



**HAL**  
open science

# Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique

Maxime Darnon

► **To cite this version:**

Maxime Darnon. Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-00181477v2⟩

**HAL Id: tel-00181477**

**<https://theses.hal.science/tel-00181477v2>**

Submitted on 29 Oct 2007

**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.



HAL Authorization

# THESE

Présentée par

**Maxime DARNON**

Pour obtenir

**Le grade de docteur de l'Université Grenoble I - Joseph Fourier**

Ecole Doctorale Electronique Electrotechnique Automatisme et Traitement du Signal  
Spécialité Micro et Nano Electronique

---

## **Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique**

---

**Soutenu le 23 Octobre 2007**

### **Membres du Jury:**

<b>Président :</b>	René Louis INGLEBERT	Professeur, UJF, Grenoble
<b>Rapporteurs :</b>	Christophe CARDINAUD Patrice RAYNAUD	Directeur de recherche CNRS, IMN, Nantes Chargé de recherche CNRS, Laplace, Toulouse
<b>Examineurs :</b>	Ferdinand BELL Olivier JOUBERT Thierry CHEVOLLEAU	Ingénieur Infineon Technologies, Munich Directeur de recherche CNRS, LTM, Grenoble Ingénieur de recherche CNRS, LTM, Grenoble
<b>Invités :</b>	Joaquin TORRÈS Thibaut DAVID	Ingénieur ST Microelectronics, Crolles Ingénieur CEA, Grenoble

Cette thèse a été préparée au **Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM)** sous la direction d'Olivier JOUBERT et de Thierry CHEVOLLEAU, en collaboration avec ST Microelectronics et le CEA/LETI-Minatec



# Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique

Pour réduire la taille des dispositifs et les temps de commutation en microélectronique, les lignes d'interconnexions doivent être isolées par du SiOCH poreux. Cependant, la réalisation de tranchées étroites dans le SiOCH poreux nécessite de revoir les différents procédés par plasmas (gravure, traitements post-gravure) et les schémas d'intégration, puisque ce matériau est facilement dégradé lorsqu'il est exposé à un plasma.

Cette thèse porte sur les interactions plasmas/matériaux pour l'intégration des SiOCH poreux dans des tranchées très étroites (<100 nm). Les diagnostics des plasmas et l'analyse des matériaux exposés aux plasmas permettent de caractériser et d'optimiser les procédés de transfert de motifs d'un masque métallique ou organique dans un SiOCH poreux ou hybride (rendu poreux en fin d'intégration). La modification des matériaux poreux et hybrides par les plasmas post-gravure est également étudiée.

Avec un plasma fluorocarboné, le matériau hybride présente des mécanismes de gravure similaires à ceux d'un SiOCH dense. Le TiN et le matériau organique ont des mécanismes de gravure différents de ceux des diélectriques, ce qui assure une bonne sélectivité. Le procédé de gravure optimisé pour le masque organique permet la gravure de tranchées très étroites avec un profil quasiment vertical. Par contre, le contrôle dimensionnel de tranchées étroites est plus difficile avec un masque en TiN, en raison de dépôts métalliques sur les flancs, de profils en forme de tonneaux, et du flambage des lignes. Après l'étape de gravure, les matériaux poreux et hybrides sont modifiés par les plasmas post-gravure.

## **Mots clés :**

Microélectronique, Technologie, Intégration, Plasma, Gravure, Low-k, Back end of line, Interconnexions, SiOCH poreux, Matériau hybride, Porogènes, Masque dur, XPS, XRR, FTIR, Ellipsométrie Porosimétrique



**LTM**  
*17 Rue des Martyrs*  
*38054 Grenoble cedex 9, France*



# Plasma Processes Used for Porous SiOCH Integration for Interconnects in Microelectronics Technologies

To increase the integrated circuits pace and decrease the devices size, interconnects must be isolated by porous SiOCH. Because of porous SiOCH degradation by plasma exposure, the integration of narrow trenches into porous SiOCH necessitates to re-develop plasma processes (etching, striping and pore sealing).

This thesis addresses plasmas/materials interactions during the integration of porous SiOCH into narrow trenches (<100 nm). The transfer of patterns from a metallic or an organic hard mask to a porous or a hybrid SiOCH (hybrid means that pores are created after the integration) is characterized and optimized thanks to plasma diagnostics and material analyses. Mechanisms of material degradation during post-etch plasma treatments are also defined.

The hybrid material and the dense SiOCH present similar etch mechanisms with a fluorocarbon-based plasma. The TiN and the organic material present other etch mechanisms, assuring a good selectivity. The process defined for narrow trenches etching with an organic hard mask leads to straight profiles. On the contrary, profiles distortions due to etch by-products deposits, bow profiles and dielectric lines buckling are obtained with a TiN hard mask. Both porous and hybrid materials are modified by post-etch plasma treatments.

## **Key words:**

Microelectronics, Technologies, Integration, Plasma, Etch, Low-k, Back end of line, Interconnects, Porous SiOCH, Hybrid materials, Porogene, Hard mask, XPS, XRR, FTIR, Ellipsometric Porosimetry



*LTM*  
*17 Rue des Martyrs*  
*38054 Grenoble cedex 9, France*



# Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, aidé à l'accomplissement de cette de thèse.

Avant tout, je remercie les membres du jury d'avoir accepté de consacrer une partie de leur temps à l'évaluation de mon travail de thèse. Je remercie ainsi Christophe Cardinaud et Patrice Raynaud pour leur travail de rapporteur. Je remercie également René Louis Inglebert pour son travail de président de Jury. Enfin, je remercie Ferdinand Bell, Joaquin Torres, Thibaut David, Olivier Joubert et Thierry Chevolleau pour leur participation au jury.

Je souhaite adresser un remerciement spécial à tous les membres de l'équipe Back End du LTM et de ses partenaires. Thibaut, Nico, Fanny, Régis, Julien, Thierry et Olivier, sans oublier David, mais également les membres du laboratoire back end du CEA et des modules avancés de ST Microelectronics. Grâce à vous tous, le travail a toujours pu être effectué dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens également à remercier toutes les personnes du LTM, au sein duquel j'ai effectué mes trois années de thèses. Que vous ayez été permanent, post-doc, stagiaire ou thésard, je vous remercie d'avoir contribué à l'ambiance du laboratoire où se mêlent travail et rigolades, qui fait du LTM un endroit vivant et agréable.

Thierry et Olivier, 200 pages ne suffiraient pas à exprimer ma gratitude pour tout ce que vous m'avez apporté. Je simplifierai donc par un grand merci.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont fait aimer la science et apporté la curiosité scientifique indispensable à un travail de recherche.

Je termine en remerciant mes amis et ma famille sans qui rien ne serait possible.

Merci à tous.



<b>Chapitre 1. Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>1.I. La microélectronique .....</b>	<b>3</b>
1.I.1. Généralités .....	3
1.I.2. Les procédés technologiques.....	4
<b>1.II. La gravure par plasma .....</b>	<b>6</b>
1.II.1. Qu'est-ce qu'un plasma ? .....	6
1.II.2. Les mécanismes de gravure .....	7
1.II.3. La gravure de motifs.....	10
<b>1.III. Les problématiques du back end of line.....</b>	<b>12</b>
1.III.1. Qu'est-ce que le Back end of line ? .....	12
1.III.2. Problématique des interconnexions.....	13
1.III.3. Les solutions technologiques .....	15
1.III.4. Description des différents low-k.....	18
<b>1.IV. Les enjeux spécifiques à l'intégration des matériaux low-k....</b>	<b>23</b>
1.IV.1. Les caractéristiques requises pour les low-k.....	23
1.IV.2. Les problèmes liés à la gravure des low-k .....	24
<b>1.V. Les objectifs de la thèse.....</b>	<b>26</b>
<b>1.VI. Bibliographie du chapitre .....</b>	<b>28</b>

<b>Chapitre 2. Dispositif expérimental.....</b>	<b>32</b>
<b>2.I. Les plateformes de gravure .....</b>	<b>32</b>
2.I.1. Centura 5200.....	32
2.I.2. TEL Unity .....	36
<b>2.II. Les techniques de caractérisation du plasma.....</b>	<b>37</b>
2.II.1. La spectroscopie d'émission optique.....	37
2.II.2. Sonde de Flux Ionique .....	39
2.II.3. Spectrométrie de masse .....	40
<b>2.III. Les techniques de caractérisation de la surface des matériaux</b> <b>.....</b>	<b>42</b>
2.III.1. XPS .....	42
2.III.2. XRR .....	53
<b>2.IV. Les techniques de caractérisation du volume des matériaux..</b>	<b>55</b>
2.IV.1. Spectroscopie infrarouge .....	55
2.IV.2. Ellipsométrie .....	60
2.IV.3. Mesure de la constante diélectrique.....	64
<b>2.V. Les techniques de caractérisation de la morphologie des</b> <b>matériaux .....</b>	<b>65</b>
2.V.1. La réflectométrie .....	65
2.V.2. Microscopie d'électrons secondaires .....	66
<b>2.VI. Les empilements de matériaux utilisés .....</b>	<b>67</b>
2.VI.1. Les conditions de dépôt des matériaux diélectriques .....	67
2.VI.2. Les empilements.....	68
<b>2.VII. Conclusion.....</b>	<b>70</b>
<b>2.VIII. Bibliographie du chapitre .....</b>	<b>71</b>

<b>Chapitre 3. Mécanismes de gravure en plasmas fluorocarbonés.....</b>	<b>75</b>
<b>3.I. La gravure des diélectriques .....</b>	<b>75</b>
3.I.1. Rappels sur les mécanismes de gravure des matériaux diélectriques .....	75
3.I.2. Rappels sur la modification des matériaux diélectriques .....	79
3.I.3. La gravure du matériau hybride .....	80
<b>3.II. Le comportement des masques.....</b>	<b>87</b>
3.II.1. Le masque dur métallique en TiN .....	87
3.II.2. Le masque organique.....	98
<b>3.III. Conclusion .....</b>	<b>106</b>
<b>3.IV. Bibliographie du chapitre .....</b>	<b>108</b>

## **Chapitre 4. La gravure de tranchées étroites ..... 113**

### **4.I. Rappels sur les différents types de distorsion de profil et état de l'art ..... 113**

4.I.1. Charge différentielle.....114

4.I.2. La gravure de motifs .....114

4.I.3. Les causes de non uniformité de la gravure.....116

4.I.4. Etat de l'art de la gravure de motifs de SiOCH poreux .....117

### **4.II. La gravure de tranchées avec un masque métallique ..... 117**

4.II.1. Procédé d'ouverture du masque métallique.....118

4.II.2. Procédé de gravure du diélectrique .....125

### **4.III. La gravure de tranchées avec un masque organique ..... 147**

4.III.1. Procédé d'ouverture du masque organique.....148

4.III.2. Procédé de gravure du diélectrique .....155

### **4.IV. Comparaison des deux types de masques ..... 159**

### **4.V. Bibliographie du chapitre..... 162**

# **Chapitre 5. Les procédés par plasmas post-gravure.. 167**

## **5.I. Etat de l'art des traitements par plasmas ..... 168**

- 5.I.1. Les procédés de retrait de la résine .....168
- 5.I.2. Les procédés de scellage des pores .....169
- 5.I.3. La suppression des espèces fluorocarbonées.....170

## **5.II. Caractérisation des matériaux poreux après les différents traitements par plasmas ..... 170**

- 5.II.1. Description des plasmas étudiés .....171
- 5.II.2. Analyse de la surface par XPS .....171
- 5.II.3. Analyse par XRR .....175
- 5.II.4. Analyse du matériau par FTIR .....176
- 5.II.5. Analyse de la composition des flancs.....181

## **5.III. Mécanismes de la modification du matériau ..... 183**

- 5.III.1. Mécanismes d'interaction du plasma et du matériau SiOCH poreux.....184
- 5.III.2. Modification de la constante diélectrique .....188

## **5.IV. Propriétés de scellage des pores des plasmas utilisés..... 191**

- 5.IV.1. Diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière .....191
- 5.IV.2. Analyse par EP .....192
- 5.IV.3. Analyse de structures gravées par EP .....194

## **5.V. Application au matériau hybride ..... 195**

- 5.V.1. Analyse de la surface par XPS .....195
- 5.V.2. Analyse par XRR .....197
- 5.V.3. Analyse du matériau par FTIR.....198
- 5.V.4. Analyse par EP .....200
- 5.V.5. Mesure de la constante diélectrique .....201

## **5.VI. Conclusion ..... 202**

## **5.VII. Bibliographie du chapitre..... 205**

<b>Chapitre 6. Annexes.....</b>	<b>213</b>
<b>6.I. Code utilisé pour la simulation de l'ondulation des lignes de diélectrique.....</b>	<b>213</b>
<b>6.II. Liste des sigles et abréviations .....</b>	<b>217</b>
<b>6.III. Constantes et unités.....</b>	<b>218</b>
6.III.1. Constantes utilisée .....	218
6.III.2. Unités généralement utilisées en microélectronique .....	218
6.III.3. Conversion des unités de pression .....	219
6.III.4. Equivalences des grandeurs physiques .....	219
6.III.5. Calcul des enthalpies de réaction.....	220
<b>6.IV. Bibliographie des annexes.....</b>	<b>223</b>

---

# Introduction générale

Il y a une soixantaine d'année, naissait le premier transistor. Aujourd'hui, un seul composant microélectronique rassemble plus de 1,5 milliards de transistors, et le chiffre d'affaire du marché mondial de la microélectronique atteint près de 250 milliards de dollars, avec une progression constante (8,9 % de croissance en 2006 par exemple). En moyenne, chaque habitant de la planète possédait 40 millions de transistor en 1997. Ce développement extrêmement rapide a été possible grâce à un fort investissement des industriels dans la recherche et le développement de la microélectronique. En particulier, les technologies de la microélectronique ont fait l'objet de recherches intenses depuis le début de la microélectronique, pour définir des dispositifs les plus petits possible, de façon à augmenter la densité et les performances des circuits intégrés. Pour fournir des composants toujours plus performants et moins chers, de nouvelles architectures et de nouveaux matériaux ont également été intégrés dans les composants microélectroniques. En particulier, pour réduire le délai de propagation du signal dans les lignes d'interconnexions entre les transistors, on utilise désormais le cuivre avec une architecture appelée double damascène. Ainsi, des tranchées très étroites (90 nm de largeur en 2007) doivent être gravées dans des matériaux isolants à faible permittivité diélectrique pour interconnecter les transistors.

Une famille de matériaux diélectriques à faible permittivité a été sélectionnée pour isoler les lignes d'interconnexions des futurs circuits intégrés : les matériaux SiOCH poreux. Des tranchées très étroites et verticales doivent être réalisées par gravure par plasma dans ces matériaux. Pour cela, on transfère des motifs définis par lithographie dans un matériau appelé masque, puis on transfère les motifs du masque dans le matériau diélectrique. Pour chaque étape, les profils et les dimensions doivent être précisément contrôlés. De plus, ces matériaux sont très sensibles aux procédés par plasmas, du fait de leur porosité qui permet la diffusion des espèces réactives à l'intérieur du matériau. Ces espèces peuvent alors dégrader le matériau, et modifier ses propriétés électriques.

Ce travail de thèse s'intéresse à l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les technologies de la microélectronique. Il s'inscrit dans la continuité du travail de thèse de Nicolas Possémé, au cours duquel les mécanismes de gravure des SiOCH denses et poreux par des plasmas fluorocarbonés ont été étudiés, et la modification du SiOCH poreux lorsqu'il est exposé à un plasma de retrait de la résine a été mise en évidence. Dans ce nouveau travail de thèse, l'axe principal sera l'étude des interactions des plasmas avec les matériaux dans le cadre de la réalisation de tranchées très étroites (<100 nm) dans un matériau SiOCH poreux. Pour cela, nous étudierons le transfert de motifs dans le diélectrique à l'aide de deux types de masques (métallique et organique). Nous utiliserons deux schémas d'intégration du SiOCH poreux : la gravure des motifs sera réalisée soit dans un matériau SiOCH poreux, soit dans un matériau hybride constitué d'une matrice SiOCH et d'un générateur de porosité appelé « *porogène* ». Le matériau hybride est rendu poreux en fin d'intégration en libérant les porogènes, ce qui peut limiter la modification induite par les procédés par plasmas. Nous étudierons également la modification induite par les traitements post-gravure utilisant des plasmas oxydant ou réducteurs afin de déterminer les mécanismes de modification des matériaux poreux et hybrides.

Dans le premier chapitre de ce document, nous introduirons et définirons les notions nécessaires à la compréhension de ce travail de thèse. En particulier, nous présenterons la microélectronique, nous définirons les principales notions de gravure par plasma, et nous exposerons les problématiques liées à l'intégration des matériaux SiOCH poreux.

---

Le deuxième chapitre sera consacré au dispositif expérimental. Nous présenterons les différents réacteurs plasmas et les techniques de diagnostic du plasma et de caractérisation des matériaux que nous utiliserons dans la suite de cette étude. Les matériaux et les empilements de matériaux étudiés seront également décrits.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons à l'interaction entre un plasma fluorocarboné utilisé pour la gravure des matériaux diélectriques, et les différents matériaux que nous utiliserons (diélectriques ou matériaux de masque). Nous définirons ainsi les mécanismes de gravure d'un matériau hybride (SiOCH qui devient poreux en fin d'intégration) et le comportement des masques métallique et organique dans les plasmas fluorocarbonés.

Dans le quatrième chapitre, nous utiliserons les résultats du troisième chapitre et des études réalisées au préalable au laboratoire pour développer et étudier des procédés de gravure permettant de transférer des tranchées très étroites (<100 nm) dans le diélectrique. Dans le cas de l'utilisation d'un masque métallique ou organique, nous étudierons le transfert des motifs de la résine photosensible dans le masque, puis du masque dans le diélectrique (SiOCH poreux ou matériau hybride).

Enfin, le dernier chapitre sera consacré aux traitements post-gravure utilisés pour retirer la résine et/ou sceller les pores afin d'éviter la diffusion de la barrière métallique. Nous étudierons l'impact de plasmas à base de gaz oxydants ou réducteurs sur la modification du matériau poreux ou hybride. Après une caractérisation approfondie du matériau diélectrique soumis à ces traitements par plasmas, nous déterminerons les mécanismes de modification des matériaux par ces traitements par plasmas.

Cette étude a été effectuée dans le cadre d'une collaboration étroite entre le LTM (unité mixte CNRS-UJF-INPG), ST Microelectronics et le CEA-LETI-Minatec. Elle a été réalisée sur des substrats de silicium de 200 mm de diamètre, dans l'environnement industriel des salles blanches du CEA-LETI-Minatec. Elle s'inscrit dans le cadre des projets européens NANO-CMOS et PULL-NANO.

# Chapitre 1. Introduction

## 1.1. La microélectronique

### 1.1.1. Généralités

La microélectronique est la réduction à l'échelle **microscopique** des **circuits électroniques**. Ce terme englobe à la fois la conception des circuits intégrés et leur réalisation.

La **conception** consiste à définir des circuits électroniques, en connectant des composants électroniques de base (des transistors principalement, mais également des diodes, des résistances, des condensateurs ...) pour réaliser des fonctions. Ces fonctions peuvent être très simples (comme par exemple l'inversion d'un signal logique, qui ne demande que deux transistors) ou extrêmement complexes (comme le traitement de données réalisé par les microprocesseurs utilisés dans les ordinateurs, qui rassemblent plus d'un milliard de transistors (Processeur Dual-Core Intel Itanium 2 : 1,7 milliards de transistors)).

Les circuits ainsi conçus sont alors réalisés dans des circuits microélectroniques (ou **circuits intégrés**). Pour pouvoir réaliser au moindre coût les circuits les plus performants (ayant le plus de composants), il faut **réduire la taille des dispositifs** (composants de base), et réaliser les circuits de façon **massivement parallèle** (c'est-à-dire réaliser le plus de circuits possibles en même temps). Depuis les débuts de la microélectronique, les technologues cherchent donc à miniaturiser les composants.

La microélectronique a réellement débuté en 1958, avec la réalisation du premier circuit intégré par Jack Kilby, dans les laboratoires de Texas Instruments [1]. Cette invention lui valut le Prix Nobel de physique en 2000. Très rapidement, le nombre de transistors par puce a augmenté. 8 ans plus tard (en 1966), on atteignait déjà 100 transistors par puce. Gordon Moore, cofondateur de la société Intel, a remarqué en 1965 que la complexité des circuits d'entrée de gamme augmente d'un facteur deux par an, et a prédit que cette tendance continuerait pendant au moins 10 ans (« *The complexity for minimum component costs has increased at a rate of roughly a factor two per year. Certainly over the short term this rate can be expected to continue, if not to increase. Over the longer term, the rate of increase is a bit more uncertain, although there is no reason to believe it will not remain nearly constant for at least ten years* ») [2]. Il a reformulé cette tendance en 1975, en proposant que le nombre de transistors sur un microprocesseur double tous les deux ans (« *the*

new slope might approximate a doubling every two years») [3]. Ces tendances, connues sous le nom de « **loi de Moore** », ont été déclinées sous de nombreuses variantes (la cadence des processeurs double tous les 18 mois, la puissance dissipée double tous les 18 mois, la densité double tous les 18 mois, le prix du pixel des appareils photos numériques est divisé par deux tous les 18 mois ...). Cette loi de Moore, bien que purement empirique s’est révélée étonnamment exacte, puisque le nombre de transistors par microprocesseurs a doublé toutes les 1,96 années entre 1971 et 2006 (cf figure 1.1) [4].

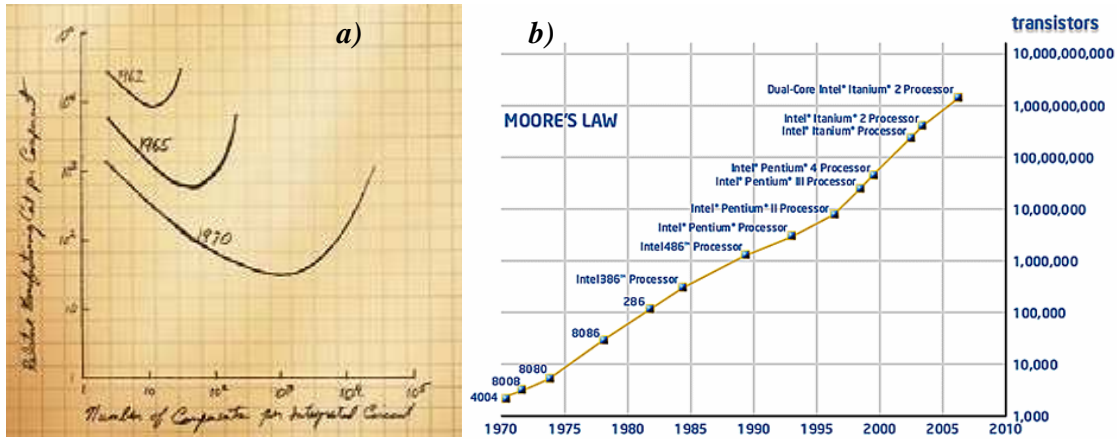


Figure 1.1 Loi de Moore a) telle qu'elle a été décrite par G. Moore en 1965 b) qui a été suivie par la microélectronique

Ces évolutions exponentielles sont possibles en particulier grâce à la diminution des dimensions des dispositifs microélectroniques. Depuis 1997, la loi de Moore est complétée par une « feuille de route internationale », qui prédit l'évolution de la microélectronique à court, moyen et long terme. Ces prédictions, connues sous le nom d'**ITRS** [5] sont éditées par des experts de la microélectronique, et guident la recherche et le développement des technologies de la microélectronique. On voit par exemple sur le tableau 1.1 que l'ITRS prévoit pour 2013 des dimensions de 32 nm pour le demi pas d'une cellule DRAM (c'est la demi distance entre deux lignes métalliques sur une cellule de mémoire DRAM). Cette unité de mesure a longtemps été utilisée pour définir le « **nœud technologique** », car elle correspondait au plus petit motif qui pouvait être défini sur un circuit. Même si cette dénomination a été abandonnée en 2006 par l'ITRS, on parle encore souvent de nœud technologique pour identifier une génération de circuits microélectroniques (nœud 32 nm par exemple en 2013) [5].

Year of Production	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
DRAM ½ Pitch (nm) (contacted)	80	70	65	57	50	45	40	36	32
MPU/ASIC Metal 1 ½ Pitch (nm)(contacted)	90	78	68	59	52	45	40	36	32
MPU Physical Gate Length (nm)	32	28	25	22	20	18	16	14	13
Number of metal levels	11	11	11	12	12	12	12	12	13

Tableau 1.1 Prédictions des dimensions des circuits intégrés pour les générations futures (ITRS)

Le principal challenge de la technologie microélectronique est donc l'intégration de composants fonctionnels de plus en plus petits. Ceci est possible par le contrôle et la maîtrise des différentes étapes technologiques nécessaires à la réalisation d'un circuit intégré.

### 1.1.2. Les procédés technologiques

En effet, pour contrôler la réalisation de dispositifs de très petites tailles (la grille d'un transistor en production en 2007 fait 25 nm, soit 4 000 fois plus petit que la largeur d'un cheveu

fin), de nombreuses **étapes technologiques** sont nécessaires. La réalisation d'un circuit complet demande aujourd'hui plus de 400 étapes technologiques [6], que l'on peut séparer en 8 grandes familles

- **L'épitaixie**, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal
- **Le dopage**, qui consiste à introduire des éléments chimiques dans un matériau
- **Le traitement thermique**, qui consiste à élever la température d'un substrat sous atmosphère contrôlée afin de changer ses propriétés
- **Le dépôt**, qui consiste à déposer un matériau sur un support
- **La lithographie**, qui permet de définir des motifs
- **La gravure**, qui consiste à enlever un matériau
- **Le polissage mécano-chimique**, pendant lequel on aplanit une surface
- **Les nettoyages**, indispensables pour enlever des résidus de la surface d'un matériau

Pour chaque étape technologique, on a de nombreuses variantes. Par exemple, la gravure peut se faire par voie humide, par voie sèche en utilisant un plasma, de manière isotrope ou non, sélective ou non ... De plus, de nombreuses étapes de **caractérisations** sont également ajoutées entre ces étapes technologiques. La caractérisation n'est pas directement indispensable à la réalisation d'un circuit. Cependant, en raison de la complexité des procédés (par leur nombre et leur complexité intrinsèque), il est impensable de réaliser complètement un circuit, sans contrôler régulièrement le bon déroulement de sa fabrication.

Ces étapes technologiques sont généralement réalisées sur des disques de silicium monocristallin, que l'on appelle plaques ou « **wafers** » en anglais. Afin d'augmenter le nombre de circuits sur une même plaque, et de diminuer la perte de surface à la périphérie des plaques, on a progressivement augmenté la taille des plaques de 50 mm de diamètre en 1970 à 300 mm en 2000. Sur la figure 1.2, on voit l'évolution de la taille des plaques au cours des années. Pour assurer un bon fonctionnement du circuit final, on utilise des substrats de silicium avec une pureté de 1 pour  $10^{12}$  (c'est-à-dire une impureté pour 1000 milliards d'atomes de silicium) [7]. L'utilisation de substrat de grande taille complique les étapes technologiques, puisque les procédés doivent être uniformes sur toute la surface du disque.

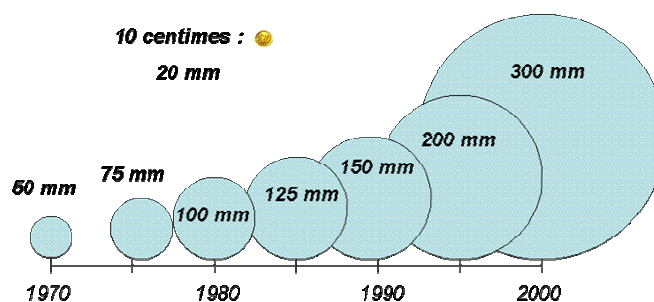


Figure 1.2 Evolution du diamètre des plaques de silicium

Toutes les étapes technologiques nécessaires à la réalisation des circuits intégrés sont réalisées en **salle blanche**, c'est-à-dire dans des locaux sans poussière et avec des conditions de température et d'hygrométrie contrôlées. Par exemple, la zone lithographie de la salle blanche du CEA-Leti est de classe 10, c'est-à-dire qu'il y a au maximum 10 particules de 500 nm de diamètre dans 28 litres d'air (1 pied cube). En termes de comparaison, le milieu urbain contient classiquement 35 millions de particules de cette taille. Sa température est régulée à 21 °C et son hygrométrie à 45 % d'humidité relative. En effet, la dimension des grains de poussière étant plus importante que la dimension des dispositifs, un grain de poussière sur une puce empêche son fonctionnement. De plus la moindre variation de température ou d'hygrométrie peut modifier les caractéristiques des procédés, et donc dégrader les circuits. L'utilisation de salles blanches et de

machines très complexes a cependant un coût. Le coût d'installation d'une salle blanche à la pointe de la technologie avoisine aujourd'hui les 5 milliards de dollars [8]. Ce coût prohibitif pousse les industriels soit à rassembler leurs moyens de production et de recherche, soit à sous traiter la réalisation de leurs circuits à des compagnies spécialisées dans la technologie (TSMC, UMC ...).

En enchaînant les étapes technologiques dans un ordre précis, on peut réaliser des circuits intégrés. L'enchaînement de ces étapes technologiques est appelé « **filière** ». Pour une filière donnée, on peut réaliser plusieurs circuits intégrés, en changeant les motifs définis sur la plaque pendant les différentes étapes de lithographie. Les motifs sont définis sous le nom de « **réticule** » ou **masque**. Pour chaque étape de lithographie, un réticule différent doit être utilisé. La fonction réalisée par un circuit intégré est donc complètement définie par le jeu de masques à utiliser, pour une filière donnée. Pour réaliser un circuit intégré, les concepteurs doivent donc donner aux technologues un jeu de masque défini pour une filière donnée. Il est intéressant de remarquer que pour les technologies actuelles, un jeu de masque comporte une trentaine de réticules, qui coûtent chacun entre 1000\$ et 40000\$ [9].

### **1.II.La gravure par plasma**

Parmi les étapes technologiques présentées ci-dessus, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la **gravure** [10]. On distingue classiquement deux types de gravure :

- **la gravure par voie humide**, qui consiste à utiliser un bain chimique pour consommer le matériau à graver.
- **la gravure par voie sèche**, qui consiste à utiliser un **plasma** pour graver le matériau.

Ces deux voies de gravure ont chacune leurs intérêts et leurs inconvénients. Cependant, depuis les années 90, la gravure par voie sèche a pris le dessus, et correspond à la majorité des procédés de gravure.

Pour comprendre la gravure par voie sèche, il est important de définir tout d'abord ce qu'est un plasma.

#### **1.II.1.Qu'est-ce qu'un plasma ?**

On appelle plasma un **milieu gazeux ionisé, globalement neutre**, qui contient **des ions** (positifs ou négatifs), **des électrons**, et **des espèces neutres** (molécules, atomes, radicaux), qui sont soumis à des **interactions collectives**. Le terme de plasma a été proposé en 1928 par le physicien Irving Langmuir pour décrire un gaz composé d'ions, d'électrons et de particules neutres présentant un comportement collectif [11]. Le plasma est connu comme étant le 4<sup>ème</sup> état de la matière, et représente plus de 99 % de la matière connue dans l'univers.

On distingue plusieurs catégories de plasma suivant leur **taux de dissociation** et la température de leurs ions :

- **Les plasmas « chauds »** ont une température supérieure à 50 000 K. Ce type de plasma est utilisé par exemple pour la fusion nucléaire.
- **Les plasmas « froids »** ont une température inférieure à 50 000 K. Ces plasmas sont typiquement utilisés pour les applications microélectroniques, dans les tubes fluorescents (néons), dans les écrans plasmas ...

Parmi les plasmas froids, on distingue encore deux sous-familles :

- **les plasmas thermiques** où toutes les espèces ont la même température (arcs électriques, torches plasma ...)
- **les plasmas hors équilibre thermique**, pour lesquels la température électronique (de l'ordre de 100 000 K) est très supérieure à la température des ions et des neutres (de l'ordre de la température ambiante, c'est-à-dire 300 K).

En microélectronique, on utilise des **plasmas froids, hors équilibre thermique**. Sur la photo de la figure 1.3, on peut voir un plasma de gravure.

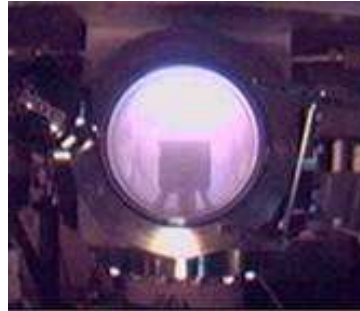


Figure 1.3 Photo d'un plasma

## 1.II.2.Les mécanismes de gravure

La gravure par plasma est basée sur une **synergie entre les ions et les neutres** du plasma. J. Coburn et H. F. Winters ont mis en évidence cette synergie en 1979 [12,13]. Deux types de gravure aux effets complémentaires sont mis en jeu :

- **la gravure chimique** : qui correspond à l'action des espèces **neutres**.
- **la gravure physique** : qui est régie par le bombardement énergétique et directionnel des **ions**.

### 1.II.2.1.La gravure chimique [14]

Elle ne dépend que de l'**interaction entre le matériau à graver et les espèces réactives** générées dans le plasma. Cette réaction de gravure **spontanée** n'est possible que si la réaction est thermodynamiquement réalisable, c'est-à-dire si le bilan énergétique de la réaction de gravure est **exothermique**. Le mécanisme d'une gravure chimique peut se décomposer en quatre étapes élémentaires décrites ci-après et appuyées sur l'exemple de la gravure du silicium par un plasma à base de  $\text{CF}_4$  [15,16] :

- création d'espèces chimiquement réactives dans le plasma  
 $\text{ex : } \text{CF}_4 + \text{e}^- \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F} + \text{e}^-$
- adsorption des espèces réactives à la surface  
 $\text{ex : } \text{Si} + \text{F} \rightarrow \text{SiF}$
- formation des produits de réactions volatils,  
 $\text{ex : } 4 \text{F} + \text{Si} \rightarrow \text{SiF}_4$
- désorption et pompage hors de l'enceinte

Le matériau à graver (Si) est donc consommé par les **neutres réactifs** du plasma (F), et forme des **produits de gravure volatils** ( $\text{SiF}_4$ ) qui sont supprimés par le pompage. Comme on a enlevé une partie du matériau, celui-ci a été gravé.

Il est important que les produits de gravure ( $\text{SiF}_4$ ) soient **volatils** et **stables** afin qu'ils puissent rapidement quitter la surface, puis être évacués du milieu par le système de pompage. Le gaz, ou le mélange de gaz, est donc choisi en fonction du matériau à graver, pour que les produits de gravure soient volatils et stables. Par exemple, les chimies à base de fluorocarbones sont utilisées dans la gravure de l'oxyde de silicium, car elles permettent la formation de produits de réactions volatils tels que  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  [17].

### 1.II.2.2.La gravure physique [18,19]

La gravure physique correspond à la **pulvérisation** du matériau, lorsqu'il est bombardé par des ions fortement énergétiques (de l'ordre de la centaine de volts). Lorsque les ions entrent en collision avec les atomes de la surface, ces derniers peuvent gagner assez d'énergie sous l'impact ionique pour quitter la surface de l'échantillon. Cette gravure est aussi appelée **pulvérisation physique par bombardement ionique**.

Sigmund [19] est un des premiers à avoir proposé un modèle pour la pulvérisation. Les ions extraits du plasma et accélérés vers la surface arrivent sur celle-ci avec une certaine énergie. Lors de l'interaction ion/surface, l'ion est neutralisé. S'il s'agit d'un ion moléculaire, il se fragmente en répartissant son énergie entre ses différents fragments en fonction de leur masse. Par exemple, un ion  $\text{CF}^+$  (31 uma puisque C a une masse de 12 uma et F 19 uma) qui atteint la surface avec une énergie de 100 eV se fragmente en un atome C de 39 eV ( $100 \cdot 12/31$ ) et un atome F de 61 eV ( $100 \cdot 19/31$ ). Les principaux phénomènes résultant de l'impact d'un ion sur la surface sont généralement classés en fonction de l'énergie de l'espèce incidente :

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

Le seul mécanisme conduisant directement à une gravure est donc la pulvérisation, lorsque les ions sont assez énergétiques. Ce processus est défini par un **rendement** (nombre d'atomes éjectés par ion incident) qui suit théoriquement la relation suivante [20,21] :

$$Y = A \left[ \sqrt{E_i} - \sqrt{E_{\text{seuil}}} \right] \text{ pour } E_i > E_{\text{seuil}}$$

Le facteur de proportionnalité A et l'énergie seuil ( $E_{\text{seuil}}$ ) dépendent du matériau, de l'état de la surface, de la masse et de l'angle d'incidence des ions. Il faut cependant noter que les variations sont relativement faibles, et donc que les matériaux sont consommés avec des rendements de pulvérisation très proches. La gravure en plasma de gaz rare (argon par exemple) est un exemple type de gravure physique. La figure 1.4 illustre le phénomène de pulvérisation physique.

Les autres processus induits par les ions cités ci-dessus ne gravent pas directement le matériau. Ils peuvent par contre participer à la gravure par l'action combinée avec une attaque chimique.

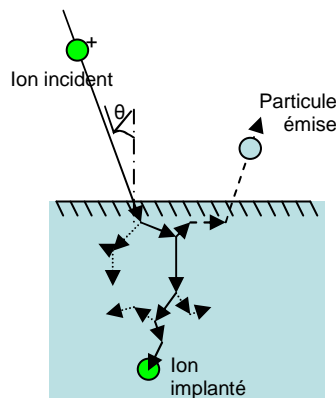


Figure 1.4 Mécanisme de pulvérisation

### 1.II.2.3. La gravure par plasma

La gravure par plasma combine les effets des gravures chimique et physique. Ainsi, les vitesses obtenues par la gravure par plasma peuvent être 10 à 30 fois supérieures aux vitesses obtenues par les gravures chimique ou physique séparément, d'où l'intérêt d'utiliser les plasmas pour la fabrication des circuits intégrés.

La synergie ions (action physique du plasma)/ neutres (aspect chimique du plasma) se traduit par plusieurs mécanismes de gravure :

#### *a. La gravure chimique assistée par les ions ou gravure chimique réactive.*

Ce mécanisme de gravure a été évoqué la première fois par J. Coburn et H. F. Winters [12]. C'est un processus par lequel les ions accélèrent les cinétiques de gravure des étapes élémentaires de la gravure chimique :

- **adsorption** : le bombardement ionique favorise l'incorporation d'espèces réactives dans la couche de surface,
- **réaction** : en créant des défauts de structures et des liaisons pendantes à la surface, le bombardement ionique augmente la probabilité de réaction des molécules gazeuses incidentes. De plus, l'apport énergétique par les ions accroît les réactions chimiques (migration des atomes adsorbés, activation des espèces en surface...)
- **désorption** : le bombardement ionique stimule la désorption des produits de réaction, pulvérise des espèces faiblement liées, et « nettoie » la surface d'espèces inhibitrices de gravure ou de précurseur de dépôt.

Ce modèle de gravure ne considère que l'impact physique du bombardement, et peut être utilisable pour la gravure avec un faisceau d'ions inertes (gaz rare) en présence d'espèces neutres réactives.

#### *b. La gravure physique assistée chimiquement.*

Mauer et al ont été les premiers à proposer ce mécanisme de gravure [22]. Ce mécanisme est basé sur l'hypothèse selon laquelle les espèces neutres qui réagissent avec le substrat affaiblissent les forces de liaison des atomes de surface. Ainsi, les ions incidents arrivant à la surface pulvérisent plus facilement les atomes du matériau, puisque leurs liaisons chimiques sont plus faibles. Le rendement de pulvérisation est alors plus élevé que celui obtenu en l'absence d'espèces neutres.

#### *c. La synergie ions/neutres*

En pratique la synergie ions/neutres englobe tous les mécanismes de gravure présentés ci-dessus. Les ions peuvent pulvériser le substrat, dont les liaisons sont éventuellement fragilisées par l'action des neutres, ou peuvent graver le matériau en participant aux réactions chimiques (par l'apport d'énergie, et par leur nature chimique). Les neutres attaquent le matériau spontanément,

avec l'assistance du bombardement ionique qui peut amplifier ces réactions chimiques en jouant sur les différentes étapes de la réaction (adsorption des réactifs, réaction entre les réactifs et le substrat, désorption des produits de gravure).

Suivant les conditions de gravure (rapport entre flux d'ions et flux de neutres, densité d'espèces réactives, température ...), certains mécanismes peuvent être prépondérants, ce qui donne lieu à différents modèles de régimes de gravure [23].

### 1.II.3.La gravure de motifs

Ces mécanismes de gravure sont utilisés pour **transférer des motifs** dans un matériau [24]. Pour cela, il faut protéger une partie de ce matériau par un **masque**, et graver de manière **directive** le matériau non protégé, sans dégrader le matériau protecteur. On définit généralement les motifs par lithographie, dans une **résine photosensible** (polymère dont la réticulation est activée ou inhibée par un rayonnement ultra violet). Par exemple, si des motifs sont définis dans un polymère, à la surface d'un oxyde de silicium (cf figure 1.5), il faut graver verticalement l'oxyde de silicium sans consommer le polymère. Idéalement, on transfère ainsi un motif du polymère dans l'oxyde de silicium avec des dimensions précisément identiques, et sur la profondeur désirée.

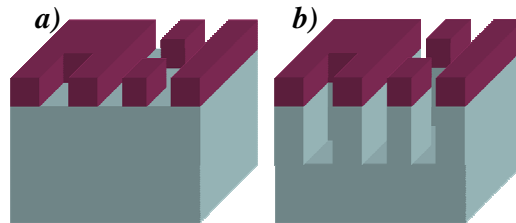


Figure 1.5 Transfert de motifs d'un masque dans un matériau a) avant le transfert b) après le transfert

Dans la réalité, la définition de motifs est plus délicate, et plusieurs paramètres comme la sélectivité et l'anisotropie doivent être définis.

#### 1.II.3.1.La sélectivité

Pour transférer des motifs, il faut graver un matériau, sans consommer le masque. L'étape de gravure doit donc éliminer un matériau **sélectivement** par rapport à un ou plusieurs autres. La sélectivité s'exprime sous la forme du rapport des vitesses de gravure de deux matériaux différents :

$S = \frac{V_{\text{matériau à graver}}}{V_{\text{masque}}}$ . Une bonne sélectivité est telle que  $S \gg 1$ .

Dans le cas de la gravure de l'oxyde de silicium avec un masque en polymère, la sélectivité

est donc définie par  $S = \frac{V_{SiO_2}}{V_{\text{polymère}}}$

Typiquement, le polymère est une résine photosensible, dans laquelle les motifs ont été définis par lithographie. L'épaisseur de cette résine  $e_{\text{polymère}}$  est fixée par le procédé de lithographie, et donc la profondeur théorique maximale  $e_{SiO_2}$  que l'on peut graver dans le  $SiO_2$  est limitée par le

produit  $e_{SiO_2} = \frac{V_{SiO_2}}{V_{\text{polymère}}} e_{\text{polymère}}$ .

Lorsqu'on veut graver profondément un matériau, il faut donc utiliser un masque tel que la sélectivité soit très importante. Ceci est possible en utilisant des matériaux ayant des propriétés fortement différentes, et donc des mécanismes de gravure différents [25].

La gravure chimique (par voie humide ou par voie sèche) est généralement plus sélective que la gravure assistée par les ions, puisque seules les réactions chimiques entrent en jeu.

### 1.II.3.2.L'anisotropie

Le second critère pour définir correctement des motifs est l'**anisotropie** de la gravure. Elle correspond à la différence de vitesse de gravure dans une direction par rapport à une autre direction. Pour les technologies de la microélectronique, où l'intégration est faite dans le plan, on définit l'anisotropie en comparant les vitesses de gravure verticales et horizontales.

L'anisotropie est mesurée par  $A=1 - \frac{V_H}{V_V}$  où  $V_H$  est la vitesse de gravure horizontale et  $V_V$  la

vitesse de gravure verticale. Une anisotropie de gravure parfaite ( $A=1$ ) correspond à une vitesse de gravure horizontale nulle. Le profil final est donc parfaitement vertical.

La gravure anisotrope du matériau est possible car les ions sont accélérés quasi perpendiculairement au substrat. Cependant, la composante latérale de la gravure, due essentiellement à l'aspect chimique et à la dispersion angulaire des ions, n'est pas négligeable, et peut induire des **distorsions des profils de gravure** [26]. Pour minimiser cette gravure latérale, le plasma peut également former des **couches de passivation** sur les flancs des motifs. Ces couches de passivation sont formées par l'adsorption de molécules inhibitrices sur les flancs des motifs en cours de gravure. Ainsi, on forme une couche mince de passivation sur les flancs du matériau à graver et on bloque la gravure latérale en isolant le matériau des espèces réactives du plasma.

Les molécules inhibitrices responsables de la formation des couches de passivation peuvent provenir à la fois :

- de l'introduction intentionnelle d'espèces dans le mélange gazeux du plasma. Par exemple, l'introduction de gaz fluorocarbonés polymérisants ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$  ...) permet la formation d'un dépôt fluorocarboné ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ ) sur les flancs assurant l'anisotropie de gravure des trous de contacts en  $\text{SiO}_2$  [27,28,29]
- du dépôt de produits de gravure peu volatils du matériau à graver ou du masque, qui viennent se re-déposer sur les flancs des motifs. Par exemple, pour la gravure des grilles de silicium en plasma  $\text{HBr} / \text{Cl}_2 / \text{O}_2$ , les couches de passivation sont formées par le dépôt d'espèces  $\text{SiOCl}$  sur les flancs [30].

La vitesse de gravure latérale est donc la résultante de deux composantes : la gravure latérale des flancs des motifs par les neutres du plasma (les ions bombardant très peu les flancs des motifs) et la formation d'une couche de passivation protectrice sur les flancs. La nature et l'épaisseur de cette couche dépendent de la chimie du plasma, de la nature du masque, du matériau à graver [30]... Lorsque l'épaisseur devient trop importante, on a un changement de dimensions, à cause du dépôt de couches de passivation épaisses sur les flancs des motifs.

Pour des gravures purement chimiques, il est impossible de graver des matériaux amorphes de façon anisotrope. En revanche, dans les procédés par plasmas, la directivité des ions (imposée par un champ électrique appliqué) permet de définir des directions de gravure privilégiées, et donc de très bonnes anisotropies. C'est la raison principale pour laquelle les procédés de gravure par plasma se sont imposés en microélectronique.

La figure 1.6 présente des profils qui peuvent être obtenus, en fonction des mécanismes responsables de l'anisotropie.

