(A) = I_0 (\alpha \cos(2A + A_s) + \beta \sin(2A + A_s) + 1) \quad (\text{II.37})$$

A partir de cette expression, il est toujours possible de calculer les intégrales  $S_i$  (II.35) et d'exprimer les sommes (II.36). Cependant l'angle  $A_s$  introduit quelques modifications dans les expressions résultantes et nous obtenons deux nouveaux coefficients  $\alpha'$ , et  $\beta'$  :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2I_0} (S_1 - S_2 - S_3 + S_4) &= \alpha \cos(A_s) + \beta \sin(A_s) = \alpha' ; \\ \frac{1}{2I_0} (S_1 + S_2 - S_3 - S_4) &= -\alpha \sin(A_s) + \beta \cos(A_s) = \beta' \end{aligned} \quad (\text{II.38})$$

Nous constatons heureusement que si le déphasage  $A_s$  est nul  $\alpha' = \alpha$  et  $\beta' = \beta$ .

La procédure est la suivante :

A cause de la présence du polariseur, l'onde incidente sur l'échantillon a toujours une polarisation rectiligne. Deux conditions d'orientation sur cette onde permettent d'avoir une onde réfléchie rectiligne : quand le vecteur champ électrique incident est dans le plan d'incidence ou perpendiculaire à celui-ci (II.21). Ainsi, l'intensité du signal à la sortie de l'analyseur passe par un minimum lorsque lors de sa rotation, il est positionné perpendiculairement à cette orientation. La valeur minimale de l'expression (II.31) ou (II.37) de l'intensité est de la forme :

$$I_{\min} = I_0 \left( 1 - \sqrt{\alpha'^2 + \beta'^2} \right) \quad (\text{II.39})$$

Plutôt que de rechercher le minimum d'intensité, le paramètre qui est effectivement pris en compte est le résiduel  $R = 1 - \alpha'^2 - \beta'^2$ . Le minimum d'intensité qui est nul *a priori*, est trouvé lorsque  $R = 0$ . Comme, nous l'avons mentionné ce minimum correspond à une position particulière du polariseur qui est soit parallèle au plan d'incidence soit perpendiculaire. Ainsi, il s'agit de faire des acquisitions des termes  $\alpha'$  et  $\beta'$  pour différents angles  $P$  du polariseur. Si le balayage n'est pas trop large et qu'un ajustement préalablement manuel a été fait, un seul angle  $P$  donne un minimum de  $R$ . Cette angle correspond à l'alignement du polariseur avec le plan d'incidence.

Il ne reste plus qu'à déterminer l'angle  $A_s$  en notant que lorsque le polariseur est aligné avec le plan d'incidence ( $P = 0$ ), nous avons  $\alpha = 1$  et  $\beta = 0$  (II.32). Dans ce cas, les expressions (II.38) se simplifient et permettent de déterminer l'angle  $A_s$  :

$$\alpha' = \cos(A_s) ; \beta' = -\sin(A_s) \quad A_s = -\arctan\left(\frac{\beta'}{\alpha'}\right) \quad (\text{II.40})$$

Pour cette détermination, il suffit d'utiliser les données  $\alpha'$  et  $\beta'$  obtenues pour l'angle  $P_s$  ( $R = 0$ ).

L'échantillon utilisé pour la calibration doit respecter certaines conditions, il doit premièrement ne pas être trop absorbant ou diffusif (rugueux), linéaire, et isotrope. Un bon choix est d'utiliser un substrat de silicium avec une fine couche d'oxyde de silicium épaisse d'environ 20 nm à un angle d'incidence proche de  $75^\circ$ .

Une fois la calibration effectuée, des mesures sur des échantillons quelconques peuvent être faites.

### **C- Modélisation mathématique des couches.**

Pour se rapprocher des mesures expérimentales de  $\Psi$  et de  $\Delta$  avec une courbe théorique, il est toujours obligatoire de définir un modèle physiquement plausible qui réduit le nombre de paramètres. Dans le cas simple d'une couche mince (d'indices de réfraction  $n$ , d'extinction  $k$  et d'épaisseur  $d$ ) sur un substrat connu, la mesure des angles  $\Delta$  et  $\Psi$  à une longueur d'onde, permet de déterminer uniquement 2 des 3 paramètres  $n$ ,  $k$  et  $d$  en fonction du troisième. Pour l'analyse d'échantillons plus complexes, il est nécessaire d'utiliser un ellipsomètre à plusieurs longueurs d'onde. Toutefois, ce n'est pas suffisant pour résoudre l'ensemble du système car  $n$  et  $k$  dépendent de la longueur d'onde, et l'on conserve toujours plus d'inconnues que de données expérimentales. Il faut par conséquent développer un modèle basé sur des équations mathématiques donnant les variations de  $n$  et de  $k$  avec la longueur d'onde. Ces modèles doivent être "physiquement plausibles" et dépendent d'un certain nombre de paramètres ajustables. Après le choix d'un modèle, l'analyse des données revient à résoudre un problème d'optimisation. Dont le but est de réduire la fonction d'erreur entre les données expérimentales et les données calculées par le modèle.

Pour les matériaux classiques tels que l'oxyde de silicium, où les indices optiques sont connus, seule l'épaisseur est à ajuster. Par contre pour les matériaux de type SiOC(H) étudiés au cours de cette étude, aucune référence n'existe sur leurs indices optiques. Plusieurs équations paramétriques peuvent être envisagées, nous avons principalement utilisé le formalisme de *Cauchy* qui définit les indices optiques par les formules mathématiques suivantes.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \text{ avec } \lambda \text{ en } \mu\text{m} ; k(\lambda) = \alpha \exp\left(12400 \times \beta \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma}\right)\right) \text{ avec } \lambda \text{ en } \text{\AA}$$

(II.41)

L'application de ce modèle sur une mesure avant gravure des angles ellipsométriques, permet d'ajuster les paramètres  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  et l'épaisseur  $d$  qui caractérisent la couche. La Figure II-15-a présente un résultat type sur un matériau à faible constante diélectrique SiOC, avec les courbes théoriques calculées selon le modèle de *Cauchy*. Sur la même figure est montré l'évolution de l'indice optique avec l'énergie des photons. On constate que  $n$  augmente avec l'énergie (ou diminue avec la longueur d'onde). Nous constatons aussi que ce matériau n'est pas suffisamment absorbant pour permettre une modélisation du coefficient  $k$ .

Ce type de modèle n'est pas non plus toujours suffisant ou n'est pas assez évolué pour certains matériaux. Par exemple, pour les matériaux poreux, il est possible, sous certaines conditions, d'avoir par ellipsométrie une estimation de la quantité de vide dans le matériau. Il s'agit d'utiliser l'approximation des milieux effectifs (EMA-Effective Medium Approximation). Dans le cas du mélange de deux composants, la constante diélectrique effective  $\varepsilon$  est déduite des constantes diélectriques des deux phases ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ) et de la fraction volumique ( $f_1$ ,  $f_2$ ) de chacun. Plusieurs modèles de ce type existent selon s'il s'agit d'inclusion dans un matériau hôte ou d'un mélange équitable de deux matériaux. Pour ce dernier cas, le modèle de *Bruggeman* [Bruggeman35] est l'un des plus utilisés :

$$0 = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 - k_i \varepsilon} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 - k_i \varepsilon} \quad (\text{II.42})$$

La constante  $k_i$  dépend de la forme des inclusions dans le matériau, pour des sphères ce paramètre vaut 2. Le SiOC poreux utilisé au cours de cette étude a été modélisé avec un mélange du matériau SiOC précédemment modélisé et de vide. La Figure II-15-b donne le résultat obtenu, et un pourcentage de 40% de vide a été trouvé.

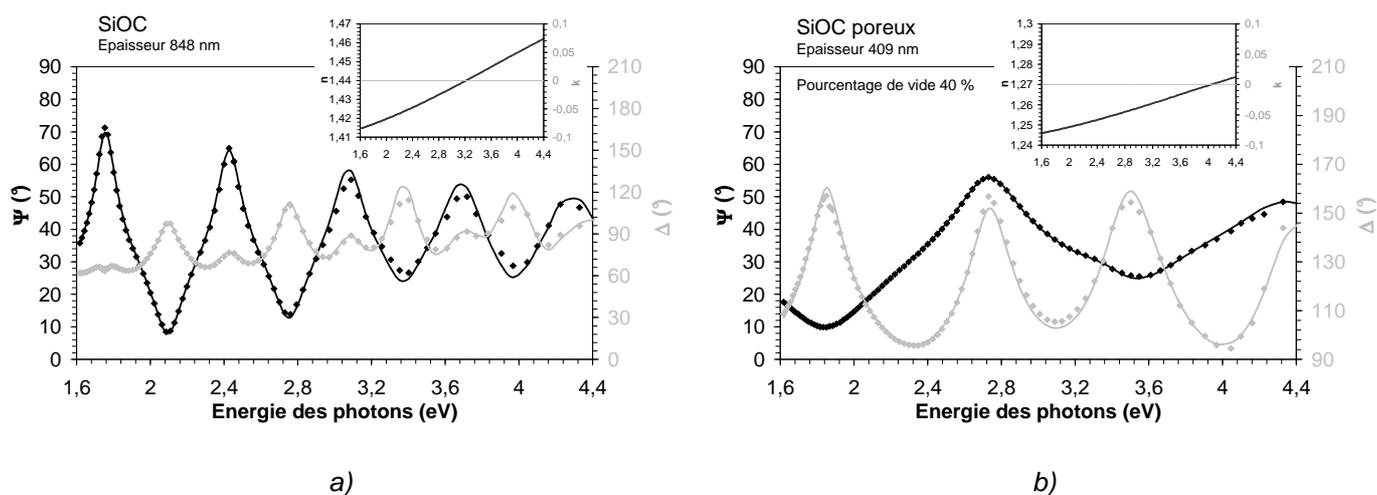


Figure II-15 : Exemples de courbes ellipsométriques expérimentales et calculées à partir de différents modèles d'évolution des indices optiques. Un modèle de Cauchy est utilisé sur un matériau SiOC (a), et un modèle de milieux effectifs pour un matériau poreux (b).

## D- Les limites de l'utilisation de l'ellipsométrie.

Les mesures ellipsométriques sont très couramment utilisées pour caractériser les couches minces. Certaines conditions doivent cependant être respectées pour réaliser ces mesures. La surface analysée doit faire quelques millimètres carrés. L'échantillon doit être plan, suffisamment réfléchissant avec une rugosité faible. Les matériaux trop absorbants (les métaux) ou alors trop réfléchissants limitent aussi l'analyse en profondeur de l'échantillon.

Notre système permet de mesurer que 88 longueurs d'onde en même temps sur une gamme de 485 nm ; ainsi la résolution en longueur d'onde des spectres est de 5,5 nm. Cette résolution est plutôt modeste par rapport à des systèmes utilisant un diffractomètre. Cependant ces modèles ne sont pas assez rapide pour des mesures en temps réel. Ainsi, chaque utilisateur devra choisir le système répondant le mieux à ses demandes. La résolution temporelle lors de nos mesures est estimée à environ 1,6 s. Ainsi, parler de mesures effectuées en temps réel est légèrement abusif. Malgré tout ce temps permet de suivre la plupart des phénomènes de gravure et de dépôt qui se produisent lors de procédés plasmas.

Après les acquisitions, il s'agit de trouver un modèle qui permette de suivre les données expérimentales. Cette étape est cruciale, et l'ajustement des différents paramètres est assez complexe. Pour nous aider, plusieurs critères sont à respecter. Tout d'abord, les indices optiques des isolants dans notre gamme spectrale doivent avoir un coefficient de réfraction important qui décroît avec la longueur

d'onde alors que le coefficient d'extinction est faible. Ensuite, il est important de se méfier des corrélations qui existent entre les différents paramètres. Un exemple courant est le lien fort qui existe entre l'indice de réfraction et l'épaisseur du milieu. Pour un premier couple indice-épaisseur il est parfois possible de trouver un second couple avec une épaisseur plus grande mais avec un indice plus faible. Ce point est complètement vrai pour les ellipsomètre mono longueur d'onde mais devient moins critique pour les systèmes multi-longueurs d'onde. Dans le même ordre d'idée, l'analyse de systèmes multicouches est possible uniquement si les différents matériaux présentent des propriétés optiques suffisamment différentes. Par exemple, l'analyse d'un spectre obtenu de deux couches l'une sur l'autre avec des variations et des valeurs d'indices proche donnera raisonnablement que l'épaisseur totale des deux couches, sans pouvoir réussir à les distinguer l'une l'autre.

L'ellipsométrie est une technique de mesure fiable et rapide pour obtenir des épaisseurs sur des matériaux bien connus. Pour les autres matériaux, il est important de respecter certaines règles et de ne pas chercher à vouloir obtenir trop d'informations.

## Chapitre III

LA GRAVURE DE MATERIAUX A FAIBLE PERMITTIVITE DU TYPE  
SiOC(H)



La gravure des matériaux à faible constante diélectrique est présentée dans ce chapitre. Deux matériaux à base de Silicium, Oxygène et Carbone seront présentés ; l'un est poreux, l'autre pas. Les matériaux étudiés sont prévus pour être intégré dans un schéma dual-damascène. Leur gravure est effectuée dans des plasmas fluorocarbonés afin d'être sélectif vis à vis de la couche d'arrêt de gravure, le SiC(H).

## I- Les matériaux à faible constante diélectrique et leur intégration.

**Damas** : *n. m.* (de *Damas*, nom de ville). 1. Tissu de soie ou de laine monochrome dont le dessin, mat sur fond satiné, est obtenu par le jeu des armures. 2. Acier très fin produit autrefois en Orient [Larousse03].

L'étude développée dans ce chapitre concerne deux matériaux à faible constante diélectrique prévus comme isolant d'interconnexion dans un schéma dual-damascène. Le premier est un matériau développé par Applied Material sous le nom de Black Diamond BD-I™. Il appartient à la catégorie des méthylsilésquioxanes (MSQ structure SiOC(H)) déposé en phase vapeur assisté par plasma avec un mélange de triméthylsilane-oxygène. Sa constante diélectrique est de 2,9, et sa masse volumique de 0,9 g/cm<sup>3</sup>. Son spectre infrarouge est représenté sur la Figure III-1, où nous pouvons observer les liaisons spécifiques Si-O et Si-C. Les atomes de carbone apparaissent uniquement liés avec un atome de silicium et trois atomes d'hydrogène, mais aucune liaison C=O (1720 cm<sup>-1</sup>) n'est observable, ni *a priori* C-O-C (vers 1200 cm<sup>-1</sup>) [Socrates], ce qui est vérifié par des analyses XPS. Les mesures sur les spectres XPS donnent les résultats résumés dans le Tableau III-4. Dans la suite de ce manuscrit ce matériau sera désigné sous le nom de SiOC(H).

Tableau III-4 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans le SiOC(H) et position des pics photoélectroniques.

	Si	O	C
Pourcentage atomique	31,7	37,9	30,4
Position en énergie (eV)	102,4	532,3	284,4

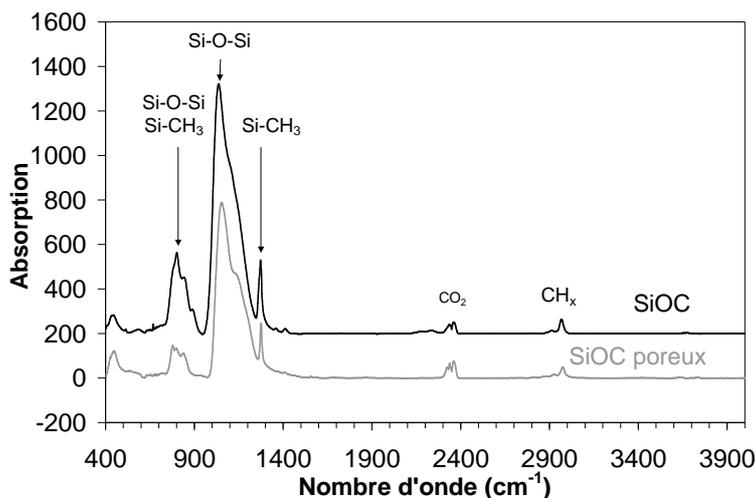


Figure III-1 : Spectres infrarouges du SiOC(H) et du SiOC(H) poreux avant traitement

Le deuxième diélectrique est un matériau poreux commercialisé par JSR sous le nom de LKD-5109. Ses conditions de synthèse ne nous sont pas connues. Toutefois, comme la plupart des matériaux poreux, le dépôt est effectué en phase liquide. La structure est proche de celle d'un MSQ mais avec une porosité d'environ 40%. La taille moyenne des pores est estimée inférieure à 5 nm [Das02] et la masse volumique est estimée à partir de celle du SiOC(H) non poreux. Un calcul rapide donne un résultat de  $0,54 \text{ g/cm}^3$ . Sa constante diélectrique est de  $2,2$ . Le spectre infrarouge est proche de celui du SiOC(H) dense, bien qu'une intensité plus faible de l'ensemble des pics soit observée à cause de la plus faible densité du matériau poreux. Les spectres infrarouge ne montrent pas de vibrations caractéristiques de la liaison OH aux alentours de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Le SiOC(H) poreux semble suffisamment hydrophobe pour prévenir l'incorporation d'eau, sans doute grâce aux liaisons hydrophobes Si-CH<sub>3</sub> qui doivent être orientées vers l'intérieur des pores. Les quantifications XPS donnent une proportion de carbone 13% plus faible que pour le SiOC(H) (Tableau III-5).

Tableau III-5 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans le SiOC(H) poreux et position des pics photoélectroniques.

	Si	O	C
Pourcentage atomique	29,4	53,1	17,5
Position en énergie (eV)	103,3	532,9	285

L'intégration de ces matériaux à faible constante diélectrique nécessite de changer les matériaux utilisés pour les couches d'arrêt de gravure et/ou d'encapsulation. Nous nous sommes intéressés au matériau BLOK™ que l'on nommera par la suite SiC(H). Il est principalement utilisé comme couche d'arrêt à la place du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilisé avec l'oxyde de silicium, à cause de sa constante diélectrique plus faible de 4,5 (environ 7 pour Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Il est déposé en plasma de triméthylsilane, et contient par conséquent du silicium, du carbone mais aussi de l'hydrogène. Il ne s'agit pas du SiC cristallin. A la fin du dépôt, le matériau subit un court plasma d'oxygène qui oxyde sur quelques monocouches sa surface. Sa masse volumique est de 2 g/cm<sup>3</sup>. L'analyse XPS du matériau est résumée dans le Tableau III-6. Les deux composantes sur le silicium proviennent de sa surface oxydée et de son volume non modifié.

Tableau III-6 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans le SiC(H) et position des pics photoélectroniques.

	Si	O	C
Pourcentage atomique	38	17,6	44,3
Position en énergie (eV)	100,2 et 101,5	532,3	283,8

Le travail présenté par la suite s'intéresse à la gravure des matériaux à faible constante diélectrique, mais aussi à celle du SiC(H), afin de trouver les conditions nécessaires à l'obtention d'une bonne sélectivité, ce paramètre étant primordial pour l'intégration des matériaux à faible permittivité dans un schéma dual-damascène. En effet, dans le chapitre I (cf. chap I / A-4-), nous avons mentionné plusieurs méthodes pour obtenir un schéma dual-damascène, chacune avec des contraintes différentes en terme de sélectivité.

## II- Les plasmas de gaz purs.

### A- Comparaisons des différents gaz.

Dans un premier temps, les matériaux ont été gravés dans différentes chimies de plasma composées d'un unique gaz fluoré. Les gaz utilisés sont le SF<sub>6</sub>, le CF<sub>4</sub> et enfin le C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. Outre la chimie du

plasma, la puissance injectée au niveau du substrat a été modifiée. Les autres paramètres de génération du plasma ont été maintenus constants, à savoir une puissance source  $P_{\text{source}}$  de 800 W, une pression de 10 mTorr, et un débit de 40 sccm. Afin de faciliter les comparaisons entre les différents gaz, en particulier sur le flux et l'énergie des ions, la Figure III-2 représente la puissance fournie par le générateur au substrat en fonction de la tension d'autopolarisation.

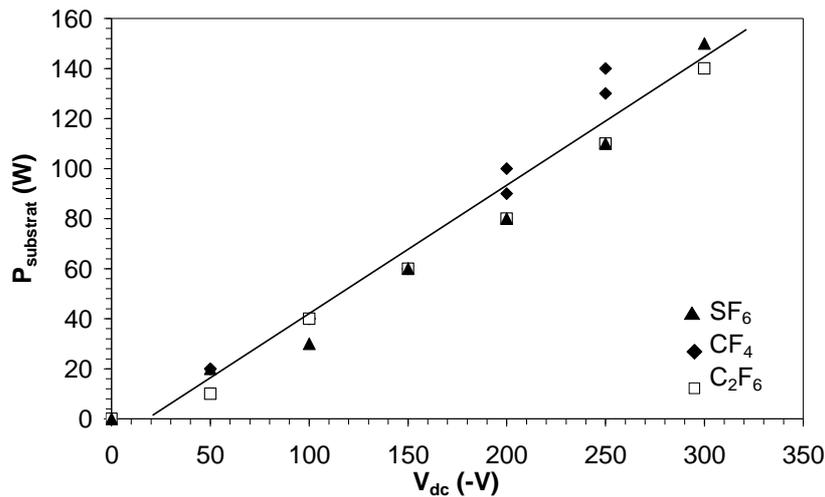


Figure III-2 : Puissance délivrée au substrat en fonction de l'énergie des ions pour trois plasmas différents  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_4$ , et  $\text{C}_2\text{F}_6$ .  $P_{\text{source}}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

Notre réacteur ICP permet globalement de contrôler le flux d'ions avec la puissance source, et indépendamment l'énergie des ions avec la puissance au niveau du porte-substrat. L'énergie des ions  $E_i$  est déterminée en connaissant la tension appliquée au porte-substrat  $V_{dc}$ , et le potentiel plasma  $V_p$  :  $E_i = e(V_{dc} + V_p)$  si la gaine est non-collisionnelle. La tension  $V_{dc}$  est directement mesurée entre la boîte d'accord et le porte-substrat. Le flux d'ions est un paramètre fondamental pour la compréhension des mécanismes de gravure, mais sa détermination est plus délicate que l'énergie des ions, particulièrement avec les gaz électronégatifs et polymérisants comme ceux utilisés au cours de ce travail. Ces plasmas ont deux inconvénients pour la mesure directe du flux d'ions avec une sonde de Langmuir par exemple, ils peuvent déposer une couche mince isolante sur la sonde de mesure, et à cause de la présence des ions négatifs dans le plasma des instabilités dans la valeur des densités électroniques, et ioniques sont observées [Tuszewski96] [Lieberman99] [Chabert01] [Marakhtanov03]. Afin toutefois de comparer les différents gaz, nous avons représenté sur la Figure III-2 la puissance fournie au porte-substrat en fonction de la tension d'autopolarisation  $V_{dc}$ . Nous obtenons une relation linéaire pour les différents gaz utilisés.

Même, si cette droite ne permet pas réellement d'avoir le flux d'ions, elle nous autorise, toutefois, à considérer que le flux d'ions est constant pour les trois gaz quelle que soit la polarisation du porte-substrat (*i.e.* l'énergie des ions).

## B- Influence des masses volumiques sur les sélectivités.

La sélectivité entre deux matériaux peut être comparée à celle obtenue avec le rapport des masses volumiques. Pour commencer, considérons deux matériaux 1 et 2, de masse volumique  $\rho_1$  et  $\rho_2$  respectivement, qui présentent la même surface à graver  $S$  dans les mêmes conditions de plasma. La masse retirée après le même temps  $dt$  de gravure sur chacun est notée  $dq_1$  et  $dq_2$ . Il est possible d'exprimer ces grandeurs en fonction de la perte d'épaisseur  $de_1$  et  $de_2$  gravée sur les deux matériaux pendant le temps  $dt$  :  $dq_1 = \rho_1 S de_1$  et  $dq_2 = \rho_2 S de_2$ .

Il est alors possible de calculer la sélectivité entre les deux matériaux :

$$S_{1/2} = \frac{de_1/dt}{de_2/dt} = \frac{dq_1}{dq_2} \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (\text{III.1})$$

Cette expression montre l'influence des masses volumiques des matériaux sur la sélectivité. Il est possible de pousser le raisonnement plus loin si deux matériaux sont de composition équivalente, c'est à dire avec la même masse molaire. Dans ce cas, il est intéressant de considérer le cas particulier où la quantité de matière retirée est la même. L'expression (III.1) s'écrit alors directement comme le rapport des masses volumiques :

$$S_{1/2} = \frac{de_1/dt}{de_2/dt} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (\text{III.2})$$

Ainsi, dans le cas où la structure n'influence pas les mécanismes de gravure, il est naturel d'observer une certaine sélectivité, notée intrinsèque. Nous pouvons pratiquement faire cette comparaison entre le matériau SiOC(H) poreux et son homologue dense le SiOC(H). Le Tableau III-7 donne le résultat de 1,7 obtenu entre SiOC(H) poreux et SiOC(H). Un écart de la sélectivité expérimentale par rapport à cette valeur sera interprété comme une indication de l'influence de la structure et en particulier des pores sur les mécanismes de gravure. Le Tableau III-7 présente aussi les rapports obtenus avec le matériau

SiC(H). Il s'agit simplement de valeurs indicatives puisque dans ce cas les matériaux considérés n'ont pas la même composition. Mais il est évident que le matériau SiC(H), plus dense, est défavorisé pour la gravure par rapport au matériau SiOC(H).

Tableau III-7 : Calculs des rapports de masses volumiques pour les différents matériaux.

	SiOC poreux/SiOC	SiOC/SiC	SiOC poreux /SiC
Rapports des masses volumiques	1,7	2,2	3,7

### C- Les vitesses de gravure.

La vitesse de gravure des matériaux SiOC(H) et SiC(H) en plasma de SF<sub>6</sub> est représentée sur la Figure III-3. Dans ce plasma très fluoré et non carboné, le SiC(H) se grave à une vitesse importante supérieure à celle du SiOC(H). La sélectivité représentée sur le deuxième axe à droite, est par conséquent inférieure à un. Pour les deux matériaux, nous n'observons pas de régime de dépôt même en l'absence de polarisation. La présence d'atomes de fluor dans le plasma est un fort facteur de gravure même en l'absence d'énergie des ions.

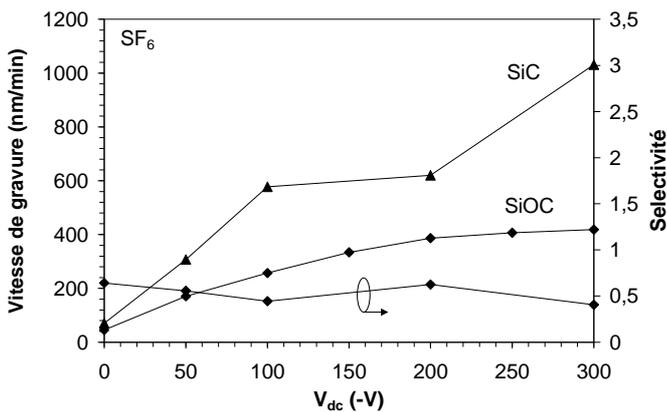


Figure III-3 : Vitesse de gravure et sélectivité des matériaux SiOC(H) et de SiC(H) gravés en SF<sub>6</sub> pur P<sub>source</sub> 800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

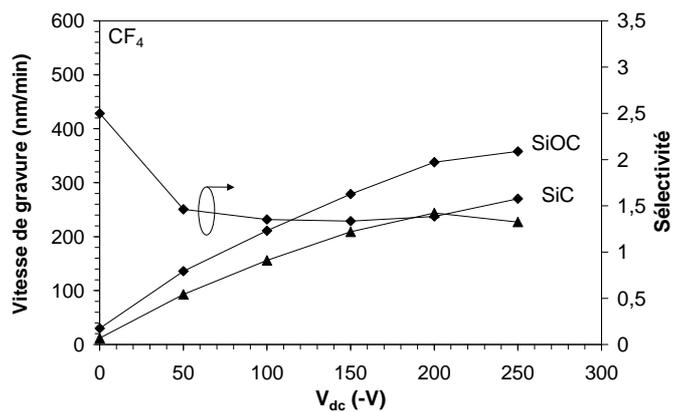


Figure III-4 : Vitesse de gravure et sélectivité des matériaux SiOC(H) et SiC(H) gravés en CF<sub>4</sub> pur. P<sub>source</sub> 800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

Dans les plasmas fluorocarbonés, tels que  $\text{CF}_4$  (Figure III-4), les comportements sont intervertis, le SiOC(H) se grave globalement 1,4 fois plus vite que le SiC(H). Le matériau SiC(H) est celui qui présente la plus forte diminution de sa vitesse de gravure lorsque l'on passe d'un plasma de  $\text{SF}_6$  à  $\text{CF}_4$ . Le matériau SiOC(H) conserve une vitesse de gravure du même ordre de grandeur dans les deux plasmas. Par contre, pour les deux plasmas, nous n'observons jamais de régime de dépôt à faible polarisation où les deux matériaux se gravent très lentement à moins de 50 nm/min.

En plasma de  $\text{C}_2\text{F}_6$ , la vitesse de gravure est inférieure à celle en plasma de  $\text{CF}_4$ . Nous observons cette fois un régime de dépôt lorsque la polarisation est faible, mais dès -50 V une consommation des matériaux est mesurée. La sélectivité entre le SiOC(H) et le SiC(H) est constante et proche de 2. La vitesse de gravure du SiOC(H) poreux a aussi été mesurées dans cette chimie. Il apparaît que le matériau poreux se grave plus rapidement que le SiOC(H). La sélectivité entre ces deux matériaux est proche de 1 à -100 V et croît avec la polarisation pour atteindre 1,6 à -300 V. Avec le SiC(H) la sélectivité croît de 2,2 à 3.

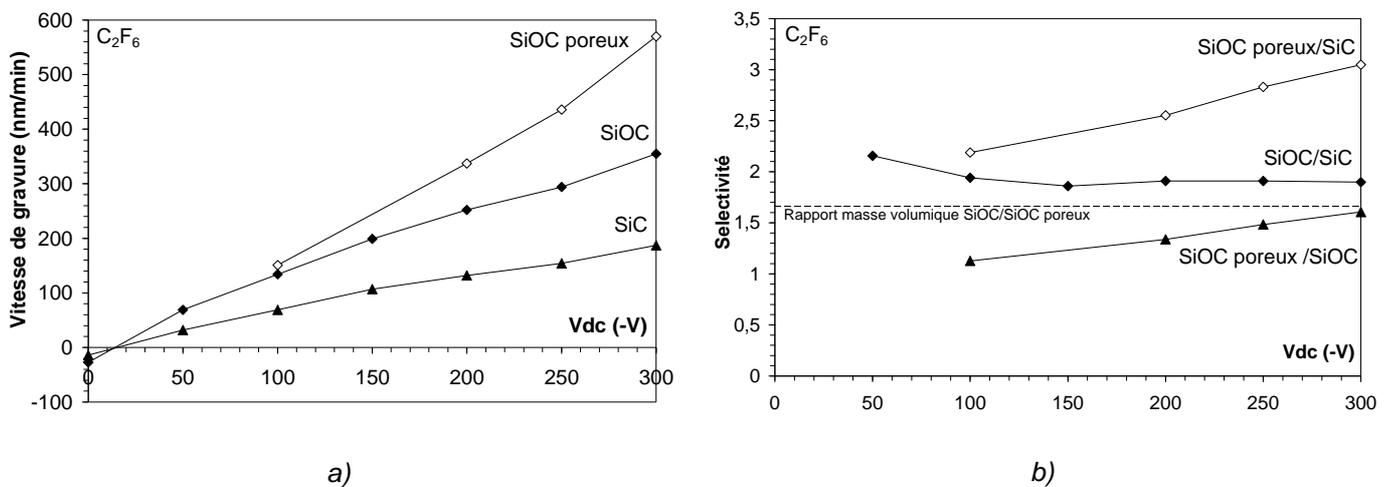


Figure III-5 : Vitesse de gravure (a) et sélectivité (b) des différents matériaux gravés en  $\text{C}_2\text{F}_6$  pur  
 $P_{\text{source}}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

Entre SiOC(H) et SiOC(H) poreux la valeur de la sélectivité trouvée à -300 V (1,6) est proche de la sélectivité intrinsèque (1,7). Ainsi avec ce plasma considéré comme peu polymérisant, la structure et la présence de pores influence les mécanismes de gravure [Standaert00]. Nous pouvons imaginer le mécanisme suivant où le remplissage des pores en fluorocarbone est contrôlé par la polarisation. A forte polarisation, les pores sont peu remplis et l'interaction plasma-surface sur le matériau poreux est équivalente à celle du matériau SiOC(H), d'où des vitesses de gravure équivalentes au facteur de densité

près. Inversement, lorsque la polarisation est faible, le remplissage des pores par des fluorocarbones défavorisent la consommation du SiOC(H) poreux par rapport à celle du SiOC(H).

Ces premiers résultats nous montrent que la polarisation a une influence mineure sur la sélectivité entre SiOC(H) et SiC(H). Par contre, sur le SiOC(H) poreux, le remplissage des pores semblent influencé par la tension d'autopolarisation.

Pour terminer cette partie qui concerne les plasmas de gaz pur, nous présentons les résultats obtenus en oxygène pur. Cette chimie ne peut évidemment pas être utilisée pour graver efficacement ces matériaux. Toutefois, ils peuvent être soumis à un tel plasma, par exemple au cours de l'étape de retrait de la résine photosensible ou de nettoyage des fonds de tranchées avant la métallisation au cuivre. L'étude de leur comportement peut donc apporter des informations importantes. La Figure III-6 montre l'évolution d'épaisseur obtenue pour les matériaux SiOC(H) et SiOC(H) poreux pendant la gravure. La vitesse de gravure n'apparaît pas constante. A l'allumage du plasma la consommation des matériaux est rapide pour diminuer et devenir constante à partir de quelques minutes d'exposition. Ce type de comportement sera rencontré et étudié en détail dans le chapitre suivant. Il est en effet caractéristique de l'oxydation du silicium et de la consommation des groupements organiques du matériau par l'oxygène du plasma. Ces mécanismes sont plutôt néfastes, puisqu'ils peuvent causer une augmentation de la constante diélectrique du matériau qui tend alors vers celle de l'oxyde de silicium.

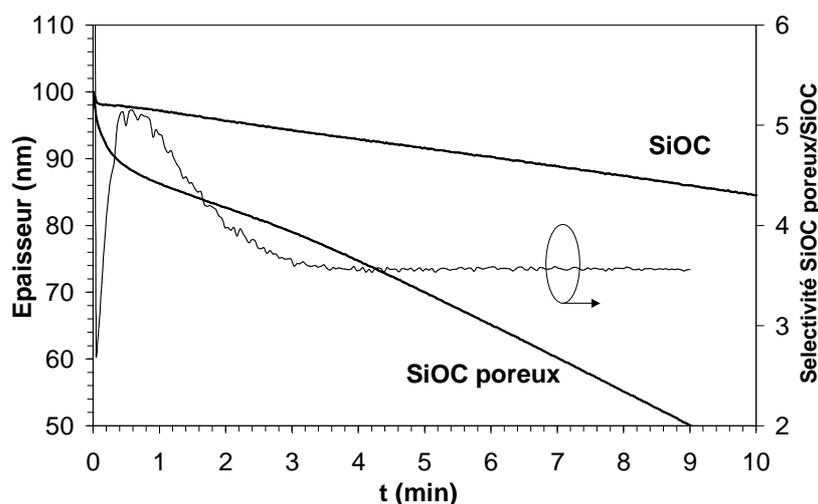


Figure III-6 : Evolution de l'épaisseur gravée au cours d'un plasma d'oxygène pur,  $P_{source}$  800 W,  $V_{dc}$  -100 V, pression 10 mTorr, débit 40 sccm, pour le SiOC(H) et le SiOC(H) poreux.

## D- Analyses XPS des surfaces gravées en SF<sub>6</sub> et Ar.

La gravure en plasma de SF<sub>6</sub> a l'avantage de ne pas présenter de dépôt fluorocarboné en provenance du plasma sur la surface. Elle permet, en première approche, d'évaluer l'action du fluor sur la couche. L'argon a une réactivité chimique assez faible puisqu'il ne se lie pas avec d'autres atomes. Son action peut être pratiquement considérée comme physique. Il grave la surface par pulvérisation des atomes.

### D-1- Analyses quantitatives.

La condition de gravure utilisée en plasma d'argon est une puissance source de 800 W, une pression de 10 mTorr et un débit de 40 sccm pendant 10 s. Trois polarisations ont été étudiées sur les matériaux SiOC(H) et SiC(H) (-100 V, -200 V, et -300 V). Ces conditions de gravure ne permettent évidemment pas d'obtenir une vitesse de gravure très élevée. Pour le matériau SiOC(H) (SiC(H)), la vitesse augmente de 10 nm/min (2 nm/min) pour -100 V, à 16 nm/min (8 nm/min) pour -300 V.

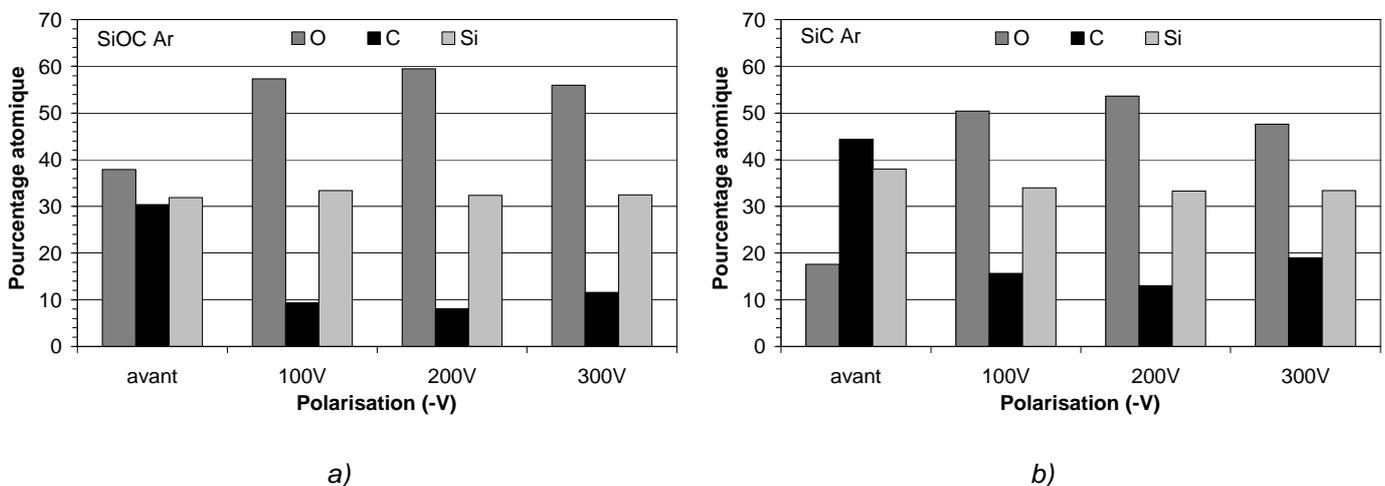


Figure III-7 : Histogrammes représentant les compositions en carbone, oxygène, et silicium trouvées par XPS en surface sur les matériaux SiOC(H) (a) et SiC(H) (b). La composition avant gravure est montrée, suivie de trois conditions de polarisation en plasma d'argon ( $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm).

Il faut rappeler que l'oxygène n'est présent qu'en surface sur le matériau SiC(H). Les histogrammes de la Figure III-7 présentent les différents résultats de la quantification des spectres XPS. Pour les deux matériaux, nous observons une nette décroissance de la quantité de carbone avec par

opposition une augmentation du pourcentage d'oxygène. Ces évolutions ne semblent pas dépendre de la polarisation de l'échantillon. Ainsi, il semble que l'action principale de l'argon soit le retrait préférentiel du carbone de la surface, laissant par conséquent une couche plus oxydée. Cette action de l'énergie des ions est plutôt néfaste si la modification a lieu sur une épaisseur importante puisqu'elle risque de rapprocher la constante diélectrique du matériau de celle de l'oxyde de silicium.

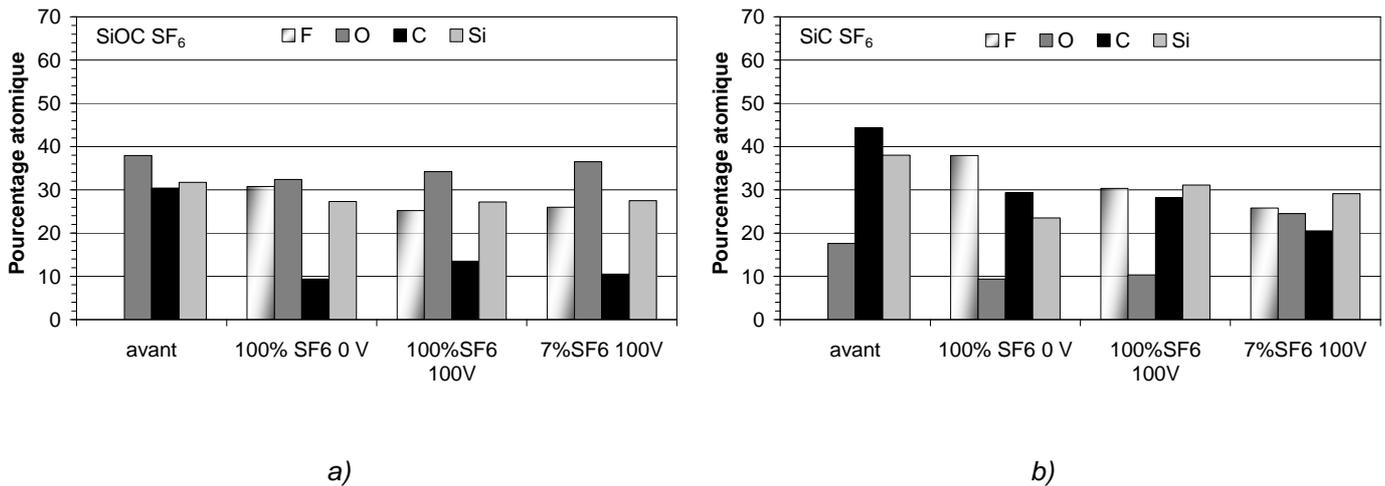


Figure III-8 : Histogrammes représentant les compositions en fluor, carbone, oxygène, et silicium trouvées par XPS en surface sur les matériaux SiOC(H) (a) et SiC(H) (b). La composition avant gravure est montrée, suivie de deux conditions de polarisation en plasma de SF<sub>6</sub> et d'une condition en SF<sub>6</sub>/Ar (P<sub>source</sub> 800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm).

Les résultats obtenus en plasma de SF<sub>6</sub> sont représentés sur la Figure III-8. Notons que la concentration en soufre n'est pas présentée. En effet, son intensité sur les spectres XPS étant très faible, nous avons jugé que sa quantification serait entachée d'une erreur importante et qu'elle donnerait peu d'informations. Des analyses sur SiOC(H) après exposition à un mélange SF<sub>6</sub> (7%)/Ar avec une polarisation de -100 V montrent, comme en argon pur, une diminution du pourcentage atomique du carbone. Par contre, la proportion d'oxygène en surface n'est pas modifiée de même que celle en silicium. Un important pourcentage atomique de fluor de l'ordre de 25% est présent. Sur le même matériau, mais avec un plasma de SF<sub>6</sub> pur, nous observons sensiblement les mêmes résultats, notamment en ce qui concerne la quantité de fluor. Seule la concentration du carbone est légèrement plus importante en surface passant de 10% à 15%. En l'absence de polarisation, la concentration en silicium reste constante alors que celle du fluor augmente atteignant les 30%. Cette augmentation se fait au détriment de la teneur en carbone et en oxygène. Ainsi, pour toutes les conditions, le pic de silicium après gravure apparaît avec deux composantes, celle du matériau initial, et celle provenant de l'épaisseur modifiée considérée comme

une couche SiOF (Figure III-9-a). . S. A. Vitale *et al* [Vitale02] dans un réacteur ICP de  $F_2$ , avec une polarisation, on observé que ni la matrice oxyde ni les groupements carbonés ne limitaient la gravure (*cf.* chap I / III-C-2-2 /). Il semblerait que dans nos conditions ce soit plutôt la matrice oxyde qui limite la gravure.

En ce qui concerne le matériau SiC(H), l'ajout de 7% de  $SF_6$  à l'argon donne une couche beaucoup moins oxydée qu'en argon pur. La concentration atomique en carbone, aux alentours de 20%, reste assez élevée et celle en fluor atteint une valeur de 25%. En  $SF_6$  pur, que ce soit avec ou sans polarisation, la concentration en oxygène est faible et ne dépasse pas 10%. Comme pour SiOC(H), la concentration en fluor est plus importante à 0 V qu'à -100 V.

Les spectres détaillés sur la zone du carbone ne montrent pas la présence de dépôt fluorocarboné que ce soit sur SiC(H) ou sur SiOC(H) (Figure III-9-b). Ce résultat est partiellement différent de celui obtenu dans un réacteur moyenne densité MERIE, avec des matériaux identiques, par N. Posseme *et al.* [Posseme03]. Suite à un plasma de  $SF_6$ , cet auteur observe une couche de fluorocarbonate sur le matériau SiC(H) et aucune sur SiOC(H).

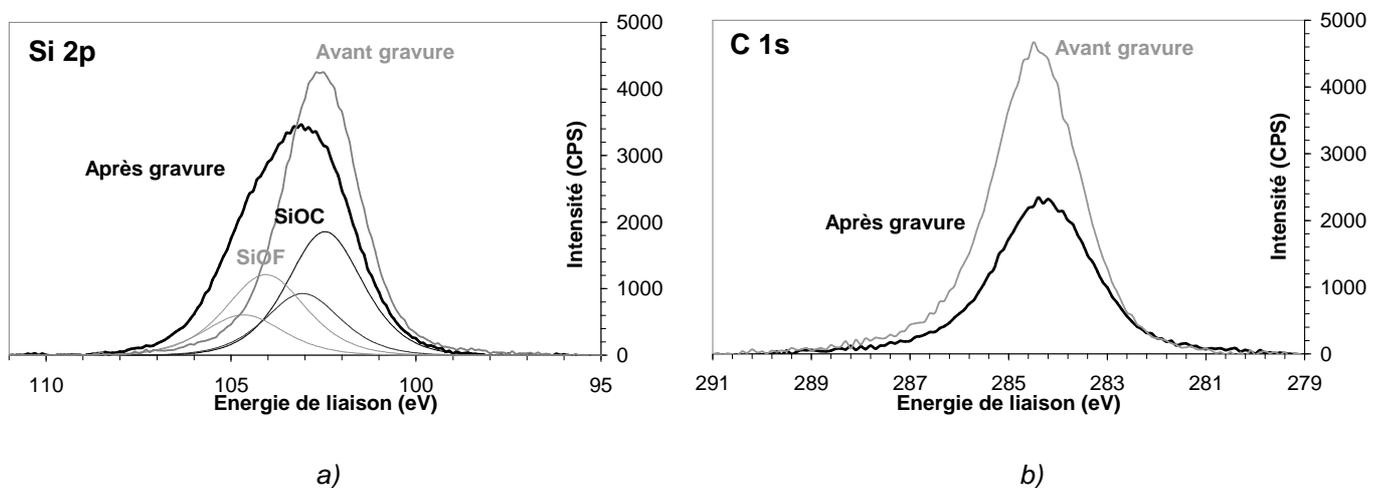


Figure III-9 : Spectres sur la zone du silicium (a) et du carbone (b) du matériau SiOC(H) avant gravure, et après gravure en plasma  $SF_6$  pur ( $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm et polarisation -100 V). Une nouvelle composante apparaît sous le pic de silicium, tandis qu'aucune nouvelle composante n'est visible sous le pic de carbone.

## D-2- Epaisseurs modifiées et rapport d'intensité.

A partir de ces différents spectres XPS, il est intéressant d'essayer d'obtenir quelques informations plus précises sur la couche modifiée. Tout d'abord, la couche modifiée ne s'étend que sur quelques nanomètres puisque nous observons toujours les pics du matériau initial sur les spectres. Les formules d'atténuation de ces pics permettent d'en estimer l'épaisseur.

$$I_X^{SiOC} = I_X^{SiOC\infty} \exp\left(-\frac{e_{SiOF}}{\lambda_X}\right) \text{ avec } X = \text{Si, C, et O} \quad (\text{III.3})$$

Pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir les intensités en l'absence de la couche  $I_X^{SiOC\infty}$ , il s'agit en fait des intensités obtenues sur les matériaux initiaux. Les trois pics photoélectroniques (Si, C, et O) peuvent *a priori* être utilisés pour ce calcul et devraient en toute logique conduire à la même estimation.

Nous avons effectué ces calculs sur le pic photoélectronique du carbone qui est composé d'une seule composante, et sur la décomposition du pic photoélectronique du silicium. Par contre, le pic d'oxygène ne permet pas d'obtenir un résultat suffisamment sûr. Ce pic selon le modèle présenté avec une couche, doit présenter deux composantes séparées d'environ 1 eV, or il est assez difficile étant donné la largeur à mi-hauteur d'obtenir un résultat fiable (Un exemple de cette difficulté est détaillée dans le chapitre. IV / IV-C-).

Tableau III-8 : Epaisseur de la couche modifiée SiOF présente sur le matériau SiOC(H) après différents traitements plasma. Le calcul a été effectué soit à partir du pic photoélectronique du carbone, soit à partir de la composante SiOC(H) du pic du silicium. La dernière ligne donne le rapport O/Si de la couche modifiée.

	avant	100% SF <sub>6</sub> 0 V	100%SF <sub>6</sub> 100V	Ar 100V	Ar 200V	Ar 300V
e (nm) avec le carbone	0	2,3	1,6	2,9	3,1	2,4
e (nm) avec le silicium	0	2,8	1,5	2,6	3,8	2,5
O/Si dans SiOF		1,07	1,30	1,83	1,81	1,82

Les résultats sont résumés dans le Tableau III-8 où sont comparées les épaisseurs obtenues avec les deux pics photoélectroniques. La concordance obtenue est bonne et permet ainsi de valider à la fois le modèle en couche choisi et la décomposition du pic photoélectronique du silicium. Elle nous permet aussi

de dire que la pollution en surface en éléments carbonés est faible. A partir de ces épaisseurs, il est désormais possible d'obtenir le rapport O/Si de la couche modifiée pour les différentes conditions.

Il s'agit d'un calcul inversé où cette fois nous partons de la connaissance de l'épaisseur  $e_{SiOF}$  pour remonter aux intensités des différentes composantes, de l'oxygène en l'occurrence. L'intensité de la composante provenant du matériau SiOC(H) sur l'oxygène est :

$$I_O^{SiOC} = I_O^{SiOC\infty} \exp\left(-\frac{e_{SiOF}}{\lambda_O}\right) \quad (III.4)$$

La composante supplémentaire provenant de la couche SiOF s'obtient en soustrayant de l'intensité totale de l'oxygène, l'intensité trouvée avec l'expression (III.4).

$$I_O^{SiOF} = I_O^{tot} - I_O^{SiOC} = I_O^{tot} - I_O^{SiOC\infty} \exp\left(-\frac{e_{SiOF}}{\lambda_O}\right) \quad (III.5)$$

Maintenant, nous connaissons  $I_{Si}^{SiOF}$  obtenu directement avec la décomposition du pic photoélectronique du silicium, et  $I_O^{SiOF}$  avec l'expression (III.5). Ces intensités peuvent aussi s'exprimer en fonction de la densité  $n_X$  de l'élément considéré, de l'épaisseur  $e_{SiOF}$ , et de différents paramètres liés à l'appareillage (la fonction de transmission  $T_X...$ ) et au matériau (le facteur de sensibilité  $f_X$ ), le détail de ces paramètres est donné dans le chapitre II / II-G-2-. A partir de ces expressions il est possible d'avoir le rapport O/Si de la couche SiOF, avec l'équation suivante :

$$\frac{O}{Si} = \frac{n_O^{SiOF}}{n_{Si}^{SiOF}} = \frac{I_O^{SiOF}}{I_{Si}^{SiOF}} \times \frac{f_{Si} T_{Si} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{e_{SiOF}}{\lambda_{Si}}\right) \right]}{f_O T_O \left[ 1 - \exp\left(-\frac{e_{SiOF}}{\lambda_O}\right) \right]} \quad (III.6)$$

Les facteurs de sensibilité sont donnés par l'appareillage  $f_O = 0,78$ , et  $f_{Si} = 0,4$ , et la fonction de transmission a été précédemment déterminée  $T_O = 42,5$ , et  $T_{Si} = 28,5$ .

Nous rappelons qu'avant gravure le rapport O/Si dans la couche SiOC(H) vaut 1,2. A la suite des plasmas fluorés, la couche modifiée présente un rapport proche de 1 tandis que suite aux plasmas d'argon le rapport est plus élevé, proche de 1,8. Nous vérifions bien qu'en condition de pulvérisation le carbone se grave plus rapidement que les autres éléments ce qui forme une couche plus oxydée. Avec un plasma

fluoré une partie des liaisons vacantes est occupée par des atomes de fluor ce qui diminue légèrement le rapport O/Si.