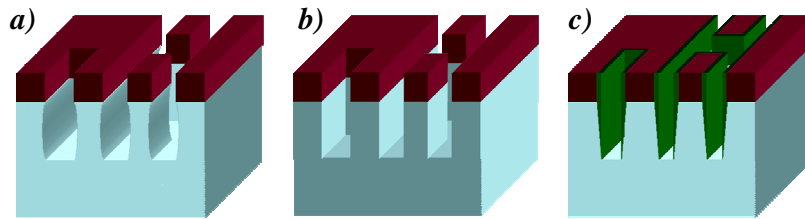


Figure 1.6 Exemple de profils qui peuvent résulter d'une gravure a) isotrope b) parfaite c) avec des couches de passivation trop épaisses (dessinées en vert)

De nombreux phénomènes complexes peuvent également produire des profils très différents du profil souhaité. Le chapitre 4.I donne plus de détails concernant les distorsions de profil qui peuvent apparaître pendant la gravure.

L'association de la lithographie et de la gravure permet donc de définir des **motifs** à la surface d'un matériau. En association avec les autres étapes technologiques, on peut utiliser ces motifs pour réaliser des composants (transistors, diodes) et des **lignes d'interconnexions**. Les lignes d'interconnexions relient alors les composants entre eux pour réaliser les fonctions définies par les concepteurs.

### 1.III. Les problématiques du back end of line

#### 1.III.1. Qu'est-ce que le Back end of line ?

En technologies de la microélectronique, on sépare généralement la partie active des circuits intégrés (c'est-à-dire les composants) et la partie passive (c'est-à-dire les interconnexions). Ces deux parties sont appelées respectivement « *Front End Of Line* » (FEOL) et « *Back End Of Line* » (BEOL).

Le « FEOL » regroupe toutes les étapes nécessaires à la réalisation des composants actifs. Ceux-ci sont tous réalisés dans le même plan, côte à côte. Le « BEOL » regroupe toutes les étapes nécessaires à l'interconnexion de ces composants. Pour cela, les interconnexions sont séparées en plusieurs plans, correspondant à des **niveaux de métal**. On appelle « métal 1 », le plan qui comporte les premières lignes conductrices reliant les bornes des différents composants, puis métal 2, 3 ... les niveaux de métal supérieurs. La superposition des niveaux de métal, reliés par des **vias**, permet d'augmenter les possibilités d'interconnexions. Aujourd'hui, les circuits les plus complexes comportent 11 niveaux de métal. Pour chaque nouveau niveau de métal, on répète la même séquence de procédés technologiques. Ainsi, en modifiant une étape technologique, on joue directement sur tous les niveaux de métal, et donc la modification est répliquée 11 fois. Généralement, les lignes des niveaux de métal les plus éloignés des transistors sont plus longues, et alimentent plusieurs transistors. Leurs dimensions sont alors moins agressives que les lignes des niveaux les plus bas.

Sur la figure 1.7, on voit une photo d'un circuit intégré correspondant à la technologie 90 nm, réalisée par IBM [31]. Ce circuit comporte 10 niveaux de métal. Sur la partie inférieure se trouvent les dispositifs (en bleu foncé sur la photo de droite). Au dessus des dispositifs, des contacts en tungstène (M0) relient les dispositifs au premier niveau de métal (M1). Les niveaux de métal M1 à M10 sont réalisés en cuivre (en rouge sur la photo de droite). Les niveaux 1 à 8 sont isolés par un matériau SiOCH, et les niveaux 9 et 10 par un matériau SiOF. On voit que les niveaux 1 à 5 sont définis avec les mêmes dimensions (lignes de 120 nm espacées de 120 nm), les niveaux 6 à 8 ont des dimensions deux fois plus importantes, et les niveaux 9 et 10 ont des dimensions 6 fois plus importantes que le premier niveau de métal.

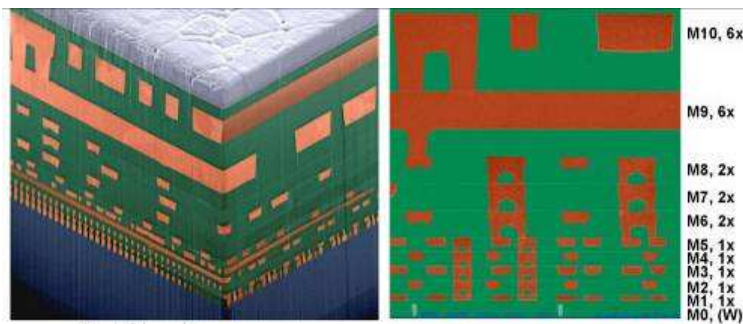


Figure 1.7 Photo d'un circuit intégré présentant dix niveaux d'interconnexions

Pour le « *back end* » comme pour le « *front end* », on cherche à réduire au maximum les dimensions des motifs, afin d'augmenter les performances des circuits intégrés, et de réduire leur coût. Outre l'augmentation du nombre de transistors par puce, la réduction des dimensions peut également améliorer les propriétés des composants. Par exemple, la réduction de la longueur de la grille des transistors (distance à parcourir par les électrons pour "traverser" un transistor) augmente le courant dans le transistor, et diminue la valeur des capacités parasites. Ces deux phénomènes réduisent les temps de basculement des transistors, et ont permis d'augmenter considérablement la vitesse de traitement de l'information. C'est notamment ainsi que les microprocesseurs d'ordinateurs, qui étaient cadencés à 33 MHz en 1990 (le temps le plus court pour un transistor entre deux états était alors de 30 ns), sont maintenant cadencés à 3,4 GHz (le temps le plus court est alors 100 fois plus petit, soit 300 ps).

Cependant, si dans certains cas la diminution de la taille des composants augmente leurs performances, elle peut aussi détériorer d'autres de leurs caractéristiques. En « *front end* » par exemple, si on continuait de réduire l'épaisseur de l'oxyde de grille (oxyde qui maintient les électrons dans la grille du transistor), on aurait des couches d'oxyde dont l'épaisseur serait identique à celle d'une monocouche de SiO<sub>2</sub>. Les électrons pourraient alors le traverser par effet tunnel et le transistor ne fonctionnerait plus.

## 1.III.2.Problématique des interconnexions

### 1.III.2.1.Modèle simplifié des interconnexions [32,33]

En « *BEOL* », la réduction des dimensions est également dégradante. Pour comprendre ces effets négatifs, il est important de définir tout d'abord quelques grandeurs.

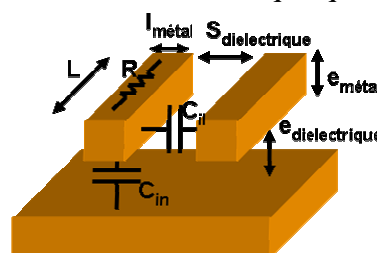


Figure 1.8 Schéma d'interconnexions : deux lignes conductrices voisines sur un plan de masse

Si on considère deux lignes conductrices, séparées par un matériau diélectrique, au dessus d'un plan métallique (cf figure 1.8), on peut estimer la résistance linéique (c'est-à-dire par unité de longueur) de la ligne par la formule suivante :

$$R = \frac{\rho}{e_{\text{métal}} l_{\text{métal}}}$$

Avec  $\rho$  la résistivité du métal. Les grandeurs  $l_{\text{métal}}$ ,  $S_{\text{diélectrique}}$ ,  $e_{\text{métal}}$ ,  $e_{\text{diélectrique}}$ ,  $L$ ,  $R$ ,  $C_{il}$  et  $C_{in}$  sont définies sur la figure 1.8.

De même, on peut estimer la capacité inter-lignes ( $C_{il}$ ) et la capacité inter-niveaux ( $C_{in}$ ) par

$$C_{in} = \frac{k\epsilon_0 \cdot l_{\text{métal}}}{e_{\text{diélectrique}}}$$

$$C_{il} = \frac{k\epsilon_0 \cdot e_{\text{métal}}}{S_{\text{diélectrique}}}$$

Avec  $k^1$  la permittivité diélectrique relative de l'isolant, et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide.

Dans le pire des cas, c'est-à-dire pour une ligne de métal entre deux lignes de métal à potentiel fixe, et entre deux plans métalliques à potentiel fixe, la capacité de la ligne vaut alors

$$C = 2 \frac{k\epsilon_0 \cdot l_{\text{métal}}}{e_{\text{diélectrique}}} + 2 \frac{k\epsilon_0 \cdot e_{\text{métal}}}{S_{\text{diélectrique}}}$$

Cette capacité se charge à travers la résistance  $R$ , et donc le temps caractéristique de cette charge est (par unité de longueur au carré)

$$\tau = RC = \frac{\rho}{e_{\text{métal}} l_{\text{métal}}} \left( 2 \frac{k\epsilon_0 \cdot l_{\text{métal}}}{e_{\text{diélectrique}}} + 2 \frac{k\epsilon_0 \cdot e_{\text{métal}}}{S_{\text{diélectrique}}} \right)$$

Ce temps caractéristique est représentatif du **délai** généré par une ligne d'interconnexions.

De plus, lorsque deux lignes conductrices sont très proches, elles sont reliées par une capacité inter-lignes ( $C_{il}$ ). Comme il n'y a pas de variation brusque de tension aux bornes d'un condensateur, le changement d'état électrique sur une ligne peut entraîner un changement d'état sur la ligne voisine. Ce phénomène appelé **diaphonie** (ou « *cross talk* » en anglais) peut entraîner des erreurs de transmissions de données. Ce phénomène dépend beaucoup de la disposition des interconnexions. Dans notre modèle simplifié, avec deux lignes voisines sur un plan de masse, on peut estimer la sensibilité d'une ligne à la diaphonie par le rapport :

$$Q = \frac{C_{il}}{C_{in}} = \frac{e_{\text{métal}} \cdot e_{\text{diélectrique}}}{l_{\text{métal}} \cdot S_{\text{diélectrique}}}$$

La charge d'une capacité nécessite le passage d'un courant, ce qui consomme de l'énergie. Cette énergie est dissipée pour chaque charge ou décharge de la capacité, et la puissance dissipée est donc directement liée à l'activité de la ligne et à la fréquence de fonctionnement. Cette **puissance dynamique** est estimée par le produit :

$$P = \alpha \cdot C \cdot f \cdot V^2 = \alpha \cdot \left( 2 \frac{k\epsilon_0 \cdot l_{\text{métal}}}{e_{\text{diélectrique}}} + 2 \frac{k\epsilon_0 \cdot e_{\text{métal}}}{S_{\text{diélectrique}}} \right) \cdot f \cdot V^2$$

Avec  $\alpha$  le taux d'activité de la ligne (compris entre 0 et 1),  $f$  la fréquence d'utilisation de la ligne, et  $V$  la tension d'alimentation du circuit. Dans cette formule, on s'est placé au pire cas défini pour le délai, qui est également le pire des cas pour la puissance dissipée.

Enfin, pour un courant  $I$  donné, la **densité de courant**  $J$  dans la ligne conductrice est donnée par la formule :

$$J = \frac{I}{l_{\text{métal}} \cdot e_{\text{métal}}}$$

---

<sup>1</sup> En toute rigueur, il faudrait utiliser les lettres grecques  $\epsilon_r$  ou  $\kappa$  (kappa) pour désigner la permittivité relative d'un matériau. Cependant, dans le jargon de la microélectronique, la lettre  $k$  est utilisée couramment, et nous garderons donc cette sémantique.

### 1.III.2.2.Effet de la réduction des dimensions

Lorsqu'on réduit les dimensions, on fait varier toutes les caractéristiques qui viennent d'être énoncées. On peut alors les redéfinir pour des dimensions divisées par un facteur  $r$ . Dans ce cas, on a :

$$\tau' = R' C' = \frac{\rho}{\frac{e_{\text{métal}}}{r} \cdot \frac{l_{\text{métal}}}{r}} \left( 2 \frac{k\epsilon_0 \cdot l_{\text{métal}}}{e_{\text{diélectrique}}} + 2 \frac{k\epsilon_0 \cdot e_{\text{métal}}}{S_{\text{diélectrique}}} \right) = r^2 \cdot \tau$$

Le délai par unité de longueur au carré est donc multiplié par le carré du facteur de réduction des dimensions ( $r$ ). Pour une même longueur de ligne, il faudra donc  $r^2$  fois plus de temps au signal pour s'établir. Il est important de nuancer ce résultat. En effet, en rapprochant les transistors, on limite aussi la longueur des lignes. Si on applique le même facteur de réduction à la longueur des lignes, on retrouve alors un délai identique dans les deux cas. Cependant, l'augmentation de la densité de transistors et du nombre de transistors entraîne d'une façon générale, des interconnexions plus longues, et donc les délais sont augmentés par la réduction des dimensions.

Pour la diaphonie, le rapport  $Q$  est inchangé par la réduction des dimensions. Là aussi, cette affirmation doit être nuancée. En effet, ce rapport dépend beaucoup de l'environnement des lignes. En particulier, si une ligne est loin des plans de masse, le rapport  $Q$  augmente en réduisant les dimensions. En augmentant le nombre de niveaux de métal, on éloigne nécessairement les lignes des plans de masse, et la diaphonie est donc plus importante.

Concernant la puissance dynamique dissipée, on retrouve la même valeur en appliquant le facteur de réduction des dimensions. Cependant, la remarque concernant la longueur des lignes d'interconnexions reste valable, et la puissance dissipée est donc plus importante. De plus, l'augmentation de la densité de lignes augmente la puissance dissipée par unité de volume.

Enfin, la densité de courant devient :

$$J' = \frac{I}{\frac{l_{\text{métal}}}{r} \cdot \frac{e_{\text{métal}}}{r}} = J \cdot r^2$$

La densité de courant augmente donc comme le carré de la réduction des dimensions. Des densités de courant colossales traversent donc les interconnexions (plusieurs MA.cm<sup>-2</sup>). Cette forte densité de courant peut alors déplacer des atomes de métal, ce qui crée des vides et coupe un circuit, ou crée des ponts métalliques qui court-circuitent deux lignes voisines. Ce phénomène appelé **électromigration** étant directement lié à la densité de courant, la réduction des dimensions est très néfaste en termes d'électromigration. De plus, la réduction des dimensions augmente la proportion de la surface par rapport au volume. L'électromigration ayant lieu essentiellement en périphérie des conducteurs, la réduction des dimensions dégrade d'autant plus l'électromigration.

Tout ceci montre que la réduction des dimensions des circuits intégrés dégrade les propriétés des interconnexions, en termes de délai, de diaphonie, de puissance dissipée, et d'électromigration. Il est important de garder en mémoire que le modèle présenté ci-dessus est extrêmement simplificateur, et que bien d'autres phénomènes ont lieu. Par exemple, l'effet inductif des lignes aux fréquences de travail, ou l'augmentation de la résistivité du métal lorsque sa section augmente ont été passés sous silence. Cependant, le modèle présenté suffit à sensibiliser aux problèmes liés aux interconnexions.

### 1.III.3.Les solutions technologiques

Pour limiter les effets négatifs de la réduction des dimensions sur les interconnexions, plusieurs solutions sont possibles. En particulier, on voit dans les différentes équations présentées, que la dégradation peut être limitée en diminuant la **résistivité du métal** et la **permittivité diélectrique de l'isolant**. Il est donc possible de jouer sur ces deux grandeurs physiques, spécifiques aux matériaux utilisés, pour réduire les dégradations.

Jusqu'aux années 1997, les interconnexions étaient réalisées en **aluminium**, avec un **oxyde de silicium** comme matériau diélectrique. Pour cela, l'aluminium était déposé sur les plaques, puis les lignes étaient définies par lithographie. La gravure enlevait alors l'aluminium entre les lignes, et on déposait l'isolant pour préparer les niveaux métalliques supérieurs (cf figure 1.9). Afin de réduire la résistivité du conducteur, l'aluminium ( $\rho=2,65.10^{-8} \Omega.m^{-1}$ ) a été remplacé par le **cuivre** ( $\rho=1,7.10^{-8} \Omega.m^{-1}$ ) depuis la fin des années 1990 [34]. La gravure de ce dernier est très difficile, du fait de la faible volatilité de ses produits de gravure. Un schéma d'intégration différent est donc utilisé pour son intégration (cf figure 1.9). Ce procédé appelé **damascène** est inspiré du damasquinage, procédé utilisé par les artisans de Damas au moyen âge pour décorer les armes. Dans le procédé damascène, on dépose tout d'abord le diélectrique sur lequel on définit des tranchées par lithographie. Ces motifs sont ensuite transférés dans le matériau diélectrique par gravure. Enfin, on remplit la tranchée de cuivre, et on enlève le surplus de métal par un polissage.











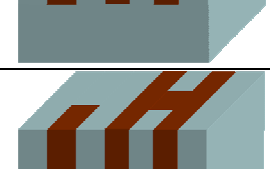
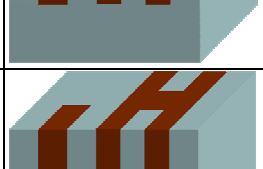
Procédé classique		Procédé damascène	
	Dépôt de conducteur	Dépôt d'isolant	
	Lithographie dessinant les lignes conductrices	Lithographie dessinant les lignes d'isolant	
	Gravure des lignes conductrices	Gravure des tranchées dans l'isolant	
	Suppression du masque de gravure	Suppression du masque de gravure	
	Dépôt de l'isolant	Dépôt de métal	
	Polissage du surplus d'isolant	Polissage du surplus de métal	

Figure 1.9 Description de l'architecture « classique » et de l'architecture « damascène »

Il est intéressant de remarquer que les motifs définis par lithographie sont inversés selon le procédé utilisé. Pour le procédé classique, les motifs de résine représentent les lignes métalliques alors que pour le procédé damascène, la lithographie représente les lignes d'isolant.

Avec ce type de procédé, on peut réaliser les niveaux de métal ou les niveaux de vias (interconnexions entre deux niveaux de métal). Par une succession de 19 procédés damascène, on peut donc réaliser 10 niveaux de métal interconnectés par des vias. Afin de limiter le nombre d'étapes, le procédé **double damascène** a été introduit. Avec ce type de procédé, on métallise en même temps le via et la ligne, ce qui limite le nombre d'étapes, et en particulier celles de métallisation et de polissage. IBM utilise un procédé double damascène depuis 1997, pour la technologie 130 nm [34]. Plusieurs schémas existent pour intégrer en même temps la ligne et le via, en fonction de l'ordre utilisé pour la gravure du via et de la ligne. Le schéma de la figure 1.10 correspond à l'architecture appelée en anglais « *trench first hard mask partial via* » (via partiel après l'ouverture de l'empreinte de la ligne dans un masque dur), utilisée par ST Microelectronics. Comme le cuivre est un métal qui diffuse facilement et qui est tueur pour les transistors, sa diffusion doit être empêchée. Pour cela, une **barrière à la diffusion du cuivre** (typiquement à base de titane ou de tantale) est intégrée entre le cuivre et l'isolant.

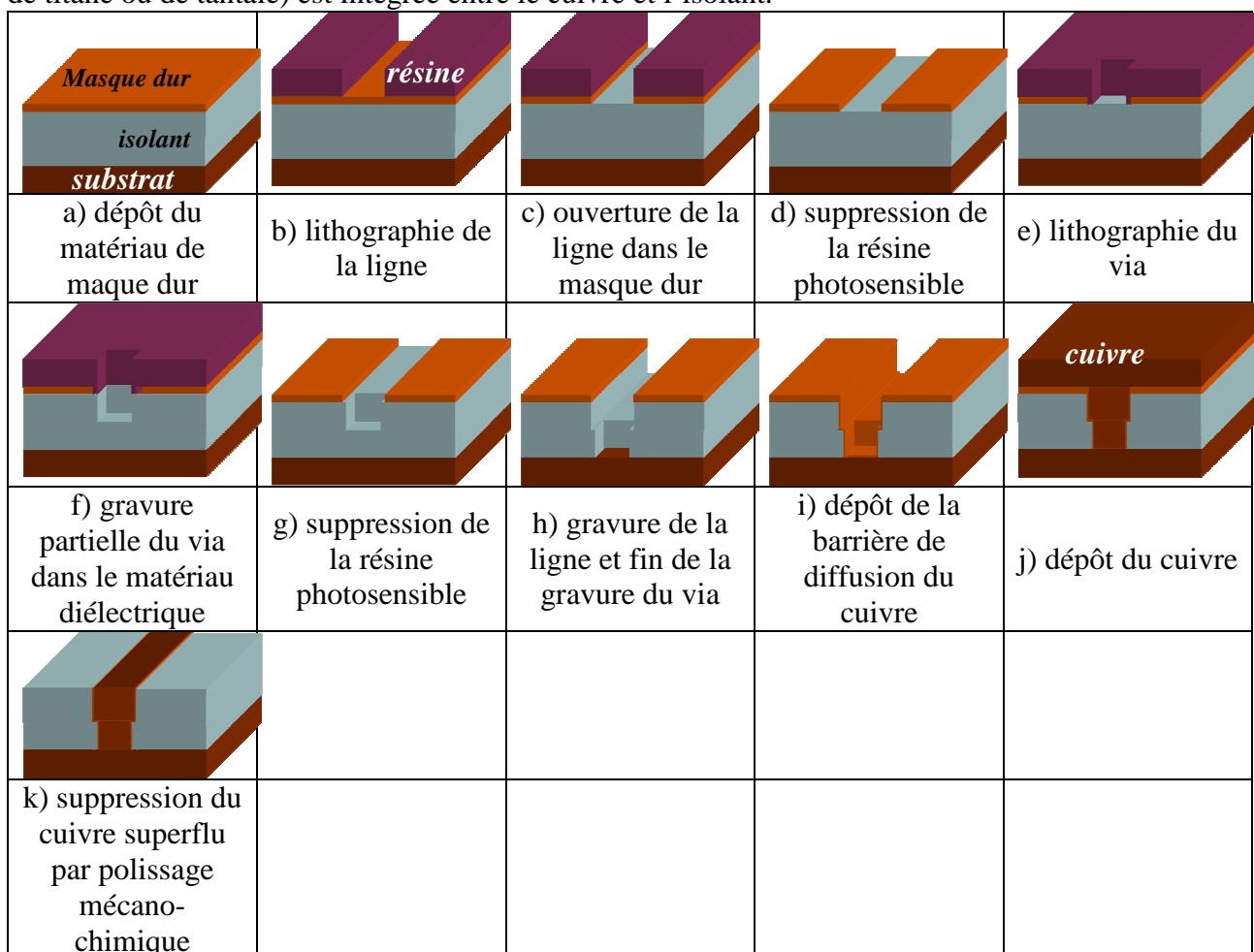


Figure 1.10 Description du procédé double damascène avec l'architecture « *dual hard mask partial via* »

Le schéma de la figure 1.10 illustre ce procédé. Premièrement, un matériau jouant le rôle de **masque dur** (e.g. TiN) est déposé sur la plaque (a). Sur ce masque dur, la première lithographie correspondant à l'empreinte de la ligne est réalisée (b). On ouvre alors l'empreinte de la ligne dans le masque dur (c), puis on enlève la résine photosensible (d). Une nouvelle étape de lithographie dessinant l'empreinte du via est alors réalisée (e). On ouvre alors l'empreinte du via sur la moitié de

l'épaisseur du diélectrique (f), puis on enlève la résine photosensible de la lithographie du via (g). La ligne est alors gravée dans le diélectrique grâce à l'empreinte définie dans le masque dur. Dans le même temps, on finit la gravure du via (h). La barrière de diffusion du cuivre est alors déposée (i) sur la plaque, puis on remplit les lignes et les vias avec le cuivre (j). Enfin, on enlève par une étape de polissage mécano-chimique le surplus de cuivre et de barrière de diffusion, ainsi que le masque dur.

Ce schéma, même s'il représente déjà 11 étapes technologiques, reste un schéma simplifié. Notamment, les étapes d'ouverture de la barrière et de nettoyage ne sont pas précisées.

Ce type d'intégration permet donc d'utiliser le cuivre comme métal d'interconnexion, tout en s'affranchissant des problèmes qu'il apporte (diffusion et faible volatilité de ses produits de gravure). Ainsi, on réduit la résistivité du métal d'interconnexion par rapport à l'aluminium, ce qui diminue le retard dû aux interconnexions. De plus, le cuivre est moins sensible que l'aluminium à l'électromigration.

La deuxième possibilité pour limiter l'effet négatif des interconnexions est la diminution de la permittivité diélectrique du matériau. En effet, en utilisant un matériau à plus faible constante diélectrique que le  $\text{SiO}_2$  (**low-k**), on diminue les capacités parasites, et donc le délai et la puissance dynamique.

### 1.III.4.Description des différents low-k

Il existe de nombreux matériaux low-k dont certains ont déjà remplacé le  $\text{SiO}_2$ , tels que les oxydes dopés au fluor, les polymères organiques, les matériaux organosiliciés ... Afin de comprendre l'intérêt de ces matériaux, nous allons nous intéresser tout d'abord à l'origine de la constante diélectrique.

#### 1.III.4.1.Origine de la constante diélectrique [32,33,35]

Lorsqu'un matériau diélectrique (c'est-à-dire un isolant) est soumis à un champ électrique statique, il ne laisse pas passer de courant électrique. En effet, contrairement à un matériau conducteur, les porteurs de charges (électrons et ions) sont liés, et ne peuvent donc pas se déplacer librement. Ils peuvent cependant s'orienter dans le matériau, dans une direction imposée par le champ électrique ou s'éloigner légèrement les uns des autres, ce qui conduit à une **polarisation du matériau**.

Dans le cas général, la polarisation du diélectrique possède trois contributions :

- **La polarisation électronique** : c'est la création d'un **moment dipolaire** par le déplacement des électrons dans l'atome par rapport au noyau, sous l'effet d'un champ électrique. Ce phénomène est représenté schématiquement sur la figure 1.11.



Figure 1.11 Polarisation électronique

- **La polarisation ionique** : lorsque deux atomes différents sont liés, l'un des deux est forcément plus **électronégatif** (c'est-à-dire qu'il a plus tendance à attirer les électrons) que

l'autre. De ce fait, les électrons liants ne sont pas, en moyenne, au centre de la liaison, et le nuage électronique n'est pas symétrique : il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif. La liaison est donc polarisée. L'élément le plus électronégatif présente alors une charge  $+\delta$  ( $\delta$  est compris entre 0 et  $e$  la charge d'un électron), et l'autre élément présente une charge  $-\delta$  [36]. Sous l'effet d'un champ électrique, les éléments chargés se déplacent, ce qui modifie le moment dipolaire de la liaison. Dans le cas d'une liaison Si-O-Si (cf figure 1.12), le dipôle créé de chaque côté de l'atome d'oxygène résulte en un moment dipolaire nul. Cependant, en raison de la différence d'électronégativité entre le silicium et l'oxygène (respectivement 1,8 et 3,5 d'après l'échelle de Pauling) l'oxygène présente une faible charge négative et le silicium une charge opposée. Sous l'action d'un champ électrique, l'oxygène et le silicium seront donc déplacés en sens inverse. La symétrie étant brisée, un moment dipolaire est induit par le champ électrique.



Figure 1.12 Polarisabilité ionique

- **La polarisation dipolaire** : Comme on vient de le rappeler, la liaison de deux éléments différents crée un dipôle. Dans un matériau amorphe, en l'absence de champ électrique, tous les dipôles sont répartis aléatoirement et le moment macroscopique moyen est nul. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les dipôles permanents vont avoir tendance à s'orienter dans la direction du champ, et le moment macroscopique résultant de la somme des moments dipolaires permanents n'est donc plus nul. Le schéma de la figure 1.13 illustre ce phénomène.



Figure 1.13 Polarisabilité dipolaire

Pour chaque molécule et pour chaque contribution (électronique, ionique ou dipolaire), on associe une grandeur  $\alpha$  appelée **polarisabilité moléculaire** telle que : [37]

$$\vec{p}_k = \alpha_k \vec{E}_k$$

Avec  $E_k$  le champ électrique local, qui dépend du champ électrique extérieur appliqué au matériau.

La polarisation résultant de toutes les molécules peut alors s'écrire :

$$\vec{P} = \sum \vec{p}_k = \sum \alpha_k \vec{E}_k$$

La polarisation créée dans le matériau par l'application d'un champ électrique extérieur sera donc d'autant plus importante que les polarisabilités moléculaires seront importantes, et que le nombre de molécules sera élevé.

Pour un diélectrique isotrope, le lien entre la polarisation et le champ électrique se traduit par la notion de **permittivité diélectrique**. La constante diélectrique  $k$  est alors définie de telle sorte que :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot (k - 1) \vec{E}$$

Avec  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide.

La permittivité diélectrique représente donc la propension d'un matériau à se polariser sous l'action d'un champ extérieur. Cette constante diélectrique est élevée si le matériau possède beaucoup de molécules pouvant créer un moment dipolaire, et si chacune de ces molécules peut créer un moment dipolaire important. En d'autres termes, un matériau dense dont les polarisabilités moléculaires sont élevées a une forte constante diélectrique.

Pour réduire la constante diélectrique du matériau isolant, il faut donc trouver un matériau dont la **masse volumique soit la plus faible possible**, et dont les éléments présentent des **polarisabilités faibles**. Les matériaux présentant une constante diélectrique inférieure à celle du SiO<sub>2</sub> (~4) sont appelés **low-k**.

Nous allons maintenant présenter plusieurs matériaux correspondant à ces critères.

### 1.III.4.2.Les candidats [32,38]

On peut classer les matériaux low-k en deux catégories : les **oxydes de silicium** (dopés ou non) et les **polymères organiques**. Ces deux types de matériaux peuvent alors être déclinés sous la forme d'un **matériau dense** ou d'un **matériau poreux**. La figure 1.14 représente ces matériaux.

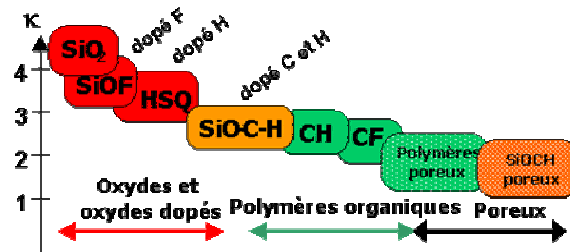


Figure 1.14 Les différents types de matériaux low-k

Ces matériaux peuvent être déposés soit par centrifugation (« *spin coating* »), soit par phase vapeur (« *CVD* » pour « *Chemical Vapor Deposition* »). Dans le premier cas, le matériau est fourni dans un solvant, que l'on dépose au centre de la plaque. En faisant tourner la plaque, la force centrifuge étale le matériau de façon uniforme sur toute la surface. Le solvant est éliminé et le matériau est réticulé thermiquement. Dans le cas du dépôt en phase gazeuse, le dépôt se forme suite à la réaction en phase gazeuse de plusieurs gaz précurseurs. Ces réactions peuvent être assistées thermiquement et/ou avec un plasma. Dans ce dernier cas, on parle de **PECVD** (« *Plasma Enhanced CVD* »).

#### a. Les films organiques

Les films organiques présentent de longues chaînes carbonées et des densités plus faibles que le SiO<sub>2</sub>. On peut obtenir des matériaux ayant une faible constante diélectrique, qui peut descendre jusqu'à 1,9. Cependant, ces matériaux présentent des inconvénients majeurs pour leur intégration.

En effet, leurs propriétés d'adhérence sont souvent faibles et un promoteur doit alors être ajouté avant le dépôt du polymère, ce qui complexifie le procédé et peut augmenter la constante diélectrique effective. De plus, ils sont fortement hydrophiles, ce qui dégrade les propriétés électriques, et dans le cas de polymères contenant du fluor, crée des acides fluorhydriques (HF) responsables de la corrosion des lignes métalliques. Enfin, ces matériaux ont de moins bonnes propriétés mécaniques que l'oxyde de silicium, et l'empilement de structures damascène est alors souvent impossible.

Parmi ces matériaux, le SiLK développé par Dow-Chemical a été intégré par IBM pour le nœud 130 nm [34]. Cependant, les matériaux organiques ont aujourd'hui été abandonnés au profit des matériaux organosiliciés c'est-à-dire à base d'oxydes de silicium et de carbone.

### ***b. Les films à base d'oxyde de silicium.***

L'isolant utilisé depuis les débuts de la microélectronique pour les interconnexions est l'oxyde de silicium, de formule chimique  $\text{SiO}_2$ . Pour les interconnexions, on dépose généralement le  $\text{SiO}_2$  par PECVD à partir du mélange gazeux  $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$  (oxyde type Silane) ou  $\text{TEOS} + \text{O}_2$  (TEOS signifie Tetra EthOxy Silane ; oxyde de type TEOS). La constante diélectrique du  $\text{SiO}_2$  est proche de 4 (cela dépend des conditions de dépôt). Pour les films à base d'oxyde de silicium, on cherche à réduire la constante diélectrique en réduisant la densité du matériau et la polarisabilité des liaisons.

Le premier type d'oxyde de silicium utilisé en production est le **FSG**, pour « *Fluorine-doped Silicon Glass* » (oxyde de silicium dopé au fluor). Il a été intégré par ST Microelectronics, en collaboration avec le CEA-LETI, pour les générations 120 nm.

Dans le cas du FSG, la polarisabilité des groupes O-Si-F ( $2,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ) est plus faible que celle des O-Si-O ( $3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ) [39]. De plus, le fluor ne se liant qu'à un élément, il termine des chaînes et diminue la densité du matériau par rapport au  $\text{SiO}_2$  (on a alors des masses volumiques d'environ  $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour le SiOF, contre  $2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour le  $\text{SiO}_2$ ). Pour ce matériau, la constante diélectrique est comprise entre 3,5 et 3,7 [40].

Les matériaux de type **HSQ** (« *Hydrogen Silses Quioxane* ») ont également été proposés. Dans ce cas, on introduit de l'hydrogène dans le matériau. Des constantes diélectriques de l'ordre de 3 sont alors obtenues en abaissant la densité de  $2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour le  $\text{SiO}_2$  à  $1,4\text{-}1,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour les HSQ [33].

Enfin, les matériaux de type **MSQ** (« *Methyl Silses Quioxane* ») sont les matériaux les plus couramment utilisés aujourd'hui dans les lignes de production. Pour ces matériaux, des groupements **méthyle** ( $-\text{CH}_3$ ) terminent les chaînes, et abaissent donc la densité du matériau. De plus, la différence d'électronégativité entre le Si et le Carbone est plus faible que pour les autres types de matériau (FSG et HSQ), et donc la polarisabilité est abaissée [35]. Pour ces matériaux, on a des constantes diélectriques de l'ordre de 2,9. Actuellement, trois fournisseurs principaux se partagent le marché : ASM International N.V. produit un matériau appelé Aurora utilisé par Intel pour les technologies 90 nm, 65 nm et 45 nm, et Applied Materials produit le Black Diamond (aussi appelé BD1) qui représente environ 80 % du marché des matériaux low-k. Le troisième matériau low-k est le Coral de Novellus System [41].

### ***c. Les matériaux poreux.***

Ces matériaux low-k peuvent également être intégrés sous la forme de matériaux **poreux**. Dans ce cas, on parle d'ultra low-k (**ULK**) ou extrême low-k (**ELK**). Leur masse volumique est d'autant plus faible que le matériau est poreux, ce qui diminue fortement leur constante diélectrique. La constante diélectrique du matériau poreux est reliée à la constante diélectrique de la matrice par l'équation du milieu effectif développée par Bruggeman :

$$p \frac{k_{air} + k_{eff}}{k_{air} + 2k_{eff}} + (1 - p) \frac{k_m - k_{eff}}{k_m + 2k_{eff}} = 0$$

Où  $p$  représente le taux de porosité (volume des pores sur le volume total),  $k_m$  la constante diélectrique de la matrice,  $k_{air}$  la constante diélectrique de l'air (1) et  $k_{eff}$  la constante diélectrique effective du matériau poreux.

Les gaz ont une constante diélectrique très proche de 1. L'introduction d'air dans le matériau (par la création de porosité) diminue donc la constante diélectrique.

Sur la courbe de la figure 1.15, on voit bien que, pour un matériau donné, la constante diélectrique est d'autant plus faible que le taux de porosité est important [42].

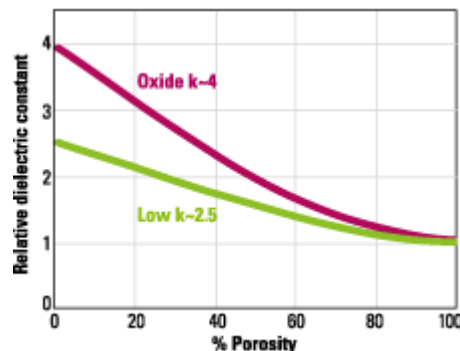


Figure 1.15 Evolution de la constante diélectrique avec le taux de porosité

Les matériaux poreux peuvent être déposés par spin coating ou par PECVD. Deux approches sont utilisées pour générer de la porosité. La première, appelée **constitutive** consiste à former un matériau qui se réticule directement sous la forme d'un matériau poreux. La seconde est l'approche **soustractive** ou approche « **porogène** ». Dans ce cas, on dépose en même temps que le matériau un autre matériau sacrificiel appelé « porogène » (« *POROSity GENERator* »). Après réticulation du matériau, on dégrade le matériau sacrificiel par un traitement thermique éventuellement assisté par UV afin de **libérer les porogènes** et créer la porosité. Le taux de porosité est alors défini par le taux de porogènes dans le matériau. Comme l'intégration de ces matériaux est prévue pour le nœud 45 nm, ces matériaux sont intensivement étudiés par les différents acteurs de la microélectronique (Intel [43], ST Microelectronics [44], IBM [45], TSMC [46] ...).

#### *d. Les cavités d'air.*

L'étape ultime de la réduction de la constante diélectrique est l'approche « cavités d'air » dite « **air-gap** » en anglais. Dans ce cas, on remplace le diélectrique par une cavité d'air. Les lignes conductrices sont alors séparées par de l'air, dont la constante diélectrique est 1 (c'est la plus faible valeur qui puisse être obtenue). Cependant, ceci nécessite de redéfinir tout le procédé d'intégration pour réaliser ces cavités d'air [47], et pose des problèmes de stabilité mécanique de la structure. Selon les industriels, différentes approches sont étudiées. On voit sur la photo de la figure 1.16 un processeur réalisé en 2007 par IBM, utilisant une technologie « **air-gap** » localisée [48]. Cette approche pourrait entrer en production dès 2009.

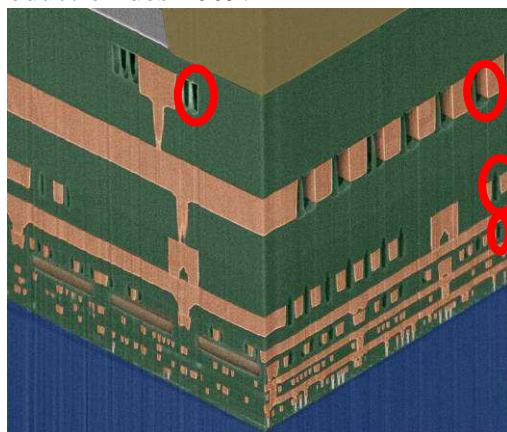


Figure 1.16 Photo d'un circuit intégré présentant dix niveaux de métal avec des cavités d'air localisées

## 1.IV. Les enjeux spécifiques à l'intégration des matériaux low-k

### 1.IV.1. Les caractéristiques requises pour les low-k

Pour qu'un matériau low-k soit intégré, il doit vérifier plusieurs conditions [32,49,50,51,52]. En particulier, il doit être **hydrophobe, stable mécaniquement, thermiquement, physiquement et chimiquement** dans les conditions utilisées au cours des procédés d'intégration, et il doit être **compatible avec les autres matériaux** intégrés. Enfin, il doit être **robuste et fiable** dans l'environnement d'utilisation final.

- **Hydrophobicité** : Un matériau low-k doit être hydrophobe. En effet, l'eau possède des liaisons O-H extrêmement polaires et non symétriques, et sa constante diélectrique est donc très élevée (proche de 80). Même une très faible incorporation d'eau dans le matériau low-k augmente fortement sa constante diélectrique. Comme l'eau est très abondante dans l'atmosphère (de l'ordre de 45 % d'humidité relative en salle blanche), un matériau low-k doit être aussi hydrophobe que possible pour éviter la détérioration de sa constante diélectrique. Ceci est particulièrement important pour les matériaux poreux, puisque leur surface est bien plus importante que pour les matériaux denses. L'eau peut donc potentiellement être adsorbée sur une plus grande surface, et diffuser dans le réseau de pore. L'introduction de groupement Si-H et Si-CH<sub>3</sub> assure l'hydrophobicité des matériaux HSQ et MSQ.
- **Stabilité mécanique** : Cette condition est directement liée au procédé damascène. En effet, à la fin de ce procédé, un polissage mécano-chimique permet d'enlever l'excès de cuivre (cf figure 1.9). Le matériau low-k doit donc supporter la contrainte mécanique pendant le polissage. De plus, au cours de l'intégration, le matériau low-k doit supporter les contraintes induites par les différences de **coefficients de dilatation thermique** entre les matériaux. L'introduction de porosité dégrade les propriétés mécaniques des matériaux. Par exemple, le **module de Young** (coefficient d'élasticité) du SiO<sub>2</sub> passe de 76 GPa pour le matériau dense à quelques GPa pour le matériau avec 50 % de taux de porosité. L'intégration devient d'autant plus difficile que le module d'Young diminue, et donc que le taux de porosité augmente.
- **Stabilité thermique** : Pendant l'intégration, le budget thermique associé aux procédés « *back end* » est de 450°C, c'est-à-dire que tous les procédés doivent être réalisés à des températures inférieures à 450°C. Ceci est imposé par les siliciures utilisés en « *FEOL* », qui seraient dégradés pendant les procédés *back end* pour des températures supérieures à 450°C. Les matériaux utilisés doivent donc être déposés à des températures inférieures à 450°C et doivent être stables à ces températures. Les matériaux organiques, c'est-à-dire carbonés, sont généralement peu stables à cette température, c'est pourquoi le choix des polymères low-k stables est très limité. Ce problème peut aussi être limitant pour les matériaux organosiliciés, qui peuvent se transformer en SiO<sub>2</sub> à haute température. Par exemple, un matériau HSQ se transforme en SiO<sub>2</sub> à haute température [53]
- **Stabilité physique et chimique** : Le matériau low-k doit supporter tous les procédés, et en particulier les procédés de gravure et de nettoyage, sans voir sa constante diélectrique augmenter. Il ne doit donc pas être dégradé par les agents chimiques présents dans le plasma ou les solutions de nettoyage, ni par le bombardement ionique pendant la gravure par plasma. Ceci est d'autant plus difficile pour les matériaux poreux, au sein desquels les espèces chimiques peuvent diffuser, et donc agir en profondeur.
- **Compatibilité avec les autres matériaux** : Cette condition est assez large, et englobe par exemple les problèmes de différences de coefficients de dilatation thermique, la diffusion des précurseurs pendant les procédés de dépôts, les propriétés d'adhésion avec les autres matériaux ... Par exemple, le dépôt d'un métal sur un matériau low-k poreux peut poser des

problèmes si le précurseur de dépôt diffuse dans le réseau de pores et dégrade le low-k en profondeur.

Pour chacune de ces conditions, le schéma de la figure 1.17 représente un exemple de dégradation du matériau low-k, si la condition n'est pas satisfaite.

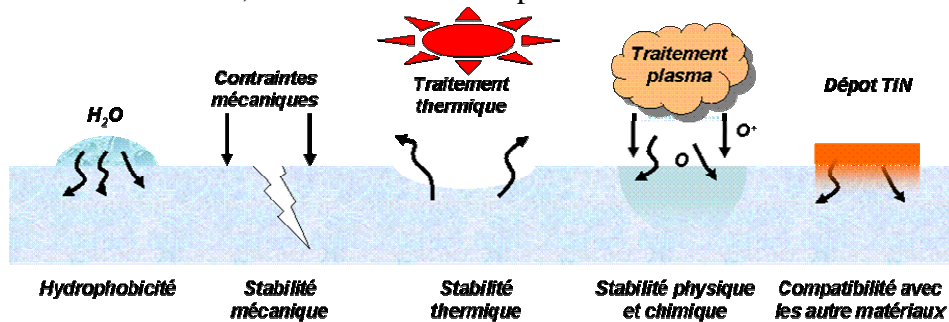


Figure 1.17 Exemples de défauts des matériaux low-k

On voit donc que de nombreuses conditions doivent être vérifiées par le matériau low-k, pour jouer correctement son rôle d'isolant des lignes d'interconnexions tout en gardant une bonne stabilité et une faible constante diélectrique.

### 1.IV.2. Les problèmes liés à la gravure des low-k

Il est très important que toutes ces conditions soient vérifiées par le matériau low-k après son dépôt, mais il est également indispensable qu'après la réalisation des différentes étapes technologiques nécessaires à la réalisation de tous les niveaux d'interconnexions, ces propriétés ne soient pas dégradées. L'utilisation des matériaux low-k apporte donc des restrictions aux procédés. Au cours de cette thèse, nous allons étudier plusieurs des contraintes imposées aux procédés par plasmas liés à l'intégration des matériaux SiOCH poreux. Comme les matériaux poreux doivent être intégrés pour les prochaines générations technologiques, nous appliquerons ce cas à la gravure de motifs de très petites dimensions.

Plusieurs de ces contraintes sont listées sur le schéma de la figure 1.18. Ces contraintes sont liées au dimensionnel des structures gravées, ainsi qu'aux propriétés spécifiques des matériaux SiOCH poreux.

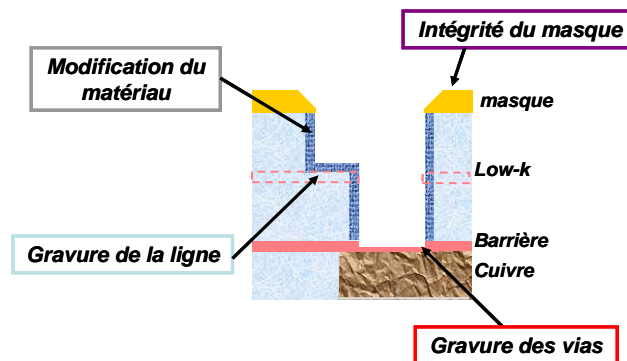


Figure 1.18 Principales contraintes associées à la gravure de tranchées de petites dimensions dans un matériau SiOCH poreux

- **Intégrité du masque** : pendant la gravure, un masque protège le matériau à graver. Comme nous l'avons présenté au paragraphe 1.II.3.1, la gravure du low-k doit être sélective par rapport à ce masque. Cependant, comme ce masque présente des motifs, des facettes peuvent se former pendant la gravure. Ce phénomène appelé **facettage** sera discuté au cours du chapitre 3.II.1. Même si la sélectivité du masque est assez bonne, il faut limiter le facettage, afin d'éviter de transférer celui-ci dans le matériau low-k. La figure 1.19 montre

le type de profil obtenu lorsque le facettage est trop important. De plus, la consommation du masque par la gravure et le facettage alimente le plasma en effluents de gravure du matériau constituant le masque. Si ces produits de gravure sont peu volatils, des dépôts peuvent alors se former, et modifier les profils.

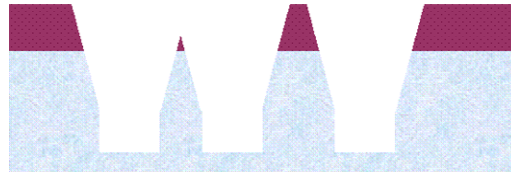


Figure 1.19 Exemple de motifs obtenus lorsque le masque est facetté

- **Gravure des vias** : pendant la gravure du via, on atterrit sur la barrière de diffusion présente au dessus du niveau de métal inférieur. La gravure doit être très sélective pour éviter de consommer la barrière pendant la fin de la gravure de la ligne. Selon les architectures, la sélectivité requise peut atteindre 1 pour 10. De plus, pour réduire l'électromigration, des **barrières auto positionnées** de type CoWP sont étudiées [54]. Après la gravure du via, la barrière doit également être gravée, sans dégrader les profils de ligne et de via, et en limitant les produits de pulvérisation du cuivre en fin de gravure. Cette gravure doit se faire sans résidus en fond de vias. Enfin, le profil du via doit être aussi droit que possible pour éviter la création de **vides** pendant la métallisation (cf figure 1.20), ou la perte de dimensions. Leurs flancs doivent être lisses pour ne pas dégrader les procédés de dépôts de barrière de diffusion du cuivre qui suit la gravure.
- **Gravure ligne** : Dans le schéma d'intégration présenté sur la figure 1.10, il n'y a pas de couche intermédiaire entre la ligne et le via. Il faut donc contrôler très précisément la gravure de la ligne pour graver celle-ci **uniformément** sur toute la plaque, **sans rugosité**. De plus, les flancs doivent également être très droits pour permettre un bon remplissage de la ligne, sans réduire ses dimensions. On voit sur la figure 1.20 que lorsque le profil est en forme de tonneau (appelé communément « *bow profile* » en anglais) des vides peuvent se former pendant la métallisation. Là encore, les flancs doivent être peu rugueux.

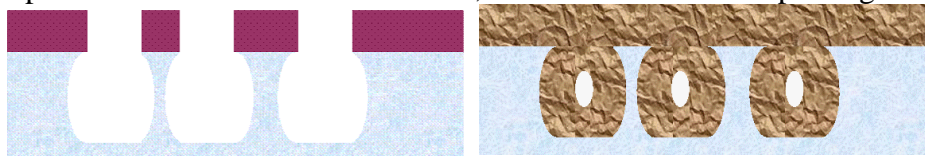


Figure 1.20 Création de vides pendant la métallisation de la ligne

- **Modification du matériau par les procédés par plasmas** : L'utilisation d'un matériau poreux le rend très sensible à la diffusion des espèces du plasma. Pendant la gravure en plasma fluorocarboné, le fluor peut diffuser dans le matériau, et dégrader ses propriétés électriques. Même si les procédés de gravure par plasma modifient peu le matériau (sur quelques nanomètres), la réduction de l'espace inter-lignes amplifie l'importance que joue cette couche modifiée. Pour le nœud 32 nm par exemple, l'épaisseur de diélectrique entre deux lignes sera de 32 nm. Si on modifie le matériau sur 5 nm de chaque côté, on a alors 10 nm de matériau modifié et seulement 22 nm de matériau non modifié, ce qui n'est pas acceptable. Cette modification apparaît également pendant les procédés post-gravure comme l'étape de retrait de la résine. Pour ces procédés, un plasma fortement chimique vis-à-vis de la résine (habituellement oxydant) est généralement utilisé. L'utilisation d'un tel plasma sur un matériau SiOCH poreux oxyde celui-ci en consommant ses groupements méthyle, ce qui dégrade fortement ses propriétés électriques [32]. Enfin, comme il a été présenté au paragraphe 1.III.3, une couche appelée « barrière de diffusion du cuivre » est ajoutée entre le matériau low-k et le cuivre. Afin de limiter l'influence de cette couche sur la résistivité de la ligne (cette couche est plus résistive que le cuivre), des couches aussi fines que possible

doivent être déposées, et ceci sans défaut, pour ne laisser aucun chemin de diffusion possible pour le cuivre. Ces dépôts sont généralement fait couche atomique par couche atomique (« *Atomic Layer Deposition* » ; ALD) ou par CVD. Pour ces deux techniques de dépôt, un précurseur gazeux est utilisé. Si on procède au dépôt sur un matériau poreux, le précurseur peut diffuser dans le matériau, et dégrader ses propriétés [32]. On doit donc ajouter après la gravure une étape de scellage des pores à la surface appelée « *pore sealing* », qui consiste à boucher les pores pour permettre le dépôt de la barrière de diffusion sans dégradation du low-k. Le retrait de la résine, ainsi que le scellage des pores peuvent être réalisés en une seule étape par plasma [32].

- **Reproductibilité des procédés** : Dans un plasma basse pression, la majorité des interactions entre les constituants du plasma ont lieu sur les parois. La physicochimie du plasma est donc fortement dépendante des conditions des parois. Lorsque des espèces peu volatiles se déposent sur les parois des chambres de gravure (espèces fluorocarbonées, produits de gravure du masque et du matériau ...), les conditions des procédés sont modifiées. Il faut donc connaître la nature des dépôts se formant, sur les parois du réacteur, et définir des procédés de nettoyage par plasmas des chambres de gravure pour assurer une bonne reproductibilité des procédés [55].

On voit donc que de nombreux défis doivent être relevés, pour réussir à graver correctement des tranchées de très petites dimensions dans un matériau SiOCH poreux, sans dégradation du matériau.

### **1.V.Les objectifs de la thèse**

Les paragraphes précédents ont mis en évidence l'importance des interconnexions dans les circuits intégrés. Pour limiter les problèmes liés à la diminution des dimensions, des matériaux comme le cuivre et les matériaux low-k sont déjà intégrés depuis quelques années. Cependant, la gravure de motifs de très petites dimensions dans des matériaux low-k poreux apporte de nouveaux challenges technologiques qui doivent être relevés pour continuer la course à la miniaturisation. Pour cela, toutes les étapes technologiques, notamment par plasmas, doivent être mieux maîtrisées et optimisées.

Il est évident que l'intégration des matériaux poreux deviendra impossible lorsque les dimensions des structures seront trop petites. En particulier, la modification du matériau poreux par les procédés par plasmas est inévitable. Cependant, les schémas d'intégration de substitution comme les cavités d'air ne sont pas encore maîtrisés, et il est donc nécessaire de prolonger au maximum la miniaturisation des niveaux d'interconnexions avec un matériau SiOCH poreux, tout en minimisant la modification induite par les procédés par plasmas et le dépôt de la barrière.

**Au cours de cette thèse, nous étudierons les problématiques liées aux procédés par plasmas pour l'intégration d'un matériau SiOCH poreux dans les prochaines générations de circuits intégrés.**

L'axe principal de ce travail est l'étude de l'interaction des plasmas avec les matériaux pour comprendre les mécanismes de gravure et de modification en vue d'optimiser les procédés par plasmas (gravure et post-gravure). Quelques études ont déjà été menées sur les mécanismes de gravure des matériaux low-k de type SiOCH et sur la modification induite par les plasmas de gravure et de retrait de la résine, notamment au cours de la thèse de Nicolas Possémé [32]. Comme ces études ont principalement été réalisées sur des plaques sans motifs, il devient essentiel d'étudier la gravure de structures de très petites dimensions (largeurs de tranchées inférieures à 100 nm) dans un matériau de type SiOCH poreux. Pour cela, des motifs définis dans un masque doivent être transférés de façon extrêmement précise dans le matériau low-k pour obtenir des profils verticaux

en préservant l'intégrité du masque. De plus, le matériau low-k protégé par le masque doit être dégradé au minimum par l'étape de gravure et par les procédés par plasmas post-gravure (retrait de la résine et scellage des pores).

Au cours de cette thèse, nous avons pour objectif d'étudier la gravure de tranchées très étroites (<100 nm) dans un matériau low-k de type SiOCH poreux. Deux types de matériaux de masque, soit **métallique**, soit **organique**, seront utilisés pour graver un diélectrique de type SiOCH selon deux schémas d'intégration. Le masque métallique étudié est en nitrure de titane (**TiN**), et est utilisé par ST Microelectronics et Applied Materials [56]. Le masque organique est basé sur une approche **tri-couche** proposée par RHEM, avec un masque riche en carbone (CL pour « *Carbon-rich Layer* »), et une couche intermédiaire de type SiOCH (SOHM pour « *Spin On Hard Mask* ») entre le matériau CL et la résine photosensible. Le diélectrique sera gravé selon deux schémas d'intégration, soit sous forme **poreuse**, soit sous forme **hybride** (matrice SiOCH et porogènes). Le matériau hybride est une alternative aux problèmes liés à la porosité (diffusion des espèces dans le réseau de pores). Nous avons également comme objectif l'étude des modifications des différents matériaux lorsqu'ils sont soumis aux plasmas de gravure et post-gravure (retrait de la résine et scellage des pores) afin de préciser les mécanismes de modifications.

Cette étude de l'interaction des plasmas et des matériaux pour la réalisation de tranchées très étroites nous permettra de comparer les avantages en termes d'intégration des différents masques et des différents schémas d'intégration du matériau diélectrique (poreux ou hybride).

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration étroite entre le « laboratoire back-end » du CEA-Leti-Minatec, le groupe « Modules Avancés » de ST Microelectronics, et le « groupe gravure » du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique.

## 1.VI.Bibliographie du chapitre

---

- 1 J. S. Kilby. "Invention of the Integrated Circuit." IEEE Transactions on Electron Devices ED-23.7 (1976): 648-654.
- 2 G. E. Moore. "Cramming More Components onto Integrated Circuits." Electronics 19.April (1965): 114-117.
- 3 G. E. Moore. "Progress in digital integrated electronics." International Electron Devices Meeting Ed. IEEE 1975. 11-13.
- 4 "Loi de Moore.", Wikipédia l'encyclopédie libre. 28 juillet 2007, [http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Loi\\_de\\_Moore&oldid=19174678](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Loi_de_Moore&oldid=19174678) [page consultée le 30 juillet 2007].
- 5 "ITRS International Technology Roadmap for Semiconductors", [www.public.itrs.net](http://www.public.itrs.net), 2006.
- 6 O. Bonnaud. "Module Pédagogique d'initiation à la Microélectronique." European Association for Education in Electrical and Information Engineering, <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/ch1b.htm> [page consultée le 07 juin 2007].
- 7 "Les Secrets du Wafer.", 2003, <http://www.x86-secret.com>, [page consultée le 07 juin 2007]
- 8 "Market Symposium Features Steve Longoria, IBM." Semiconductor International, 2007.
- 9 "Photomask.", Wikipedia, The Free Encyclopedia. 21 July 2007, <http://www.en.wikipedia.org/w/index.php?title=Photomask&oldid=146214496> [page consultée le 30 juillet 2007].
- 10 E. Pargon. "Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimensions déca-nanométriques : Application au transistor CMOS ultime." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique. Grenoble: Université Joseph Fourier, 2004.
- 11 "Physique des plasmas.", Wikipedia, l'encyclopédie libre. 30 juillet 2007, [http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Physique\\_des\\_plasmas&oldid=18687948](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Physique_des_plasmas&oldid=18687948) [page consultée le 30 juillet 2007].
- 12 J. W. Coburn, H. F. Winters. "Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry - An important effect in plasma etching." J. Appl. Phys. 50.5 (1979): 3189-3196.
- 13 J. W. Coburn, H. F. Winters. "Plasma etching - A discussion of mechanisms." J. Vac. Sci. Technol. 16.2 (1979): 391-403.
- 14 H. F. Winters, J. W. Coburn, T. J. Chuang. "Surface processes in plasma-assisted environments." J. Vac. Sci. Technol. B 1.2 (1983): 469-480.
- 15 D. L. Flamm, V. M. Donnelly, J. A. Mucha. "The reaction of fluorine atoms with silicon." J. Appl. Phys. 52.5 (1981): 3633-3639.
- 16 D. L. Flamm. "Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas." Pure Appl. Chem. 62.9 (1990): 1709-1720.
- 17 R. A. Heinecke, "Control of relative etch rates of SiO<sub>2</sub> and Si in plasma etching." Solid State Electron. 18.12 (1975): 1146-1147.
- 18 J. M. Harper. "Ion beam etching." in Plasma etching - An Introduction. D. M. Manos, D. L. Flamm, Academic press, San Diego: 1989. 391
- 19 P. Sigmund. "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets." Phys. Rev. 184.2 (1969): 383-416.

- 
- 20 N Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara. "Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monotonic solids." At. Data Nucl. Data Tables 31.1 (1984): 1-80
  - 21 C. Steinbrüchel. "Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy." Appl. Phys. Lett. 55.19 (1989): 1960-1962.
  - 22 J. L. Mauer, J. S. Logan, L. B. Zielinski and G. C. Schwartz. "Mechanism of silicon etching by a CF<sub>4</sub> plasma." J. Vac. Sci. Technol. 15.5 (1978): 1734-1738.
  - 23 T. Chevolleau, P. Y. Tessier, C. Cardinaud, G. Turban. "Etching of Si at low temperature using a SF<sub>6</sub> reactive ion beam: Effect of the ion energy and current density." J. Vac. Sci. Technol. A 15.5 (1997): 2661-2669.
  - 24 H. W. Lehman, R. Widmer. "Dry etching for pattern transfer." J. Vac. Sci. Technol. 17.5 (1980): 1777-1183.
  - 25 A. E. Braun. "Dielectric Etch Faces Material, Process Choices." Semiconductor International 2004.
  - 26 C. J. Mogab, H. J. Levinstein. "Anisotropic plasma etching of polysilicon." J. Vac. Sci. Technol. 17.3 (1980): 721-730.
  - 27 S. Fang, C. Chiang, D. Fraser, B. Lee, P. Keswick, M. Chang, K. Fung. "The role of polymer deposited in differential dielectric etch." J. Vac. Sci. Technol. A 14.3 (1996): 1092-1095.
  - 28 M. J. Sowa, M. E. Littau, V. Pohray, J. L. Cecchi. "Fluorocarbon polymer deposition kinetics in a low-pressure, high density, inductively coupled plasma reactor." J. Vac. Sci. Technol. A 18.5 (2000): 2122-2129.
  - 29 T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, T. J. Dalton. "Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide." J. Vac. Sci. Technol. A 22.1 (2004): 53-60.
  - 30 E. Pargon, M. Darnon, O. Joubert, T. Chevolleau, L. Vallier, L. Mollard, T. Lill. "Towards a controlled patterning of 10 nm silicon gates in high density plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 23.5 (2005): 1913-1923.
  - 31 "IBM Microelectronics Photo Catalog." 2007, <http://www-03.ibm.com/chips/photolibrary/photo10.nsf> [page consultée le 07 juin 2007].
  - 32 N. Posseme. "Etude de l'intégration de matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure Damascene pour les filières technologiques CMOS." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Grenoble: Université Joseph Fourier, 2005.
  - 33 D. Eon. "Gravure et traitement par plasma de matériaux organosiliciés SiOC(H) pour des applications en lithographie avancée et comme isolant d'interconnexion en microélectronique." Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes Nantes: Université de Nantes, 2004.
  - 34 R. DeJule. "Dual-Damascene: Overcoming Process Issues." Semiconductor International 2000.
  - 35 A. Zenasni, P. Raynaud, S. Sahli, S. Rebiai, Y. Segui. "Investigation on the origin of dielectric constant evolution in films deposited from organosilicon molecules in microwave DECR plasma reactor." Surf. Coat. Technol. 174-175. (2003): 162-165
  - 36 P. Arnaud. "Cours de Chimie Physique." Paris: Dunod, 1993.
  - 37 R. Fitzpatrick. "Advanced Classical Electromagnetism." University of Texas at Austin, 1996.
  - 38 K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, Z. S. Yanovitskaya. "Low dielectric constant materials for microelectronics." J. Appl. Phys. 93.11 (2003): 8793-8841.
  - 39 J. C. Alonso, X. M. Diaz-Bucio, E. Pichardo, L. Rodriguez-Fernandez, A. Ortiz. "On the contribution of the electronic polarizability and porosity to the reduction of the refractive index of
-

- SiOF films deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition." Thin Solid Films 474.1-2 (2005): 294-300.
- 40 J. Vitiello. "Etude de matériaux diélectriques à très faible permittivité déposés par voie chimique en phase vapeur développés pour l'isolation des interconnexions cuivre des circuits intégrés pour les générations technologiques 45 nm et 32 nm." Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- 41 "Low-K." Wikipedia, The Free Encyclopedia, 9 July 2007, <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Low-K&oldid=14517368> [page consultée le 09/07/2007].
- 42 J. H. Golden, C. J. Hawker, P. S. Ho. "Designing Porous Low-k Dielectrics." Semiconductor International 2001.
- 43 K. David. "Silicon Research at Intel.", 2004. [ftp://download.intel.com/technology/silicon/Ken\\_David\\_GSF\\_030604.pdf](ftp://download.intel.com/technology/silicon/Ken_David_GSF_030604.pdf) [page consultée le 2 juillet 2007]
- 44 N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, N. Rochat. "Etching of porous SiOCH materials in fluorocarbon-based plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 22.6 (2004): 2772-2784.
- 45 A. Grill, D. A. Neumayer. "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization." J. Appl. Phys. 94.10 (2003): 6697-6707.
- 46 C. N. Yeh, Y. C. Lu, T. C. Wu, H. H. Lu, C. C. Chen, H. J. Tao, M. S. Liang. "Novel dual damascene patterning technology for ultra low-k dielectrics." Interconnect Technology Conference 2003. 192-194.
- 47 R. Daamen, P. H. L. Bancken, V. H. Nguyen, A. Humbert, G. J. A. M. Verheijden, R. J. O. M. Hoofman. "The evolution of multi-level air gap integration towards 32 nm node interconnects." Microelectron. Eng. 84.9-10 (2007): 2177-2183.
- 48 "IBM Airgap Microprocessor." 03/05/2007, <http://www-03.ibm.com/press/us/en/photos.wss> [page consultée le 7 juin 2007]
- 49 D. Shamiryan, T. Abell, F. Iacopi, K. Maex. "Low-k dielectric materials." Materials Today 7.1 (2004): 34-39.
- 50 M. Morgen, E. T. Ryan, J-J. Zhao, C. Hu, T. Cho, P. S. Ho. "Low Dielectric Constant Materials for ULSI Interconnects." Annu. Rev. Mater. Sci. 30 (2000): 645-680.
- 51 G. Maier. "Low dielectric constant polymers for microelectronics." Prog. Polym. Sci. 26 (2001): 3-65.
- 52 R. J. O. M. Hoofman, G. J. A. M. Verheijden, J. Michelon, F. Iacopi, Y. Travaly, M. R. Baklanov, Zs. Tökei, G. P. Beyer. "Challenges in the implementation of low-k dielectrics in the back-end of line." Microelectron. Eng. 80 (2005): 337-344.
- 53 H. C. Liou, J. Pretzer. "Effect of curing temperature on the mechanical properties of hydrogen silsesquioxane thin films." Thin Solid Films 335.1-2 (1998): 186-191.
- 54 L. G. Gosset, S. Chhun, W. Besling, Th. Vanypre, A. Farcy, V. Arnal, M. Mellier, J. Flake, L. Michaelson, Ph. Brun, E. Ollier, D. Ney, V. Girault, M. Hopstaken, S. Jullian, K. Kim, Z. X. Jiang, L. Broussous, A. Humbert, H. Fang, S. Van, A. Shanmugasundram, J. Torres. "Interest and Characterization of a Hybrid CoWP/SiCN Architecture for sub-65 nm Technology Nodes." Advanced Metallization Conf. (AMC) 2005. 587-593
- 55 O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelschatz, E. Pargon. "Monitoring camber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes." J. Vac. Sci. Technol. A 22.3 (2004): 553-563.
- 56 P. Singer. "Etch Faces New Challenges at 45 and 32 nm." Semiconductor International 2007.



## Chapitre 2. Dispositif expérimental

Pendant cette thèse, nous réaliserons les gravures et les traitements par plasmas liés à l'intégration des matériaux SiOCH poreux à l'aide de deux plateformes de gravure. Des techniques de caractérisation du plasma implantées sur une des plateformes de gravure, couplées avec des techniques de caractérisation de la surface, du volume et de la morphologie des matériaux nous permettront de définir les mécanismes de gravure et de modification des matériaux diélectriques hybride et poreux, et des deux types de masques utilisés. Ce chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental et des matériaux qui seront utilisés.

Après avoir présenté les réacteurs de gravure, nous décrivons les techniques d'analyse du plasma, ainsi que les techniques de caractérisation de la surface, du volume et de la morphologie des matériaux. Les diélectriques (poreux et hybride) utilisés pendant cette thèse seront caractérisés par ces techniques. Enfin, nous présenterons les empilements de matériaux que nous graverons.

### ***2.1. Les plateformes de gravure***

Différents réacteurs plasma, situés dans la salle blanche du CEA-LETI-Minatec sont utilisés. Ces réacteurs sont implémentés sur la plateforme Applied Materials Centura 5200 du LTM, ou sur la plateforme TEL-Unity du CEA-LETI-Minatec.

#### **2.1.1. Centura 5200**

La plateforme Centura 5200B est une plateforme de gravure industrielle 200 mm. La figure 2.1 représente cette plateforme qui est constituée [1] :

- **de deux sas de chargement** : chacun permettant de charger et de décharger jusqu'à 25 plaques de silicium de 200 mm de diamètre ;
- **d'une chambre de transfert** : constituée d'un bras robotisé permettant le transfert des plaques d'une chambre à une autre. Un vide primaire dans le sas de chargement et la chambre de transfert (20 mTorr, soit 2,6 Pa cf tableau 6.3), est assuré par une pompe primaire ;
- **d'une chambre de refroidissement** : qui a été transformée sur cet équipement en un sas pour une seconde chambre de transfert vers une chambre d'analyse de photoélectrons X. Les

plaques peuvent ainsi être transférées après leur exposition au plasma dans la chambre d'analyse sans exposition à l'atmosphère ;

- **d'un orienteur de plaques** : équipé d'un laser permettant le repérage de l'encoche des plaques de silicium qui définit l'orientation cristalline des plaques. Elles sont ainsi toujours introduites dans les chambres de gravure avec la même orientation ;
- **de 3 chambres de gravure** : deux réacteurs sont à couplage inductif, et un réacteur est à couplage capacitif confiné par un champ magnétique tournant.

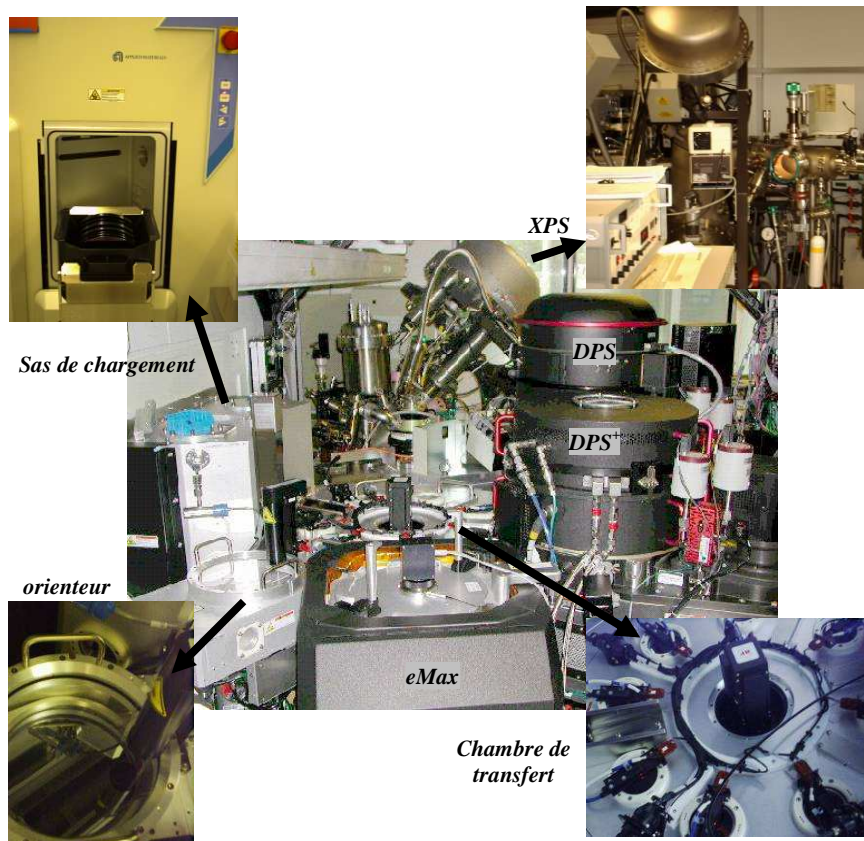


Figure 2.1 La plateforme de gravure Centura 5200

Les trois chambres de gravure de cette plateforme ont été utilisées pendant cette thèse.

### 2.I.1.1. Le réacteur eMax

Le réacteur eMax est un réacteur capacitif à confinement magnétique (MERIE pour « *Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher* »). Ce réacteur est principalement dédié à la gravure des matériaux diélectriques. Son schéma de principe est donné sur la figure 2.2.

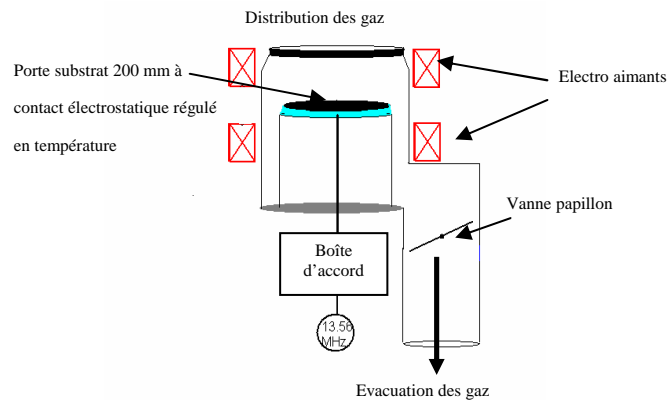


Figure 2.2 Schéma de la chambre de gravure eMax

La plaque à graver est posée sur une électrode (cathode) couplée capacitivement à un générateur radiofréquence à 13,56 MHz délivrant une puissance variant entre 100 W et 2000 W. Ainsi, un plasma avec une densité comprise entre  $10^9$  et  $10^{11}$  ions.cm<sup>-3</sup> est généré par couplage capacitif entre la cathode et les parois du réacteur. Une boîte d'accord automatisée entre le générateur et la cathode permet d'adapter l'impédance du plasma (qui dépend de la puissance, de la pression, des gaz ...) à l'impédance de sortie du générateur (50 Ω).

Autour de ce réacteur, quatre solénoïdes sont placés symétriquement, et alimentés en décalage de phase par une tension alternative à 0,5 Hz pour générer un champ magnétique tournant compris entre 0 et 20 Gauss. Ce champ magnétique confine les électrons dans le plasma et limite ainsi leurs pertes sur les parois [2]. Leur probabilité de collision avec les neutres du plasma est donc plus importante, ce qui augmente la densité du plasma. Ces sources peuvent donc générer des plasmas de plus forte densité, et à plus basse pression que les réacteurs capacitifs conventionnels. L'utilisation d'un champ magnétique statique détériore l'uniformité du plasma, c'est pourquoi on utilise des champs magnétiques tournants [3].

Le vide secondaire dans le réacteur est assuré par une pompe turbo moléculaire ( $1600 \text{ L.s}^{-1}$ ) assistée d'une pompe primaire. La régulation de la pression est assurée par une vanne papillon asservie de telle sorte que la pression dans le réacteur soit constante tout au long du procédé. Le réacteur fonctionne entre 50 et 200 mTorr.

La plaque à graver est maintenue sur le porte substrat (cathode) par un système de maintien électrostatique de type bipolaire. La température du porte substrat est maintenue entre 15°C et 40°C par la circulation d'un fluide thermostaté. Le transfert thermique entre le porte substrat et la plaque est assuré par un flux d'hélium en face arrière à une pression de 14 Torr. Ainsi, on peut réguler la température de la plaque entre 15°C et 40°C pendant le procédé. Les parois du réacteur sont en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et leur température est également régulée entre 15°C et 40°C. Sur ce réacteur, 10 lignes de gaz permettent d'injecter des gaz avec un flux contrôlé par des débitmètres massiques. Les gaz disponibles sont CF<sub>4</sub>, Ar, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

Pendant cette thèse, nous utiliserons ce réacteur pour la gravure des matériaux diélectriques (plasmas à base de gaz fluorocarbonés), pour l'ouverture du masque organique (plasma à base d'ammoniac ou d'azote et d'oxygène), ainsi que pour les traitements par plasmas post-gravure (plasmas à base d'oxygène ou d'ammoniac).

Avec ce type de réacteur de gravure, il n'est pas possible de contrôler indépendamment l'énergie et la densité des ions. Pour pallier à ce défaut, de nouveaux types de réacteurs de gravure de matériaux diélectriques utilisant deux ou trois générateurs à des fréquences différentes ont été développés. Les sources hautes fréquences (typiquement 27, 60 ou 100 MHz) contrôlent plutôt la

densité des ions, alors que la source basse fréquence (typiquement 2 MHz) contrôle l'énergie des ions [4]. Pour d'autres applications nécessitant des flux d'ions importants, des réacteurs haute densité à couplage inductif, comme le réacteur DPS, peuvent être utilisés.

### 2.I.1.2. Le réacteur DPS

Le réacteur DPS est un réacteur à couplage inductif (ICP pour « *Inductively Coupled Plasma* »). Ce réacteur est principalement dédié à la gravure du silicium et des métaux dans des applications « *front end of line* ». Son schéma de principe est donné sur la figure 2.3 [5].

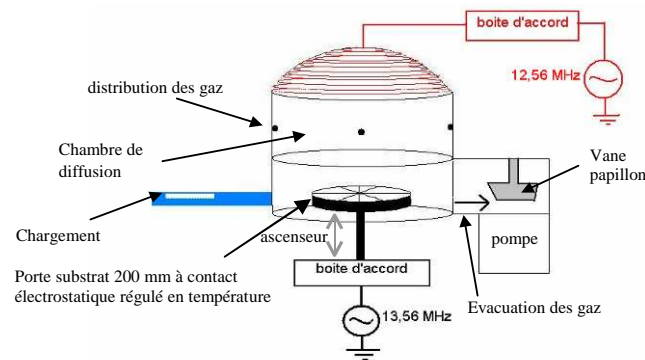


Figure 2.3 Schéma de la chambre de gravure DPS

Dans ce réacteur, une antenne séparée du plasma par une paroi diélectrique est alimentée par un générateur radiofréquence (puissance source comprise entre 0 à 3000 W, à 12,56 MHz) via une boîte d'accord. Le courant RF circulant dans l'antenne induit un champ magnétique dans le plasma, dont les oscillations induisent un champ électrique oscillant qui accélère les électrons. Le couple antenne/plasma se comporte donc comme un transformateur, le primaire étant représenté par l'antenne et le secondaire par la boucle de courant RF induite dans le plasma. Contrairement aux réacteurs à couplage capacitif, les électrons sont ici accélérés par le champ électrique dans une direction parallèle aux parois du réacteur, et ils parcourent donc une distance beaucoup plus importante avant d'être perdus sur une paroi, ce qui permet d'entretenir le plasma à très basse pression (jusqu'à 1 mTorr) et haute densité (typiquement de  $10^{11}$  à  $10^{12}$  ions.cm<sup>-3</sup>).

La plaque à graver est posée sur une électrode (cathode) couplée capacitivement à un générateur radiofréquence à 13,56 MHz délivrant une puissance de polarisation variant entre 0 W et 190 W, appelée puissance bias. Cette puissance est utilisée pour accélérer les ions du plasma perpendiculairement à la plaque. Ainsi, une tension d'autopolarisation correspondant à l'énergie des ions s'établit au niveau de la plaque. Des tensions de quelques centaines de Volts sont ainsi obtenues. Lorsque ce générateur n'est pas utilisé, une tension d'autopolarisation de quelques Volts s'établit entre le plasma et la plaque.

Le vide dans le réacteur est assuré par l'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire ( $2000 \text{ L.s}^{-1}$ ). Une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-3}$  mTorr est atteinte. La vitesse de pompage permet de travailler avec des débits de gaz élevés (environ 200 sccm au total), ce qui augmente la vitesse de gravure tout en maintenant des pressions de travail adaptées aux procédés de gravure (quelques mTorr). La pression est régulée par une vanne motorisée asservie automatiquement pour conserver une pression constante dans le réacteur au cours du procédé.

Le porte substrat à maintien électrostatique de type monopolaire permet de réguler la température des plaques (entre 20°C et 50°C). Le contrôle en température est assuré par la circulation d'un liquide thermostaté dans le porte substrat et le transfert thermique entre le porte

substrat et l'échantillon est assuré par un flux d'hélium dont la pression est ajustable (typiquement 17 Torr). Les murs du réacteur sont chauffés à 80°C par un fluide thermostaté.

Sur ce réacteur, 10 lignes de gaz permettent d'injecter des gaz avec un flux contrôlé par des débitmètres massiques. Les gaz disponibles sont Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, HBr, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He-O<sub>2</sub> (30 % d'O<sub>2</sub>), CF<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> et Ar.

Pendant cette thèse, nous utiliserons ce réacteur pour l'ouverture du masque dur en TiN, ainsi que pour les études de mécanismes de gravure en plasmas fluorocarbonés, puisque ce type de réacteur permet de contrôler indépendamment le plasma et l'énergie des ions.

### 2.I.1.3. Le réacteur DPS<sup>+</sup>

Le réacteur DPS<sup>+</sup> est une version « *hot cathode* » du réacteur DPS, c'est-à-dire avec une cathode à plus haute température. Son fonctionnement est identique à celui du réacteur DPS à quelques nuances près :

- Contrairement au réacteur DPS, la température de la cathode est régulée entre 150°C et 350°C et le transfert thermique est assuré au substrat par un flux d'hélium de 2 Torr. Le porte substrat est en céramique, contrairement au porte substrat de la chambre DPS qui est en polyimide.
- Le générateur de puissance source a une fréquence de 2 MHz ± 4 %. L'adaptation d'impédance du plasma ne se fait pas via une boîte d'accord, mais par la variation de la fréquence du générateur.
- Les gaz disponibles sont Cl<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, HCl, N<sub>2</sub> et Ar.

Ce réacteur de gravure a été utilisé dans les études de traitement des matériaux diélectriques par des plasmas de CH<sub>4</sub> (ce gaz est uniquement disponibles sur ce réacteur).

### 2.I.2. TEL Unity

La plateforme TEL Unity est une plateforme de gravure industrielle 200 mm possédant deux chambres de gravure DRM. Le réacteur DRM est un réacteur à couplage capacitif et à confinement magnétique (MERIE), comme le réacteur eMax. La figure 2.4 représente la face avant de la plateforme TEL Unity et un schéma de la chambre de gravure DRM.

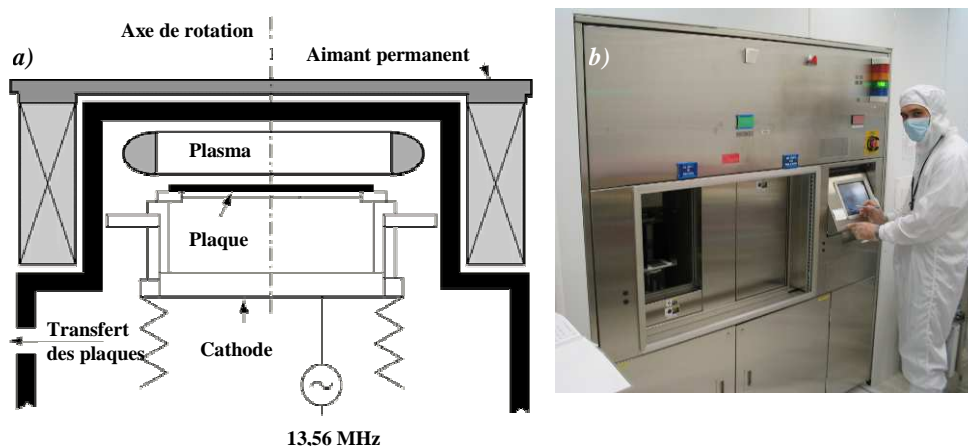


Figure 2.4 Plateforme TEL Unity a) schéma de la chambre de gravure DRM b) Face avant de la plateforme [6]

Comme pour les autres réacteurs, la plaque à graver est fixé sur une électrode (cathode) par un système de maintien électrostatique. Cette électrode est couplée capacitivement à un générateur

radiofréquence à 13,56 MHz délivrant une puissance variant entre 100 W et 2500 W pour générer le plasma.

Autour de ce réacteur, quatre aimants permanents sont placés symétriquement. La rotation du champ magnétique nécessaire à l'uniformité du plasma est assurée par une rotation mécanique des aimants.

Le vide secondaire dans le réacteur est assuré par une pompe turbo moléculaire ( $600 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ) assistée d'une pompe primaire ( $1200 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et régulé par une vanne papillon entre 1 et 250 mTorr.

La plaque à graver est maintenue sur le porte substrat (cathode) par un système de maintien électrostatique. La température du porte substrat est maintenue entre  $20^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  par la circulation d'un fluide thermostaté. Le transfert thermique entre le porte substrat et la plaque est assuré par un flux d'hélium en face arrière à une pression de 40 Torr en périphérie et 7 Torr au centre de la plaque. Ainsi, on peut réguler la température de la plaque entre  $20^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  pendant le procédé. Les parois du réacteur sont en alumine, et régulées en température entre  $20^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ .

Sur ce réacteur, 8 lignes de gaz permettent d'injecter des gaz avec un flux contrôlé par des débitmètres massiques. Les gaz disponibles sont  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ , CO et  $\text{O}_2$ .

Pendant cette thèse, nous utiliserons ce réacteur pour la gravure des matériaux diélectriques avec un masque en TiN nécessitant une température de la cathode de  $60^\circ\text{C}$ .

## **2.II.Les techniques de caractérisation du plasma**

Sur le réacteur DPS, différentes techniques de caractérisation du plasma ont été implémentées. Ces outils de caractérisation permettent de connaître plus précisément la composition de la phase gazeuse. De plus, un suivi en temps réel de l'évolution de la phase gazeuse peut être utilisé pour détecter la fin de la gravure d'un matériau, et contrôler ainsi un procédé de gravure. Les principales techniques de caractérisation du plasma utilisées au cours de cette thèse sont la spectroscopie d'émission optique, la sonde capacitive de mesure de flux ionique, et la spectrométrie de masse.

### **2.II.1.La spectroscopie d'émission optique**

La spectroscopie d'émission optique (OES pour « *Optical Emission Spectroscopy* ») est un diagnostic du plasma simple à mettre en œuvre et non perturbateur. Cette technique est basée sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma, qui permet d'identifier les espèces radiatives présentes dans la phase gazeuse. La désexcitation radiative des espèces excitées  $X^*$  du plasma produit un photon d'énergie  $h\nu$  selon le processus  $X^* \rightarrow X + h\nu$ . La fréquence  $\nu$  du photon émis dépend du niveau d'excitation de la molécule émettrice. On peut donc identifier les espèces excitées du plasma par l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma.

La spectroscopie d'émission optique est une technique non intrusive permettant d'observer des évolutions de la physicochimie du plasma. Elle est classiquement utilisée pour le contrôle des procédés de gravure en suivant une raie d'émission du matériau à graver. Une chute de cette raie d'émission est alors représentative d'une diminution de la quantité de produits de gravure dans le plasma, et donc de la fin de la gravure du matériau.

L'analyse quantitative par émission optique est plus délicate. Elle repose sur la relation entre l'intensité d'émission d'une raie provenant d'une espèce excitée et la densité de cette même espèce dans son état fondamental (qui est généralement beaucoup plus importante) [7].

Afin de connaître les évolutions relatives de la concentration d'une espèce en fonction des paramètres du plasma, une technique appelée actinométrie peut être utilisée [7]. Cette technique utilise un gaz inerte (typiquement de l'argon) comme actinomètre (représenté par l'indice *Act* dans la suite).

Trois hypothèses doivent être formulées pour formaliser cette technique [7] :

- Les espèces  $X^*$  et  $Act^*$  sont formées par impact électronique à partir de leurs états fondamentaux  $X$  et  $Act$ .
- La désexcitation des espèces  $X^*$  et  $Act^*$  se fait par émission spontanée d'un photon qui n'est pas absorbé par le plasma
- Les sections efficaces d'excitation de  $X$  et  $Act$  ont une énergie de seuil voisine et une forme similaire en fonction de l'énergie des électrons.

Lorsque les deux premières hypothèses sont vérifiées, on peut estimer l'intensité lumineuse de la raie correspondant à l'émission de l'espèce excitée  $X^*$  par la relation [7,7]:

$$I_X = C_X \cdot n_e \cdot [X] k_{eX}$$

Avec  $I_X$  l'intensité lumineuse provenant de l'espèce  $X^*$ , et  $n_e$  la densité électronique du plasma.  $C_X$  est une constante regroupant la réponse spectrale du dispositif et les données physiques caractérisant la transition considérée pour l'espèce  $X$ .  $k_{eX}$  est le coefficient d'excitation qui dépend de la section efficace d'excitation  $\sigma_{eX}(\varepsilon)$ , de l'énergie de seuil  $\varepsilon_{eX}$ , et de la fonction de distribution en énergie  $F(\varepsilon)$  des électrons du plasma :

$$k_{eX} = \int_{\varepsilon_{eX}}^{+\infty} \left( \frac{2\varepsilon}{m_e} \right) F(\varepsilon) \cdot \sigma_{eX}(\varepsilon) \cdot d\varepsilon$$

Dans la majorité des cas, la densité électronique, la section efficace d'excitation, l'énergie de seuil et la fonction de distribution en énergie des électrons du plasma sont inconnus, et on ne peut donc pas remonter à la densité absolue d'espèces par spectroscopie d'émission optique. Cependant, si on s'intéresse à deux raies provenant de l'espèce  $X^*$  et de l'espèce  $Act^*$ , on peut écrire :

$$\frac{I_X}{I_{Act}} = \frac{C_X}{C_{Act}} \frac{[X] k_{eX}}{[Act] k_{eAct}}$$

Si la troisième hypothèse est vérifiée,  $k_{eX}$  est proportionnelle à  $k_{eAct}$ , et on peut donc simplifier la relation en écrivant :

$$\frac{I_X}{I_{Act}} \propto \frac{[X]}{[Act]}$$

Si on connaît la concentration d'actinomètre dans le plasma, on peut donc connaître l'évolution de la concentration de l'espèce  $X$  dans le plasma en fonction des paramètres du plasma.

Au cours de cette thèse, l'actinomètre choisi est l'Argon, dont une raie d'émission est située à 750,4 nm [8]. Grâce à cet actinomètre, on peut estimer l'évolution de la concentration en fluor atomique dans le plasma, dont une raie d'émission est située à 703,7 nm [8]. D'après la littérature, ces deux raies d'émission vérifient bien les deux premières hypothèses [7,7]. Les seuils d'émission de ces deux raies sont respectivement 13,47 et 14,75 eV. On pourra donc considérer que la

troisième hypothèse est correcte, même si on ne connaît pas la forme de la section efficace en fonction de l'énergie des électrons.

Afin d'estimer la quantité de fluor dans un plasma ne contenant pas d'argon, une faible quantité d'argon doit être ajoutée dans le plasma. Dans le réacteur DPS, le débitmètre massique de l'argon ne permet pas des débits d'argon inférieurs à 10 sccm. Dans nos conditions expérimentales (cf chapitre 3.II.1.3.c), ceci représente 12,5 % des gaz introduits dans le plasma. La physicochimie du plasma peut donc être modifiée par cet ajout d'argon. Néanmoins, les évolutions de la concentration de fluor peuvent être considérées comme représentatives des évolutions qui auraient lieu sans l'ajout d'argon [9].

Pour estimer l'évolution de la concentration en fluor, la concentration en argon dans le plasma doit être connue. Il faut donc faire l'hypothèse que la proportion d'argon dans le plasma est proportionnelle à la proportion d'argon dans les gaz injectés. Ceci ne prend pas en compte la dissociation du gaz, la consommation des espèces par la gravure, ni la présence des produits de gravure dans le plasma. Cette hypothèse est cependant incontournable. La concentration est également dépendante de la pression dans la chambre de gravure. Dans toutes nos conditions expérimentales, nous avons donc normalisé nos rapports d'intensités par la proportion d'argon introduit dans le plasma et par la pression dans la chambre. La concentration en fluor est donc finalement estimée par la formule [9] :

$$[F] \propto \frac{I_F}{I_{Ar}} \frac{d_{Ar}}{d_{Tot}} P$$

Avec  $d_{Ar}$  le débit d'argon,  $d_{Tot}$  le débit total de gaz et  $P$  la pression dans la chambre.

Les mesures d'actinométries ont été réalisées dans le réacteur DPS. La lumière émise par le plasma est collectée par une fibre optique via un port optique du réacteur (en quartz, transparent aux longueurs d'onde considérées) et injectée dans un monochromateur de distance focale 50 cm (Acton 500i) équipé avec un réseau de 600 traits par mm. La lumière diffractée par ce réseau est détectée par une barrette de photodiodes ou par un barrette CCD, de 1024 canaux. Une gamme spectrale de 60 nm est ainsi détectée simultanément, avec une résolution de 0,1 nm. Pour les mesures d'actinométrie, on positionne le réseau de manière à mesurer la gamme spectrale 695 nm – 755 nm. Le rapport d'intensité est calculé en prenant le rapport des intensités maximales pour chaque pic ou en calculant l'aire de la gaussienne correspondant à chacun des pics.

## 2.II.2.Sonde de Flux Ionique

Une sonde de flux ionique (Scientific System Inc.) est également installée sur le réacteur DPS. Cette sonde permet d'estimer le flux d'ions qui atteint la surface.

Le schéma de principe est présenté sur la figure 2.5. [10] Un disque est placé sur la paroi du réacteur. Ce disque est connecté à un générateur pulsé via une capacité de polarisation. Le générateur fonctionne à une fréquence de 10 MHz et est pulsé à une fréquence très inférieure. Pendant la période  $t_{on}$ , la capacité  $C_{polarisation}$  se charge à un potentiel inférieur au potentiel flottant, afin que les flux d'ions et d'électrons soient équivalents sur une période du générateur du plasma. Pendant la période  $t_{off}$ , la capacité se décharge jusqu'au potentiel flottant. Comme la tension est inférieure au potentiel flottant, la décharge de la capacité se fait uniquement par le flux d'ions. En supposant celui-ci constant à la fréquence de travail, la décharge de la capacité est linéaire tant que le potentiel est inférieur au potentiel flottant. Lorsque le potentiel flottant est atteint, les flux d'ions et d'électrons s'équilibrent à nouveau, et le potentiel redevient constant [10].