Il est aussi intéressant de comparer les intensités brutes des différents pics photoélectroniques après les différentes conditions expérimentales de gravure. En particulier le pic photoélectronique du silicium voit son intensité augmentée après un traitement en plasma de SF<sub>6</sub> ou argon (Figure III-10). La même observation peut être faite pour le pic photoélectronique de l'oxygène. Une épaisseur identique obtenue avec le pic du silicium et celui du carbone (qui est souvent un polluant de surface), nous permet de considérer que la pollution en surface est assez faible avant traitement de ces échantillons. Ainsi, l'augmentation d'intensité des pics laisse soupçonner que la couche SiOF qui se crée en surface a une densité en silicium et en oxygène plus importante que la couche initiale du matériau.

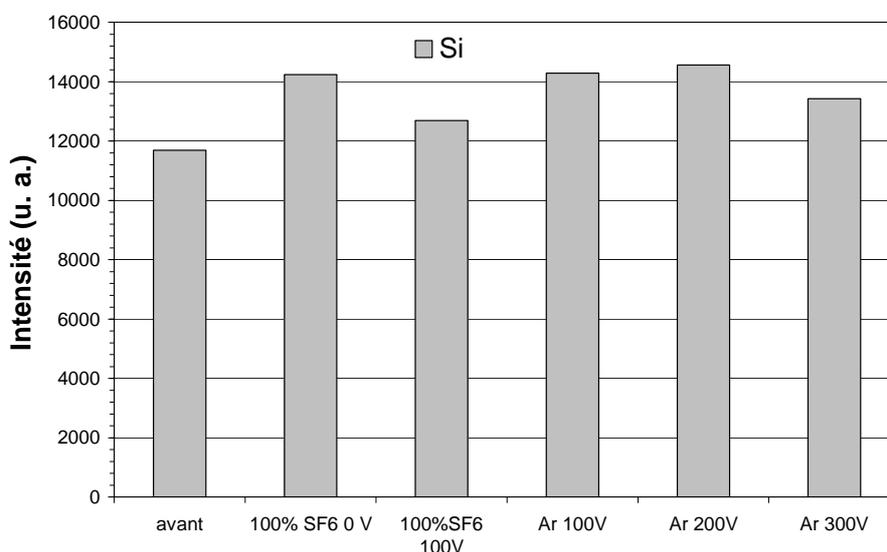


Figure III-10 : Histogrammes représentant l'intensité du pic photoélectronique du silicium mesuré sur le matériau SiOC(H), après différents traitements plasmas.

De cette étude, nous pouvons conclure que l'action principale du bombardement ionique, dans notre réacteur ICP, sur les deux matériaux est l'oxydation de la surface par retrait préférentiel des parties organiques. Il semblerait que dans nos conditions ce soit la matrice oxyde qui limite la gravure quelle que soit la polarisation. Le fluor produit dans les plasmas de SF<sub>6</sub> limite cette oxydation tout en se substituant aux atomes de carbone de la surface. Il est aussi important de noter que le fluor du plasma ne forme pas une couche fluorocarbonée avec les atomes de carbone de la surface sur les deux matériaux SiOC(H) et SiC(H). Il est probable que sa présence en surface résulte principalement de liaisons avec les atomes de silicium.

### III- Mélanges de $C_2F_6$ / X (X = $H_2$ , $O_2$ , $N_2$ , Ar).

Les plasmas à base de  $C_2F_6$  semblent plus prometteurs que ceux de  $CF_4$ , pour obtenir une sélectivité entre les deux matériaux à faible constante diélectrique et la couche barrière SiC(H). Nous nous sommes concentrés sur ce gaz mélangé avec différents additifs dans la recherche d'une meilleure sélectivité tout en gardant une vitesse de gravure élevée. Les gaz supplémentaires étudiés sont  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, et  $H_2$ . Dans un premier temps, la vitesse de gravure en fonction du pourcentage de  $C_2F_6$  et de l'additif ont été mesurées. Le flux de gaz a été fixé à 40 sccm, la pression à 10 mTorr, la puissance source à 800 W, et la polarisation à  $-100$  V.

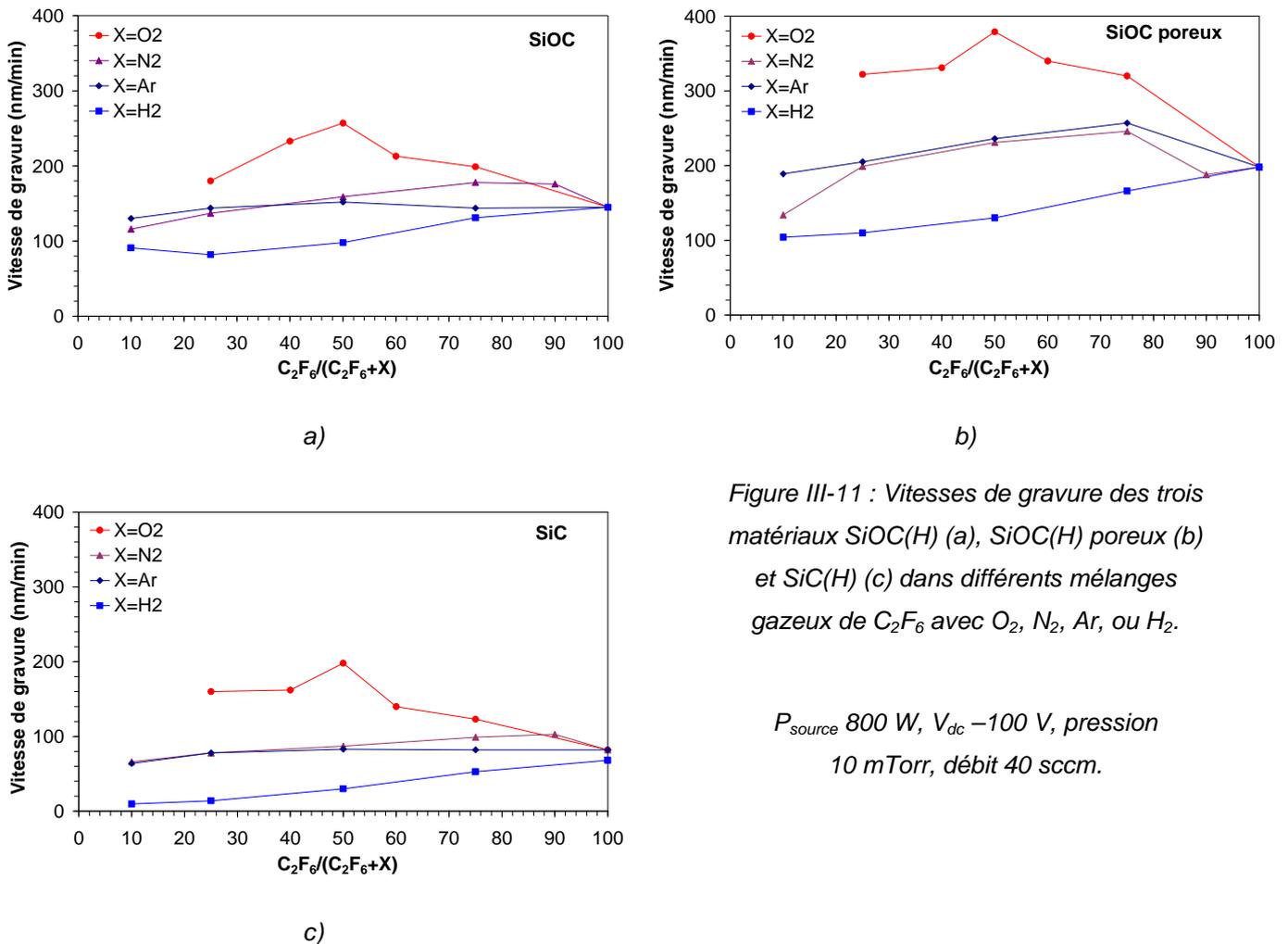


Figure III-11 : Vitesses de gravure des trois matériaux SiOC(H) (a), SiOC(H) poreux (b) et SiC(H) (c) dans différents mélanges gazeux de  $C_2F_6$  avec  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, ou  $H_2$ .

$P_{source}$  800 W,  $V_{dc}$   $-100$  V, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

La Figure III-11 présente la vitesse de gravure pour les trois matériaux pour quatre mélanges de gaz à différents pourcentages de  $C_2F_6$ . Les trois matériaux ont des comportements très semblables. Les mélanges avec de l'oxygène (●) présentent les vitesses de gravure les plus élevées de tous les mélanges. La courbe a une forme en cloche avec un maximum pour un mélange contenant 50% de  $C_2F_6$ . Avec

l'ajout d'argon (◆) comme celui d'azote (▲), les valeurs mesurées sont pratiquement égales. La vitesse de gravure est peu influencée par l'addition de ces gaz puisqu'elle reste proche de celle mesurée en plasma de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> pur, une diminution est toutefois observée pour une proportion de 10% de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. Avec l'addition d'hydrogène (■), les vitesses de gravure sont les plus faibles et elles décroissent lorsque la quantité d'hydrogène augmente.

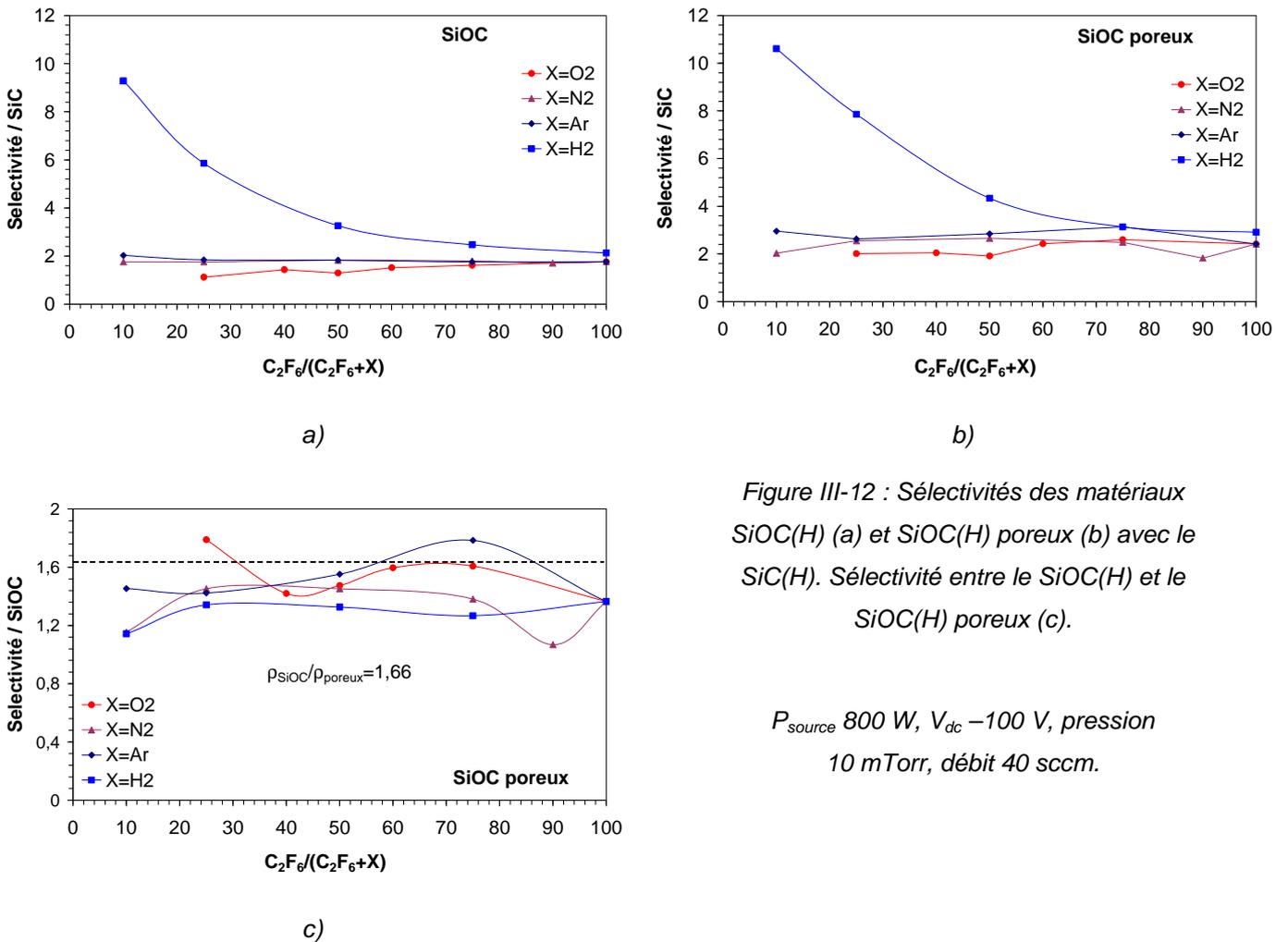


Figure III-12 : Sélectivités des matériaux SiOC(H) (a) et SiOC(H) poreux (b) avec le SiC(H). Sélectivité entre le SiOC(H) et le SiOC(H) poreux (c).

Les sélectivités calculées sont représentées sur la Figure III-12. Les figures (a) et (b) donnent la sélectivité des matériaux à faible constante diélectrique vis à vis du SiC(H), tandis que la figure (c) compare les matériaux SiOC(H) et SiOC(H) poreux. Nous constatons qu'une bonne sélectivité avec SiC(H) est obtenue uniquement avec les mélanges contenant de l'hydrogène. Etant donné que les vitesses de gravure du SiOC(H) poreux sont supérieures à celles du SiOC(H), les sélectivités sont légèrement supérieures. Les mélanges Ar, N<sub>2</sub> donnent des valeurs voisines de 2 pour SiOC(H) et de 3 pour SiOC(H) poreux. Finalement, les sélectivités avec l'addition d'oxygène sont très légèrement inférieures à celles en Ar ou N<sub>2</sub>.

Entre les deux matériaux à faible constante diélectrique, les sélectivités ne montrent pas de tendances claires en fonction du pourcentage de  $C_2F_6$ . Elles évoluent aléatoirement autour de la valeur 1,4. Cette valeur est assez proche de la valeur correspondant au rapport des densités 1,7.

Seuls les plasmas avec de l'hydrogène permettent d'obtenir une bonne sélectivité, mais cette amélioration s'effectue au détriment de la vitesse de gravure du matériau SiOC(H). Toutefois, cette vitesse reste correcte, aux alentours de 100 nm/min. Ainsi, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement l'influence des autres paramètres du plasma, telles que la puissance fournie par les générateurs au niveau de la source et du porte-substrat, dans les mélanges  $C_2F_6/H_2$ .

#### IV- Hydrogène, vitesses de gravure et paramètres plasma.

##### A- Le mélange et la polarisation.

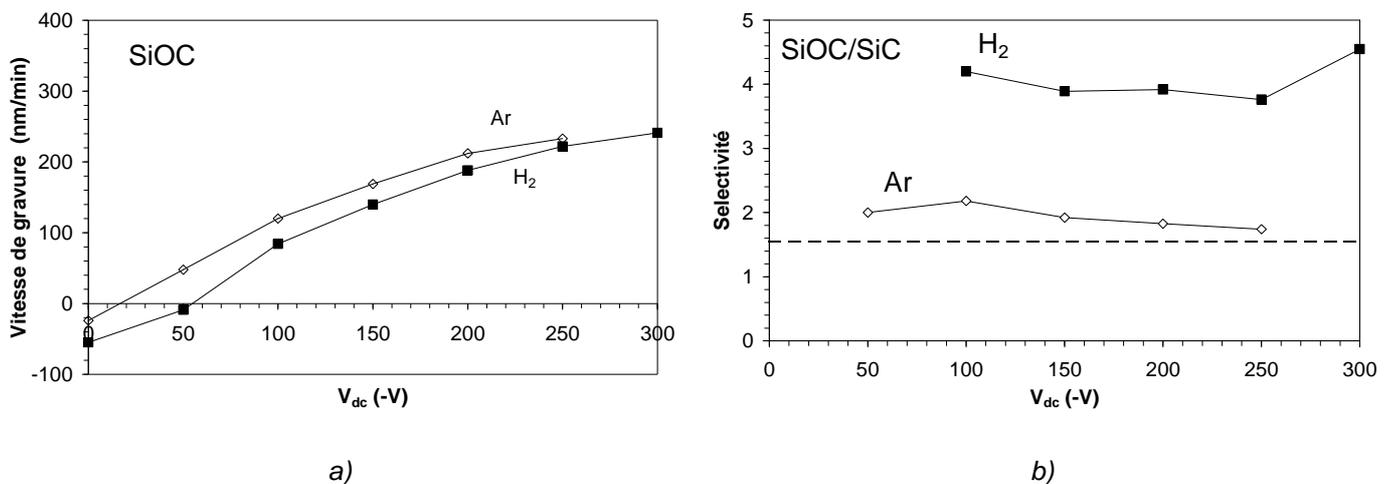
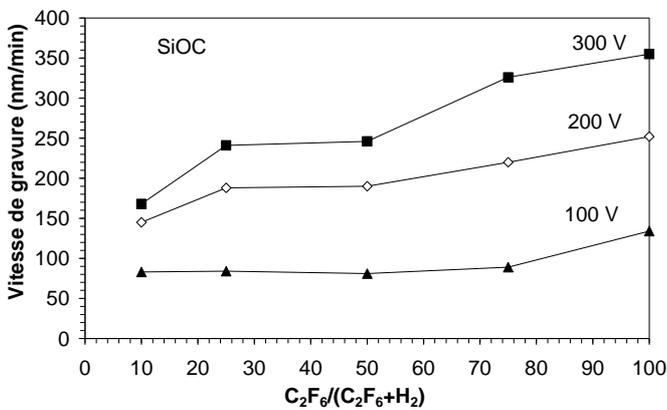


Figure III-13 : Vitesse de gravure du matériau SiOC(H) (a) et sélectivité vis à vis du SiC(H) (b) pour deux mélanges gazeux :  $C_2F_6/Ar$  et  $C_2F_6/H_2$ , 25/75,  $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

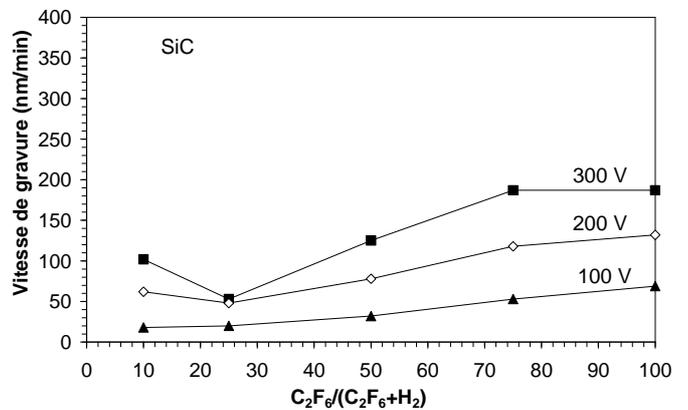
La polarisation du porte-substrat est un paramètre important car elle permet de contrôler l'énergie des ions. La Figure III-13-a donne la représentation de la vitesse de gravure en fonction de la tension d'autopolarisation du substrat pour deux mélanges de gaz contenant 25% de  $C_2F_6$  complété soit par de l'argon, soit par de l'hydrogène. L'addition d'hydrogène diminue la vitesse de gravure et ceci quelle que soit la tension. Toutefois, l'écart observé entre les mélanges  $C_2F_6/H_2$  et  $C_2F_6/Ar$  décroît lorsque la polarisation augmente. La sélectivité avec SiC(H) (Figure III-13-b), quant à elle, est globalement

inchangée avec la variation de tension. Comme la partie précédente le montrait, elle est plus élevée avec  $C_2F_6/H_2$  qu’avec  $C_2F_6/Ar$ . Nous constatons aussi une tension seuil entre un régime de dépôt et de gravure d’environ -50 V.

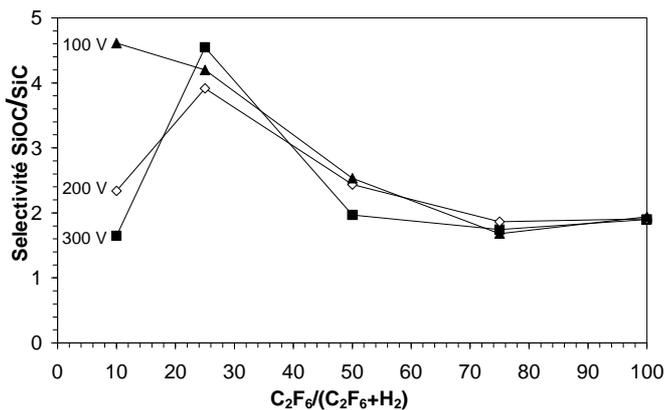
Nous allons désormais voir plus en détail, pour trois polarisations dans le régime de gravure, l’effet de l’addition d’hydrogène dans  $C_2F_6$ . Ainsi, les résultats suivants concernent la vitesse de gravure mesurée à -100 V ( $\blacktriangle$ ), -200 V ( $\diamond$ ), et -300 V ( $\blacksquare$ ). La Figure III-14 présente ces résultats, pour les matériaux SiOC(H) et SiC(H). La vitesse de gravure du matériau SiOC(H) entre 10% et 100% de  $C_2F_6$ , pour les trois valeurs de polarisation, augmente avec l’augmentation du rapport  $C_2F_6/H_2$ , de 51 nm/min à -100 V, de 107 nm/min à -200 V, et de 187 nm/min à -300 V.



a)



b)



c)

Figure III-14 : Vitesses de gravure des matériaux SiOC(H) (a) et du SiC(H) (b) pour trois tensions d'autopolarisation en fonction du pourcentage de  $C_2F_6$ . La sélectivité entre ces deux matériaux est représentée sur la figure (c).

$C_2F_6/H_2$ ,  $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

Le matériau SiC(H) présente globalement les mêmes comportements, toutefois, une anomalie est observée pour -300 V et -200 V entre 25% et 10%, avec une remontée de la vitesse de gravure. Cette “anomalie” a été systématiquement observée.

---

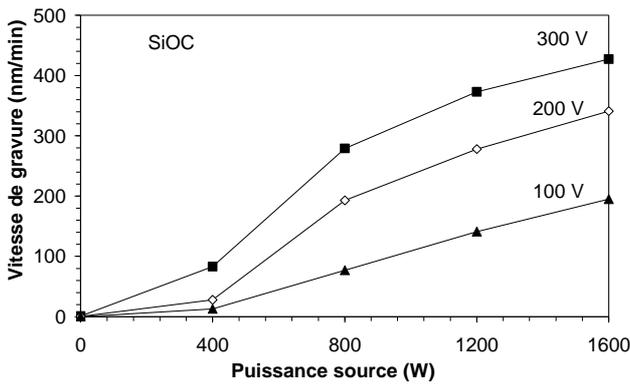
---

La sélectivité pour les trois valeurs de polarisation, augmente de 2 à 4 en passant de 100% à 25% de  $C_2F_6$ . Cette évolution est pratiquement semblable pour les trois valeurs de polarisation. L'influence de la polarisation dans cette gamme de pourcentage ne permet pas d'amélioration notable de la sélectivité. Les deux matériaux l'un par rapport à l'autre, ne présentent pas un comportement différent avec l'énergie des ions. Ils semblent beaucoup plus influencés par la chimie du plasma. Pour les faibles proportions de  $C_2F_6$  (10%), la sélectivité cette fois décroît avec la polarisation, du fait du comportement particulier du matériau SiC(H) dont la vitesse de gravure augmente pour ce faible pourcentage de  $C_2F_6$ .

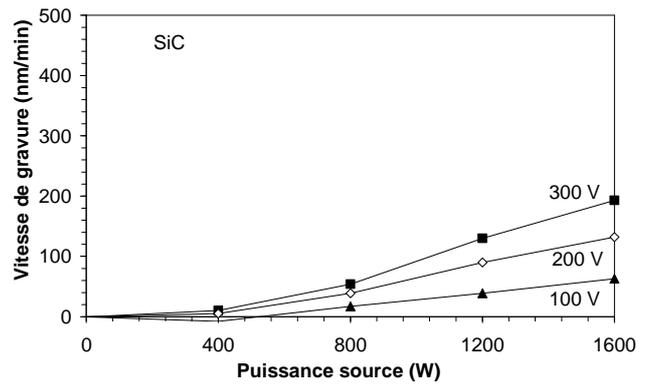
## **B- La puissance source.**

La puissance source injectée au niveau de la bobine permet par couplage inductif de contrôler la dissociation du gaz dans l'enceinte du réacteur, en modifiant la densité et la température électronique. Les mesures de vitesse de gravure et de sélectivité sur SiOC(H) et SiC(H) sont présentées sur la Figure III-15. Trois séries (pour trois tensions de polarisation  $-100\text{ V}$  ( $\blacktriangle$ ),  $-200\text{ V}$  ( $\blacklozenge$ ), et  $-300\text{ V}$  ( $\blacksquare$ )) sont représentées en fonction de la puissance source de 0 à 1600 W. En l'absence de puissance source, le plasma est créé au moyen de la puissance injectée au niveau du porte-substrat. Il s'agit donc d'un plasma obtenu avec un couplage capacitif. Dans cette configuration, nous n'avons pas un contrôle à la fois de l'énergie et du flux des ions. De surcroît le flux d'ions en plasma capacitif est 10 à 100 fois plus faible que pour un couplage inductif. Tout ceci rend ce point très différent des autres.

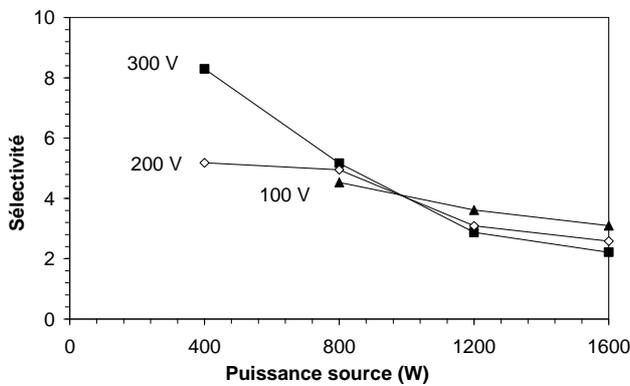
La vitesse de gravure pour les deux matériaux augmente avec la puissance source, par contre cela se fait au détriment de la sélectivité. Aux faibles puissances sources, la vitesse de gravure est faible, ceci est dû au faible flux d'ions. En effet, lorsque la source est éteinte (0 W), la puissance substrat nécessaire pour obtenir une tension d'autopolarisation de  $-300\text{ V}$  est faible, environ 40 W. Lorsque la puissance source est allumée, la puissance substrat pour la même tension est plus importante. Pour 1600 W (ou 400 W) de puissance source la puissance substrat est de 375 W (ou 100 W). Ces valeurs sont une indication qualitative de l'évolution du flux d'ions qui décroît lorsque la puissance source diminue indépendamment de la tension du porte-substrat qui est fixe.



a)



b)



c)

Figure III-15 : Vitesses de gravure des matériaux SiOC(H) (a) et du SiC(H) (b) pour trois tensions d'autopolarisation en fonction de la puissance source. La sélectivité entre ces deux matériaux est représentée sur la figure (c).

$C_2F_6/H_2$  25/75, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

La sélectivité est supérieure à 5 pour les faibles puissances sources, tandis qu'à 1600 W elle est de 3 environ. Comme observé avec le pourcentage de  $C_2F_6$  dans le mélange  $C_2F_6/H_2$ , la sélectivité entre les deux matériaux est quasi-indépendante de la polarisation. Une puissance source de 800 W permet de conserver une vitesse de gravure correcte avec une sélectivité acceptable de 5.

### C- Le débit et la pression.

Deux autres paramètres importants sont le débit et la pression du gaz injecté dans l'enceinte. Ces deux paramètres sont contrôlés indépendamment l'un de l'autre grâce à la vanne à tiroir devant le pompage turbomoléculaire. Les gravures sont effectuées avec un plasma de mélange  $C_2F_6/H_2$  25/75 une puissance source de 800 W et une polarisation de -200 V. La Figure III-16 donne les évolutions mesurées sur les matériaux SiOC(H) et SiC(H) en fonction du débit pour différentes pressions.

A pression fixe, l'augmentation du débit de 20 vers 100 sccm provoque une décroissance de la vitesse de gravure pour les deux matériaux. De même, l'augmentation de la pression a un effet semblable sur la vitesse de gravure. Ainsi, pour les pressions fortes et les débits élevés les matériaux ne sont plus gravés mais un dépôt se forme sur leur surface. Il apparaît aussi qu'il n'est pas possible d'obtenir de meilleures sélectivités, tout en conservant une vitesse de gravure convenable, en modifiant ces deux paramètres, puisque les deux matériaux ont des tendances parfaitement semblables.

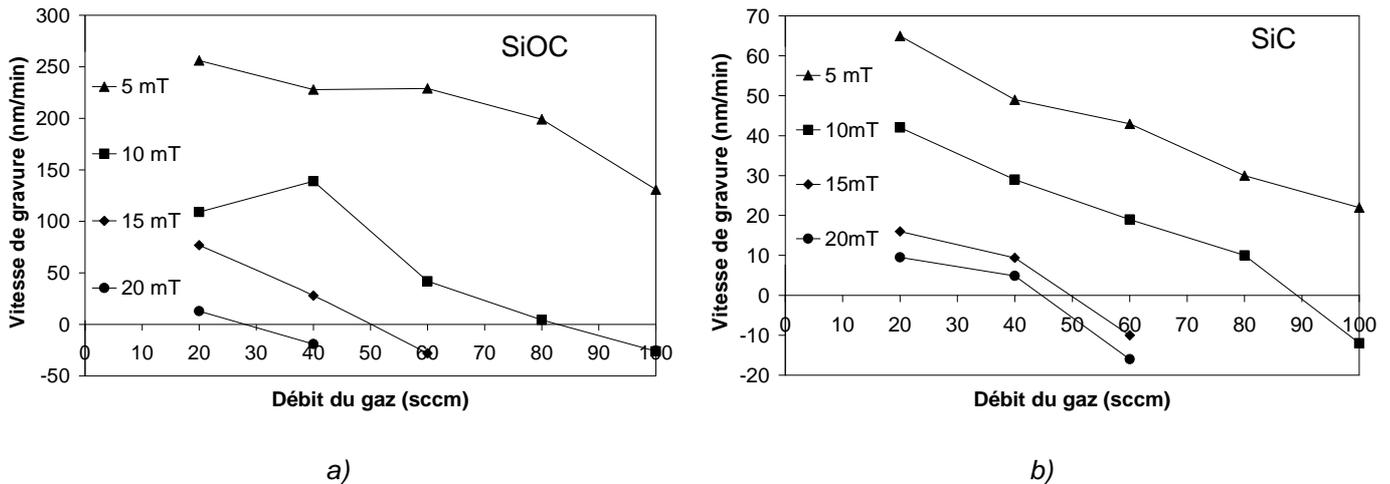


Figure III-16 : Vitesses de gravure des matériaux SiOC(H) (a) et SiC(H) (b) pour différentes pressions et débits pour des plasmas de  $C_2F_6/H_2$  (25/75), 800 W et  $-200$  V.

## V- Stabilité des constantes diélectriques après exposition au plasma.

La constante diélectrique des différents matériaux utilisés doit autant que possible ne pas être modifiée après leur exposition au plasma de gravure. Cette vérification n'est pas facile à effectuer, la méthode la plus fiable étant de métalliser les surfaces exposées afin de créer des capacités avec le diélectrique et de réaliser des mesures capacité-tension (C(V)) [Borvon03]. Une méthode plus rapide consiste à utiliser une sonde à goutte de mercure, toujours dans le but de faire une caractéristique C(V) du matériau. Nous n'avons pas utilisé ces méthodes directes, mais des mesures par FTIR. Nous obtenons ainsi les différentes liaisons présentes au sein du matériau après gravure. Par comparaison au spectre avant gravure, nous pouvons vérifier si l'intégrité du matériau a été respectée. Ainsi, nous faisons l'hypothèse que si le volume du matériau n'a pas été modifié avec le traitement plasma, alors sa constante diélectrique n'a globalement pas changé.

Les spectres présentés sur la Figure III-17 donnent les résultats obtenus après une minute de gravure dans un plasma de  $C_2F_6/H_2$  (25/75) avec une polarisation de  $-100$  V, pour les matériaux SiOC(H) (a) et SiOC(H) poreux (b). Les spectres du matériau SiOC(H) ne présentent pas de différences notables tandis que ceux du matériau poreux laissent apparaître quelques changements. Nous constatons une modification de la forme du pic Si-O-Si et une réduction de l'intensité du pic Si-CH<sub>3</sub>. De plus, après gravure une bosse est visible vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la liaison OH. Ceci indique que le matériau poreux a incorporé de l'eau, sans doute lors de la remise à l'air du matériau après la gravure. Tout indique que le plasma a eu un effet en profondeur sur le matériau poreux. La liaison OH étant fortement polarisable, la constante diélectrique du matériau poreux est certainement plus grande après gravure.

La constante diélectrique du matériau dense SiOC(H) n'est pas modifiée à la gravure ni à la remise à l'air. Par contre, le matériau poreux de part sa structure est beaucoup plus sensible aux différents traitements.

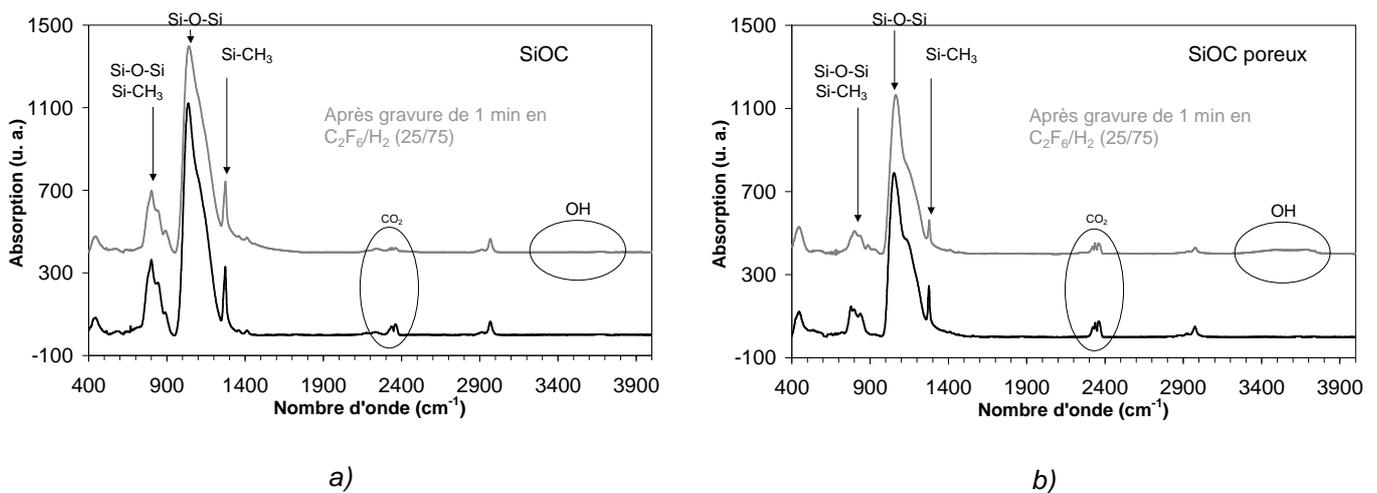


Figure III-17 : Spectres FTIR sur les matériaux SiOC(H) (a) et SiOC(H) poreux (b) après une exposition de une minute à un plasma de  $C_2F_6/H_2$  25/75 polarisé à  $-100$  V. Les spectres obtenus avant gravure sont aussi représentés pour observer les possibles modifications structurales. Les résultats ont été normalisés aux épaisseurs mesurées par ellipsométrie pour permettre une comparaison quantitative.

---

---

## VI- Etudes du dépôt et de la gravure des couches fluorocarbonées.

Les plasmas fluorocarbonés sont connus pour former des dépôts de type “polymérique” sur les surfaces exposées. Ce dépôt a une action importante dans les mécanismes de gravures des diélectriques. La partie qui suit présente l'étude effectuée sur la vitesse de gravure des dépôts de fluorocarbone obtenus à partir de différentes chimies de plasma.

### A- Protocole expérimental.

L'étude s'est déroulée en deux phases. La première consiste à déposer sur un substrat de silicium un dépôt de fluorocarbone obtenu dans des conditions de chimie, de pression, de débit, de puissance source prédéfinies, mais sans aucune puissance injectée sur le substrat. Ainsi, l'énergie des ions est faible et égale à la différence entre le potentiel plasma et le potentiel flottant s'établissant sur le porte-substrat isolé. Cette faible valeur permet de favoriser la formation d'un dépôt plutôt que la gravure du matériau. L'ellipsométrie permet de suivre en temps réel la formation du dépôt. Suite au dépôt une analyse XPS quasi *in-situ* de la surface est effectuée.

Lors de la deuxième phase, le dépôt est gravé dans les mêmes conditions expérimentales, mais une puissance est appliquée au porte-substrat permettant ainsi d'augmenter l'énergie des ions.

Les plasmas utilisés sont les mêmes que ceux précédemment présentés. A savoir les mélanges de  $C_2F_6$  avec  $H_2$ , Ar, ou  $O_2$  dans différentes proportions. La puissance source est fixée à 800 W et le débit et la pression à 40 sccm et 10 mTorr respectivement.

### B- Résultats.

#### B-1- Les dépôts.

Les plasmas de  $C_2F_6$  pur ne permettent pas d'obtenir un dépôt significatif sur un substrat de silicium. Lorsque l'on rajoute de l'oxygène, de la même manière, il n'est pas possible de mesurer une épaisseur au moyen de l'ellipsométrie. Nous nous sommes par conséquent concentrés sur l'étude des mélanges en hydrogène ou en argon. La vitesse de dépôt mesurée est reportée sur la Figure III-18-a. Avec l'argon, la vitesse de dépôt est indépendante des proportions dans le mélange. Elle reste aux alentours de

30 nm/min. Les densités atomiques (intensité du pic divisée par le facteur de sensibilité et le facteur de transmission) en carbone et en fluor varient très peu (Figure III-18-b) d'où un rapport F/C des couches constant proche de 1,4. Le pic photoélectronique du carbone montre une forte proportion de liaisons  $CF_2$  (Figure III-19-a). Ces faibles évolutions tendent à montrer que malgré la dilution d'un facteur 5 des espèces fluorocarbonées du plasma avec l'argon, les précurseurs du dépôt sont suffisants.

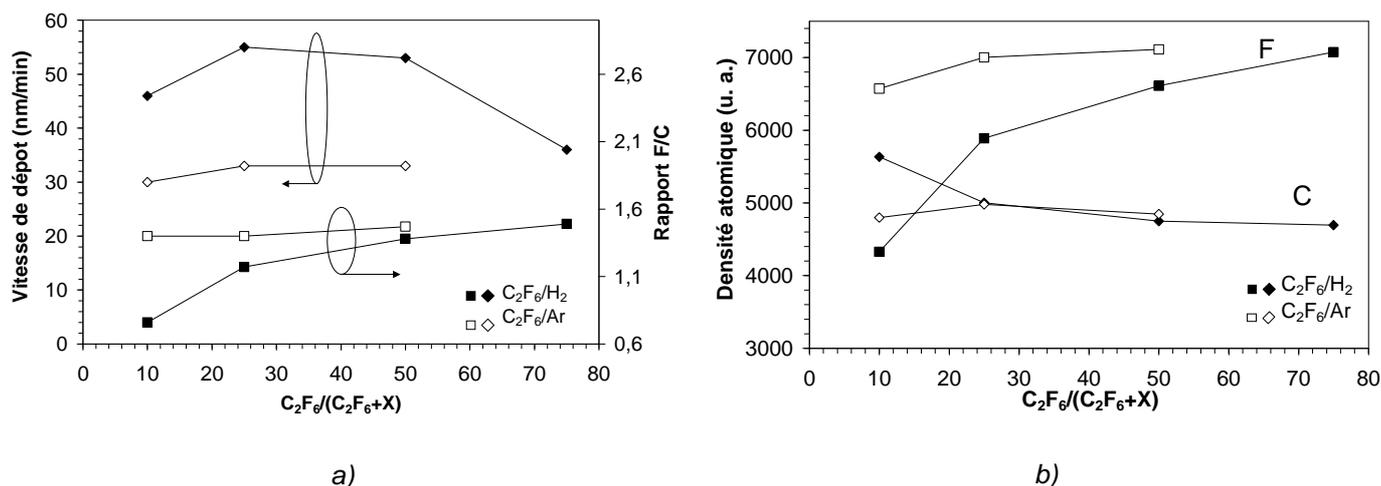


Figure III-18 : Vitesses de dépôt de fluorocarbonate en fonction du pourcentage de  $C_2F_6$  dans différents mélanges de  $C_2F_6/H_2$  et  $C_2F_6/Ar$  (a). Les intensités du pic de carbone et de fluor corrigées du facteur de sensibilité et de la fonction de transmission, sont représentées sur la figure (b).  $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm sans polarisation.

Les mélanges avec de l'hydrogène montrent plus de dynamique. La vitesse de dépôt a une forme en cloche. Pour des pourcentages de  $C_2F_6$  inférieur à 10% et supérieur à 75%, nous n'avons pas mesuré de dépôt. Par contre, l'ajout d'hydrogène permet d'augmenter la vitesse de dépôt par rapport à celle obtenue avec l'addition d'argon. Les couches apparaissent globalement aussi carbonées qu'en  $C_2F_6/Ar$ , cependant, la teneur en fluor évolue nettement. La proportion de cet élément dans la couche décroît avec l'augmentation de  $H_2$  dans le plasma. Ainsi, le rapport F/C de 1,4 à 75% de  $C_2F_6$  et identique au cas du plasma de  $C_2F_6/Ar$ , décroît jusqu'à 0,76 à 10% de  $C_2F_6$ .

Pour 10% de  $C_2F_6$ , dans le mélange  $C_2F_6/H_2$ , la couche est beaucoup plus carbonée qu'en  $C_2F_6/Ar$  (Figure III-18-b), et les liaisons monovalentes (C-F) obtenues avec les atomes de fluor en  $C_2F_6/Ar$ , peuvent être obtenues aussi avec l'hydrogène en  $C_2F_6/H_2$  (C-H). Le spectre XPS sur la zone de carbone montre en effet que les groupements très fluorés ( $CF_3$ ,  $CF_2$ ) en  $C_2F_6/H_2$  (10/90) sont minoritaires (Figure III-19-b). Cette remarque permet probablement d'expliquer que les couches soient moins fluorées en  $C_2F_6/H_2$  qu'en  $C_2F_6/Ar$ .

En augmentant le pourcentage de  $C_2F_6$ , la couche présente la même densité de carbone dans les deux mélanges. Seule l'occupation de liaisons par des atomes d'hydrogène au dépend d'atomes de fluor explique le rapport F/C plus faible en  $C_2F_6/Ar$  qu'en  $C_2F_6/H_2$ . Les spectres XPS montrent qu'il y a bien une augmentation des liaisons fluorées, en particulier la liaison  $CF_2$  (Figure III-19-b) lorsque la proportion de  $C_2F_6$  augmente dans le mélange  $C_2F_6/H_2$ . Finalement, la différence des rapports F/C entre les deux mélanges est de plus en plus faible lorsque le pourcentage de  $C_2F_6$  augmente.

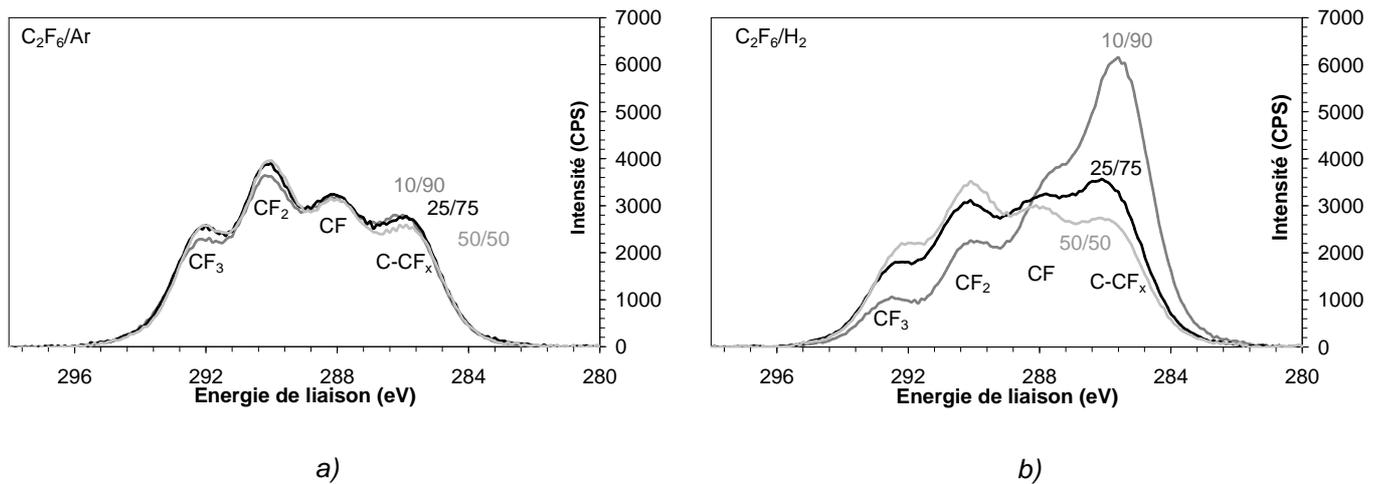


Figure III-19 : Spectres XPS de la zone du carbone après différents dépôts sur substrat de silicium avec des plasmas de  $C_2F_6/Ar$  (a) ou  $C_2F_6/H_2$  (b) (trois différents pourcentages 10/90, 25/75, 50/50).

## B-2- Les gravures.

Les dépôts obtenus en mélange  $C_2F_6/Ar$ , qui ont à peu près la même composition et la même vitesse de dépôt quel que soit le pourcentage d'argon, se gravent d'autant plus vite que la proportion en  $C_2F_6$  dans le plasma est importante. La vitesse de gravure reste toujours assez élevée, supérieure à 100 nm/min. Par contre, nous constatons que pour les forts pourcentages d'hydrogène il est très difficile de graver la couche de fluorocarbure déposée en  $C_2F_6/H_2$ , même pour une polarisation élevée de -300 V.

Ces résultats permettent de juger de la compétition dépôt-gravure dans les différentes conditions expérimentales. Nous constatons qu'en  $C_2F_6/Ar$ , les dépôts se gravent facilement quelle que soit la polarisation de -100 V à -300 V, à une vitesse supérieure à 100 nm/min, largement supérieure à celle mesurée lors des dépôts (Figure III-20-a).

Pour les pourcentages de  $C_2F_6$  supérieures à 50% en  $C_2F_6/H_2$ , la vitesse de gravure est élevée (Figure III-20-b). Pour les pourcentages inférieurs, la gravure devient difficile voir impossible. Nous sommes dans des conditions expérimentales où les mécanismes de dépôt et de la gravure ont un rendement proche.

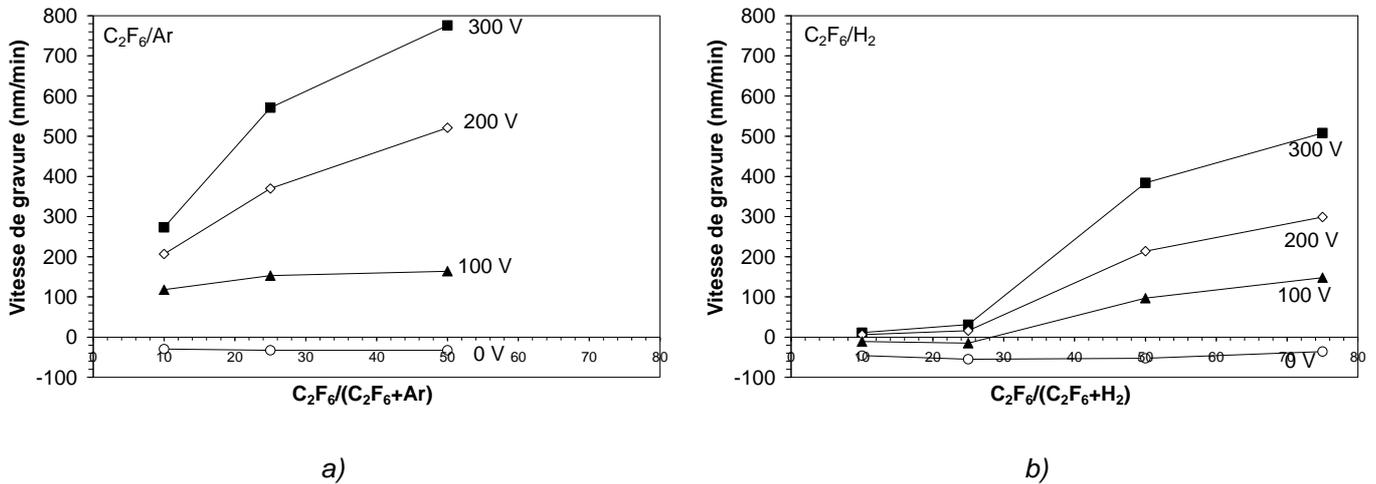


Figure III-20 : Vitesses de gravure des couches fluorocarbonées en fonction du mélange gazeux  $C_2F_6/Ar$  (a) et  $C_2F_6/H_2$  (b) et de la polarisation ( $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm).

Sur les matériaux étudiés, une diminution progressive de la vitesse de gravure est observée avec l'augmentation de la proportion d'hydrogène dans le mélange (Figure III-11). Selon cette même évolution, nous constatons que la gravure de la couche fluorocarbonée par le plasma fluorocarboné devient de plus en plus difficile. La présence d'une couche de fluorocarbonate à la surface des matériaux est sans doute l'une des causes de la diminution de la vitesse de gravure.

## VII- Analyse XPS des surfaces gravées.

L'analyse des surfaces gravées par XPS est assez difficile sur ce genre de matériaux. Tout d'abord ce sont des isolants qui par conséquent se chargent lors de l'acquisition XPS. Il est donc nécessaire de recalibrer les spectres pour déterminer les différents environnements chimiques. Ensuite, contrairement à l'oxyde de silicium par exemple, ce sont des matériaux qui contiennent déjà du carbone, or les plasmas de gravure utilisés sont eux aussi carbonés, ainsi le carbone mesuré en XPS provient soit de la couche, soit de la phase gazeuse et il est totalement impossible de les différencier. Enfin, dans ces chimies de plasma il est courant d'observer des dépôts de fluorocarbonés. Dans les cas les plus généraux,

---

---

le pic du carbone obtenu par XPS sera composé de celui du matériau initial plus ceux du fluorocarbure, soit C-F<sub>3</sub>, C-F<sub>2</sub>, C-F et C-CF<sub>x</sub>.

Cette partie présente les principaux résultats sur l'analyse après gravure de ces matériaux.

### **A- C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.**

Une analyse de la surface des matériaux SiOC(H) et SiC(H) a été effectuée après différents mélanges de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> (25/75, 50/50, 75/25), une puissance source de 800 W, une pression de 10 mTorr, un débit de 40 sccm, et une tension de polarisation de -100 V.

La forme du pic photoélectronique du carbone C 1s sur le matériau SiC(H) est pratiquement inchangée quel que soit le pourcentage de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> dans le mélange. En particulier, il n'apparaît pas de composantes fluorocarbonées significatives. Lors de l'analyse des dépôts nous avons déjà mentionné que ces plasmas n'étaient pas déposants (*cf.* chap III / VI-B-1-). Le pic du carbone est composé uniquement de la contribution du matériau initial et ainsi a servi comme référence pour recalibrer les spectres de l'effet de charge. Après alignement, il apparaît clairement une nouvelle composante sur le pic de silicium Si 2p à une énergie de liaison élevée, à 103,9 eV (Figure III-21-b). Cette nouvelle contribution est d'autant plus importante que le plasma est riche en oxygène. Les mêmes constatations peuvent être faites sur le pic d'oxygène O 1s où une nouvelle composante à 533,3 eV apparaît et croît lorsque le taux d'oxygène dans le plasma augmente. Ainsi, la couche modifiée se rapproche de plus en plus d'une couche d'oxyde de silicium sans fluor. Ces deux nouvelles contributions semblent liées l'une à l'autre et indiquent une oxydation de la surface au contact du plasma. Cependant, nous mesurons par XPS une quantité non négligeable de fluor F 1s avec une seule composante à 687,4 eV quel que soit le mélange gazeux. Cette contribution ne provient pas d'une couche fluorocarbonée puisque le pic du carbone ne présente pas les contributions correspondantes. Les atomes de fluor sont certainement incorporés au sein de la couche d'oxyde comme nous l'avons constaté lors de l'étude dans les plasmas de SF<sub>6</sub>.

Le matériau SiOC(H) présente une évolution semblable, mais moins marquée que pour le SiC(H), en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Tout d'abord, une nouvelle composante apparaît sous le pic du silicium à 103,7 eV et une sous le pic de l'oxygène à 533,3 eV. Ces deux contributions augmentent lorsque le taux d'oxygène croît dans le plasma. Ensuite, le carbone présente une contribution majoritaire alignée sur celle du matériau avant gravure, et les contributions fluorocarbonées sont quasiment absentes alors que le fluor, à 687,6 eV est en quantité importante.