Pendant la décharge de la capacité, la variation de la tension peut donc être estimée par la formule :

$$\frac{dV_{bias}}{dt} = \frac{e.A.\Gamma_i}{C_{polarisation}}$$

Avec  $e$  la charge élémentaire,  $A$  la surface du disque, et  $\Gamma_i$  le flux d'ions. Le flux d'ions est ainsi mesuré par une estimation du temps de décharge du condensateur.

Avec une telle sonde, la surface de la sonde peut être isolante, et on s'affranchit donc des problèmes liés au dépôt d'espèces isolantes sur la sonde classiquement observés sur les sondes de Langmuir en plasma fluorocarboné. Un anneau de garde polarisé au même potentiel que le disque permet de s'affranchir des effets de bords.

La sonde utilisée dans cette thèse fonctionne sur ce principe. Cependant, c'est un outil de caractérisation commercialisé par Scientific Instrument, et nous ne connaissons donc pas précisément ses caractéristiques. Elle est positionnée sur les parois du réacteur. Cependant, nous estimerons que les flux d'ions arrivant sur les parois et sur la plaque sont équivalents. Nous considérerons dans cette thèse que la précision de la mesure est de l'ordre de  $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

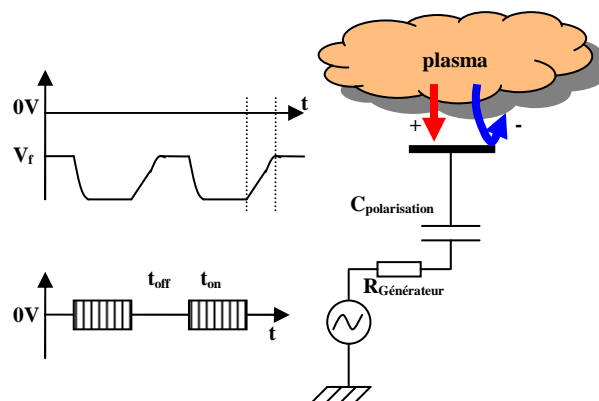


Figure 2.5 Schéma de la sonde capacitive de flux ionique

### 2.II.3.Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse [11,12] est une technique de caractérisation permettant d'analyser la phase gazeuse d'un plasma. Elle permet d'identifier et de quantifier les ions du plasma à partir de leur rapport  $m/q$  ( $m$  étant la masse de l'ion et  $q$  sa charge). Dans la suite, on considérera des ions ne possédant qu'une charge. Les spectres seront donc tracés directement en masse. Les espèces neutres peuvent également être analysées après leur passage dans une chambre d'ionisation, mais l'interprétation des spectres est alors plus délicate en raison de la fragmentation des espèces neutres dans la chambre d'ionisation. De plus, pour une analyse quantitative des neutres, un appareillage plus complexe doit être utilisé [13]. Nous avons donc uniquement travaillé sur les spectres de masse des ions [14,9].

L'appareil utilisé est un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire Analytical EQP 500 commercialisé par la société Hiden.

Le spectromètre de masse est constitué de 5 parties visibles sur la figure 2.6 : un extracteur, une source d'ionisation (pour l'analyse des neutres, non utilisée ici), un analyseur en énergie à  $45^\circ$ , un analyseur de masse quadripolaire et un détecteur (channeltrons).

Les ions provenant du plasma sont filtrés en énergie puis analysés par le filtre de masse à quadripôle, pour être finalement collectés par le détecteur. Deux types d'acquisitions peuvent ainsi être réalisés :

- Un balayage en masse de 1 à 512 uma (unité de masse atomique) pour obtenir le spectre de masse des espèces présentes dans le plasma (les masses ainsi analysées ont la même énergie de passage dans le filtre en énergie).
- Un balayage en énergie pour une masse choisie pour obtenir la répartition en énergie des ions de même masse.

Il est nécessaire d'avoir un bon vide dans le spectromètre pour ne pas avoir de collisions entre le gaz résiduel et les ions collectés. Pour cela, le spectromètre de masse est pompé par une pompe turbo moléculaire Varian V60 dont la vitesse de pompage est  $60 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ . Elle est assistée d'un pompage primaire (10 mTorr). Une pression résiduelle (sans introduire de gaz dans la chambre de gravure) de l'ordre de  $8\cdot 10^{-8}$  Torr est obtenue. La pression dans le spectromètre ne doit pas dépasser  $5\cdot 10^{-6}$  Torr pour ne pas endommager les détecteurs (« *channeltrons* »). Pour une pression du plasma dans le réacteur comprise entre 4 et 30 mTorr, une pression de quelques  $2\cdot 10^{-7}$  Torr est typiquement mesurée dans le spectromètre de masse.

Le fonctionnement du spectromètre est contrôlé par le logiciel MASsoft version 1.05 défini par Hiden sous l'environnement Windows. Ce logiciel permet de gérer l'ensemble des potentiels appliqués sur les différents éléments de l'appareil afin d'optimiser les différents paramètres du spectromètre avant de faire une acquisition.

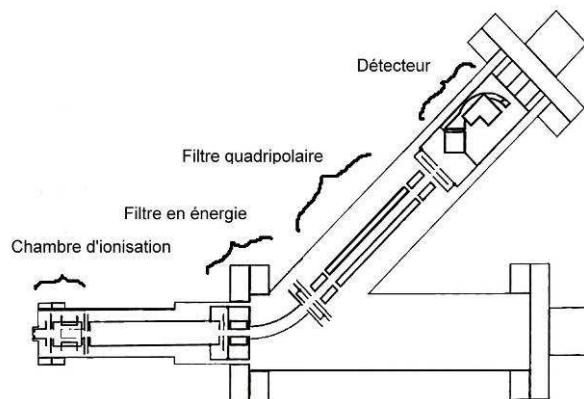


Figure 2.6 Schéma du spectromètre de masse

Dans notre mode d'analyse, le flux d'ions positifs provenant du plasma est échantillonné à travers un orifice de  $50 \mu\text{m}$  de diamètre situé au niveau de la paroi du réacteur DPS, avant d'entrer dans l'extracteur. Ce dernier est polarisé négativement afin d'extraire le flux d'ions positifs du plasma. Les tensions des différentes lentilles électrostatiques sont choisies de manière à obtenir le maximum d'intensité, ce qui correspond à une focalisation optimale du faisceau d'ions extrait. Cette calibration est réalisée pour chaque condition du plasma étudiée. Pour l'acquisition d'un spectre de masse des ions, l'énergie correspondant au maximum d'intensité de la fonction de distribution de l'énergie des ions est fixée comme énergie de passage pour tous les ions du plasma. Ceci n'est possible que dans la mesure où la fonction de distribution de l'énergie des ions ne présente qu'un seul pic (autour du potentiel plasma), ce qui est généralement le cas dans un plasma inductif [14].

Le spectre de masse des ions est une signature directe de la composition du faisceau d'ions extrait, c'est-à-dire des ions du plasma. Cependant, la fonction de transmission du spectromètre de masse dépend de la masse des ions. Celle-ci a été calibrée par Cunge et al [15], qui ont montré que

la sensibilité de ce spectromètre est égale à 1 pour les masses inférieures à 40 uma, et décroît exponentiellement pour les masses supérieures. Pour déterminer la composition du faisceau d'ions extrait, le spectre est tout d'abord corrigé à l'aide de cette fonction de transmission, puis il est normalisé par le flux d'ions mesuré par la sonde capacitive. On obtient alors la composition du faisceau d'ions extrait, et donc des ions du plasma. Sur la figure 2.7, on a représenté le spectre de masse d'un plasma de  $\text{CF}_4$  réalisé dans le réacteur DPS sur du silicium. Les ions majoritaires dans ce plasma sont les ions  $\text{CF}_3^+$  (69 uma, unité de masse atomique) et  $\text{CF}^+$  (31 uma). On voit également sur ce spectre des ions  $\text{SiF}_3^+$  (85 uma) provenant de l'ionisation dissociative du  $\text{SiF}_4$ , le produit de gravure majoritaire du silicium.

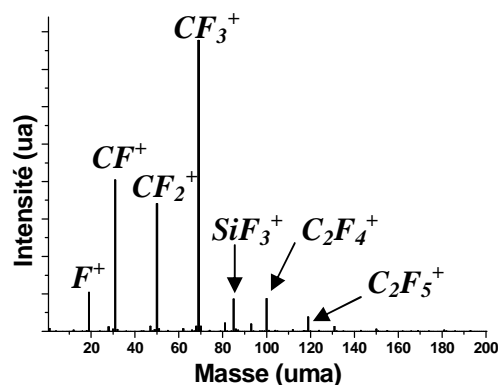


Figure 2.7 Spectre de masse d'un plasma de  $\text{CF}_4$  à 4mTorr, 500 Ws (puissance source), 100 Wb (puissance de polarisation) sur un substrat de silicium dans le réacteur DPS

### 2.III.Les techniques de caractérisation de la surface des matériaux

Les techniques d'analyse présentées précédemment permettent d'étudier le plasma pendant la gravure. Pour mieux comprendre l'interaction du plasma avec le matériau, il est également important d'analyser la surface ainsi que le volume du matériau après la gravure. Nous disposons de techniques d'analyses de la surface telles que la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la réflectométrie de rayons X (XRR). Nous pouvons aussi analyser le volume du matériau par spectroscopie infrarouge (FTIR), par ellipsométrie, ou par une mesure de la constante diélectrique. Les matériaux diélectriques ( $\text{SiOCH}$  poreux et matériau hybride) utilisés pendant cette thèse serviront d'exemple à la description de ces techniques de caractérisation.

#### 2.III.1.XPS

La spectroscopie XPS (« *X-ray Photoelectron Spectroscopy* ») ou ESCA (« *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* ») est une technique d'analyse de surface (<10 nm) applicable à tous les solides [16,17,18,19,20]. C'est une méthode non destructive qui permet la détection de tous les éléments, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Elle est quantitative et permet de déterminer les liaisons atomiques à la surface d'un échantillon.

Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons un système d'analyse XPS connecté sur la plateforme Centura 5200 via une chambre de transfert (cf figure 2.1). Cette chambre est pompée par une pompe turbo-moléculaire assurant un vide résiduel de  $10^{-7}$  Torr. Ainsi on peut réaliser des analyses XPS de la surface après la gravure sans remise à l'air. Dans ces conditions quasi in-situ, on obtient des informations sur la couche d'interaction formée pendant le procédé de gravure, ce qui nous permet de mieux appréhender les mécanismes de gravure.

### 2.III.1.1.Principe

La surface d'un échantillon est irradiée par un faisceau de photons X. Les niveaux de cœur d'énergie inférieure à l'énergie des rayons X peuvent être excités et émettre un électron par effet photoélectrique avec une certaine énergie cinétique. La mesure de cette énergie cinétique nous renseigne sur l'énergie de liaison des principaux niveaux électroniques des éléments chimiques en exprimant le bilan énergétique :

$$E_c = h\nu - E_l - \phi_{det}$$

Avec  $h\nu$  l'énergie des photons X (connue),  $E_l$  l'énergie de liaison de l'électron du niveau de cœur d'un élément donné (référéncée par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon),  $E_c$  l'énergie cinétique de l'électron entrant dans le détecteur (mesurée) et  $\phi_{det}$  le travail de sortie du détecteur (constant). L'analyse XPS permet de connaître avec précision les niveaux d'énergie pour tous les éléments de la surface analysée. Les énergies de liaison sont spécifiques à chaque élément chimique et sont sensibles à l'environnement chimique c'est-à-dire aux liaisons que réalise l'élément avec ses voisins. L'XPS permet donc d'avoir accès à :

- **L'identification qualitative et quantitative** de tous les éléments présents à la surface (à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium)
- **L'identification de l'environnement chimique** de chaque élément par l'analyse des décalages des valeurs d'énergie des niveaux électroniques par rapport à des valeurs de référence. Une variation d'énergie de liaison de quelques eV appelée déplacement chimique et dépendant de l'environnement chimique de l'élément considéré permet d'identifier ses proches voisins.

Les spectres XPS ont différentes contributions :

- **Les pics des photoélectrons** : ils correspondent aux photoélectrons émis par les niveaux de cœur. Intenses, étroits et généralement symétriques, ces pics sont ceux utilisés pour les analyses XPS. Ces pics sont référencés dans la littérature [18].
- **Les pics satellites** : ils proviennent des photoélectrons excités par les satellites de la source de rayons X si la source n'est pas monochromatique et rayonne à d'autres énergies que l'énergie principale. Les satellites de la source sont beaucoup moins intenses que le pic principal et connus. Les pics satellites sur les spectres XPS ont donc une amplitude beaucoup moins intense que les pics principaux et peuvent être corrigés numériquement.
- **Les pics Auger** : ils correspondent à l'émission d'électrons Auger lorsqu'un électron d'une couche supérieure prend la place d'un électron de cœur éjecté par photoémission. Ils sont facilement identifiables grâce aux tables et peuvent être utilisés en spectroscopie Auger. Leur énergie cinétique est indépendante de l'énergie de la source. L'énergie de liaison apparente sur le spectre XPS est donc dépendante de l'énergie de la source X utilisée.
- **Les pics de perte d'énergie** : dans certains matériaux, il peut y avoir une perte d'énergie des photoélectrons due à une interaction des photoélectrons avec des électrons de surface. Ce pic ressemble à une « bosse » à 20-25 eV au-dessus du pic principal. Pour les diélectriques le pic n'est pas très intense, mais pour les conducteurs l'effet est important par interaction avec les plasmons [16].
- **Le fond continu** : il provient des collisions inélastiques subies par certains photoélectrons lors de leur parcours dans l'échantillon. Après avoir subi un certain nombre de collisions, quelques photoélectrons ayant perdus de l'énergie peuvent sortir de l'échantillon avec une

énergie cinétique plus faible que le pic principal. Ainsi, la détection de ces photoélectrons augmente le signal de fond pour des énergies de liaison supérieures à celle du pic principal. Le nombre de collisions ainsi que l'énergie perdue à chaque collision étant aléatoire, ces électrons forment un fond continu.

L'analyse XPS d'un échantillon isolant, induit des effets de charge à la surface. L'émission des photoélectrons laisse des charges positives résiduelles à la surface qui, dans le cas des isolants, ne s'écoulent pas. Ces charges positives créent un potentiel de surface qui ralentit les photoélectrons et décale les énergies de liaison apparentes vers des valeurs plus élevées. En pratique, on corrige ce déplacement en positionnant un pic de référence à une valeur connue.

Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons le système d'analyse XPS connecté sur la plateforme Centura 5200 (cf figure 2.1). La figure 2.8 présente le schéma de principe de cet équipement. La chambre d'analyse XPS est équipée d'une source de photons X, d'un spectromètre de photoélectrons X (Fisons Surface systems ESCALAB 220i) et d'un système de chargement des échantillons. Cette chambre est maintenue sous ultravide (autour de  $4 \cdot 10^{-10}$  Torr). Elle est reliée à une pompe ionique d'une capacité de  $300 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  et une pompe à sublimation de titane. Cette chambre permet d'analyser des plaques de silicium de 200 mm de diamètre avec un angle d'analyse de  $45^\circ$ .

Après le procédé de gravure, la plaque de 200 mm est transférée via la chambre de transfert dans la chambre d'analyse XPS (cf figure 2.1). Elle est amenée ensuite dans le plan focal de l'analyseur d'énergie et de la source de rayons-X. L'échantillon peut alors être déplacé dans le plan horizontal et pivoter autour d'un axe vertical. Une caméra CCD est alignée avec le point focal du faisceau X afin de visualiser la zone à analyser lorsqu'on utilise des plaques avec des motifs.

L'émission de rayons X est obtenue par le bombardement d'une anode métallique d'aluminium ou de magnésium avec des électrons énergétiques (à 10 keV ou 15 keV). Le spectre d'émission est constitué d'un large fond continu sur lequel se détache une raie d'émission très intense caractéristique, la raie Al  $K\alpha$  à 1486,6 eV ou la raie Mg  $K\alpha$  à 1253,6 eV. Cette source n'est pas monochromatique. Une seconde source monochromatique avec une anode en Aluminium est également disponible. Dans ce cas, le faisceau est rendu monochromatique à la suite d'une réflexion sur un miroir de Bragg.

L'analyseur qui permet une sélection en énergie des photoélectrons est constitué de deux électrodes hémisphériques de 150 mm de rayon moyen. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arrivent au détecteur. Cette énergie de passage conditionne la résolution en énergie. Pour nos analyses, cette énergie de passage a été fixée à 20 eV pour avoir un bon compromis entre la résolution et l'intensité. A la sortie de l'analyseur se trouvent six détecteurs multiplicateurs de type « channeltron » qui créent des électrons secondaires directement exploitables par le système d'acquisition.

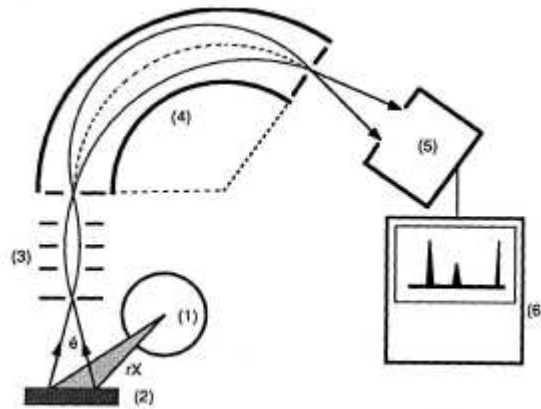


Figure 2.8 Schéma de l'XPS : 1) source X, 2) échantillon à analyser, 3) lentilles, 4) analyseur hémisphérique 5) détecteurs 6) système d'analyse des données

### 2.III.1.2. Quantification chimique

L'XPS permet la quantification de la composition de l'échantillon car l'intensité d'un pic photoélectrique d'un élément A ( $I_A$ ) est proportionnelle à sa densité  $n_A$  :

$$I_A \propto n_A \cdot S_A$$

$S_A$ , appelé facteur de Scofield, est propre à chaque élément et à chaque niveau électronique. Le facteur de Scofield, généralement assimilé à une section efficace de photoémission, est en fait le produit de facteurs instrumentaux et de facteurs physiques. Le facteur de Scofield de référence égal à 1 est celui du niveau  $1s$  du carbone [21].

La quantification XPS n'est pas absolue mais relative. Elle mesure les rapports stœchiométriques en pourcentage atomique. La reproductibilité de la quantification est d'environ 3 % et la précision de l'ordre de 20 à 30 %. Même si l'imprécision sur les valeurs absolues des concentrations est importante, les variations relatives de celles-ci sont précises. De plus, dans le cas de couches non homogènes, la quantification donnée n'est pas directement une moyenne de la composition, car les éléments en surface contribuent plus au spectre XPS que les éléments sous la surface (cf chapitre 2.III.1.3).

Pour réaliser la quantification des éléments, le traitement des spectres se fait en 3 étapes :

- **La détermination de la ligne de base** : les signaux XPS caractéristiques reposent sur un fond spectral important (photoélectrons freinés dans la couche analysée par chocs inélastiques avant de sortir de l'échantillon) qu'il faut retrancher pour avoir une estimation la plus précise possible de l'aire du pic photoélectrique à calculer. Il est donc important de définir la ligne de base délimitant ce fond spectral et les limites du spectre de part et d'autre du signal considéré : la méthode la plus couramment utilisée, et que nous utiliserons, est la méthode de Shirley [22]. La fonction de Shirley propose un fond inélastique sous le pic dont l'intensité à une énergie donnée est proportionnelle à celle des photoélectrons émis aux énergies cinétiques immédiatement supérieures. Elle présente une forme en S entre deux extrémités prises de part et d'autre du pic XPS. Cette expression empirique est très largement adoptée dans la pratique. Pour chaque spectre, l'aire finale correspond donc à la surface délimitée par l'enveloppe du spectre, la ligne de base et les deux extrémités de part et d'autre du pic. D'autres méthodes peuvent être utilisées pour le calcul de la ligne de base : la forme linéaire et la procédure de Tougaard [23].
- **La décomposition spectrale** : elle consiste à déterminer dans une enveloppe spectrale complexe la répartition des signaux élémentaires représentant les photoélectrons caractéristiques d'une orbitale, d'un atome et d'un environnement chimique donné. Cette

décomposition nécessite de choisir un nombre défini de composantes pour lesquelles seront fixés ou calculés les paramètres suivants : la position en énergie de liaison, la hauteur du pic, la largeur à mi-hauteur et la forme du pic (gaussienne, lorentzienne ou combinée). L'aire de chaque pic est déterminée en utilisant la convolution d'une lorentzienne (largeur naturelle de la raie) et d'une gaussienne (tenant compte de l'élargissement instrumental). Une régression numérique permet d'ajuster certains paramètres comme l'énergie centrale, l'intensité et la largeur à mi-hauteur de chaque pic.

- **La quantification** : une fois le traitement des spectres réalisé, la proportion atomique d'un élément A parmi un ensemble d'éléments chimiques est donnée par :

$$[A] = \frac{I_A}{\sum_k \frac{I_k}{S_k}}$$

$I_k$  et  $S_k$  sont l'intensité et le facteur de scoefield correspondant à un élément  $k$ . La somme des concentrations de tous les éléments est égale à 100 %. La précision des mesures est de  $\pm 20$  à 30 %.

### 2.III.1.3. Profondeur d'analyse et mesure d'épaisseur

#### a. Libre parcours moyen [16]

Tous les photoélectrons émis par un atome avec une énergie  $E_0$  ne s'échappent pas de la surface avec cette énergie. En effet, ils peuvent également subir des collisions inélastiques et quitter la surface avec une énergie cinétique plus faible, ou être absorbés par le matériau et ne pas atteindre la surface. Pour quantifier cela, on définit le libre parcours moyen des électrons à travers le matériau,  $\lambda$ , à partir du modèle simple suivant : soit le flux  $I$  de photoélectrons d'énergie  $E_0$  émis à la profondeur  $z$  de l'échantillon, et  $I_0$  le flux de photoélectrons atteignant la surface avec la même énergie  $E_0$ . La variation du flux  $I$  par unité de profondeur est donnée par la formule suivante :

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma NI$$

Où  $N$  est la densité de particules cibles dans le matériau supposé homogène, et  $\sigma$  est la section efficace de collision inélastique. Par intégration, la loi d'atténuation s'écrit :

$$I_0 = I \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \text{ avec } \lambda = \frac{1}{\sigma N}$$

Le libre parcours moyen  $\lambda$ , est une grandeur empirique qui dépend de l'énergie cinétique initiale  $E_0$  du photoélectron ainsi que de la nature du matériau, de sa composition chimique, de sa structure et de sa densité.  $\lambda$  varie de quelques Angströms à quelques dizaines d'Angströms dans la gamme d'énergies comprises entre quelques dizaines d'eV et quelques keV. La figure 2.9 montre quelques valeurs expérimentales obtenues pour  $\lambda$  en fonction du matériau et de l'énergie cinétique du photoélectron.

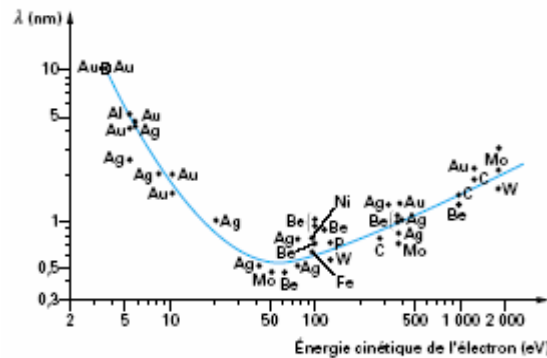


Figure 2.9 Libre parcours moyen calculé pour différents matériaux [20]

Les valeurs de libre parcours moyen ont été théoriquement calculées par différents auteurs [24,25,26,27,28].

### b. Profondeur analysée

La profondeur analysée n'est pas limitée par la profondeur de pénétration des rayons X dans le matériau (qui est de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$ ), mais par la capacité du photoélectron (qui subit de nombreux chocs inélastiques) à atteindre la surface. La proportion de photoélectrons émis à la profondeur  $z$  et atteignant la surface avec leur énergie cinétique initiale  $E_0$  et un angle d'échappement  $\theta$  est donnée par :

$$\frac{I_0}{I} = \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos \theta}\right).$$

D'après cette formule, 95 % des photoélectrons analysés proviennent d'une profondeur inférieure à  $z = 3\lambda \cos \theta$  sans avoir subi de collision. Seulement 5 % du signal provient donc d'une profondeur supérieure. C'est pour cela qu'on considère que la profondeur analysée en XPS est de l'ordre de  $3\lambda \cos \theta$  avec  $\theta$  l'angle d'émission du photoélectron mesuré par rapport à la normale (cf figure 2.10).

La profondeur analysée dépend donc de l'énergie du photoélectron et du matériau. Cette grandeur est typiquement de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui classe l'XPS parmi les techniques d'analyse de surface.

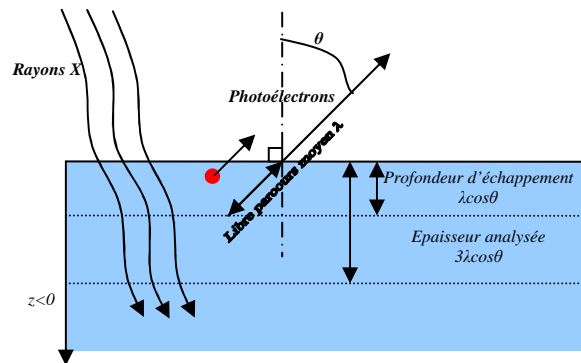


Figure 2.10 Définition du libre parcours moyen

### c. Mesure d'épaisseur par XPS

Le flux de photoélectrons issus d'un niveau de cœur d'un élément A considéré et provenant d'une couche d'épaisseur  $dz$  située à la profondeur  $z$  ( $z < 0$ ) est exprimé par :

$$dI = I_A^\infty \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos \theta}\right) \frac{dz}{\lambda \cos \theta}$$

Où  $I_A^\infty$  est le flux de photoélectrons qui serait mesuré sur un échantillon semi infini du matériau A.

Lorsque l'échantillon analysé par XPS peut être modélisé par un matériau bicouche (couches d'épaisseur  $e$  d'un matériau B sur un matériau A), cette relation devient pour l'élément A :

$$dI_A = I_A^\infty \exp\left(\frac{z+e}{\lambda_A \cos \theta}\right) \exp\left(\frac{-e}{\lambda_B \cos \theta}\right) \frac{dz}{\lambda_A \cos \theta} \text{ pour } z < -e$$

Dans cette équation,  $\lambda_B$  correspond au libre parcours moyen des photoélectrons du matériau A dans le matériau B.

On peut estimer par intégration la contribution XPS de chaque élément :

$$I_A = I_A^\infty \left( \int_{-\infty}^{-e} \exp\left(\frac{z+e}{\lambda_A \cos \theta}\right) \left(\frac{-e}{\lambda_B \cos \theta}\right) \frac{dz}{\lambda_A \cos \theta} \right) = I_A^\infty \exp\left(\frac{-e}{\lambda_B \cos \theta}\right)$$

$$I_B = I_B^\infty \left( \int_{-e}^0 \exp\left(\frac{z}{\lambda_B \cos \theta}\right) \frac{dz}{\lambda_B \cos \theta} \right) = I_B^\infty \left( 1 - \exp\left(\frac{-e}{\lambda_B \cos \theta}\right) \right)$$

A partir de ces deux formules, on peut définir deux protocoles de mesure d'épaisseur par XPS :

- Si  $I_A^\infty$  et  $\lambda_B$  (libre parcours moyen des photoélectrons de l'élément A dans la couche B) sont connus, l'épaisseur de la couche A est définie par  $e = \lambda_B \cos \theta \ln\left(\frac{I_A^\infty}{I_A}\right)$ . Généralement

$I_A^\infty$  est difficile à estimer car il dépend de l'intensité de la source (qui peut varier d'une expérience à une autre) ainsi que de la position de l'échantillon dans la chambre d'analyse qui n'est pas parfaitement reproductible.

- Si  $R_0 = \frac{I_A^\infty}{I_B^\infty}$  est connu, et que l'on peut supposer que les libres parcours moyens des photoélectrons du matériau A et du matériau B dans le matériau B sont connus et égaux, l'épaisseur de la couche est définie par  $e = \lambda_B \cos \theta \ln\left(R_0 \frac{I_B}{I_A} + 1\right)$ . Le rapport  $R_0$  ne dépend plus de l'intensité de la source X, et est donc constant. Cependant, il reste difficile à estimer, car nécessite deux substrat des matériaux A et B sur une même plaque, ou une très bonne reproductibilité de la source au moment de la mesure de  $R_0$ .

### 2.III.1.4. Analyse topographique chimique par XPS

Une méthode expérimentale, appelée « analyse topographique chimique » a été développée au laboratoire afin de séparer les contributions provenant des flancs, des fonds et des sommets des structures [12,29]. Un réticule appelé « masque XPS » a été dessiné pour ces analyses. Ce masque est un assemblage de plusieurs réseaux de tranchées, de trous, de zones ouvertes (matériau à graver sans motifs) et de zones masquées (matériau de masque sans motifs). L'aire de chaque zone est de  $9 \text{ mm}^2$  ( $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ), ce qui permet d'analyser une zone précise par XPS. Le signal enregistré est une moyenne statistique caractéristique des photoélectrons émis par l'ensemble des structures identiques présentes dans la zone visée. L'axe central de l'analyseur en énergie est fixé à  $45^\circ$  par rapport à la normale à la plaque. Seuls les photoélectrons émis à  $45^\circ$  vers l'analyseur d'énergie sont détectés avec un angle d'acceptance de l'analyseur de  $\pm 6^\circ$ . La possibilité de tourner la plaque autour de son axe vertical permet d'orienter et d'analyser les structures selon deux « modes » (cf figure 2.11) :

- le mode « parallèle » dans lequel les tranchées sont parallèles au plan de l'analyseur. Seuls les fonds et les sommets des tranchées sont analysés dans ce mode.
- le mode « perpendiculaire » dans lequel les tranchées sont perpendiculaires au plan de l'analyseur. Pour des rapports d'aspect supérieurs à 1 (la largeur de la tranchée est inférieure à la profondeur de la tranchée), seuls les flancs et les sommets des tranchées sont analysés. La hauteur de flanc analysée est égale à la largeur de la tranchée, et dépend donc de la zone XPS analysée.

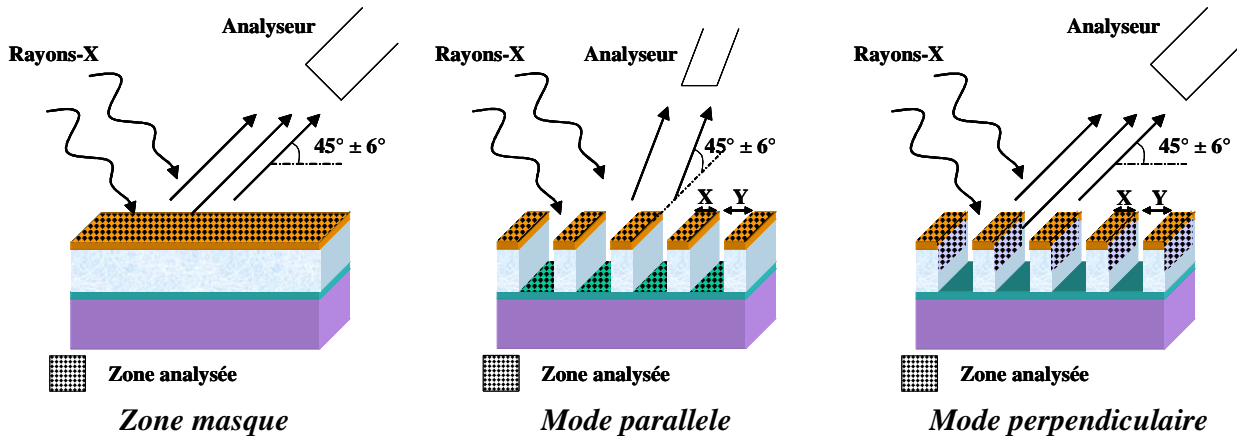


Figure 2.11 Technique d'analyse topographique chimique par XPS

Si on fait l'hypothèse que la composition du masque est identique sur les réseaux à la composition du masque dans les zones sans motifs, on peut séparer la contribution du masque de la contribution du fond des tranchées en mode parallèle et du flanc des tranchées en mode perpendiculaire.

En effet, en appelant  $X$  la largeur de la ligne, et  $Y$  la largeur de la tranchée (cf figure 2.11) la contribution du masque représente  $\frac{X}{X+Y}$  de la contribution du réseau, et le fond (en mode parallèle) ou le flanc (en mode perpendiculaire) représente  $\frac{Y}{X+Y}$  de la contribution du réseau. Les longueurs  $X$  et  $Y$  sont déterminées par microscopie à balayage (cf chapitre 2.V.2) et correspondent donc aux dimensions réelles des tranchées. Ainsi, pour un élément  $A$  donné, on a :

$$[A]_{\text{flancs}} = \frac{X+Y}{Y} \left( [A]_{\text{perpendiculaire}} - \frac{X}{X+Y} [A]_{\text{masque}} \right)$$

$$[A]_{\text{fond}} = \frac{X+Y}{Y} \left( [A]_{\text{parallèle}} - \frac{X}{X+Y} [A]_{\text{masque}} \right)$$

Avec  $[A]_i$  la concentration de l'élément  $A$  calculée sur les flancs, calculée au fond des tranchées, mesurée en mode perpendiculaire, mesurée en mode parallèle, ou mesurée sur la zone masque.

En appliquant cette formule à tous les éléments, on peut remonter à la concentration de tous les éléments sur les flancs et sur les fonds des motifs.

Cette méthode permet donc d'approximer la composition chimique des flancs et des fonds des tranchées. Cependant, il faut garder en mémoire que cette méthode est peu précise. En effet, on néglige par exemple la contribution du flanc du masque sur la composition des flancs des tranchées. De plus, même si les mesures des paramètres  $X$  et  $Y$  sont effectuées au MEB, leur imprécision est de l'ordre de 5 nm. Enfin, la déconvolution des spectres ayant plusieurs contributions (flancs et masque par exemple) est extrêmement complexe. Les compositions données sont donc à considérer

de manière relative. De plus, en raison de toutes ces incertitudes, on ne cherchera pas à déterminer l'environnement chimique des constituants des flancs et du fond des tranchées.

### 2.III.1.5. Analyse des dépôts sur les parois des réacteurs

L'XPS peut également être utilisé pour étudier les dépôts qui se forment sur les parois des réacteurs pendant un procédé de gravure. Pour cela, un protocole expérimental a été mis au point au LTM [30]. La technique consiste à reproduire sur un échantillon d'alumine (matériau constituant les parois des réacteurs) les conditions plasmas auxquelles sont soumises les parois du réacteur. Sur l'échantillon, des dépôts identiques à ceux formés sur les parois du réacteur se forment donc et peuvent être analysés par XPS.

Si on suppose que le plasma est homogène, on a le même flux d'espèces neutres et d'ions sur les parois du réacteur et les plaques à graver. Les conditions plasmas diffèrent donc entre les parois du réacteur et la plaque à graver par l'énergie des ions incidents. La technique d'analyse des dépôts sur les parois du réacteur consiste à polariser l'échantillon au même potentiel que les parois du réacteur, c'est-à-dire au potentiel flottant. Pour cela, l'échantillon est surélevé au dessus de la plaque.

En effet, pour une hauteur d'échantillon  $d_{entrefefer}$  au dessus de la plaque, le potentiel appliqué au substrat par rapport au plasma se répartit entre le potentiel de gaine et le potentiel de l'échantillon selon l'association en parallèle de deux condensateurs (cf figure 2.12). Le potentiel de l'échantillon  $V_{ech}$  vaut alors :

$$V_{ech} = V_{RF} - V_{gaine}$$

$$V_{ech} = \frac{C_{gaine}}{C_{gaine} + C_{entrefefer}} V_{RF}$$

Avec  $C_{gaine} = \frac{\epsilon_0 S}{d_{gaine}}$  et  $C_{entrefefer} = \frac{\epsilon_0 S}{d_{entrefefer}}$  les capacités respectives de la gaine et de l'entrefefer.  $V_{RF}$

est le potentiel de polarisation de la plaque par rapport au plasma et  $S$  la surface de l'échantillon.

Si l'échantillon est suffisamment surélevé, la capacité  $C_{entrefefer}$  devient négligeable et le potentiel de la gaine devient donc négligeable devant le potentiel de l'échantillon (estimé par rapport au potentiel de la plaque à graver). Les ions atteignant l'échantillon surélevé sont donc peu énergétiques, comme ceux atteignant les parois du réacteur. La hauteur  $d_{entrefefer}$  à laquelle l'échantillon doit être surélevé au dessus de la plaque est d'autant plus importante que la densité électronique du plasma est faible [30].

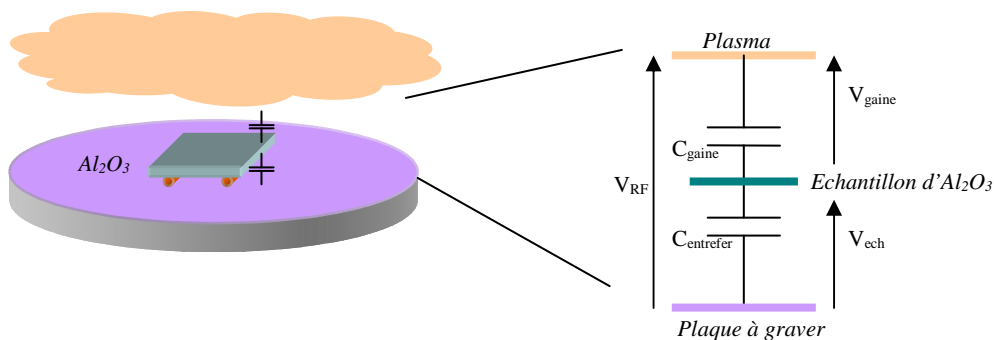


Figure 2.12 Technique d'analyse en échantillon surélevé

Dans le réacteur DPS, Joubert et al ont estimé à 3 mm l'épaisseur nécessaire à l'écrantage du champ électrique [30]. L'analyse des dépôts sur les parois est donc réalisé en surélevant un échantillon d'alumine ( $\sim 6 \text{ cm}^2$ ) au dessus d'une plaque, par 4 cylindres d'adhésif Kapton de 3 mm de diamètre. Le transfert de cet échantillon sous vide du réacteur DPS dans la chambre d'analyse XPS nous informe sur la composition des dépôts se formant sur les parois du réacteur pendant la gravure.

Ce protocole a été adapté pour le réacteur eMax. Nous avons montré que dans ce réacteur, l'échantillon doit être surélevé de 6 mm pour écranter le champ électrique [31]. Avec notre dispositif expérimental, il n'est pas possible de transférer des échantillons surélevés de 6 mm dans la chambre d'analyse XPS. Les analyses des parois du réacteur sont donc réalisées ex-situ pour le réacteur eMax. Dans ce cas, l'analyse des dépôts sur les parois est réalisé en surélevant un échantillon d'alumine ( $\sim 6 \text{ cm}^2$ ) au dessus d'une plaque, par 2 fois 4 cylindres d'adhésif Kapton de 3 mm de diamètre. L'échantillon est donc surélevé de 6 mm. Après l'exposition au plasma, on sort la plaque, et on colle l'échantillon sur un support (plaque de silicium) pour l'analyser à l'XPS.

Au cours de cette thèse, ce type d'analyse sera utilisé pour déterminer la composition des dépôts se formant sur les parois pour les procédés de gravure considérés. L'efficacité des procédés de nettoyage sera également vérifiée par cette méthodologie [31] en exposant des échantillons d'alumine à un plasma de gravure (pour simuler le dépôt) puis de nettoyage (pour analyser les parois après la gravure et le nettoyage). Les échantillons surélevés seront également utilisés pour estimer l'importance de l'énergie des ions dans certains procédés (cf chapitre 5.III.1.1), ainsi que pour estimer le dépôt d'espèces sur les flancs de tranchées (cf chapitre 4.III.1.2). Dans ces conditions, on utilise cette technique pour reproduire les conditions plasmas au niveau de la plaque, mais avec un bombardement ionique de faible énergie.

Ce protocole expérimental présente une limitation importante en raison de l'isolation thermique de l'échantillon. En effet, la température de l'échantillon surélevé n'est pas régulée pendant le procédé, et augmente donc au cours du temps. Dans le réacteur DPS, une augmentation de la température jusqu'à  $90^\circ\text{C}$  est estimée pour un procédé de gravure de 60 s. Dans le réacteur eMax, une augmentation de la température jusqu'à  $40^\circ\text{C}$  a été estimée pour un procédé par plasma de 10 s, et jusqu'à  $80^\circ\text{C}$  avec un procédé de 20 s. Cependant, la température des parois des réacteurs est généralement de cet ordre de grandeur, et on peut donc considérer que les dépôts formés sur l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont représentatifs des dépôts formés sur les parois des réacteurs pour des procédés par plasmas courts.

### **2.III.1.6. Caractérisation des matériaux diélectriques par XPS**

L'XPS a été utilisé pour caractériser les deux matériaux diélectriques que nous utiliserons au cours de cette thèse : le SiOCH poreux et le SiOCH hybride. Des caractérisations détaillées de ces matériaux sont également présentées aux chapitres 5.II et 5.V.

#### ***a. Le SiOCH poreux***

Sur la figure 2.13, on voit un spectre XPS large (entre 0 et 1000 eV) du matériau SiOCH poreux. Ce matériau est composé de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène (qu'on ne détecte pas par XPS). La quantification des éléments obtenue par XPS (qui ne prend donc pas en compte l'hydrogène) donne 37 % de silicium, 17 % de carbone, et 46 % d'oxygène. Les spectres des niveaux de cœur de ces éléments ne présentent qu'une contribution. Comme le matériau est isolant, il se charge positivement en émettant des photoélectrons (de l'ordre de quelques Volts). Cependant, cette charge est constante au cours du temps, et nous pouvons donc recalibrer nos spectres en connaissant la position d'un des pics. Ceci est fait ici en fixant la position du pic  $\text{O}1s$  à 532,5 eV [32]. Le silicium est ainsi positionné à 102,7 eV, et le carbone à 284,4 eV.

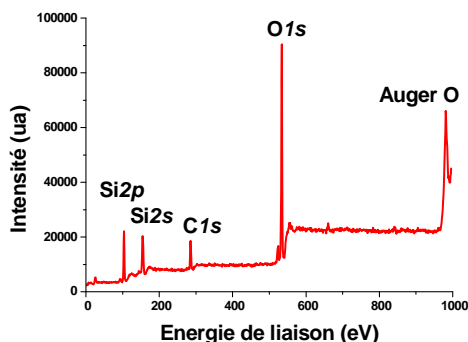


Figure 2.13 Spectre XPS large du matériau SiOCH poreux

### *b. Le SiOCH hybride*

Le spectre XPS large du matériau hybride est présenté sur la figure 2.14. On voit sur ce spectre que le matériau est également composé de silicium, d'oxygène et de carbone. La quantification des éléments obtenue par XPS (qui ne prend donc pas en compte l'hydrogène) est : 30 % de silicium, 29 % de carbone, et 41 % d'oxygène. Les spectres ont également été calés en positionnant le pic *O1s* à 532,5 eV.

Sur le spectre large du matériau hybride, on voit que les pics Auger de l'oxygène ne sont pas positionnés à la même énergie que pour le matériau poreux. Cette différence s'explique par la source X utilisée pour l'analyse : le matériau poreux a été analysé avec une source Al (1486,6 eV). Les électrons Auger (~ 500 eV) ont donc une énergie de liaison apparente de ~ 980 eV. Le matériau hybride a été analysé avec une source Mg (1253,6 eV). Les électrons Auger ont donc une énergie de liaison apparente décalée de  $1486,6 - 1253,6 = 233$  eV par rapport aux analyses avec la source Al, soit ~ 750 eV.

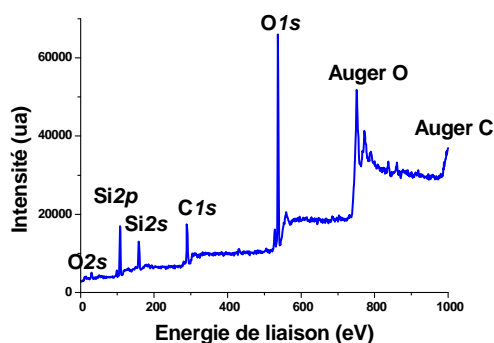


Figure 2.14 Spectre XPS large du matériau hybride

Contrairement au matériau poreux, le spectre du niveau de cœur *C1s* du matériau hybride présente plusieurs contributions (cf figure 2.15). Ces contributions positionnées à 284,7 eV, 286,4 eV et 288,9 eV sont respectivement attribuées aux liaisons Si-C ou C-C ou C-H, C-O et C=O, et représentent 18 %, 9 % et 1 % de la composition de la surface. Le silicium est quant à lui positionné à 102,4 eV. Sur le pic de l'oxygène, le déplacement chimique entre les énergies de liaison O-Si et C-O ou C=O est trop faible pour pouvoir discriminer les différents environnements.

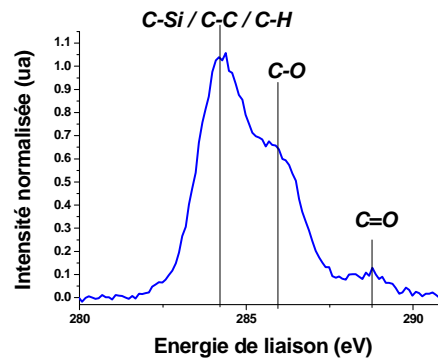


Figure 2.15 Spectre XPS du niveau de cœur  $C1s$  du matériau hybride

## 2.III.2.XRR

### 2.III.2.1.Description de la technique

Une seconde technique de caractérisation de la surface a été utilisée au cours de cette thèse. Cette technique de caractérisation, appelée XRR pour X-Ray Reflectometry est basée sur la réflexion d'un faisceau de rayons X à angle rasant à la surface d'un matériau [33,34,35]. On mesure l'intensité des rayons X réfléchis en fonction de l'angle d'incidence. Cette technique est non destructive et adaptée aux couches minces [36].

Lorsqu'un faisceau lumineux franchit une interface, la loi de Descartes prédit que l'angle de réfraction  $i_2$  peut être déterminé par :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$$

Avec  $n_1$  et  $n_2$  les indices des matériaux 1 et 2 et  $i_1$  et  $i_2$  les angles référencés par rapport à la normale à l'interface.