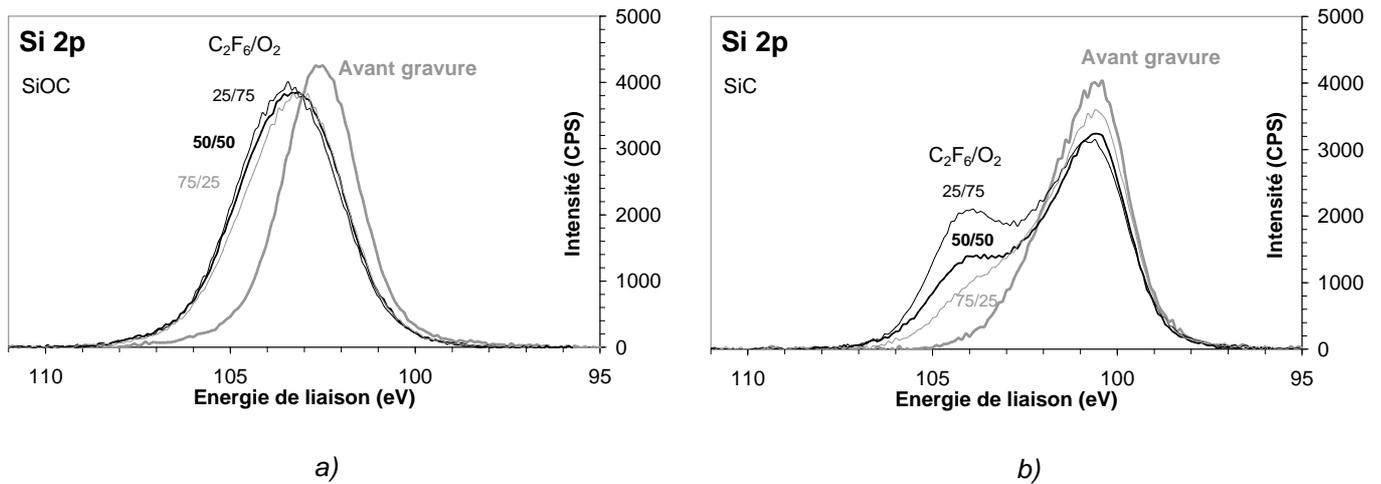


Figure III-21 : Spectres sur la zone du silicium sur le matériau SiOC(H) (a) et SiC(H) (b) avant gravure, et après gravure avec différents mélanges gazeux de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> (P<sub>source</sub> 800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm et polarisation -100 V). Une nouvelle composante à plus haute énergie cinétique apparaît et est fonction de la quantité d’oxygène dans le plasma.

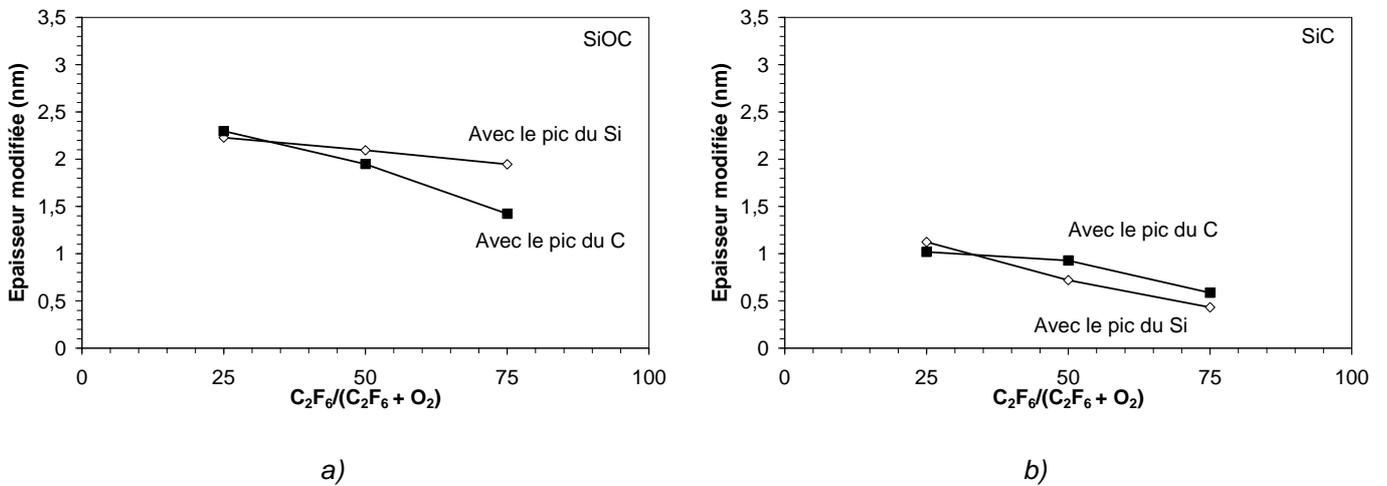


Figure III-22 : Epaisseurs de la couche modifiée se trouvant sur le matériau initial SiOC(H) (a) et SiC(H) (b), estimées par l’atténuation des pics du silicium et du carbone, après exposition aux plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> (P<sub>source</sub> 800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm).

Tout comme avec les plasmas de SF<sub>6</sub>/Ar, dans les mélanges gazeux de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, les deux matériaux présentent donc des comportements similaires, absence de couche fluorocarbonée, et apparition d’une couche modifiée d’interaction. L’épaisseur de cette couche en surface peut être estimée avec les spectres XPS en utilisant l’atténuation après gravure des composantes initiales sur le spectre du silicium et du carbone. Cette méthode a déjà été présentée lors de l’étude faite suite aux plasmas de SF<sub>6</sub>/Ar (cf.

---

---

chap. III / II-D-2-). Nous constatons que sur les deux matériaux l'analyse des deux pics photoélectroniques C 1s et Si 2p conduisent pratiquement aux mêmes valeurs (Figure III-22). Lorsque le pourcentage d'oxygène augmente dans le mélange gazeux l'épaisseur de la couche modifiée SiOCF augmente. Nous remarquons aussi que la modification se produit sur une épaisseur plus importante sur le matériau SiOC(H) que sur SiC(H).

D'un point de vue analyse de surface, ces deux matériaux ont des comportements semblables dans les plasmas de  $C_2F_6/O_2$ . La surface est modifiée par extraction du carbone et en partie oxydée par l'oxygène du plasma. Cette modification se fait sur une épaisseur plus importante lorsque la proportion d'oxygène est élevée. Les atomes de fluor ne sont pas présents sous la forme d'une couche de fluorocarbure mais liés aux atomes de silicium.

### **B- $C_2F_6/Ar$ .**

Des analyses semblables à celles réalisées en plasma d'oxygène ont été effectuées pour différents pourcentages d'argon dans le mélange gazeux et en utilisant les conditions expérimentales standards. Les quantifications atomiques sur les spectres XPS nous donnent de très faibles évolutions avec la proportion d'argon dans le mélange (Figure III-23). Les pics photoélectroniques du silicium et de l'oxygène, comme précédemment, laissent apparaître chacun une nouvelle composante attribuée à une couche d'interaction  $SiO_xF_y$ .

Le pic photoélectronique du carbone, cette fois, présente des composantes attribuables à la présence d'une couche fluorocarbonée (Figure III-24-a). Toutefois, ces composantes sont peu intenses et mal définies sur nos spectres. De plus, la position et la forme du pic sont inchangées quel que soit le mélange étudié. Ainsi, même si dans un premier temps, il est difficile de conclure sur la quantité exacte de fluorocarbures sur la surface du matériau, nous pouvons affirmer que cette proportion reste pratiquement constante pour tous les mélanges de  $C_2F_6/Ar$ .

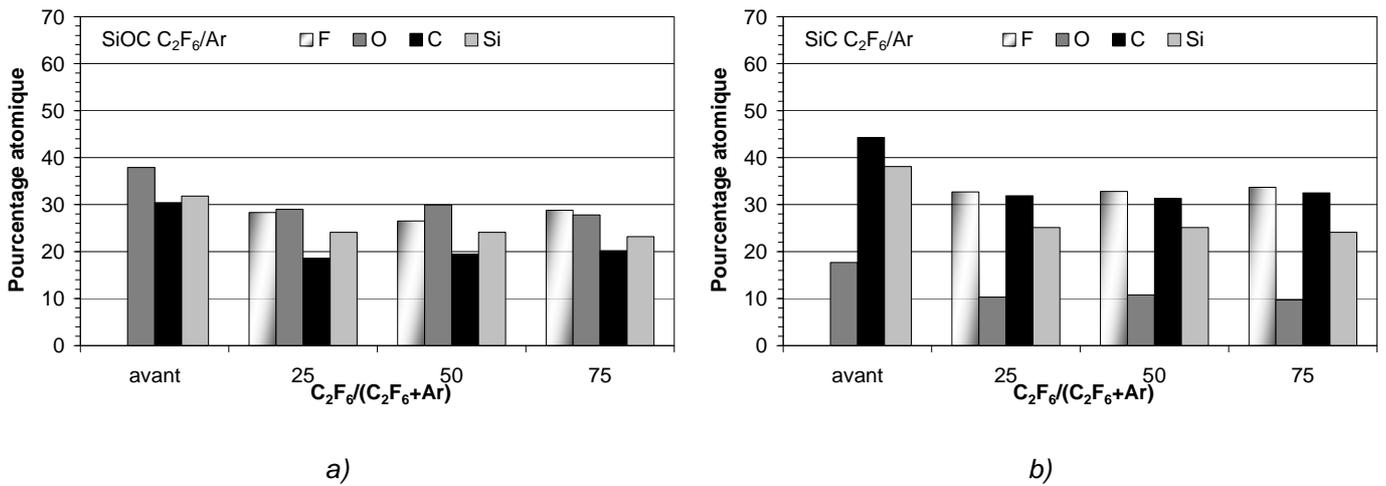


Figure III-23 : Histogrammes représentant les compositions en fluor, oxygène, carbone, et silicium en surface sur les matériaux SiOC(H) (a) et SiC(H) (b). La composition avant gravure est montrée, suivie de trois conditions de mélange en C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar ( $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm).

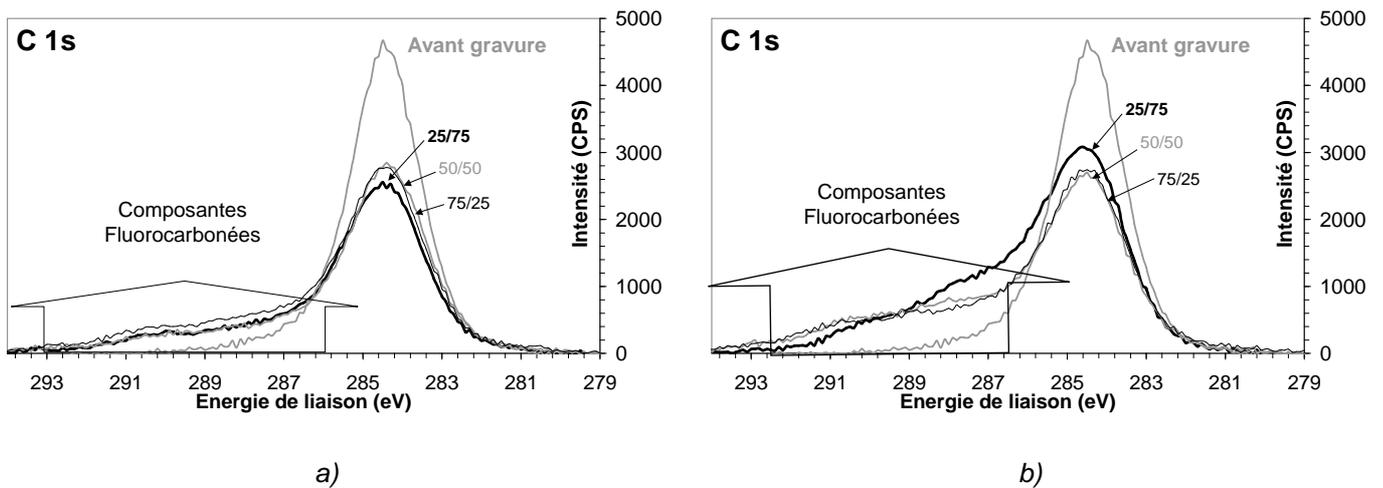


Figure III-24 : Spectres XPS sur SiOC(H) de la zone du carbone après différentes gravures dans des plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar (a) et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> (b) (trois différents pourcentages 25/75, 50/50, 75/25 et  $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm et polarisation -100 V). La présence de composantes fluorocarbonées (CF<sub>x</sub>) est montrée. La quantité de fluorocarbone apparaît plus importante sur les matériaux gravés dans les plasmas contenant de l'hydrogène.

### C- C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>.

Les plasmas contenant de l'hydrogène permettent d'obtenir de meilleures sélectivités avec en contrepartie une diminution de la vitesse de gravure. Les analyses XPS montrent cette fois une présence

non négligeable de fluorocarbonate (Figure III-24-b) aussi bien sur le matériau SiOC(H) que sur le matériau SiC(H). La présence de cette couche entraîne une réduction de l'attaque physico-chimique du plasma, ce qui par conséquent diminue la vitesse de gravure.

La position du pic de silicium s'est légèrement déplacée vers les énergies de liaison plus élevées (Figure III-24). Comme, pour les chimies de gravure précédemment étudiées, ce déplacement est attribué à la présence de deux composantes, celle de la couche initiale et celle d'une couche intermédiaire de formulation  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ . Ainsi, sur ces matériaux, après gravure nous avons la superposition de trois zones, la première étant la couche initiale, ensuite une zone moins carbonée mais contenant du fluor, enfin une zone fluorocarbonée.

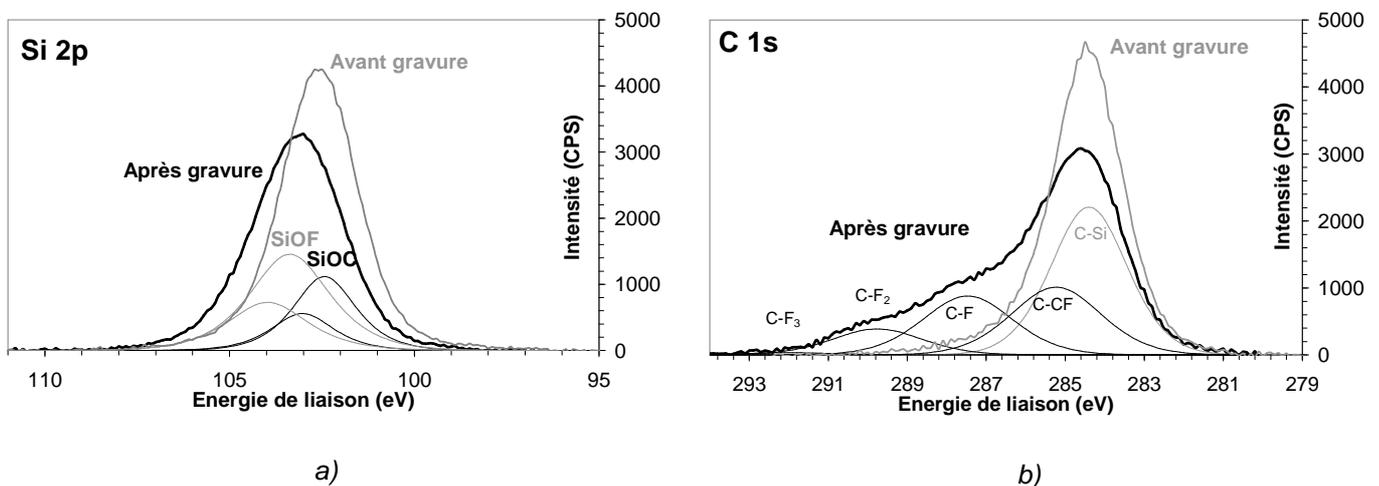


Figure III-25 : Spectres sur la zone du silicium (a) et du carbone (b) du matériau SiOC(H) avant gravure, et après gravure en plasma  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$  25/75 ( $P_{\text{source}}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm et polarisation  $-100$  V). Le silicium se décompose en deux contributions, alors que des contributions de fluorocarbonate apparaissent sur le pic de carbone.

## VIII- Analyse semi-quantitative des spectres XPS.

### A- Structures des matériaux après leur gravure.

Ces analyses XPS indiquent comment les surfaces des matériaux sont structurées après leur exposition aux plasmas fluorocarbonés.

Tout d’abord les analyses après exposition au plasma de SF<sub>6</sub> permettent de montrer l’absence d’une couche de fluorocarbonés. Par contre le fluor forme avec le matériau SiOC(H) ou SiC(H) une couche d’interaction SiOF ou SiF respectivement, en remplaçant les atomes de carbone de la structure. En plasma fluorocarboné tel que C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, les couches semblent avoir un comportement semblable puisque nous observons les composantes caractéristiques de cette couche d’interaction SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. Toutefois, avec l’addition d’hydrogène ou d’argon, une couche fluorocarbonée est observée, en particulier lors d’une addition importante d’hydrogène. La Figure III-26 donne une représentation schématique de la composition en profondeur des couches, déduite des analyses XPS. Il faut indiquer que cette représentation est idéalisée, et que les interfaces entre les couches ne sont certainement pas aussi planes et franches. Malgré tout l’obtention des épaisseurs indiquées peut fournir des informations quant aux mécanismes de gravure.

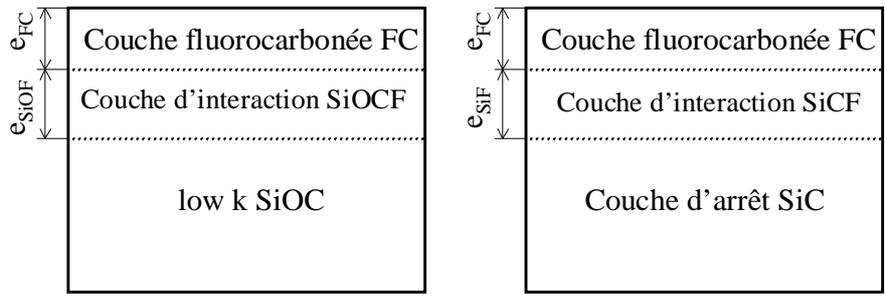


Figure III-26 : Représentation schématique de la structure en profondeur des couches exposées à des plasmas fluorocarbonés.

A partir de ce schéma composé de la superposition de deux couches sur la couche initiale, il est possible d’exprimer les équations reliant les intensités des différents pics observés sur le spectre XPS aux épaisseurs des différentes couches.

Les photoélectrons qui proviennent de la couche initiale traversent les deux couches d’où la formule suivante si l’on considère dans un premier temps que le libre parcours moyen λ<sub>x</sub> ne dépend pas du milieu traversé.

$$I_X^{SiOC} = K f_X T_X n_X^{SiOC} \exp\left(-\frac{e_{FC} + e_{SiOCF}}{\lambda_X}\right) \quad \text{avec } X = \text{Si, O, et C} \quad (\text{III.7})$$

avec *K*, la constante d’appareillage liée à la source, *f<sub>x</sub>* le coefficient de sensibilité de l’élément considéré et *T<sub>x</sub>* le facteur de transmission de l’analyseur en énergie.

Pour les photoélectrons de la couche d'interaction :

$$I_X^{SiOCF} = K f_X T_X n_X^{SiOF} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{e_{SiOCF}}{\lambda_X}\right) \right\} \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_X}\right) \quad \text{avec } X = \text{Si, O, C et F (III.8)}$$

Enfin, pour la couche fluorocarbonée :

$$I_X^{FC} = K f_X T_X n_X^{FC} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_X}\right) \right\} \quad \text{avec } X = \text{F, et C} \quad \text{(III.9)}$$

Il apparaît au travers de ces différentes formules que la détermination fine de la structure superficielle de la couche mince est plutôt ardue, d'autant plus que le modèle considéré de deux couches est trop strict par rapport à la réalité. Nous avons beaucoup d'inconnues, tout d'abord les différentes intensités des matériaux purs (ou les densités atomiques  $n_X$ ), et les deux épaisseurs  $e_{FC}$ ,  $e_{SiOF}$ .

## B- Estimation de l'épaisseur totale sur les matériaux.

### B-1- En fonction du mélange $C_2F_6/H_2$ ou $C_2F_6/Ar$ .

Nous avons toutefois, comme pour les études après les plasmas de  $SF_6$  et d'argon, estimé l'atténuation des pics du carbone et du silicium du matériau initial (III.7). Cette estimation s'appuie sur la décomposition des différents pics photoélectroniques dont celui du carbone, qui contrairement à précédemment avec  $SF_6$  possède plusieurs composantes : les composantes fluorocarbonées et la composante du matériau initial. L'atténuation donne la somme des deux épaisseurs ( $e_{FC} + e_{SiOF}$ ). Les épaisseurs calculées sont reportées sur la Figure III-27, chacune pour un type de mélange  $C_2F_6/Ar$  ou  $C_2F_6/H_2$ . Les épaisseurs calculées avec le pic du silicium et avec le pic de carbone sont représentées.

Nous obtenons globalement les mêmes tendances, quel que soit le pic photoélectronique utilisé, toutefois l'épaisseur obtenue avec le pic du silicium est toujours supérieure à celle obtenue avec le pic du carbone. Pour les mélanges de  $C_2F_6/Ar$  une légère augmentation de l'épaisseur totale est observée lorsqu'on diminue la proportion de  $C_2F_6$  dans le plasma. Cette tendance est beaucoup plus importante en  $C_2F_6/H_2$ , où l'ajout important d'hydrogène entraîne une nette augmentation de l'épaisseur totale trouvée.

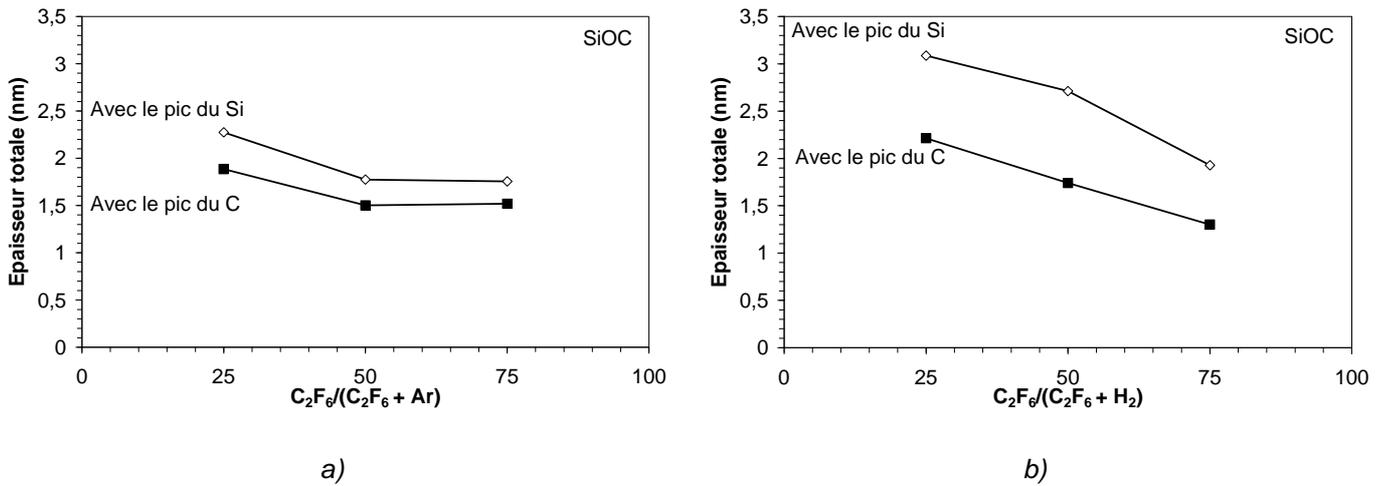


Figure III-27 : Epaisseurs de la couche modifiée et fluorocarbonée se trouvant sur le matériau initial SiOC(H), estimée par l'atténuation des pics du silicium et du carbone, après exposition aux plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> (a) et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar (b) (P<sub>source</sub> 800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm et polarisation -100 V).

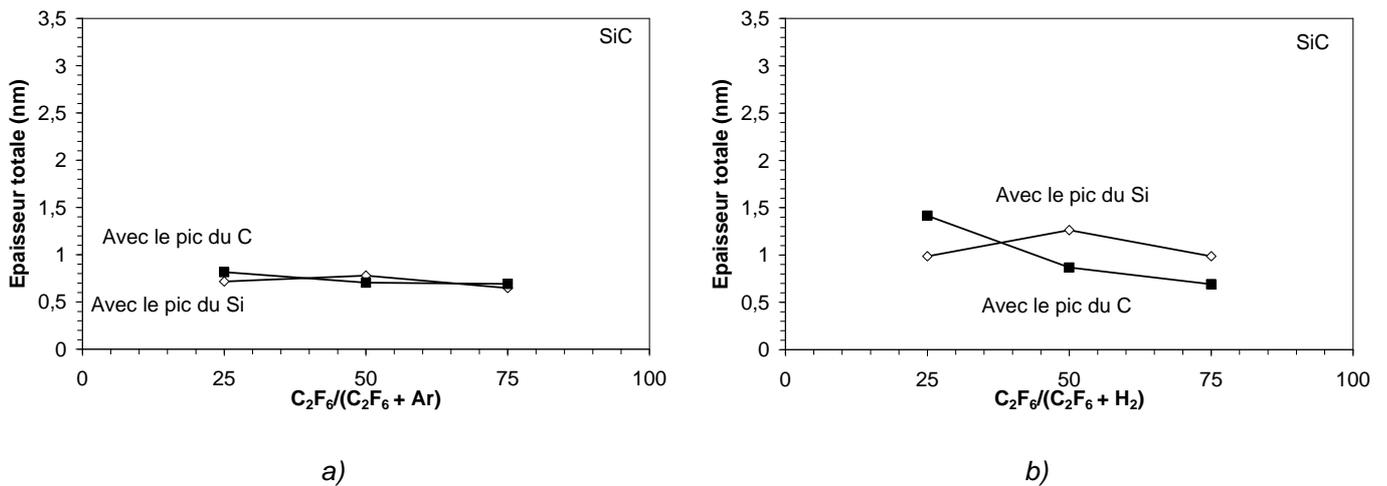


Figure III-28 : Epaisseurs de la couche modifiée puis fluorocarbonée se trouvant sur le matériau initial SiC(H) estimée par l'atténuation des pics du silicium et du carbone, après exposition aux plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> (a) et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar (b) (P<sub>source</sub> 800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm et polarisation -100 V).

Les mêmes développements peuvent être utilisés pour le matériau SiC(H). Les épaisseurs calculées sur ce matériau sont représentées sur la Figure III-28. Comme pour le matériau SiOC(H), les tendances obtenues sont identiques avec les deux pics photoélectroniques étudiés, notons au passage qu'un très bon accord est obtenu suite aux plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar. Dans ce dernier plasma, l'épaisseur totale ne change pratiquement pas quel que soit le pourcentage. Par contre, suite aux plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>, comme pour le matériau SiOC(H), une augmentation de l'épaisseur totale est observée lorsque la

proportion d'hydrogène dans le mélange croît. Les épaisseurs sont aussi légèrement plus importantes suite aux plasmas de  $C_2F_6/H_2$  que suite aux plasmas de  $C_2F_6/Ar$ .

### B-2- En fonction de la tension d'autopolarisation en $C_2F_6/H_2$ .

Nous avons plus particulièrement étudié le plasma de  $C_2F_6/H_2$  dans la proportion 25/75, puissance source 800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm, les meilleures sélectivités étant obtenues avec ces conditions. Afin de compléter nos connaissances sur les mécanismes de gravure se produisant en surface des matériaux, nous avons étudié l'influence de la polarisation ou bombardement ionique. Les analyses ont été effectuées après gravure sous trois polarisations  $-100$  V,  $-200$  V, et  $-300$  V. Les résultats sont reportés sur la Figure III-29.

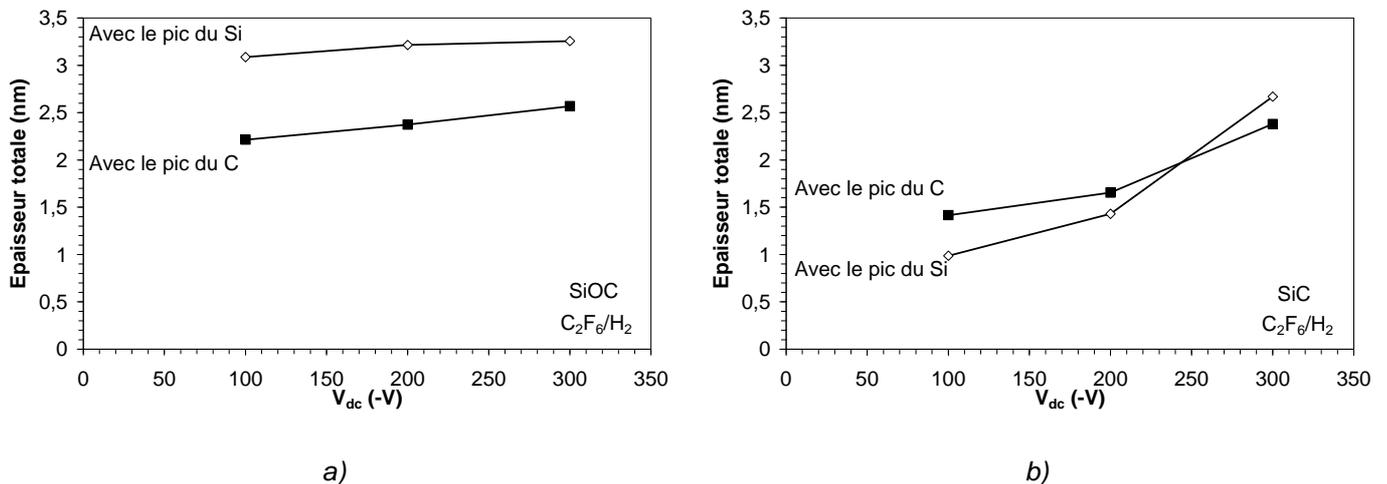


Figure III-29 : Épaisseurs de la couche modifiée puis fluorocarbonée en fonction de la tension d'autopolarisation, sur les matériaux initiaux SiOC(H) (a) et SiC(H) (b) estimée par l'atténuation des pics du silicium et du carbone, après exposition aux plasmas de  $C_2F_6/H_2$  25/75,  $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

Pour les deux pics photoélectroniques, les tendances sont encore semblables pour les deux matériaux. Ainsi, les décompositions et la méthode utilisées lors du traitement de ces spectres XPS semblent correctes. L'épaisseur totale en surface montre un comportement différent selon le matériau. Lorsque la polarisation augmente, l'épaisseur totale modifiée augmente sur le matériau SiC(H), cette tendance est beaucoup plus faible sur le matériau SiOC(H) où globalement l'épaisseur n'est pas modifiée.

Nous avons une estimation de l'épaisseur totale modifiée qui comprend la couche fluorocarbonée et la couche d'interaction. Les ions énergétiques bombardant la surface modifient sur

---

---

quelques nanomètres la composition chimique du matériau initial, et favorisent certainement l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'interaction sur les deux matériaux. Par contre, le bombardement ionique n'est sans doute pas un facteur favorisant la présence de la couche fluorocarbonée. L'étude de cette couche sera approfondie dans la prochaine partie.

Si l'on compare les deux matériaux, il apparaît rapidement que quelle que soit la méthode utilisée et les plasmas étudiés, nous obtenons toujours une épaisseur totale plus importante sur le matériau SiOC(H) que sur le matériau SiC(H). Ce résultat est surprenant puisque nous nous attendions à ce que la différence de vitesse de gravure entre les deux matériaux et la meilleure sélectivité en  $C_2F_6/H_2$  soient dues à une couche de protection de type fluorocarbonée. Nous nous proposons d'apporter des éclaircissements quant à ce point particulier dans la partie suivante.

## **C- Caractéristiques de la couche fluorocarbonée.**

### **C-1- En fonction du mélange $C_2F_6/H_2$ ou $C_2F_6/Ar$ .**

#### **1 / Intensité des composantes fluorocarbonées et rapport F/C.**

Pour l'instant, nous avons donné uniquement une estimation de l'épaisseur totale ( $e_{FC} + e_{SiOF}$ ), et non de l'épaisseur de chacune d'elle. Malheureusement la détermination de ces deux valeurs séparément semble impossible. En effet, nous avons deux couches totalement inconnues avec des valeurs de  $I_x^\infty$  indéterminées. A défaut, nous pouvons toutefois connaître l'évolution de la couche fluorocarbonée. Le signal du pic de carbone provient de la couche initiale mais aussi de la couche fluorocarbonée. Ainsi, l'intensité totale de ce signal permet de suivre la quantité de fluorocarbène sur la surface et ainsi d'avoir une idée de l'évolution de l'épaisseur (Figure III-30). Une autre information intéressante qui peut être déduite de ces composantes est le rapport F/C de la couche (Figure III-31).

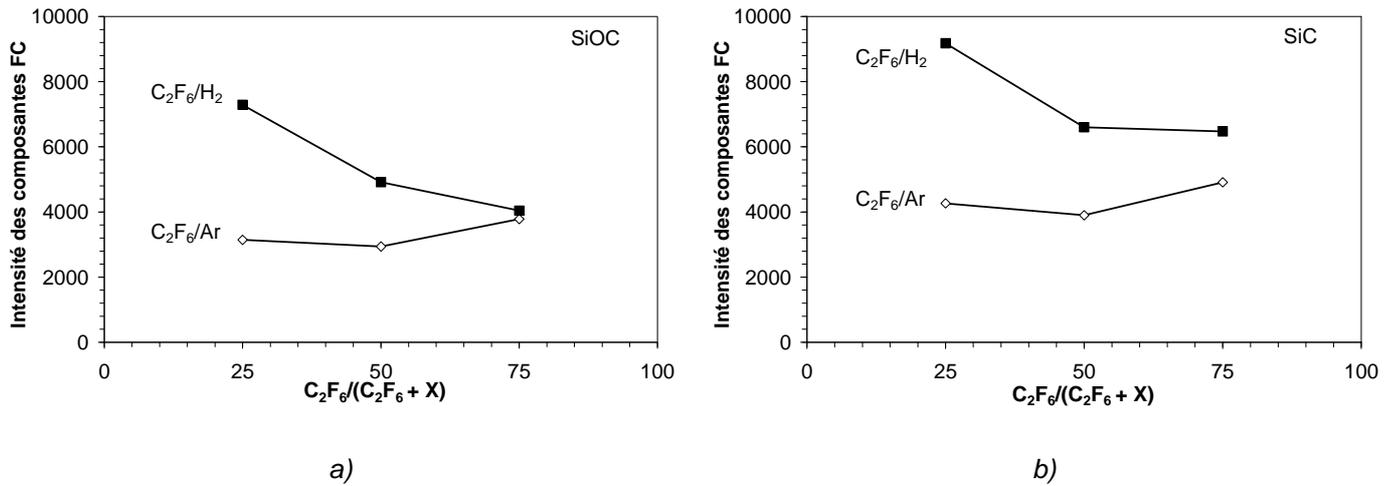


Figure III-30 : Intensité totale des composantes fluorocarbonées du pic photoélectronique du carbone pour le matériau SiOC(H) (a) et le matériau SiC(H) (b) en fonction de différents mélanges  $C_2F_6/H_2$  et  $C_2F_6/Ar$  ( $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm et polarisation  $-100$  V).

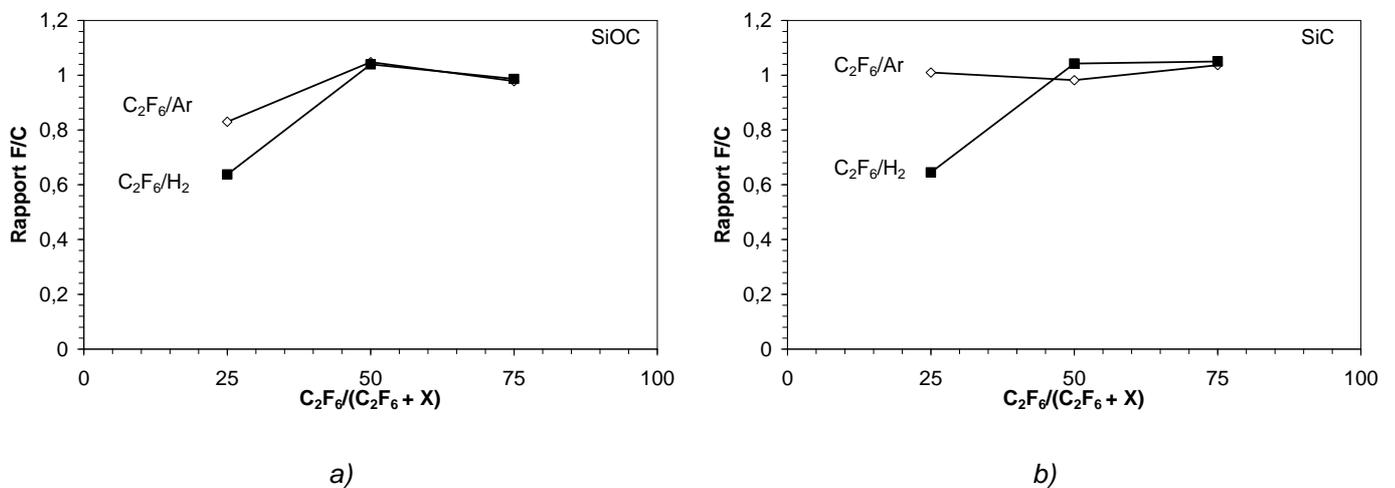


Figure III-31 : Rapport F/C de la couche fluorocarbonée sur SiOC(H) (a) et SiC(H) (b) en fonction de différents mélanges  $C_2F_6/H_2$  et  $C_2F_6/Ar$  ( $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm et polarisation  $-100$  V).

A titre d'information, l'intensité totale du signal fluorocarboné du pic photoélectronique du carbone est calculée avec la formule suivante :

$$I_{FC} = I_{CF_3} + I_{CF_2} + I_{CF} + I_{CCF_x} \quad (III.10)$$

---

---

Selon le mélange étudié les tendances sont différentes (Figure III-30), par contre elles sont semblables entre les deux matériaux SiOC(H) et SiC(H). Pour les plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar, l'intensité reste globalement inchangée sur la gamme des pourcentages étudiés. Le rapport F/C est lui aussi constant et proche de un (Figure III-31). Par contre en C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>, la proportion de fluorocarbure croît et le rapport F/C décroît lorsque le pourcentage de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> diminue dans le mélange.

Quantitativement, les intensités mesurées sur le matériau SiOC(H) sont inférieures à celles sur le matériau SiC(H). Par contre, les rapports F/C sont identiques entre les deux matériaux. Nous constatons ainsi que la composition de la couche est plutôt contrôlée par le plasma, où les plasmas très hydrogénés forment les couches les moins fluorées. Nous avons observé les mêmes tendances lors de l'étude des dépôts de fluorocarbure (*cf.* chap. III / VI-).

Les pics photoélectroniques du silicium et du carbone, nous ont donné l'épaisseur totale de la couche modifiée et fluorocarbonée sur les matériaux SiOC(H) et SiC(H). Cette méthode nous a permis dans un second temps d'obtenir des caractéristiques de la couche fluorocarbonée. Les résultats sont intéressants puisque les épaisseurs sur SiC(H) sont plus faibles que sur SiOC(H) alors que les intensités des composantes d'origine fluorocarbonées sont plus importantes sur SiC(H) que sur SiOC(H). Nous pouvons soupçonner que sur SiC(H) la couche fluorocarbonée est plus épaisse que sur SiOC(H), alors que la couche d'interaction est plus faible, la somme donnant finalement une épaisseur totale plus grande sur SiOC(H). Nous proposons par la suite une méthode qui permet de confirmer cette hypothèse.

## **2 / Calcul de la proportion de fluorocarbure dans l'épaisseur totale.**

Le seul élément commun dans la couche d'interaction et la couche fluorocarbonée est le fluor. Il est malheureusement impossible d'avoir la proportion relative de chacune des couches sur l'épaisseur totale en décomposant le pic de fluor F 1s. En effet, les composantes caractéristiques de chacune des couches (F-C et F-Si) sont trop proches en énergie. Par contre, grâce au pic photoélectronique du carbone et sa décomposition effectuée précédemment, il est possible de calculer la concentration de fluor dans la couche fluorocarbonée, avec les composantes CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub> et CF. A partir de cette concentration de fluor, les développements présentés dans la suite ont pour but de donner une idée de la proportion de fluorocarbure dans la couche totale.

Avec la décomposition du pic photoélectronique du carbone, nous calculons l'intensité équivalente en fluor à partir de l'expression suivante :

$$I_{F\ par\ C}^{FC} = 3 \times I_{CF_3} + 2 \times I_{CF_2} + I_{CF} \quad (III.11)$$

Cette intensité équivalente en fluor obtenue sur le carbone n'est malheureusement pas exactement celle de la contribution de la couche fluorocarbonée sur le pic photoélectronique du fluor à cause des facteurs de sensibilités, de transmissions, et des longueurs d'atténuation. Pour s'en convaincre reprenons les équations standards d'intensités en fonction des épaisseurs de couche.

L'intensité  $I_{F\ par\ C}^{FC}$  peut s'exprimer autrement, en fonction de l'épaisseur  $e_{FC}$ , et de la densité atomique en fluor  $n_F^{FC}$  dans la couche fluorocarbonée (équation (III.9)) :

$$I_{F\ par\ C}^{FC} = K f_C T_C n_F^{FC} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_C}\right) \right\} \quad (III.12)$$

Cette équation peut paraître légèrement ambiguë puisqu'elle est valable pour le spectre du carbone uniquement (d'où les paramètres  $f_C$ ,  $T_C$ , et  $\lambda_C$ ), mais elle est fonction de la densité atomique en fluor. Elle est uniquement vraie grâce à la décomposition du carbone faite avec des environnements de stœchiométrie F/C connue.

L'intensité sur le pic photoélectronique du fluor de la contribution provenant de la couche fluoro-carbonée est :

$$I_{F\ par\ F}^{FC} = K f_F T_F n_F^{FC} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_F}\right) \right\} \quad (III.13)$$

Les deux équations (III.12) et (III.13) sont très semblables, mais ils demeurent des différences sur les facteurs de sensibilité ( $f_C$ ,  $f_F$ ), de transmission ( $T_C$ ,  $T_F$ ), et de longueur d'atténuation ( $\lambda_C$ ,  $\lambda_F$ ). Toutefois, l'ensemble de ces paramètres est connu  $f_C = 0,34$ ,  $f_F = 1$ ,  $T_C = 32$ ,  $T_F = 54$ ,  $\lambda_C = 2,8$  nm,  $\lambda_F = 2$  nm. Ainsi, le rapport de ces deux expressions peut être calculé et après quelques simplifications on obtient la formule suivante :

$$\frac{I_{F\ par\ C}^{FC}}{I_{F\ par\ F}^{FC}} = \frac{f_C T_C \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_C}\right) \right\}}{f_F T_F \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{e_{FC}}{\lambda_F}\right) \right\}} = A(e_{FC}) \quad (III.14)$$

Ce rapport dépend explicitement de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée qui est un paramètre inconnu. Cependant, les libres parcours moyens inélastiques ( $\lambda_C$  et  $\lambda_F$ ) estimés avec les travaux de *Tanuma* [Tanuma91] [Tanuma93] ont des valeurs suffisamment proches (respectivement 2,8 nm et 2 nm) pour que sur les épaisseurs possibles de fluorocarbone, forcément inférieures aux épaisseurs totales calculées, le rapport soit pratiquement constant. Le calcul de ce rapport pour une épaisseur de fluorocarbone allant de 0 à 5 nm donne un résultat passant de 0,14 à 0,18, et une valeur moyenne de 0,165. Il s'agit d'un exemple extrême où l'épaisseur totale de 5 nm est importante, par conséquent, il apparaît que la dépendance du rapport en fonction de l'épaisseur de fluorocarbone est faible. Ainsi pour les différentes conditions, nous avons pris la valeur moyenne du rapport entre 0 et l'épaisseur totale trouvée dans la condition expérimentale considérée. Cette correction effectuée, nous en déduisons l'intensité de fluor qui participe au spectre XPS du fluor F 1s.

Ensuite, nous faisons le rapport entre cette intensité et l'intensité totale du spectre du fluor.

$$\frac{I_{F \text{ par } F}^{FC}}{I_F} = \frac{I_{F \text{ par } C}^{FC}}{A_{\text{moy}}} \frac{1}{I_F} \quad (\text{III.15})$$

Il apparaît, heureusement, que nous avons systématiquement une intensité provenant de la couche fluorocarbonée inférieure à l'intensité totale, ce qui confirme qu'une quantité importante du signal du spectre du fluor provient d'une couche d'interaction entre le matériau initial et la couche fluorocarbonée.

Une autre information peut être déduite de ce rapport puisque plus ce rapport est proche de un, plus la couche fluorocarbonée est importante au détriment de la couche intermédiaire. Ce rapport nous donne donc une estimation de la part relative qu'occupe les fluorocarbones dans l'épaisseur totale modifiée (couche fluorocarbonée et couche intermédiaire).

### **3 / La proportion de fluorocarbone dans la couche modifiée.**

Les résultats de ces différents calculs sont donnés sur la Figure III-32. Avec les plasmas de mélanges gazeux  $C_2F_6/H_2$  la proportion de fluorocarbone est plus importante que pour les mélanges gazeux  $C_2F_6/Ar$ . Les rapports sont aussi légèrement plus élevés sur le matériau SiC(H) que sur le matériau SiOC(H). Ainsi, nous montrons que bien que les épaisseurs modifiées totales soient plus grandes sur SiOC(H) que sur SiC(H), la couche fluorocarbonée est plus épaisse sur SiC(H).

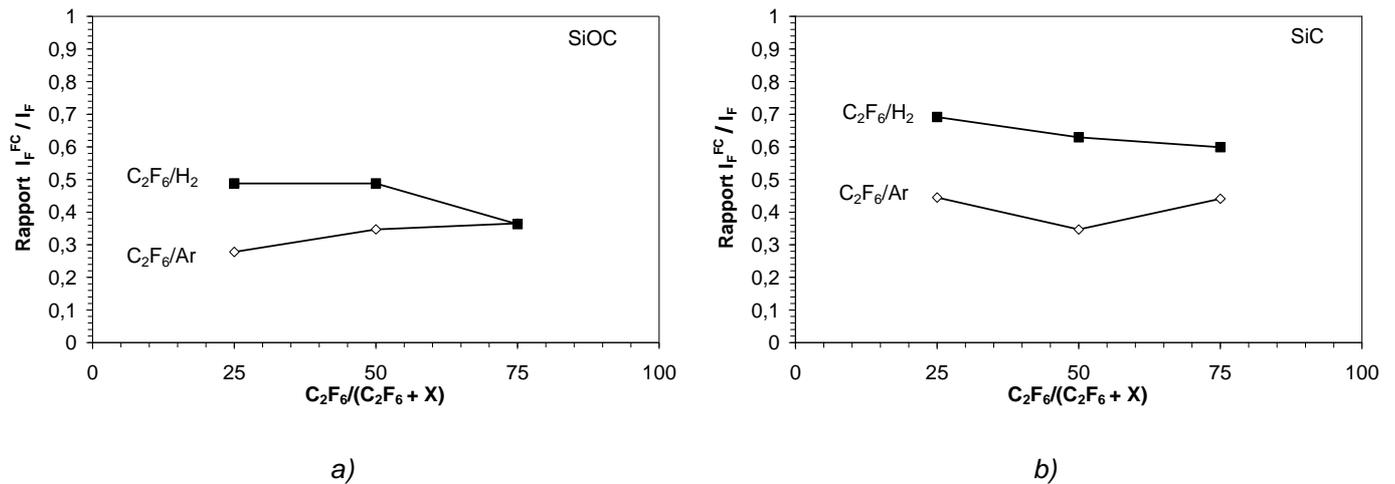


Figure III-32 : Rapport  $I_{F_{parF}}^{FC} / I_F$  sur SiOC(H) (a) et SiC(H) (b) en fonction de différents mélanges  $C_2F_6/H_2$  et  $C_2F_6/Ar$ . Ce rapport donne une estimation de la proportion de la couche fluorocarbonée dans l'épaisseur totale modifiée.

#### 4 / Influence de la couche fluorocarbonée sur les vitesses de gravure.

La comparaison entre les intensités de fluorocarbonate -équivalentes à l'épaisseur de fluorocarbonate- et les vitesses de gravure met en avant le lien qui existe entre ces deux paramètres. Les intensités constantes sont corrélées à des vitesses de gravure constantes (avec l'argon), par contre l'intensité qui augmente en  $C_2F_6/H_2$  est corrélée à une décroissance de la vitesse (avec l'hydrogène). Bien entendu d'autres paramètres interviennent sur les mécanismes de gravure, comme le flux d'ions qui sera présenté par la suite, mais l'effet de la couche est ici mis en évidence.

La Figure III-33 permet d'observer l'influence de la couche de fluorocarbonate sur la vitesse de gravure. Nous observons que lorsque l'intensité de la composante fluorocarbonée augmente la vitesse de gravure des matériaux décroît globalement ce qui est la tendance attendue.

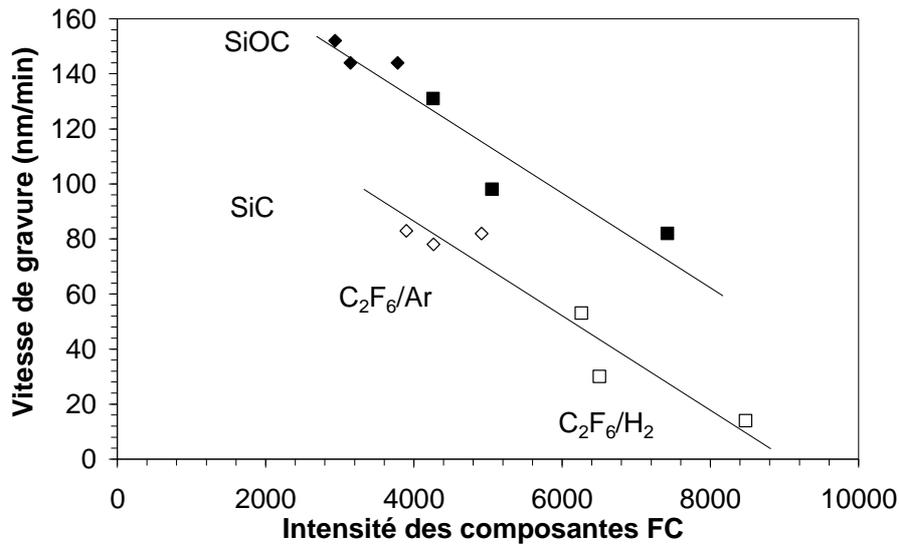


Figure III-33 : Vitesses de gravure des matériaux SiOC(H) et SiC(H) en fonction de l'intensité des composantes fluorocarbonées dans le pic photoélectronique du carbone en C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar (◆) et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> (■) ( $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm et polarisation -100 V).

**C-2- En fonction de la tension d'autopolarisation en C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>.**

Nous rappelons quelques résultats précédemment obtenus. En fonction de la tension d'autopolarisation, l'épaisseur totale sur le matériau SiOC(H) est plus importante que sur SiC(H). Sur le matériau SiC(H), l'épaisseur totale augmente avec l'énergie des ions, sur le matériau SiOC(H) les variations sont faibles (Figure III-29).

La Figure III-34 donne l'intensité totale des composantes fluorocarbonées et le rapport F/C de la couche obtenue sur les deux matériaux. Comme précédemment, nous pouvons également utiliser le rapport  $I_{F\ par\ F}^{FC} / I_F$  afin d'obtenir une estimation des variations de  $e_{FC}$ . Sur le matériau SiC(H), l'intensité totale des composantes FC, tout comme le rapport  $I_{F\ par\ F}^{FC} / I_F$ , croit avec la polarisation, ce qui indique que non seulement l'épaisseur totale modifiée augmente, mais que cette épaisseur est principalement composée de fluorocarbure pour les polarisations élevées. Sur le matériau SiOC(H), après une augmentation de l'intensité des composantes FC entre -100 V et -200 V de polarisation, l'intensité reste constante pour -300 V. Le rapport  $I_{F\ par\ F}^{FC} / I_F$  reste quant à lui constant pour toutes les polarisations. Ces quelques résultats nous indiquent que la formation de fluorocarbure est limitée pour des polarisations élevées uniquement sur le matériau SiOC(H). Ainsi, la couche fluorocarboné ne disparaît pas, même pour les polarisations élevées. Ces matériaux ne sont donc jamais dans des conditions de pulvérisation réactive,

et nous avons systématiquement une couche limitant la diffusion des espèces gravantes. Nous pouvons aussi noter que le rapport F/C de la couche fluorocarbonée est le même sur les deux matériaux comme l'étude en fonction du mélange gazeux l'avait montrée.

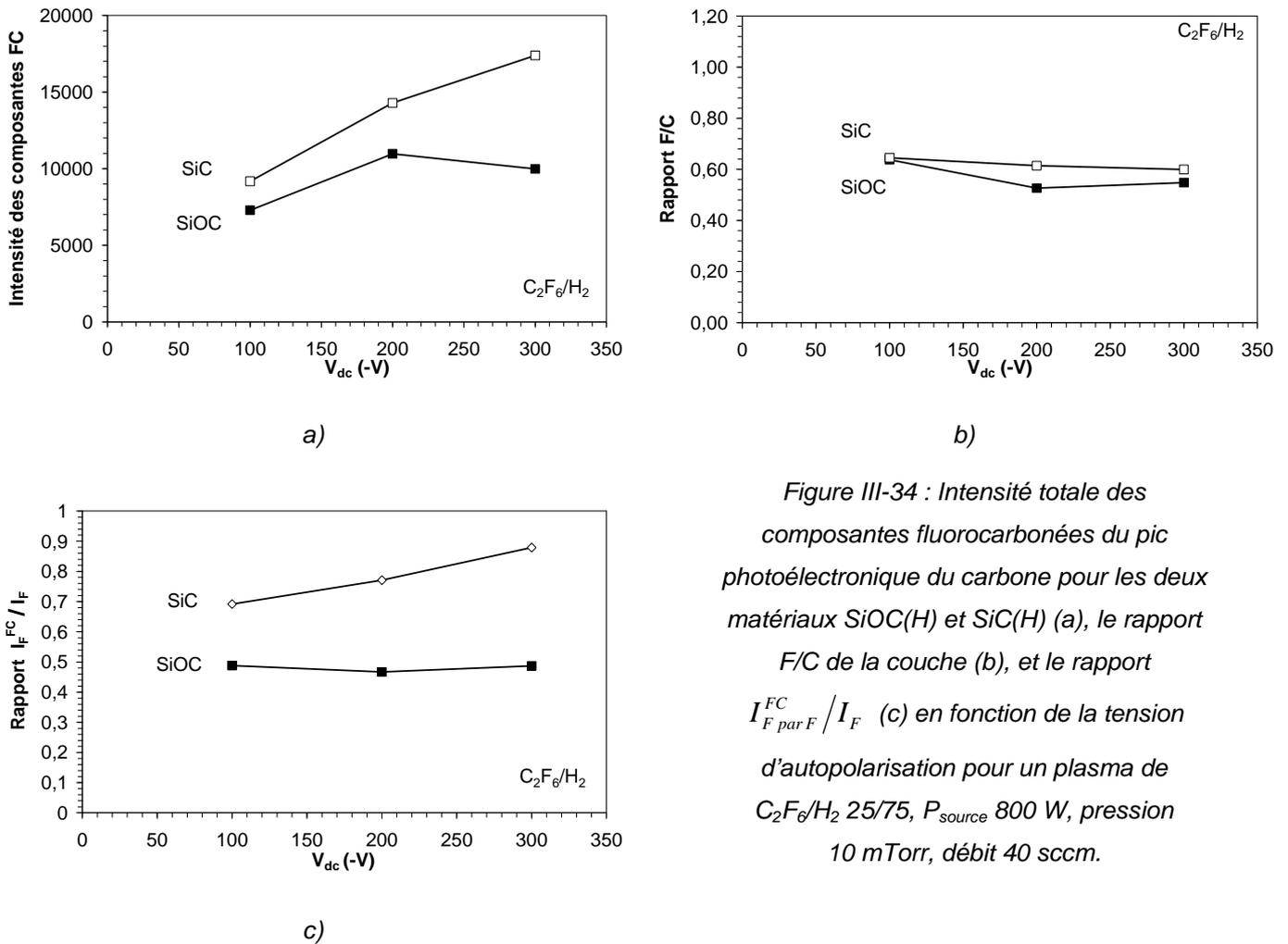


Figure III-34 : Intensité totale des composantes fluorocarbonées du pic photoélectronique du carbone pour les deux matériaux SiOC(H) et SiC(H) (a), le rapport F/C de la couche (b), et le rapport  $I_{F par F}^{FC} / I_F$  (c) en fonction de la tension d'autopolarisation pour un plasma de  $C_2F_6/H_2$  25/75,  $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

## D- Conclusion sur les analyses XPS.

Nous constatons que l'estimation d'épaisseurs ainsi que les caractéristiques d'un profil bicouche sur un matériau connu est loin d'être facile. La difficulté majeure concerne la détermination des intensités caractéristiques des couches superficielles. Par conséquent, nous avons utilisé une méthode qui donne la somme de l'épaisseur des deux couches. Le bon accord obtenu entre la détermination effectuée sur le pic du carbone et sur le pic du silicium nous permet d'être confiant sur la décomposition utilisée. L'épaisseur totale sur SiOC(H) est trouvée supérieure à celle sur SiC(H). Ainsi ce résultat apparaît insuffisant pour expliquer les mécanismes de gravure. Par conséquent, nous avons développé deux méthodes d'estimation

des caractéristiques de la couche fluorocarbonée qui utilisent le pic photoélectronique du carbone mais aussi celui du fluor. Nous avons estimé ainsi la proportion de fluorocarbone dans l'épaisseur totale. Les résultats concordants des deux méthodes, nous ont permis de confirmer que la couche de fluorocarbone est plus importante sur le matériau SiC(H) que sur le matériau SiOC(H) et que plus cette épaisseur est importante plus la vitesse de gravure est faible pour les deux mélanges gazeux  $C_2F_6/Ar$  et  $C_2F_6/H_2$ . L'étude de la polarisation pour les plasmas de  $C_2F_6/H_2$  montre qu'il y a toujours sur les deux matériaux un important signal de fluorocarbone, même pour des énergies ioniques élevées. Malgré un modèle de surface simplifié qui ne reflète pas totalement la réalité, et des spectres difficiles à traiter, il a été possible d'obtenir des informations importantes sur les mécanismes de gravure à la surface des différents matériaux.

## IX- Analyse du plasma.

### A- Mesures actinométriques du fluor.

Une analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique (Optical Emission Spectroscopy) a été effectuée sur la raie atomique du fluor à 703,7 nm, dans les différents mélanges  $C_2F_6/Ar-H_2-O_2$ . Le monochromateur utilisé est un spectromètre à réseau Jobin Yvon HR640 de 640 mm de focale. La détection est faite par une barrette de 1024 photodiodes recevant simultanément l'intégralité du spectre transmis par le réseau. Le domaine spectral reçu est d'environ 60 nm avec un réseau de 600 traits/mm. La technique de l'actinométrie avec la raie de l'argon à 750,4 eV a été utilisée afin d'obtenir une estimation de l'évolution de la concentration en fluor dans la décharge [Coburn80]. Il s'agit de faire le rapport  $I_F/I_{Ar}$  qui est supposé proportionnel à la densité en fluor atomique dans le plasma. Plus de détails sur le dispositif expérimental utilisé avec notre réacteur sont présentés dans les thèses précédentes du laboratoire [Gaboriau01a] [Rolland00].

Pour les mélanges avec  $H_2$  ou  $O_2$ , le débit d'argon est maintenu constant et faible à 0,5 sccm. Pour les mélanges contenant de l'argon une renormalisation du rapport actinométrique a été effectuée pour avoir des valeurs comparables à celles d'un débit équivalent de 0,5 sccm.

$$\left( \frac{I_F}{I_{Ar}} \right)_{norm} = \left( \frac{I_F}{I_{Ar}} \right) \frac{\% Ar \text{ dans mélange}}{\% Ar \text{ de référence}} \quad (III.16)$$

Le %Ar dans le mélange est variable selon le mélange gazeux de  $C_2F_6/Ar$  étudié. Par contre le %Ar de référence est constant puisqu'il correspond à celui souhaité de 0,5 sccm d'argon pour un débit total de 40,5 sccm, soit une valeur de 1,23 %.

Les résultats des mesures sont représentés sur la Figure III-35.

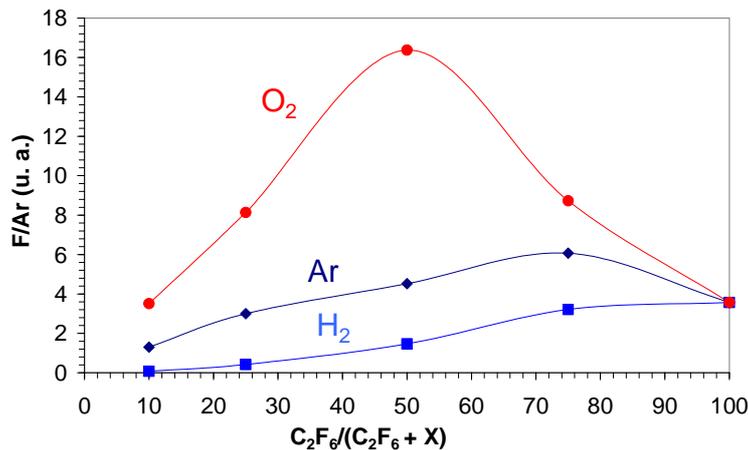


Figure III-35 : Evolution du rapport actinométrique  $F/Ar$  dans les mélanges gazeux  $C_2F_6/Ar-H_2-O_2$ .

Le rapport actinométrique dans les mélanges  $C_2F_6/O_2$  est le plus élevé. Il présente une évolution en cloche avec un maximum à 50%. Ensuite, viennent les mélanges avec l'argon. Le rapport augmente légèrement à l'ajout de 25% d'argon et ensuite décroît avec la réduction de la quantité de  $C_2F_6$  dans la décharge. La dernière série, avec  $H_2$ , a les rapports les plus faibles. Ainsi, l'introduction d'hydrogène dans la décharge permet de réduire la quantité de fluor par rapport aux mélanges avec l'argon. Cette évolution a déjà été observée dans notre réacteur [Gaboriau01a] mais aussi dans d'autres dispositifs [Miyata96]. Le mécanisme suggéré est la consommation du fluor par l'hydrogène atomique du plasma en phase gazeuse ou éventuellement aux parois pour donner la molécule HF.

## B- Le flux d'ions par utilisation d'une sonde plane polarisée en RF.

Le flux d'ions est aussi un des paramètres majeurs de la gravure des matériaux par plasma. Sa détermination pour les plasmas fluorocarbonés, comme nous l'avons précédemment mentionné, est difficile pour plusieurs raisons. D'une part ces plasmas sont polymérisants et déposent des couches

---

---

minces isolantes sur toutes les surfaces en contacts. Dans certains cas on peut s'affranchir de ce problème en utilisant une sonde de *Langmuir* et une procédure de nettoyage rigoureuse [Gaboriau01b]. D'autre part, elles présentent de fortes instabilités qui se manifestent par des oscillations des densités en espèces chargées et de la température électronique sur des échelles de temps de l'ordre de la milliseconde [Gaboriau01b]. Ces variations sont attribuées aux ions négatifs présents dans des quantités non négligeables dans ces plasmas contenant des espèces très électronégatives comme le fluor et/ou l'oxygène [Tuszewski96] [Lieberman99] [Chabert01] [Marakhtanov03].

Dans les plasmas plus classiques et stables, le flux d'ions est fixé par le taux de dissociation et les mécanismes d'ionisation qui se produisent au sein du plasma, si on admet que la mesure ne modifie pas le plasma à proximité de la sonde. Avec une sonde cylindrique, le flux d'ions est mesuré en polarisation négative de la pointe, mais plus la polarisation est importante, plus la gaine qui se forme autour de la sonde est épaisse, et ainsi plus la surface à partir de laquelle les ions arrivent sur la sonde est grande. Par conséquent, le courant ionique ne sature pas, bien que le flux d'ions soit constant dans le plasma. Différentes théories dont les théories orbitales et les calculs de *Laframboise* [Laframboise66] [Clements78] sont très utilisées pour obtenir la valeur du flux d'ions avec ces mesures. Or ces théories ne sont plus valables en plasmas électronégatifs où le critère de *Bohm* ne s'applique plus.

Pour toutes ces raisons, l'utilisation d'une sonde électrostatique classique pour mesurer le flux d'ions n'est pas appropriée. Nous avons utilisé une autre technique qui consiste à mesurer le courant collecté par une surface plane dans le plasma. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de faire cette mesure mais l'une d'elle présentée dans l'article de *Braithwaite et al* [Braithwaite96] permet de s'affranchir des nombreux problèmes précédemment mentionnés. Tout d'abord, la géométrie plane de la sonde permet cette fois d'obtenir une saturation du courant collecté sur la surface.

Comme nous venons de le décrire le problème provient de l'influence de la polarisation sur la taille de la gaine et donc sur la surface d'attraction des ions. Avec une géométrie plane, la surface d'attraction et la surface polarisée sont identiques quelle que soit l'épaisseur de la gaine, seulement si on néglige les effets de bords. Cette condition est vérifiée si la surface polarisée est grande devant l'épaisseur de la gaine. Il existe une autre solution, qui consiste à ajouter autour de la sonde collectrice principale qui est un disque généralement, une deuxième surface -un anneau- qui sera polarisée à la même tension mais qui ne servira pas pour la mesure du courant. Cet anneau dont le diamètre intérieur doit être proche du diamètre du disque, permet d'avoir une surface d'attraction identique à la surface du disque central quelle que soit la polarisation.

La sonde plane permet aussi d'avoir le flux d'ions même pour les plasmas qui déposent des couches isolantes. La polarisation de la sonde plane s'effectue non pas avec une tension continue mais avec une tension radiofréquence au travers d'une capacité, ce qui permet de développer une tension d'autopolarisation sur la sonde. Une fois cette tension obtenue, il s'agit de couper le signal radiofréquence, la sonde qui est à une tension négative (celle précédemment obtenue avec la radiofréquence) attire les ions qui viennent annuler progressivement la charge en surface. Le flux d'ions étant constant, la tension de la sonde décroît initialement linéairement avec le temps (Figure III-36). La mesure de cette décroissance permet de calculer ce flux d'ions.

$$\frac{dV_{sonde}}{dt} = eS_{sonde} \frac{\Phi_{ions} - \Phi_{elec}(V_{sonde})}{C_{sonde}} \quad (\text{III.17})$$

$V_{sonde}$  est la tension mesurée sur la sonde,  $S_{sonde}$  est la surface de collection,  $C_{sonde}$  est la capacité d'isolement. Si la tension initiale est suffisamment élevée alors la barrière de potentiel est trop importante pour les électrons ( $\Phi_{elec} = 0$ ) et seul le flux d'ions ( $\Phi_{ions}$ ) est collecté.

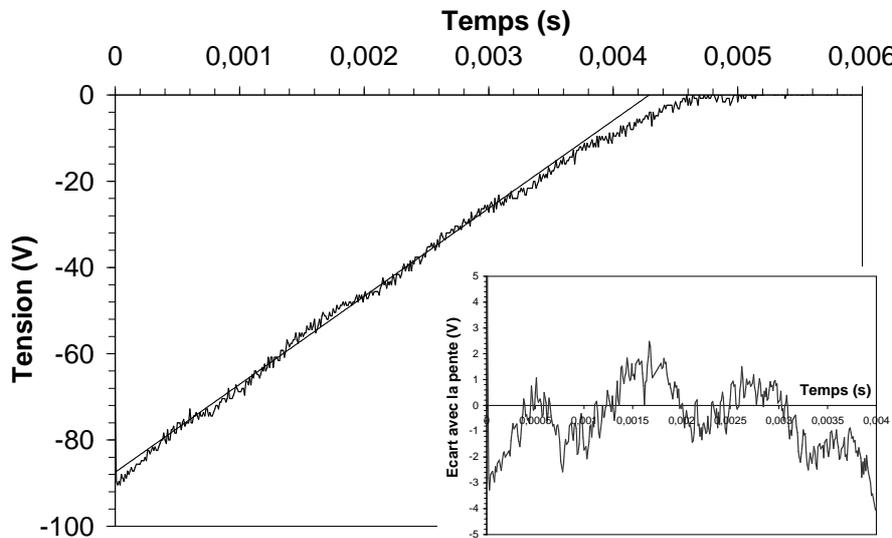


Figure III-36 : Zone de décroissance de la tension mesurée sur le disque d'une sonde plane lorsque la tension RF est coupée. La partie linéaire permet de déterminer le flux d'ions constant du plasma. Des oscillations autour de la valeur moyenne sont observées, cet écart est présenté sur la figure insérée, et vient des instabilités du plasma. ( $C_2F_6$   $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm).

Lorsqu'un dépôt se forme sur la surface de la sonde cela se traduit électriquement par l'ajout en série avec  $C_{sonde}$  d'une capacité dans le circuit. Si le dépôt n'est pas trop épais, la diminution de la tension

d'autopolarisation provoquée par cette capacité a peu d'importance du moment que la tension soit suffisante pour repousser totalement les ions à l'extinction de la RF.

Pour les plasmas instables lors de la décroissance, des fluctuations autour de la pente moyenne sont observées. La Figure III-36 donne un exemple de mesure dans des conditions d'instabilités en plasma de  $C_2F_6$  pur. L'écart avec la pente est représenté sur la figure et permet d'observer les oscillations dues aux instabilités du plasma. Ces fluctuations qui sont relativement faibles montrent que la modulation du flux d'ions est modérée [Chabert01]. L'échantillonnage aléatoire au cours des instabilités avec une sonde de *Langmuir* rend difficile la détermination du flux d'ions moyen. Par contre avec une sonde plane, nous constatons qu'il est assez facile de mesurer le flux d'ions moyen avec la pente moyenne. L'ensemble des mesures présentées ci-après ne considère que la pente moyenne pour calculer le flux d'ions.

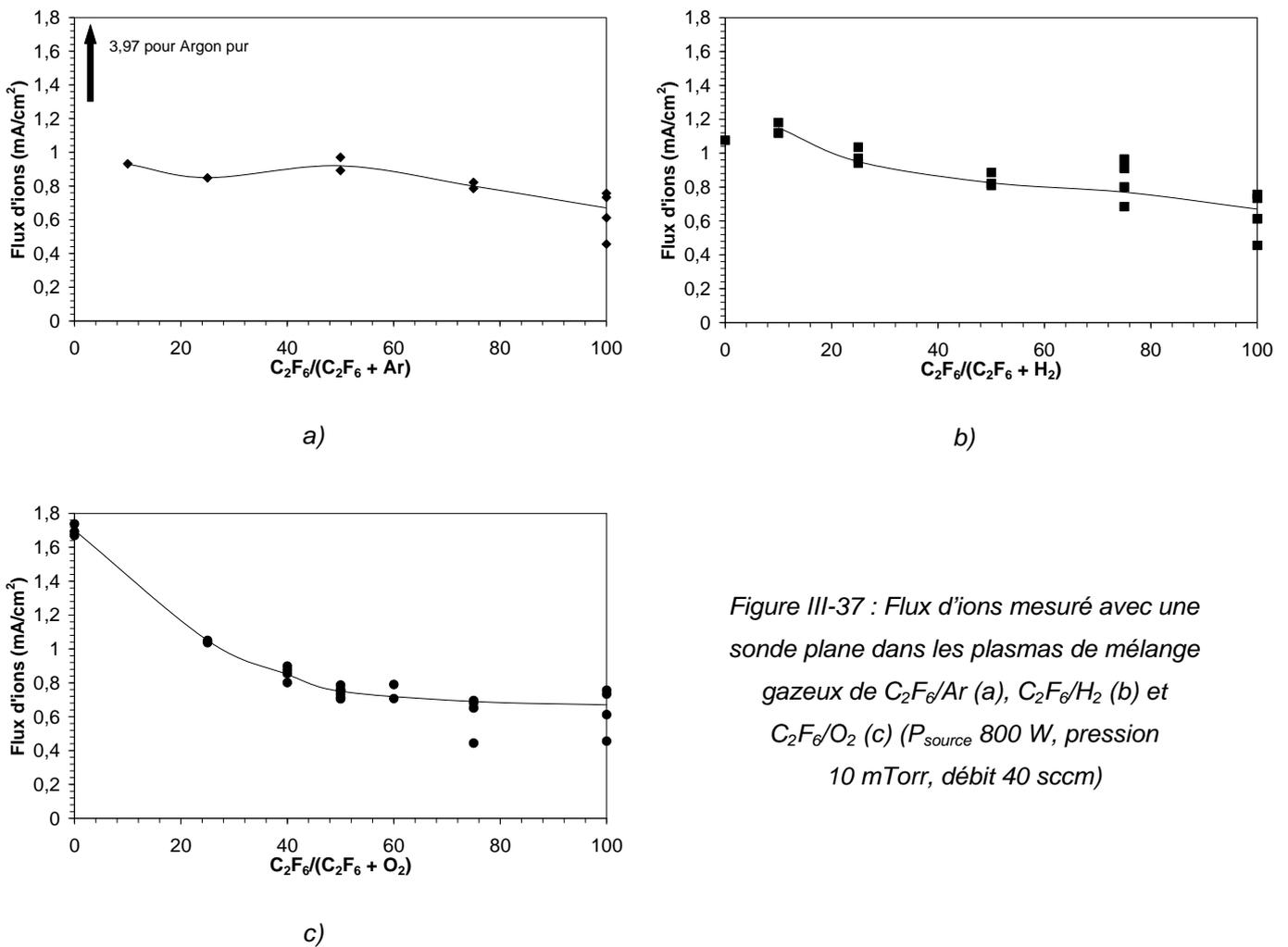


Figure III-37 : Flux d'ions mesuré avec une sonde plane dans les plasmas de mélange gazeux de  $C_2F_6/Ar$  (a),  $C_2F_6/H_2$  (b) et  $C_2F_6/O_2$  (c) ( $P_{source}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm)

La Figure III-37 présente les résultats obtenus pour les trois mélanges gazeux  $C_2F_6/Ar$ ,  $C_2F_6/H_2$ ,  $C_2F_6/O_2$ . Pour les plasmas de  $C_2F_6/Ar$ , le résultat est très surprenant puisqu'en plasma d'argon pur le flux

---

---

d'ions est élevé ( $3,97 \text{ mA/cm}^2$ ) et il tombe à  $1 \text{ mA/cm}^2$  dès l'addition de 10% de  $\text{C}_2\text{F}_6$  pour ne pratiquement plus changer par la suite. Nous nous serions attendus à une évolution plus douce avec des flux d'ions encore élevés lorsque le plasma est riche en argon. Quelques explications peuvent être avancées sur cette faible dynamique.

Les quelques mesures de spectrométrie de masse sur les ions effectuées dans le réacteur montrent que l'ion majoritaire dans tous les mélanges gazeux de  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$  est  $\text{CF}_3^+$ , suivi de l'ion  $\text{CF}^+$  dans une proportion 2 à 3 fois plus faible. L'ion  $\text{Ar}^+$  même si sa signature augmente avec l'addition d'Ar, ne concurrence jamais  $\text{CF}_3^+$ . A 10% de  $\text{C}_2\text{F}_6$  dans le mélange gazeux, la signature de l'ion  $\text{CF}_3^+$  est encore 160 fois plus forte que celle de l'ion  $\text{Ar}^+$ . Le faible seuil d'ionisation du radical  $\text{CF}_3$  à 10,3 eV [Sugai92] comparée à celui de l'argon à 15,7 eV permet sans doute d'expliquer la faible proportion de l'ion  $\text{Ar}^+$ . L'argon qui comme nous l'avons vu participe faiblement à la population ionique influence toujours le plasma puisqu'il dilue les espèces fluorocarbonées et en particulier le radical  $\text{CF}_3$ . Au travers de cet effet, la concentration de l'ion  $\text{CF}_3^+$  créé par collision électronique devrait aussi diminuer. Toutefois, le plasma étudié est électronégatif, il contient donc une forte proportion d'ions négatifs qui pourrait expliquer la densité constante en ions fluorocarbonés. La neutralité du plasma impose que la concentration en ions positifs soit égale à la somme de la densité électronique et aussi de la densité en ions négatifs. Une interprétation probable des résultats est qu'en diminuant la quantité d'espèces électronégatives dans le plasma par dilution avec de l'argon, la densité en ions négatifs diminue, alors que la densité électronique augmente. La fréquence d'ionisation de  $\text{CF}_3$  augmentant avec la densité électronique maintient un taux de création en ions  $\text{CF}_3^+$  constant, malgré la baisse de la concentration en radicaux  $\text{CF}_3$  provoquée par la dilution de  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Plusieurs arguments viennent appuyer cette hypothèse, D'une part, les caractéristiques courant-tension mesurées avec une sonde de *Langmuir* dans ces plasmas sont extrêmement bruitées. Par contre elles permettent d'observer les tendances des courants de saturation ionique et électronique (Figure III-38) [Gaboriau01b]. Dans les mélanges gazeux de  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$  les courants de saturation ionique se superposent quel que soit le pourcentage d'argon (sauf  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$  10/90) indiquant que la densité des ions positifs varie peu. La branche de saturation électronique augmente lorsque de l'argon est ajouté indiquant clairement une hausse de la densité électronique.

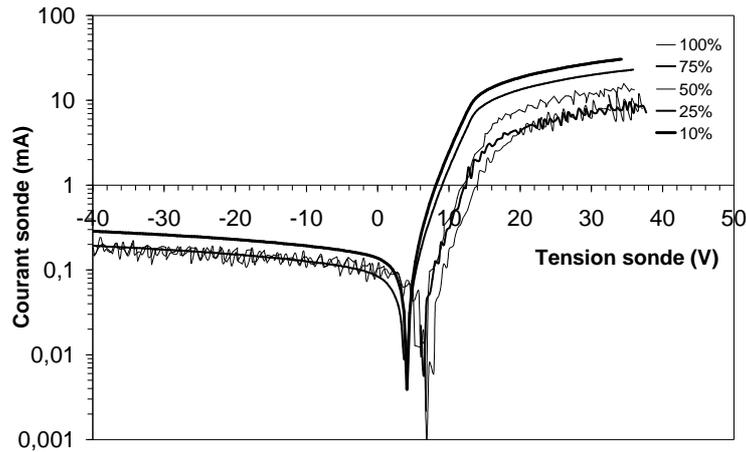


Figure III-38 : Caractéristique de sonde de Langmuir (La valeur absolue du courant est représentée en échelle logarithmique) en plasma de  $C_2F_6/Ar$  pour différents mélanges gazeux.

D'autre part, cet effet a déjà été observé de manière indirecte par *F. Gaboriau* [Gaboriau01a] en ajoutant du méthane à  $C_2F_6$ . Les caractéristiques tension de polarisation-puissance du substrat donnaient un flux d'ions constant entre 0% et 40% de  $CH_4$  alors que des mesures optiques montraient une augmentation de l'intensité lumineuse de la raie d'argon (utilisée comme actinomètre).

Pour les mélanges gazeux de  $C_2F_6/H_2$  et  $C_2F_6/O_2$  l'évolution est très semblable, puisque le flux croît légèrement avec l'addition d'hydrogène ou d'oxygène. Nous pouvons aussi remarquer que les valeurs pour les trois mélanges gazeux sont très proches et que finalement les additifs choisis influencent peu la valeur du flux d'ions.

### **C- Les vitesses de gravure et la quantité de fluor dans le plasma.**

La quantité de fluor et le flux d'ions influencent directement la vitesse de gravure des matériaux [Standaert99]. La Figure III-39 représente la vitesse de gravure en fonction de la quantité de fluor mesurée par OES, pour les deux matériaux et les trois mélanges gazeux. Nous indiquons aussi que lors des études effectuées avec ce réacteur [Gaboriau01a] en plasmas de  $C_2F_6$ , une relation linéaire était observée entre la concentration en fluor atomique et la concentration en radical  $CF_3$ . Nous pouvons ainsi pratiquement considérer que l'évolution de la concentration en fluor atomique reflète aussi celle du radical  $CF_3$  qui participe probablement aussi à la gravure du matériau. A défaut d'avoir pu réaliser des

mesures de spectrométrie de masse, nous considérerons que le fluor est représentatif des espèces chimiquement gravantes.

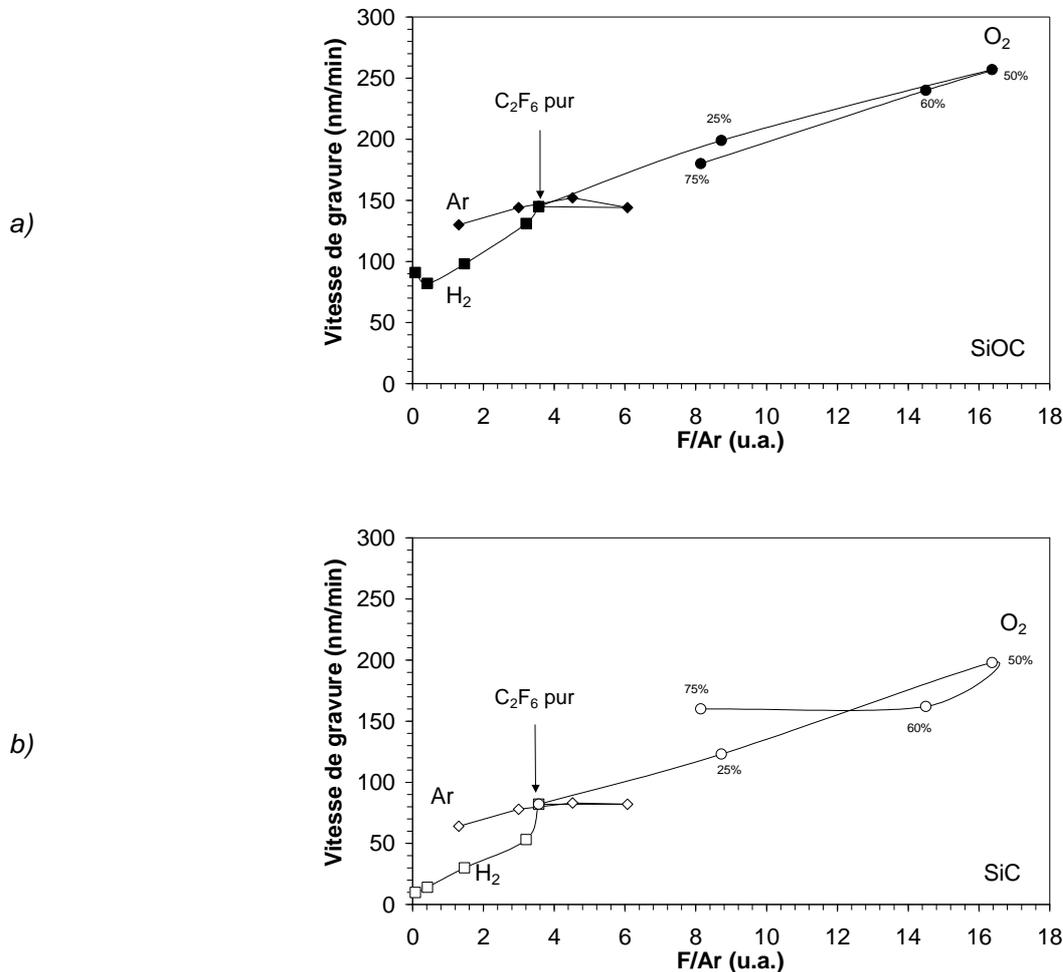


Figure III-39 : Vitesses de gravure en fonction du rapport  $F/Ar$  obtenues par spectroscopie d'émission optique, pour les deux matériaux  $SiOC(H)$  (a), et  $SiC(H)$  (b), et dans les mélanges  $C_2F_6/Ar-H_2-O_2$ .  $P_{source}$  800 W,  $V_{dc}$  -100 V, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

Globalement, pour les deux matériaux, plus la concentration en fluor atomique dans le plasma est importante, plus la vitesse de gravure est importante. En plasma de  $C_2F_6/O_2$ , les analyses de surface montrent l'absence de couche fluorocarbonée sur les matériaux, et ainsi la forme en cloche de la concentration en fluor permet bien d'expliquer la vitesse de gravure maximale mesurée dans ce mélange à 50% pour  $SiOC(H)$ . (Figure III-11, Figure III-37). Pour  $SiC(H)$ , nous constatons qu'à concentration égale en fluor atomique, la vitesse de gravure est plus élevée pour 75% d'oxygène que pour 25%. Ceci peut provenir de l'augmentation du flux d'ions et/ou de l'action de l'oxygène qui grave le carbone contenu dans le matériau  $SiC(H)$ .

Avec l'addition d'hydrogène, la corrélation est toujours observée, toutefois avec ces mélanges la discussion est plus difficile puisqu'une couche de fluorocarbène influençant aussi la vitesse de gravure est présente en surface.

La vitesse de gravure mesurée avec les mélanges gazeux de  $C_2F_6/Ar$  sont les moins dépendantes de la concentration en fluor atomique dans le mélange puisque la vitesse de gravure reste constante pour les différentes proportions d'argon.

Il est évident que le fluor atomique et généralement les espèces fluorées du plasma ont une influence majeure sur les mécanismes de gravure de ces matériaux. Il reste toutefois à tenir compte du flux d'ions et de la couche fluorocarbonée.

### D- Le rendement de gravure.

Les rendements de gravure sont très utilisés pour analyser les mécanismes de gravure des matériaux. Il s'agit de calculer à l'aide de la vitesse de gravure et du flux d'ions, la quantité de matière retirée par ion incident sur la surface, ce qui permet de s'affranchir d'une variable lors de l'analyse des mécanismes de gravure. De plus, la tension d'autopolarisation étant fixée à  $-100$  V lors de cette étude, nous pouvons considérer que globalement l'énergie des ions est constante. Le rendement de gravure a été calculé par l'expression (III.18) qui tient compte des unités dans lesquelles sont exprimées nos différentes grandeurs.

$$R = e \frac{V_g}{\Phi_i} \times \frac{10^{17}}{60} \quad (\text{III.18})$$

Le flux d'ions  $\Phi_i$  (en  $mA/cm^2$ ) divisé par une charge élémentaire  $e$  (en C) permet d'obtenir le nombre d'ions (supposés majoritairement mono-chargés) arrivant par unité de surface. La vitesse de gravure mesurée  $V_g$  est exprimée  $nm/min$ , ainsi le rendement donné par cette expression s'exprime en volume de matériau retiré par ion incident (*i.e.*  $nm^3/ion$ ). Il est courant de trouver le rendement en groupement élémentaire retiré par ion incident, cette unité n'a pas été utilisée avec nos matériaux puisque nous ne connaissons pas parfaitement ce groupement élémentaire et en particulier la quantité d'hydrogène.

Les rendements de gravure en fonction de la proportion de fluor atomique dans le plasma pour les deux matériaux SiOC(H) et SiC(H) sont représentés sur la Figure III-40. Les rendements de gravure montrent des évolutions assez complexes que nous allons détailler.

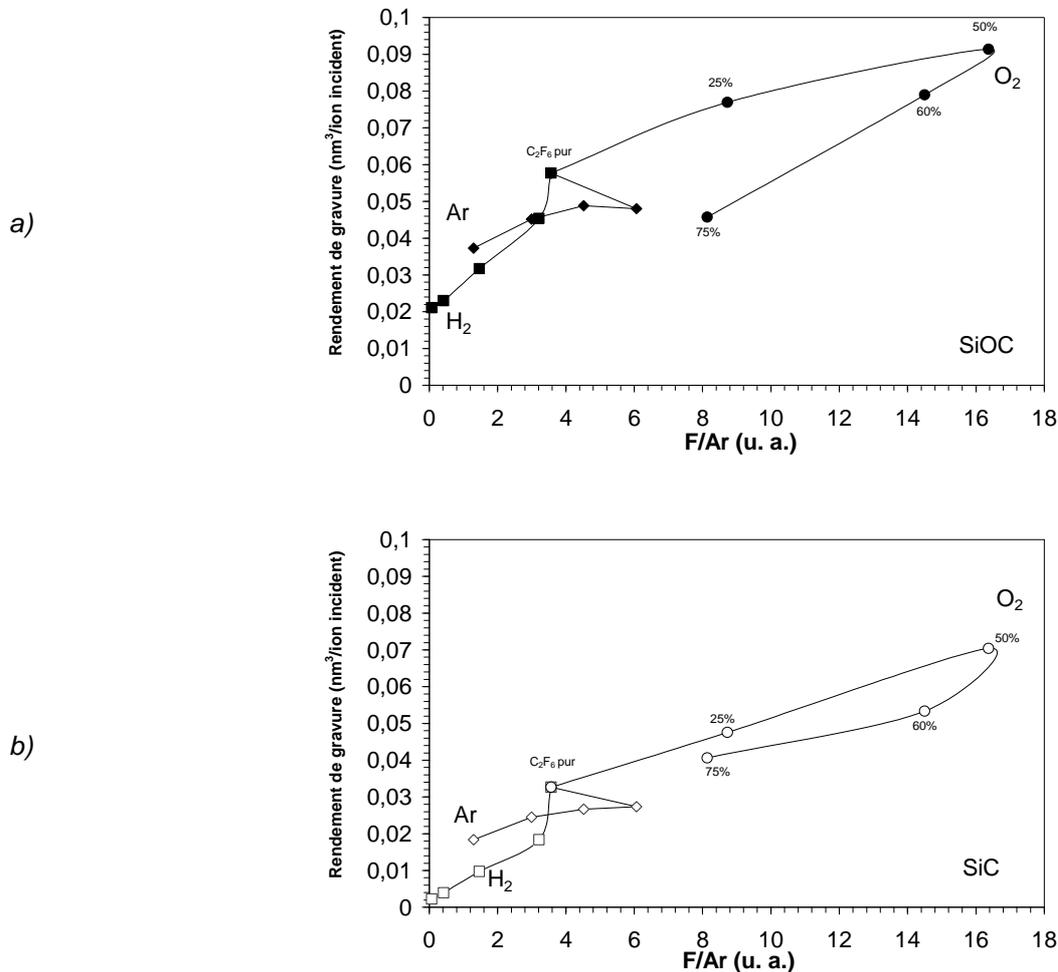


Figure III-40 : Rendements de gravure en fonction du rapport F/Ar obtenus par spectroscopie d'émission optique, pour les deux matériaux SiOC(H) (a), et SiC(H) (b), et dans les mélanges C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. P<sub>source</sub> 800 W, V<sub>dc</sub> -100 V, pression 10 mTorr, débit 40 sccm.

Dans les plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, avec l'addition d'oxygène, la concentration en fluor atomique augmente puis, après 50% d'oxygène, diminue. Lors de la phase croissante du fluor atomique, nous constatons une augmentation du rendement de gravure pour les deux matériaux. Pour la phase décroissante du fluor atomique le rendement diminue bien, par contre, ce retour ne suit pas le même chemin que lors de la phase croissante. Pour une même concentration en fluor atomique, le rendement pour les pourcentages d'oxygène supérieurs à 50% est inférieur à celui trouvé pour les pourcentages inférieurs à 50%. Cette différence est particulièrement visible pour le matériau SiOC(H).

---

---

Pour le matériau SiOC(H), nous pouvons nous appuyer sur les analyses XPS qui montrent une modification de la surface. Le retrait du carbone et l'oxydation du silicium font apparaître sur ce matériau une couche qui se rapproche d'un oxyde de silicium. Cette couche modifiée est d'autant plus épaisse que la quantité d'oxygène dans le mélange est importante. L'oxydation de la surface défavorisant la gravure du SiOC(H), nous observons une chute du rendement de gravure à taux de fluor atomique constant. Nous pouvons noter que cette chute du rendement est compensée par l'augmentation du flux d'ions, ce qui donne comme nous l'avons vu une vitesse de gravure identique à 25% et 75% d'oxygène. *Mogab et al* [Mogab78] ont observé un effet similaire sur le silicium gravé par plasma de  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ . Ces auteurs expliquaient cet écart par le rôle joué par l'oxygène en surface, ces atomes rentrant en compétition avec ceux de fluor dans l'activation des sites en surface. Sur le matériau SiC(H) cet effet est moins visible. Nous avons observé sur ce matériau la présence d'une couche modifiée mais d'épaisseur plus faible que sur SiOC(H). L'oxygène étant un agent gravant pour les atomes de carbone, l'action négative des atomes d'oxygène provenant du plasma sur la gravure par oxydation du silicium est sans doute moindre.

Avec les plasmas de  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ , contrairement aux mélanges gazeux de  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{O}_2$ , l'analyse des spectres XPS montre la présence d'une couche fluorocarbonée dont l'intensité varie peu avec le mélange gazeux  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$  (Figure III-30). Par conséquent, les évolutions du rendement peuvent être quasiment considérées comme se faisant à épaisseur de fluorocarbure constante. Ainsi dans les plasmas de  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ , le rendement diminue légèrement pour les deux matériaux lorsque la concentration en fluor atomique dans la phase gazeuse diminue. Les mécanismes de gravure qui considèrent la synergie ions-neutres (modèle de gravure ionique réactive) sont souvent présentés [Mayer82] [Gottscho92]. Ils considèrent que la gravure ne peut avoir lieu sans le concours à la fois du flux de neutres sur la surface et du flux énergétique apporté par les espèces ioniques. Ce modèle est incomplet puisqu'il ne tient compte ni de la gravure due uniquement aux espèces neutres, ni de la pulvérisation par les ions inertes, ni de la présence ou de la formation d'une couche en surface. Il nous permet toutefois d'obtenir quelques informations sur les mécanismes de gravure de nos matériaux en  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ . L'évolution du rendement qui est faible avec la concentration en fluor atomique laisse supposer que la surface est saturée en espèces neutres, ainsi la gravure n'est influencée que par le flux d'ions ou la couche de fluorocarbure, ces deux valeurs étant globalement constantes dans ce mélange gazeux.

En plasma de  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$ , l'évolution du rendement est linéaire avec la concentration de fluor atomique dans la phase gazeuse. Ceci suggère que la gravure est limitée par le flux d'espèces neutres gravantes atteignant la surface du matériau. La couche fluorocarbonée qui a été observée par XPS, limite la diffusion des espèces neutres vers l'interface. Plus cette couche est épaisse, plus le rendement diminue.

---

---

Nous pouvons aussi dire que comme la couche est plus épaisse sur SiC(H) que sur SiOC(H), les rendements sont par conséquent plus faibles sur SiC(H). En passant de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar à C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> les rendements diminuent aussi à cause de la couche fluorocarbonée plus épaisse.

Ces mécanismes de gravure se rapprochent de ceux proposés pour le silicium [Standaert98b] aussi bien pour SiC(H) que pour SiOC(H). Ceci est confirmé par la Figure III-34 où une couche de fluorocarbone est toujours observée quelle que soit l'énergie des ions contrairement aux mécanismes rencontrés sur l'oxyde de silicium [Gaboriau01a]. Sur ce matériau lorsque l'énergie des ions augmente la couche fluorocarbonée décroît progressivement pour finir en une couche superficielle d'interaction d'épaisseur indépendante de l'énergie.

## **X- Conclusion générale.**

La gravure des matériaux à faible constante diélectrique, et en particulier les matériaux de composition SiOC(H) est récente et entraîne de nouvelles contraintes. Ils doivent servir comme isolants électriques pour les interconnexions des puces. Leur gravure est indispensable puisque actuellement c'est le procédé damascène qui est utilisé dans l'industrie de la microélectronique. Des vitesses de gravure de 100 nm/min avec une sélectivité de 8 avec la couche d'arrêt SiC(H) sont obtenues dans des plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>. Dans les autres mélanges gazeux C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar, les vitesses de gravure sont plus importantes mais ils ne permettent pas d'augmenter la sélectivité avec SiC(H). Les analyses de surface ont montré que les matériaux SiOC(H) et SiC(H) étaient particulièrement sensibles, puisque dès qu'ils sont soumis à un plasma, une modification chimique de la surface sur quelques nanomètres est observée.

Cette modification est particulièrement importante dans les plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, où les groupements carbonés sont les premiers à être gravés, ce qui permet soit la formation d'une fine couche d'oxyde de silicium, soit l'incorporation d'atomes de fluor dans la couche. Cette couche d'interaction est aussi présente avec les plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>, mais en plus la présence d'une couche de fluorocarbone est observée. Pour ces deux plasmas, la couche totale au dessus du matériau initial est plus épaisse sur SiOC(H) que sur SiC(H). Par contre, en utilisant deux méthodes de traitements des spectres XPS, nous avons montré que la couche fluorocarbonée est plus fine sur SiOC(H) que sur SiC(H).

Des mesures de flux d'ions et de la concentration en fluor atomique nous ont servi pour améliorer nos connaissances des mécanismes de gravure. Dans les plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, lorsque l'oxydation de la surface est importante le rendement diminue, pour un même taux de fluor atomique.

Dans les plasmas avec de l'argon, il semblerait que la surface soit saturée en espèces neutres et que la gravure soit par conséquent uniquement contrôlée par le flux d'ions ou la couche de fluorocarbone. Cette couche et le flux d'ions sont pratiquement constants dans ces plasmas d'où le peu de dynamique obtenue. Par contre, dans les plasmas hydrogénés, la couche de fluorocarbone de plus en plus épaisse avec l'addition d'hydrogène, diminue le flux des espèces gravantes à l'interface. Ainsi, nous obtenons une évolution linéaire du rendement avec la concentration en fluor atomique.

## **Chapitre IV**

GRAVURE DES MATERIAUX POUR LA LITHOGRAPHIE A 157 NM



---

---

*Ce chapitre présente les résultats obtenus sur la gravure de nouvelles résines utilisées pour la lithographie à 157 nm. Le principe de la lithographie bicouche sera exposé dans une première partie. Suivra l'étude de matériaux innovants à base de Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS™) pouvant servir en lithographie. La dernière partie sera consacrée à la compréhension du comportement des polymères lors de leur gravure par plasma.*

## **I- La lithographie bicouche.**

**Résine** : *n. f.* (lat. resina) 1. Substance solide ou visqueuse, translucide et insoluble dans l'eau, que sécrètent certaines espèces végétales, notamment les conifères. 2. Composé macromoléculaire naturel ou synthétique (il s'agit alors d'un polymère), utilisé dans la fabrication des matières plastiques, peintures, adhésifs, etc [Larousse03].

Dans le chapitre I, nous avons exposé les progrès constants que fait la lithographie optique pour respecter les contraintes de la microélectronique (réduction d'échelle, meilleur alignement des motifs). La longueur d'onde du rayonnement utilisé pour insoler la résine est régulièrement réduite. Ainsi, la génération à 193 nm a permis d'obtenir les motifs à 100 nm. Cependant ce rayonnement, comme les précédents, ne suffira pas pour plusieurs générations. Ainsi, d'importantes recherches continuent à se faire en lithographies à 157 nm et à 13,4 nm. L'étude présentée dans ce chapitre s'insère d'ailleurs dans un programme de recherche de la communauté européenne prénommé 157 nm Crispies (contrat n°2000-30143). Pour la longueur d'onde à 157 nm, le rayonnement Ultra Violet (UV) est obtenu grâce à un laser au F<sub>2</sub>, l'utilisation de ce rayonnement pour la lithographie nécessite de résoudre un certain nombre de problèmes qui concernent les matériaux : résines et pour l'optique. Entre autres, les résines classiques basées sur un squelette carboné sont trop absorbantes. Ainsi, il n'est pas possible d'y définir un motif. Une solution consiste à utiliser un schéma dit bicouche. Une première couche faite d'un polymère photosensible classique est recouverte d'un second matériau peu absorbant (à 157 nm) dans lequel le motif est imagé. Le transfert du motif dans le premier polymère se fait grâce à une gravure en plasma oxydant. Ainsi, le matériau de la couche supérieure doit satisfaire à deux caractéristiques importantes pour convenir à ce schéma. Premièrement, il doit être suffisamment photosensible au rayonnement UV. Deuxièmement, il doit être résistant au plasma d'oxygène pour avoir une bonne sélectivité avec le matériau sous-jacent. Les matériaux à base de silicium respectent ces deux conditions. Tout d'abord, le silicium qui appartient au même groupe que le carbone peut facilement être introduit dans les composés organiques. Ensuite, il a été montré que la liaison Si-O était peu absorbante à 157 nm [Cefalas00]

---

---

[Kunz99]. Enfin, l'oxygène ne forme pas de composé volatil avec le silicium [Paraszcak87] [Jurgensen88].

## **II- Cadre de l'étude.**

L'ensemble des travaux présentés dans ce chapitre fait partie d'un programme financé par la communauté européenne, dont l'une des actions clefs concerne le développement des technologies CMOS, et plus particulièrement dans les équipements et les matériaux. Ce projet se prénomme 157 nm Crispies (Critical Resist and Processing Issues at 157nm Lithography addressing the 70nm node) (contrat n°2000-30143) a démarré en l'an 2000 pour une durée de trois ans [Crispies]. Ce projet se porte sur les problèmes de résines et de procédés pour la lithographie à 157 nm pour des dimensions de motifs de 70 nm.

Trois grands thèmes de recherches forment ce projet : Le développement de nouvelles résines prototypes photosensibles pour la lithographie à 157 nm, les problèmes de dégazage des résines lors de leur irradiation, et enfin l'évaluation, la réduction et la simulation de la rugosité des flancs de motifs. Il s'agit de problèmes critiques dont une présentation générale a été faite dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Plusieurs centres de recherches et compagnies se sont associées pour travailler sur ces sujets : l'Imec (Inter University MicroElectronics Center) en Belgique, grand groupe européen de recherche dans la technologie CMOS, Arch chemical compagnie belge en pointe dans le développement des résines photosensibles. Trois centres de recherches grecques font aussi partie du groupement Imel, NCRS Demokritos, l'université d'Athènes, et NHRF (National Hellenic Research Foundation), et enfin l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes.

Notre travail dans ce projet est centré principalement sur la caractérisation et l'étude des mécanismes de gravure au cours de traitements plasma des résines photosensibles.

## **III- Etude des matériaux avant gravure.**

Il existe de nombreuses formules chimiques de polymères à base de silicium, la plus simple est celle du polydimethylsiloxane (PDMS). Il se présente sous la forme d'une chaîne siloxane (Si-O) avec deux groupements méthyle pour combler les deux liaisons restantes du silicium (Figure IV-1). Ce

---

---

matériau est utilisé dans de multiples applications telles que les huiles de lubrification, la cosmétique, comme diélectrique, dans des applications biomédicales... [Rahimi01]. Grâce à sa faible absorption, inférieure à  $4 \mu\text{m}^{-1}$  à 157 nm, son utilisation a été proposée en lithographie. Toutefois, son développement est de type négatif à cause de l'absence de groupements acides.

D'autres matériaux, toujours contenant du silicium mais de formule chimique plus complexe ont été développés et étudiés. Ces matériaux sont des copolymères, c'est à dire un mélange de monomères qui se lient et forment une chaîne polymérique. Ils sont composés entre autres de Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (noté plus simplement POSS<sup>TM</sup> [hybridplastics]). Cette molécule de formule chimique ( $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ) à la forme d'une sphère de diamètre voisin de 1,5 nm. Les huit atomes de silicium peuvent être liés à différents groupements organiques. Dans nos matériaux ces groupements sont sept éthyles, tandis que la position restante est occupée par un groupe réactif de polymérisation. Une large variété de copolymères à base de POSS a été synthétisée dans le cadre du projet Crispies par les équipes Grecs [Tegou04], afin d'obtenir des caractéristiques différentes pour la lithographie bicouche. Ces matériaux ont aussi des applications dans de nombreux autres domaines, car ils présentent d'intéressantes propriétés que l'on ne peut pas obtenir avec des polymères purement organiques (biomédical, spatial...).

### **A- La molécule POSS<sup>TM</sup>.**

Bien que l'introduction des polymères et des matières plastiques dans notre vie quotidienne soit indéniable, ces matériaux présentent encore certaines faiblesses, en particulier leur résistance aux hautes températures et à l'oxydation. Pour pallier ces contraintes, des additifs sont ajoutés. Récemment, l'introduction de groupement de silice au sein même de la structure du polymère a permis de développer des polymères aux propriétés jusque là réservées aux céramiques [Schawb98]. Ces matériaux sont considérés comme hybrides car ils possèdent les qualités des copolymères (peu coûteux, souplesse d'utilisation et de synthèse, large gamme de produits et de propriétés) et des céramiques (solides, résistantes aux conditions extrêmes de température et d'attaques chimiques). Plusieurs formes de matériaux hybrides peuvent être obtenues, tels que les réseaux sol-gel, les polymères siliciés tels que le PDMS ou le PMSQ. Une dernière possibilité est l'introduction de la molécule POSS au sein d'un copolymère comme représenté sur la Figure IV-1.

Les effets bénéfiques sur la température et la résistance mécanique de son introduction ont été souvent observés [Schawb98]. Un autre intérêt de cette molécule est la grande variété de structure pouvant être obtenue grâce aux groupements satellites -R. Ainsi, les fabricants synthétisent une large

---

---

gamme de POSS avec différents satellites. Cette diversité et ces propriétés intéressantes font de la molécule POSS, un composant important pour la création de matériaux nanostructurés [Phillips04]. Les lecteurs qui souhaiteraient de plus amples informations sur la synthèse et les propriétés de ces molécules pourront trouver d'importantes informations dans les références [Li01] [Lücke99].

Les copolymères contenant des molécules POSS présentent des structures variables. Les études par diffraction X réalisées par plusieurs auteurs [Fu01] [Zheng02] [Waddon02], fait apparaître des pics caractéristiques de structures ordonnées. Des images obtenues par microscopie électronique à transmission [Li02] [Haddad00] montrent des zones de compositions chimiques différentes. L'explication donnée est une agglomération des molécules POSS entre elles qui forment des réseaux réguliers dans le volume. Selon les groupements satellites, cet arrangement est plus ou moins facilité.