Cette relation reste valable dans le cas d'un faisceau de rayons X atteignant une surface avec un angle rasant. Dans le domaine des rayons X, tous les matériaux ont un indice optique légèrement inférieur à 1. On peut écrire  $n=1-\delta$  avec  $n$  l'indice optique du matériau et  $\delta$  un nombre positif très petit (de l'ordre de  $10^{-6}$ ). Ce terme correctif est proportionnel à la densité électronique du matériau et au carré de la longueur d'onde. Il peut être approché par la formule :

$\delta = 1,3 \cdot 10^{-4} \rho \cdot \lambda^2$  avec  $\rho$  la masse volumique du matériau ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau (nm). En posant  $\theta=90-i_1$ , l'angle d'incidence mesuré par rapport à l'interface, on a :

$$\cos \theta = n \sin i_2 = (1 - \delta) \sin i_2$$

Il existe donc un angle critique  $\theta_c$  au dessous duquel la réflexion est totale. Cet angle critique peut alors s'exprimer par :

$$\cos \theta_c = 1 - \delta = 1 - 1,3 \cdot 10^{-4} \rho \cdot \lambda^2$$

L'angle critique est donc directement lié à la masse volumique du matériau de la surface [33]. Pour les angles supérieurs à l'angle critique, une partie du rayonnement est réfléchi, et une partie est réfractée dans le matériau. Si l'échantillon est un matériau bicouche, il peut exister un second angle critique, correspondant à la réflexion totale sur le substrat. Cet angle est observable si le substrat est plus dense que le matériau en surface.

A l'interface entre le matériau et le substrat, le faisceau est à nouveau réfléchi et réfracté dans le substrat. Le faisceau réfléchi revient vers la surface qu'il peut franchir. Ce faisceau de rayons X s'ajoute au faisceau directement réfléchi, ce qui peut donner lieu à des interférences. Les

franges d'interférences observées par XRR sont appelées franges de Kiessig, et résultent de l'interférence entre les rayons X réfléchis aux deux interfaces (air/couche mince et couche mince/substrat). La période des oscillations dépend de la différence de chemin optique entre les deux ondes, ce qui permet de déduire l'épaisseur du matériau par la formule approchée [33,34]:

$$e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta}$$

Avec  $e$  l'épaisseur de la couche mince,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident, et  $\Delta\theta$  la période des franges d'interférence.

Le principe de l'XRR est représenté sur le schéma de la figure 2.16.

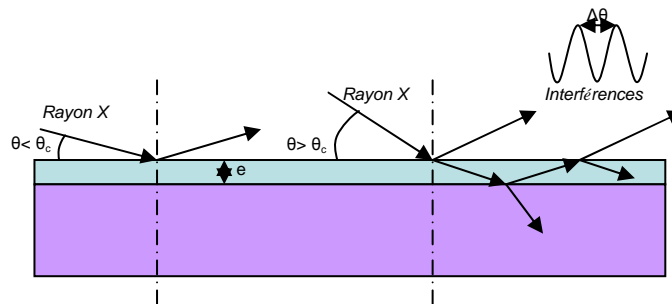


Figure 2.16 Principe de mesure XRR

L'utilisation rigoureuse de l'XRR nécessite la modélisation de l'échantillon. Des logiciels proposent d'extraire l'épaisseur et la masse volumique par modélisation et approximation. Au cours de cette thèse, des empilements très complexes seront utilisés. Leur modélisation rigoureuse est impossible. Nous utiliserons simplement l'XRR pour observer l'augmentation relative de la masse volumique à la surface par l'estimation de l'angle critique, sans donner de valeur absolue. L'épaisseur totale de la couche mince sera estimée par la formule précédente. Une précision de 1 % est ainsi obtenue.

Dans cette étude, nous utiliserons un appareil XRR de type J VX5200T1 commercialisé par Jordan Valley. Il utilise la ray  $K\alpha$  du cuivre comme source de rayons X ( $\lambda=0,154$  nm), et un réseau de détecteurs Solid State pour les mesures. La taille du faisceau est  $0,5$  cm<sup>2</sup>. Des plaques de 200 mm de diamètre peuvent être caractérisées. Plus de détails de l'appareil sont fournis dans la littérature [36].

### 2.III.2.2. Caractérisation des matériaux diélectriques

#### a. Le SiOCH poreux

Sur la figure 2.17, on voit un spectre XRR du matériau SiOCH poreux. L'angle critique mesuré sur cet échantillon est de  $0,136^\circ$ , qui correspond à une masse volumique d'environ  $0,9$  g.cm<sup>-3</sup> en supposant que le matériau est homogène. L'échantillon présenté ici a une épaisseur de 340 nm, puisque la période des franges d'interférences est de  $0,013^\circ$  (estimée sur 20 franges).

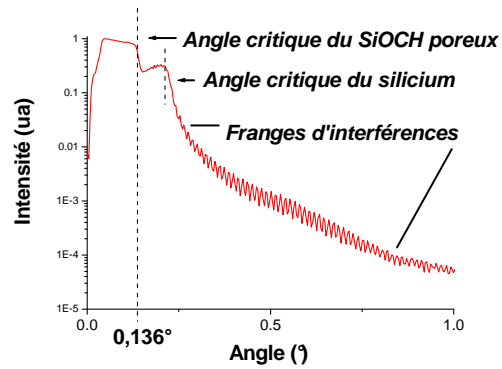


Figure 2.17 Spectre XRR du matériau SiOCH poreux

### ***b. Le SiOCH hybride***

Le matériau hybride a également été caractérisé par XRR (cf figure 2.18). L'angle critique mesuré est alors plus important ( $0,168^\circ$ ) puisque le matériau est plus dense en raison de la présence des porogènes. En supposant que le matériau est homogène, la masse volumique est alors estimée à  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ . Le spectre XRR présente une périodicité de  $0,012^\circ$ . Le matériau a donc une épaisseur de 366 nm.

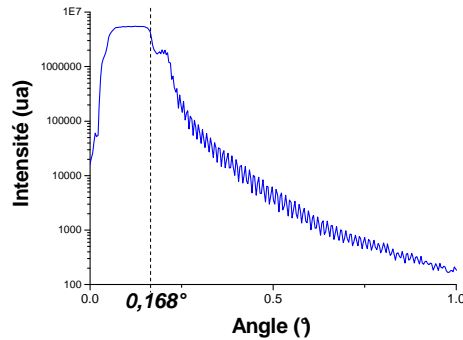


Figure 2.18 Spectre XRR du matériau hybride

## **2.IV. Les techniques de caractérisation du volume des matériaux**

Les techniques de caractérisations présentées ci-dessus permettent d'analyser le plasma ou d'étudier la surface d'un matériau. L'analyse combinée du plasma et de la surface du matériau exposé au plasma est généralement suffisante pour déterminer un mécanisme de gravure. Dans cette thèse, on utilisera des matériaux poreux et hybrides qui peuvent être dégradés en volume. Il est donc indispensable d'utiliser des techniques de caractérisation volumique pour étudier le comportement de ces matériaux lorsqu'ils sont exposés à un plasma [37]. Les techniques de caractérisation volumique utilisées sont la spectroscopie infrarouge, l'ellipsométrie, et la mesure de la constante diélectrique.

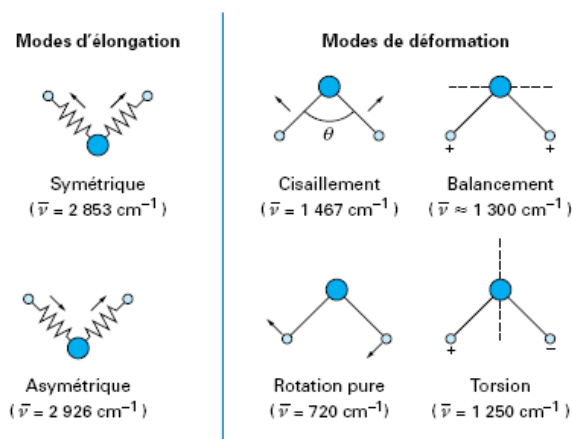
### **2.IV.1. Spectroscopie infrarouge**

#### **2.IV.1.1. Description de la technique**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR pour « *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy* ») est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé [38,39,40]. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité transmise. Le domaine infrarouge pour les nombres d'ondes compris entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  (soit des longueurs d'ondes comprises entre  $2,5$  et  $25\text{ }\mu\text{m}$  ou des fréquences comprises entre  $120$  et  $12\text{ THz}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et de ses symétries. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Pour interpréter les bandes observées, il faut se référer aux différents modes de vibration donnant lieu à une résonance. On distingue deux types de vibrations : les vibrations d'élongation (« *stretching* ») et les vibrations de déformation (« *bending* »). Pour un système à trois atomes non alignés, on a deux modes de vibrations d'élongation et donc deux fréquences : une vibration symétrique ( $\nu^s$ ) et une asymétrique ( $\nu^{as}$ ). Pour les vibrations de déformation, on distingue les déformations dans le plan : rotation (« *rocking* »,  $\beta$ ) ou cisaillement (« *scissoring* »,  $sc$ ) ; et les déformations hors du plan : balancement (« *wagging* »,  $\omega$ ) et torsion (« *twisting* »,  $\tau$ ). Ces déformations sont schématisées sur la figure 2.19.



**Figure 2.19** Modes de vibration pour un système à trois atomes non alignés : exemple des vibrations localisées d'un groupement  $\text{CH}_2$  [39]

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'intensité lumineuse transmise à travers cet échantillon. La figure 2.20 représente un spectromètre à transformée de Fourier. L'élément principal d'un spectromètre à transformée de Fourier est l'interféromètre de Michelson. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur un miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur un miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile et de la longueur d'onde. Le faisceau traverse alors l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur un détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme. Cet interférogramme est dû à la différence de chemin optique entre chaque fréquence du faisceau, qui est modulée par le mouvement du miroir. L'intensité lumineuse de cet interférogramme est une fonction du temps directement reliée au mouvement du miroir mobile. Chaque bande spectrale élémentaire est modulée avec une période proportionnelle au nombre d'onde qui lui correspond. On peut donc, grâce à la transformée de Fourier, les séparer et déterminer l'amplitude associée à chacune des bandes spectrales. On obtient alors un spectre qui représente l'intensité du signal en fonction du nombre d'onde. Ce spectre inclut les variations d'intensité du signal dues aux bandes d'absorption de l'échantillon analysé.

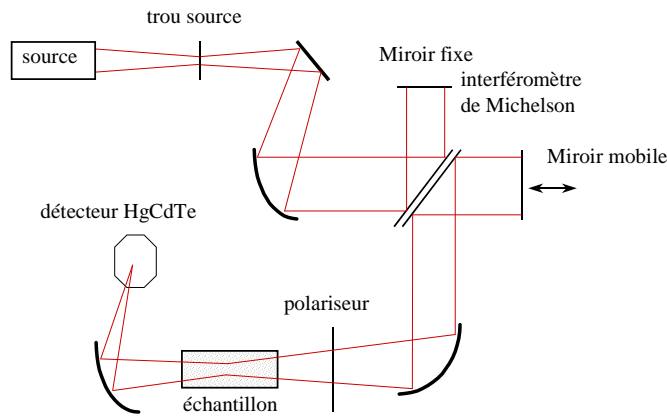


Figure 2.20 Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier que nous utiliserons dans cette étude est un QS500 de la société Biorad. La résolution de cet appareil est de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres sont obtenus à partir de 32 mesures successives. La plage de fréquences balayée couvre le domaine infrarouge moyen ( $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour éviter l'absorption d'humidité par les filtres et conserver une atmosphère stable, la chambre d'analyse se trouve sous flux d'azote. L'acquisition des spectres infrarouges est réalisée en transmittance. La transmittance  $T$  (exprimée en %) est telle que  $T=S/S_0$ , où  $S$  et  $S_0$  représentent respectivement les intensités du faisceau infrarouge incident et transmis. On remonte à l'absorbance  $A$  par la relation :

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

La loi d'absorption de l'intensité lumineuse par une substance dans un domaine spectroscopique quelconque est la loi de Beer-Lambert. Cette loi relie l'absorption de la lumière à la concentration de la substance à analyser par la relation [39] :

$$A = \kappa \cdot C \cdot e$$

Avec  $A$  l'absorbance,  $\kappa$  le coefficient d'absorption molaire, et  $e$  l'épaisseur du film à analyser. Dans le cas d'un matériau multicouche, l'additivité des absorbances est généralement admise, et on a donc :

$$A = \sum_i \kappa_i \cdot C_i \cdot e_i$$

Dans nos études, le matériau à analyser est déposé sur une plaque de silicium. Il est donc nécessaire de soustraire le spectre du silicium de l'absorbance obtenue pour l'échantillon complet. De plus, des réflexions parasites peuvent avoir lieu aux différentes interfaces et créer des interférences qui se retrouvent dans le spectre FTIR sous la forme d'une ligne de base. On soustrait cette ligne de base par une courbe de type « *spline* » (fonction définie par morceaux par des polynômes).

Lorsque des matériaux sont homogènes et d'épaisseurs différentes, la comparaison est simplifiée par une normalisation des spectres par l'épaisseur du matériau. Cependant, pour des matériaux non homogènes, une telle normalisation est incorrecte et les spectres doivent être comparés sans normalisation.

## 2.IV.1.2.Caractérisation des matériaux diélectriques

### a.Le SiOCH poreux

Le volume du matériau SiOCH poreux a été analysé par FTIR. Sur le spectre FTIR de ce matériau (cf figure 2.21), on discerne plusieurs bandes d'absorption caractéristiques. La bande d'absorption principale est située entre  $950$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande présente un pic majoritaire ( $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ ), et un épaulement ( $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspondent aux liaisons Si-O-Si dans différentes configurations [37,40]. Un pic d'absorption à  $1275\text{ cm}^{-1}$  est représentatif de liaisons Si-CH<sub>3</sub>. On voit également sur le spectre FTIR une bande d'absorption entre  $650\text{ cm}^{-1}$  et  $950\text{ cm}^{-1}$  attribuée principalement aux liaisons Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (avec n compris entre 1 et 3). Enfin, un pic d'absorption à  $2970\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des liaisons C-H dans les groupements méthyle [40]. Plus de détails sur les modes de vibration des liaisons associés aux pics d'absorbance sont donnés dans la littérature [40,41,42].

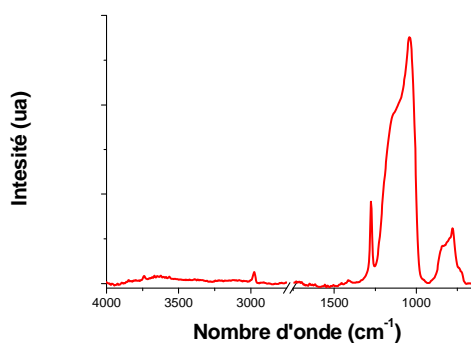


Figure 2.21 Spectre FTIR du matériau SiOCH poreux

Grill et al ont proposé une déconvolution du pic SiOSi par trois gaussiennes, correspondant aux liaisons de type cage (« *cage* »), réseau (« *network* ») et sous oxyde en réseau (« *networked suboxide* ») aux positions  $1135$ ,  $1063$  et  $1023\text{ cm}^{-1}$  respectivement [42]. Ces positions correspondent à des angles Si-O-Si décroissants. Sur la figure 2.22, on a représenté la déconvolution du pic SiOSi avec cette procédure. Une gaussienne est également utilisée pour quantifier le pic Si-CH<sub>3</sub>. Grâce à cette déconvolution, on peut quantifier :

- La déplétion en groupements méthyle, en suivant l'évolution du rapport des aires des pics Si-CH<sub>3</sub> et Si-O-Si (la somme des trois gaussiennes).
- La modification de la structure du matériau, en suivant l'évolution du rapport des aires des pics SiOSi « *cage* » et « *network* » [42,43]

Ce protocole de déconvolution est controversé, et nous ne nous attarderons donc pas sur l'identification précise de la structure de la matrice du matériau. L'évolution du rapport « *cage/network* » ne sera donc utilisée que dans le but d'illustrer une restructuration du matériau, sans préciser la nouvelle structure du matériau. De plus, la déplétion en groupement méthyle ainsi estimée dépend de la quantité de liaisons Si-CH<sub>3</sub>, mais également de la quantité de liaisons Si-O-Si. La mesure de la déplétion en groupements méthyle correspond donc à l'évolution de la quantité de carbone (Si-CH<sub>3</sub>) par rapport à la quantité d'oxygène (Si-O-Si) dans le matériau. Ce protocole de mesure est classiquement utilisé dans la littérature.

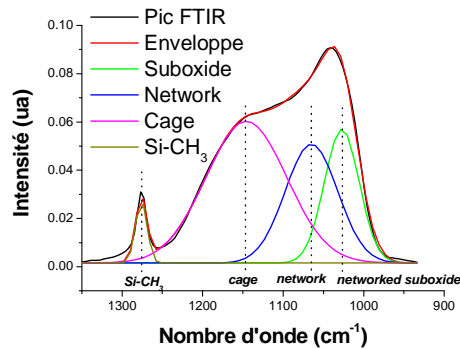


Figure 2.22 Procédure de déconvolution du pic SiOSi proposée par Grill et al [42]

### *b. Le SiOCH hybride*

Le matériau hybride a également été caractérisé par FTIR. Sur le spectre FTIR de ce matériau (cf figure 2.23), on retrouve les bandes d'absorption d'un matériau SiOCH. De nouveaux pics sont cependant visibles sur ces spectres et attribués aux porogènes ou aux liaisons entre la matrice et les porogènes [44]. On observe en particulier une large bande d'absorption entre 3000 et 3700  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux liaisons Si-OH ou  $\text{H}_2\text{O}$  qui traduisent une reprise d'eau dans le matériau (confirmée par un petit pic à 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) et de liaisons Si-OH typiques d'un matériau SiOCH dont la réticulation n'est pas complète. Cette bande d'absorption est également représentative des liaisons hydrogène que forme les porogènes avec la matrice. Les liaisons Si-OH sont également caractérisées par un pic à 950  $\text{cm}^{-1}$ . Un pic présent à 1738  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux liaisons C=O qui sont observées par XPS. Contrairement au matériau poreux qui présente un seul pic à 2970  $\text{cm}^{-1}$ , le matériau hybride présente une bande d'absorption entre 2840 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux liaisons C-H dans les groupes  $\text{CH}_n$  avec  $n = 1, 2$  ou 3. Enfin, un pic peut également être observé à 1263  $\text{cm}^{-1}$ , et correspond aux liaisons C-O.

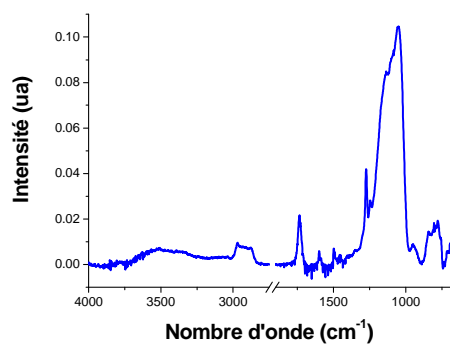


Figure 2.23 Spectre FTIR du matériau hybride

La déconvolution du pic SiOSi est extrêmement complexe dans le cas du matériau hybride, car la présence des porogènes implique de nouveaux pics peu résolus (e.g. le pic à 1263  $\text{cm}^{-1}$ ) dans la zone d'intérêt. Comme le C-O a également d'autres contributions aux nombres d'onde compris entre 950 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ , il est probable que des pics non résolus soient également inclus dans la contribution Si-O-Si. La quantification de la déplétion en groupements méthyle et de l'évolution de la structure du matériau devient donc très délicate, avec des incertitudes supérieures à 20 %.

A partir des spectres FTIR du matériau hybride, on peut estimer la perte en porogènes en suivant l'évolution du rapport des aires du pic C=O (estimée par une gaussienne) et SiOSi. Cette quantification présente aussi des incertitudes supérieures à 20 %, et est probablement sous-estimée par la présence de pics attribués aux porogènes sous le pic SiOSi.

## 2.IV.2.Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique non destructive de caractérisation du volume d'un matériau, basée sur le changement de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur une interface. Lorsqu'elle est utilisée pour caractériser un film, l'ellipsométrie exploite également les interférences créées par les réflexions aux deux interfaces du film [45,46]. Par ellipsométrie, on peut déterminer l'indice optique d'un matériau, et son épaisseur. Lorsqu'elle est utilisée dans un système porosimétrique, on peut également déterminer le taux de porosité du matériau [47,48,49].

### 2.IV.2.1.Ellipsométrie Spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique mesure pour une gamme spectrale l'intensité lumineuse issue de la réflexion d'un faisceau lumineux polarisé sur une surface.

La lumière est une onde électromagnétique plane. Son vecteur champ électrique  $\vec{E}_i$  peut se décomposer en deux nombres complexes suivant deux axes (cf figure 2.24) :

$\vec{E}_i^p$  : composante parallèle au plan d'incidence,

$\vec{E}_i^s$  : composante perpendiculaire au plan d'incidence.

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

$$r_p \cdot E_i^p = E_r^p$$

$$r_s \cdot E_i^s = E_r^s$$

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

En pratique, les grandeurs mesurables simultanément par ellipsométrie sont les angles psi ( $\Psi$ ) et delta ( $\Delta$ ) donnés par la formule suivante :

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

Ces deux angles ellipsométriques reflètent le changement de polarisation elliptique en amplitude et en phase à la surface de l'échantillon. L'angle  $\Psi$  est compris entre 0 et 90° alors que l'angle  $\Delta$  est compris entre 0 et 360°. Les modules des coefficients de réflexion à l'interface air/milieu sont donnés par les relations de Fresnel, appliquées à la structure donnée dans la figure 2.24 :

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

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

où  $n_1$  est l'indice de la couche à analyser,  $\phi_i$  est l'angle d'incidence et  $\phi_t$  est l'angle de réfraction.

Dans le cas de l'analyse d'un film sur un substrat (cf figure 2.24), des réflexions à l'interface film/substrat ont également lieu et le faisceau réfléchi peut donner lieu à des interférences. Pour

exploiter le signal ellipsométrique, il faut donc faire appel à un modèle, et affiner les paramètres du modèle par rapport aux données expérimentales.

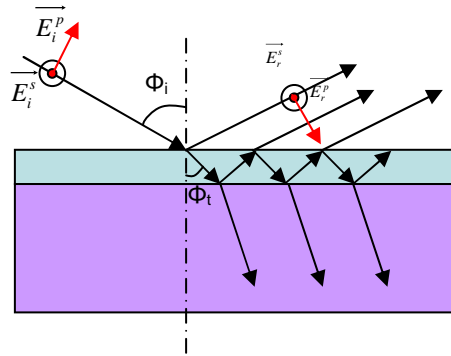


Figure 2.24 Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique détermine le signal ellipsométrique sur une gamme spectrale, typiquement comprise entre 1,5 eV et 5 eV (800 nm 370 THz, 250 nm 1200 THz) c'est-à-dire de l'ultraviolet jusqu'au visible. Dans cette gamme de longueurs d'onde, les matériaux sont généralement dispersifs, et il faut donc modéliser leur fonction de dispersion. Pour les matériaux diélectriques, on utilise généralement une fonction de dispersion de type Cauchy non absorbant :

$$n = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_3}{\lambda^4}; k = 0.$$

Pour déterminer l'épaisseur d'un film diélectrique par ellipsométrie, il faut donc déterminer 4 paramètres :  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  et l'épaisseur.

Dans le cas de matériaux non homogènes, il existe également des modèles. Cependant, ceux-ci demandent de nombreux paramètres et plusieurs modèles très différents peuvent donner des résultats identiques. Au cours de cette thèse, nous estimerons les matériaux inhomogènes par leur indice effectif. Ainsi, nous pourrions déterminer leur épaisseur et estimer leur modification par un changement de leur indice effectif.

L'appareil que nous utiliserons est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase (UVISEL MWL de Jobin Yvon) installé sur la chambre de gravure DPS. Il permet de travailler dans la gamme de longueur d'onde de 250 nm à 800 nm. La lumière d'une lampe au Xénon à haute pression est polarisée rectilignement grâce à un polariseur. La phase est modulée par réflexion sur un matériau biréfringent excité à 50 kHz. Le faisceau lumineux incident arrive avec un angle de  $72^\circ$  par rapport à la normale à la surface de l'échantillon, se réfléchit sur l'échantillon, passe à travers un analyseur avant de traverser un monochromateur. Le signal est ensuite analysé par un photodétecteur (tube photomultiplicateur). Il est enfin converti, amplifié et échantillonné par ordinateur. Le chemin parcouru par le faisceau est schématisé sur la figure 2.25.

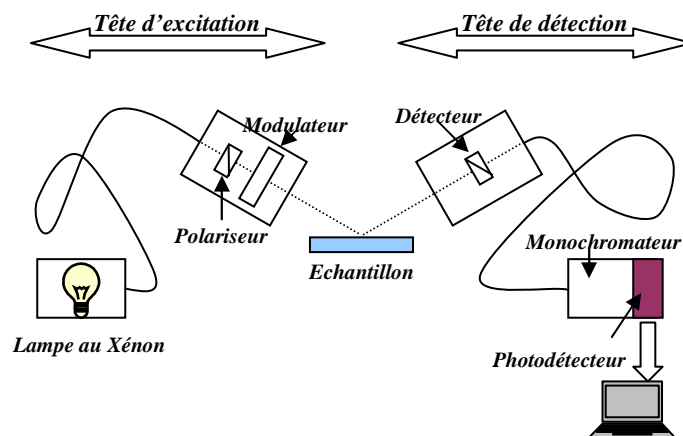


Figure 2.25 Dispositif optique de l'ellipsomètre

### 2.IV.2.2.Ellipsométrie Porosimétrique (EP)

L'ellipsométrie spectroscopique peut également être utilisée pour déterminer le taux de porosité d'un matériau [47,48,49]. Pour cela, le dispositif d'ellipsométrie est installé sur une chambre dans laquelle la pression partielle d'un solvant peut varier. Lorsque la pression partielle augmente, le solvant remplit progressivement les pores du matériau. Des spectres ellipsométriques sont acquis pour plusieurs pressions partielles de solvant. Pour chaque spectre, on peut alors estimer un indice optique effectif.

D'après l'approximation des milieux effectifs de Lorentz-Lorentz, la fraction de solvant adsorbé dans les pores est calculée pour chaque pression relative de solvant dans la chambre par l'équation :

$$\frac{n^2(P/P_s) - 1}{n^2(P/P_s) + 2} = (1 - V_{tot}) \frac{n_{mat}^2 - 1}{n_{mat}^2 + 2} + V_{fermé} \frac{n_{vide}^2 - 1}{n_{vide}^2 + 2} + V_{ouverts} \frac{n_{vide}^2 - 1}{n_{vide}^2 + 2} + V_{sol} \frac{n_{sol}^2 - 1}{n_{sol}^2 + 2}$$

Avec  $n(P/P_s)$ ,  $n_{mat}$ ,  $n_{vide}$  et  $n_{sol}$  les indices de réfraction de la couche, de la matrice (matériau sans les pores), du vide (1) et du solvant, et avec  $V_{tot}$ ,  $V_{fermé}$ ,  $V_{ouverts}$  et  $V_{sol}$  les volumes respectifs des pores, des pores fermés, des pores ouverts sans solvant, et des pores ouverts remplis de solvant.  $P$  est la pression dans la chambre, correspondant également à la pression partielle de solvant (en supposant la pression résiduelle négligeable), et  $P_s$  est la pression de vapeur saturante du solvant dans les conditions expérimentales.

Cette expression se simplifie en considérant  $n_i$  l'indice effectif du matériau estimé pour une pression partielle de solvant nulle par :

$$V_{sol}(P/P_s) = \frac{\frac{n^2(P/P_s) - 1}{n^2(P/P_s) + 2} - \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}}{\frac{n_{sol}^2 - 1}{n_{sol}^2 + 2}}$$

Le taux de porosité du matériau est alors donné par le volume de solvant absorbé à la pression de vapeur saturante. En général, les résultats d'EP sont présentés sous la forme de cycles d'adsorption et de désorption du solvant. Le rapport  $P/P_s$  varie alors de 0 à 1, puis de 1 à 0.

Les mesures d'ellipsométrie porosimétrique (EP) réalisées au cours de cette thèse seront effectuées dans le domaine du visible, sur un appareil EP12 commercialisé par SOPRA. Il est constitué d'un ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant couplé à une chambre sous vide. La pression dans la chambre varie de 1 mTorr jusqu'à la pression de vapeur saturante du solvant  $P_s$ . Deux solvants sont disponibles sur cet équipement. Nous avons utilisé le méthanol ( $P_s=115$  Torr,  $n=1,329$ ) et le toluène ( $P_s=25$  Torr,  $n=633$  nm). Les indices sont donnés à 633 nm et les pressions de vapeur saturante à température ambiante. Le méthanol et le toluène ont respectivement un diamètre d'environ 3,9 Å et 6,8 Å. Le méthanol est un solvant polaire, alors que le toluène a une faible polarité. Les spectres ellipsométriques sont enregistrés simultanément entre 1,55 eV et 4,13 eV par un détecteur CCD avec un angle d'incidence de 60,15°. L'équipement est présenté sur la figure 2.26.



Figure 2.26 Photo du dispositif d'ellipsométrie porosimétrique

La technique d'ellipsométrie porosimétrique est une technique qui utilise des modèles complexes. Nous estimons donc une précision de mesure du taux de porosité de l'ordre de 5 % sur des pleines plaques.

L'ellipsométrie porosimétrique ne peut pas être utilisée directement sur des motifs, car comme pour l'ellipsométrie, elle utilise des modèles de réflexion et de transmission sur des empilements de couches. Une technique appelée scatterométrie permet de déterminer le profil d'un réseau de ligne à l'aide de la signature ellipsométrique de la diffraction sur ce réseau [50]. Cette technique met en jeu des calculs très lourds, et est encore en cours de développement. Dans notre cas, une technique de scatterométrie porosimétrique serait envisageable en utilisant un modèle scatterométrique pour plusieurs pressions partielles de solvant. Cependant, de telles techniques ne sont pas encore développées et nécessiteraient un travail considérable. Au cours de cette thèse, nous observerons donc simplement l'évolution de la signature ellipsométrique des réseaux de lignes en fonction de la pression partielle des solvants. Ceci ne permet pas de remonter au taux de porosité des structures, mais discrimine directement les plaques où le solvant ne diffuse pas (signature ellipsométrique constante) des plaques où le solvant diffuse (signature ellipsométrique variable avec la pression partielle de solvant).

### 2.IV.2.3. Caractérisation des matériaux diélectriques

#### *a. Le SiOCH poreux*

Sur la figure 2.27, on voit un cycle d'adsorption et de désorption du matériau SiOCH poreux. Ces cycles ont été réalisés avec du toluène ou du méthanol. Une très faible hystérésis est observée entre l'adsorption et la désorption, quel que soit le solvant utilisé. Le taux de porosité du matériau est estimé par la proportion de solvant à la pression de vapeur saturante, c'est-à-dire pour ce matériau à 45 %. La proportion de solvant correspond au volume de solvant divisé par le volume total de matériau. Le taux de porosité ainsi mesuré est identique au taux donné par le fournisseur (RHEM). Après la caractérisation par EP, diverses techniques de caractérisations ont montré que le matériau est identique au matériau non caractérisé par EP. Pour notre matériau, cette technique est donc non destructive.

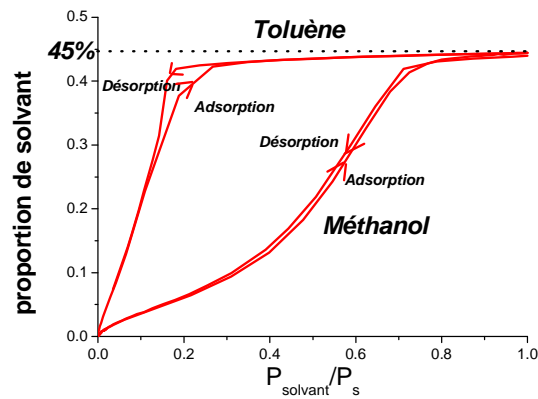


Figure 2.27 Cycles d'adsorption et de désorption du matériau SiOCH poreux

**b. Le SiOCH hybride**

Le matériau hybride a également été caractérisé par EP. Comme les pores de ce matériau sont bouchés par les porogènes, on s'attend à avoir un signal ellipsométrique stable quelle que soit la pression partielle de solvant dans la chambre. Sur la figure 2.28, on a représenté les signaux ellipsométriques ( $\cos\Delta$  et  $\tan\Psi$ ) pour plusieurs pressions partielles de solvant dans la chambre. On voit clairement un décalage des spectres avec la pression partielle de solvant dans la chambre, qui reflète une diffusion du solvant dans le matériau. Un taux de porosité de l'ordre de 2 % (donc dans l'erreur de mesure) est estimé par modélisation. En toute rigueur, le matériau hybride présente donc une porosité, puisque le solvant peut diffuser dans le matériau, mais celle-ci est très faible et difficilement mesurable avec notre protocole expérimental.

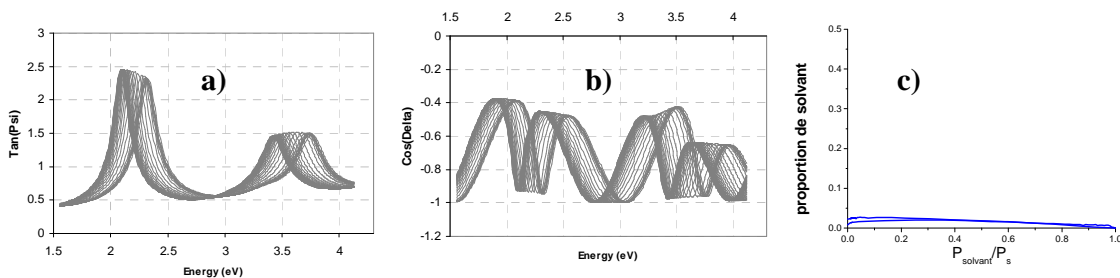


Figure 2.28 Analyse par EP du matériau poreux a)  $\tan\Psi$  b)  $\cos\Delta$  c) cycle d'adsorption et de désorption

**2.IV.3. Mesure de la constante diélectrique**

Les matériaux diélectriques que nous intégrons sont des matériaux à faible constante diélectrique. Il est donc important que leur constante diélectrique ne soit pas (ou peu) modifiée par les traitements appliqués. Les mesures de la constante diélectrique sont réalisées par la mesure de la capacité formée par le matériau diélectrique entre le substrat de silicium et une goutte de mercure de surface calibrée.

Lorsqu'on est en régime d'accumulation, le silicium peut être considéré comme conducteur, et la capacité formée par la structure est donnée par la formule :

$$C = \frac{k\epsilon_0 S}{d}$$

Avec  $d$  l'épaisseur du matériau diélectrique et  $S$  la surface de la goutte de mercure. Une simple mesure de la capacité en régime d'accumulation permet donc de connaître la constante diélectrique du matériau, sous réserve de connaître son épaisseur.

L'équipement utilisé pour les mesures de  $k$  est un SSM4951 commercialisé par Solid State Measurement. La capacité est mesurée à 0,1 MHz, et la goutte de mercure a une surface d'environ  $2 \text{ mm}^2$  calibrée avant chaque série de mesure sur une plaque d'oxyde de référence.

Avec cet appareil, on fait l'hypothèse que la surface de la goutte est constante d'un matériau à un autre, et en particulier qu'elle ne varie pas avec la rugosité ou l'énergie de surface du matériau. On estime la précision de la mesure à 0,1.

## **2.V.Les techniques de caractérisation de la morphologie des matériaux**

Au cours de cette thèse, nous définirons des motifs dans un matériau diélectrique. Il est donc nécessaire de caractériser la morphologie après la gravure pour déterminer l'épaisseur et les profils des motifs gravés.

### **2.V.1.La réflectométrie**

On a vu que l'XRR et l'ellipsométrie permettent de mesurer des épaisseurs. Une autre méthode appelée réflectométrie peut également être utilisée. La réflectométrie est une technique de mesure d'épaisseur simple basée sur les interférences en incidence normale entre la lumière réfléchi à la surface d'un film et la lumière réfléchi à l'interface entre le film et le substrat sur lequel il est déposé. Pour une longueur d'onde donnée, on peut ainsi suivre l'évolution de l'épaisseur d'un matériau au cours du temps (pendant un dépôt ou une gravure) en suivant les franges d'interférences. On peut également estimer l'épaisseur d'un matériau en considérant les franges d'interférence formées en fonction de la longueur d'onde. C'est dans ce mode que nous utiliserons la réflectométrie.

Comme nous ne disposons pas d'un équipement de réflectométrie, nous avons développé un protocole de mesure réflectométrique en utilisant le système de détection de fin d'attaque du réacteur DPS. Ce système de détection de fin d'attaque est un système défini pour suivre l'évolution de l'épaisseur d'un matériau pendant une gravure, et n'est pas conçu pour des mesures absolues d'épaisseur. Il est constitué d'une fibre optique dans laquelle transite la lumière d'une lampe au Xénon pulsée et le signal réfléchi à la surface du substrat. Le signal est détecté par un réseau de diffraction qui disperse les différentes longueurs d'onde sur une caméra CCD de  $1024 \times 62$  pixels. Les 1024 colonnes correspondent aux longueurs d'onde comprises entre 200 à 800 nm, avec un pas de 2,4 nm.

Le protocole de mesure d'épaisseur est le suivant :

- 1) On place dans le plan d'analyse une plaque d'aluminium dont la réflexion est supposée parfaite. On acquiert ainsi le signal d'émission de la lampe.
- 2) On place ensuite la plaque à mesurer dans le plan d'analyse. On acquiert ainsi le signal réflectométrique modulé par le spectre d'émission de la lampe.
- 3) En normalisant le spectre de la plaque au spectre de la lampe, on obtient le spectre de réflectométrie du film.
- 4) En utilisant le logiciel IMD XOP, et en choisissant une fonction de dispersion correspondant à notre matériau, on peut estimer l'épaisseur du matériau par approximations successives de l'épaisseur.

Cette technique de mesure d'épaisseur est peu précise (de l'ordre de 5 nm), et nécessite de connaître la fonction de dispersion du matériau à mesurer. Cette technique peut être utilisée pour la

mesure d'épaisseur de films d'un matériau dépolarisant (contrairement à l'ellipsométrie) et pour de fortes épaisseurs si le matériau n'est pas absorbant (contrairement à l'XRR).

## **2.V.2.Microscopie d'électrons secondaires**

Pour déterminer les profils obtenus par la gravure, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB, ou SEM pour « *Scanning Electron Microscopy* »).

### **2.V.2.1.Principe de fonctionnement**

La microscopie électronique à balayage (MEB) [51,52] est une technique permettant d'étudier la morphologie de motifs sub-micrométriques. Elle donne des informations sur les dimensions des structures observées et les épaisseurs des différentes couches d'un échantillon. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est le suivant : une source émet un faisceau d'électrons qui sont fortement accélérés (jusqu'à une énergie de 30 keV dans notre cas). Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et balaye la surface à observer. Les électrons secondaires de faible énergie résultant des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé sont émis à partir de la surface (seuls les électrons proches de la surface peuvent s'échapper de l'échantillon à cause de leur faible énergie). L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires en fonction des paramètres de balayage permet de reconstituer une image morphologique de la surface de l'échantillon.

Cette technique d'analyse possède un plus fort grossissement (jusqu'à fois 1 000 000 pour les MEB haute résolution) et une plus forte profondeur de champ que la microscopie optique, avec une résolution latérale de l'ordre de 5 nm. Des observations réalisées en vue de dessus ou en section (après clivage) sont possibles : la première sert à analyser la surface de l'échantillon alors que la seconde renseigne sur la morphologie des profils après la gravure.

Le MEB utilisé au cours de ce travail de thèse est un HITACHI S5000 dont on fixe la tension d'accélération des électrons à 5 kV. Comme les matériaux analysés sont isolants, on métallise ceux-ci par un dépôt de quelques nanomètres d'or/palladium.

### **2.V.2.2.La technique de décoration**

Pour améliorer l'observation, certaines observations MEB sont réalisées sur des échantillons encapsulés dans un polymère. Pour cela, on dépose sur les motifs de la résine photosensible que l'on durcit par un traitement thermique. Après le clivage, les échantillons sont métallisés et observés au MEB. On obtient ainsi de meilleurs contrastes.

Cette méthode d'encapsulation dans de la résine est également utilisée pour la méthode de « décoration » :

- 1) on dépose de la résine photosensible sur l'échantillon. Cette résine est durcie par un traitement thermique
- 2) on clive l'échantillon
- 3) on trempe un échantillon dans un bain d'acide fluorhydrique dilué (typiquement 10 s dans un bain de HF à 1 %)
- 4) on métallise et on observe au MEB.

Cette technique peut être utilisée pour exacerber les contrastes. Dans notre étude, elle sera utilisée pour mettre en évidence les modifications du matériau induites par un procédé par plasma [53]. En effet, la vitesse d'attaque du matériau low-k modifié dans un bain de HF est supérieure à

celle du matériau non modifié. Il se forme ainsi des cavités là où le matériau est modifié. Le schéma de la figure 2.29 illustre ce type d'observations.



Figure 2.29 Microscopie à balayage : a) classique b) avec encapsulation c) technique de décoration

## 2.VI. Les empilements de matériaux utilisés

Au cours de cette étude, différents empilements seront utilisés, selon le type de masque et selon le matériau diélectrique intégré. Après avoir défini les conditions de dépôt des matériaux diélectriques SiOCH poreux et SiOCH hybride, nous présenterons les empilements de matériaux qui seront utilisés dans le cadre de l'intégration avec un masque métallique, puis organique.

### 2.VI.1. Les conditions de dépôt des matériaux diélectriques

#### 2.VI.1.1. Le SiOCH poreux

Le matériau SiOCH utilisé pendant cette thèse est un matériau commercialisé par RHEM sous le nom Zirkon LK2000 V7 (on l'identifiera dans la suite par le nom « Zirkon » ou par le terme « SiOCH poreux »). Ce matériau est de type « *Spin On* », c'est-à-dire déposé par centrifugation. Il est disponible sous la forme d'une solution qui contient les porogènes, les constituants de la matrice SiOCH et un solvant. Cette solution est déposée au centre de la plaque sur laquelle on veut effectuer le dépôt. La rotation de la plaque génère des forces centrifuges qui assurent une distribution uniforme de la solution à la surface de la plaque. L'épaisseur est contrôlée par la viscosité de la solution et la vitesse de rotation de la plaque. La plaque est alors recuite pour réticuler le matériau. Ce recuit est décomposé en deux étapes :

- une étape d'une heure à 250°C permettant la réticulation de la matrice
- une étape d'une heure à 450°C sous flux de N<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub> pour dégrader les porogènes et créer la porosité.

La réticulation consiste à créer des chaînes Si-O-Si à partir de fragments Si-OH. La dégradation des porogènes consiste à transformer les porogènes en espèces volatiles, qui quittent le matériau en laissant des pores interconnectés.

#### 2.VI.1.2. Le SiOCH hybride

Le matériau hybride est également commercialisé par RHEM sous le nom Zirkon LK2000 V8<sup>+</sup> (on l'identifiera dans la suite par le terme « matériau hybride »). Traitement thermique mis à part, le procédé de dépôt du matériau hybride est identique au procédé de dépôt du matériau poreux. Après centrifugation, le matériau est recuit pendant 30 minutes à 325°. Ce traitement thermique a pour but de réticuler la matrice sans dégrader les porogènes.

Le matériau intégré contient donc des porogènes dans ses pores. Pour libérer les pores, un recuit final à 450°C pendant une heure sous flux de N<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub> est nécessaire.

Deux schémas d'intégration seront considérés dans cette thèse :

- 1) Le premier consiste à intégrer ce matériau avec les porogènes jusqu'au polissage mécano-chimique du cuivre (CMP). Dans ce cas, les étapes de gravure, post gravure, et la métallisation se font sur le matériau avec les porogènes, et le recuit de libération des porogènes est réalisé après la CMP.
- 2) Le second consiste à libérer les pores avant la métallisation. Dans ce cas, la gravure et les traitements par plasmas post-gravure sont réalisés sur le matériau avec les porogènes. Les pores sont ensuite libérés par un traitement thermique, puis la barrière et le cuivre sont déposés sur le matériau qui est alors poreux.

Ces deux schémas présentés sur la figure 2.30 ont chacun des avantages et des inconvénients. Dans le premier schéma, la métallisation est réalisée sur le matériau non poreux, ce qui évite la diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière métallique. En revanche, la libération des porogènes s'assortit d'une légère diminution du volume du matériau. Si celle-ci est réalisée après la métallisation, la diminution du volume génère des contraintes mécaniques pouvant provoquer des défaillances. Dans le second schéma, on s'affranchit des contraintes mécaniques générées par le recuit de libération des porogènes. Par contre, il faut empêcher la diffusion du précurseur métallique dans le matériau, qui est alors poreux pendant la métallisation.

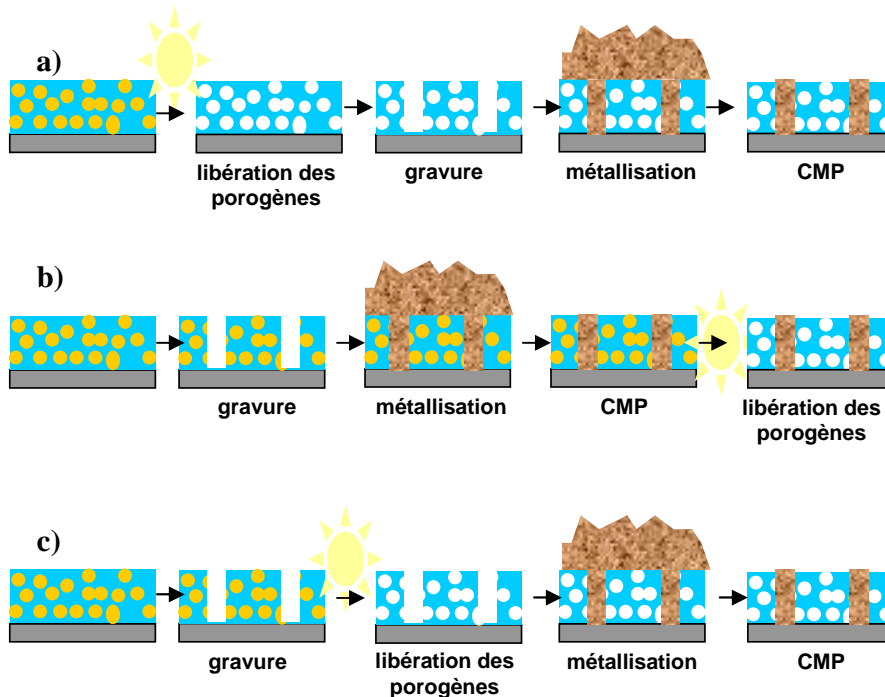


Figure 2.30 Schémas d'intégration du matériau hybride a) comme un matériau poreux b) libération des porogènes après la métallisation c) libération des porogènes avant la métallisation

## 2.VI.2.Les empilements

### 2.VI.2.1.Masque dur métallique

Le premier type d'empilement présenté correspond à l'empilement étudié pour la gravure de matériaux diélectriques avec un masque dur métallique (cf figure 2.31).

Sur une plaque de silicium de 200 mm de diamètre, une couche de 40 nm de SiC est déposée par PECVD (selon les lots, cette couche n'est pas toujours présente). On dépose ensuite le matériau diélectrique (hybride ou poreux). Des épaisseurs de diélectriques comprises entre 230 nm et 350 nm sont déposées. Sur le diélectrique, on dépose par PECVD 40 nm de SiO<sub>2</sub>. Ce SiO<sub>2</sub> permet de

protéger la surface du matériau diélectrique. On dépose ensuite 45 nm de TiN par PVD (« *Physical Vapor Deposition* », c'est-à-dire par un dépôt des produits de pulvérisation d'une cible de titane par un flux d'ions dans une atmosphère azotée).

Sur ces empilements, des motifs sont définis par deux types de lithographie :

- Soit par lithographie électronique pour définir des motifs de petites dimensions. Les plus petits motifs obtenus ont alors une largeur de 40 nm. Dans ce cas, l'épaisseur de résine est ~100 nm. Pour éviter une dégradation de la résine par l'azote du TiN (phénomène appelée « *resist poisoning* »), un plasma oxydant est réalisé avant la lithographie.
- Soit par lithographie optique pour définir des motifs présentant le réticule XPS. Dans ce cas, une couche antiréflexion appelée BARC (pour « *Bottom Anti Reflective Coating* ») est déposée avant la lithographie. Cette couche est identique à tous les empilements présentant des motifs définis par la lithographie optique, et est ouverte par un plasma de  $CF_4$  qui a été largement étudié au laboratoire [1,12]. Pour cette lithographie, l'épaisseur de la résine est 460 nm.

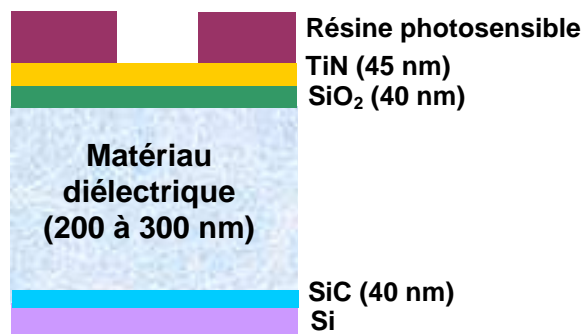


Figure 2.31 Empilement utilisé avec un masque dur en TiN

## 2.VI.2.2.Masque organique

Un deuxième type de masque sera étudié au cours de cette thèse. Ce masque est organique, et nécessite l'utilisation d'un empilement appelé « approche tri-couche » (cf figure 2.32).

L'empilement de base est identique à celui utilisé pour le masque dur en TiN : 40 nm de SiC (pas toujours présent selon les lots), le matériau diélectrique et 40 nm de SiO<sub>2</sub>. Sur cet empilement, on dépose par centrifugation 250 nm d'un matériau appelé dans la suite CL (pour « *Carbon-rich Layer* »), puis 70 nm d'un matériau appelé dans la suite SOHM (pour « *Spin On Hard Mask* »). Des motifs sont alors définis par lithographie optique ou électronique, comme pour le masque dur en TiN.

Le matériau CL est le matériau qui jouera le rôle de masque organique. Ce matériau est fourni par RHEM. Son dépôt est réalisé par centrifugation, et il est recuit à 215°C pendant une minute. Ce matériau a une composition proche de celle d'une résine photosensible (80 % de carbone, 13 % d'oxygène, 3 % d'azote et 3 % de fluor déterminé par XPS, cf paragraphe 3.II.2.2), et une couche intermédiaire doit donc être ajoutée entre la résine et le matériau CL pour pouvoir transférer les motifs. Cette couche intermédiaire est le matériau SOHM, fourni également par RHEM. Ce matériau est de type SiOCH. Selon les plaques, des concentrations différentes de silicium seront utilisées. Ce paramètre ne sera cependant pas étudié. Ce matériau est déposé par centrifugation et est recuit à 215°C pendant une minute. Pour des lithographies optiques, ce matériau joue le rôle de BARC.

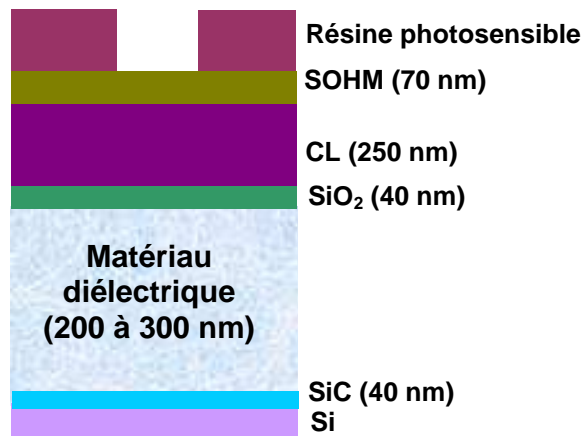


Figure 2.32 Empilement utilisé avec un masque organique

## 2.VII.Conclusion

Des réacteurs de gravure industriels équipés d'outils de diagnostic du plasma et de caractérisation de la surface, ainsi que d'autres techniques de caractérisation du matériau sont disponibles pour comprendre les mécanismes entrant en jeu dans la gravure et la modification des matériaux par les plasmas. Au cours des chapitres suivants, nous exploiterons ces outils pour déterminer les mécanismes de gravure du matériau hybride ainsi que des matériaux de masque dans les plasmas fluorocarbonés. Le transfert de tranchées très étroites (<100 nm) dans les matériaux poreux et hybride sera ensuite étudié avec le masque dur métallique et avec le masque organique. Enfin, nous utiliserons les différentes techniques de caractérisation des matériaux pour comprendre les mécanismes de modification du matériau hybride et du matériau poreux par des traitements par plasmas post-gravure.

---

## 2.VIII.Bibliographie du chapitre

---

- 1 N. Posseme. "Etude de l'intégration de matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure Damascene pour les filières technologiques CMOS." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Grenoble: Université Joseph Fourier, 2005.
- 2 R. A. Lindley, C. H. Bjorkman, H. Shan, K. H. Ke, K. Doan, R. R. Mett, M. Welch. "Magnetic field optimization in a dielectric magnetically enhanced reactive ion etch reactor to produce an instantaneously uniform plasma." J. Vac. Sci. Technol. A 16.3 (1998): 1600-1603.
- 3 M. J. Buie, J. T. P. Pender, M. Dahimene. "Characterization of the etch rate non-uniformity in a magnetically enhanced reactive ion etcher." J. Vac. Sci. Technol. A 16.3 (1998): 1464-1468.
- 4 G. A. Curley, D. Marié, J. -P. Booth, C. S. Corr, P. Chabert, J. Guillon. "Negative ions in single and dual frequency capacitively coupled fluorocarbon plasmas." Plasma Sources Sci. Technol. 16 (2007): S87-S93.
- 5 D. Fuard. "Etude et caractérisation avancées des procédés plasma pour les technologies sub-0,1  $\mu\text{m}$ ." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Orléans: Université d'Orléans, 2003.
- 6 M. Armacost, P. D. Hoh, R. Wise, W. Yan, J. J. Brown, J. H. Keller, G. A. Kaplita, S. D. Halle, K. P. Muller, M. D. Naeem, S. Srinivasan, H. Y. Ng, M. Gutsche, A. Gutmann, B. Spuler. "Plasma-etching processes for ULSI semiconductor circuits." IBM Journal of Research and Development 43.1/2 (1999): 39-73.
- 7 J. W. Coburn, M. Chen. "Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density." J. Appl. Phys. 51.6 (1980): 3134-3136.
- 8 D. S. Malchow. "Spectral Library of Persistent Emission Lines." Ed. EG&G Princeton Applied Research 1990.
- 9 M. Darnon, T. Chevolleau, D. Eon, L. Vallier, J. Torres, O. Joubert. "Etching characteristics of TiN used as hard mask in dielectric etch process." J. Vac. Sci. Technol. B 24.5 (2006): 2262-2270.
- 10 N. S. J. Braithwaite, J. P. Booth, G. Cunge. "A novel electrostatic probe method for ion flux measurements." Plasma Sources Sci. Technol. 5 (1996): 677-684.
- 11 E. de Hoffeman, J. Charrette, V. Stroobant. "Spectrométrie de masse". Ed Dunod, 1999.
- 12 E. Pargon. "Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimensions déca-nanométriques : Application au transistor CMOS ultime." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Grenoble: Université Joseph Fourier, 2004.
- 13 H. Singh, J. W. Coburn, D. B. Graves. "Mass spectrometric detection of reactive neutral species: Beam-to-background ratio." J. Vac. Sci. Technol. A 17. 5 (1999): 2447-2455
- 14 E. Pargon, O. Joubert, T. Chevolleau, G. Cunge, S. Xu, T. Lill. "Mass spectrometry studies of resist trimming processes in HBr/O<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> chemistries." J. Vac. Sci. Technol. B 23.1 (2005): 103-112.
- 15 G. Cunge, R. L. Inglebert, O. Joubert, L. Vallier, N. Sadeghi. "Ion flux composition in HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> chemistries during silicon etching in industrial high-density plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 20.5 (2002): 2137-2148.
- 16 D. Briggs, M. P. Seah. "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy." 1983.
- 17 G. Hollinger, P. Pertosa. "Spectroscopy d'électrons." Surfaces, Interfaces et films minces 1990.
- 18 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. "Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy." 1992.

- 19 T. M. Duc. "Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation." Techniques de l'ingénieur
- 20 T. M. Duc. "Analyse de surface par ESCA, Analyse élémentaire et applications." Techniques de l'ingénieur
- 21 J. H. Scofield. "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV" J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976): 129
- 22 D. A. Shirley. "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold" Phys. Rev. B 5 (1972): 4709-4714.
- 23 S. Tougaard. "Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections" Surf. Interf. Anal. 25.3 (1998): 137-154
- 24 S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. "Calculations of electron inelastic mean free path. II: Data for 27 elements over the 50-2000 eV range." Surf. Interface Anal. 17.13 (1991): 911-926.
- 25 S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. "Calculation of electron inelastic mean free paths for 31 materials." Surf. Interf. Anal. 11.11 (1988): 577-589.
- 26 A. Jablonski. "Universal energy dependence of the inelastic mean free path." Surf. Interf. Anal. 20.4 (1993): 317-321.
- 27 S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range" Surf. Interf. Anal. 21.3 (1993): 165-176.
- 28 S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFPs) VI. Analysis of the Gries Inelastic Scattering Model and Predictive IMFP Equation" Surf. Interf. Anal. 25.1 (1997): 25-35
- 29 E. Pargon, O. Joubert, S. Xu, T. Lill. "Characterization of resist-trimming processes by quasi in situ X-ray photoelectron spectroscopy." J. Vac. Sci. Technol. B 22.4 (2004): 1869-1879.
- 30 O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelschatz, E. Pargon. "Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes." J. Vac. Sci. Technol. A 22.3 (2004): 553-563.
- 31 T. Chevolleau, M. Darnon, T. David, N. Posseme, J. Torres, O. Joubert. "Analyses of chamber wall coatings during the patterning of ultralow-k materials with a metal hard mask: Consequences on cleaning strategies." J. Vac. Sci. Technol. B 25.3 (2007): 886-892.
- 32 N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, P. Mangiagalli. "Etching mechanisms of low-k SiOCH and selectivity to SiCH and SiO<sub>2</sub> in fluorocarbon based plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 21.6 (2003): 2432-2440.
- 33 P. Dhez. "Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X." Techniques de l'ingénieur
- 34 A. Van der Lee. "Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications." Solid State Science 2.2 (2000): 257-278.
- 35 D. Rebiscoul, A. Van der Lee, P. Frugier, A. Ayrat, S. Gin. "X-ray reflectometry characterization of SON 68 glass alteration films." J. Non-Crystalline Solids 325.1-3 (2003): 113-123.
- 36 C. Wyon, J. P. Gonchond, D. Delille, A. Michallet, J. C. Royer, L. Kwakman, S. Marthon. "X-ray metrology for advanced silicon processes." Appl. Surf. Sci. 253.1 (2006): 21-27.
- 37 N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, N. Rochat. "Etching of porous SiOCH materials in fluorocarbon-based plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 22.6 (2004): 2772-2784.
- 38 J. -L. Gardette. "Caractérisation des polymères par spectrométrie optique." Techniques de l'ingénieur
- 39 M. Dalibart, L. Servant. "Spectroscopie dans l'infrarouge." Techniques de l'ingénieur

- 
- 40 V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky. "Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films." Hoboken, NY: handbool of FTIR, 2003.
  - 41 A. Goulet, C. Vallée, A. Garnier, G. Turban. "Optical spectroscopic analyses of OH incorporation into SiO<sub>2</sub> films deposited from O<sub>2</sub>/Tetraethoxysilane plasmas." J. Vac. Sci. Technol. A 18.5 (2000): 2452-2458.
  - 42 A. Grill, D. A. Neumayer. "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization." J. Appl. Phys. 94.10 (2003): 6697-6707.
  - 43 W. Y. Leong, C. F. Tsang, H. Y. Li, V. Blitznetsov, L. Y. Wong, W. H. Li. "Effects of plasma treatments on structural and electrical properties of methyl-doped silicon oxide low dielectric constant film." Thin Solid Films 496.2 (2006): 402-411.
  - 44 D. Eon, M. Darnon, T. Chevolleau, T. David, L. Vallier, O. Joubert. "Etch mechanisms of hybrid low-k maerial (SiOCH with porogen) in fluorocarbon based plasma." J. Vac. Sci. Technol. B 25.3 (2007): 715-720.
  - 45 F. Bernoux, J. -P Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J. -H Lecat, P. Boher, J. -L Stehlé. "Ellipsométrie, théorie." Techniques de l'ingénieur
  - 46 F. Bernoux, J. -P Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J. -H Lecat, P. Boher, J. -L Stehlé. "Ellipsométrie, Instrumentation et applications." Techniques de l'ingénieur
  - 47 P. Revol, D. Perret, F. Bertin, F. Fusalba, V. Rouessac, A. Chabli, G. Passemard, A. Ayrat. "Porosimetry Measurement on Low Dielectric Constant - Thin Layers by Coupling Spectroscopic Ellipsometry and Solvent Adsorption-Desorption." J. of Porous Mat. 12.2 (2005): 113-121.
  - 48 Licitra, M. Darnon, T. Chevolleau, C. Guedj, S. Cetre, H. Fontaine, A. Zenasni, L. L. Chapelon. "Evaluation of ellipsometric porosimetry for in-line characterization of ultra low-k dielectrics." International Conference on Spectroscopic Ellipsometry 2007. LHK.6
  - 49 M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov. "Non-destructive characterisation of porous low-k dielectric films." Microelectron. Eng. 64.1 (2002): 335-349.
  - 50 J. R. McNeil. "Application Of Optical Scatterometry To Microelectronics Materials Processing." Laser and Electro-Optics Sciety Annual Meeting 1990.
  - 51 J. I. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy, J. R. Michael,. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis." New York: Springer, 2003.
  - 52 C. Le Gressus. "Microscopie électronique à balayage." Techniques de l'ingénieur
  - 53 Q. T. Le, M. R. Baklanov, E. Kesters, A. Azioune, H. Struyf, W. Boullart, J. -J. Pireaux, S. Vanhaelemeersch. "Removal of Plasma-Modified Low-k Layer Using Dilute HF: Influence of Concentration." Electrochem. Solid-State Lett. 8.7 (2005): F21-F24.



## Chapitre 3. Mécanismes de gravure en plasmas fluorocarbonés

Depuis les débuts de la microélectronique et jusqu'aux années 2000, le matériau diélectrique utilisé pour isoler les lignes conductrices était le  $\text{SiO}_2$ . Aujourd'hui, les matériaux de type  $\text{SiOCH}$  dense ou poreux sont intégrés pour remplacer le  $\text{SiO}_2$ . La gravure de tous ces matériaux à base d'oxyde de silicium a déjà été étudiée, et leurs mécanismes de gravure par un plasma fluorocarboné sont connus [1,2,3,4,5,6]. Le matériau hybride présenté au chapitre précédent peut également être utilisé pour isoler les lignes de cuivre. Les pores de ce matériau  $\text{SiOCH}$  sont remplis par les porogènes qui ne sont libérés qu'en fin d'intégration. La gravure de ce matériau a été très peu étudiée dans la littérature [7,8,9], nous nous attacherons donc à déterminer ses mécanismes de gravure dans un plasma fluorocarboné [10].

S'il est indispensable de connaître les mécanismes de gravure des matériaux diélectriques pour pouvoir graver des structures (trous, tranchées ...), il est également important de déterminer le comportement des matériaux utilisés comme masques lorsqu'ils sont soumis aux plasmas de gravure des isolants. Notamment, une compréhension fine de leurs mécanismes de gravure en plasmas fluorocarbonés permet d'optimiser le procédé de gravure du diélectrique pour améliorer la sélectivité et réduire les facettes du masque. Dans cette étude, nous allons donc étudier les mécanismes de gravure d'un masque métallique ( $\text{TiN}$ ) et organique (CL de chez RHEM) par un plasma fluorocarboné.

Après avoir rappelé l'état de l'art des mécanismes de gravure du  $\text{SiO}_2$  et des matériaux de type  $\text{SiOCH}$  denses et poreux, nous étudierons les mécanismes de gravure du matériau hybride. Le comportement des masques métallique puis organique lorsqu'ils sont exposés à des plasmas fluorocarbonés sera ensuite étudié.

### ***3.1. La gravure des diélectriques***

#### **3.1.1. Rappels sur les mécanismes de gravure des matériaux diélectriques**

##### **3.1.1.1. $\text{SiO}_2$ : état de l'art**

Les mécanismes de gravure du  $\text{SiO}_2$  ont été très largement étudiés, notamment en raison de l'utilisation du  $\text{SiO}_2$  en microélectronique [1,2,11,12,13].

La gravure du  $\text{SiO}_2$  nécessite l'utilisation de plasmas à base de gaz fluorocarbonés ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ,...) afin de former des espèces volatiles avec le silicium (principalement du  $\text{SiF}_2$  et du  $\text{SiF}_4$  [14]) et avec l'oxygène (principalement du  $\text{CO}$  et du  $\text{CO}_2$  [14]).

Oehrlein et al ont montré que la gravure du  $\text{SiO}_2$  dans un plasma fluorocarboné suit trois régimes en fonction de l'énergie des ions (cf figure 3.1) [14].

- 1) Pour les faibles énergies correspondant au régime appelé « régime de dépôt », une couche fluorocarbonée se dépose à la surface du  $\text{SiO}_2$ . Sa croissance est favorisée par la création de sites d'adsorption par les ions de faible énergie [11]. Le bombardement ionique n'est pas assez énergétique pour pulvériser cette couche, et elle croît donc au cours du temps.
- 2) Lorsque l'énergie des ions devient suffisante, on quitte le régime de dépôt pour le régime de suppression. Dès lors, on peut parler de gravure puisque le  $\text{SiO}_2$  est consommé et l'épaisseur du matériau diminue. Dans ce régime, on a une couche fluorocarbonée de quelques nanomètres à la surface du matériau. Contrairement au régime de dépôt dans lequel l'épaisseur de la couche fluorocarbonée augmente au cours du temps, l'épaisseur de la couche fluorocarbonée reste suffisamment faible pendant la gravure dans le régime de suppression, car elle est consommée à la même vitesse qu'elle est formée.
- 3) Pour un bombardement ionique fortement énergétique, on est dans un régime de pulvérisation réactive. Dans ces conditions, la vitesse de consommation de la couche fluorocarbonée par les ions est trop importante pour permettre le dépôt d'espèces fluorocarbonées à la surface du  $\text{SiO}_2$ . Quasiment aucune couche réactive ne se forme donc, et la gravure est uniquement due aux ions réactifs ( $\text{F}^+$ ,  $\text{CF}_x^+$  ...) qui pulvérisent la surface.

Dans les deux premiers régimes, la composition du plasma influence fortement la formation de la couche fluorocarbonée (aussi bien en termes d'épaisseur que de composition). La vitesse de gravure (ou de dépôt) est alors très dépendante de la chimie ainsi que des paramètres du plasma.

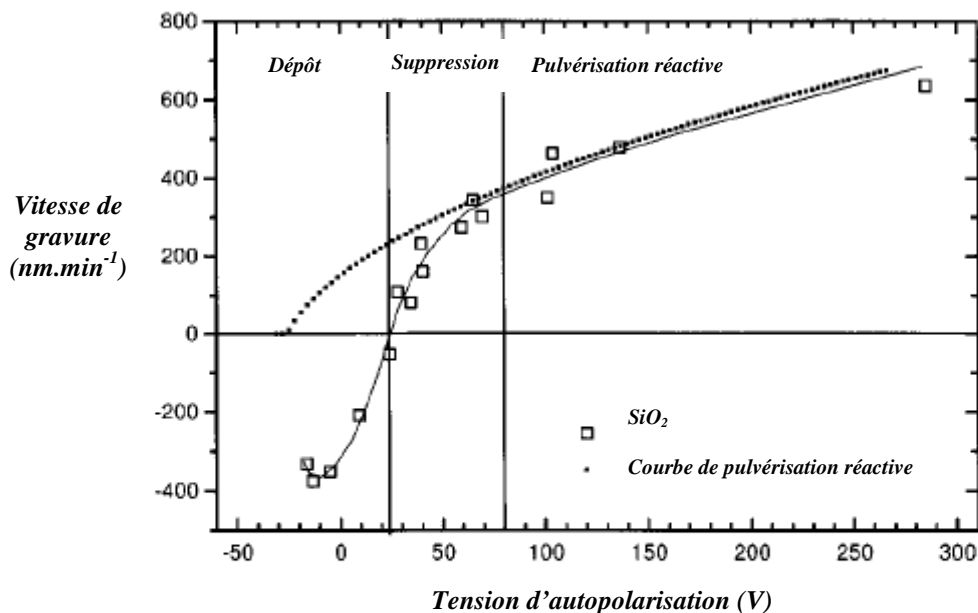


Figure 3.1 Les trois régimes d'interaction du  $\text{SiO}_2$  avec un plasma fluorocarboné en fonction de l'énergie des ions [12]

Il est intéressant de préciser les mécanismes de gravure dans le régime de suppression. Dans ce régime, une couche fluorocarbonée se forme à la surface du  $\text{SiO}_2$  pendant sa gravure (cf figure 3.2). Cette couche fluorocarbonée joue le rôle de réservoir d'espèces réactives tel que le fluor, qui sont alors disponibles pour graver le matériau. Sous l'action du bombardement ionique, les espèces

réactives de cette couche diffusent jusqu'à la surface du  $\text{SiO}_2$  et réagissent avec celui-ci. Les espèces réactives peuvent également provenir de la diffusion des espèces du plasma au travers de cette couche. Une couche d'interaction de type  $\text{SiOCF}$  se forme ainsi à l'interface entre le  $\text{SiO}_2$  et la couche fluorocarbonée, ce qui conduit à la formation d'espèces volatiles ( $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ) qui désorbent et rejoignent la phase gazeuse du plasma, d'où elles peuvent être supprimées par le pompage [1]. La désorption de ces espèces peut être stimulée par le bombardement ionique.

La gravure est contrôlée par l'épaisseur et la composition de la couche fluorocarbonée [12]. En effet, plus la couche est épaisse, plus la diffusion des espèces est difficile et plus l'énergie des ions est dissipée loin de l'interface entre la couche fluorocarbonée et le  $\text{SiO}_2$ , où ont lieu les réactions. Certains auteurs ont mesuré des variations de vitesses de gravure de plus de  $300 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour des variations d'épaisseur de moins d'un nanomètre [12]. De plus, la désorption des produits de gravure est plus difficile pour des couches plus épaisses [15]. La gravure est donc ralentie. En termes de composition, une couche fluorocarbonée riche en fluor fournit plus d'espèces pour graver le silicium, et conduit donc à une vitesse de gravure plus élevée [15].

L'épaisseur de la couche est contrôlée par la compétition entre le dépôt et la gravure. En effet, au cours de la gravure, le plasma fournit des espèces fluorocarbonées, et le bombardement ionique de faible énergie crée des sites d'adsorption à la surface du matériau [11]. On favorise donc la création d'une couche fluorocarbonée. Dans le même temps, cette couche est gravée par le bombardement ionique (pulvérisation) et par la gravure du  $\text{SiO}_2$  (consommation des espèces fluorocarbonées de la couche). En régime permanent, la surface du  $\text{SiO}_2$  est donc recouverte par une couche fluorocarbonée dont l'épaisseur est déterminée par l'équilibre entre son dépôt et sa gravure. Selon les matériaux, les gaz utilisés, et les conditions du plasma, cet équilibre est différent.

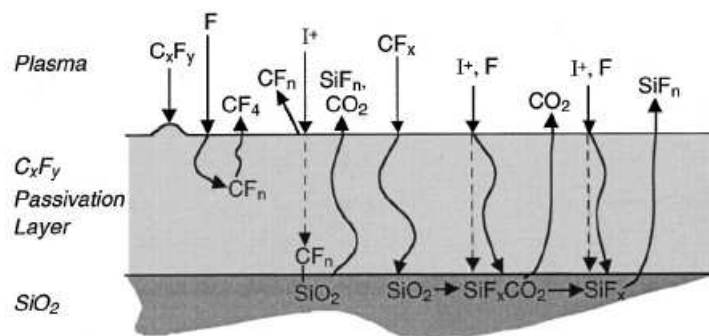


Figure 3.2 Mécanismes de gravure du  $\text{SiO}_2$  en régime de suppression [1]

Ce rappel sur la gravure du  $\text{SiO}_2$  montre que selon l'énergie des ions et les conditions du plasma, on a trois régimes d'interactions différents entre le plasma fluorocarboné et le  $\text{SiO}_2$ . Un régime de dépôt, un régime de suppression et un régime de pulvérisation réactive. Dans le régime de suppression, on a à la surface du  $\text{SiO}_2$  une couche fluorocarbonée dont l'épaisseur et la composition contrôlent la vitesse de gravure. La gravure du  $\text{SiO}_2$  est donc très dépendante de l'énergie des ions, et une faible variation de celle-ci peut conduire à une forte variation de la vitesse de gravure. Nous verrons dans le chapitre suivant que pour la définition de motifs, les variations locales de l'énergie des ions avec la topographie de la surface peuvent entraîner des problèmes d'uniformité ou de définition des profils (cf section 4.I.3.2).

### 3.I.1.2. $\text{SiOCH}$ dense : état de l'art

Depuis les générations 120 nm (en production depuis 2001), on a remplacé le  $\text{SiO}_2$  par des matériaux organosiliciés de plus faible constante diélectrique [6]. On a d'abord utilisé des matériaux de types FSG (« *Fluorine-doped Silicon Glass* »), puis les matériaux de type HSQ

(« *Hydrogen Silses Quioxane* », OSi-H) et MSQ (« *Methyl Silses Quioxane* », OSi-CH<sub>3</sub>). La gravure des SiOCH (MSQ) dans un plasma fluorocarboné est étudiée depuis plusieurs années [3,6,14,16,17,18,19,20].

Les mécanismes de gravure des SiOCH denses sont très proches des mécanismes de gravure du SiO<sub>2</sub> en régime de suppression. La surface du matériau SiOCH est donc couverte d'une couche fluorocarbonée avec une interface SiOCF dans laquelle ont lieu les réactions chimiques responsables de la gravure du matériau [3,18]. Cette couche fluorocarbonée contrôle la gravure du matériau SiOCH.

Comme pour le SiO<sub>2</sub>, lorsque l'épaisseur de la couche fluorocarbonée augmente, la vitesse de gravure du SiOCH diminue [3,16,21,22]. Plus la couche fluorocarbonée est riche en fluor et plus la gravure est rapide [3,22,23].

L'épaisseur et la composition de la couche fluorocarbonée sont quant à elles contrôlées par les paramètres du plasma, mais également par la composition du matériau à graver.

L'utilisation de gaz polymérisants (de type CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ... [14,15]) favorise la formation de cette couche fluorocarbonée. A conditions plasmas identiques, la couche fluorocarbonée est donc plus épaisse lorsqu'un gaz polymérisant est substitué à un gaz peu polymérisant. Diluer le plasma avec de l'argon augmente la dissociation du plasma [22], et conduit à une couche fluorocarbonée plus riche en fluor [3,23]. Enfin, l'ajout d'oxygène ou d'azote modifie la physico-chimie du plasma. Par exemple, l'oxygène et l'azote consomment les espèces CF<sub>x</sub> en formant des espèces COF<sub>x</sub> et CNF<sub>x</sub> volatiles [19]. La formation de la couche fluorocarbonée est alors limitée et la vitesse de gravure augmente.

La composition de la couche réactive est également modulée par la composition du matériau à graver. Contrairement au SiO<sub>2</sub>, la composition peut être différente d'un matériau SiOCH à un autre, avec en particulier des concentrations en carbone et en hydrogène très variables. Selon la composition du matériau, une couche fluorocarbonée plus ou moins épaisse et plus ou moins riche en fluor se crée sur le matériau en régime permanent. L'oxygène contenu dans le matériau joue un rôle dépolymérisant en consommant le carbone pour faire du CO et du CO<sub>2</sub> très volatils [16]. La couche fluorocarbonée est donc plus fine et plus riche en fluor [22]. A contrario, le carbone favorise la formation de couches fluorocarbonées épaisses et plus riches en carbone, et l'hydrogène consomme le fluor en formant des HF, ce qui augmente la proportion de carbone dans la couche fluorocarbonée [13,14,16,23]. La vitesse de gravure des matériaux SiOCH est donc d'autant plus faible que le matériau est riche en carbone et en hydrogène [3].

La gravure du SiOCH dense par un plasma fluorocarboné entraîne donc la formation d'une couche fluorocarbonée à la surface du matériau. L'épaisseur et la composition de cette couche contrôlent la gravure du SiOCH. Elles sont quant à elles contrôlées par la composition du matériau et du plasma. Les mécanismes de gravure sont donc similaires à ceux du SiO<sub>2</sub> en régime de suppression.

### **3.I.1.3.SiOCH poreux : état de l'art**

Afin de diminuer la constante diélectrique des isolants d'interconnexion, les matériaux SiOCH poreux sont maintenant en cours d'intégration.

La gravure de ces matériaux a elle aussi donné lieu à de nombreuses études [4,5,20,24,25,26]. Pendant la gravure, la surface de ces matériaux présente également des espèces fluorocarbonées en surface. Cependant, la présence de pores dans le matériau favorise la diffusion

des espèces fluorocarbonées [25], et la couche d'interaction est alors une couche mixte contenant du fluor et du carbone, mais également du silicium et de l'oxygène provenant du matériau [3,4,5,21]. Comme la porosité favorise la diffusion des espèces, on observe une couche mixte d'autant plus riche en espèces fluorocarbonées que le matériau est poreux, ce qui favorise la formation d'une couche fluorocarbonée en surface [4,21,27]. En régime permanent, Possémé et al ont montré que l'on peut distinguer deux régimes [3] :

- 1) Lorsque la vitesse de diffusion des espèces fluorocarbonées est inférieure à la vitesse de gravure de la couche d'interaction formée, le matériau est gravé avec une couche d'interaction d'épaisseur constante (jusqu'à une dizaine de nanomètres). L'épaisseur et la composition de cette couche, qui dépendent des paramètres du plasma, de la composition du matériau, et du taux de porosité, contrôlent la gravure.
- 2) Lorsque la vitesse de gravure est plus faible que la vitesse de diffusion des espèces fluorocarbonées, la quantité d'espèces fluorocarbonées à la surface croît au cours du temps, conduisant à la formation d'une couche fluorocarbonée épaisse et à l'arrêt de la gravure. Ce phénomène d'arrêt de la gravure est appelé « *etch stop* » en anglais, et est comparable au régime de dépôt présenté pour le matériau SiO<sub>2</sub> [4].

Les mécanismes de gravure du matériau SiOCH poreux sont donc différents de ceux du SiO<sub>2</sub> et du SiOCH dense en raison de la présence de pores dans le matériau. La gravure du SiOCH poreux est un compromis entre la vitesse de diffusion des espèces fluorocarbonées dans le réseau de pores et la vitesse de gravure de la couche d'interaction ainsi formée. La diffusion des espèces fluorocarbonées favorise la croissance d'une couche fluorocarbonée à la surface du matériau qui peut stopper la gravure si le plasma est trop polymérisant.

### 3.1.2. Rappels sur la modification des matériaux diélectriques

Pour les matériaux denses, SiO<sub>2</sub> et SiOCH, les réactions chimiques responsables de la gravure ont lieu à l'interface entre le matériau et la couche fluorocarbonée. La gravure est donc précisément localisée, et le matériau sous cette interface n'est pas modifié par la gravure. De ce fait, sa constante diélectrique est inchangée [3,20].

Pendant la gravure des matériaux poreux, les espèces réactives du plasma fluorocarboné peuvent diffuser dans le matériau et parcourir le réseau de pores pour réagir n'importe où dans le matériau. Après une gravure partielle, le matériau restant peut donc être modifié en profondeur.

Possémé et al ont montré que la modification du matériau poreux a plusieurs origines [4]:

- 1) Le fluor provenant de la phase gazeuse peut diffuser dans le matériau, et créer des liaisons Si-F [4].
- 2) Sous l'effet du bombardement ionique, les liaisons C-H peuvent se briser, ce qui libère de l'hydrogène qui peut alors diffuser dans le réseau de pores et former du méthane en consommant les groupements méthyle du matériau. Ainsi, un matériau SiOCH poreux exposé à un plasma d'argon (non réactif) s'appauvrit en groupements méthyle [4,25]. L'hydrogène peut également provenir du plasma pour les plasmas à base de gaz polymérisant comme le CHF<sub>3</sub> ou le CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.
- 3) L'oxygène peut diffuser dans le matériau et réagir en profondeur avec les groupements méthyle. Ainsi, les groupements méthyle sont libérés et le matériau se transforme progressivement en oxyde de silicium [20].

Toutes ces modifications sont dégradantes pour le matériau et s'assortissent d'une augmentation de la constante diélectrique. Les modifications du matériau par les plasmas de gravure sont d'autant plus importantes que le matériau est poreux et que les pores sont interconnectés.

Pendant la gravure, la formation d'une couche fluorocarbonée à la surface du matériau peut limiter la diffusion des espèces, et donc la dégradation du matériau [4,25]. On peut également limiter la dégradation du matériau en utilisant des plasmas dont les vitesses de gravure sont suffisamment importantes pour consommer le matériau plus rapidement qu'il ne se modifie [26].

Pour les matériaux denses, dans lesquels les espèces réactives ne peuvent pas diffuser, l'étape de gravure n'est pas dégradante. Au contraire, on a une modification des matériaux SiOCH poreux pendant la gravure qui peut être limitée par l'utilisation d'un procédé polymérisant ou très rapide. Pour graver un matériau SiOCH poreux sans dégrader ses propriétés, il faut donc trouver un compromis entre le dépôt d'une couche de fluorocarbonés, la vitesse de gravure, et la modification du matériau.

### **3.1.3. La gravure du matériau hybride**

Les précédents matériaux présentés ont déjà été étudiés, et certains d'entre eux sont déjà intégrés dans des lignes de production. A l'heure actuelle, les matériaux low-k les plus communément utilisés sont les matériaux de type SiOCH dense. Les matériaux SiOCH poreux sont en cours d'intégration.

Cependant, les SiOCH poreux présentent des difficultés d'intégration, en particulier à cause de leurs dégradations induites par les différents procédés par plasma (les espèces du plasma diffusent dans le réseau de pores et dégradent le matériau en profondeur). Pour pallier à ce problème, tout en conservant des matériaux de très faibles constantes diélectriques, certains groupes ont proposé l'intégration de matériaux hybrides [9,7,28]. Le matériau hybride est basé sur une matrice identique au matériau SiOCH poreux, mais au sein de laquelle des porogènes responsables de la formation des pores sont encore présents pendant les étapes de gravure (cf chapitre 2.VI.1.2). Au cours de l'intégration, ce matériau n'est donc pas poreux, ce qui devrait permettre de s'affranchir des problèmes liés à la porosité (en particulier la diffusion d'espèces à travers les pores pendant les procédés par plasmas), tout en gardant une faible constante diélectrique en fin d'intégration (c'est-à-dire après la libération des porogènes).

Cette approche est très récente et n'a pas encore fait l'objet de beaucoup de développements. Quelques études ont toutefois montré qu'avec cette approche, la constante diélectrique du matériau n'est pas dégradée pendant l'intégration [7]. L'impact de la présence des porogènes sur les mécanismes de gravure n'a cependant pas encore été étudié.

Afin de déterminer l'influence des porogènes sur la gravure et la modification du matériau, nous avons étudié le comportement du matériau hybride soumis à différents plasmas fluorocarbonés [10]. Pour chaque paramètre étudié, la vitesse de gravure a été mesurée par ellipsométrie, la composition de la surface par XPS et la modification du matériau par FTIR.

#### **3.1.3.1. Etude de la vitesse de gravure**

Le procédé de base utilisé pour la gravure du matériau hybride est le même que celui utilisé pendant la thèse de Nicolas Possémé. On peut donc comparer nos résultats avec ceux qui ont été obtenus au cours de ce travail [6]. Le matériau hybride étant à base de SiOCH, on peut raisonnablement penser qu'une chimie adaptée à la gravure d'un matériau SiOCH grave également

le matériau hybride. Cette étude de gravure du matériau hybride est réalisée dans le réacteur eMax. Le plasma utilisé est composé de 200 sccm d'argon et 50 sccm de  $\text{CF}_4$ , à une pression de 200 mTorr, et avec un champ magnétique de 20 G. Le plasma est généré avec une puissance de 800 W.

La vitesse de gravure du matériau hybride avec la chimie standard a été estimée à  $520 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . On peut voir sur la figure 3.3 que la vitesse décroît jusqu'à  $420 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  lorsque le  $\text{CF}_4$  est dilué avec 80 % d'argon.

La vitesse de gravure décroît également en substituant une partie du  $\text{CF}_4$  par un gaz plus polymérisant comme le  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Lorsque le  $\text{CH}_2\text{F}_2$  représente 4 % du flux de gaz, la vitesse de gravure décroît jusqu'à  $250 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , et la gravure est même stoppée pour une proportion de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  de 8 %. Ce phénomène d'arrêt de la gravure avec un plasma fortement polymérisant a déjà été observé avec des matériaux poreux [4].

L'ajout d'azote et d'oxygène dans le plasma de  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  (20/80) modifie la physico-chimie du plasma, et peut jouer un rôle dépolymérisant. Par exemple, le carbone est consommé par l'azote et l'oxygène en formant des espèces respectivement  $\text{CNF}_x$  et  $\text{CO}_x$  [19]. La dissociation du plasma, et donc le flux d'ions et la tension d'autopolarisation, peuvent également être modifiés par l'ajout d'azote ou d'oxygène. On mesure une vitesse de gravure plus élevée ( $480 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $550 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivement) lorsque l'azote et l'oxygène sont ajoutés au plasma.

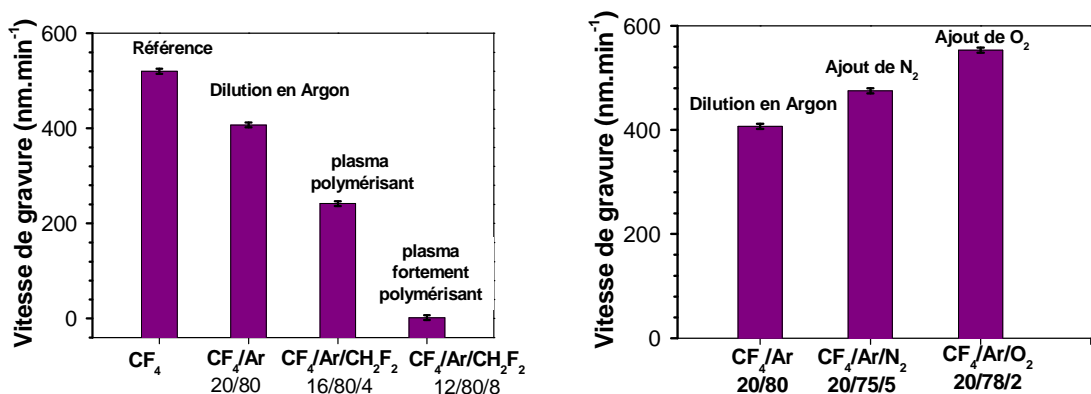


Figure 3.3 Evolution de la vitesse de gravure du matériau hybride en fonction des gaz injectés. La pression est fixée à 200 mTorr, la puissance à 800 W, et le champ magnétique à 20 G.

### 3.I.3.2. Analyse de la surface par XPS

Afin de comprendre l'origine de l'évolution de ces vitesses de gravure, une caractérisation quasi in situ de la surface du matériau hybride après la gravure a été réalisée par spectroscopie de photoélectrons X. La composition de la surface déterminée par XPS est donnée sur la figure 3.4.

La figure 3.5 montre qu'après la gravure en plasma fluorocarboné, la composition de la surface du matériau est modifiée. En effet, on voit sur le spectre du niveau de cœur  $\text{C}1s$  du carbone l'apparition de nouveaux pics attribués aux liaisons C- $\text{CF}_x$ , C-F, C- $\text{F}_2$  et C- $\text{F}_3$ . Une nouvelle contribution apparaît à 688,5 eV, caractéristique des liaisons F-C sur le niveau de cœur  $\text{F}1s$  du fluor [3].

Lorsque le gaz polymérisant est substitué au  $\text{CF}_4$ , on forme une couche fluorocarbonée plus épaisse. En effet, la quantité de silicium observée par XPS diminue avec l'ajout de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Cette diminution s'explique par un écrantage des photoélectrons par la couche fluorocarbonée. Cet écrantage est d'autant plus important que la couche est épaisse. Lorsqu'on augmente la proportion de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma, le silicium représente seulement 1 % de la surface. Dans ce cas, la couche

fluorocarbonée formée à la surface du matériau est donc très épaisse. De la même façon que pour le matériau SiOCH poreux, le phénomène d'arrêt de la gravure apparaissant lorsque le plasma est trop polymérisant est donc attribué à la formation d'une couche fluorocarbonée trop épaisse à la surface du matériau hybride.

Dans nos conditions expérimentales, la présence des porogènes n'est pas rigoureusement identifiable au sein des pics fluorocarbonés sur le spectre *C1s*, il n'est donc pas possible de connaître la composition exacte de la couche carbonée.

La gravure avec un plasma fluorocarboné contenant de l'argon, de l'azote, ou de l'oxygène conduit également à la formation d'une couche fluorocarbonée en surface. Avec l'ajout d'azote dans le plasma, une très faible quantité d'azote (2 %) est présente à la surface du matériau. La quantité de silicium observée est de 9 %, alors qu'elle était de 8 % sans l'ajout d'azote. Dans le même temps, la proportion de fluor diminue de 44 % à 41 % en ajoutant de l'azote. Il est admis que l'ajout d'azote limite la formation de la couche fluorocarbonée [4,19,22]. Cependant, cet effet est peu significatif ici, et il semble donc que la différence d'épaisseur de la couche fluorocarbonée entre la chimie  $CF_4/Ar$  et  $CF_4/Ar/N_2$  soit faible. Cependant, l'ajout d'azote dans le plasma augmente la vitesse de gravure (de  $420 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $480 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Avec de l'oxygène, une plus forte proportion de silicium reflète une couche fluorocarbonée plus fine. Cette diminution plus significative de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée avec l'ajout d'oxygène entraîne une augmentation de vitesse de gravure également plus importante.

Ces analyses XPS montrent que pour toutes les conditions de gravure étudiées ici, la surface du matériau hybride présente une forte proportion d'espèces fluorocarbonées. La proportion de silicium, qui est un indicateur de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée, montre que la vitesse de gravure décroît lorsque l'épaisseur de la couche fluorocarbonée croît.

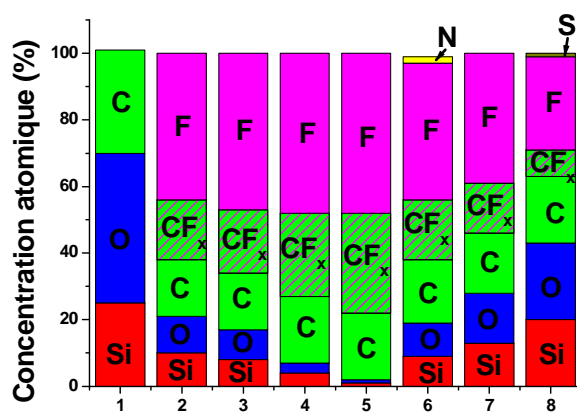


Figure 3.4 Composition de la surface déterminée par XPS 1) avant gravure 2)  $CF_4$  3)  $CF_4/Ar$  4)  $CF_4/Ar/CH_2F_2$  4% 5)  $CF_4/Ar/CH_2F_2$  8% 6)  $CF_4/Ar/N_2$  7)  $CF_4/Ar/O_2$  8)  $SF_6$

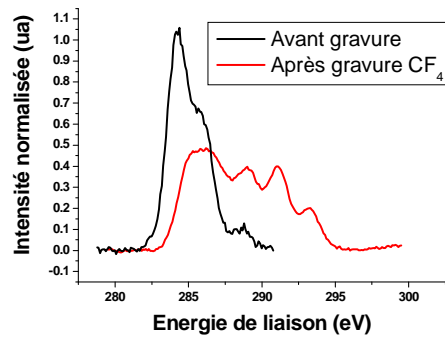


Figure 3.5 Spectre du niveau de cœur  $C1s$  du matériau hybride avant et après la gravure en plasma de  $CF_4$

### 3.I.3.3. Analyse de la modification par FTIR

Afin de vérifier l'intégrité du volume du matériau hybride, des analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR) ont été effectuées. On voit sur la figure 3.6 que les spectres infrarouges avant et après la gravure, normalisés par l'épaisseur de diélectrique restant après la gravure, sont quasiment identiques, et par conséquent que le matériau n'a pas subi de dégradation volumique importante pendant la gravure par plasma. Cette tendance est la même que pour un matériau dense, alors que pour un matériau poreux une nette déplétion des groupements méthyle était observée. De plus, pour le matériau poreux, des pics Si-F étaient observés par FTIR [4] après la gravure en  $SF_6$ , c'est-à-dire lorsqu'il n'y avait pas de couche fluorocarbonée en surface. Pour le matériau hybride, ces pics ne sont jamais observés (cf figure 3.6).