L'utilisation des copolymères POSS en lithographie a été présentée pour la technologie à 193 nm [Wu01], les mêmes auteurs ont également proposé son utilisation en lithographie X [Gonsalves00]. Enfin, récemment des résultats très encourageant en lithographie à 157 nm ont été obtenus [Bellas02].

## **B- Présentation des matériaux.**

Les autres monomères introduits avec la molécule POSS sont représentés sur la Figure IV-1. Chacun d'eux joue un rôle afin d'optimiser la lithographie [Azam03]. Le POSS est présent pour réduire l'absorption et augmenter la résistance au plasma d'oxygène. Le monomère terbutylmethacrylate (t-BMA) qui possède un acide protégé par le groupement tertbutyl permet d'obtenir un développement positif. Le methacrylic acid (MA) est présent pour améliorer l'adhérence du copolymère. L'action des autres monomères sera détaillée par la suite.

Les noms donnés aux différents copolymères utilisent la norme suivante : en premier lieu est noté le pourcentage massique d'ethyl-POSS (100%...20%), en deuxième est indiqué le sigle des monomères ajoutés (MA, IA, FA ...) avec en indice son pourcentage massique. Il n'est jamais indiqué le pourcentage massique de t-BMA qui est présent dans l'ensemble des copolymères. Par exemple le 40%MA<sub>20</sub> correspond à la composition 40% d'ethyl-POSS, 40% de t-BMA et 20% de MA.

Dans la suite du texte la notation ethyl-POSS sera réservée au monomère tel qu'il est représenté sur la Figure IV-1, tandis que la notation POSS fera référence à la cage Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>.

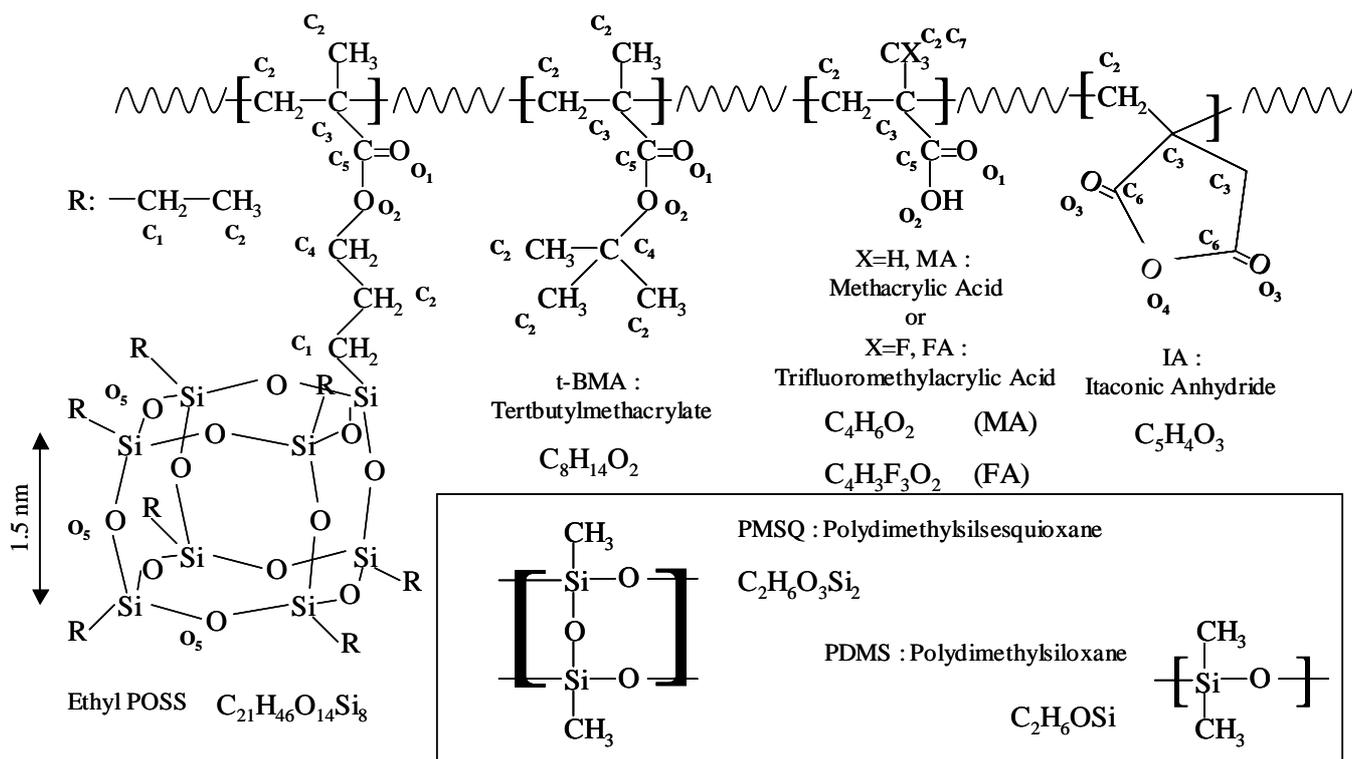


Figure IV-1 : Représentation schématique des molécules utilisées dans la synthèse des différents copolymères. Sur chaque atome est noté son environnement chimique, l'énergie correspondante est indiquée dans le Tableau IV-1.

### C- Analyses XPS des copolymères POSS™.

Cette partie présente les résultats de la caractérisation avec des analyses XPS des matériaux développés dans le cadre du projet avant leur gravure. Les formules chimiques des monomères et leur proportion en masse étant connues, il est relativement facile de calculer les concentrations atomiques théoriques des différents éléments (Silicium, Oxygène, Carbone et Fluor). Nous avons poussé le calcul jusqu'à obtenir les proportions des différents environnements chimiques pour chaque élément. Ces environnements sont indiqués sur la Figure IV-1 par les indices  $C_1, C_2, \dots$ , pour le carbone, et  $O_1, O_2, \dots$  pour l'oxygène. L'inventaire des différents environnements chimiques est basé uniquement sur la représentation des copolymères (Figure IV-1) et par l'utilisation de données référencées sur des polymères [Beamson92]. Nous constatons que le silicium est dans un seul environnement, celui de la molécule POSS, tandis que l'oxygène mais surtout le carbone ont plusieurs environnements qui vont donner des composantes à différentes énergies. Le Tableau IV-1 récapitule les résultats obtenus avec les énergies de

liaisons prises pour les décompositions XPS. Grâce à ces calculs théoriques, une comparaison directe avec les résultats XPS peut être effectuée.

Tableau IV-1 : Tableau récapitulatif des calculs faits à partir des formules chimiques des différents copolymères. A la fin du tableau sont indiqués les pourcentages atomiques obtenus à partir des mesures XPS. La dernière ligne donne la différence relative entre les calculs théoriques et les mesures expérimentales.

		Signature	Energie de liaison (eV)	100%	60%	40%	20%	30% MA <sub>20</sub>	30% MA <sub>10</sub> IA <sub>20</sub>	30% FA <sub>30</sub>	
<b>Valeurs théoriques</b>	Pourcentage en masse	%w ethyl POSS		100	60	40	20	30	30	30	
		%w t-BMA		0	40	60	80	50	40	40	
		%w MA		0	0	0	0	20	10	0	
		%w IA		0	0	0	0	0	20	0	
		%w FA		0	0	0	0	0	0	30	
	Pourcentage des éléments	%at C			48,8	62,8	69,0	74,7	69,1	66,8	61,1
		%at O			32,6	26,9	24,4	22,1	26,1	28,4	24,0
		%at Si			18,6	10,3	6,6	3,2	4,8	4,8	5,0
		%at F			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,9
	Pourcentage de liaisons	%C-Si	C <sub>1</sub>	284,6	18,6	10,3	6,6	3,2	4,8	4,8	5,0
		%C-CxHy	C <sub>2</sub>	285	23,3	35,3	40,6	45,5	39,5	33,3	31,3
		%C-CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	285,75	2,3	5,8	7,3	8,7	9,4	11,9	8,3
		%C-O	C <sub>4</sub>	286,98	2,3	5,8	7,3	8,7	5,9	4,8	5,0
		%C(-OC or H)=O	C <sub>5</sub>	288,84	2,3	5,8	7,3	8,7	9,4	6,6	8,3
		%C(-O)=O cyclique	C <sub>6</sub>	289,42	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,3	0,0
		%C-F <sub>3</sub>	C <sub>7</sub>	292	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,3
		%O=C	O <sub>1</sub>	532,11	2,3	5,8	7,3	8,7	9,4	6,6	8,3
		%O-C <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	533,34	2,3	5,8	7,3	8,7	9,4	6,6	8,3
		%O=C cyclique	O <sub>3</sub>	532,58	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,3	0,0
		%O-C <sub>2</sub> cyclique	O <sub>4</sub>	533,87	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	0,0
%O-Si	O <sub>5</sub>	532	27,9	15,4	9,8	4,7	7,3	7,2	7,4		
%Si-C	Si	102,5	18,6	10,3	6,6	3,2	4,8	4,8	5,0		
Valeurs expérimentales	Pourcentage atomique	%at C		50,7	55,3	61,1	67,1	65,8	63,4	60,9	
		%at O		29,8	27,8	26,1	23,4	25,9	27,8	24,4	
		%at Si		19,5	16,9	12,8	9,5	8,4	8,8	9,8	
		%at F		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	
	Différence relative à 0° avec la théorie (%)			5	64	93	197	74	84	96	

L'analyse XPS a été faite sur un Axis Ultra™ commercialisé par Kratos, avec une source monochromatique d'aluminium. Afin d'avoir la meilleure résolution en énergie et faciliter la décomposition des pics, l'énergie de passage de l'analyseur hémisphérique a été réglée à 20 eV. La résolution en énergie est alors d'environ 0,45 eV. Des exemples de spectres avec leur décomposition sont montrés sur la Figure IV-2.

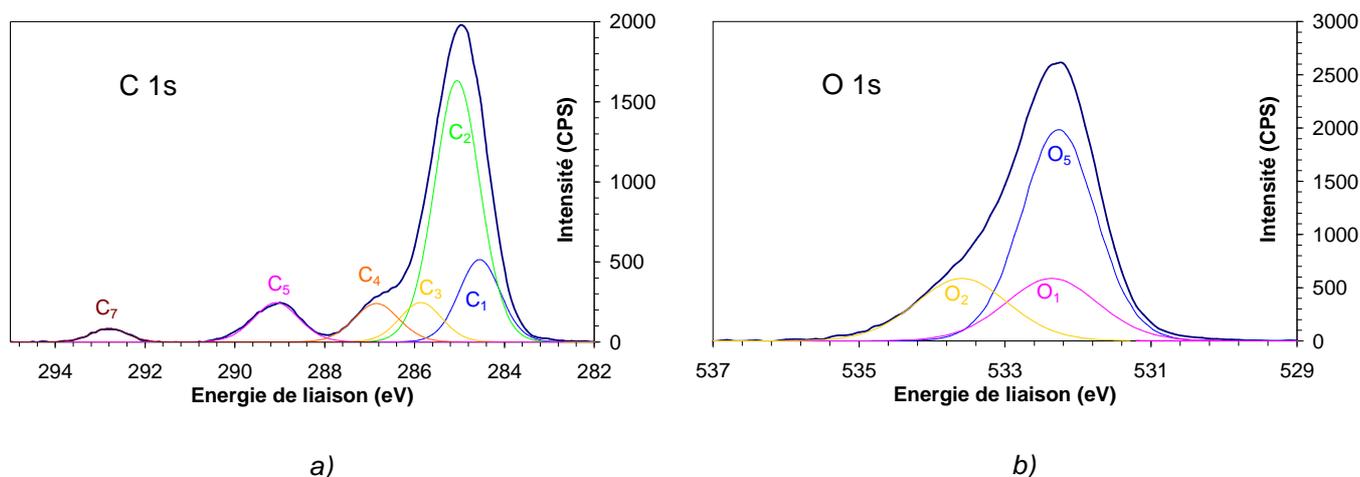


Figure IV-2 : Spectres XPS haute résolution sur le carbone 1s et l'oxygène 1s avec un exemple de décomposition.

Une première analyse des résultats XPS montre que la concentration de silicium mesurée en surface est supérieure à celle prévue. La différence relative,  $\frac{\% \text{atSi}_{\text{exp}} - \% \text{atSi}_{\text{theo}}}{\% \text{atSi}_{\text{theo}}}$  est reportée sur la dernière ligne du Tableau IV-1. La divergence est d'autant plus importante que la concentration en POSS est faible, jusqu'à 200% de plus pour le copolymère 20%. Un tel résultat suggère, soit que le matériau n'est pas uniforme en profondeur, et en particulier les atomes de silicium, soit que lors de la synthèse les proportions massiques attendues ne sont pas exactement celles obtenues.

Afin d'avoir une meilleure connaissance du profil chimique en profondeur du matériau, des mesures en XPS angulaire [Fadley74] ont été effectuées. Différentes liaisons caractéristiques ont été choisies. La liaison Si-C (surlignée dans le Tableau IV-1), C-Si (C<sub>1</sub>), et O-Si (O<sub>5</sub>) sont des liaisons représentatives de la sphère POSS puisque les atomes de silicium ainsi que les premiers atomes qui s'y raccrochent se rencontrent uniquement dans cette partie du copolymère. Le reste de la molécule peut être considéré comme une chaîne carbonée formée par les différents monomères qui ne contiennent pas d'atomes de silicium. Pour suivre cette structure, les intensités des pics photoélectroniques de l'oxygène et du carbone n'ont pas été choisies car ces éléments sont présents à la fois sur la molécule POSS et le squelette carboné. Par contre parmi leurs composantes, plusieurs environnements chimiques peuvent servir pour caractériser l'ensemble de la chaînes carbonées. Toutefois, leur position sur le spectre ne permet pas toujours d'avoir une décomposition suffisamment certaine, en particulier lorsque les composantes sont proches les unes des autres et qu'elles se chevauchent. La seule liaison qui ne présente pas ces défauts est la liaison C=O (C<sub>5</sub>) (surligné dans le tableau) qui est bien séparée des autres

composantes du pic photoélectronique du carbone. Ensuite, cette liaison est rencontrée sur chacun des monomères qui composent ce que nous avons appelé la chaîne carbonée. Ainsi, nous ne faisons pas de distinctions entre les monomères. Pour résumer, le pic photoélectronique du silicium permet de suivre la distribution en profondeur de la sphère POSS, et la liaison C=O (C<sub>5</sub>) la distribution du reste du copolymère.

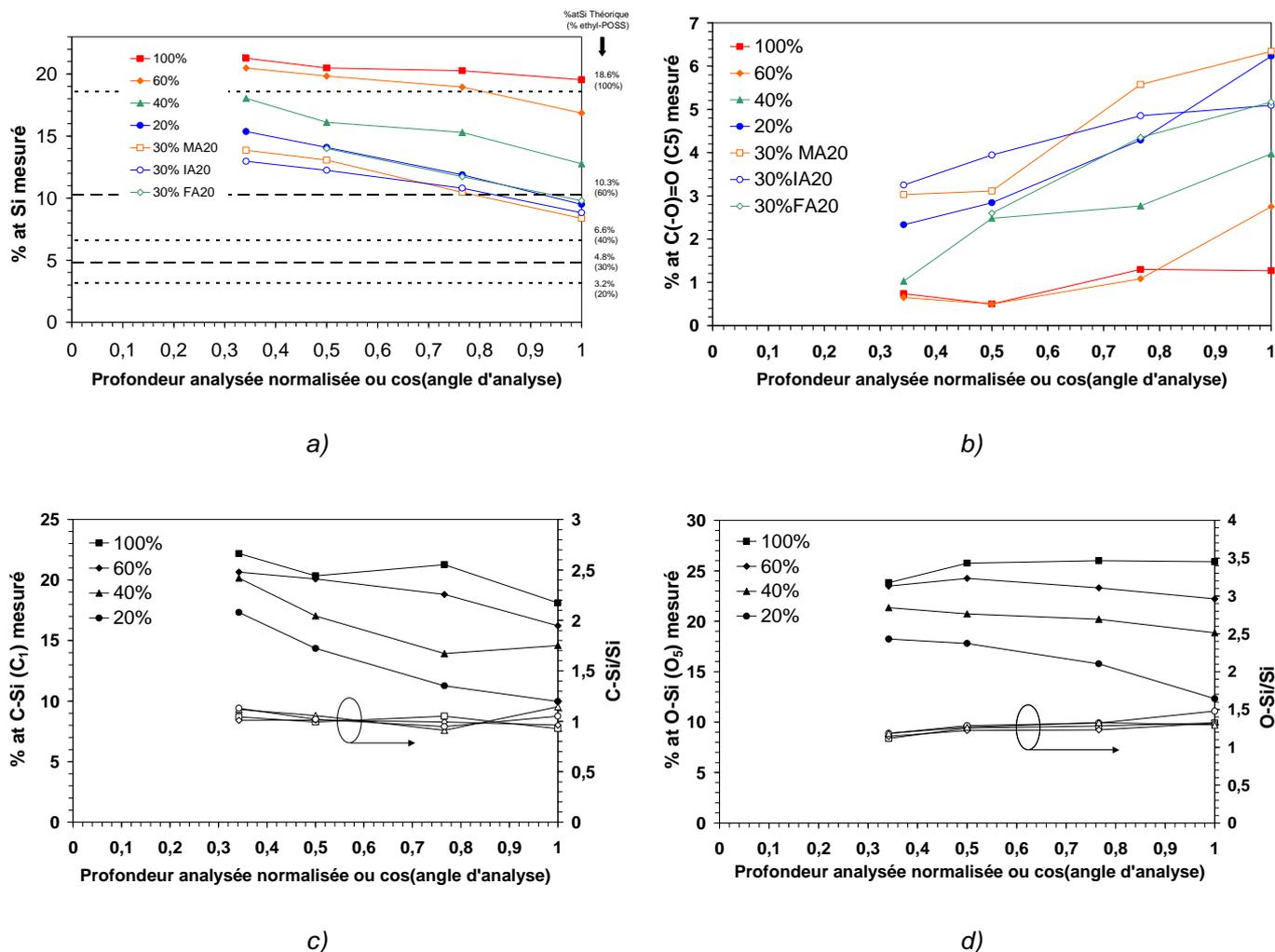


Figure IV-3 : Résultats d'XPS angulaires pour les différents copolymères. Evolution de la concentration du silicium (a), de la liaison C(-O)=O (C<sub>5</sub>) (b), de la liaison C-Si (C<sub>1</sub>) (c), et de la liaison O-Si (O<sub>5</sub>) (d) en fonction du cosinus de l'angle d'analyse de l'échantillon. Vérification des rapports caractéristiques de la molécule POSS sur les pics du carbone (c) et de l'oxygène (d).

Les pourcentages de ces différents environnements chimiques en fonction du cosinus de l'angle d'analyse sont reportés sur les Figure IV-3. Nous observons qu'avec l'augmentation de l'angle d'analyse, une augmentation des trois liaisons caractéristiques du POSS tandis que la liaison C=O (C<sub>5</sub>) diminue. De plus, quel que soit l'angle, le rapport entre les pourcentages de C-Si (C<sub>1</sub>) et de silicium est proche de 1, et

le rapport entre les pourcentages de O-Si ( $O_5$ ) et de silicium est proche de 1,5. Ces rapports sont caractéristiques de la stœchiométrie de la sphère POSS. Nous avons aussi suivi les autres composantes qui sont plus difficiles à suivre pour les raisons mentionnées précédemment, cependant leur évolution et leur proportion sont concordantes avec les formulations chimiques des différents copolymères. Ainsi, ces bons résultats permettent de valider la décomposition effectuée sur les différents pics malgré le nombre important de composantes.

L'ensemble de ces résultats nous apporte d'importantes informations sur la distribution des sphères POSS au sein des matériaux. L'augmentation de l'angle d'analyse permet d'être plus sensible à la composition en surface des copolymères. Ainsi, les atomes de silicium et les liaisons O-Si ( $O_5$ ) et C-Si ( $C_1$ ) ont une concentration plus importante en surface que dans le volume. La remarque opposée peut être faite en ce qui concerne la chaîne polymérique avec la liaison C=O ( $C_5$ ). Il apparaît désormais que les cages POSS ne sont pas aléatoirement distribuées, et qu'elles se positionnent préférentiellement en surface, masquant par la même occasion les chaînes polymériques. Cet arrangement semble dépendre du matériau, puisque les évolutions observées avec l'angle d'analyse sont plus ou moins importantes selon le copolymère. Une corrélation peut être faite entre ces analyses angulaires et la comparaison précédente entre les concentrations prévues et les mesures à  $\theta = 0^\circ$ . Pour faciliter la comparaison, les différentes lignes horizontales représentées sur la Figure IV-3-a (légende sur le côté droit) donnent les pourcentages atomiques de silicium théoriques. A l'exception du matériau 30%FA<sub>20</sub>, et 30%MA<sub>20</sub> sur lesquels nous reviendrons plus tard, plus l'écart avec la théorie est important, plus la variation avec l'angle est grande (Tableau IV-2). Nous pouvons interpréter cette corrélation de la façon suivante : comme les copolymères sont synthétisés avec des proportions bien connues, plus un excédent d'atomes de silicium est observé à  $\theta = 0^\circ$  avec la proportion théorique, plus cet excédent est observé à la surface.

Tableau IV-2 : Différences relatives à  $0^\circ$  entre les calculs théoriques et les mesures du pourcentage atomique de silicium (1<sup>er</sup> ligne). Différence entre le pourcentage atomique de silicium à  $\theta = 0^\circ$  et à  $70^\circ$  obtenue expérimentalement (2<sup>ème</sup> ligne)

	100%	60%	40%	20%	30%MA	30%IA	30%FA
Différence relative à $0^\circ$ avec la théorie (%)	5	64	93	197	74	84	96
Différence entre la concentration mesurée à $70^\circ$ et $0^\circ$	1,73	3,62	5,28	5,86	5,48	4,14	3,63

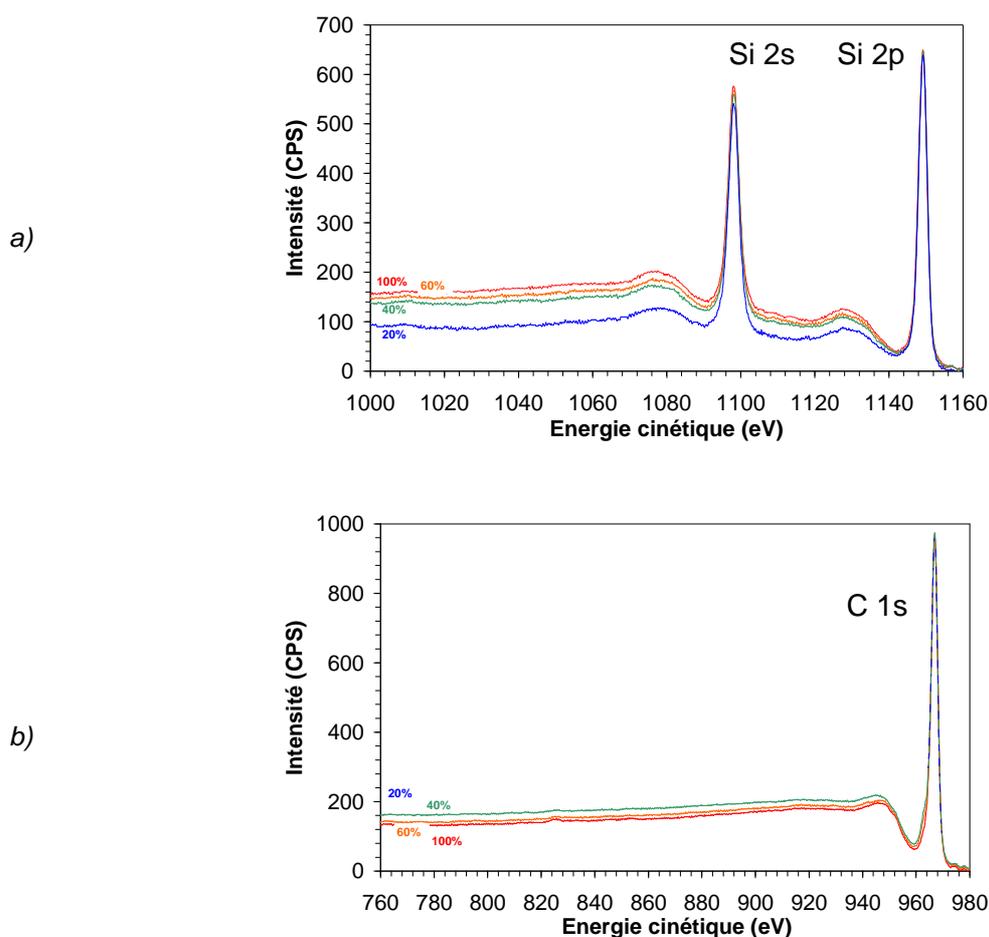


Figure IV-4 : Spectres larges sur la zone du silicium a) et du carbone b) pour les quatre mélanges POSS / *t*-BMA. Les spectres sont normalisés à l'intensité du Si 2p ou du C 1s afin de comparer l'évolution du fond continu avec la composition du matériau.

Une observation du fond continu permet aussi d'obtenir des informations sur la distribution en profondeur de l'élément considéré. L'analyse quantitative sera effectuée dans la partie suivante, toutefois une première approche qualitative peut déjà être donnée. La Figure IV-4-a montre les quatre spectres obtenus pour les mélanges ethyl-POSS/*t*-BMA, après normalisation de la contribution Si 2p. Ces spectres montrent que l'intensité du fond continu à faible énergie cinétique décroît avec la concentration de l'ethyl-POSS. Cette évolution signifie que le silicium n'est pas distribué de la même façon au sein du matériau et que cette distribution dépend de la concentration en ethyl-POSS. Une traitement identique a été effectué sur les spectres du carbone (Figure IV-4-b). Toutefois, le pic de carbone est à interpréter avec plus de précautions car il contient une contribution importante venant de la chaîne polymérique mais aussi une contribution venant du POSS -la liaison C-Si ( $C_1$ )-. Cependant, pour tous les matériaux la contribution C-Si ( $C_1$ ) est très minoritaire devant celle de la chaîne polymérique, et l'évolution du fond

---

---

peut tout de même être corrélée avec la distribution en profondeur de la chaîne polymérique. On constate sur la Figure IV-4-b que l'évolution du fond en fonction du pourcentage d'ethyl-POSS est inverse à celle observée sur la zone du silicium. Par conséquent, cette méthode d'analyse qui utilise un seul spectre non résolu en énergie permet d'obtenir des informations qualitatives identiques à celles obtenues avec les analyses angulaires. L'ensemble du spectre XPS que ce soit les pics photoélectroniques ou le fond continu sont en accord total, et permettent de dire que les sphères POSS ont une distribution particulière en profondeur dans le matériau et que cette distribution est inverse à celle de la chaîne carbonée du copolymère.

Il est toutefois possible d'obtenir plus d'informations quantitatives à partir de ces spectres puisque la forme et l'intensité du fond après un pic photoélectronique sont directement liées à la dynamique des photoélectrons entre leur point d'émission et leur sortie du matériau. Le docteur *Sven Tougaard* a étudié ces mécanismes et a développé différentes théories pour quantifier le fond continu [Tougaard87a] [Tougaard88] [Tougaard90] [Tougaard96]. La partie suivante présentera un résumé de ses travaux. Ensuite, cette méthode sera appliquée aux spectres du silicium de nos matériaux.

## **D- Quantification du fond continu par la méthode de S. Tougaard.**

Lors de leur transport au travers du matériau une partie des électrons émis par un élément du matériau perdent une partie de leur énergie par des collisions inélastiques. Ces électrons apparaissent ainsi à plus faible énergie cinétique que le pic principal sur le spectre XPS. La quantité de signal provenant des électrons élastiques (le pic principal) et inélastiques (le fond continu) dépend de l'épaisseur traversée ainsi que de la distribution en profondeur de l'élément considéré.

Qualitativement, plus l'épaisseur à traverser est grande plus la probabilité de collisions est importante. Pour illustrer ces propos, la Figure IV-5 présente quatre spectres de la zone du silicium. Chacun de ces spectres présente un pic élastique de Si 2p de même intensité. Cependant, le fond continu est très différent selon le profil de concentration (représenté schématiquement en médaillon). Plus le silicium est enterré profondément dans le volume, plus les électrons venant de l'ionisation des atomes de silicium ont une probabilité importante de subir des collisions inélastiques, et plus le fond continu à faible énergie cinétique est élevé. *S. Tougaard* a développé une méthode permettant *a priori* d'utiliser la forme du fond pour trouver la distribution d'un élément en profondeur. Le développement mathématique est

assez compliqué et n'est pas présenté [Tougaard87a] [Tougaard88] [Tougaard90] [Tougaard96]. On peut toutefois indiquer la formule donnant le fond, dans le cas d'un échantillon homogène en profondeur.

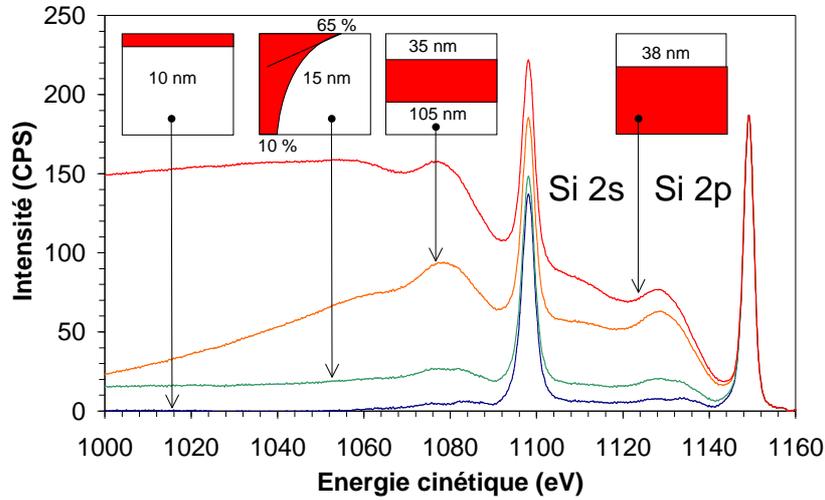


Figure IV-5 : Variation du fond continu du spectre du silicium en fonction de sa répartition en profondeur.

$$j(E) = F(E) + G(E)$$

$$j(E) = F(E) + \int_E^\infty K(E, E' - E) \times j(E') dE'$$

ou

$$j(E) = F(E) + \int_0^\infty K(E, T) \times j(E + T) dT \tag{IV.1}$$

Avec  $F(E)$  la distribution des électrons n'ayant pas subi de collisions,  $G(E)$  la distribution des électrons ayant subi des collisions et enfin  $j(E)$  la distribution totale à la sortie du matériau. Le spectre mesuré est donc une représentation de  $j(E)$ .  $G(E)$  s'exprime sous la forme d'une intégrale du produit de la section efficace de collisions inélastiques  $K$ , et de la distribution  $j$ . L'intégration se fait sur l'énergie (notée  $E'$ ) partant de l'énergie  $E$  où est calculé le fond, jusqu'à l'infini. L'expression peut aussi se calculer avec le changement de variable  $E' - E = T$ .  $T$  représente la perte d'énergie qu'a subit les électrons à l'énergie  $E'$  pour arriver à l'énergie  $E$ . Ainsi, le fond continu à l'énergie  $E$  {  $G(E)$  } est la somme de tous les électrons qui étaient à l'énergie  $E'$  {  $j(E')$  } et qui ont subi une ou plusieurs collisions en perdant au total l'énergie  $T$ . Pour les cas plus complexes, nous avons utilisé le logiciel QUASES™ [Quases] qui permet par différentes techniques d'estimer le profil en profondeur. Notons que cette méthode pour être

quantitative nécessite absolument de corriger les spectres obtenus de la fonction de transmission de l'analyseur afin que la forme du fond soit uniquement due au matériau. Le chapitre II donne en détail la procédure utilisée pour déterminer la fonction de transmission de notre analyseur.

Comme nous venons de le voir, il est aussi nécessaire de connaître la section efficace de collisions inélastiques. Il existe plusieurs méthodes pour la trouver, comme la spectroscopie d'électrons par perte d'énergie (Reflected electron energy-loss spectroscopy REELS) ou encore les calculs théoriques basés sur la constante diélectrique du matériau. *S. Tougaard* a étudié une large variété de matériaux par REELS : des métaux de transition, des polymères, du silicium cristallin, de l'oxyde de silicium, de l'aluminium. Après avoir constaté des similitudes entre certains matériaux, ce travail l'a amené à proposer des formulations paramétriques simples permettant d'avoir des sections efficaces approchées [Tougaard87b] [Tougaard97]. La plus simple qui s'applique bien aux métaux de transition, utilise deux paramètres  $B$  et  $C$  et s'exprime sous la forme suivante.

$$\lambda(E)K(E,T) = \frac{BT}{C+T^2} \quad (\text{en eV}^{-1}) \quad (\text{IV.2})$$

Avec  $\lambda(E)$  le libre parcours moyen de collision inélastique qui peut être estimé avec les calculs de *Tanuma*, *Powell* et *Penn*, et  $K(E, T)$  la section efficace de collision inélastique pour un électron d'énergie  $E$  perdant une énergie  $T$ . Pour la plupart des métaux une valeur de  $B$  proche de  $3000 \text{ eV}^2$  et  $C = 1643 \text{ eV}^2$  semble être un bon choix. Cependant, cette formulation ne s'applique pas correctement aux matériaux présentant des mécanismes secondaires de désexcitation. C'est le cas par exemple du silicium ou de l'oxyde de silicium, mais aussi des polymères. Une deuxième section efficace est proposée avec trois paramètres ajustables  $B$ ,  $C$  et  $D$ .

$$\lambda(E)K(E,T) = \frac{BT}{(C-T^2)^2 + DT^2} \quad (\text{en eV}^{-1}) \quad (\text{IV.3})$$

Dans ces deux formulations, nous pouvons constater que la section efficace dépend de l'énergie de l'électron  $E$  qu'au travers de la longueur d'atténuation  $\lambda(E)$ , les autres termes dépendant uniquement de la perte d'énergie  $T$ .

Pour l'étude qui concerne nos copolymères, il faut déterminer leur section efficace. En supposant que leur section efficace suit la formulation (IV.3), nous pouvons la déterminer au moyen d'un spectre expérimental sur un matériau connu pour être homogène en profondeur et avec la formule (IV.1).

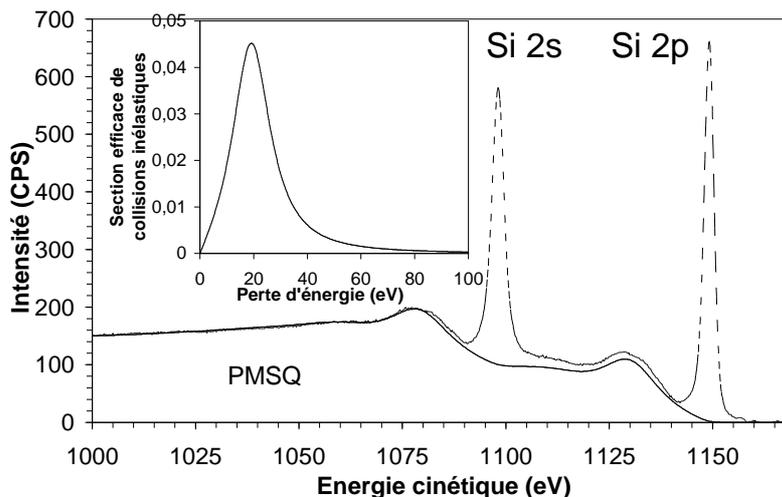


Figure IV-6 : Spectre XPS du silicium dans le PMSQ. Le fond continu est ajusté avec la méthode de Tougaard pour trouver la section efficace de collision inélastique.

Malheureusement, l’XPS angulaire nous a montré que les copolymères étudiés à base d’éthyl-POSS n’étaient pas homogènes en profondeur. Nous avons donc choisi comme référence le polydiméthylsilsesquioxane (PMSQ) également représenté sur la Figure IV-1. C’est un polymère dont l’environnement chimique du silicium est équivalent à celui rencontré dans la molécule POSS. Grâce au logiciel QUASES™ et au spectre du Si 2p du PMSQ, il a été possible d’estimer la section efficace. La Figure IV-6 représente le spectre sur la zone du silicium du PMSQ et la section efficace obtenue. Elle dépend de trois paramètres que nous avons fait varier jusqu’à ce que le fond calculé à partir de cette section efficace suive le fond du spectre expérimental comme montré sur la figure. Les valeurs des paramètres correspondant sont  $B = 285 \text{ eV}^2$ ,  $C = 440 \text{ eV}^2$  et  $D = 310 \text{ eV}^2$ . Le résultat donne la fonction  $\lambda K$  (IV.2) représentant la section efficace qui est très piquée vers 20 eV de perte d’énergie.

## E- Distribution en profondeur du silicium dans les copolymères.

### E-1- Préliminaires.

Les mesures angulaires permettent *a priori* de déterminer le profil de concentration d’un élément en fonction de la profondeur [Fadley74] [Yih87]. En effet, la formule qui donne l’intensité d’un pic photoélectronique peut s’écrire sous la forme suivante :

$$I_i = AT_i\sigma_i \int_0^\infty n_i(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda_i \cos(\theta)}\right) dz \quad (\text{IV.4})$$

Où  $A$  est une constante incluant entre autres le flux de photons  $X$  et la surface irradiée,  $\lambda_i$  est le libre parcours moyen des électrons provenant de l'élément  $i$  entre deux collisions inélastiques,  $\theta$  est l'angle d'analyse,  $T_i$  est la fonction de transmission de l'analyseur,  $\sigma_i$  la section efficace d'ionisation et  $n_i(z)$  la concentration atomique de l'élément  $i$  à la profondeur  $z$ . Cette formule peut se voir mathématiquement comme la transformée de Laplace de la distribution  $n_i(z)$ . La transformée inverse qui consisterait à obtenir le profil à partir des intensités est difficile à résoudre. Plusieurs auteurs [Bussing85] [Yih87] [Cherkashinin95] [Williams97] [Cumpson99] se sont penchés sur la question et ont développé plusieurs méthodes de résolution. Toutes postulent d'un profil paramétrable, et par des méthodes d'itération cherchent la meilleure solution. En plus, de ce premier postulat, des contraintes supplémentaires sont ajoutées par exemple des conditions aux limites, ou sur les variations et la forme du profil. La pertinence de ces choix se fait selon le matériau. Malgré toutes ces précautions, il a été montré que le calcul de la transformée inverse ne donne pas une solution unique pour un nombre fini de données expérimentales. Enfin, la résolution est très dépendante des erreurs et des incertitudes de mesure, et en particulier du rapport signal sur bruit [Cumpson95]. Du fait de ces limitations et difficultés, nous avons préféré utiliser la méthode de *Tougaard* pour la détermination quantitative du profil de silicium dans le matériau. L'analyse angulaire a servi de complément qualitatif à cette résolution.

Le logiciel QUASES™ autorise plusieurs méthodes pour estimer le profil de concentration. Nous avons utilisé l'une d'entre-elles dont voici le détail. La méthode consiste à générer un nouveau spectre à partir d'un spectre de référence fait sur un échantillon homogène. Le logiciel se sert du spectre de référence et d'un modèle de profil paramétrable pour calculer un nouveau spectre. Ce dernier est comparé à un spectre expérimental obtenu sur un matériau dont le profil est inconnu. Le profil de concentration calculé est considéré correct lorsque les deux spectres se superposent.

Pour cette comparaison, il faut donc avoir un spectre de référence, nous avons choisi celui du spectre du silicium obtenu avec le PMSQ. Avant de poursuivre, nous rappelons que l'intensité d'un pic photoélectronique dépend directement de la densité atomique de l'atome considéré dans le matériau. Ainsi, pour le PMSQ, l'intensité du pic de silicium est différente de celle obtenue par exemple avec du silicium cristallin, à cause de plusieurs facteurs comme les masses volumiques différentes, la présence d'autres éléments (oxygène et carbone), la structure des matériaux... Par conséquent, les concentrations calculées par le logiciel, en prenant comme référence le PMSQ, ne sont pas absolues, *i.e.* elles ne

quantifient pas directement la concentration de silicium dans nos matériaux. Malgré ce qui pourrait sembler une difficulté, ce choix est toutefois judicieux. Premièrement, l'environnement chimique du silicium dans le PMSQ est proche de celui rencontré dans la molécule POSS. Deuxièmement ces deux matériaux sont des polymères, ce qui permet de considérer que les sections efficaces de collisions inélastiques sont proches, ce qui n'aurait pas été le cas si nous avions utilisé le silicium cristallin.

Nous avons donc vu que les valeurs de concentrations calculées par le logiciel sont en fait des concentrations relatives à celle du PMSQ qui sert de référence. Ces résultats peuvent s'interpréter comme étant les concentrations en molécules POSS. Par exemple, une concentration trouvée proche de 1 signifie que le matériau, dans la profondeur analysée, se rapproche d'une structure où le silicium est dans l'environnement de la cage POSS. Un petit calcul permet de relier avec précision les concentrations relatives en silicium calculées. Tout d'abord, l'intensité absolue d'un signal XPS issu d'un élément est proportionnelle à sa concentration atomique.

$$I_i \propto n_i^A = \%at_i^A d_A = \%at_i^A \frac{\rho_A v_A}{M_A} N_A \quad (\text{IV.5})$$

Avec  $n_i^A$ , et  $\%at_i^A$  respectivement la densité atomique et le pourcentage atomique de l'élément  $i$  dans le matériau  $A$ .  $d_A$  et  $\rho_A$  sont respectivement les densités atomique et massique du matériau  $A$ . Les différents copolymères présentés peuvent être vus comme formés par la succession d'un motif élémentaire contenant le nombre de monomères nécessaire pour respecter les pourcentages massiques. Par exemple, le copolymère 20% pour 1 monomère d'ethyl-POSS doit aligner 21 monomères de t-BMA pour former un motif élémentaire.  $M_A$  est la masse molaire du motif et  $v_A$  est le nombre total d'atomes qu'il contient. Enfin,  $N_A$  est la constante d'Avogadro.

Le rapport d'intensité de deux matériaux contenant chacun l'élément  $i$  est égal à :

$$\frac{I_i^A}{I_i^B} \propto \frac{n_i^A}{n_i^B} = \frac{\%at_i^A \rho_A v_A M_B}{\%at_i^B \rho_B v_B M_A} \quad (\text{IV.6})$$

Dans le cas qui nous intéresse, le matériau  $B$  est le PMSQ ( $\%at_{Si}^{PMSQ} = 15\%$ ,  $M_{PMSQ} = 134$  g/mol,  $v_{PMSQ} = 13$ ) et  $A$  est un des copolymères. Il nous reste la masse volumique qui a été estimée pour le matériau de composition 30%MA<sub>10</sub>IA<sub>20</sub> à 1,3g/cm<sup>3</sup>. Pour les autres copolymères, y compris le PMSQ, nous ferons l'hypothèse qu'ils ont globalement tous la même masse volumique, dans ce cas l'expression (IV.6) se simplifie et s'écrit :

$$\frac{I_{Si}^{copol}}{I_{Si}^{PMSQ}} \propto \frac{n_{Si}^{copol}}{n_{Si}^{PMSQ}} = 0,67 \frac{\%at_{Si}^{copol} V_{copol}}{M_{copol}} \quad (IV.7)$$

Les rapports calculés, pour les différents pourcentages d'ethyl-POSS, sont reportés dans le Tableau IV-3 et seront comparés dans la suite du chapitre aux résultats obtenus avec le logiciel. Ces résultats signifient qu'une concentration relative de silicium calculée égale par exemple à 0,43 et homogène en profondeur correspond à un matériau contenant 60% d'ethyl-POSS et 40% de t-BMA répartis de façon homogène dans le matériau.

Tableau IV-3 : Lien entre les concentrations atomiques relatives en silicium et le pourcentage massique d'ethyl-POSS dans les copolymères ethyl-POSS/t-BMA.

	100%	60%	40%	20%	PMSQ
Nombre d'atomes d'un motif $\nu_A$	89	173	278	594	13
Masse molaire d'un motif ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) $M_A$	747	1245	1868	3736	134
%atSi (l'Hydrogène étant pris en compte)	9	4,6	2,9	1,3	15,4
Concentration atomique relative en Si	0,72	0,43	0,29	0,14	1

## E-2- Résultats.

Plusieurs profils pourraient expliquer les variations angulaires du silicium. Le plus simple est celui d'îlots de POSS recouvrant le reste du matériau [Ogama89]. Ce modèle appliqué au matériau 20% donne le résultat présenté Figure IV-7-a, avec des îlots épais de 10 nm recouvrant 36% de la surface. Un large décalage est observé à faible énergie cinétique ce qui indique qu'une fraction importante des photoélectrons vient d'une épaisseur supérieure au 10 nm prévu avec ce modèle. De plus, cette épaisseur est trop importante pour être compatible avec les variations obtenues avec l'analyse angulaire. En effet, la profondeur analysée à  $\theta = 0^\circ$  est du même ordre de grandeur. Aux angles plus importants, comme la profondeur d'analyse décroît, le matériau apparaîtrait comme homogène avec la concentration de l'îlot.

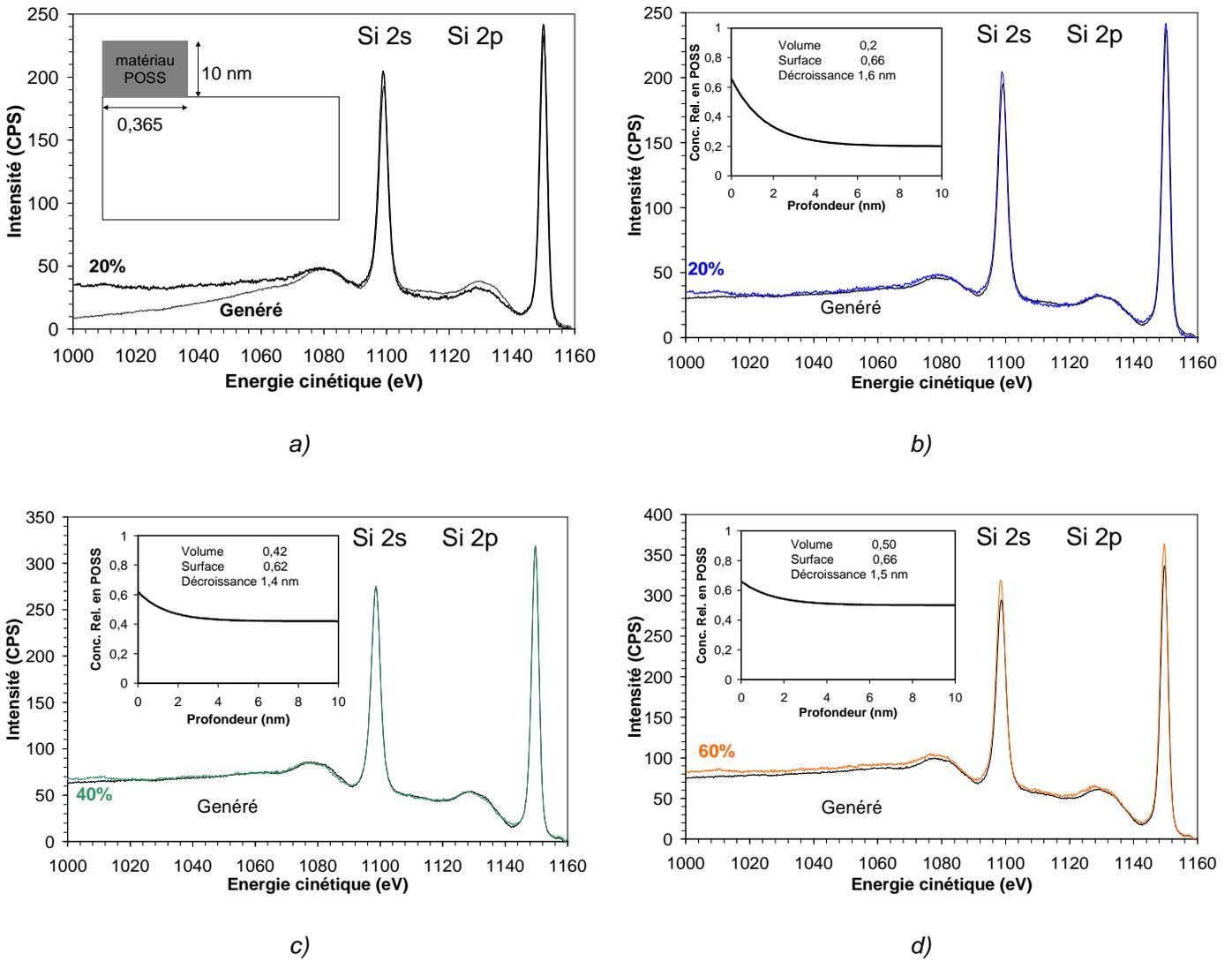


Figure IV-7 : Chaque figure montre le spectre expérimental et le spectre généré par le logiciel (à partir du profil de concentration et du spectre du PMSQ). La figure (a) donne le résultat obtenu avec un modèle en îlot sur le copolymère 20%. Un important désaccord est observé. Un profil exponentiel appliqué aux copolymères 20% (b), 40% (c), et 60% (d) donne de bons résultats.

Afin de tenir compte de ces premières conclusions, nous avons étudié un second profil de forme exponentielle dont la formule est la suivante.

$$c(z) = c_B + (c_S - c_B) \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \tag{IV.8}$$

Avec  $z$  la profondeur,  $c_S$  et  $c_B$  les concentrations respectivement en surface et dans le volume et  $L$  une longueur de décroissance (en Å). Il faut se rappeler que les concentrations ne sont pas absolues mais relatives au spectre pris comme référence, le PMSQ. La formule (IV.8) est suffisamment simple pour

obtenir l'expression de la distribution  $j(E)$  des électrons après leur traversée du matériau, [Tougaard84] [Eon04] :

$$j(E) = F(E) + c_B \int_0^\infty K(E,T) \times j(E+T) dT + (c_S - c_B) \frac{L}{L + \lambda \cos(\theta)} \int_0^\infty K(E,T) \times j(E+T) dT \quad (\text{IV.9})$$

Il est intéressant de noter la ressemblance entre cette expression et celle présentée dans le cas d'un matériau homogène formule (IV.1). Cette fois, nous avons séparé l'expression qui donne le fond continu en deux intégrales, la première représente un fond créé par un matériau homogène de concentration  $c_B$ , la seconde tient compte de l'évolution en profondeur avec la longueur  $L$  et la différence  $(c_S - c_B)$ . Ce modèle donne de bons résultats sur les copolymères 20%, 40% et 60% (Figure IV-7-b à d). Le copolymère 100% ne présente pas assez d'inhomogénéité en profondeur, comme le montre la faible variation observée en angulaire, pour permettre une utilisation raisonnable de ce profil. Un profil homogène et constant en profondeur donne un excellent résultat. De plus, la concentration obtenue est de 0,72 ce qui correspond exactement à la valeur calculée précédemment (Tableau IV-3). Les hypothèses du calcul sont par conséquent confortées.

Tableau IV-4 : Comparaison entre les calculs théoriques de concentrations relatives effectuées à partir des formulations chimiques des différents copolymères, et les résultats obtenus avec l'utilisation du fond continu.

	100%	60%	40%	20%
Calcul théorique	0,72	0,43	0,29	0,14
Concentration relative en surface $c_S$	0,72	0,66	0,62	0,66
Concentration relative en volume $c_B$	0,72	0,5	0,42	0,2
Longueur de décroissance (nm)	/	1,5	1,4	1,6

Les profils obtenus pour les trois autres copolymères présentent aussi dans une moindre mesure des concentrations dans le volume proches de celles calculées à partir des formulations chimiques des copolymères sans structures particulières (Tableau IV-4). Le volume semble être conforme à ce qui était attendu, donc tout se passe en surface, où une concentration relative pratiquement constante est trouvée (environ 0,66) quel que soit le copolymère. La longueur de décroissance  $L$  du profil est proche et non inférieure à celle de la cage POSS. Comme il s'agit d'un profil exponentiel, après deux ou trois longueurs  $L$  (i.e. deux trois couches de POSS), le matériau peut être considéré homogène. Enfin, l'écart entre la concentration en surface et en volume décroît avec la concentration en POSS dans le matériau, comme le montraient les résultats angulaires (Figure IV-3).

### E-3- Retour à l'angulaire.

Il est intéressant de comparer les différentes méthodes qui nous amener à l'estimation des profils en silicium. Le Tableau IV-5 récapitule l'ensemble des résultats. Les deux premières lignes sont reprise du Tableau IV-2, la dernière ligne montre la différence relative entre la concentration en surface et celle en volume obtenue avec la méthode de *Tougaard*, plus cet écart est important, plus la surface est loin des concentrations en volume. Nous constatons que lorsque le copolymère contient peu d'ethyl-POSS, ce calcul donne une valeur importante (230% pour le copolymère 20%). Les trois méthodes suivent exactement cette même tendance.

Tableau IV-5 : Récapitulatif et comparaison des résultats obtenus sur le pic de silicium entre la théorie et l'expérimental, les mesures d'XPS angulaire, et la méthode de Tougaard.

	100%	60%	40%	20%	30%MA	30%IA	30%FA
Différence relative à 0° avec la théorie (%)	5	64	93	197	74	84	96
Différence entre la concentration mesurée à 70° et 0° (ARXPS)	1,73	3,62	5,28	5,86	5,48	4,14	X
Différence relative entre la concentration en surface et en volume (%) (Méthode de Tougaard)	0,00	10,00	47,62	230,00			

Au vu de ces bons résultats obtenus avec la méthode d'analyse du fond continu, il pourrait sembler intéressant dans un souci de cohérence d'approfondir les résultats angulaires. L'idée est de se servir des profils en profondeur du silicium précédemment présentés pour simuler les mesures angulaires. Cependant, ce calcul inverse est loin d'être direct et ceci pour une première raison majeure. Les deux méthodes ne mesurent pas la même chose. Avec le fond, nous avons la concentration du silicium, basée sur l'analyse d'un spectre étendu de la zone du silicium, alors qu'en angulaire nous avons le pourcentage atomique du silicium basé sur la quantification des différents éléments mesurés sur l'ensemble du spectre XPS. Ainsi pour calculer le pourcentage à un angle donné, il est nécessaire de connaître le profil de l'ensemble des environnements chimiques présents dans le copolymère. A ce stade, nous avons uniquement le profil du silicium, il reste à déterminer tous les autres environnements.

Le profil des environnements liés au silicium C-Si ( $C_1$ ) et O-Si ( $O_5$ ) sont directement proportionnel, au facteur de stœchiométrie près, à celui du silicium. Par contre pour les autres environnements, il est nécessaire de faire certaines hypothèses. Tout d'abord, le profil suivi est inverse à celui du silicium avec la même longueur de décroissance, ensuite la concentration en surface de ces

environnements en surface est nulle. Ainsi, nous avons un matériau avec un volume respectant la stœchiométrie de la formulation du copolymère et une surface composée uniquement de sphères POSS. Ces différents points réglés, il reste à calculer les intensités des différents environnements en fonction de l'angle d'analyse pour enfin obtenir le pourcentage de silicium. La formule (IV.10) est obtenue par intégration de la formule (IV.4) avec un profil exponentiel.

$$I_x = AT_x \sigma_x \lambda_x \left[ n_B^x + (n_S^x - n_B^x) \frac{L}{L + \lambda_x \cos(\theta)} \right] \quad (\text{IV.10})$$

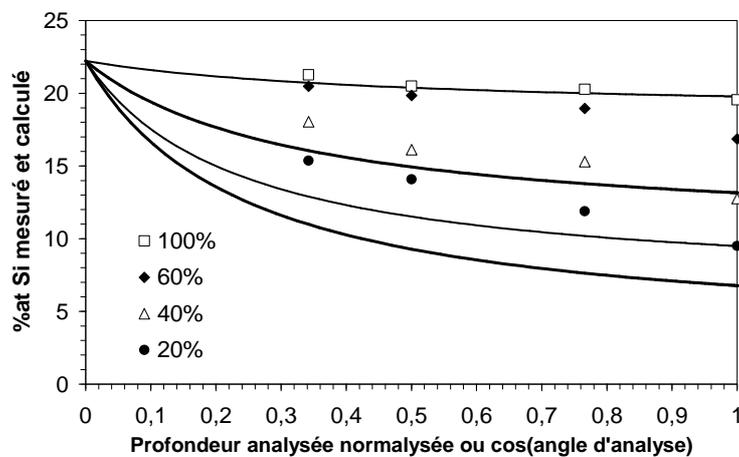


Figure IV-8 : Pourcentage atomique du silicium mesuré par ARXPS comparé à celui calculé avec l'aide des profils obtenus avec analyse du fond continu.

Les résultats sont montrés sur la Figure IV-8 et comparés aux mesures précédemment effectuées en angulaire. Il apparaît que les tendances globales sont similaires. Toutefois, pour l'ensemble des copolymères, les valeurs calculées sont systématiquement inférieures aux points expérimentaux. Cette différence peut s'expliquer avec l'angle solide d'acceptance des spectromètres. En effet, il faut se rappeler que les deux mesures, angulaire et du fond continu, n'ont pas été effectuées avec le même appareillage. Un angle solide nul permet de mesurer les photoélectrons en provenance d'un seul angle, évidemment dans la réalité cet angle à une certaine valeur. L'ouverture de cet angle autorise la mesure de photoélectrons en provenance d'angle plus important que celui de la normale de la surface, ce qui favorise la contribution de la surface. Dans notre cas, il s'agit du silicium.

---

---

#### **E-4- Avantages et inconvénients des deux méthodes.**

Comme nous l'avons montré la méthode d'analyse et angulaire et celle d'analyse du fond continu permettent d'avoir des informations sur les profils en profondeur des éléments présents au sein d'un matériau. La méthode d'analyse du fond continu utilise un seul spectre qui n'est pas forcément très résolu en énergie, alors qu'une analyse angulaire nécessite plusieurs spectres avec une résolution en énergie élevée. Une limitation importante de la méthode de *Tougaard* est qu'il faut absolument avoir un pic photoélectronique caractéristique, avec une seule composante caractéristique de ce qui est recherché dans la couche. Il faut aussi pouvoir mesurer sur une large zone d'énergie, le fond du pic principal sans avoir un autre pic photoélectronique. Une largeur d'environ 200 eV semble convenable. Avec l'ARXPS, ces problèmes disparaissent, puisque chaque pic peut être décomposé et chaque composante peut être suivie en fonction de l'angle d'analyse. Outre le travail de traitement des spectres, la difficulté en analyse angulaire est dans la comparaison des spectres obtenus aux différents angles. Lors de la rotation de l'échantillon plusieurs paramètres peuvent intervenir en autres la surface analysée, les conditions d'illumination de la source, ce qui rend difficile l'utilisation directe des intensités des pics. Ceci est particulièrement vrai sur notre appareillage Kratos ou pour chaque angle un réglage complet de la position de l'échantillon et nécessaire. Pour pallier ce problème, l'utilisation de quantités relatives est utilisée.

Pour les analyses qualitatives sur des couches simples, *i.e.* savoir si un élément est plus ou moins profond, les deux méthodes fournissent globalement les mêmes informations. Pour les analyses quantitatives, une fois un pic caractéristique identifié, la méthode du fond continu est certainement plus rapide, et fournit des informations sur le profil de concentration de cet élément. La méthode angulaire demande un traitement plus long et il faut régler les problèmes mathématiques mentionnés précédemment. Par contre, tout le spectre peut être utilisé.

Les deux méthodes s'il est possible de les utiliser sont complémentaires. Ensuite, ce sera à chaque utilisateur de choisir la méthode qui lui permettra d'analyser au mieux sa couche. Quelques critères de choix sont donnés dans ce chapitre.

#### **E-5- Conclusion.**

Nous avons utilisé avec plusieurs méthodes d'analyses XPS. Les analyses angulaires nous ont montré que les matériaux avaient une distribution particulière avec une proportion en molécule POSS

---

---

plus importante en surface que dans le volume. La méthode d'analyse du fond nous a permis de quantifier plus précisément cette distribution et a ensuite été comparée aux résultats angulaires. Ces résultats, à notre connaissance les premiers du genre à être obtenus par la méthode de *Tougaard* sur des matériaux complexes, permettent de donner une bonne vision de la structure de nos copolymères [Eon04]. Plusieurs auteurs ont déjà observé la présence dans le volume de nanocristaux formés par les cages sphériques de la molécule POSS [Fu01] [Zheng02], elles ont donc une tendance naturelle à s'organiser ensemble. Notre étude montre de plus que cette assemblage est favorisée en surface. Les copolymères s'auto-organisent pour former une fine couche riche en molécules POSS. Les surfaces sont ainsi quasiment identiques pour tous les copolymères étudiés avec des pourcentages massiques en silicium de 3 à 19%. Le volume du matériau semble du point de vue de l'XPS organisé de façon aléatoire sans structure particulière.

#### **IV- Gravure par plasma des résines contenant du silicium.**

Dans le cadre de l'utilisation des matériaux à base de POSS en lithographie bicouche, il est nécessaire qu'ils soient résistants au plasma d'oxygène. Il est aussi intéressant de connaître leur comportement au plasma contenant du fluor, ces plasmas étant très utilisés en microélectronique pour la gravure du silicium ( $\text{SF}_6/\text{O}_2$  par exemple dans le procédé cryogénique) ou de l'oxyde de silicium. Ce paragraphe présente le comportement de différentes résines sous différentes conditions de gravure.

##### **A- Première approche : la gravure du polydiméthylsiloxane.**

La première résine étudiée est le polydiméthylsiloxane (PDMS) (Figure IV-1). Sa formule chimique simple permet de faire une étude des mécanismes de gravure [Eon02]. La résine a été gravée en plasma d'oxygène pur dans les conditions suivantes : puissance source 800 W, débit de gaz 40 sccm, pression 10 mTorr et trois tensions de polarisation 0, -50 et -100 V. Le suivi ellipsométrique de l'épaisseur au cours de l'exposition au plasma montre que la vitesse de gravure n'est pas constante (Figure IV-9). A l'allumage du plasma, une importante consommation du matériau est observée. La vitesse de gravure importante initialement, décroît ensuite rapidement pour se stabiliser après quelques minutes de gravure. Cependant, cette vitesse est très dépendante de la tension de polarisation, allant de 0,3 nm/min à 0 V jusqu'à 7 nm/min à -100 V. Ces comportements peuvent être comparés à ceux obtenus avec l'oxyde de silicium, où la vitesse de gravure est indépendante du temps et croît logiquement avec la tension de polarisation du fait de l'accroissement du taux de pulvérisation [Jurgensen89]. Il a été

précédemment montré que le rendement de gravure pendant la phase constante, sur des résines siliciées, était égal au taux de pulvérisation de l'oxyde de silicium dans les mêmes conditions [Jurgensen88] [Watanabe86] [Eon02].

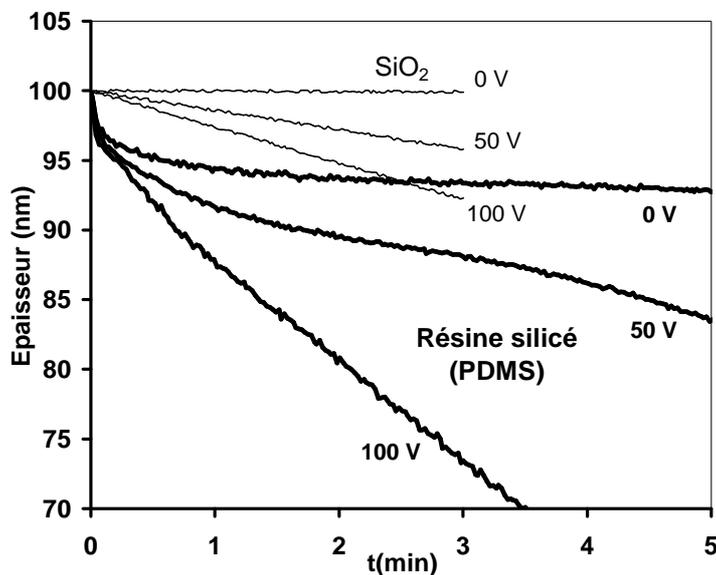
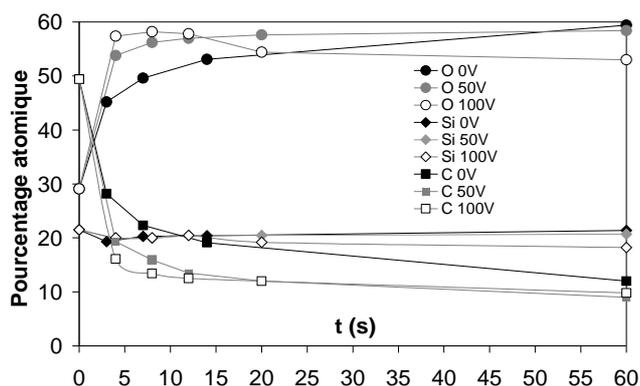
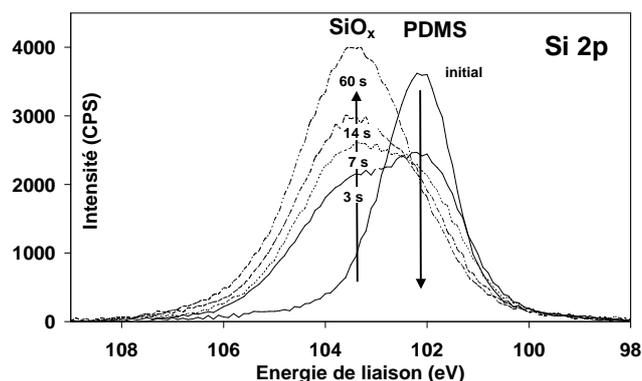


Figure IV-9 : Variations de l'épaisseur mesurée par ellipsométrie du PDMS au cours de son exposition à un plasma d'oxygène 800 W, 10mTorr, 40 sccm, et une polarisation de 0, -50 et -100 V. Toutes les épaisseurs de départ ont été normalisées à 100 nm, et pour comparaison les variations sur l'oxyde de silicium dans les mêmes conditions sont représentées.

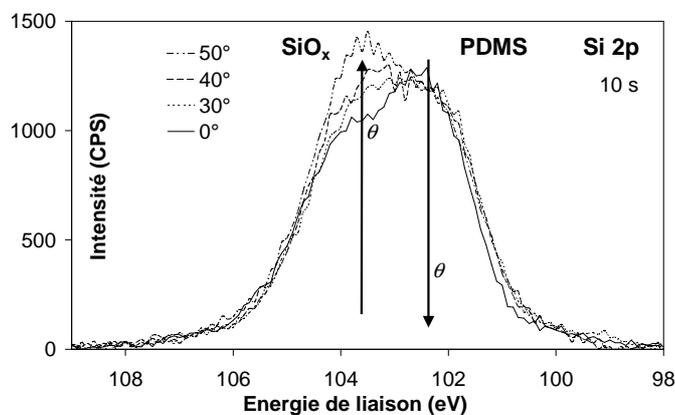
Les analyses XPS après exposition au plasma montrent la présence de silicium, de carbone, d'oxygène ainsi que des traces de fluor. Le fluor vient des parois du réacteur qui sert pour plusieurs études et donc conserve des traces des plasmas précédents. Toutefois, les nettoyages effectués, principalement en oxygène, permettent d'avoir une quantité de fluor faible. L'évolution du pourcentage atomique des différents éléments présents en fonction du temps d'exposition est représentée sur la Figure IV-10-a. Le fluor, qui n'est pas représenté reste constant, ainsi il n'influence pas l'évolution des autres éléments. La concentration de silicium est indépendante du temps et de la polarisation, restant proche de la valeur avant gravure, environ 20%. Par contre, l'oxygène et le carbone varient beaucoup avec le temps. La proportion de carbone décroît, tandis que l'oxygène croît.



a)



b)



c)

Figure IV-10 : Pourcentages atomiques en carbone, oxygène, et silicium mesurés par XPS en fonction du temps d'exposition au plasma d'oxygène (a) pour trois polarisations 0 V, -50 V, et -100 V. Pic photoélectronique du silicium après différents temps d'exposition au plasma d'oxygène, sans polarisation (b). Evolution du pic photoélectronique du silicium en fonction de l'angle d'analyse XPS après 10 s (c).

L'analyse XPS du pic du silicium montre la présence de deux composantes après gravure. La première à 102,1 eV correspondant à la position du silicium dans le PDMS (*cf.* chap. II / II-K-), la seconde à plus haute énergie de liaison se rapproche de celle de l'oxyde de silicium (103,5 eV). Avec le temps, la première composante est progressivement remplacée par la seconde. La Figure IV-10-b montre le pic de silicium après différents temps d'exposition au plasma d'oxygène sans polarisation. Avec une polarisation, le comportement est le même, il est toutefois plus rapide. Le pic d'oxygène est lui aussi composé de deux contributions qui évoluent avec le temps. Ces différents résultats indiquent une conversion du PDMS en un oxyde de silicium. Afin de préciser les mécanismes de gravures, des mesures XPS angulaire ont été effectuées. Elles montrent, à un temps d'exposition donné, que le rapport de la composante oxyde sur la composante PDMS croît avec l'angle d'analyse (voir la Figure IV-10-c après 10 s de gravure), ce qui confirme la formation en surface d'une couche d'oxyde de silicium. Parallèlement à ce résultat, l'analyse du fond continu du carbone a aussi été effectuée. Après normalisation de la composante élastique du C 1s, nous observons une augmentation du fond continu

avec le temps (Figure IV-11). Ceci signifie que les photoélectrons issus du carbone sont émis de plus en plus profondément dans le matériau et qu'une couche non carbonée s'est formée en surface. L'étude quantitative de cette évolution du fond n'a pas été effectuée à cause des spectres trop bruités, et l'utilisation de la méthode du fond a été développée après cette étude spécifique du PDMS.

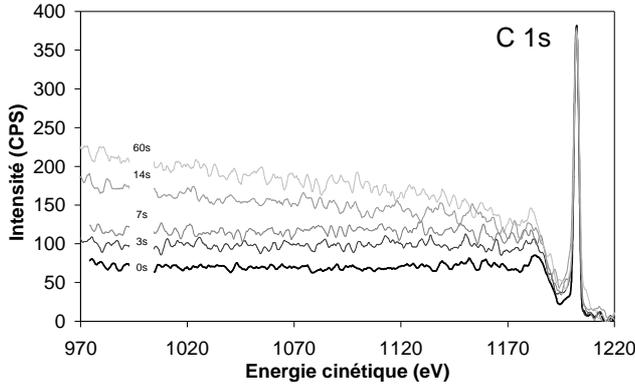


Figure IV-11 : Evolution du fond continu de carbone avec le temps d'exposition au plasma d'oxygène à 0 V.

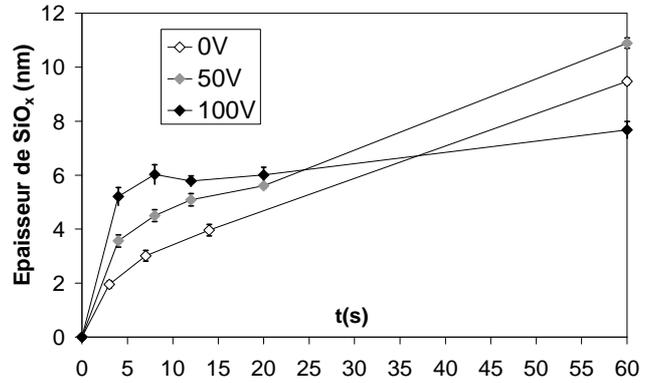


Figure IV-12 : Epaisseur d'oxyde calculée avec l'évolution du pic de silicium.

Le modèle le plus simple pour expliquer ces différents résultats est celui d'une fine couche d'oxyde, homogène, d'épaisseur  $e_{oxyde}$  sur le matériau PDMS. Les formules suivantes ont été utilisées pour quantifier les deux contributions du pic de silicium :

$$I_{PDMS} = I_{PDMS}^{\infty} \exp\left(\frac{-e_{oxyde}}{\lambda_{Si/oxyde} \cos(\theta)}\right) \quad I_{oxyde} = I_{oxyde}^{\infty} \left\{1 - \exp\left(\frac{-e_{oxyde}}{\lambda_{Si/oxyde} \cos(\theta)}\right)\right\} \quad (IV.11)$$

En faisant le rapport de ces deux formules, on obtient :

$$\frac{I_{oxyde}}{I_{PDMS}} = \frac{I_{oxyde}^{\infty}}{I_{PDMS}^{\infty}} \left\{ \exp\left(\frac{e_{oxyde}}{\lambda_{Si/oxyde} \cos(\theta)}\right) - 1 \right\} \quad (IV.12)$$

Le problème de cette expression est de déterminer le rapport des intensités infinies. Il est possible de l'estimer expérimentalement avec les mesures angulaires après 2 s et 6 s d'exposition. Après ces deux conditions, l'épaisseur d'oxyde est constante pendant l'analyse angulaire. Il suffit donc de prendre quelques mesures à différents angles pour lever les indéterminations, en particulier le rapport des intensités infinies. Sa valeur a été trouvée égale à 1,9. Il y a plusieurs intérêts à utiliser cette méthode, tout d'abord il s'agit d'un rapport de quantité acquise au cours d'un même spectre, ainsi les variations

potentielles de la source de rayon X sont compensées. Ensuite, il est souvent difficile de connaître les intensités infinies entre autres à cause de problèmes de pollutions de la surface. Dans notre cas, le rapport des deux composantes du silicium permet de s'affranchir de ce problème, puisque ces deux environnements sont forcément sous la couche potentielle de pollution. Afin d'estimer l'épaisseur d'oxyde, la longueur d'atténuation a été choisie égale à 30 Å. Les résultats sont montrés sur la Figure IV-12. La croissance de la couche d'oxyde est d'autant plus rapide que la polarisation est forte [Jurgensen89].

Malgré les bons résultats de tenu de gravure de ce polymère, son utilisation dans un procédé bicouche est peu envisageable, tout d'abord, il est négatif, ensuite un développement complet jusqu'au substrat montre une rugosité importante des flancs du motif [Tserepi03] [Patsis00]. Cette rugosité peut toutefois être réduite en faisant précéder au plasma d'O<sub>2</sub> un court plasma fluoré [Tserepi03]. Il s'agit d'un problème majeur pour la gravure surtout avec la diminution des ouvertures de motifs. L'étude et surtout la mesure de la rugosité des flancs reste un problème ardu. Il est en effet difficile de mesurer par AFM la topologie des flancs de motifs. Des analyses poussées d'images obtenues par microscopie électronique à balayage permettent d'obtenir des résultats, avec des développements fractals [Patsis03] [Constantoudis03].

## **B- La gravure des copolymères en plasma d'oxygène.**

Le PDMS, comme nous venons de le voir, pose de nombreux problèmes en lithographie. Ainsi, notre étude s'est portée sur les différents copolymères à base de POSS présentés au début de ce chapitre. Par la suite, nous serons souvent amenés à utiliser le pourcentage massique de silicium. Il est relativement simple de calculer à partir du pourcentage massique de l'ethyl-POSS celui de silicium. La masse molaire de l'ethyl-POSS est de 747,3 g/mol, la masse atomique du silicium est de 28,09 g/mol ce qui donne  $\%wSi = \%wPOSS (8 \times 28,09 / 747,3) = 0,3 \times \%wPOSS$ .

Les matériaux ont été gravés en plasma d'oxygène mais aussi dans des mélanges SF<sub>6</sub>/Ar et SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. La Figure IV-13- montre les variations d'épaisseur mesurées par ellipsométrie, en plasma d'oxygène (800 W source, 40 sccm, 10 mTorr, 0 ou -100 V). Les mesures reportées sont celles des quatre copolymères mélanges de ethyl-POSS et de t-BMA (notés 100%, 60%, 40%, et 20%), avec celles de deux copolymères contenant du MA (notés 30%MA<sub>20</sub> pour 30/50/20 en ethyl-POSS/t-BMA/MA, et 40%MA<sub>20</sub> pour 40/40/20 en ethyl-POSS/t-BMA/MA). A titre de comparaison, les mesures effectuées sur le PMSQ ainsi que sur le PDMS ont été reportées sur la Figure IV-13.

**B-1- Les copolymères simples.**

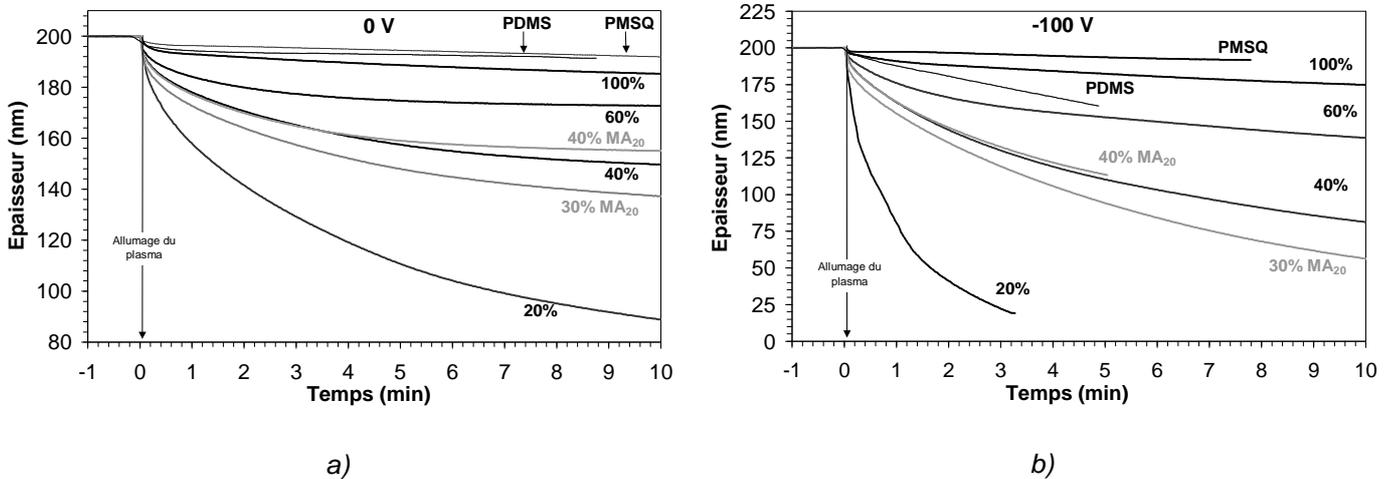


Figure IV-13 : Evolution de l'épaisseur des différents copolymères au cours de leur exposition à un plasma d'oxygène. Dans les conditions suivantes :  $P_{source} = 800 W$  , pression 10 mTorr , débit 40 sccm et une polarisation de 0 V (a) et  $-100 V$  (b). Les épaisseurs initiales ont été normalisées à 200 nm.

Il apparaît, comme pour le PDMS, que la vitesse de gravure n'est pas constante au cours de l'exposition au plasma. De plus, cette évolution dépend de la quantité de silicium initialement présent dans le copolymère. Plus le copolymère est riche en silicium plus l'évolution est faible et lente. Les deux polymères ayant le même pourcentage massique de silicium (40% de POSS c'est à dire 12% de silicium) ont globalement le même comportement pour une polarisation. Il apparaît malgré tout, une légère déviation après 5 min de gravure à 0 V où le 40% MA<sub>20</sub> se grave moins vite que le 40%. Enfin, les vitesses de gravures sont logiquement plus rapides à  $-100 V$  qu'à 0 V.

En représentant la perte d'épaisseur à un temps donné (épaisseur initiale – épaisseur à t), en fonction de l'inverse du pourcentage massique de silicium ( $1 / \% wSi$ ), pour les différents matériaux, nous obtenons une évolution quasi linéaire à chaque instant (Figure IV-14). Ce résultat montre que tous ces matériaux, malgré leur composition chimique différente, sont globalement régis par des mécanismes identiques où le silicium joue un rôle prépondérant.

Toutefois, avec une polarisation de  $-100 V$ , le PDMS se comporte de façon très différente. Curieusement, malgré une quantité silicium plus importante, les épaisseurs perdues sont supérieures à celles du copolymère 100% (Figure IV-13-b et Figure IV-14-b). En l'absence de polarisation, le PDMS ne montre pas ce comportement particulier.

Si l'on regarde plus attentivement les Figure IV-14-a et b, il apparaît que les matériaux contenant du MA (40%MA<sub>20</sub> mais surtout 30%MA<sub>20</sub>) ont un comportement très légèrement différent des autres copolymères. Ce dernier semble se graver moins vite que ne le suggère une dépendance purement linéaire entre la perte d'épaisseur et l'inverse du pourcentage massique de silicium. Il apparaît par conséquent que l'addition de MA à pourcentage de silicium massique équivalent, permet de réduire la perte d'épaisseur de l'ordre de 10%, après 10 minutes. Le matériau 20% pour une polarisation de -100 V, semble aussi avoir un comportement particulier avec une gravure plus importante que prévue par l'évolution linéaire.

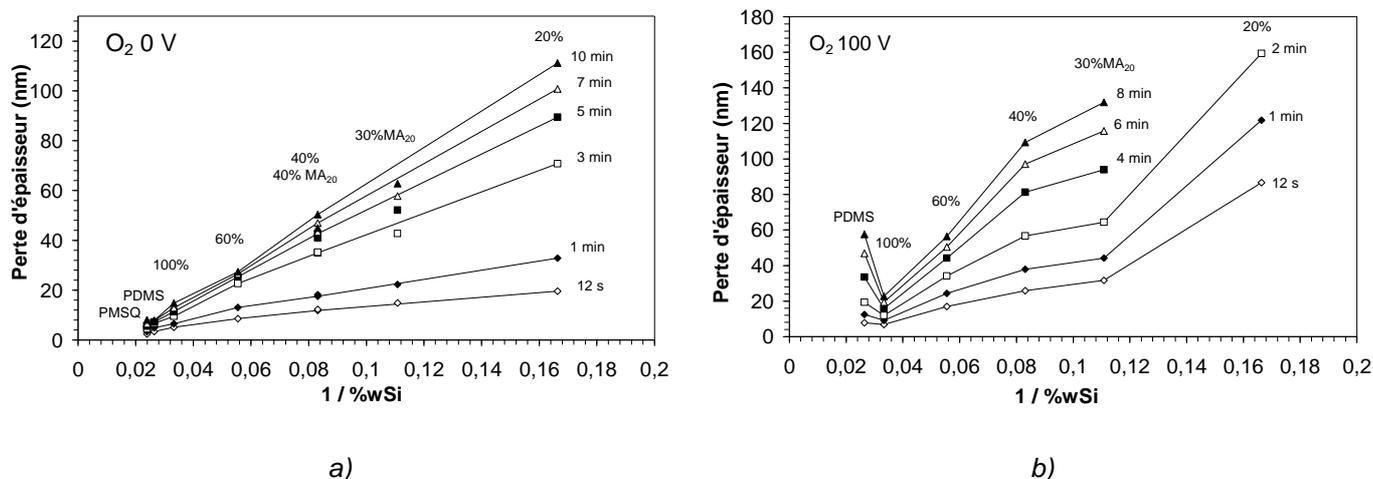


Figure IV-14 : Perte d'épaisseur des différents copolymères à différents temps en fonction de l'inverse du pourcentage massique de silicium dans le matériau.

Comme le montrent les évolutions obtenues par ellipsométrie, la vitesse de gravure des copolymères est maximale à l'amorçage du plasma. La Figure IV-15 montre cette vitesse de gravure en fonction de l'inverse du pourcentage massique de silicium. Les matériaux riches en silicium ont des vitesses de gravure initiales proches pour les deux polarisations, l'écart devient plus important pour les matériaux les plus pauvres en silicium.

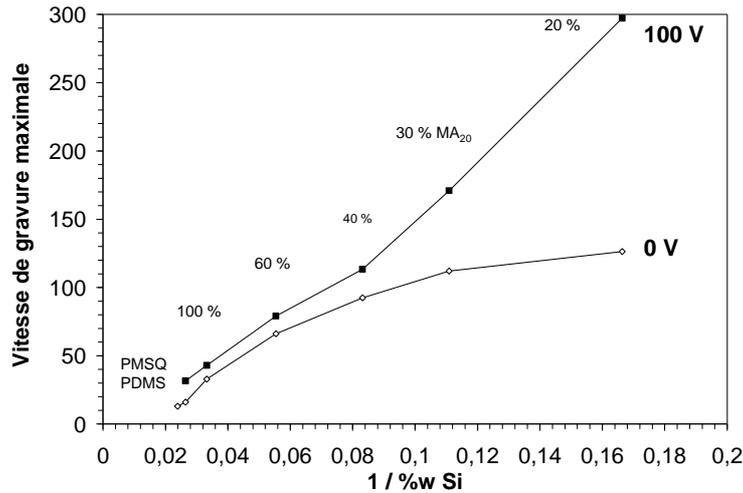


Figure IV-15 : Vitesses de gravure maximales des différents matériaux pour deux polarisations 0 V et -100 V.

Une étude particulière a été menée sur le copolymère 20% : des mesures ellipsométriques ont été faites avec un processus en deux temps. Pendant un certain temps, le copolymère est gravé en l'absence de polarisation. Ensuite, le même échantillon est gravé avec une tension de polarisation de -100 V. Ce processus a été utilisé pour différentes durées de la première étape, de 15 s à 120 s. Le processus inverse a aussi été étudié. Les évolutions obtenues sont présentées sur la Figure IV-16. Nous observons que quel que soit le temps d'exposition au plasma sans polarisation, l'application d'une polarisation de -100 V amène systématiquement à un régime stationnaire mais précédé d'une étape transitoire de plusieurs secondes. Il semblerait aussi que la vitesse de gravure stationnaire à -100 V (après quelques secondes à 0 V) soit supérieure à celle obtenue avec l'application initiale de -100 V. Dans le cas contraire, la vitesse de gravure à 0 V, obtenue après une gravure à -100 V, est identique à la vitesse de gravure obtenue directement en l'absence de polarisation. Ainsi, ces matériaux présentent des mécanismes de gravure non linéaires avec la polarisation et ceci quelles que soient les épaisseurs gravées.

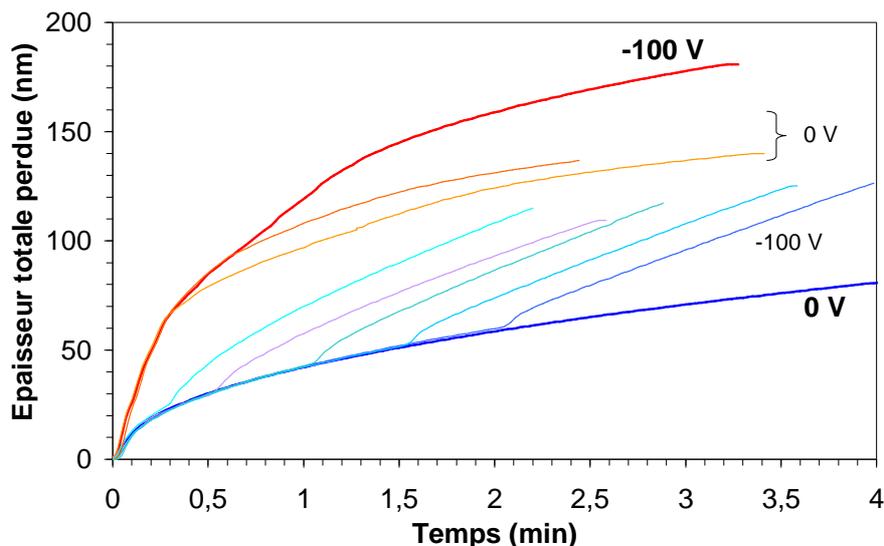


Figure IV-16 : Copolymère 20% gravé successivement à 0 V pendant quelques secondes puis à – 100 V. Les évolutions avec le processus inverse sont aussi présentées.

## B-2- Les copolymères plus complexes : effet des additifs.

Les gravures des autres copolymères contenant de l'Itaconic Anhydride (IA) et du triFluorométhacrylic Acide (FA) sont reportés sur la Figure IV-17. Ils contiennent le même pourcentage de silicium, c'est à dire 9%, par contre les concentrations des monomères autres que l'ethyl-POSS sont variables. En plus du 30%MA<sub>20</sub> et des matériaux 30%MA<sub>10</sub>IA<sub>20</sub> et 30%FA<sub>30</sub> sont représentées deux nouveaux copolymères : 30% IA<sub>10</sub>FA<sub>20</sub> avec les proportions 30/40/10/20 en ethyl-POSS/t-BMA/IA/FA et 30%MA<sub>20</sub>IA<sub>10</sub> 30/40/20/10 en ethyl-POSS/t-BMA/MA/IA. On constate immédiatement que les évolutions assez semblables initialement, deviennent différentes après quelques minutes de gravure. Les copolymères contenant du fluor (30%FA<sub>30</sub> et 30%IA<sub>10</sub>FA<sub>20</sub>) sont plus résistants que les autres. Ensuite, viennent les matériaux contenant du IA (30%MA<sub>20</sub>IA<sub>20</sub> et 30%MA<sub>20</sub>IA<sub>10</sub>), et finalement, le 30%MA<sub>20</sub> est le moins résistant. Par conséquent, le pourcentage de silicium qui joue un rôle important sur la cinétique d'attaque de ces matériaux, n'est pas le seul paramètre influent.

Il faut aussi se rappeler que ces matériaux sont prévus pour être utilisés comme résine positive en lithographie optique. Ainsi, en plus des monomères déjà présentés, un générateur d'acide photosensible (PAG : PhotoAcidGenerator) doit être ajouté. Nous avons étudié la vitesse de gravure du copolymère 40% avec un photoacide, le PFOS (PerFluoroOctyl Sulfonate, masse molaire 762,4 g/mol) (cf. chap. I / II-B-2-). La quantité massique de PFOS est de 4,7% soit 2,4% en mole (ou molécules). Sur la Figure IV-18 sont représentés les résultats de perte d'épaisseur en plasma d'oxygène. Malgré la faible quantité

de photoacide, la résine contenant du PFOS se grave plus vite que le matériau pur, l'écart relatif allant jusqu'à 12%. Ainsi, l'addition de PFOS n'est pas anodine et peut modifier les résultats sur les vitesses de gravure. Ceci est d'autant plus intéressant que plusieurs autres photoacides existent et que chacun peut *a priori* avoir une action différente sur la gravure. L'écart avec le copolymère pur reste toutefois raisonnable, surtout pour les temps de gravure courts nécessaires dans un procédé réel de développement de résine bicouche. Ainsi, afin de simplifier le travail, les matériaux étudiés par la suite seront purs, tout en gardant à l'esprit qu'une étude complète et indépendante sur le rôle joué par les photoacides peut se révéler nécessaire.

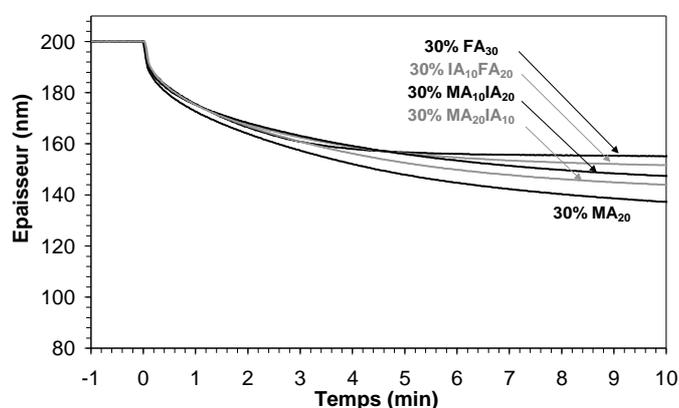


Figure IV-17 : Evolution des épaisseurs de différents copolymères contenant tous 30% d'ethyl-POSS, soit 9% de silicium, en plasma d'O<sub>2</sub> à 0V.

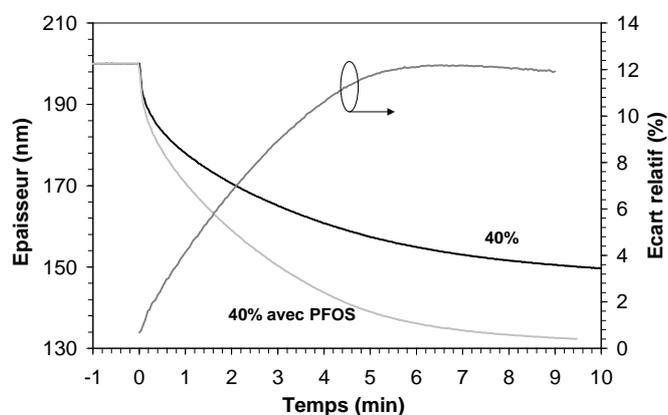


Figure IV-18 : Evolution des épaisseurs du copolymère 40% avec et sans PFOS. L'échelle de droite indique l'écart relatif entre les deux épaisseurs.

### C- Analyses XPS.

Des mesures XPS *in situ* ont été effectuées après 10 secondes d'exposition au plasma d'oxygène, à 0 V et -100 V. Etant donné les formules chimiques initiales des matériaux, les résultats XPS sont plus difficiles à interpréter que dans le cas du PDMS. Cependant, il apparaît une augmentation de l'intensité du silicium et de l'oxygène, alliée à une réduction du carbone, laissant supposer un phénomène d'oxydation de surface comme observé avec le PDMS. La largeur à mi-hauteur du pic de silicium Si 2p avant gravure est en moyenne de  $(1,94 \pm 0,1)$  eV, pour tous les copolymères. Après gravure à 0 V et -100 V de polarisation, le pic de silicium est plus large :  $(2,43 \pm 0,1)$  eV et  $(2,2 \pm 0,1)$  eV respectivement. Si on considère, comme pour le PDMS, que le matériau s'oxyde en surface, cette augmentation de largeur après gravure peut s'expliquer par l'ajout d'une composante oxyde. Cependant, la décomposition en deux

composantes est délicate. Le pic de silicium du POSS se positionne à 102,5 eV et celui de l'oxyde de silicium à 103,5 eV (*cf.* chap II / II-K-) soit un écart d'environ 1 eV. Celui-ci est trop faible par rapport à l'écart de largeur à mi-hauteur entre avant et après gravure pour obtenir une décomposition fiable du pic de silicium après gravure. Afin, d'obtenir des résultats quantitatifs, nous avons utilisé les pourcentages atomiques des différents éléments pour calculer l'épaisseur de l'oxyde ainsi que le pourcentage atomique de silicium et d'oxygène dans cette couche oxydée.

Les composantes caractéristiques du copolymère suivent la loi d'atténuation classique, au travers de la couche d'épaisseur  $e$ . De même pour les composantes de l'oxyde.

$$I_{pol} = I_{pol}^{\infty} \exp\left(\frac{-e}{\lambda \cos(\theta)}\right) \quad I_{oxyde} = I_{oxyde}^{\infty} \left\{1 - \exp\left(\frac{-e}{\lambda \cos(\theta)}\right)\right\} \quad (\text{IV.13})$$

Si on considère que le carbone provient en majorité du polymère, il est possible d'estimer l'épaisseur  $e$  à partir de l'expression (IV.13) de gauche. Pour plus de détails, il est important de se reporter au chapitre II / II-G-. En ce qui concerne la concentration de silicium et d'oxygène dans la couche oxydée, il faut considérer que l'intensité totale du pic, après gravure, est la somme de la composante du polymère plus celle de l'oxyde formé. Le calcul de la différence d'intensité entre avant et après gravure donne le résultat suivant.

$$I_{avant} = I_{pol}^{\infty} \quad I_{après} = I_{pol} + I_{oxyde}$$

$$\boxed{I_{après} - I_{avant} = \left(I_{oxyde}^{\infty} - I_{pol}^{\infty}\right) \left\{1 - \exp\left(\frac{-e}{\lambda \cos(\theta)}\right)\right\}} \quad (\text{IV.14})$$

Grâce à cette formule valable pour l'oxygène et le silicium, il est possible d'estimer les intensités infinies de l'oxyde pour le silicium et l'oxygène, c'est à dire  $I_{oxyde}^{\infty}$ . Le Tableau IV-6 résume les résultats obtenus par XPS après gravure, les résultats des calculs de pourcentage atomique, et les épaisseurs perdues après 10 s données par l'ellipsométrie, pour les différents matériaux. D'autres analyses XPS ont été effectuées à des temps différents (de 2 s à 5 min), et traitées suivant le même protocole, mais ne sont pas reportées dans le tableau afin de simplifier sa présentation.

Tableau IV-6 : Pourcentages atomiques, mesurés par XPS, après 10 s de gravure en plasma d'oxygène à 0 V et -100 V. Les épaisseurs gravées correspondantes, mesurées par ellipsométrie, sont aussi reportées. Les épaisseurs d'oxyde ainsi que les rapports O/Si de la couche oxyde calculées sont indiquées.

	100%	60%	40%MA <sub>20</sub>	40%	30% MA <sub>20</sub> IA <sub>10</sub>	30% MA <sub>10</sub> IA <sub>20</sub>	30% MA <sub>20</sub>	30% FA <sub>30</sub>	30% IA <sub>10</sub> FA <sub>20</sub>	20%
<b>Valeurs Théoriques avant gravure</b>										
%atC	48,8	62,8	66,1	69,0	67,2	66,8	69,1	61,1	62,9	74,7
%atO	32,6	26,9	27,3	24,4	27,9	28,4	26,1	24,0	25,7	22,1
%atSi	18,6	10,3	6,6	6,6	4,8	4,8	4,8	5,0	4,9	3,2
%atF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,9	6,6	0,0
%wSi	30,0	18,0	12,0	12,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	6,0
<b>Gravure Plasma O<sub>2</sub> 800 W 40 sccm 10 mT 0 V pendant 10s</b>										
%atC	20,5	30,6	36,5	37,5	39,6	38,1	39,7	36,5	36,5	45,0
%atO	53,2	47,1	46,0	44,8	43,7	44,8	44,2	42,5	43,8	41,3
%atSi	26,3	22,3	17,4	17,8	16,7	17,1	16,2	16,5	16,4	13,7
%atF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,4	3,2	0,0
épaisseur gravée (nm)	5,0	9,4	12,3	12,4	11,6	12,7	15,7	12,0	11,9	20,8
écart %Si après-avant	7,7	12,0	10,8	11,2	11,9	12,3	11,4	11,5	11,5	10,5
écart %O après-avant	20,6	20,2	18,7	20,4	15,8	16,4	18,1	18,5	18,1	19,2
épaisseur d'oxyde (nm)	2,43	2,01	1,66	1,71	1,48	1,57	1,55	1,44	1,52	1,42
%Si oxyde calculé	33,1	36,0	33,3	33,7	36,8	36,4	34,4	36,8	35,2	32,6
%O oxyde calculé	63,4	60,6	62,5	62,2	60,1	60,5	61,9	62,5	62,0	62,4
rapport O/Si)oxyde	1,9	1,7	1,9	1,8	1,6	1,7	1,8	1,7	1,8	1,9
<b>Gravure Plasma O<sub>2</sub> 800 W 40 sccm 10 mT 100 V pendant 10s</b>										
%atC	15,8	24,3	27,7	31,2	28,8	27,6	31,9	26,0	26,1	39,2
%atO	58,2	53,6	52,2	49,8	51,3	53,0	49,9	51,1	51,9	45,1
%atSi	26,0	22,1	20,1	19,0	19,9	19,3	18,2	19,9	19,4	15,6
%atF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	2,6	0,0
épaisseur gravée (nm)	4,8	10,9	14,8	16,6	17,5	17,5	23,2	18,0	18,3	53,6
écart %Si après-avant	7,4	11,8	13,5	12,4	15,1	14,5	13,4	14,9	14,5	12,4
écart %O après-avant	25,6	26,7	24,9	25,4	23,4	24,6	23,8	27,1	26,2	23,0
épaisseur oxyde (nm)	3,2	2,7	2,4	2,2	2,4	2,5	2,2	2,4	2,5	1,8
%Si oxyde calculé	30,4	31,2	31,9	31,4	33,6	31,7	32,0	33,3	31,9	32,0
%O oxyde calculé	66,2	65,0	64,5	64,3	63,3	64,8	64,1	64,9	64,6	63,2
rapport O/Si)oxyde	2,2	2,1	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0

Ces calculs donnent un rapport O/Si dans la couche formée en surface proche de 2 pour les deux polarisations, tous les matériaux et tous les temps, ce qui semble indiquer la formation d'une couche de composition proche d'un SiO<sub>2</sub> avec une très faible proportion de carbone. Nous avons ainsi une vérification *a posteriori* des hypothèses faites lors du calcul. Les épaisseurs d'oxyde de silicium obtenues par le calcul pour quatre des copolymères sont représentées sur la Figure IV-19. Il semble que plus les matériaux sont initialement riches en silicium, plus les épaisseurs d'oxyde sont importantes à un temps donné. Il apparaît toutefois que le copolymère 20% présente un comportement particulier. Alors qu'il contient très peu de silicium, la couche d'oxyde est, aux temps très courts, déjà aussi importante que sur les autres copolymères, aux alentours de 1,5 nm. Il est tentant d'attribuer cette anomalie à la ségrégation de surface des cages POSS que nous avons caractérisée dans le paragraphe III (*cf.* chap.IV / III-). Les surfaces exposées à la gravure pendant les premières secondes présentent une composition semblable en molécule POSS (la concentration en surface est proche de 0,66 pour les différents profils, Figure IV-7-b,

c, et d), ce qui donne une oxydation semblable pour les différents copolymères. Après ces premiers instants, la gravure dans le volume du matériau progressant, l'effet de la ségrégation de surface diminue.

L'épaisseur d'oxyde formée est plus importante après 10 s de gravure avec une polarisation de  $-100$  V. La vitesse de croissance de l'oxyde est donc favorisée par le bombardement ionique.

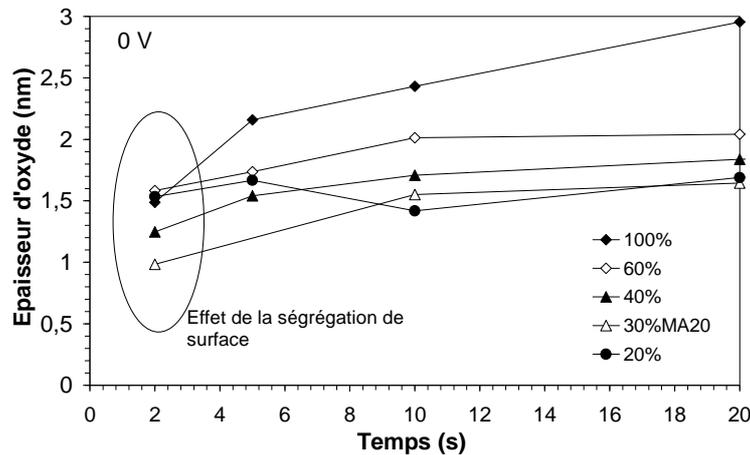


Figure IV-19 : Epaisseurs d'oxyde formées à la surface de quatre copolymères en fonction du temps d'exposition à un plasma d'oxygène et en l'absence de polarisation. Les instants initiaux semblent dépendent de la ségrégation de surface.

Il est aussi assez logique d'observer, après 10 s de gravure, une couche plus épaisse dans les matériaux initialement plus riches en silicium (Figure IV-20-a). Cependant cette évolution dépend, comme pour les vitesses de gravure, des monomères additifs tels que IA ou FA. La Figure IV-20-b présente l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de l'épaisseur totale perdue après 10 s de gravure. Nous constatons que plus la couche d'oxyde est épaisse, plus la perte est faible. Ceci met en évidence le rôle protecteur joué par l'oxyde qui contrôle la vitesse de gravure. Pour les matériaux riches en silicium (supérieur à 50%), entre les deux polarisations, les épaisseurs totales perdues sont proches, tandis que les matériaux les plus pauvres montrent un réel écart (environ 180% pour le matériau 20%).

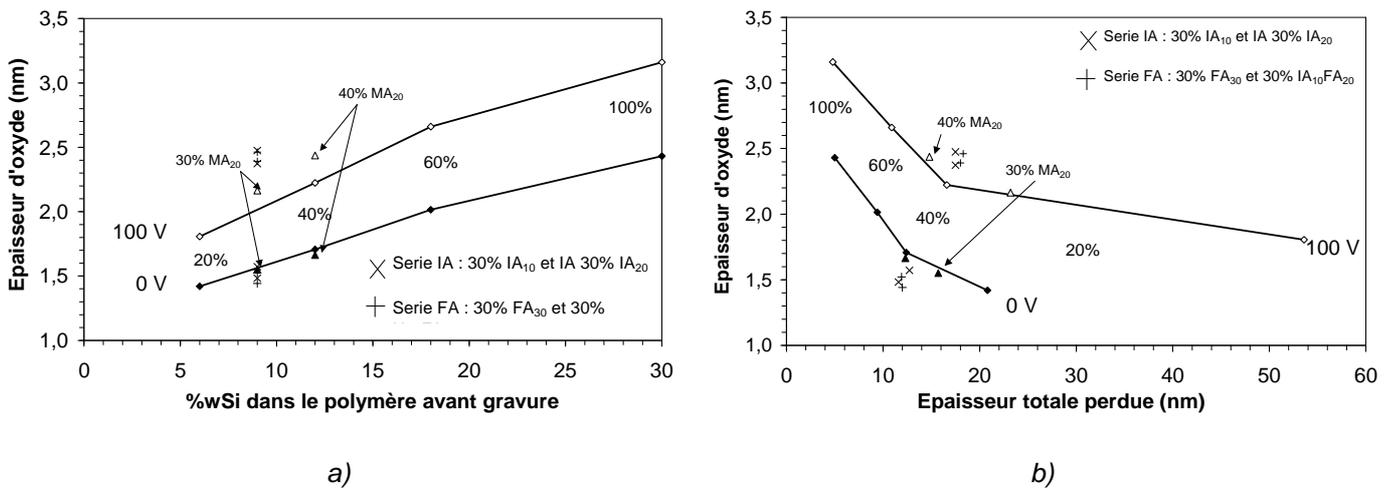


Figure IV-20 : Epaisseurs d'oxyde calculées en fonction du pourcentage massique de silicium dans le polymère (a), et en fonction de l'épaisseur totale perdue (b), à 10 s.

### D- La gravure des copolymères en plasmas fluorés.

Au cours du processus de développement bicouche, les résines à base de silicium sont aussi soumises à des plasmas fluorés. Il se peut aussi que certains copolymères soient suffisamment résistants à cette chimie de plasma, pour être directement utilisés dans une lithographie simple couche, diminuant ainsi le nombre d'étapes de fabrications.