On peut estimer la déplétion en groupements méthyle par l'évolution du rapport des aires des pics Si- $CH_3$  et Si-O-Si. De la même façon, on peut estimer la perte en porogènes par l'évolution du rapport des aires des pics C=O et Si-O-Si. Cette procédure de déconvolution est classique pour les matériaux poreux, mais est beaucoup plus complexe pour le matériau hybride. En effet, les porogènes présentent des contributions entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  qui ne peuvent pas être correctement déconvoluées des contributions des liaisons Si-O-Si. L'estimation du rapport des aires des pics Si- $CH_3$  et Si-O-Si est donc entachée d'incertitudes. De plus, comme on a gravé le matériau avec un temps donné, l'épaisseur de matériau hybride restant après la gravure dépend du procédé de gravure. On ne peut donc pas comparer les évolutions de déplétion en méthyle et en porogènes entre plusieurs procédés.

Quel que soit le plasma de gravure utilisé, on estime des déplétions de carbone et de porogènes de l'ordre de 20 % (cf figure 3.6). On peut donc dire que les plasmas de gravure modifient probablement légèrement le matériau, avec une faible consommation des porogènes et des groupements méthyle. Cependant, cette consommation est faible, et ne peut pas être estimée plus précisément. De plus, l'absence de la création ou de la suppression de pics confirme que la modification du matériau est faible.

Pendant la gravure du matériau hybride, il n'y a donc pas de dégradation significative du matériau, même si une petite quantité de porogènes et de groupements méthyle est probablement consommée par le plasma.

Contrairement au matériau SiOCH poreux, le réseau de pores qui facilitait la diffusion des espèces (hydrogène et fluor) susceptibles de dégrader le matériau n'est plus vide dans le matériau hybride, puisqu'il est bouché par les porogènes. De plus, quelles que soient les conditions que nous ayons étudiées, une couche fluorocarbonée se forme à la surface du matériau. La diffusion du fluor est donc également empêchée par cette couche superficielle. Puisque l'hydrogène et le fluor ne peuvent plus (ou beaucoup moins) diffuser dans le matériau, celui-ci n'est plus dégradé en volume,

et son intégrité est donc globalement conservée [10]. Les porogènes jouent donc leur rôle protecteur du matériau, en empêchant la diffusion des espèces réactives d'un plasma fluorocarboné, et donc sa dégradation.

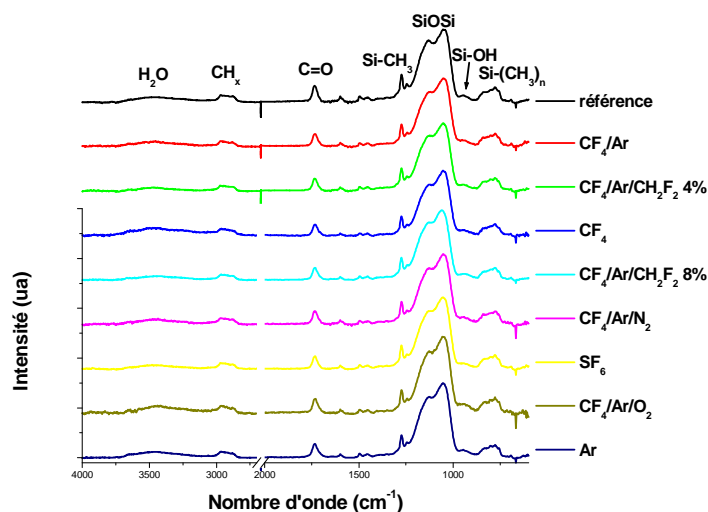


Figure 3.6 Spectres FTIR du matériau hybride après les différents procédés de gravure par plasma

### 3.I.3.4. Comparaison avec les SiOCH denses et poreux

Les analyses de surface par XPS ont montré que comme pour le matériau SiOCH dense, la gravure du matériau hybride est contrôlée par une couche de fluorocarbonés à la surface du diélectrique. Plus cette couche est épaisse, plus elle empêche les ions d'atteindre le matériau diélectrique et de fournir ainsi l'énergie nécessaire à sa gravure. De plus, elle limite la désorption des produits de gravure. Comme pour le SiOCH dense, la vitesse de gravure est donc contrôlée par l'épaisseur de cette couche [10].

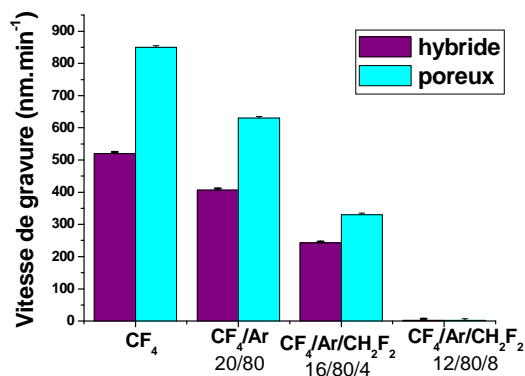
Dans le cas d'un matériau dense, il a déjà été montré que l'épaisseur de la couche fluorocarbonée est d'autant plus importante que la quantité de carbone et d'hydrogène contenus dans le matériau est élevée [4]. Dans le cas du matériau hybride, les porogènes étant composés majoritairement de carbone, la proportion de carbone contenue dans le matériau hybride (42 %) est largement supérieure à celle contenue dans le matériau dense (25 %). De plus, les porogènes contiennent des groupes  $\text{CH}_x$ , et la concentration en hydrogène est donc probablement plus importante que celle du matériau dense, même si la concentration en hydrogène ne peut pas être déterminée par XPS. On peut donc penser que la formation de la couche fluorocarbonée sera facilitée par cette source de carbone et d'hydrogène, et donc que son épaisseur sera beaucoup plus importante sur le matériau hybride que sur le matériau dense.

Afin de confirmer cette hypothèse, une gravure a été réalisée dans un gaz fluoré ne contenant pas de carbone ( $\text{SF}_6$ ). Cette gravure a été réalisée dans un réacteur ICP avec 50 sccm de  $\text{SF}_6$ , une pression de 70 mTorr, une puissance source de 700 W et une puissance de polarisation de 100 W. Dans ces conditions de gravure, seul le matériau gravé est une source de carbone. La gravure du matériau dense dans ces conditions ne présente pas de couche fluorocarbonée. Au contraire, la gravure du matériau hybride, qui contient une forte quantité de carbone et d'hydrogène, crée une couche fluorocarbonée à la surface du matériau. La quantité de carbone provenant des porogènes suffit donc à créer une couche fluorocarbonée, même si le plasma ne contient pas de carbone [10].

Les porogènes contenus dans le matériau hybride contribuent donc fortement à la formation d'une couche fluorocarbonée à la surface du matériau. Ceci explique l'épaisseur importante de la couche fluorocarbonée qui se forme à la surface du matériau hybride pendant sa gravure, et qui devient trop élevée pour permettre la gravure lorsqu'on a 8 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma.

Le phénomène d'arrêt de la gravure est donc dû à la formation d'une épaisse couche fluorocarbonée à la surface du matériau. Cette dernière est créée par les espèces fluorocarbonées du plasma, ainsi que par le carbone contenu dans le matériau. Afin d'éviter ce phénomène, il faut donc limiter l'apport de carbone par le plasma en utilisant des gaz peu polymérisants.

Il est important de remarquer que pour des conditions de gravure identiques, les vitesses de gravure du matériau hybride et poreux suivent la même évolution, mais avec une vitesse de gravure plus lente pour le matériau hybride. Les porogènes présents dans la matrice  $\text{SiOCH}$  du matériau hybride conduisent donc à une diminution de la vitesse de gravure.



**Tableau 3.1** Comparaison des vitesses de gravure des matériaux hybride et poreux à conditions de gravure identiques

Lorsque du  $\text{CH}_2\text{F}_2$  est ajouté dans le plasma, les vitesses de gravure des deux matériaux décroissent. Dans les deux cas, cette décroissance est due à une augmentation de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée. En effet, la quantité de carbone dans le plasma est alors plus importante, et la formation de la couche fluorocarbonée est donc favorisée.

Lorsque la quantité de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma atteint 8 %, un phénomène d'arrêt de la gravure est observé avec le matériau hybride. Dans ce cas, la quantité de carbone fournie par le plasma, ainsi que par le matériau est suffisante pour créer une couche fluorocarbonée épaisse qui empêche la gravure. Pour le matériau poreux, la source de carbone dans le plasma est également augmentée, et la couche fluorocarbonée est donc plus épaisse. Cependant, l'épaisseur est encore suffisamment faible pour permettre la gravure [4].

Enfin, lorsque la quantité de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  atteint 12 %, ni le matériau hybride ni le matériau poreux ne sont gravés. Pour le matériau hybride, une source de carbone encore plus importante limite d'autant plus la gravure. Pour le matériau poreux, la source de carbone devient suffisante pour créer une couche fluorocarbonée trop épaisse. Dans ces conditions, le  $\text{SiOCH}$  dense est encore gravé. En effet, malgré une quantité de carbone à peu près identique pour les matériaux poreux et denses, la couche fluorocarbonée formée sur le matériau dense est beaucoup plus fine que celle formée sur le matériau poreux puisqu'il n'y a pas de porosité pour favoriser sa création [4].

On atteint donc un phénomène d'arrêt de la gravure sur le matériau hybride avec des conditions de gravure moins polymérisantes que pour le matériau poreux, en raison d'une forte concentration de carbone dans le matériau [10]. Le phénomène d'arrêt de la gravure est obtenu sur

le matériau poreux et non sur le matériau dense, à cause de la diffusion des espèces à travers le réseau de pores, qui favorise la formation de la couche fluorocarbonée.

Le matériau hybride a donc un mécanisme de gravure identique au SiOCH dense : une couche fluorocarbonée plus ou moins épaisse et plus ou moins riche en fluor se forme à sa surface pendant la gravure. Pour le matériau poreux, les espèces du plasma diffusent dans le réseau de pores et forment une couche mixte SiOCF qui favorise la formation d'une couche fluorocarbonée.

Dans tous les cas, la couche d'interaction riche en espèces fluorocarbonées joue le rôle d'un réservoir d'espèces réactives, qui sont alors disponibles pour graver le matériau en formant principalement du  $\text{SiF}_2$  et du  $\text{SiF}_4$  ainsi que du  $\text{CO}$  ou du  $\text{CO}_2$ . Les ions du plasma apportent l'énergie nécessaire à la gravure. Cette couche est créée à partir des espèces du plasma et du carbone contenu dans le matériau. Si le matériau est poreux, la diffusion des espèces dans le réseau de pores facilite la création de la couche superficielle.

Lorsque cette couche est trop épaisse, les ions ne peuvent plus la traverser, et ils ne peuvent donc plus apporter l'énergie nécessaire à la gravure. C'est ce qui se passe sur les matériaux hybrides et poreux. Pour le matériau hybride, la couche fluorocarbonée est trop épaisse en raison de la forte quantité de carbone et d'hydrogène dans le matériau. Dans le cas du matériau poreux, une couche fluorocarbonée épaisse se forme en raison de la diffusion des espèces dans le matériau. Dans le cas des matériaux poreux et hybrides, des procédés relativement peu polymérisants devront donc être utilisés. Les trois mécanismes sont schématisés sur la figure 3.7.

La diffusion des espèces dans le matériau poreux conduit à une modification volumique de ce dernier, qui peut être limitée par la couche fluorocarbonée se formant à sa surface (figure 3.7c). Dans le cas du matériau hybride, les pores sont remplis par les porogènes, et les espèces du plasma ne peuvent donc pas ou peu diffuser dans le matériau et le modifier de façon significative (figure 3.7b). De la même façon, le matériau dense n'est pas modifié par la gravure par plasma (figure 3.7a).

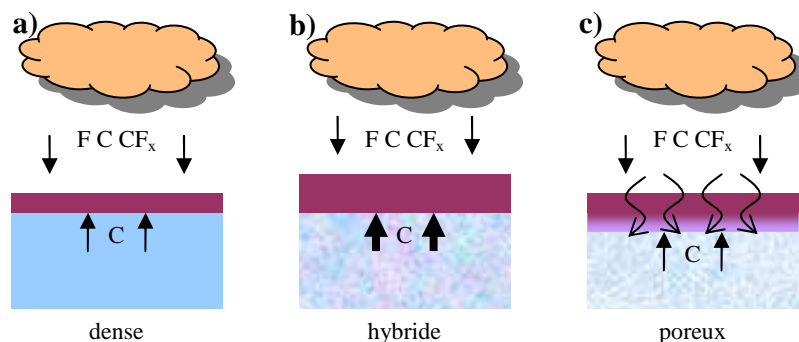


Figure 3.7 Mécanismes de gravure des matériaux SiOCH a) dense b) hybride c) poreux

Pour graver correctement un matériau, il est important de bien connaître ses mécanismes de gravure. Cependant, il est également indispensable de connaître le comportement du masque pendant la gravure pour conserver au maximum ses dimensions.

En effet, les structures à transférer sont définies par les motifs réalisés dans le matériau du masque, et ces motifs doivent être conservés le plus possible pendant la gravure du diélectrique pour permettre un transfert correct. En particulier, le matériau du masque doit être peu consommé par le plasma de gravure du matériau diélectrique, et le motif défini dans le masque doit présenter le

moins de facettes possible. Dans la prochaine partie, nous allons étudier et comparer le comportement de deux types de masques soumis à des plasmas fluorocarbonés.

### **3.II.Le comportement des masques**

Les comportements des deux types de masques soumis à des plasmas fluorocarbonés ont été étudiés, pour mieux comprendre leurs mécanismes de gravure et connaître les conditions de plasmas qui limitent la consommation et le facettagage dans des plasmas fluorocarbonés.

Le comportement du TiN puis celui du matériau riche en carbone lorsqu'ils sont soumis à des plasmas fluorocarbonés seront présentés dans la suite.

#### **3.II.1.Le masque dur métallique en TiN**

Nous avons étudié en premier lieu un masque métallique en TiN. Certains industriels comme ST Microelectronics et TSMC utilisent le nitrure de titane comme masque dur pour la gravure des lignes de diélectrique [29]. Ce type de masque dur est également proposé par certains équipementiers de la microélectronique (Applied Materials) [30]. Nous avons donc étudié la tenue de ce matériau lorsqu'il est soumis à un plasma fluorocarboné, afin de connaître ses propriétés en tant que masque dur pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans des structures damascènes de très petites dimensions [31].

La gravure des matériaux diélectriques est généralement réalisée dans des réacteurs capacitifs. Dans les réacteurs capacitifs simple fréquence, il n'est pas possible de découpler la génération du plasma et l'autopolarisation du substrat. De plus, peu d'outils de diagnostic sont disponibles sur les réacteurs capacitifs disponibles (eMax et DRM). Les études suivantes seront réalisées dans le réacteur inductif DPS, permettant de découpler la génération du plasma et l'autopolarisation du substrat, et possédant de nombreux outils de diagnostic.

Les gravures seront effectuées sur des pleines plaques afin de déterminer la composition de la surface après l'exposition aux plasmas et sur des plaques avec des motifs afin de déterminer l'évolution morphologique du masque pendant la gravure par des plasmas fluorocarbonés. Le plasma sera analysé par spectroscopie optique (actinométrie) et par spectrométrie de masse. L'influence du bombardement ionique, de l'ajout d'un gaz polymérisant, et de la dilution par de l'argon sur la tenue du masque dur à la gravure seront étudiés.

##### **3.II.1.1.Vitesse de gravure et facettagage**

Deux paramètres sont importants pour caractériser la qualité d'un matériau en tant que masque dur : sa sélectivité et son degré de facettagage [32].

- 1) La sélectivité d'un matériau A par rapport à un matériau B est définie comme le rapport de la vitesse de gravure de B sur la vitesse de gravure de A (cf chapitre 1.II.3.1). Par exemple, si le TiN a une vitesse de gravure de  $30 \text{ nm.min}^{-1}$ , et le SiOCH poreux de  $520 \text{ nm.min}^{-1}$ , la sélectivité du TiN par rapport au SiOCH poreux vaut 17.
- 2) Le degré de facettagage est quant à lui défini comme le rapport de la consommation latérale du masque dur et de la profondeur de matériau gravé [31,33]. Par exemple, pour une consommation latérale du masque dur de 45 nm lorsque 350 nm de SiOCH poreux sont gravés, le degré de facettagage du TiN par rapport au SiOCH poreux vaut  $45/350=13 \%$ .

Nous avons donc tout d'abord mesuré les vitesses de gravure et le facettage (consommation latérale du masque, cf figure 3.8) du TiN pour un temps de gravure constant. Le facettage a été normalisé par l'épaisseur de TiN gravée afin de quantifier la propension du TiN à se facetter. Cette valeur est appelée facettage normalisé ( $F_N$ ). Lorsqu'on grave un matériau avec un masque dur en TiN, on retrouve facilement la valeur du degré de facettage ( $F_m$ ) en connaissant le facettage normalisé ( $F_N$ ) et la sélectivité entre le TiN et le matériau à graver ( $S_{TiN/m}$ ) [31].

$$\Delta L = \frac{L_{final} - L_{initial}}{2}$$

$$F_m = \frac{\Delta L}{d_m} = \frac{\Delta L}{d_{TiN}} \frac{d_{TiN}}{d_m} = \frac{F_N}{S_{TiN/m}}$$

Avec  $F_m$  le degré de facettage du TiN par rapport au matériau  $m$  à graver,  $\Delta L$  la consommation latérale du masque pour une profondeur  $d_{TiN}$  de TiN gravée,  $d_m$  la profondeur gravée dans le matériau diélectrique lorsque  $d_{TiN}$  de TiN est gravé, et  $S_{TiN/m}$  la sélectivité du TiN par rapport au matériau à graver.  $F_N$  est le facettage normalisé du TiN.

Il est important de bien différencier le degré de facettage ( $F_m$ ) et le facettage normalisé ( $F_N$ ):

- Le facettage normalisé ( $F_N$ ) est une grandeur dépendant du matériau de masque dur, et du procédé de gravure. Quel que soit le matériau diélectrique gravé, le degré de facettage est donc identique et vaut  $F_N = \frac{\Delta L}{d_{TiN}}$ . Le facettage normalisé correspond donc au pourcentage d'érosion latérale du masque dur par rapport à sa propre gravure verticale.
- Le degré de facettage ( $F_m$ ) est une grandeur dépendant du matériau de masque dur, du procédé de gravure, mais également du matériau à graver. Pour un matériau  $m$  donné, le degré de facettage vaut  $F_m = \frac{\Delta L}{d_m}$ . Le degré de facettage correspond donc au pourcentage d'érosion latérale du masque dur par rapport à la profondeur gravée dans le matériau  $m$ .

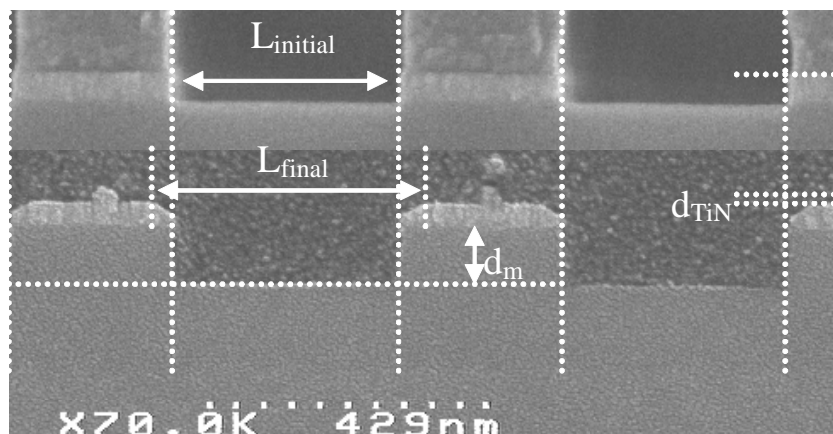


Figure 3.8 Définitions des dimensions  $L_{initial}$  et  $L_{final}$  représentant le facettage. La longueur  $L_{initial}$  correspond à la largeur de tranchée visée.  $L_{final}$  correspond à la largeur en haut du masque après la gravure.  $d_m$  est l'épaisseur de diélectrique gravé, et  $d_{TiN}$  l'épaisseur de TiN (masque) gravé.

Le procédé de référence de cette étude est un plasma à couplage inductif, avec 70 sccm de  $CF_4$ , 500 W de puissance source, 100 W de puissance de polarisation, et une pression de 4 mTorr. Avec ce plasma, la vitesse de gravure du TiN est de  $30 \text{ nm.min}^{-1}$ . Pour comprendre les mécanismes de gravure, nous avons fait varier divers paramètres du plasma. L'ajout d'un gaz polymérisant ( $CH_2F_2$ , en gardant le même flux total de gaz) à hauteur de 21 % fait décroître la vitesse de gravure à  $13 \text{ nm.min}^{-1}$ . La vitesse de gravure diminue également jusqu'à  $17 \text{ nm.min}^{-1}$  lorsque l'on dilue le

gaz avec 86 % d'argon (en gardant également un débit de gaz constant). Lorsque la puissance de polarisation décroît de 100 W à 20 W, la vitesse décroît également de 30 nm.min<sup>-1</sup> à 12 nm.min<sup>-1</sup>. Pour une pression de 30 mTorr, la vitesse de gravure est de 20 nm.min<sup>-1</sup>. Toutes ces valeurs sont présentées dans la figure 3.9.

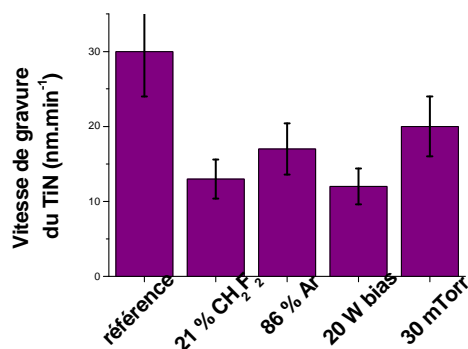


Figure 3.9 Evolution de la vitesse de gravure du TiN avec les paramètres du plasma. Le procédé de référence est : 70 sccm de CF<sub>4</sub>, 500 Ws (source), 100 Wb (polarisation), 4 mTorr

Un facettage normalisé relativement important (~300 %) a été mesuré avec le point de référence. La dilution avec de l'argon ou l'ajout d'un gaz polymérisant ne modifie pas significativement le facettage normalisé. Par contre, la puissance de polarisation joue un rôle important sur le facettage normalisé, puisque une valeur plus élevée (500 %) est mesurée avec 130 W, alors que le facettage normalisé est trop faible pour être mesuré avec une puissance de 20 W. Une faible valeur (~50 %) du facettage normalisé est également observée à plus forte pression (30 mTorr). L'énergie des ions semble donc être un paramètre important pour limiter le facettage du TiN.

### 3.II.1.2. Analyse de la surface du TiN par XPS

La couche d'interaction créée à la surface du TiN pendant l'exposition au plasma fluorocarboné a été étudiée par XPS sans remise à l'air. Pour cela, une première étape d'identification des pics XPS a dû être effectuée. Le tableau 3.2 résume les énergies de liaison des différents éléments en fonction de leur environnement chimique.

L'analyse par XPS de la surface après un plasma de *breakthrough* (utilisé pour enlever l'oxyde natif sur le TiN, cf chapitre 4.II.1.1) a révélé une composition de 38 % de titane, et 43 % d'azote (cf figure 3.10). De l'oxygène (11 %), du carbone (4 %) et du fluor (4 %) sont observés à la surface, ce dernier étant attribué à l'effet mémoire du réacteur de gravure [34]. Cette composition est reportée tableau 3.3.

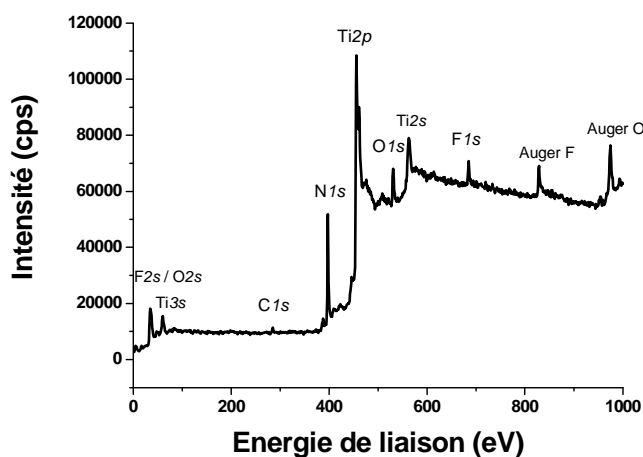


Figure 3.10 Spectre XPS large du TiN avant gravure et après « breakthrough »

La déconvolution du pic de titane a été faite en fixant un décalage de 5,8 eV entre les composantes 1/2 et 3/2 des niveaux de cœur  $Ti2p$ . La position des pics donnée dans la suite correspond à la position du pic 3/2. Un pic principal est observé sur le titane à 455,5 eV, se terminant par une queue à plus haute énergie. Ce pic est attribué aux liaisons TiN [35]. L'origine de l'asymétrie est très mal définie dans la littérature. En effet, certains auteurs l'attribuent à un couplage des trous du niveau de cœur avec les électrons de conduction au niveau de fermi [36], d'autres à des satellites liés à la structure du TiN [36,37], et d'autres aux résidus d'oxygène liés au titane et à l'azote [37,38,39,40]. Dans la déconvolution, on la quantifiera par deux pics, et cette quantification sera englobée dans la contribution Ti-N.

Sur le spectre du niveau de cœur  $N1s$ , on peut voir deux pics avec là aussi une dissymétrie à haute énergie. Le pic principal à 397,5 eV est attribué aux liaisons Ti-N, et celui à 396,5 eV à l'environnement O-Ti-N [36]. L'origine de la queue est là encore très discutable, et attribuée à des liaisons N-O [37], à de l'azote adsorbé à la surface [40,41], ou à une queue de perte d'énergie des électrons [36]. Elle sera également quantifiée par deux pics, et sa quantification sera englobée dans la contribution N-Ti.

Après l'exposition au plasma de référence (70 sccm de  $CF_4$ , 500 Ws, 100 Wb, 4 mTorr), on peut voir du titane, de l'azote, du carbone et du fluor à la surface de la couche de TiN. Le spectre du niveau de cœur  $Ti2p$  présente un nouveau pic à 460,6 eV, attribué aux liaisons  $TiF_3$  [35,42]. Le spectre du niveau de cœur  $N1s$  ne présente pas de changement par rapport à précédemment, révélant une conservation de l'environnement de l'azote après l'exposition au plasma. Quelles que soient les conditions du plasma, deux pics localisés à 285 eV et 286 eV sont présents sur le spectre du niveau de cœur  $C1s$ . Ces pics sont respectivement attribués aux liaisons C-C [4] et C-N [4] ou C-O [43]. Dans certaines conditions de gravure, quatre autres pics peuvent également être observés à 293,2 eV, 291,1 eV, 289 eV, et 287,1 eV, attribués respectivement au  $CF_3$ ,  $CF_2$ , CF et  $C-CF_x$  [4]. Ces pics sont représentatifs de la présence d'espèces fluorocarbonées à la surface du TiN. Sur le spectre du niveau de cœur  $F1s$ , on voit toujours un pic à 685,9 eV attribué aux liaisons F-Ti [35,42]. Lorsque des espèces fluorocarbonées sont observées sur le spectre du niveau de cœur  $C1s$ , on voit également un pic à 688,5 eV sur le spectre du niveau de cœur  $F1s$ , correspondant aux liaisons F-C [4]. Toutes ces références des positions des pics ont été répertoriées dans le tableau 3.2.

Elément	F $1s$		Ti $2p$ 3/2		N $1s$		C $1s$					
	F-C	F-Ti	Ti-F <sub>x</sub>	Ti-N	N-Ti	ONTi	C-F <sub>3</sub>	C-F <sub>2</sub>	C-F	C-CF <sub>x</sub>	C-O	C-C
EL (eV)	688,5	685,9	460,6	455,5	397,5	396,5	293,2	291,1	289	287,1	286	285
Ref.	4	42, 33	42, 33	33, 41	40	40	4	4	4	4	42	4

Tableau 3.2 Energie de liaisons (EL) correspondant aux différents environnements chimiques (Env.) du fluor, du titane, de l'azote et du carbone. Pour chaque énergie de liaison, une référence bibliographique (Ref.) est donnée.

Comme il vient d'être présenté, la surface du TiN après le plasma de référence en  $CF_4$  est composée de 24 % de titane, 27 % d'azote et 41 % de fluor. La figure 3.11 montre que le titane est majoritairement lié à l'azote et au fluor (respectivement 18 % et 6 %), ce qui met en évidence une fluoration de la surface par le plasma de  $CF_4$ . Ce plasma ne génère pas de couche fluorocarbonée, puisque la faible quantité de carbone observée à la surface ne correspond pas à des liaisons C-F mais C-C. Les compositions de surface déterminées par XPS sont données dans le tableau 3.3.

Ceci n'est plus vrai lorsqu'on remplace une partie du  $CF_4$  par du  $CH_2F_2$ . En effet, on voit alors apparaître les pics significatifs d'espèces fluorocarbonées à la surface du TiN. Cependant, la

quantité de fluorocarbonés reste très faible (6 % sur le carbone et 7 % sur le fluor), et on ne peut donc pas parler d'une réelle couche fluorocarbonée à la surface du TiN.

Pour toutes les autres conditions du plasma étudiées ici, la surface du TiN est toujours fluorée, sans couche fluorocarbonée à la surface. A faible puissance de polarisation, la fluoruration de la surface est plus importante, et à plus haute pression (30 mTorr), la fluoruration est moindre.

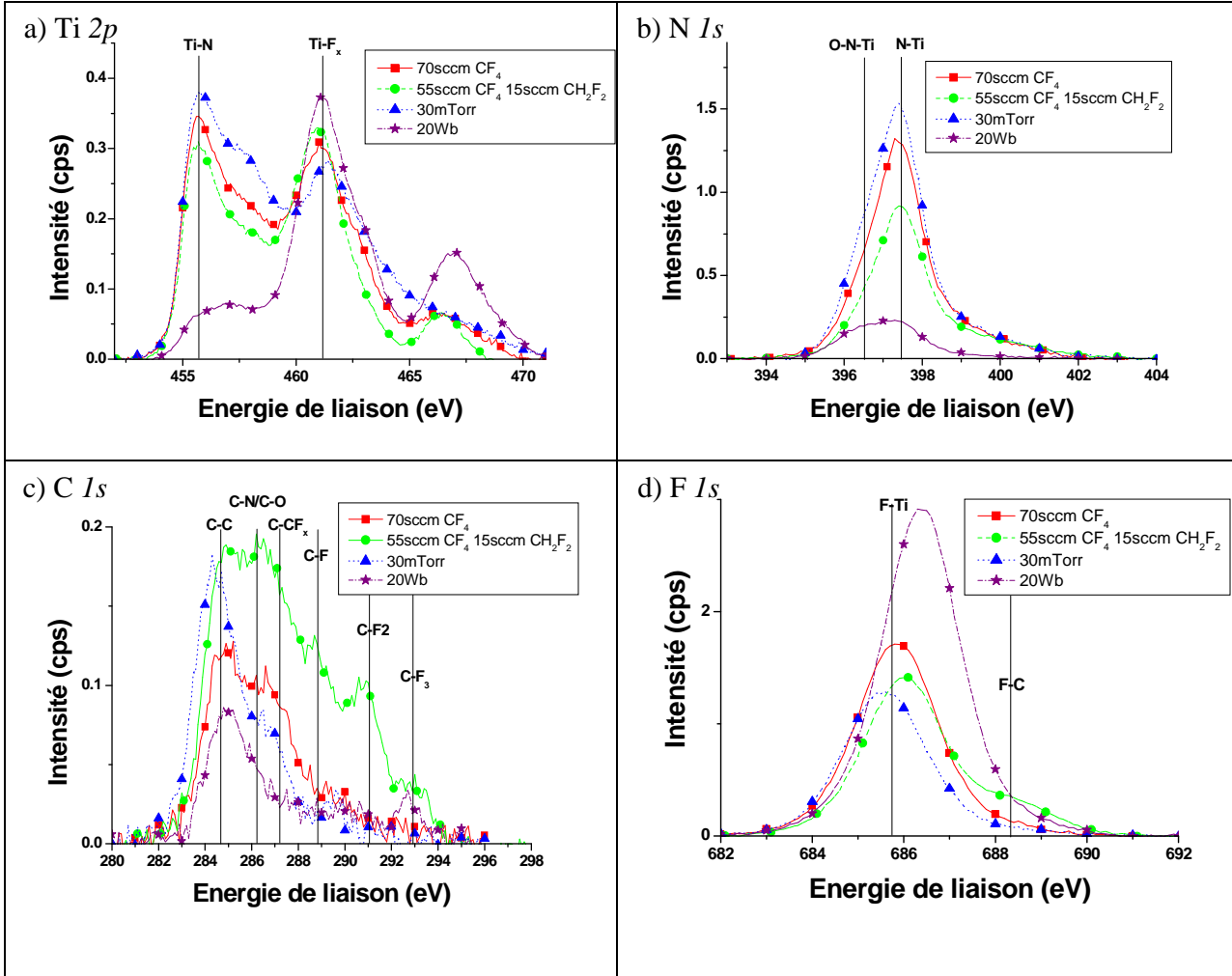


Figure 3.11 Spectres XPS des niveaux de cœur a) Ti2p b) N1s, c) C1s, d) F1s du TiN après différents procédés de gravure par plasma

Elément	F 1s (%)		Ti 2p3/2(%)		N 1s (%)		C 1s (%)		O 1s (%)
	F-C	F-Ti	Ti-F <sub>x</sub>	Ti-N	N-Ti	N-Ti-O	FC	C-C	Cont.
Breakthrough		4		38	40	3		4	11
Référence		41	6	18	23	4	3	3	2
21 % CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	7	39	9	11	16	4	6	6	2
86 % Ar	2	44	10	13	21	2	2	6	1
Source: 300 W		44	8	18	18	7	2	3	1
Source: 800 W	1	38	8	17	23	5	3	3	3
Pol. : 20 W		67	16	5	4	2	1	2	2
Pol. : 130 W	1	45	8	16	20	5		4	1
10 mTorr	1	39	14	15	20	4	2	2	2
30 mTorr	1	30	7	21	25	7		6	3
SF <sub>6</sub> non pol.		20		29	25	16		3	2

Tableau 3.3 Composition de la surface du TiN déterminée par XPS après les différents procédés de gravure par plasma. Le procédé de référence est 70 sccm de CF<sub>4</sub>, 500Ws, 100Wb, 4mTorr

### 3.II.1.3. Analyse du plasma

Afin de comprendre les mécanismes entrant en jeu dans la gravure du TiN par un plasma fluorocarboné, différentes analyses du plasma ont été effectuées. Le flux d'ions a été mesuré par une sonde capacitive, la composition ionique par spectrométrie de masse, et la quantité de fluor par actinométrie.

#### a. Flux d'ions

Le flux d'ions a été mesuré avec la sonde capacitive (cf chapitre 2.II.2). Pour un plasma de CF<sub>4</sub> pur, on mesure 0,8 mA.cm<sup>-2</sup>. Lorsqu'on ajoute du CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ou qu'on modifie la puissance de polarisation, le flux d'ions ne change pas significativement. Par contre, la dilution avec de l'argon augmente fortement le flux d'ions jusqu'à 1,5 mA.cm<sup>-2</sup> avec la plus forte dilution étudiée. En CF<sub>4</sub> pur, l'augmentation de la pression de 4 à 30 mTorr conduit à une diminution du flux d'ions de 0,8 mA.cm<sup>-2</sup> à 0,2 mA.cm<sup>-2</sup>. Cette diminution peut s'expliquer par une diminution du taux de dissociation dans le plasma. En effet, le libre parcours moyen des électrons est limité par la plus forte densité du gaz, et ils n'ont donc pas le temps d'acquérir l'énergie suffisante pour ioniser les espèces neutres.

#### b. Spectrométrie de masse

La composition du flux d'ions a été déterminée par spectrométrie de masse (cf figure 3.12). Seuls les ions positifs ont été analysés par spectrométrie de masse. En effet, l'analyse rigoureuse des neutres, ainsi que des ions négatifs, nécessite un dispositif expérimental plus complexe non disponible au laboratoire [44].

Avec le point de référence, le flux d'ions positifs est principalement composé de F<sup>+</sup> (19 uma), CF<sup>+</sup> (31 uma), CF<sub>2</sub><sup>+</sup> (50 uma) et CF<sub>3</sub><sup>+</sup> (69 uma). Le spectre de masse est représenté sur la figure 3.12. Ces ions sont dus à la dissociation et l'ionisation du fluor et des espèces CF<sub>x</sub> présentes dans la phase gazeuse du plasma. D'autres espèces aux masses 45, 86 et 105 uma sont détectées, et attribuées aux espèces CNF<sup>+</sup>, TiF<sub>2</sub><sup>+</sup> et TiF<sub>3</sub><sup>+</sup> respectivement. Ces ions trouvent leur origine dans les produits de gravure du TiN, c'est-à-dire les espèces CNF<sub>x</sub> et TiF<sub>x</sub>. Le NF<sub>3</sub> et le TiF<sub>4</sub> ont déjà été identifiés comme les produits de gravure du TiN dans la littérature [39]. Nos résultats montrent que les espèces CNF<sub>x</sub> sont également des produits de gravure du TiN [31].

Le spectre de masse des ions du plasma avec l'ajout de CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> présente des espèces supplémentaires (cf figure 3.12). Les ions CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup> (33 uma), CHF<sub>2</sub><sup>+</sup> (51 uma) représentent des

produits de la dissociation du  $\text{CH}_2\text{F}_2$  et des  $\text{CH}_x\text{F}_y$ . D'autres espèces sont mesurées aux masses 93, 100, 119, 131 uma, et peuvent être associées à des espèces  $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{F}_z^+$  et/ou  $\text{C}_x\text{F}_y^+$ . Des espèces à ces masses étant également présentes dans le plasma pendant la gravure du silicium (et donc en l'absence de titane) on ne peut pas définir si ce sont des espèces fluorocarbonées ou des produits de gravure du TiN.

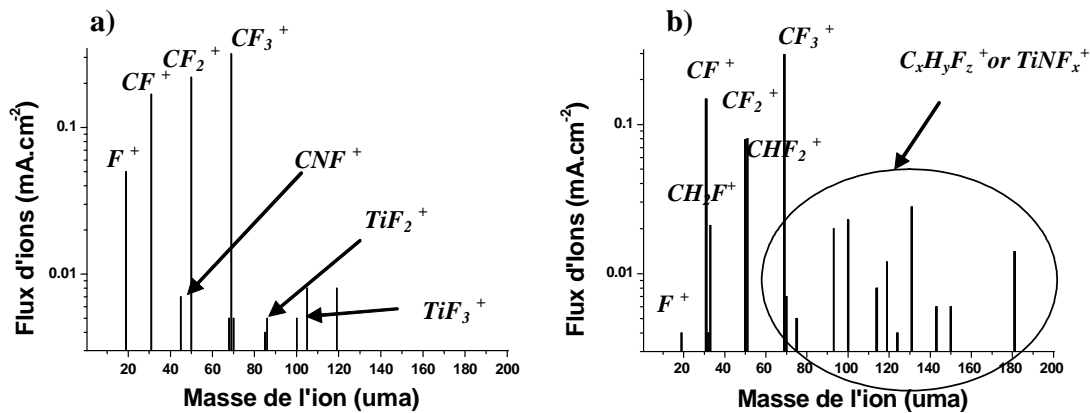


Figure 3.12 Spectres de masse du plasma pendant l'exposition du TiN a) à un plasma de  $\text{CF}_4$  (référence) b) à un plasma de  $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2$  (8 %)

### c. Concentration en fluor

La concentration en fluor atomique dans le plasma a été déterminée par actinométrie [45]. Pour l'étude des plasmas sans argon, une faible quantité d'argon a été ajoutée au plasma (10 sccm). Il est important de remarquer que l'ajout d'argon peut modifier la composition du plasma, en augmentant par exemple son degré d'ionisation. Cependant, la mesure actinométrique donne une évolution de la quantité de fluor en fonction des paramètres du plasma, et on peut donc considérer que cette évolution reste représentative de l'évolution du fluor dans le plasma sans argon.

On voit sur la figure 3.13 que la concentration en fluor atomique :

- 1) décroît lorsque du  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ou de l'Argon sont ajoutés au plasma
- 2) ne dépend pas de la puissance de polarisation
- 3) augmente fortement avec la pression.

Aucune corrélation n'apparaît entre la quantité de fluor dans le plasma et la quantité de fluor à la surface du TiN après l'exposition au plasma [31].

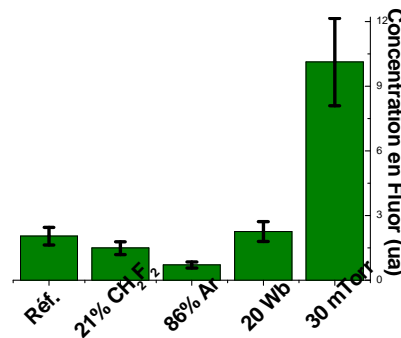


Figure 3.13 Concentration en fluor atomique dans le plasma lors de l'exposition du TiN en fonction des différentes conditions du plasma

### 3.II.1.4.Mécanismes de gravure et de facettage

Les mesures de vitesse de gravure et les analyses de surface et de la phase gazeuse ont mis en évidence plusieurs points :

- La dilution du plasma avec de l'argon fait diminuer la vitesse de gravure et la concentration en fluor tout en augmentant le flux d'ions.
- L'introduction de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma fait diminuer la vitesse de gravure du TiN et la concentration en fluor atomique, alors que le flux d'ions reste constant.
- L'augmentation de la pression accroît très fortement la quantité de fluor atomique dans le plasma tout en diminuant la vitesse de gravure et le flux d'ions
- Une diminution de la puissance de polarisation ne fait que diminuer la vitesse de gravure
- Dans aucun des cas, une réelle couche de fluorocarbonés n'est présente à la surface du TiN après l'exposition au plasma.

Tous ces résultats indiquent que l'interaction entre le plasma et la surface conduit à la création d'une couche d'interaction de type  $\text{TiF}_x$ , et que la concentration en fluor atomique dans le plasma ainsi que l'énergie des ions dissipée à la surface du TiN jouent un rôle clé dans la gravure de celui-ci.

Il est intéressant de remarquer que quelles que soient les conditions plasmas utilisées, très peu de carbone est observé à la surface du TiN. La faible quantité d'espèces fluorocarbonées peut être attribuée :

- à une consommation des espèces fluorocarbonées par le matériau
- à un faible coefficient de collage des espèces fluorocarbonées sur le TiN.

La consommation des espèces fluorocarbonées peut s'expliquer par la formation d'espèces  $\text{CNF}_x$  avec l'azote du TiN. En effet, il est bien connu qu'une bonne sélectivité entre le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et le Si est obtenue grâce à la formation d'une couche fluorocarbonée plus épaisse sur le silicium que sur le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [46]. Cette différence est attribuée à la consommation du carbone par l'azote pour donner des  $\text{CNF}_x$  très volatils [46]. Il est donc légitime de se demander si dans le cas du TiN, l'azote joue également un rôle dépolymérisant à la surface du TiN. Une expérience a été réalisée pour vérifier cette hypothèse. Pour cela, une plaque de titane pur (sans azote) a été gravée avec la chimie la plus polymérisante (55  $\text{CF}_4$ /5  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ). Des plaques de Si et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ont également été gravées avec cette chimie. L'analyse chimique de la composition de la surface par XPS est reportée dans le tableau 3.4 et les spectres des niveaux de cœur  $\text{C1s}$  du carbone sont présentés sur la figure 3.14. Sur le silicium, on voit 13 % de carbone dans des espèces fluorocarbonées contre 8 % sur le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La tendance énoncée précédemment (i.e. des couches fluorocarbonées moins importantes en présence d'azote) est donc confirmée sur le silicium. En revanche, on observe seulement 2 % de carbone lié au fluor sur le titane, contre 6 % sur le TiN. Ce résultat montre que dans le cas du TiN, la faible quantité d'espèces fluorocarbonées à la surface du TiN ne s'explique pas par la présence d'azote dans le matériau. Sur un matériau à base de titane, les espèces  $\text{CF}_x$  ont donc probablement un coefficient de collage très faible qui explique l'absence de couches fluorocarbonées sur le TiN pendant la gravure en plasma fluorocarboné.

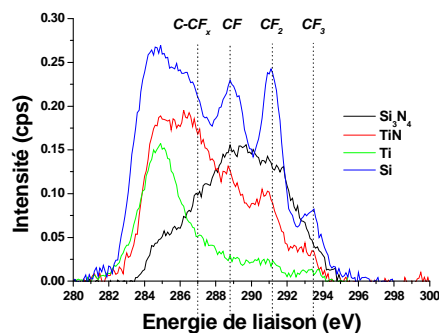


Figure 3.14 Spectre XPS du niveau de cœur  $C1s$  du Si, du  $Si_3N_4$ , du TiN et du Ti après l'exposition à un plasma de  $CF_4/CH_2F_2$

Elément	$F1s$ (%)		$Ti2p$ (%)		$N1s$ (%)		$C1s$ (%)		$O1s$	$Si2p$
	F-C	F-X	Ti- $F_x$	Ti-N	N-X	N-X-O	FC	C-C	Cont	Si
Si	30	12					13	8	2	36
$Si_3N_4$	22				31		8	1	1	36
Ti	3	67	23				2	4	2	
TiN	7	39	9	11	16	4	6	6	2	

Tableau 3.4 Composition de la surface après exposition à un plasma de  $CF_4/CH_2F_2$  (X=Si ou Ti)

Contrairement aux matériaux organosiliciés, la gravure du TiN n'est donc pas contrôlée par la formation d'une couche fluorocarbonée. Pour déterminer les mécanismes de gravure du TiN dans les plasmas considérés, on peut s'intéresser à l'évolution du rendement de gravure.

Le rendement de gravure correspond au nombre d'atomes enlevés de la surface par ion incident. Dans nos conditions expérimentales (plaques de 200 mm de diamètre, densité du TiN de  $4,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ), le rendement de gravure vaut :

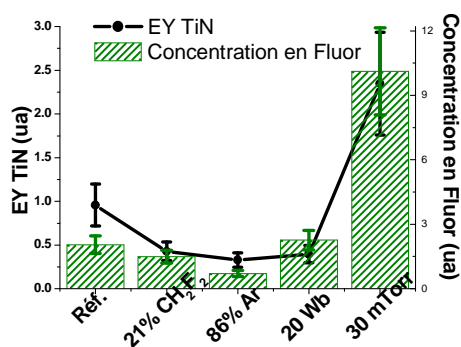
$$EY = 27.10^{-3} \frac{ER}{I_{flux}}$$

Avec  $EY$  le rendement de gravure (« *Etch Yield* » en atome par ion incident),  $ER$  la vitesse de gravure (« *Etch Rate* » en  $\text{nm.min}^{-1}$ ) et  $I_{flux}$  le flux d'ions ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ).