Les gravures fluorées, effectuées dans les mêmes conditions que l'oxygène ( $P_{source}$  800 W, débit 40 sccm, pression 10 mTorr et une polarisation de  $-100$  V), sont faites avec les chimies  $SF_6/Ar$  et  $SF_6/O_2$ . La proportion en débit de  $SF_6$  étant de 7% dans les deux cas. Malgré cette faible quantité, les différences de comportements, par rapport à ceux en plasma d'oxygène, sont très importantes. Dans un mélange  $SF_6/O_2$ , les matériaux sont consommés plus rapidement (Figure IV-21-a). Par exemple, après 20 s d'exposition du matériau 100% au plasma, la perte d'épaisseur est 3 fois plus importante qu'en oxygène pur. Ce rapport de perte d'épaisseur décroît avec la quantité de silicium dans le copolymère, pour atteindre 1,4 pour le 20%. En ce qui concerne les évolutions, elles ne sont pas totalement linéaires. Le comportement est globalement inversé par rapport aux gravures en oxygène. Les vitesses augmentent légèrement avec le temps d'exposition.

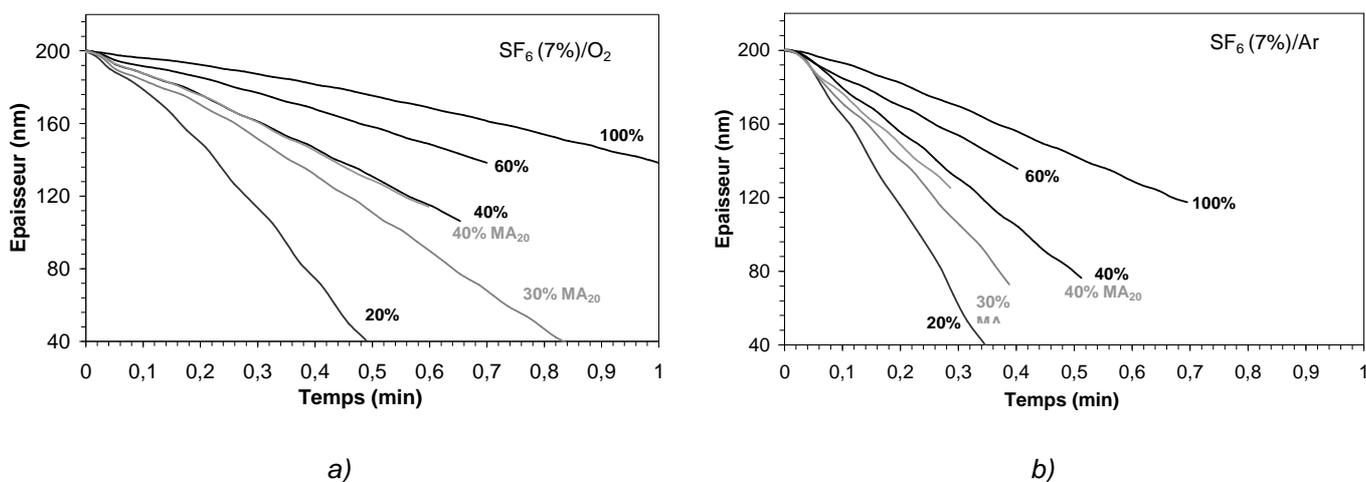


Figure IV-21 : Gravure des différents copolymères en plasma de mélanges gazeux SF<sub>6</sub> (7%) /O<sub>2</sub> (a) et SF<sub>6</sub> (7%) /Ar (b),  $P_{source} = 800$  W, débit 40 sccm, pression 10 mTorr. Les épaisseurs initiales sont normalisées à 200 nm.

Lorsque le plasma ne contient plus d'oxygène (mélange SF<sub>6</sub>/Ar), la consommation du matériau est encore plus rapide (Figure IV-21-b). Le rapport de perte d'épaisseur entre les plasmas de mélange SF<sub>6</sub>/Ar et celui d'oxygène pur est compris entre 7 à 2,2 pour 100% et 20% respectivement. On peut noter que les évolutions sont aussi d'avantages linéaires.

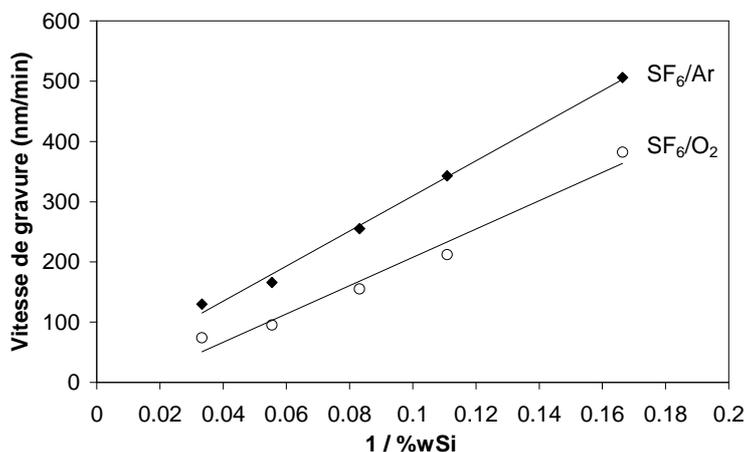


Figure IV-22 : Vitesse de gravure des différents copolymères, dans les plasmas de mélange SF<sub>6</sub> (7%) /O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub> (7%) /Ar, en fonction de l'inverse du pourcentage massique de silicium.

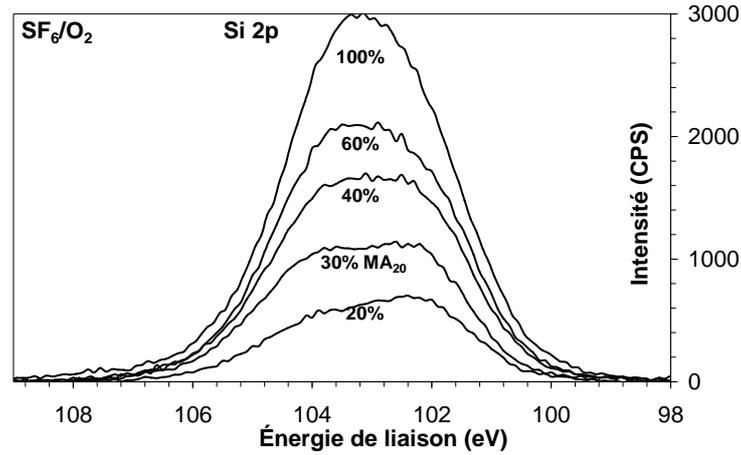


Figure IV-23 : Spectres XPS du silicium de cinq copolymères après 10 s de gravure en plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

La Figure IV-22 rend compte du rôle que joue encore le silicium sur les vitesses de gravure. Elles décroissent lorsque la quantité de silicium contenu dans le copolymère augmente, de même l'écart entre les pertes en SF<sub>6</sub>/Ar et SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> décroît avec la quantité de silicium.

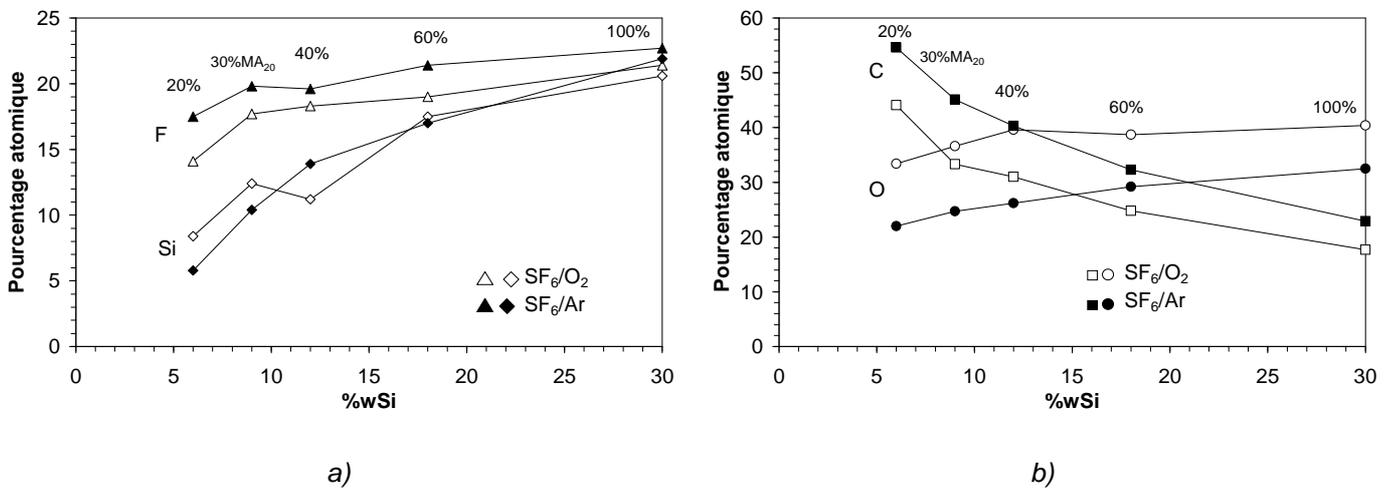


Figure IV-24 : Quantification atomique en fluor et silicium (a), carbone et oxygène (b) des surfaces exposées au plasma de SF<sub>6</sub>/Ar et SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> pendant 10 s. P<sub>source</sub> = 800 W , pression 10 mTorr, débit 40 sccm et une polarisation de -100 V

Des analyses XPS effectuées après 10 secondes d'exposition aux plasmas de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> ou SF<sub>6</sub>/Ar, montrent tout d'abord la présence de deux composantes sous le pic de silicium (Figure IV-23). La nouvelle composante est à plus haute énergie de liaison. Elle est plus importante sur les matériaux initialement riches en silicium. Les matériaux gravés en SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> ont une quantité de carbone mesurée par

---

---

XPS plus faible que ceux gravés en SF<sub>6</sub>/Ar (Figure IV-24-b). L'observation opposée peut être faite sur la quantité d'oxygène, tandis que la proportion en silicium est quasi-indépendante du plasma (Figure IV-24-a et b). La surface est aussi plus riche en fluor en SF<sub>6</sub>/Ar. Ainsi la composante supplémentaire sous le pic de silicium représente certainement le silicium dans un environnement oxygène et/ou fluoré.

Ces résultats peuvent s'interpréter de la façon suivante : Le fluor et l'oxygène consomment les groupements carbonés du copolymères. Dans un plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, une compétition entre l'oxydation du silicium par l'oxygène et sa consommation par le fluor détermine la vitesse de gravure du matériau, et donne lieu aux évolutions non-linéaires observées. Ainsi, plus le matériau est initialement riche en silicium, plus sa protection par oxydation est favorisée d'où des vitesses de gravure plus faibles. Dans un plasma de SF<sub>6</sub>/Ar, l'oxydation chimique par l'oxygène du plasma est remplacée par un mécanisme de pulvérisation préférentielle du carbone. Ainsi la surface plus pauvre en atome de carbone a une composition proche d'un oxyde. Toutefois, la protection est moins importante d'où des vitesses de gravure plus importante qu'en SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

Afin de développer les résultats concernant la gravure de ces matériaux en oxygène, nous allons dans la prochaine partie présenter un modèle analytique de la gravure et le confronter aux résultats.

### **E- Comportement général des résines à l'exposition aux plasmas et sélectivité dans un schéma bicouche.**

Les matériaux à base d'ethyl-POSS gravés dans un plasma d'oxygène montrent un comportement semblable. Ils se gravent rapidement à l'allumage du plasma et ensuite leur vitesse de consommation décroît. Nous avons montré l'importance de la quantité de silicium dans le copolymère. Une relation monotone est observée entre la perte d'épaisseur et l'inverse du pourcentage massique de silicium, après n'importe quel temps d'exposition au plasma. Dans une moindre mesure, la présence des différents additifs, ou le PAG, modifient aussi légèrement les vitesses de gravure. Dans les plasmas fluorés, les vitesses de gravure sont globalement constantes. La proportion de silicium est aussi un élément important du mécanisme d'attaque en raison de la compétition entre gravure du silicium par le fluor et oxydation du matériau. La formation de la couche SiO<sub>x</sub> pouvant être induite par l'oxygène ou par la pulvérisation préférentielle des groupements carbonés.

Après exposition à un plasma d'oxygène, les mesures XPS montrent la formation en surface d'un oxyde de stœchiométrie proche de SiO<sub>2</sub>. L'épaisseur de cette couche augmente avec la quantité de

silicium initialement présent dans le copolymère, sauf pour un temps très court de gravure où une anomalie dans les épaisseurs a été observée. La ségrégation de surface caractérisée avant traitement peut expliquer ce point, puisque les molécules POSS ( $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ) forment en surface une couche quasi homogène quel que soit le copolymère.

Il faut aussi se rappeler que ces résines ont pour principal but d'être utilisées dans un schéma bicouche de lithographie. Il est important d'estimer la sélectivité entre la couche siliciée et la deuxième couche sous-jacente. Malheureusement, les évolutions d'épaisseur de la couche siliciée ne sont pas linéaires et la sélectivité n'est pas constante avec le temps. Afin de discuter malgré tout des sélectivités envisageables avec de tels matériaux, nous avons considéré un motif fictif avec une première couche épaisse de 200 nm, suivi de la couche de polymère silicié de 100 nm. Le développement considéré se fait par plasma d'oxygène dans les conditions présentées précédemment ( $P_{\text{source}}$  800 W, pression 10 mTorr, débit 40 sccm) mais surtout en présence d'une polarisation de  $-100$  V afin d'être au maximum anisotrope. La résine test choisie est le PolyMethylMethAcrylate (PMMA)  $[-\text{CH}_2-\text{C}(-\text{CH}_3)(-\text{CO}_2\text{CH}_3)-]_n$ , ce polymère très classique ne présentant aucune particularité, ni chimique, ni structurale. Sa vitesse de gravure en plasma d'oxygène est constante, soit 868 nm/min. Ainsi en 14 s, la couche de 200 nm est entièrement gravée. Pendant la même durée, la vitesse de gravure des résines siliciées est encore extrêmement rapide. En fin de compte, ce n'est pas à proprement dit la protection par la couche d'oxyde du copolymère qui est importante mais plutôt avec quelle cinétique cette couche va se former. Le Tableau IV-7 résume les épaisseurs perdues à  $-100$  V par les copolymères après 14 s. Les sélectivités calculées sont élevées et décroissent avec le pourcentage de silicium. Les ordres de grandeurs sont tout à fait raisonnables, sauf le copolymère 20% qui présente une sélectivité faible pour permettre avec 100 nm de graver complètement et correctement la couche carbonée.

*Tableau IV-7 : Récapitulatif de la perte totale d'épaisseur après 14 s d'exposition à un plasma d'oxygène pour une polarisation de  $-100$  V, et pour les différents copolymères. La sélectivité est celle calculée vis-à-vis du PMMA, dont 200 nm se grave en 14 s.*

	PDMS	100%	60%	40%	30%MA <sub>20</sub>	20%
Perte totale	5,4	5,0	11,5	17,6	22,0	58,9
Sélectivité	37	40	17	11	9	3

Nous venons de voir l'importance de la couche d'oxyde qui se forme sur ces polymères siliciés pour avoir un bon transfert de motifs dans la seconde résine de la lithographie bicouche. Il s'agit en fait de la cinétique de formation de cette couche qui est primordiale, elle doit être rapide pour que la protection soit efficace dès les premières secondes. Nous allons dans la suite de ce chapitre présenter un modèle de gravure de ces matériaux afin de mieux maîtriser cette étape essentielle.

## V- Modélisation de la gravure.

### A- Le modèle de *Watanabe*.

*Watanabe et al* ont présenté un modèle de la gravure des polymères siliciés en plasma d'oxygène [Watanabe86] que nous avons réutilisé et adapté à nos copolymères. Nous commençons par présenter leur modèle et les quatre hypothèses de base :

- i. Le silicium du polymère est oxydé et forme une couche de  $\text{SiO}_2$  à la surface du polymère.
- ii. Cette couche n'est pas consommée par une gravure chimique des espèces du plasma.
- iii. Les éléments tels que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène de la couche forment des composés volatils avec l'oxygène du plasma et partent dans la phase gazeuse.
- iv. La couche d'oxyde est gravée par pulvérisation à une vitesse indépendante du temps. La vitesse de formation de la couche d'oxyde décroît avec l'épaisseur de cette couche.

L'hypothèse i. exprime la conservation de la quantité de silicium à l'interface entre l'oxyde et le polymère.

$$\rho_{ox}^{Si} \frac{de_{oxint}}{dt} = -\rho_{pol}^{Si} \frac{de_{pol}}{dt} \quad (\text{IV.15})$$

Avec  $de_{oxint}$  la variation d'épaisseur d'oxyde à l'interface et  $de_{pol}$  la variation de l'épaisseur totale du polymère.  $\rho_{ox}^{Si}$  et  $\rho_{pol}^{Si}$  sont les densités massiques de silicium respectivement dans l'oxyde et dans le polymère. Ils peuvent se calculer grâce à la relation  $\rho_X^{Si} = \rho_X p_X^{Si}$  où  $\rho_X$  est la masse volumique et  $p_X^{Si}$  est le pourcentage massique de silicium dans le matériau.

Les hypothèses iii. qui exprime la formation de l'oxyde à l'interface, et iv. qui exprime la pulvérisation de l'oxyde en surface s'écrivent :

$$\text{iii. } \frac{de_{oxin}}{dt} = f(e_{ox}) \quad \text{iv. } \frac{de_{oxsurf}}{dt} = k_s \quad (\text{IV.16})$$

$de_{oxsurf}$  est la variation d'épaisseur d'oxyde à la surface en contact avec le plasma, et  $k_s$  la vitesse de pulvérisation de la couche d'oxyde, et  $f(e_{ox})$  une fonction donnant la vitesse de croissance de la couche d'oxyde en fonction de son épaisseur totale. Avec ces deux expressions, la variation totale de la couche d'oxyde  $de_{ox}$  est la somme de la variation à ses deux frontières en surface, et à l'interface avec le matériau silicié.

$$\frac{de_{ox}}{dt} = \frac{de_{oxin}}{dt} + \frac{de_{oxsurf}}{dt} = f(e_{ox}) - k_s \quad (\text{IV.17})$$

Grâce aux relations (IV.15) et (IV.17), nous pouvons écrire la relation suivante qui donne la variation de l'épaisseur du polymère en fonction de celle de l'oxyde.

$$\frac{de_{pol}}{dt} = -\frac{\rho_{ox}^{Si}}{\rho_{pol}^{Si}} \left( \frac{de_{ox}}{dt} + k_s \right) \quad (\text{IV.18})$$

L'épaisseur totale est la somme de celle de l'oxyde plus celle du polymère  $e = e_{ox} + e_{pol}$ . Ce qui donne l'équation suivante :

$$\frac{de}{dt} = \left( 1 - \frac{\rho_{ox}^{Si}}{\rho_{pol}^{Si}} \right) \frac{de_{ox}}{dt} - \frac{\rho_{ox}^{Si}}{\rho_{pol}^{Si}} k_s \quad (\text{IV.19})$$

Nous poserons par la suite :

$$\lambda = \frac{\rho_{ox}^{Si} - \rho_{pol}^{Si}}{\rho_{pol}^{Si}} \quad (\text{IV.20})$$

Ce terme est positif et supérieur à 1 étant donné que l'oxyde de silicium est plus dense que les polymères. Après intégration de l'équation (IV.19), nous obtenons :

$$e_0 - e(t) = \Delta e(t) = \lambda e_{ox}(t) + (1 + \lambda)k_s t \quad (\text{IV.21})$$

$e_0$  étant l'épaisseur initiale du polymère.

Cette équation indique que deux termes participent à la perte d'épaisseur du matériau. Pour bien comprendre le rôle joué par chacun, il faut considérer deux cas. Dans le premier cas, il s'agit de supposer que la pulvérisation est nulle. Il ne reste plus que le premier terme  $\lambda e_{ox}(t)$  qui s'interprète comme la perte d'épaisseur provoquée par la densité de silicium plus importante dans l'oxyde qui se forme que dans le polymère. Dans le deuxième cas, il faut supposer une épaisseur d'oxyde constante, ainsi le seul terme qui participe à la perte d'épaisseur totale est le terme lié à la pulvérisation  $(1 + \lambda)k_s t$ . Il s'agit de la somme de deux termes. Le premier  $\{ k_s t \}$  correspond à la pulvérisation par le bombardement ionique de la surface de l'oxyde formé, mais comme l'épaisseur d'oxyde doit rester constante cette perte en surface est compensée par une perte équivalente à l'interface, *i.e.* par la conversion du polymère en un oxyde plus dense d'où le terme  $\{ \lambda k_s t \}$ .

Ce résultat nous montre que selon ce modèle, si l'épaisseur d'oxyde est constante alors la variation d'épaisseur est linéaire avec le temps. L'équation (IV.21) peut se réécrire dans ce cas particulier sous la forme :

$$e_0 - e(t) = \alpha t + \beta \quad \text{avec } \alpha = (1 + \lambda)k_s \text{ et } \beta = \lambda e_{oxlim} \quad (\text{IV.22})$$

*A priori*, en gravant suffisamment longtemps, il est possible d'atteindre ce régime stationnaire, et dans ce cas de déterminer la vitesse de pulvérisation et l'épaisseur d'oxyde limite connaissant le paramètre  $\lambda$ . Pour le calculer, nous avons utilisé la densité d'un oxyde déposé par PECVD ( $\rho_{SiO_2} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ ) [Borvon03] et le pourcentage en masse de silicium d'un oxyde parfaitement stœchiométrique ( $\% w_{SiO_2}^{Si} = 46,7\%$ ). En ce qui concerne les copolymères, nous n'avons pas une très bonne idée des densités. Nous avons choisi la même densité pour tous les copolymères, soit  $1 \text{ g/cm}^3$ , valeur moyenne de la plupart des polymères. Le Tableau IV-8 résume sur les deux premières lignes les résultats pour les cinq pourcentages de silicium. Nous utiliserons ces données par la suite en les comparant entre autre à la troisième ligne.

Tableau IV-8 : Résultats théoriques du pourcentage massique de silicium, du paramètre  $\lambda$ , et du rapport expérimental perte d'épaisseur totale sur épaisseur d'oxyde pour 10 s d'exposition au plasma d'oxygène à 0 V.

	PDMS	100%	60%	40%	30% MA <sub>20</sub>	20%
%wSi (%)	37.8	30	18	16	9	6
$\lambda$	1.7	2.4	4.7	7.5	10.3	16.0
$\Delta e/e_{ox}$	X	2.1	4.7	7.3	10.1	14.7

### B- Comparaison avec les résultats du PDMS.

Les évolutions d'épaisseurs pour le PDMS montrent, après quelques minutes d'exposition, une zone linéaire (Figure IV-25). Dans le cadre du modèle, cette évolution linéaire doit respecter l'équation (IV.22), et la pente de la droite permet d'obtenir la vitesse de pulvérisation  $k_s$ . Ces résultats peuvent être comparés avec les vitesses de pulvérisation obtenues sur l'oxyde de silicium thermique, dans les mêmes conditions. A 0 V,  $k_s$  égal 0,11 nm/min (0,03 nm/min pour SiO<sub>2</sub>), à -50 V 1,01 nm/min (1,40 nm/min pour SiO<sub>2</sub>), et à -100 V 2,70 nm/min (2,60 nm/min pour SiO<sub>2</sub>). Nous obtenons des vitesses de pulvérisation proches de celles de l'oxyde de silicium ce qui conforte les hypothèses du modèle.

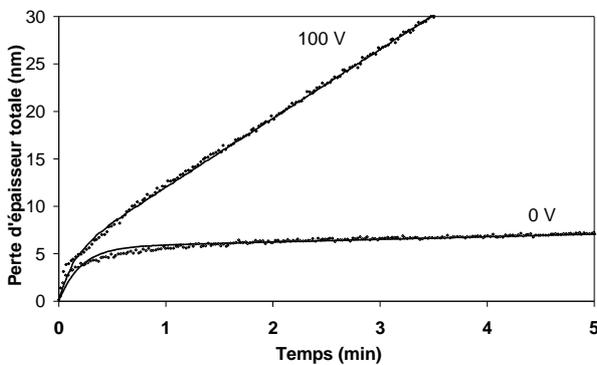


Figure IV-25 : Epaisseurs de PDMS perdue en fonction du temps de gravure. Comparaison entre le modèle et les points expérimentaux.

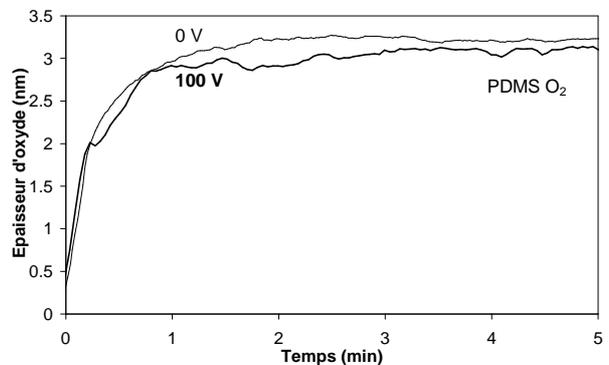


Figure IV-26 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde calculée qui se forme à la surface du PDMS, au cours de son exposition à un plasma d'oxygène, pour deux polarisations.

En soustrayant à la perte d'épaisseur la contribution de la pulvérisation, il est possible d'obtenir la cinétique de croissance de l'oxyde de silicium (Equation (IV.21)). La Figure IV-26 montre que la fonction de croissance de l'oxyde sur le PDMS ne dépend pas de la tension de polarisation. L'épaisseur d'oxyde limite est dans les deux cas d'environ 3 nm. Lorsque le régime stationnaire est atteint, la perte

due à la pulvérisation est compensée par la réaction d'oxydation se produisant à l'interface. Cette réaction doit respecter l'équation d'équilibre suivante  $f(e_{ox})=k_s$ . Si la fonction de croissance de l'oxyde est indépendante du bombardement ionique alors l'épaisseur finale d'oxyde devrait dépendre du bombardement. Nous constatons que ça n'est pas le cas.

*Watanabe* propose comme fonction de croissance de l'oxyde, une fonction linéaire très simple :

$$f(e_{ox}) = k_c \frac{e_{stop} - e_{ox}}{e_{stop}} \quad (IV.23)$$

L'équation (IV.23) est une fonction linéaire décroissante qui s'annule pour une épaisseur  $e_{stop}$  qui est l'épaisseur limite d'oxyde en l'absence de pulvérisation. Le terme  $k_c$  est la vitesse de croissance initiale de l'oxyde. Cette fonction sert uniquement à rendre compte des observations expérimentales de *Watanabe*. Elle ne donne aucune explication physique sur la diffusion de l'oxygène au travers de la couche et sur les réactions se produisant à l'interface. Son application au PDMS donne les courbes de la Figure IV-25. Les résultats sont forcément concordant dans la zone linéaire étant donné que le modèle est développé dans ce sens. Par contre, aux instants initiaux, l'accord est moindre. Pour mieux comprendre cette zone, il est nécessaire de modifier la fonction de croissance de l'oxyde. Nous proposerons une solution dans le paragraphe 0D-

### C- Comparaison avec les résultats des copolymères.

Si nous considérons que la pulvérisation est négligeable à 0 V de polarisation, alors la relation (IV.21) donne :

$$\Delta e(t) = \lambda e_{ox}(t) \quad (IV.24)$$

Ainsi, il est possible de déterminer l'évolution de l'épaisseur d'oxyde, en divisant par le coefficient  $\lambda$  de chaque copolymère les pertes totales mesurées par ellipsométrie. La Figure IV-27 montre le résultat de ces calculs. Nous constatons que les copolymères ont des évolutions semblables. Les épaisseurs d'oxyde estimées après quelques minutes sont toutes du même ordre de grandeur aux alentours de 6 nm.

Ce premier résultat permet également d'expliquer la Figure IV-14-a, où les épaisseurs perdues à 0 V suivaient une relation globalement linéaire avec l'inverse du pourcentage massique de silicium.

D'après l'équation (IV.24), si l'épaisseur d'oxyde à un temps donné est la même pour chaque copolymère, la perte totale d'épaisseur à ce même instant est une fonction linéaire de  $\lambda$ . Or ce paramètre est une fonction inverse du pourcentage massique de silicium (IV.20).

La relation (IV.24) peut être utilisée autrement avec les données expérimentales de la Figure IV-14. En effet, cette figure représentant  $\Delta e = f(\lambda)$  montre une série de droites chacune pour un temps de gravure, la détermination de la pente de ces droites donne selon la relation (IV.24) l'épaisseur d'oxyde à ce temps. Les points calculés sont reportés sur la Figure IV-27. Ces épaisseurs obtenues à chaque temps  $t$  sur l'ensemble des copolymères, sont du même ordre de grandeur que les courbes obtenues sur chaque copolymère pour tous les temps. Ce parallèle donne des indications sur les mécanismes mis en jeu au cours de la gravure. La croissance de l'oxyde en surface suit une loi quasi-indépendante du copolymère. Cette croissance densifie le matériau au travers du terme  $\lambda$  qui lui dépend du copolymère, et en particulier du pourcentage massique de silicium.

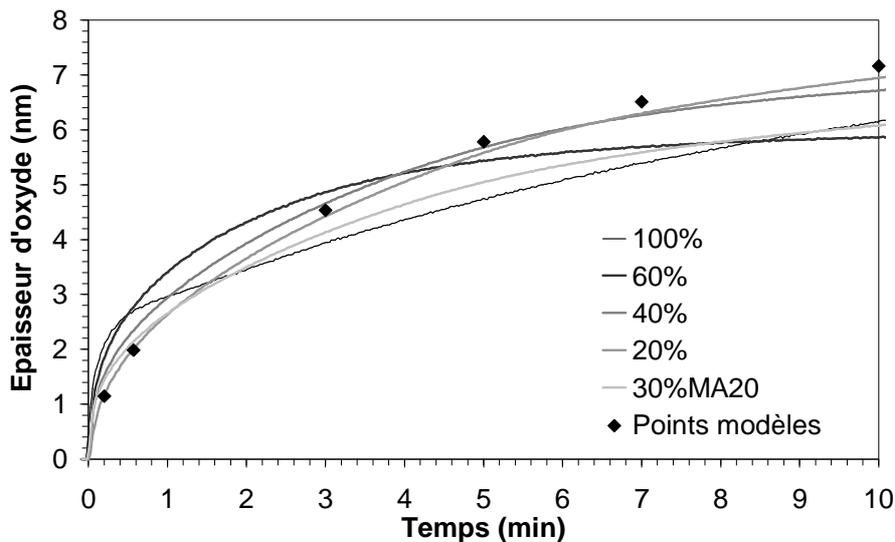


Figure IV-27 : Epaisseurs d'oxyde calculées à partir de l'évolution de l'épaisseur totale perdue et des coefficients  $\lambda$  caractéristiques de chaque copolymère.

Dans le détail, les épaisseurs d'oxyde à un temps donné ne sont pas totalement indépendantes du copolymère. Les mesures XPS après 10 s par exemple en donne confirmation. Si le modèle présenté est valable, à 0 V, lorsque la pulvérisation est pratiquement nulle, le rapport de la perte d'épaisseur mesurée par ellipsométrie sur l'épaisseur d'oxyde mesurée par XPS doit donner le paramètre  $\lambda$  (relation (IV.24)). Ces résultats sont présentés dans la dernière ligne du Tableau IV-8. Nous observons en effet, une

---

---

excellente corrélation entre le paramètre  $\lambda$  calculé et celui estimé à partir des mesures expérimentales (XPS et ellipsométrie).

La Figure IV-28 représente l'épaisseur totale perdue en fonction de l'épaisseur d'oxyde. Nous avons représenté sur la Figure IV-28-a cinq droites ayant pour pente le paramètre  $\lambda$  que nous avons calculé théoriquement pour les différents copolymères. Nous avons ensuite reporté les points de mesures expérimentaux avec l'épaisseur totale perdue mesurée par ellipsométrie et l'épaisseur d'oxyde calculée grâce aux mesures XPS, pour différents temps de traitement au plasma. La Figure IV-28-b donne les résultats pour deux copolymères 100% et 20% et 4 temps 2 s, 10 s, 20 s et 300 s (5 min). Enfin, la Figure IV-28-c et la Figure IV-28-d donnent la même représentation pour tous les copolymères, la figure (c) pour tous les temps, la figure (d) pour les temps courts jusqu'à 20 s.

Nous observons que pour les temps 10 et 20 s, la plupart des points représentés sont proches de la droite en pointillée correspondant au paramètre  $\lambda$  du copolymère. Le meilleur accord est obtenu pour le copolymère 100% qui suit parfaitement la droite théorique pour tous les temps. Le matériau 20% semble avoir un comportement légèrement différent des autres matériaux et n'est pas en très bon accord avec la théorie. A 300 s, excepté le copolymère 100%, il apparaît que systématiquement les points expérimentaux sont au-dessus des droites théoriques. Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer cet observation. Tout d'abord après 5 min de gravure le signal du pic de carbone est assez faible ce qui rend la détermination de l'épaisseur d'oxyde assez imprécise. Cependant, le désaccord devrait apparaître aussi pour le matériau 100%. Nous pouvons aussi noter que la plupart des points pour un copolymère s'alignent sur une droite de pente plus importante que prévue. Dans ce cas il reste à expliquer cette différence qui pour l'instant n'a pas d'interprétation.

A 2 s, les épaisseurs perdues semblent plus faibles que prévues. Deux explications peuvent être avancées. Tout d'abord expérimentalement, les épaisseurs totales perdues pour les temps courts avec les courbes ellipsométriques sont difficiles à obtenir. La ségrégation de surface peut aussi très bien expliquer ces écarts comme nous l'avons noté sur la Figure IV-19 initialement les surfaces des copolymères sont pratiquement toutes semblables, donc pour les temps courts l'oxydation se produit sur des surfaces avec une composition en atomes de silicium proche, d'où les épaisseurs mesurées à 2 s.

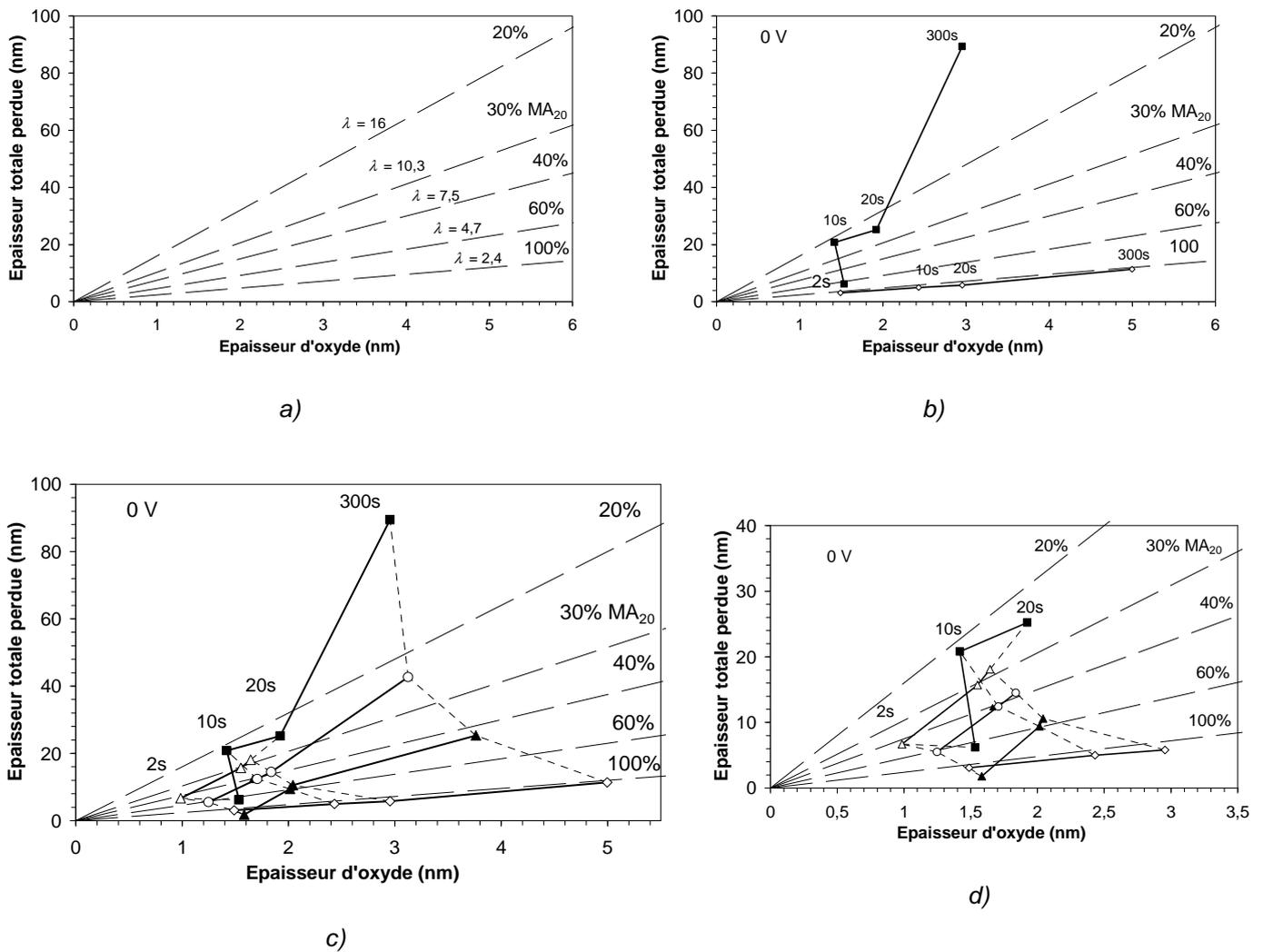


Figure IV-28 : Epaisseurs totales perdues en fonction de l'epaisseur d'oxyde. La figure (a) represente les droites theoriques de pentes  $\lambda$  pour les differents pourcentages d'ethyl-POSS. Les resultats pour deux copolymeres 100% et 20% sont montres sur la figure (b) et pour cinq copolymeres sur la figure (c). Les gravures ont ete effectuees a 0 V pour quatre temps differents 2 s, 10 s, 20 s, et 300 s. Les trois premiers temps sont representes sur la figure (d).

Le modele a 0 V semble bien s'appliquer une fois les soucis dus a la segragation de surface passes, et pour les temps inferieurs a quelques minutes. Dans la pratique ces materiaux ne seront pas graves plus de quelques minutes. Notre modele peut donc etre utilise pour analyser le comportement lors de la gravure de nos copolymeres.

Il reste a approfondir les relations lineaires observees entre l'epaisseur perdue et  $\lambda$  a un temps donne (Figure IV-14). Nous avons dans un premier temps dit que cette linearite etait due au mecanisme de croissance de l'oxyde semblable entre les copolymeres, et que par consequent apres un temps

d'exposition donné l'épaisseur d'oxyde était la même. Les résultats XPS montrent que les épaisseurs d'oxyde sont en fait légèrement différentes entre les copolymères. La relation linéaire ne devrait donc pas être observée. Plus précisément, les mesures XPS montrent que plus le copolymère est riche en silicium plus l'oxyde qui se forme est "épais" rapidement. La fonction de croissance de l'oxyde  $f(e_{ox})$  de la relation (IV.17) semble avoir une dépendance en proportionnelle à l'inverse du pourcentage massique de silicium. En conclusion, les points modèles de la Figure IV-27 issus de la relation linéaire entre  $\Delta e$  et  $\lambda$ , cachent deux phénomènes : la densification du copolymère et la croissance de l'oxyde.

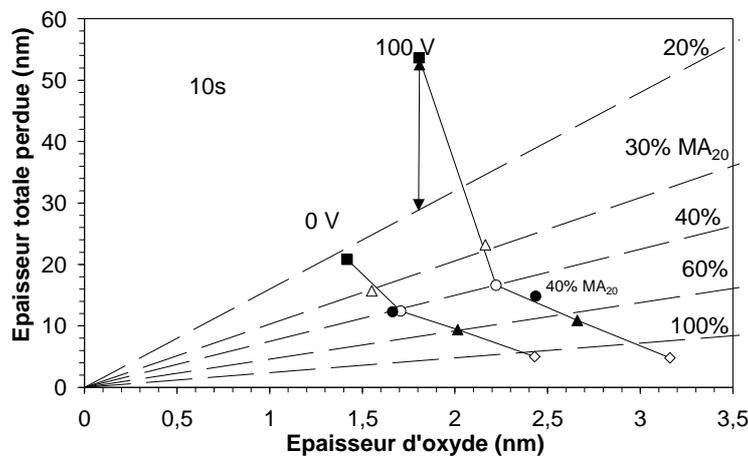


Figure IV-29 : Epaisseurs totales perdues en fonction de l'épaisseur d'oxyde après 10 s de gravure à 0 V ou -100 V. Les résultats sont comparés avec les droites de pente  $\lambda$ .

A -100 V, les points expérimentaux devraient être au-dessus de la droite de pente  $\lambda$  puisqu'en plus de la densification, une contribution de la pulvérisation est attendue. La Figure IV-29 présente les points à -100 V pour 10 s de gravure, ainsi que les points sans polarisation pour comparaison. A -100 V, il apparaît que pour la majorité des matériaux les points expérimentaux sont proches de leur droite  $\lambda$ , voir en dessous, sauf pour 20% qui est très largement au-dessus. Ce résultat étonnant par rapport au modèle semble indiquer que la pulvérisation des matériaux est faible à -100 V excepté pour le copolymère 20%.

D'autres mesures effectuées à un temps plus court (5 s) sont présentées sur la Figure IV-30. On constate de nouveau que les points ne sont pas au dessus des droites. Les variations sont similaires à celles obtenues à 0 V avec une épaisseur d'oxyde initiale qui semble non nulle, ce qui peut toujours s'expliquer avec la ségrégation de surface.

Il semblerait que durant les premières secondes le bombardement ionique ne pulvérise pas les matériaux mais plutôt favorise l'oxydation. Ainsi, on obtient des mesures qui ne sont pas au dessus des

droites théoriques mais qui présentent des épaisseurs d'oxyde supérieures à celles obtenues à 0 V. Il est difficile de dire si la pulvérisation des copolymères reste faible ensuite car nous n'avons pas de points de mesure pour des temps supérieurs à 20 s. Cependant, nous pouvons supposer que le bombardement continu de favoriser l'oxydation sans provoquer de forte pulvérisation. Pour compléter cette remarque, nous pouvons nous appuyer sur les mesures de vitesses de gravure (Figure IV-13) qui présentait des valeurs anormalement faibles à  $-100$  V par rapport à celles du matériau PDMS bien que celui-ci contienne plus de silicium. Seul le matériau 20%, en raison de sa faible concentration en silicium, semble échapper à cette règle.

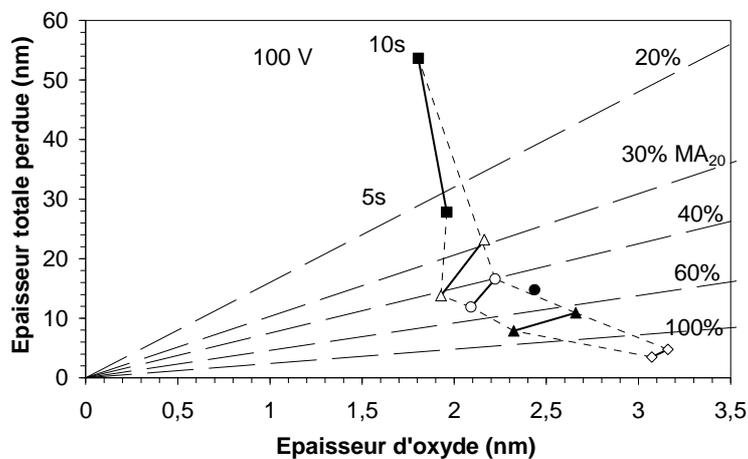


Figure IV-30 : Épaisseurs totales perdues en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour cinq copolymères de pourcentage massique différent. Les gravures ont été effectuées à  $-100$  V pour deux temps différents 5 s et 10 s. Les droites en pointillées sont de pentes  $\lambda$ .

Certes, la perte d'épaisseur est plus rapide à  $-100$  V qu'à 0 V, mais ces résultats semblent suggérer que le bombardement favorise l'oxydation du matériau et non la pulvérisation de l'oxyde. Lors de l'étude du PDMS, il apparaissait bien une pulvérisation plus importante à  $-100$  V. Cependant, dans ce matériau, tous les atomes de carbone sont liés au silicium, alors que dans les copolymères, une grande partie des atomes ne présentent pas de liaisons avec le silicium. Cette différence de structure pourrait peut être permettre de mieux comprendre les mécanismes de gravure. A ce jour, cette piste n'a pas encore été validée par des mesures expérimentales. Notons tout de même que l'ensemble des ces résultats semble montrer que la fonction de croissance de l'oxyde dépend du bombardement ionique. Cette fonction est étudiée dans la partie suivante.

---



---

## D- Fonction de croissance de l'oxyde de silicium.

Comme nous l'avons déjà noté, la fonction de croissance de l'oxyde de silicium en surface du copolymère n'est pas explicitée. L'équation (IV.23) de *Watanabe* est une simple relation linéaire sans considération physique particulière. Cette relation, dans le cas du PDMS ou des copolymères riches en silicium, est relativement acceptable puisque ces derniers atteignent rapidement une zone de régime stationnaire. Par contre, elle ne marche absolument pas pour les copolymères plus pauvres en silicium. Le modèle présenté ci-dessous est basé sur le modèle de *Deal* et *Grove* [Deal65] sur l'oxydation thermique du silicium. Il s'agit d'un modèle de diffusion-réaction. Ce modèle considère l'équilibre des différents flux au niveau des couches et des interfaces. Il considère uniquement le flux des espèces oxydantes (rentrantes) mais aucunement celui des espèces gravées (sortantes).

Le premier flux que nous définissons est le flux de diffusion des espèces oxydantes au travers de la couche d'oxyde. Il s'exprime avec la première relation de *Fick* :

$$F_1 = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (\text{IV.25})$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion des espèces au travers de la couche d'oxyde. Dans leur modèle *Deal* et *Grove* supposent une variation linéaire de la concentration des espèces au travers de la couche, avec  $c_0$  et  $c_i$  les concentrations respectivement en espèces oxydantes à l'interface plasma-surface, et à l'interface oxyde-copolymère. On a donc :

$$F_1 = -D \frac{c_0 - c_i}{e_{ox}} \quad (\text{IV.26})$$

Dans notre modèle, nous n'avons pas utilisé cette expression. Nous avons préféré utiliser la relation de continuité des flux, en particulier à l'interface oxyde-copolymère. A ce niveau, le flux de diffusion doit être égal au flux des réactions à l'interface que nous allons détailler par la suite. L'expression de la relation de *Fick* est valable pour n'importe quelle distance  $z$ , cependant les réactions qui se produisent sont limitées au niveau de l'interface entre l'oxyde et le polymère où la concentration est  $c_i$ . Le flux de diffusion à cette interface peut être représenté par un gradient de concentration sur un élément infinitésimal de la position de l'interface  $\Delta e_{ox}$  [Kim96].

$$F_1 = -D \lim_{\Delta e_{ox} \rightarrow 0} \frac{c_i(e_{ox} + \Delta e_{ox}) - c_i(e_{ox})}{(e_{ox} + \Delta e_{ox}) - e_{ox}} = -D \frac{dc_i(e_{ox})}{de_{ox}} \quad (\text{IV.27})$$

Le deuxième flux est celui des réactions chimiques. Deux sortes de réactions chimiques se produisent : ce sont les réactions d'oxydation du silicium, et les réactions de gravure chimique du carbone et de l'hydrogène. Pour simplifier, ces réactions sont considérées indépendantes l'une de l'autre et du premier ordre, *i.e.* proportionnelles à la concentration des espèces mises en jeu. Ce choix peut se justifier par le fait que le copolymère est constitué de groupements totalement carbonés sans silicium, leurs réactions chimiques influençant sans doute peu les réactions au niveau du silicium. L'hypothèse au niveau du silicium est la plus forte car elle suppose que l'oxydation du silicium se fait en une seule étape, et non en deux, avec retrait du carbone puis oxydation de la liaison pendante. Le taux d'oxydation du silicium et taux de réaction du carbone ou de l'hydrogène s'écrivent :

$$F_{Si} = \kappa_{Si} [Si]_{\text{interface}} c_i \quad F_{C,H} = \kappa_{C,H} [C,H]_{\text{interface}} c_i \quad (\text{IV.28})$$

Les constantes de réaction  $\kappa_{Si}$  et  $\kappa_{C,H}$  s'expriment  $\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $c_i$  en  $\text{cm}^{-3}$  et  $[X]_{\text{interface}}$  en  $\text{cm}^{-2}$ . Si l'on considère que la concentration des différents éléments est constante au cours de la gravure, il est possible de définir deux paramètres qui dépendront du copolymère  $k_{ox}^{Si} = \kappa_{Si} [Si]_{\text{interface}}$  et  $k_{ox}^C = \kappa_{C,H} [C,H]_{\text{interface}}$ . Ainsi, le flux des réactions à l'interface s'écrit selon l'expression suivante :

$$F_2 = (k_{ox}^{Si} + k_{ox}^C) c_i = k_{ox} c_i \quad (\text{IV.29})$$

$k_{ox}^{Si}$  et  $k_{ox}^C$  sont les taux de réaction en  $\text{cm}/\text{s}$  sur le silicium et sur les espèces carbonées respectivement. Si l'on considère la concentration  $c_0$  comme étant connue et fixée par les différents paramètres plasma, l'égalité entre la première relation de *Fick* (IV.27) à l'interface et le flux  $F_2$  (IV.29) donne une équation différentielle qui peut être simplement résolue pour obtenir la concentration à l'interface :

$$-D \frac{dc_i}{de_{ox}} = k_{ox} c_i \quad c_i = c_0 \exp\left(-\frac{e_{ox}}{D/k_{ox}}\right) \quad (\text{IV.30})$$

Cette approche sur l'égalité des flux a déjà été présentée dans le cadre de l'oxydation du silicium par plasma d'oxygène [Kim96].

Il faut noter que dans le cadre du modèle de *Deal* et *Grove* la concentration d'espèces oxydantes à l'interface s'exprime différemment. En utilisant un profil linéaire de concentration au travers de la couche (IV.26) on obtient :

$$c_i = \frac{c_0}{1 + \frac{k_{ox}}{D} e_{ox}} \quad (\text{IV.31})$$

La croissance de la couche d'oxyde de densité atomique  $\rho_{SiO_2}^{at}$  ( $\text{cm}^{-3}$ ), étant uniquement due aux réactions chimiques avec le silicium :

$$\rho_{SiO_2}^{at} \frac{de_{oxin}}{dt} = k_{ox}^{Si} c_i = k_{ox}^{Si} c_0 \exp\left(-\frac{e_{ox}}{D/k_{ox}}\right) \quad (\text{IV.32})$$

Nous avons ainsi déterminé une fonction de croissance de l'oxyde :

$$\frac{de_{oxin}}{dt} = f(e_{ox}) = \frac{k_{ox}^{Si} c_0}{\rho_{SiO_2}^{at}} \exp\left(-\frac{e_{ox}}{D/k_{ox}}\right) \quad (\text{IV.33})$$

L'épaisseur d'oxyde obéit par conséquent à une équation différentielle de la forme suivante (IV.17) et (IV.33) :

$$\boxed{\frac{de_{ox}}{dt} = B \exp(-Ae_{ox}) - k_s} \quad (\text{IV.34})$$

Avec  $A = k_{ox} / D = (k_{ox}^{Si} + k_{ox}^C) / D$  en  $\text{nm}^{-1}$  et  $B = k_{ox}^{Si} c_0 / \rho_{SiO_2}^{at}$  en  $\text{nm}/\text{min}$ .

Le détail de la résolution de cette équation différentielle sort du cadre de ce manuscrit. Sa résolution est présentée en annexe, nous allons simplement donner ici sa solution et ses comportements asymptotiques :

$$\text{Avec polarisation} \quad \boxed{e_{ox} = \frac{1}{A} \ln \left[ \left(1 - \frac{B}{k_s}\right) \exp(-k_s A t) + \frac{B}{k_s} \right]} \quad (\text{IV.35})$$

$$\text{Sans polarisation} \quad \boxed{e_{ox} = \frac{1}{A} \ln[ABt + 1]} \quad (\text{IV.36})$$

L'équation (IV.35) ou plus simplement l'équation (IV.34) permettent de donner une épaisseur limite d'oxyde avec polarisation égale à :

$$e_{oxlim} = \frac{1}{A} \ln\left(\frac{B}{k_s}\right) \tag{IV.37}$$

Il apparaît qu'en l'absence de pulvérisation cette épaisseur tend vers l'infinie, puisque rien ne limite la croissance de l'oxyde.

Le paramètre B dépend du matériau uniquement au travers du taux d'oxydation  $k_{ox}^{Si}$ , les autres paramètres  $c_0$  et  $\rho_{SiO_2}^{at}$  étant identiques pour tous les matériaux. Ainsi, le paramètre B est une vitesse qui quantifie l'oxydation à l'interface du silicium : plus ce paramètre est élevé plus l'oxydation est rapide, et plus l'épaisseur d'oxyde limite est importante. Le paramètre A quant à lui dépend du matériau au travers de  $k_{ox}^{Si}$  et  $k_{ox}^C$ , le coefficient de diffusion D des espèces oxydantes au travers de la couche d'oxyde étant *a priori* commun à tous les copolymères. Ainsi plus le paramètre A est grand plus les réactions chimiques à l'interface sont importantes.

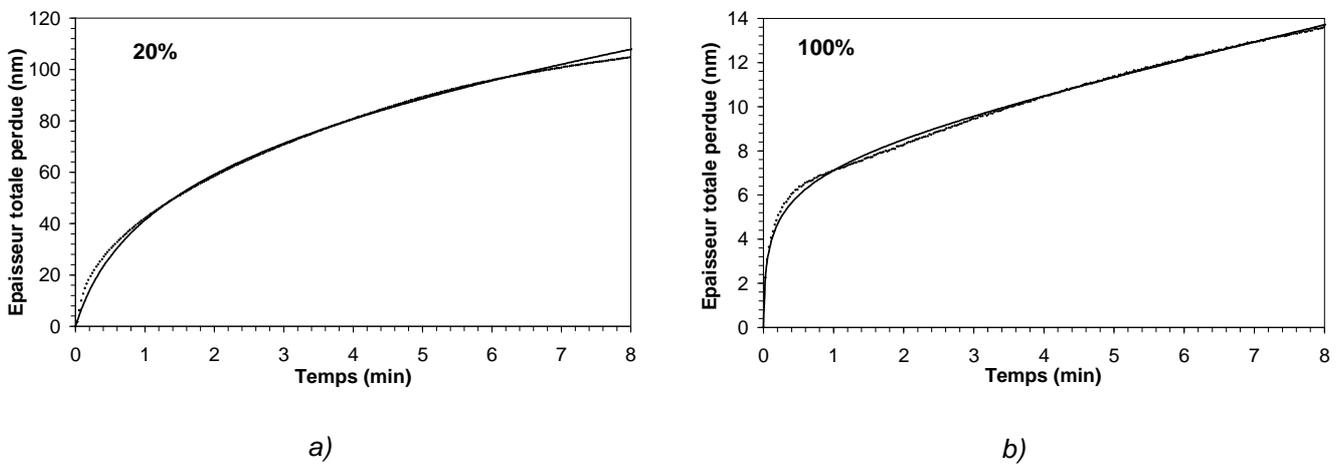


Figure IV-31 : Exemples de régression non linéaire des mesures d'épaisseurs faites par ellipsométrie (◇) par le modèle théorique d'oxydation (—), pour deux des matériaux 20% (a) et 100% (b).

Les relations (IV.35) et (IV.21) appliquées aux résultats expérimentaux permettent d'obtenir par ajustement les paramètres A, B et  $k_s$  pour chaque copolymère. Une contrainte supplémentaire sur le coefficient de pulvérisation a été ajoutée. Selon notre modèle, la surface soumise au bombardement ionique est la même pour tous les copolymères, c'est celle d'un oxyde. Ainsi, le coefficient de pulvérisation a été imposé à la même valeur sur tous les copolymères. La Figure IV-31 montre deux

résultats pour deux matériaux (20% et 100%), caractéristiques des résultats obtenus pour l'ensemble des matériaux lors de la gravure sans polarisation.

Nous constatons que nous obtenons un très bon accord entre le modèle et les expériences. Le coefficient de pulvérisation commun à tous les polymères est faible (0,2 nm/min) à 0 V. Les valeurs des deux autres coefficients sont représentés sur la Figure IV-32-a en fonction du paramètre  $\lambda$  du copolymère. Nous observons une dépendance des deux coefficients avec le pourcentage massique de silicium dans le matériau. Plus le matériau est riche en silicium ( $\lambda$  faible), plus  $A$  et  $B$  sont grands. Or nous avons vu que plus  $A$  et  $B$  sont grands plus l'oxydation est rapide. Le modèle est conforté puisqu'il vérifie que les matériaux riches en silicium forment très rapidement une couche d'oxyde protectrice évitant ainsi une consommation excessive du matériau.

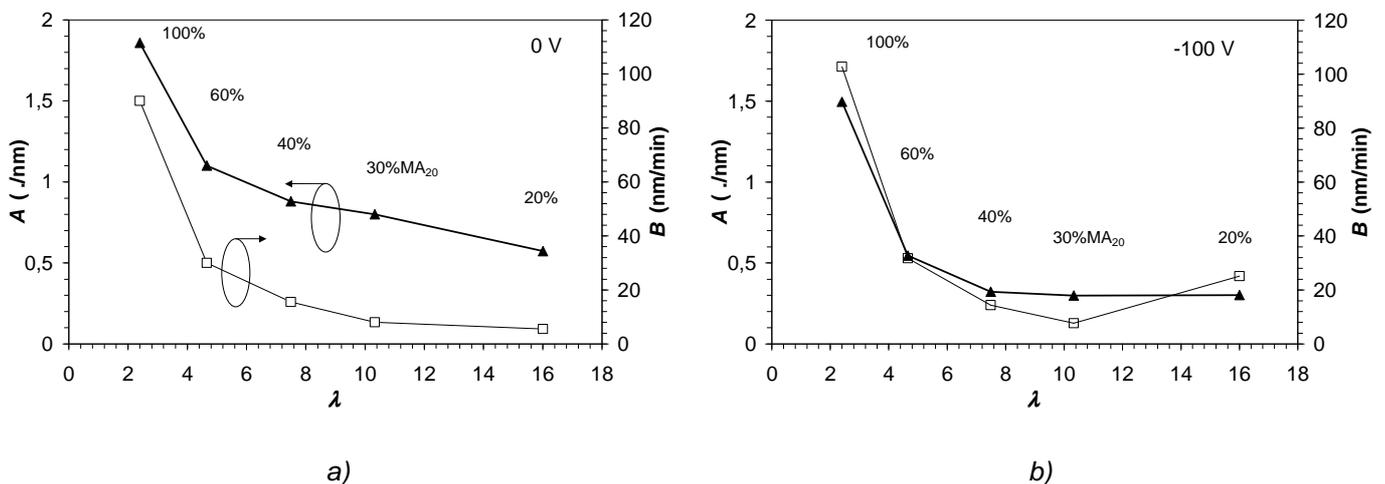


Figure IV-32 : Coefficients  $A$  et  $B$  obtenus après ajustement du modèle sur les variations expérimentales des épaisseurs, représentés en fonction du paramètre  $\lambda$  du copolymère, pour deux polarisations 0 V (a) et  $-100$  V (b).

Avec une polarisation de  $-100$  V, nous avons déjà noté que la pulvérisation semblait assez faible. En appliquant les mêmes contraintes qu'à 0 V, le coefficient  $k_s$  est trouvé égal à 0,55 nm/min alors que la vitesse de pulvérisation de l'oxyde de silicium thermique est de 2,6 nm/min dans les mêmes conditions. Les deux autres coefficients présentent des évolutions en fonction de  $\lambda$  représentées sur la Figure IV-32-b. Il apparaît que tous les copolymères sauf le 20% ont un coefficient  $B$  du même ordre de grandeur qu'à 0 V. Par contre,  $A$  est légèrement plus faible ce qui peut être interprétée comme une diffusion plus importante au travers de la couche d'oxyde. Ainsi, le bombardement ionique semble favoriser la diffusion de l'oxydant au travers de la couche plutôt que la pulvérisation en surface. Ces

---

---

résultats tendent à valider l'hypothèse selon laquelle le bombardement ionique favorise l'oxydation des copolymères sans toutefois causer une forte pulvérisation. Le copolymère 20% donne un coefficient  $B$  à la fois différent de celui à 0 V, et supérieur à celui du matériau 30%MA<sub>20</sub> et 40% à -100 V. Cette différence avec les copolymères a déjà été rencontrée lors de l'étude des résultats expérimentaux (*cf.* chap. IV / IV-C-). Ce comportement différent provient sans doute de la faible proportion en silicium (%atSi 3,2%) et des limites du modèle dans ces conditions.

Nous avons tenté de développer un modèle de gravure afin d'interpréter les résultats expérimentaux. Ce modèle s'applique bien aux résultats et nous fournit plusieurs renseignements très intéressants sur la gravure de nos polymères siliciés. A 0 V le mécanisme majoritaire est la densification de la couche lors de son oxydation. A -100 V, contre toute attente la pulvérisation est faible et le même mécanisme que sans polarisation assistée par les ions, peut être avancé. Outre ces différentes informations, ce modèle pourrait également servir au développement d'un modèle de simulation de gravure de motifs. Ces simulations sont de plus en plus précieuses avec la diminution des dimensions des motifs à graver.

## **VI- Conclusion sur les mécanismes de gravure des matériaux à base de POSS<sup>TM</sup>.**

Les matériaux à base de POSS présentent des propriétés très intéressantes pour la lithographie [Tegou04] [Vourdas04]. Ils ont un développement positif avec l'introduction d'un PAG. Leur intégration dans un schéma bicouche est envisageable car ils permettent d'obtenir de bonne sélectivité avec des polymères classiques qui se gravent très rapidement dans un plasma d'oxygène. Toutefois, les faibles vitesses de gravure observées après quelques minutes de gravure ne sont pas à considérer comme telles, car dans les applications bicouches la durée d'exposition au plasma est très courte. Ainsi, seuls comptent les instants initiaux qui sont contrôlés par la formation de l'oxyde en surface. Nous avons cependant vu que pendant ces premières secondes, la sélectivité reste suffisante pour ce procédé bicouche.

Les études avant gravure par XPS montrent que la composition des matériaux n'est pas totalement homogène, mais que la molécule POSS (Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>) s'organise préférentiellement vers la surface. Cette ségrégation de surface apparaît comme bénéfique pour la gravure de ces matériaux en plasma d'oxygène. En effet, l'oxydation du silicium en surface, qui se produit au cours de la gravure et qui limite la consommation du polymère, est ainsi favorisée pendant les premières secondes d'exposition. Par contre, des difficultés en terme d'irradiation et de développement peuvent être rencontrées.

---

---

Le croisement des différentes mesures, ellipsométriques, et XPS a permis de confronter un modèle simple de gravure à l'expérience. En l'absence de polarisation, nous montrons la corrélation entre l'épaisseur de l'oxyde se formant en surface et la perte totale d'épaisseur du matériau, provoquée par la différence de concentration volumique de silicium entre l'oxyde de silicium et le copolymère. Avec une polarisation de  $-100$  V, les vitesses de gravure sont plus élevées, mais il semblerait que se soit encore la densification qui entraîne la perte d'épaisseur sans pulvérisation importante. Enfin, la modélisation des épaisseurs gravées a permis d'obtenir certaines informations sur les paramètres cinétiques qui régulent l'oxydation du silicium.



## CONCLUSION GENERALE



---

---

Ce travail de thèse a porté sur les procédés de gravure et de traitement par plasmas de matériaux organosiliciés SiOC(H) pour des applications en lithographie avancée et comme isolant d'interconnexion en microélectronique. Ce travail s'est principalement focalisé sur la compréhension des mécanismes d'interaction plasma matériaux au cours des différents traitements. La première application en tant que matériau isolant à faible constante diélectrique dans les interconnexions est actuellement mise en œuvre dans l'industrie, la deuxième comme résine photosensible pour la lithographie est envisagée à moyen terme.

L'étude concernant les interconnexions a tout d'abord consisté à trouver une bonne vitesse de gravure et une sélectivité importante avec la couche d'arrêt SiC(H). Les plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> pur permettent d'obtenir une vitesse de gravure de SiOC(H) de 300 nm/min mais avec une faible sélectivité proche de 2. L'amélioration de la sélectivité a été recherchée lors de l'étude de l'addition de différents gaz (O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>) à C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. Ainsi l'addition de 75% d'hydrogène permet d'obtenir une vitesse de gravure proche de 100 nm/min avec une sélectivité vis à vis avec le SiC(H) d'environ 8. Dans les plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> 25/75 nous avons observé que la polarisation permettait d'augmenter la vitesse de gravure sans modification de la sélectivité. L'augmentation du débit et de la pression apparaît comme défavorable à la vitesse de gravure à la fois pour le matériau SiOC(H) que pour le matériau SiC(H). Les autres mélanges gazeux ne montrent pas d'améliorations significatives de la sélectivité, mais ils ont quand même été étudiés afin de mieux comprendre les mécanismes de gravure. Cette étude repose principalement sur des analyses XPS qui montrent notamment qu'une couche de quelques nanomètres d'un matériau fluoré est observée sur ces matériaux après exposition à un plasma de SF<sub>6</sub>. Le fluor s'insère dans la structure et se lie au silicium plutôt que de former une couche fluorocarbonée avec les atomes de carbone présents dans le matériau. La même couche d'interaction est présente avec les plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> quel que soit l'additif. Par contre, avec l'addition de H<sub>2</sub> et de Ar, une couche fluorocarbonée supplémentaire se superpose à cette couche modifiée. Nous avons montré dans ce travail qu'en présence de deux couches, les analyses XPS quantitatives doivent être menées avec la plus grande prudence. Dans un premier temps, il a été possible d'obtenir l'épaisseur totale sur les matériaux. Cette épaisseur apparaît plus grande suite aux plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/Ar que suite aux plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>. Par contre, pour une même condition de plasma, l'épaisseur sur SiOC(H) est plus importante que sur le matériau SiC(H). Ce point étant surprenant surtout par rapport aux sélectivités supérieures à 1 entre SiOC(H) et SiC(H), nous avons alors recherché à caractériser la couche fluorocarbonée par deux méthodes qui utilisent les spectres XPS. Cette couche apparaît plus épaisse sur le matériau SiC(H) que sur SiOC(H) ce qui permet de comprendre en partie les meilleures sélectivités dans les plasmas de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>. Les vitesses de gravures ont été corrélées qualitativement à

---

---

l'épaisseur de cette couche fluorocarbonée. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de gravures, nous avons mesuré le flux ionique moyen avec une sonde plane capacitive insensible aux dépôts fluorocarbonés. La concentration atomique en fluor atomique dans la phase gazeuse considérée comme représentative des espèces neutres gravantes, a aussi été mesurée par actinométrie. Le calcul des rendements de gravure montre que les mécanismes de gravure des matériaux sont *a priori* différents pour chaque mélange gazeux. En  $C_2F_6/O_2$ , l'oxydation de la surface des matériaux joue un rôle prépondérant dans la cinétique d'attaque, la couche d'oxyde étant plutôt défavorable à la gravure. En  $C_2F_6/Ar$ , le rendement évolue peu avec la proportion de fluor dans le plasma, ainsi la surface semble saturée en espèces neutres gravantes. Enfin, en  $C_2F_6/H_2$ , les mécanismes de gravure des deux matériaux apparaissent comme proches des mécanismes de gravure du silicium dans les mêmes conditions. Une couche fluorocarbonée épaisse limite la concentration en espèces neutres à l'interface et ralentit la gravure. Cette couche apparemment plus épaisse sur SiC(H) que sur SiOC(H) permet d'obtenir des sélectivités élevées.

Nous avons dans cette partie posée les bases de l'étude des mécanismes de gravure de ces nouveaux isolants d'interconnexions. Ce travail pourra se compléter par des mesures de spectrométrie de masse que nous n'avons pas pu réaliser ainsi que par une étude plus approfondie du matériau poreux. Il est aussi apparu qu'il était difficile d'obtenir à la fois vitesse de gravure et sélectivité élevées. Une nouvelle voie de recherche est en cours au laboratoire et concerne les potentialités des plasmas pulsés pour les transferts de motifs dans ces matériaux.

De nouvelles résines contenant des molécules de polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS  $Si_8O_{12}$ ) ont été étudiées avant et après traitement par un plasma d'oxygène. Ces travaux s'inscrivent dans un programme de recherche européen Crispies sur la lithographie avancée à 157 nm. Ces résines sont des copolymères avec différents monomères dont le monomère ethyl-POSS. Le travail a consisté à étudier une large gamme de copolymères avec des compositions très différentes. Une longue étude des matériaux avant traitement, par l'alliance de mesures en XPS angulaire et d'analyse du fond continu des spectres, a tout d'abord été effectuée. Ces techniques nous ont permis de mettre en évidence la ségrégation en surface des molécules POSS. Ainsi, les surfaces sont apparues pratiquement toutes identiques et formées d'une fine couche riche en  $Si_8O_{12}$ , et ceci pour des copolymères qui contenaient initialement de 3 à 20 % en masse de silicium dans leur structure. Le volume quant à lui a semblé respecter les proportions en silicium souhaitées lors de la synthèse chimique. L'ensemble des matériaux a été soumis à un plasma d'oxygène afin de juger de leur comportement lors d'un procédé de lithographie bicouche. Les résultats ont montré que les matériaux à base d'ethyl-POSS se comportaient tous de façon semblable. Ils se gravent rapidement à l'allumage du plasma et ensuite leur vitesse de consommation décroît. Cette évolution est

---

---

bien expliquée et provient de l'oxydation des atomes de silicium en surface qui forment une couche protectrice. Les mesures XPS ont montré que l'oxyde formé en surface à une stœchiométrie proche de  $\text{SiO}_2$ . Le rôle de la quantité de silicium a été montré pour les copolymères puisque la perte d'épaisseur au cours du traitement décroît avec l'augmentation du pourcentage massique de silicium. Ces résultats ont montré que les matériaux contenant la molécule POSS pouvaient parfaitement s'intégrer dans un schéma bicouche. Ils présentent une résistance aux plasmas oxydants suffisante pour avoir des sélectivités correctes pendant les instants initiaux avec les polymères classiques.

Afin de mieux appréhender les mécanismes d'attaque lors des traitements en plasma d'oxygène, nous avons utilisé un modèle analytique simple d'oxydation. Nous avons confronté le modèle aux expériences, en mesurant les pertes d'épaisseur par ellipsométrie et les épaisseurs d'oxyde par XPS. Le bon accord obtenu confirme les différentes hypothèses du modèle. Il permet de confirmer que le mécanisme prépondérant de perte d'épaisseur en l'absence de bombardement ionique, est la transformation des copolymères en un oxyde de silicium plus dense. Cette comparaison montre aussi que la ségrégation de surface influence la gravure puisque pour les temps courts les surfaces sont quasiment identiques pour tous les matériaux.. En présence d'un bombardement ionique, les vitesses de consommations augmentent. Les résultats semblent plutôt indiquer que cette croissance est due à une oxydation favorisée par le bombardement plutôt qu'à une pulvérisation des copolymères. Ce résultat surprenant, sans doute dû à l'originalité de ces matériaux, reste à élucider. Enfin, nous avons développé un modèle plus sophistiqué de diffusion et de réactions, nous permettant de déterminer la fonction de croissance de l'oxyde. Ce modèle pourrait s'insérer dans une modélisation de transfert de motifs qui sera peut-être réalisée par la suite.

L'ensemble de ce travail a permis de qualifier ces nouveaux matériaux et de comprendre leurs mécanismes de gravure en plasmas oxydants. Même si par la suite les transferts de motifs ne sont pas réalisés en oxygène pur, ce travail permettra de comprendre et d'optimiser le procédé de développement avec plus de facilités.



## ANNEXES



---



---

## RESOLUTION DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE DE CROISSANCE DE L'OXYDE EN SURFACE DU POLYMERE

Il s'agit de résoudre l'équation différentielle qui a été trouvée pour la croissance de l'oxyde à la surface des polymères. Cette annexe est certainement très critiquable mathématiquement, la résolution présentée n'est pas sans reproche et l'étude complète et rigoureuse de cette équation n'est certainement pas réalisée. Il s'agit juste de quelques développements et astuces qui permettent de trouver une solution physique plausible de l'équation différentielle d'ordre 1 :

$$\frac{de_{ox}}{dt} = B \exp(-Ae_{ox}) - k_s \quad \text{pour tout } t \geq 0 \quad (\text{I.1})$$

avec  $e_{ox}$  (l'épaisseur d'oxyde) une fonction que l'on supposera continue qui dépend du temps  $t$ , et qui appartient à l'intervalle  $[0, +\infty]$ .  $A$ ,  $B$ , et  $k_s$  sont des constantes positives non nulles.

Pour résoudre cette équation il est nécessaire de faire un changement de variable afin de retrouver une équation différentielle sous une forme plus classique :

Soit  $E$  une fonction réelle continue qui dépend de  $t$ , et obéissant à la relation :

$$e_{ox} = \frac{1}{A} \ln(E) \quad (\text{I.2})$$

L'intervalle où est définie la fonction  $E(t)$  est directement lié à celui de la fonction  $e_{ox}(t)$ . Si  $e_{ox}(t)$  est nul alors  $E(t)$  égale par conséquent 1, d'où l'intervalle de définition de  $E \in [1, \infty]$ .

Nous en déduisons rapidement la différentielle :

$$de_{ox} = \frac{1}{A} \frac{dE}{E} \quad (\text{I.3})$$

En remplaçant dans l'équation initiale (I.1) le changement de variable  $e_{ox} \rightarrow E$  obéissant aux relations (I.2) et (I.3) nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{1}{B} \frac{de_{ox}}{dt} - \exp(-Ae_{ox}) &= -\frac{k_s}{B} \\ \Rightarrow \frac{1}{AB} \frac{dE}{Edt} - \exp\left(-\frac{A}{A} \ln(E)\right) &= -\frac{k_s}{B} \\ \Rightarrow \frac{1}{AB} \frac{dE}{Edt} - \frac{1}{E} &= -\frac{k_s}{B} \\ \Rightarrow \frac{dE}{dt} - AB &= -Ak_s E \\ \Rightarrow \frac{dE}{dt} + Ak_s E &= AB \end{aligned} \quad (I.4)$$

Cette dernière équation est beaucoup plus simple à intégrer car il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre avec second membre. La solution générale est la somme de deux solutions :

- Solution générale de l'équation sans second membre  $E_1$  :

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} + Ak_s E = 0 &\quad \Rightarrow \quad \frac{dE}{dt} = -Ak_s E \quad \Rightarrow \quad \frac{dE}{E} = -Ak_s dt \\ \Rightarrow &\quad E_1 = \kappa \exp(-Ak_s t) \end{aligned} \quad (I.5)$$

avec  $\kappa$  la constante d'intégration

- Solution particulière de l'équation sans second membre  $E_2$  :

Il s'agit de trouver une solution particulière de l'équation avec le second membre, une des solutions les plus simples est le cas où la fonction est stationnaire, c'est à dire lorsque la dérivée première est nulle. Physiquement il s'agit du cas où l'épaisseur d'oxyde n'évolue plus avec le temps.

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} + Ak_s E = AB &\quad \Rightarrow \quad Ak_s E_2 = AB \\ \Rightarrow &\quad E_2 = \frac{B}{k_s} \end{aligned} \quad (I.6)$$

Ainsi, la solution générale de l'équation avec second membre est la somme des relations (I.5) et (I.6) :

$$E(t) = E_1 + E_2 = \kappa \exp(-Ak_s t) + \frac{B}{k_s} \quad (\text{I.7})$$

Pour trouver la constante d'intégration  $\kappa$ , nous avons pris une condition expérimentale connue. Initialement, pour  $t = 0$ , l'épaisseur d'oxyde sur le polymère est nul d'où  $E(0) = \exp(Ae_{ox}) = 1$ . L'équation (I.7) donne :

$$E(0) = 1 = \kappa + \frac{B}{k_s}$$

$$\Rightarrow \quad \kappa = 1 - \frac{B}{k_s} \quad (\text{I.8})$$

Nous pouvons ainsi réécrire la solution (I.7) en tenant compte des conditions initiales (I.8)

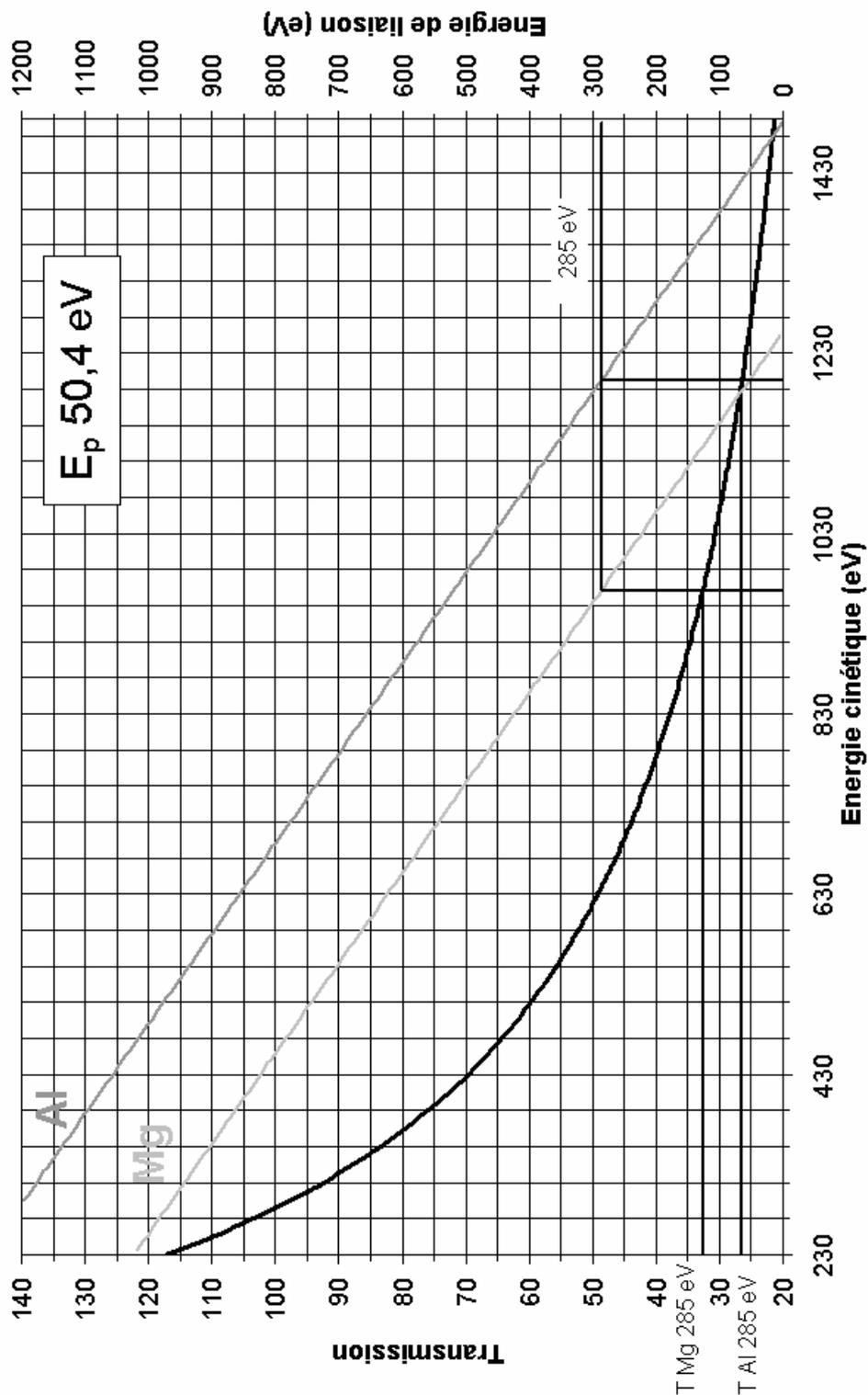
:

$$E(t) = \left(1 - \frac{B}{k_s}\right) \exp(-Ak_s t) + \frac{B}{k_s} \quad (\text{I.9})$$

Or ce qui nous intéresse c'est l'épaisseur d'oxyde, il suffit de faire le changement de variable inverse pour obtenir la solution recherchée :

$$e_{ox} = \frac{1}{A} \ln \left[ \left(1 - \frac{B}{k_s}\right) \exp(-k_s A t) + \frac{B}{k_s} \right] \quad (\text{I.10})$$

## FONCTION DE TRANSMISSION DU SPECTROMETRE LH11 DE LEYBOLD POUR UNE ENERGIE DE PASSAGE DE 50,4 eV



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- 
- [Azam03] M. Azam Ali, K. E. Gonsalves, V. Golovkina, F. Cerrina,  
*Micro. Eng.* **65**, p 454-462 (2003).
- [Azzam77] R. M. Azzam and N. M. Bashara,  
*North-Holland Publ.*, Amsterdam, (1977)
- [Baklanov99] M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, H. Bender, et K. Maex,  
*J. Vac. Technol. B* **17(2)**, p 372-379 (1999).
- [Bates01] A. K. Bates *et al.*,  
*IBM J. Res. & Dev.* **45(5)**, p 605-614 (2001).
- [Beamson92] G. Beamson, and D. Briggs,  
High resolution XPS of organic polymers, *John Wiley and Sons Edition* (1992).
- [Bellas02] V. Bellas, E. Tegou, I. Raptis, E. Gogolides, P. Argitis, H. Iatrou, N.  
Hadjichristidis, E. Sarantopoulou, and A. C. Cefalas,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **20(6)**, p 902-907 (2002).
- [Berglund64] C. N. Berglund, W.E. Spicer,  
*Physical Review* **136A**, p 1030 (1964)
- [Bernoux] F. Bernoux, J.-P Piel, J. H. Lecat, J. L. Stehlé, Ellipsométrie,  
*Technique de l'ingénieur, Traité mesure et contrôle.*
- [Berresheim91] K. Berresheim, M Mattern-Klosson and M. Wilmers,  
*Fresenius J. Anal. Chem.* **341**, p 121-124 (1991)
- [Blakeney98] A. Blakeney, A. Gabor, D. White, T. Steinhausler, W. Deady, J. Jarmalowicz, R.  
Kunz, K. Dean, G. Rich, D. Stark,  
*Solid State Technol.*, p 69-79, (Jun 1998).
- [Bloomstein97] T. M. Bloomstein, M. W. Horn, M. Rothschild, R. R. Kunz, S. T. Palmacci, and  
R. B. Goodman,  
*J. Vac. Technol. B* **15(6)**, p 2112-2116 (1997).
- [Bloomstein98] T. M. Bloomstein, M. Rothschild, R. R. Kunz, D. E. Hardy, R. B. Goodman, and  
S. T. Palmacci,  
*J. Vac. Technol. B* **16(6)**, p 3154-3257 (1998).
- [Borodovsky] Y. Borodovsky, sur le site d'intel [www.intel.com](http://www.intel.com).
- [Borodovsky02] Y. Borodovsky *et al.*,  
*SPIE Proceeding*, p 4754 (2002).
-

- 
- [Borvon03] “Elaboration par plasma d’hexaméthylidisiloxane de couches minces à faible constante diélectrique pour applications aux interconnexions en CMOS ”  
G. Borvon, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2003).
- [Brainard02] R. L. Brainard, G. G. Barclay, E. H. Anderson, L. E. Ocola,  
*Micro. Eng.* **61-62**, p 707-715 (2002).
- [Braithwaite96] N. St J. Braithwaite, J. P. Booth, G. Cunge,  
*Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, p 677-684 (1996).
- [Briggs83] D. Briggs and M. P. Seah, Practical Surface analysis,  
*John Wiley and Sons Edition* (1983).
- [Brodsky00] C. Brodsky, J. Byers, W. Conley, R. Hung, S. Yamada, K. Patterson, M.  
Somervell, B. Trinque, H. V. Tran, S. Cho, T. Chiba, S Lin, A. Jamieson, H.  
Johnson, T. V. Heyden, and C. G. Willson,  
*J. Vac. Technol. B* **18(6)**, p 3396-3401 (2000).
- [Bruggeman35] D. A. G. Bruggeman,  
*Ann. Phys. (Leip.)* **24**, p 636 (1935).
- [Bussing85] T. D. Bussing, and P. H. Holloway,  
*J. Vac. Sci. Technol. A* **3(5)**, p 1973-1981 (1985).
- [Carthy01] D. C. McCarthy,  
*Photonics Spectra*, p 75-81 (Dec 2001).
- [Cefalas00] A. Cefalas, E. Sarantopoulou, E. Gogolides, P. Argitis,  
*Micro. Eng.* **53**, p 123-126 (2000).
- [Cefalas99] A. C. Cefalas, E. Sarantopoulou, P. Argitis, E. Gogolides,  
*Appl. Phys. A* **69 (suppl.)**, p 929-933 (1999).
- [Chabert01] P. Chabert, A. J. Lichtenberg, M. A. Lieberman, A. M. Marakhtanov,  
*Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, p 478-489 (2001).
- [Chang99] T-C Chang, P-T. Liu, Y-J. Mei, Y-S. Mor, T-H. Perng, Y-L. Yang, and S. M. Sze,  
*J. Vac. Technol. B* **17(5)**, p 2325-2330 (1999).
- [Cherkashinin95] G. Y. Cherkashinin,  
*J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **74**, p 67-75 (1995).
- [Clements78] R. M. Clement,  
*J. Vac. Technol.* **15(2)**, p 193-198 (1978).
-

- 
- [Coburn80] J. W. Coburn, M. Chen,  
*J. Appl. Phys.* **51**, p 3134 (1980).
- [Constantoudis03] V. Constantoudis, G. P. Patsis, A. Tserepi, E. Gogolides,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **21(3)**, p 1019-1026 (2003).
- [Courtot-Desharles99] A. Courtot-Desharles, F. Pires, P. Paillet, and J. L. Leray,  
*Micro. Reliability* **39**, p 279-284 (1999).
- [Crispies] [http://www.imel.demokritos.gr/web907/Crispies/Resist\\_157.htm](http://www.imel.demokritos.gr/web907/Crispies/Resist_157.htm)
- [Cumpson95] P.J. Cumpson,  
*J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **73**, p 25 (1995).
- [Cumpson99] P.J. Cumpson,  
*Appl. Surf. Sci.* **144-145**, p 16-20 (1999).
- [Das02] A. Das, T. Kokubo, Y. Furukawa, H. Struyf, I. Vos, B. Sijmus, F. Iacopi, J. Van Aelst, Q. T. Le, L. Carbonell, S. Brongersma, M. Maenhoudt, Z. Tokei, I. Vervoort, E. Sleenckx, M. Stucchi, M. Schaekers, W. Boullart, E. Rosseel, M. Van Hove, S. Vanhaelemeersch, A. Shiota and K. Maex,  
*Micro. Eng.* **64**, p 25-33 (2002).
- [Deal65] B. E. Deal, A. S. Grove,  
*J. Appl. Phys.* **36**, p 3770 (1965).
- [Dennard74] R. H. Dennard *et al*,  
*IEEE J. Solid-State Circuits* **SC-9**, p 256-268 (1974).
- [Duc86] T. M. Duc,  
Analyse de surface par ESCA : Principe et instrumentation, *Technique de l'ingénieur*, (1986).
- [Duisterwinkel03] A. E. Duisterwinkel, A. T. G. M. Bastein, W. van Schaik,  
*Micro. Eng.* **67-68**, p 3-9 (2003).
- [Edelstein95] D. C. Edelstein, G. A. Sai-Halasz, Y.-J. Mii,  
*IBM J. Res. Develop.*, **39(4)**, Jul 1995, p 383-401.
- [Eon02] D. Eon, L. de Poucques, M. C. Peignon, Ch. Cardinaud, G. Turban, A. Tserepi, G. Cordoyiannis, E. S. Valamontes, I. Raptis and E. Gogolides,  
*Micro. Eng.* **61-62**, p 901-906 (2002).
- [Eon04] D. Eon, G. Cartry, V. Fernandez, and C. Cardinaud,  
*J. Vac. Sci. Technol.* soumis (2003).
-

- 
- [Fadley74] C. S. Fadley and R. J. Baird, W. Siekhaus and T. Novakov, S. Å. L. Bergström, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **4(2)**, p 93-137 (1974).
- [Fay02] B. Fay,  
*Micro. Eng.* **61-62**, p 11-24 (2002).
- [Feiring03] A. E. Feiring, M. K. Crawford, W. B. Farnham, J. Feldman, R. H. French, K. W. Leffew, V. A. Petrov, F. L. Schadt III, R. C. Wheland and F. C. Zumsteg,  
*J. Fluorine. Chem.* **122(1.1)**, p 11-16 (2003)
- [French03] R. H. French, R. C. Wheland, W. Qiu, M. F. Lemon, E. Zhang, J. Gordon, V. A. Petrov, V. F. Cherstkov and N. I. Delaygina,  
*J. Fluorine. Chem.*, p 63-80 (2003).
- [Fu01] B. X. Fu, *et al*,  
*Polymer* **45**, p 599-611 (2001).
- [Fuard01a] D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, and M. Bonvalot,  
*J. Vac. Technol. B*, **19(2)**, p 447-455 (2001).
- [Fuard01b] D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, and M. Bonvalot,  
*J. Vac. Technol. B*, **19(6)**, p 2223-2230 (2001).
- [Gaboriau01a] “Procédés de gravure de SiO<sub>2</sub> en plasmas denses Fluorocarbonés pour des applications en Nano- et Micro-Technologies”  
F. Gaboriau, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2001).
- [Gaboriau01b] F. Gaboriau, M.C. Peignon, G. Cartry, L. Rolland, D. Eon, Ch. Cardinaud and G. Turban,  
*J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, p 919 (2002).
- [Gonsalves00] K. E. Gonsalves, J. Wang, H. Wu,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **18(1)**, p 325-855 (2000).
- [Gottscho92] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, D. J. Vitkavage,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **10(5)**, p 2133-2147 (1992).
- [Haddad00] T. S. Haddad *et al*,  
*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **628**, (2000).
- [Hollinger86] G. Hollinger, Ed. E. Roth, C. Genty,  
Analyse chimique et caractérisation, *Technique de l'ingénieur*, (1986)
- [hybridplastics] POSS est une marque déposée de Hybrid Plastics ([www.hybridplastics.com](http://www.hybridplastics.com))
-

- 
- [Immersion04] <http://www.sematech.org/ressources/litho/meetings/immersion/20040128/index.htm>
- [Itani04] T. Itani, T. Suganaga, W. Wakamiya,  
*Micro. Eng.* **73-74**, p 11-15 (2004).
- [ITRS] International Technologie Roadmap for Semiconductor (ITRS)  
<http://www.itrs.net/ntrs/publntrs.nsf>
- [Janowiak00] C. Janowiak, S. Ellingboe, and I. Morey,  
*J. Vac. Technol. A* **18(4)**, p 1859-1863 (2000).
- [Jiang01] P. Jiang, F. G. Celii, W. W. Dostalick, K. J. Newton, and H. Sakima,  
*J. Vac. Technol. A* **19(4)**, p 1388-1391 (2001).
- [Jones41] R. C. Jones,  
*J. Optical Soc. Am.* **31**, p 488-493 (1941)
- [Jurgensen88] C.W. Jurgensen, A. Shugart, N. Nudash, E. Reihmanis, M.J. Vasile,  
*J. Vac. Sci. Technol. A* **6(5)**, p 2938-2944 (1988).
- [Jurgensen89] C.W. Jurgensen, and A. Rammelsberg,  
*J. Vac. Sci. Technol. A* **7(6)**, p 3317-3324 (1989).
- [Kawata89] H. Kawata, J. M. Carter, A. Yen and H. I. Smith,  
*Micro. Eng.* **9(1-4)**, p 31-36 (1989).
- [Kim01] J. Y. Kim, M. S. Hwang, Y-H. Kim, H. J. Kim, Y. Lee,  
*J. Appl. Phys.* **90(5)**, p 2469-2473 (2001).
- [Kim96] K. Kim, M. H. An, Y. G. Shin, M. S. Suh, C. J. Youn, Y. H. Lee,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **14(4)**, p 2667-2673 (1996).
- [Kim98] S. M. Kim, D. Y. Yoon, C. V. Nguyen, J. Hans, R. L. Jaffe,  
*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **511**, p 39 (1998).
- [Kondoh00] E. Kondoh, T. Asano, A. Nakashima, and M. Komatu,  
*J. Vac. Technol. B* **18(3)**, p 1276-1280 (2000).
- [Kunz99] R. Kunz, T. M. Bloomstein, D. E. Hardy, *et al*,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **17(6)**, p 3267-3272 (1999).
- [Laframboise66] J. G. Laframboise  
*UTIAS Report No. 100*, University of Toronto (1966)
- [Larousse03] Le petit Larousse 2003.
-

- 
- [Lawes99] R. A. Lawes, *Appl. Surf. Sci.* **154-155**, p 519-526 (1999).
- [Li01] G. Li, L. Wang, H. Li, C. U. Pittman Jr., *J. of Inorganomet. Pol.* **11(3)**, p 123-154 (2001).
- [Li02] G. Z. Li, L. Wang, H. Toghiani, T. L. Daulton, C. U. Pittman Jr., *Polymer* **43**, p 4167-4176 (2002).
- [Lieberman99] V. Lieberman, T. M. Bloomstein, M. Rothschild, J. H. C. Sedlacek, R. S. Uttaro, A. K. Bates, C. Van Peski, and K. Orvek, *J. Vac. Technol. B* **17(6)**, p 3273-3279 (1999).
- [Lieberman99] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, A. M. Marakhtanov, *Appl. Phys. Letters* **75(23)**, p 3617-3619 (1999).
- [Liu98] P. T. Liu, T. C. Chang, S. M. Sze, F. M. Pan, Y. J. Mei, W. F. Wu, M. S. Tsai, B. T. Dai, C. Y. Chang, F. Y. Shih and H. D. Huang, *Thin Solid Films* **332**, p 345-350 (1998).
- [Lücke99] S. Lücke, K. Stoppek-Langner, *Appl. Surf. Sci.* **144-145**, p 713-715 (1999).
- [Maex03] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryman, F. Iacopi, S. H. Brongersma, Z. S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.* **93(11)**, p 8793-8841 (2003)
- [Mahorowala01] A. P. Mahorowala and D. R. Medeiros, *J. Vac. Technol. A* **19(4)**, p 1374-1378, (2001).
- [Maier01] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.* **26**, p 3-65 (2001).
- [Marakhtanov03] A. M. Marakhtanov, M. Tuszewski, M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, P. Chabert, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21(6)**, p 1849-1864 (2003).
- [Matsuo99] P. J. Matsuo, T. E. F. M. Standaert, S. D. Allen, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton, *J. Vac. Technol. B* **17(4)**, p 1435-1447 (1999).
- [Mayer82] T. M. Mayer, R. A. Barker, *J. Vac. Sci. Technol.* **21(3)**, p 757-763 (1982).
- [Miyata96] K. Miyata, M. Hori, T. Goto, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14(4)**, p 2343-2350 (1996).
-

- 
- [Mogab78] C. J. Mogab, A. C. Adams, D. L. Flamm,  
*J. Appl. Phys.* **49(7)**, p 3796-3803 (1978).
- [Moore65] G. E. Moore,  
*Electronics* **38(8)**, (1965).
- [Morikawa03] Y. Morikawa, N. Mizutani, M. Ozawa, T. Hayashi, W. Chen, and T. Uchida,  
*J. Vac. Technol. B* **21(4)**, p 1344-1349 (2003).
- [Nagai02] H. Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto,  
*J. Appl. Phys.* **91(5)**, p 2615-2621 (2002).
- [Nakamura] K. Nakamura,  
*ULSI technology*, Chapitre **6**, McGraw-Hill Book Company
- [Nalamasu98] O. Nalamasu, F. M. Houlihan, R. A. Cirelli, A. G. Timko, G. P. Watson, R. S. Hutton, J. M. Kometani, and E. Reichmanis, A. Gabor, A. Medina, and S. Slater,  
*J. Vac. Technol. B* **16(6)**, p 3716-3721 (1998).
- [Ogama89] T. Ogama, and T. Horikawa,  
*J. Vac. Sci. Technol. A* **8(3)**, p 2204-2208 (1990).
- [Ohfuji96] T. Ohfuji, T. Ogawa, K. Kuhara, and M. Sasago,  
*J. Vac. Technol. B* **14(6)**, p 4203-4206 (1996).
- [Owen92] G. Owen, R. F. W. Pease, D. A. Markle, A. Grenville, R. L. Hsieh, R. Von Büнау, N. I. Maluf,  
*J. Vac. Technol. B* **10(6)**, p 3032-3036 (1992).
- [Paraszczak87] J. Paraszczak, E. Babich, R. McGouey, *et al*,  
*Micro. Eng.* **6**, p 453-460 (1987).
- [Patsis00] G. P. Patsis, A. Tserepi, I. Raptis, N. Glezos, E. Gogolides, and E. S. Valamontes,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **18(6)**, p 3292-3296 (2000).
- [Patsis03] G. P. Patsis, V. Constantoudis, A. Tserepi, E. Gogolides, G. Grozev,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **21(3)**, p 1008-1018 (2003).
- [Phillips04] S. H. Phillips, T. S. Haddad, S. J. Tomszak,  
*Current Opinion in Solid State and Materials Science*, in press (2004).
- [Posseme03] N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, P. Mangiagalli,  
*J. Vac. Technol. B* **21(6)**, p 2432-2440 (2003).
- [Quases] S. Tougaard, QUASES : Software Package for Quantitative XPS/AES of Surface Nanostructures by Peak Shape Analysis, Version 5.0 2002.
-

- 
- [Rahimi01] A. Rahimi, P. Shokrolahi,  
*Int. J. of Inorg. Mat.* **3**, p 843-847 (2001).
- [Rolland00] “Etude du procédé de gravure sélective de l’oxyde de silicium en plasma dense de CHF<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>”  
L. Rolland, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2000).
- [Ronse03] K. Ronse,  
*Micro. Eng.* **67-68**, p 300-305 (2003).
- [Ronse04] K. Ronse *et al.*,  
*Micro. Eng.* **73-74**, p 5-10 (2004).
- [Rothschild03] M. Rothschild, T. M. Bloomstein, T. H. Fedynyshyn, V. Liberman, W. Mowers, R. Sinta, M. Switkes, A. Grenville and K. Orvek,  
*J. Fluorine Chem.* **122**, p 3-10 (2003).
- [Rothschild99] M. Rothschild, T. M. Bloomstein, J. E. Curtin, D. K. Downs, T. H. Fedynyshyn, D. E. Hardy, R. R. Kunz, V. Liberman, J. H. C. Sedlacek, and R. S. Uttaro, A. K. Bates, C. Van Peski,  
*J. Vac. Technol. B* **17(6)**, p 3262-3266 (1999).
- [Ruska] W. S. Ruska,  
*Microelectronic processing. An introduction to the manufacture of integrated circuits*, Chapitre **5** et **6**, McGraw-Hill Book Company
- [Sankaran03] A. Sankaran, M. J. Kushner,  
*Appl. Phys. Letters* **82(12)**, p 1824-1826 (2003).
- [Satou99] I. Satou, K. Kuhara, M. Endo, and H. Morimoto,  
*Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, p 7008-7012 (1999).
- [Schawb98] J. J. Schawb, J. D. Lichtenhan,  
*Appl. Organomet. Chem.* **12** p 707-713 (1998).
- [Schwartz83] G. C. Schwartz et P. M. Schaible,  
*J. ElectroChem. Soc.* **130(8)**, p 1777-1779 (1983).
- [Seah84] M. P. Seah and M. T. Anthony,  
*Surf. Interf. Anal.* **6**, p 230 (1984)
- [Shamiryan02] D. Shamiryan, M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex,  
*J. Vac. Technol. B* **20(5)**, p 1923-1928 (2002).
-

- 
- [Smith03] C. M. Smith, and L. A. Moore,  
*J. Fluorine Chem.* **122**, p 81-86 (2003).
- [Socrates] “Infrared and Raman characteristic group frequencies: Table and charts, 3<sup>rd</sup> edition ”  
G. Socrates *John Wiley and Sons Edition*
- [Spicer58] W. E. Spicer,  
*Physical Review* **112**, p 1114 (1958)
- [Standaert00] T. E. F. M. Standaert, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, A. Jain, W. N. Gill, P. C. Wayner, Jr., and J. L. Plawsky,  
*J. Vac. Technol. A* **18(6)**, p 2742-2748 (2000).
- [Standaert98a] T. E. F. M. Standaert *et al*,  
*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **511**, p 265-275 (1998).
- [Standaert98b] T. E. F. M. Standaert, M. Schaepkens, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook,  
*J. Vac. Technol. A* **16(1)**, p 239-249 (1998).
- [Standaert99] T. E. F. M. Standaert, P. J. Matsuo, S. D. Allen, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton,  
*J. Vac. Technol. A* **17(3)**, p 741-748 (1999).
- [Stchakovsky91] “Conception et réalisation d’un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase. Application à l’étude d’interfaces de matériaux en couches minces ”  
M. Stchakovskiy, thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay, (1991).
- [Steinbrüchel95] C. Steinbrüchel,  
*Appl. Surf. Sci.* **91**, p 139-146 (1995).
- [Sugai92] H. Sugai, H. Toyada,  
*J. Vac. Sci. Technol. A* **10(4)**, p 1193-1200 (1992).
- [Switkes01] M. Switkes, M. Rothschild,  
*J. Vac. Technol. B* **19(6)**, p 2353-2356 (2001).
- [Switkes03] M. Switkes, R. R. Kunz, M. Rothschild, R. F. Sinta, M. Yeung, S.-Y. Baek,  
*J. Vac. Technol. B* **21(6)**, p 2794-2799 (2003).
- [Tanuma91] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn,  
*Surf. Interf. Anal.* **11**, p 927 (1991)
-

- 
- [Tanuma93] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn,  
*Surf. Interf. Anal.* **21**, p 165 (1993)
- [Tegou04] E. Tegou, V. Bellas, E. Gogolides, P. Argitis, D. Eon, G. Cartry, C. Cardinaud  
*Chem. mater.*, **16(13)**, p 2567-2577 (2004).
- [Theis00] T. N. Theis,  
*IBM J. Res. Develop.* **44(3)**, p 379-390 (2000).
- [Toriumi02a] M. Toriumi, I. Satou, T. Itani,  
*J. Vac. Technol. B* **18(6)**, p 3328-3331 (2002).
- [Toriumi02b] M. Toriumi, T. Yamazaki, T. Furukawa, S. Irie, S. Ishikawa, and T. Itani,  
*J. Vac. Technol. B* **20(6)**, p 2909-2912 (2002).
- [Tougaard84] S. Tougaard,  
*Surf. Sci.* **139**, p 208-218 (1984).
- [Tougaard87a] S. Tougaard,  
*J. Vac. Sci. Technol. A* **5(4)**, p 1230-1234 (1987).
- [Tougaard87b] S. Tougaard and I. Chorkendorff,  
*Phys. Review B* **35(13)**, p 6570-6577 (1987).
- [Tougaard88] S. Tougaard,  
*Surf. Interf. Anal.* **11**, p 453-472 (1988).
- [Tougaard90] S. Tougaard,  
*J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **52**, p 243-271 (1990).
- [Tougaard96] S. Tougaard,  
*J. Vac. Sci. Technol. A* **14(3)**, p 1415-1423 (1996).
- [Tougaard97] S. Tougaard,  
*Surf. Interf. Anal.* **25**, p 137-154 (1997).
- [Tserepi03] A. Tserepi, G. Cordoyiannis, G. P. Patsis, V. Constantoudis, and E. Gogolides, E. S. Valamontes, D. Eon, M. C. Peignon, G. Cartry, Ch. Cardinaud, and G. Turban,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **21(1)**, p 174-182 (2003).
- [Tuszewski96] M. Tuszewski,  
*J. Appl. Phys.* **79**, p 8967-8975 (1996).
- [Vitale00] S. A. Vitale, H. Chae, and H. H. Sawin,  
*J. Vac. Technol. A* **18(6)**, p 2770-2778 (2000).
- [Vitale02] S. A. Vitale, et H. H. Sawin, *J. Vac. Technol. A* **20(3)**, p 651-660 (2002).
-

- 
- [Vourdas04] N. Vourdas, V. Bellas, E. Tegou, O. Brani, V. Constantoudis, P. Argits, A. Tserepi, E. Gogolides D. Eon, G. Cartry, Ch. Cardinaud  
accepté pour publication dans *Plasma Process. Poly.* décembre 2003.
- [Waddon02] A. J. Waddon, L. Zheng, R. J. Farris, E. B. Coughlin,  
*Nanoletters* **10(2)**, p 1149-1155 (2002).
- [Wagner00] C. Wagner,  
*Solid State Technol.*, p 97-108 (Sept 2000).
- [Wallraff99] G. M. Wallraff, and W. D. Hinsberg,  
*Chem. Rev.* **99**, p 1801-1821 (1999).
- [Watanabe86] F. Watanabe, Y. Ohnishi,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **4(1)**, p 422-425 (1986).
- [Watson53] J. D. Watson, F. H. Crick,  
*Nature*, **171**, p 738-739 (1953).
- [Webb00] J. Webb,  
*Laser Focus World*, p 87-92 (Sept 2000).
- [Williams97] J. M. Williams, and T. P. Beebe,  
*J. Vac. Sci. Technol. A* **15(4)**, p 2122-2133 (1997).
- [Wu01] H. Wu, Y. Hu, K. E. Gonsalves, M. J. Yacaman,  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **19(3)**, p 851-855 (2001).
- [Yih87] R. S. Yih, B.D. Ratner,  
*J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **43**, p 61-62 (1987).
- [Zheng02] L. Zheng, A. J. Waddon, R. J. Farris, E. B. Coughlin,  
*Macromolecules* **35**, p 2375-2379 (2002).
-