L'évolution du rendement de gravure est tracée sur la figure 3.15. Il apparaît nettement que :

- 1) La diminution de la puissance de polarisation fait décroître le rendement de gravure. L'énergie des ions joue donc un rôle important dans la gravure.
- 2) Pour une puissance de polarisation constante, une très forte corrélation entre le rendement de gravure et la concentration en fluor est observée. La concentration en fluor atomique dans le plasma contrôle donc la gravure.

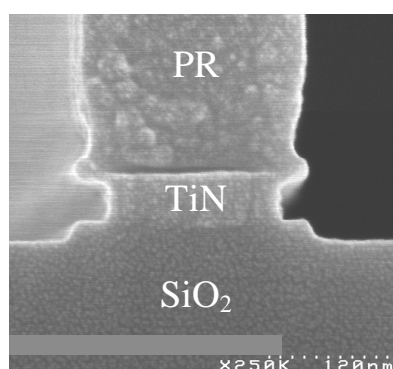
Ces deux points mettent en évidence un mécanisme de gravure contrôlée par la puissance dissipée à la surface du TiN et par la concentration en fluor dans le plasma.



**Figure 3.15** Concentration en fluor dans le plasma et rendement de gravure du TiN en fonction des différents paramètres du plasma. Les autres paramètres restent constant et égaux à ceux du procédé de référence : 70sccm de CF<sub>4</sub>, 500 Ws, 100 Wb, 4 mTorr

Afin de préciser le mécanisme de gravure, il est nécessaire de déterminer si le TiN est gravé spontanément par le fluor ou s'il ne fait qu'assister le bombardement ionique. Pour cela, nous avons gravé avec un plasma de SF<sub>6</sub> la couche de TiN d'une plaque présentant des motifs définis dans de la résine (cf figure 3.16). Dans ces conditions, la concentration en fluor atomique dans le plasma est beaucoup plus importante que pour un plasma de CF<sub>4</sub>. On peut voir sur la figure 3.16 une gravure latérale du TiN. Lorsque le plasma est très riche en fluor, la gravure du TiN par le fluor atomique est donc spontanée et ne nécessite pas de bombardement ionique.

Cette gravure spontanée du TiN par le fluor a déjà été reportée par Fracassi et al [38] dans un plasma à base de CF<sub>4</sub> et d'O<sub>2</sub>. L'auteur a montré que la vitesse de gravure suit alors une loi d'Arrhenius en fonction de la température, et qu'aucune tension de seuil n'apparaît avec l'énergie des ions. Somekh a également montré que le titane est gravé latéralement dans un plasma de CF<sub>4</sub> [47]. Dans nos conditions expérimentales, une vitesse de gravure verticale d'environ 30 nm.min<sup>-1</sup> a été mesurée avec un plasma de SF<sub>6</sub> sans puissance de polarisation. Si 100 W de puissance de polarisation sont appliqués, la vitesse de gravure augmente jusqu'à 170 nm.min<sup>-1</sup>. Pour cette condition, une diminution de la vitesse de gravure à 80 nm.min<sup>-1</sup> est mesurée si l'on diminue la température de la plaque de 50°C à 20°C. Ces résultats montrent clairement une gravure spontanée du TiN par le fluor atomique, dont la vitesse augmente avec la température et l'assistance ionique [31].



**Figure 3.16** Profil du TiN après la gravure avec un plasma de SF<sub>6</sub>

L'ensemble des résultats met donc en évidence un mécanisme de gravure chimique assistée par les ions. Le fluor grave spontanément le nitrure de titane et forme des espèces TiF<sub>x</sub>, NF<sub>x</sub> et CNF<sub>x</sub> volatiles. Le bombardement ionique assiste la formation et la désorption des effluents de gravure (cf section 1.II.2.3.a).

Afin de limiter la consommation du TiN pendant la gravure du matériau diélectrique, il faudra donc utiliser des procédés à faible température, faible bombardement ionique, et faible concentration en fluor. Quoiqu'il en soit, la vitesse de gravure du TiN reste très faible.

Pendant un procédé de gravure, la propension d'un matériau à être utilisé en tant que masque est définie par deux paramètres : la sélectivité et le degré de facetage. Le facetage du masque pendant la gravure peut s'expliquer par deux phénomènes :

- Premièrement, la vitesse de gravure d'un matériau est différente en fonction de l'angle d'incidence des ions, et passe par un maximum [48,49]. Pendant la gravure, si une légère facette se crée, le matériau n'est plus horizontal localement, et les ions arrivent donc avec une incidence non normale. La vitesse de gravure peut donc être localement plus élevée, et le facetage s'amplifie pendant la gravure, avec un angle correspondant à la vitesse de gravure maximale [49].
- Le second phénomène est dû à l'effet de pointe. En effet, si le masque présente un angle très net, on a localement une distorsion du champ électrique qui accélère les ions sur cet angle. Le flux d'ions est donc localement plus important, et donc il en est de même de la vitesse de gravure [33].

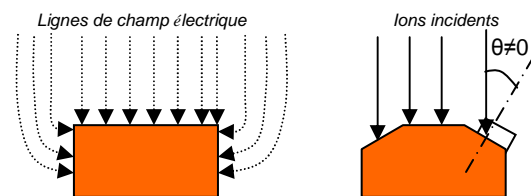


Figure 3.17 Mécanismes responsables du facetage

Dans le cas du TiN, ces deux phénomènes (schématisés figure 3.17) ont probablement lieu en même temps [31]. Cependant, la forme arrondie du masque dur et le faible facetage laissent penser que le facetage est essentiellement dû à l'effet de pointe.

La figure 3.18 représente la sélectivité et le degré de facetage du TiN par rapport au SiO<sub>2</sub> et au SiOCH poreux. Une plus forte sélectivité et un plus faible degré de facetage sont toujours observés pour le SiOCH poreux que pour le SiO<sub>2</sub>, en raison d'une vitesse de gravure plus lente pour ce dernier [4]. Quelles que soient les conditions de gravure étudiées ici, une sélectivité supérieure à 10 et un degré de facetage inférieur à 15 % sont mesurés entre le TiN et le SiOCH poreux. Le TiN présente donc de très bonnes propriétés en termes de tenue à la gravure du SiOCH poreux.

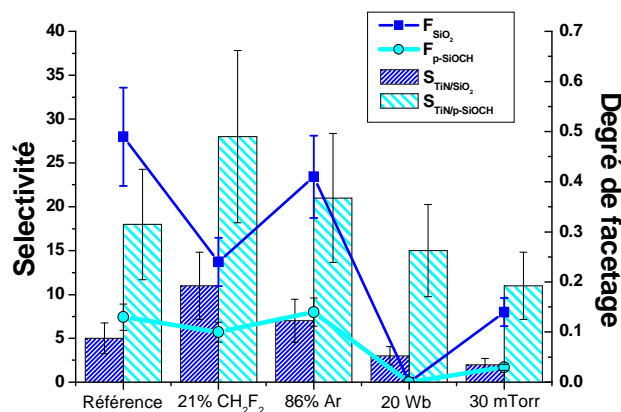


Figure 3.18 Sélectivité et degré du facetage du TiN par rapport au SiO<sub>2</sub> ou au SiOCH poreux

Nous avons vérifié que le régime de gravure du TiN est identique dans un réacteur capacitif de type MERIE, qui est utilisé pour la gravure des matériaux diélectriques. Pour cela, des plaques de TiN sans motifs ont été exposées à un plasma de gravure dans le réacteur eMax. Dans ces conditions, la surface du TiN est fortement fluorée et la vitesse de gravure est très faible. On peut donc considérer que le régime de gravure est similaire, et que la faible vitesse de gravure est attribuée à un flux d'ions et à une concentration en fluor très faibles dans ce réacteur [50].

La gravure du TiN par un plasma fluorocarboné présente donc un mécanisme de gravure chimique par le fluor, assistée par le bombardement ionique. Le TiN est spontanément gravé par le fluor et la vitesse de gravure est principalement contrôlée par la concentration en fluor atomique dans le plasma et l'énergie des ions. La réaction est également assistée par la température du substrat. Quelles que soient les conditions de plasma étudiées, la surface présente une forte fluoration.

La tenue du TiN en tant que masque dur à la gravure du SiOCH poreux est correcte, avec une sélectivité supérieure à 10, et un degré de facettage inférieur à 15 %.

Lors de la gravure du matériau diélectrique, il faudra optimiser les conditions du plasma pour avoir des profils droits, tout en gardant des conditions de gravure peu agressives pour le TiN (faible température, faible concentration en fluor, faible bombardement ionique), afin d'éviter son facettage et sa consommation. Ceci sera étudié dans le chapitre suivant (cf chapitre 4.II).

### 3.II.2. Le masque organique

Dans cette thèse un autre type de masque est étudié pour transférer des motifs dans un matériau diélectrique. Nous allons étudier la tenue d'un matériau organique appelé « CL » lorsqu'il est soumis à un plasma fluorocarboné, afin de déterminer ses propriétés en tant que masque pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans des tranchées de très petites dimensions. L'étude suivante sera effectuée dans le réacteur ICP, avec le procédé de référence présenté précédemment (70 sccm de CF<sub>4</sub>, 500 Ws, 100 Wb, 4 mTorr).

#### 3.II.2.1. Vitesse de gravure

Le matériau CL a une composition assez proche de celle d'une résine photosensible utilisée couramment en microélectronique. Les mécanismes de gravure des résines photosensibles dans des plasmas à base de gaz fluorocarbonés ont déjà été étudiés [51]. Ces matériaux peuvent présenter des vitesses de gravure qui varient avec le temps de gravure et la profondeur gravée [51]. Cette variation de la vitesse de gravure peut s'expliquer par une variation des conditions de parois du réacteur au cours de la gravure, ainsi que par une altération du matériau au cours de la gravure en raison du bombardement ionique ou du rayonnement UV [51]. En mesurant la profondeur de CL gravée par le procédé de référence pour trois temps de gravure, nous avons vérifié que la vitesse de gravure reste constante. La figure 3.19 montre que pour des temps de gravure allant de 10 à 30 s (ce qui correspond à l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour graver une tranchée de 250 nm de profondeur dans le matériau SiOCH poreux), l'épaisseur gravée varie linéairement avec le temps de gravure, indiquant une vitesse de gravure constante. Celle-ci a été estimée à 143 nm.min<sup>-1</sup> par réflectométrie. Pour les autres chimies de gravure, nous avons utilisé un temps de gravure de 30 s en faisant l'hypothèse que la vitesse est également indépendante du temps de gravure.

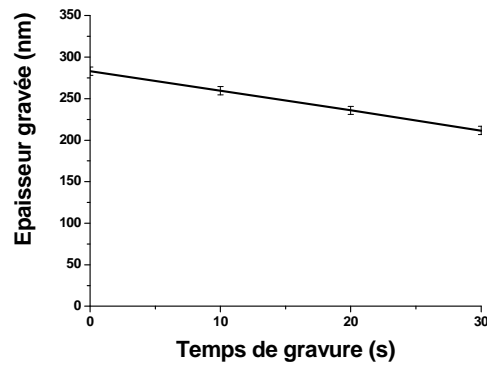


Figure 3.19 Evolution de l'épaisseur du CL avec le temps d'exposition au plasma fluorocarboné

Lorsqu'on ajoute du  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , la vitesse de gravure diminue jusqu'à  $87 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Elle décroît également jusqu'à  $79 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  en diluant avec de l'argon. La diminution de la puissance de polarisation de 100 W à 20 W fait diminuer la vitesse de gravure de 143 à  $68 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , alors que l'augmentation de la puissance à 130 W conduit à une augmentation de la vitesse de gravure jusqu'à  $183 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ces valeurs sont rappelées sur la figure 3.20. Pour des conditions de gravure identiques, ce matériau présente donc des vitesses de gravure beaucoup plus élevées que le TiN. Il faudra donc utiliser des épaisseurs de masque plus importantes pour graver une même profondeur de matériau diélectrique.

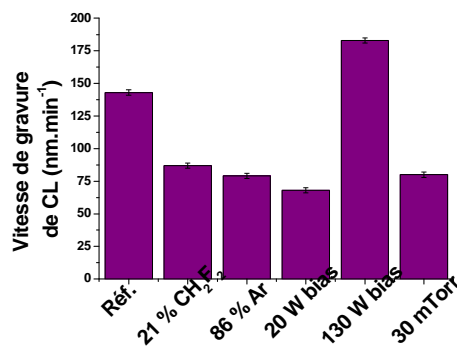


Figure 3.20 Evolution de la vitesse de gravure du matériau CL en fonction des conditions du plasma

### 3.II.2.2. Analyse de la surface par XPS

La surface du matériau CL a été observée par XPS après l'exposition aux plasmas de gravure. Pour identifier correctement les pics, le matériau a d'abord été étudié par XPS avant la gravure (cf figure 3.21). Ce matériau est essentiellement composé de carbone (80 %), et également d'oxygène (13 %), d'azote (3 %) et de fluor (3 %). L'hydrogène n'étant pas mesurable par XPS, cette quantification ne le prend pas en compte. Sur le spectre  $\text{C}1s$  du carbone, on a un pic majoritaire correspondant aux liaisons C-C. Un autre pic attribué au carbone lié à l'oxygène ou à l'azote représente 13 % du pic majoritaire C-C. Ce pic peut également être attribué à un satellite si le matériau possède des électrons non appareillés [52]. Dans la littérature, le pic C-C se situe à l'énergie de liaison 285 eV [4]. Comme notre matériau CL est isolant, il se charge positivement en émettant des photoélectrons, et nous avons donc recalé nos spectres en fixant l'énergie du pic majoritaire du carbone à 285 eV. Le spectre  $\text{O}1s$  de l'oxygène présente un pic majoritaire à l'énergie de liaison 532,5 eV correspondant à des liaisons C-O [4], avec un épaulement vers les basses énergies. Le spectre  $\text{N}1s$  de l'azote, ainsi que le spectre  $\text{F}1s$  du fluor sont déconvolués en un seul pic.

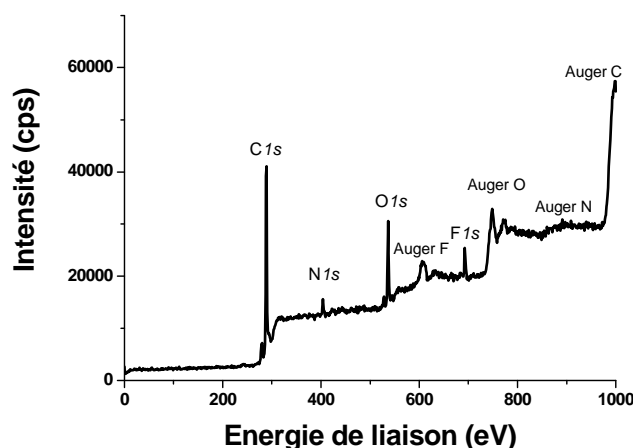


Figure 3.21 Spectre XPS large du matériau CL

Après l'exposition au plasma de gravure de référence, la surface est composée de 53 % de carbone et 42 % de fluor. On détecte encore l'azote et l'oxygène mais en très faible quantité (respectivement 4 % et 1 %). Quelles que soient les conditions de gravure utilisées dans cette étude, la surface présente une composition très proche (cf figure 3.22). Sur le spectre *C 1s* du carbone, on voit clairement les contributions d'espèces fluorocarbonées. Ce spectre a été déconvolué par six pics (cf figure 3.23) : les quatre pics correspondant aux espèces fluorocarbonées sont positionnés aux énergies suivantes : 287,1 eV (C-CF<sub>x</sub>), 289 eV (C-F), 291,1 eV (C-F<sub>2</sub>), et 293,3 eV (C-F<sub>3</sub>) [4]. Le pic du C-C reste majoritaire et est positionné à une énergie de 285 eV. Le pic du C-O/C-N a également été ajouté, en fixant son aire à 13 % de l'aire du pic C-C, comme pour le matériau avant gravure. La déconvolution du spectre *C 1s* du carbone est possible sans ce pic C-O/C-N. Cependant, en faisant l'hypothèse que le pic à 285 eV provient uniquement du matériau CL non modifié, on doit considérer que celui-ci a également gardé des liaisons C-O/C-N. Ceci est cohérent avec les faibles quantités d'oxygène et d'azote qui sont toujours observées par XPS. Quelles que soient les conditions de gravure utilisées, le spectre *C 1s* du matériau ne présente pas de composante à 284 eV. Les conditions de gravure utilisées ne semblent donc pas conduire à une graphitisation du matériau CL [53].

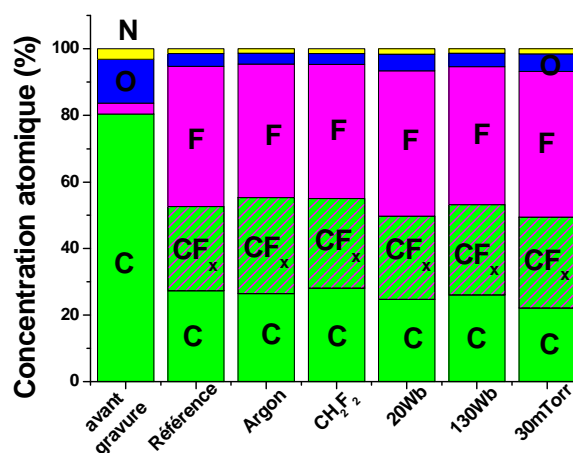


Figure 3.22 Composition de la surface du matériau CL déterminée par XPS après l'exposition au plasma en fonction des paramètres

Il faut noter que cette déconvolution n'est probablement pas parfaite et que l'on pourrait utiliser un autre protocole. Néanmoins, la même procédure de déconvolution a été appliquée pour chaque condition de plasma étudiée. Même si les valeurs ne peuvent pas être considérées comme absolues, leurs évolutions relatives restent représentatives de l'évolution de la surface en fonction

des conditions du plasma. Dans toutes les conditions, on a un décalage en énergie dû au chargement naturel du matériau lorsqu'il émet des électrons. Tous les spectres présentant des espèces fluorocarbonées ont été recalés en positionnant le pic  $\text{CF}_2$  à 291,1 eV [4].

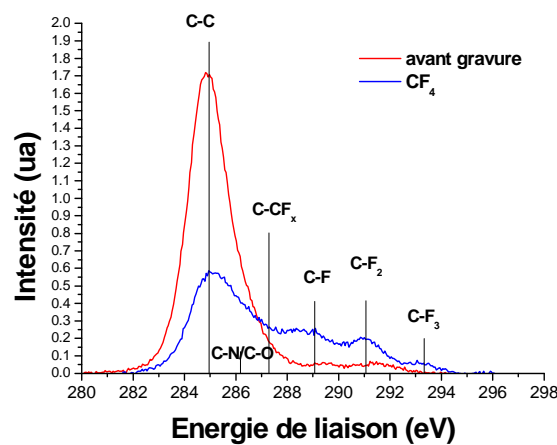


Figure 3.23 Spectre XPS du niveau de cœur  $\text{C1s}$  du matériau CL avant et après l'exposition à un plasma fluorocarboné

Comme le matériau contient du carbone, l'estimation de la composition de la couche fluorocarbonée par le rapport F/C est peu précise. Quelles que soient les conditions de gravure étudiées, ce rapport F/C reste constant aux incertitudes de mesure près.

Dans nos conditions de gravure, l'azote et l'oxygène du matériau CL sont toujours observés. De plus, le spectre du  $\text{C1s}$  présente majoritairement des liaisons C-C provenant du matériau CL. La couche fluorocarbonée se formant à la surface du matériau pendant la gravure est donc probablement très fine.

Pour estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de cette couche par XPS, différentes approximations doivent être faites :

- Dans le spectre du niveau de cœur  $\text{C1s}$ , les contributions provenant du matériau sont C-C, et C-O/C-N. Seul C-C a une contribution significative, et peut être utilisé pour estimer l'épaisseur de la couche fluorocarbonée. On suppose donc que toutes les liaisons C-C proviennent du matériau, et non de la couche fluorocarbonée. Cette hypothèse est réaliste, car le rapport des contributions de l'azote ou de l'oxygène avec la contribution C-C est constant et égal au rapport que l'on peut estimer sur le matériau avant la gravure, aux incertitudes de mesure près. On confirmera cette hypothèse dans la suite.
- Les compositions du matériau CL et de la couche fluorocarbonée étant proches, les libres parcours moyens des photoélectrons provenant des deux matériaux sont supposés identiques, et égaux à ceux d'un carbone amorphe, c'est-à-dire 2,8 nm pour l'énergie cinétique des photoélectrons provenant du niveau de cœur  $\text{C1s}$  [54]. Cette valeur a déjà été utilisée dans la littérature [3].
- Le rapport  $R_0$  des intensités infinies du matériau CL et de la couche fluorocarbonée est supposé égal à 1. Ce rapport ne peut pas être déterminé expérimentalement. Si on suppose que notre couche fluorocarbonée et notre matériau CL ont des densités voisines, on peut raisonnablement supposer que le rapport restera proche de 1. L'estimation de l'épaisseur avec des valeurs de  $R_0$  comprises entre 0,5 et 1,5 donne des variations de 100 %. La valeur

absolue ne peut donc pas être considérée comme exacte, mais l'ordre de grandeur de notre mesure reste représentatif de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée.

Avec toutes ces hypothèses, on peut estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée par la formule (cf chapitre 2.III.1.3.c) :

$$e = \lambda \cos(45^\circ) \ln \left( 1 + R_o \frac{I_{CF_x}}{I_{CC}} \right)$$

$I_{CF_x}$  correspond à la somme de l'intensité des différents pics du carbone liés au fluor, et  $I_{CC}$  correspond à l'intensité du pic du carbone lié au carbone. Des épaisseurs de l'ordre de 1,5 nm sont ainsi mesurées pour tous nos paramètres.

Pour toutes nos conditions de gravure, on dépose donc des espèces fluorocarbonées à la surface du matériau CL sur une faible épaisseur (1 à 2 nm). Selon nos procédés, on ne voit pas d'évolution de l'épaisseur et de la composition de cette couche fluorocarbonée.

### 3.II.2.3. Analyse du plasma

#### *a. Flux d'ions*

Le flux d'ions mesuré en  $CF_4$  pur est de  $0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ . En ajoutant du  $CH_2F_2$  dans le plasma ou en modifiant la puissance de polarisation, le flux d'ions ne change pas significativement. Par contre, la dilution avec de l'argon augmente fortement le flux d'ions jusqu'à  $1,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ . L'augmentation de la pression de 4 à 30 mTorr conduit à une diminution du flux d'ions de  $0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Il est intéressant de remarquer que pour tous ces procédés, le flux d'ions mesuré est identique (à  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  près, c'est-à-dire l'incertitude de mesure) aux flux d'ions mesurés pendant la gravure du TiN. Dans nos conditions de gravure, la physico-chimie du plasma semble donc peu dépendante du matériau gravé.

#### *b. Quantité de fluor*

La concentration de fluor atomique dans le plasma a été déterminée par actinométrie. Tout comme pour l'étude de la tenue du TiN aux plasmas de gravure, une faible quantité d'argon a été ajoutée à la chimie du plasma en tant qu'actinomètre. On voit sur la figure 3.24 que la concentration en fluor atomique :

- 1) décroît lorsque du  $CH_2F_2$  ou de l'Argon est ajouté au plasma,
- 2) ne dépend pas de la puissance de polarisation
- 3) augmente fortement avec la pression.

La quantité de fluor dans le plasma suit donc la même évolution pendant la gravure du TiN que pendant la gravure du matériau CL.

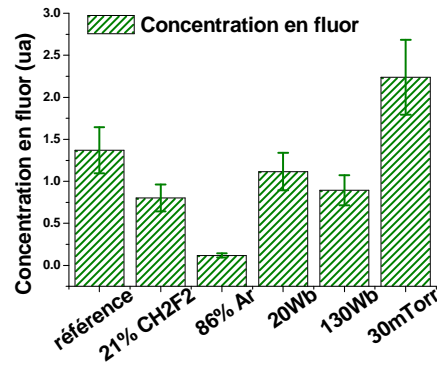


Figure 3.24 Evolution de la concentration en fluor atomique dans le plasma pendant l'exposition du matériau CL au plasma en fonction des conditions du plasma

### 3.II.2.4.Mécanismes de gravure du masque carboné

Les mesures de vitesse de gravure, ainsi que les analyses de surface et de la phase gazeuse ont mis en évidence plusieurs points :

- 1) L'introduction de CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> dans le plasma diminue la vitesse de gravure et la concentration en fluor atomique dans le plasma alors que le flux d'ions reste constant.
- 2) La dilution du plasma avec de l'argon diminue la vitesse de gravure et la quantité de fluor atomique dans le plasma alors que le flux d'ions augmente.
- 3) L'augmentation de la pression s'assortit d'une augmentation de la quantité de fluor atomique dans le plasma tout en abaissant le flux d'ions et la vitesse de gravure.
- 4) La variation de la puissance de polarisation ne change que la vitesse de gravure.
- 5) Quelles que soient les conditions étudiées ici, une couche fluorocarbonée de faible épaisseur (inférieure à 2 nm) se forme à la surface du matériau. La composition et l'épaisseur de cette couche ne semblent pas évoluer avec les paramètres du plasma.

Ces différentes observations montrent que l'interaction du plasma avec le matériau CL aboutit à la formation d'une couche fluorocarbonée fine à la surface du matériau, et que dans ces conditions de gravure, la quantité de fluor ainsi que l'énergie des ions jouent un rôle important dans la gravure du matériau CL. Nous allons donc étudier l'évolution du rendement de gravure avec la concentration du plasma en fluor.

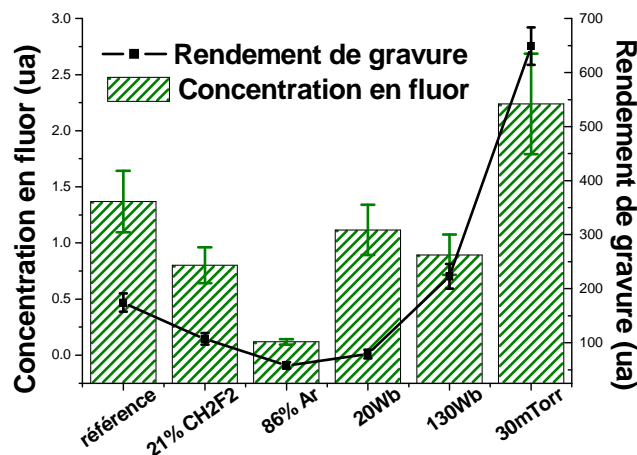


Figure 3.25 Evolution de la concentration de fluor dans le plasma et du rendement de gravure du matériau CL pendant son exposition aux différents plasmas

La masse volumique du matériau CL étant inconnue, nous ne pouvons pas estimer directement le rendement de gravure. Cependant, le rapport de la vitesse de gravure par le flux d'ions est proportionnel au rendement de gravure, et représente donc le rendement de gravure en unités arbitraires.

Sur la figure 3.25, on voit que pour une puissance de polarisation donnée, le rendement de gravure et la concentration de fluor dans le plasma évoluent dans le même sens. Le rendement de gravure évolue également comme la puissance de polarisation appliquée au substrat. Comme le flux d'ions est constant pour le procédé de référence et pour les procédés à 20 Wb et 130 Wb, l'énergie des ions est directement proportionnelle à la puissance de polarisation. Le rendement de gravure évolue donc comme l'énergie des ions.

Le régime de gravure est donc limité par le flux d'énergie ainsi que par le flux de fluor.

Doemling et al ont proposé deux régimes de gravure pour la résine photosensible dans un plasma fluorocarboné [51]:

- 1) Un régime de gravure limitée par le flux d'énergie. Dans ce cas là, une couche de fluorocarbonés épaisse se forme à la surface du matériau. Le flux et l'énergie des ions sont donc les facteurs limitants qui contrôlent la gravure.
- 2) Un régime de gravure limitée par l'énergie des ions et le flux d'espèces neutres. Dans ce régime, une très fine couche fluorocarbonée se forme à la surface du matériau, et pour une énergie d'ions donnée, la gravure ne dépend pas du flux d'ions. La gravure est alors contrôlée par la quantité d'espèces neutres et l'énergie des ions.

Dans nos conditions, on se rapproche donc du second régime de gravure avec une très fine couche fluorocarbonée et une limitation du rendement de gravure par l'énergie des ions et la quantité de fluor dans le plasma. Notre régime de gravure est cependant légèrement différent de celui proposé par Doemling, puisque le rendement de gravure et non pas la vitesse de gravure est limité par l'énergie des ions. En d'autres termes, la gravure du matériau CL est limitée par le flux d'énergie, alors que Doemling propose une limitation de la gravure par l'énergie des ions.

Afin de déterminer l'importance de la gravure chimique de ce matériau, nous avons exposé le matériau CL à un plasma de SF<sub>6</sub> sans puissance de polarisation. Dans ces conditions, les ions bombardent le matériau avec une énergie de quelques eV seulement. Une vitesse de gravure de 40 nm.min<sup>-1</sup> est alors mesurée. Dans ces conditions de gravure, la quantité de fluor dans le plasma est beaucoup plus élevée que dans le plasma de CF<sub>4</sub>. La vitesse de gravure non nulle du matériau CL en l'absence de bombardement ionique énergétique montre que la gravure du matériau est probablement chimique. Puisque la vitesse augmente avec l'énergie des ions, on peut conclure que pour les conditions étudiées, la gravure du matériau est une gravure chimique assistée par les ions. Ce résultat est cohérent avec Joubert et al, qui ont montré que pour de faibles énergies des ions, la gravure de la résine photosensible par un plasma de SF<sub>6</sub> était essentiellement chimique, assistée par les ions [53].

Si on grave une plaque dans le réacteur MERIE utilisé pour la gravure du diélectrique (eMax), on observe par XPS que la surface du matériau CL après un plasma de CF<sub>4</sub> est très proche de celle observée après un plasma CF<sub>4</sub> dans le réacteur ICP (cf figure 3.26). On peut donc considérer qu'on est dans le même régime de gravure dans les deux réacteurs, et que la gravure est donc contrôlée par le flux d'énergie des ions et le taux de fluor.

Si on remplace une partie du  $\text{CF}_4$  par du  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , on observe la formation d'une couche fluorocarbonée épaisse puisque le pic du carbone à 285 eV n'est plus majoritaire. Ceci confirme que le pic situé à 285 eV ne provient pas du dépôt d'espèces fluorocarbonées. Dans ces conditions, on n'est donc plus dans le même régime de gravure que dans le réacteur DPS. On est donc dans le second régime de gravure déterminé par Doemling, avec la croissance d'une couche fluorocarbonée épaisse et une vitesse de gravure limitée par l'énergie des ions [51]. Dans ces conditions, Doemling a montré que la vitesse de gravure est beaucoup plus faible. Nous nous placerons donc préférentiellement dans ce régime pour protéger le masque.

Avec le réacteur ICP, il n'a pas été possible de se placer dans ce régime, et nous ne pouvons donc pas vérifier la validité du modèle. Cependant, la forte baisse de la vitesse de gravure de CL en ajoutant du  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le réacteur eMax (de  $250 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $140 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) confirme que ce régime sera avantageux pour conserver le matériau CL pendant la gravure du matériau diélectrique.

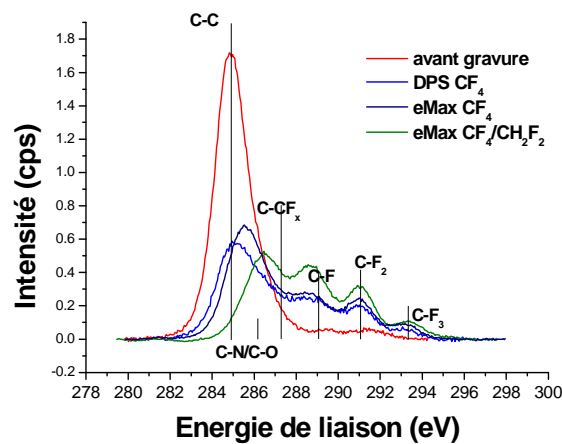


Figure 3.26 Spectre XPS du niveau de cœur  $\text{C1s}$  du matériau CL avant et après son exposition aux différents plasmas fluorocarbonés

Dans le réacteur DPS, la vitesse de gravure du matériau CL est relativement importante. La sélectivité entre le matériau CL et le matériau diélectrique est donc moins bonne que pour le masque dur en TiN. Cependant, on peut voir sur la figure 3.27 que des sélectivités de l'ordre de 4 peuvent être obtenues entre le matériau CL et le matériau  $\text{SiOCH}$  poreux. Lorsque les gravures seront réalisées dans le réacteur eMax avec l'ajout de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , on peut donc s'attendre à des sélectivités supérieures.

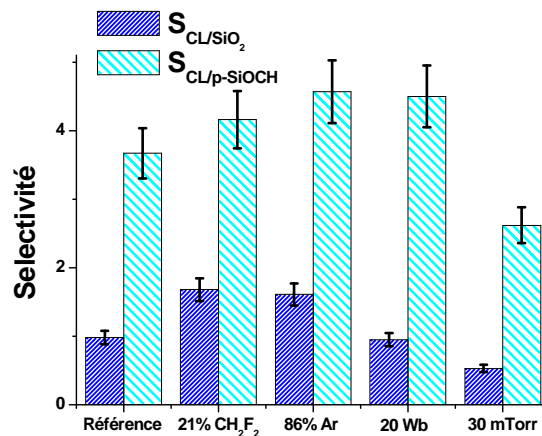


Figure 3.27 Sélectivité entre le matériau CL et le  $\text{SiO}_2$  ou le  $\text{SiOCH}$  poreux en fonction des conditions du plasma

Nous avons donc montré que la gravure du matériau CL dans le réacteur DPS était chimique et assistée par le bombardement ionique. La gravure est contrôlée par l'énergie et le flux d'ions, ainsi que par la quantité de fluor dans le plasma. Dans le réacteur eMax, la gravure suit le même mécanisme lorsque le plasma est à base de  $\text{CF}_4$ . Lorsqu'une partie du  $\text{CF}_4$  est remplacée par du  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , c'est-à-dire avec un plasma plus polymérisant, le matériau présente une épaisse couche fluorocarbonée et sa gravure est alors contrôlée par l'énergie des ions. Afin de limiter l'érosion du matériau CL pendant la gravure du matériau diélectrique nous nous placerons préférentiellement dans ce régime.

### **3.III.Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons donc étudié les différents mécanismes de gravure des matériaux diélectriques organosiliciés et des matériaux de masque.

Les matériaux  $\text{SiOCH}$  dense et hybride présentent des mécanismes de gravure similaires. Dans un plasma fluorocarboné, une couche de fluorocarbonés se forme à la surface du matériau diélectrique et contrôle la gravure. La vitesse de gravure est d'autant plus élevée que la couche est fine et riche en fluor. L'épaisseur et la composition de cette couche sont contrôlées par les paramètres du plasma et par la composition du matériau à graver. Notamment, l'épaisseur de la couche est plus importante avec un plasma polymérisant et sur un matériau riche en carbone et en hydrogène. Dans le cas du matériau hybride, les porogènes, qui sont encore présents dans le réseau de pores pendant la gravure sont une forte source de carbone et d'hydrogène qui favorise la formation d'une couche fluorocarbonée épaisse. Si cette couche est trop épaisse, on observe un arrêt de la gravure. Des procédés de gravure peu polymérisants sont donc préférables pour le matériau hybride.

Le  $\text{SiOCH}$  poreux présente des mécanismes de gravure sensiblement différents. En effet, les espèces fluorocarbonées diffusent dans le matériau à travers les pores et forment une couche mixte  $\text{SiOCF}$  qui favorise la croissance d'une couche fluorocarbonée en surface. La gravure est une compétition entre la vitesse de diffusion des espèces fluorocarbonées et la vitesse de gravure de la couche mixte ainsi formée. Si la vitesse de gravure de la couche mixte est inférieure à la vitesse de diffusion des espèces fluorocarbonées, on observe un arrêt de la gravure. Pendant la gravure, le fluor et l'hydrogène (qui peut provenir de la rupture des liaisons C-H sous l'effet du bombardement ionique ou des gaz du plasma) peuvent également diffuser dans le matériau et le dégrader en profondeur. Cette dégradation est limitée par la présence d'espèces fluorocarbonées à la surface du matériau. Il faut donc trouver un compromis entre la modification du matériau et la vitesse de gravure.

Cette étude montre que le  $\text{SiOCH}$  poreux et le matériau hybride présentent des mécanismes de gravure sensiblement différents. Pour graver ces deux matériaux, des plasmas peu polymérisants doivent être développés. Cependant, un plasma trop peu polymérisant dégrade le matériau poreux et il faut donc trouver un compromis entre la gravure et l'absence de modification. La présence de porogènes dans le matériau hybride conduit à des vitesses de gravure plus faibles, mais limite (voire empêche) la modification du matériau par la diffusion des radicaux du plasma.

Pour ce travail, les matériaux étudiés comme masques sont le  $\text{TiN}$  et le matériau CL de RHEM. Nous avons montré que le  $\text{TiN}$  présente un mécanisme de gravure chimique assistée par le bombardement ionique dans un plasma fluorocarboné. La quantité de fluor, la température, et le bombardement ionique contrôlent la vitesse de gravure. Quelles que soient les conditions étudiées, aucune couche fluorocarbonée n'a été observée à la surface du  $\text{TiN}$ , contrairement aux matériaux à base de  $\text{SiOCH}$ . Le  $\text{TiN}$  présente une bonne sélectivité et un très faible facettage pour des plasmas

pauvres en fluor et avec un bombardement ionique faible. Ce matériau semble donc présenter de bonnes caractéristiques pour être utilisé en tant que masque dur.

Pour le matériau CL, on a observé deux régimes de gravure. Le premier pour les plasmas peu polymérisants ( $\text{CF}_4$ ) est un régime de gravure chimique assistée par les ions, contrôlée par le flux et l'énergie des ions, ainsi que par la quantité de fluor. Dans ce cas, une fine couche d'espèces fluorocarbonées est présente sur le matériau. Le second régime est obtenu avec un plasma plus polymérisant ( $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2$ ). Dans ce régime, une épaisse couche d'espèces fluorocarbonées se forme à la surface du matériau et ralentit la gravure, qui est alors contrôlée par l'énergie des ions. Il semble plus intéressant de se placer dans ce régime de gravure puisque la vitesse de gravure est alors plus faible.

Pour minimiser les vitesses de gravure, il faut donc utiliser préférentiellement des plasmas pauvres en fluor et à faible bombardement ionique pour le masque en TiN, et polymérisant et à faible bombardement ionique pour le matériau organique. Le masque dur en TiN présente des vitesses de gravure beaucoup plus faibles ( $\sim 30 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) que le matériau de masque organique ( $\sim 100 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Il faut donc utiliser des épaisseurs de masque plus importantes avec un masque organique qu'avec un masque en TiN pour la gravure de tranchées dans le matériau diélectrique.

A partir de ces résultats sur les mécanismes de gravure des diélectriques et sur le comportement des deux types de masques soumis à un plasma fluorocarboné, nous allons étudier la gravure de tranchées très étroites ( $< 100 \text{ nm}$ ) dans le SiOCH poreux et dans le matériau hybride. Les problèmes de contrôle dimensionnel inhérents au transfert de motifs seront présentés au chapitre suivant, dans lequel nous allons développer et caractériser des procédés d'ouverture des deux masques, ainsi que des procédés de transfert de motifs étroits dans le SiOCH poreux et dans le matériau hybride. Ainsi, nous déterminerons les mécanismes responsables des distorsions de profil pendant le transfert de motifs étroits des masques dans les diélectriques.

### 3.IV. Bibliographie du chapitre

- 1 D. Zhang, M. J. Kushner. "Investigation of surface reactions during  $C_2F_6$  plasma etching of  $SiO_2$  with equipment and feature scale models." J. Vac. Sci. Technol. A 19.2 (2001): 524-538.
- 2 G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, O. Joubert. "Fluorocarbon high-density plasmas. II. Silicon dioxide and silicon etching using  $CF_4$  and  $CHF_3$ ." J. Vac. Sci. Technol. A 12.2 (1994): 333-344.
- 3 N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, P. Mangiagalli. "Etching mechanisms of low-k  $SiOCH$  and selectivity to  $SiCH$  and  $SiO_2$  in fluorocarbon based plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 21.6 (2003): 2432-2440.
- 4 N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, N. Rochat. "Etching of porous  $SiOCH$  materials in fluorocarbon-based plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 22.6 (2004): 2772-2784.
- 5 S. J. Wang, I. S. Jin, H. H. Park. "X-ray photoelectron spectroscopic analysis on plasma-etched  $SiO_2$  aerogel with  $CHF_3$  gas." Surf. Coat. Technol. 100-101 (1998): 59-64.
- 6 N. Posseme. "Etude de l'integration de materiaux à très faible permittivité dielectrique dans une structure Damascene pour les filières technologiques CMOS." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Grenoble: Université Joseph Fourier, 2005.
- 7 V. Jousseau, M. Assous, A. Zenasni, S. Maitrejean, B. Remiat, P. Leduc, H. Trouve, C. Le Cornec, M. Fayolle, A. Roule, F. Ciaramella, D. Bouchu, T. David, A. Roman, D. Scevola, T. Morel, D. Rebiscoul, G. Prokopowicz, M. Jackman, C. Guedj, D. Louis,. "Cu/ULK ( $k=2.0$ ) integration for 45nm node and below using an improved hybrid material with conventional BEOL processing and a late porogen removal." Interconnect Technology Conference 2005. 60-62.
- 8 J. M. Calvert, M. Gallagher. European Semiconductor 25 (2003): 21
- 9 K. H. Pfeifer, E. R. Engbrecht, M. K. Gallagher,. "Late-porogen removal integration for ultra-low- $k_{eff}$  IMDs." Solid State Technol. June (2006):
- 10 D. Eon, M. Darnon, T. Chevolleau, T. David, L. Vallier, O. Joubert. "Etch mechanisms of hybrid low-k maerial ( $SiOCH$  with porogen) in fluorocarbon based plasma." J. Vac. Sci. Technol. B 25.3 (2007): 715-720.
- 11 A. J. Bariya, C. W. Franck, J. P. McVittie. "A Surface Kinetic Model for Plasma Polymerization with Application to Plasma Etching." J. Electrochem. Soc. 137.8 (1990): 2575-2581.
- 12 N. R. Rueger, J. J. Beulens, M. Schaepkens, M. F. Doemling, J. M. Mirza, T. E. F. M. Standaert, G. S. Oehrlein. "Role of steady state fluorocarbon films in the etching of silicon dioxide using  $CHF_3$  in an inductively coupled plasma reactor." J. Vac. Sci. Tecnol. A 15.4 (1997): 1881-1889.
- 13 J. P. Simko, G. S. Oehrlein, T. M. Mayer. "Removal of Fluorocarbon Residues on  $CF_4/H_2$  Reactive-Ion-Etched Silicon Surfaces Using a Hydrogen Plasma." J. Electrochem. Soc. 138.1 (1991): 277-284.
- 14 T. E. F. M. Standaert, P. J. Matsuo, S. D. Allen, G. S. Oehrlein, T. J. Dalton. "Patterning of fluorine-, hydrogen-, and carbon-containing  $SiO_2$ -like low dielectric constant materials in high-density fluorocarbon plasmas: Comparison with  $SiO_2$ ." J. Vac. Sci. Technol. A. 17.3 (1999): 741-748.
- 15 N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, P. Mangiagalli. "Etching mechanisms of low-k  $SiOCH$  and selectivity to  $SiCH$  and  $SiO_2$  in fluorocarbon based plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 21.6 (2003): 2432-2440.
- 16 T. Tatsumi, K. Urata, K. Nagahata, T. Saitoh, Y. Nogami, K. Shinohara. "Quantitative control of etching reactions on various  $SiOCH$  materials." J. Vac. Sci. Technol. A 23.4 (2005): 938-946.
- 17 K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, Z. S. Yanovitskaya. "Low dielectric constant materials for microelectronics." J. Appl. Phys. 93.11 (2003): 8793-8841.

- 18 T. Tatsumi, K. Nagahata, T. Saitoh, Y. Morita. "SiOCH Low-K Etching: Quantitative Prediction of Surface Reaction." Interconnect Technology Conference 2003. 239-241.
- 19 H. Nagai, Y. Maeda, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto. "Effects of Oxygen and Nitrogen on SiOCH Film Etching in Ultrahigh-Frequency Plasma." Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003): L326-L328.
- 20 D. Shamiryan, M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, K. Maex. "Comparative study of SiOCH low-k films with varied porosity interacting with etching and cleaning plasma." J. Vac. Sci. Technol. B 20.5 (2002): 1923-1928.
- 21 T. E. F. M. Standaert, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, A. Jain, W. N. Gill, P. C. Wayner, J. L. Plawsky. "Etching of xerogel in high-density fluorocarbon plasmas." J. Vac. Sci. Technol. A. 18.6 (2000): 2742-2748.
- 22 D. Eon, V. Raballand, G. Cartry, M. C. Peignon-Fernandez, C. Cardinaud. "Etching of low-k materials in high density fluorocarbon plasma." Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28 (2004): 331-337.
- 23 V. Raballand. "Gravure en plasma dense fluorocarbonate de matériaux organosiliciés à faible constante diélectrique (SiOCH, SiOCH poreux). Etude d'un procédé de polarisation pulsée." Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes Université de Nantes, 2006.
- 24 A. Sankaran, J. Kushner. "Fluorocarbon plasma etching and profile evolution of porous low-dielectric-constant silica." Appl. Phys. Lett. 82.12 (2003): 1824-1826.
- 25 S. J. Wang, H. H. Park, G. Y. Yeom, S. H. Hyun. "The effect of surface terminal bonds and microstructure of SiO<sub>2</sub> aerogel films on dry etching." Appl. Surf. Sci. 169-170 (2001): 457-462.
- 26 I. Reid, V. Krastev, G. Hughes. "Suppression of carbon depletion from carbon-doped low-k dielectric layers during fluorocarbon based plasma etching." Microelectron. Eng. 83 (2006): 2458-2461.
- 27 V. V. Smirnov, A. V. Stengach, K. G. Gaynullin, V. A. Pavlovsky, S. Rauf, P. L. G. Ventzek. "A molecular dynamics model for the interaction of energetic ions with SiOCH low-k dielectric." J. Appl. Phys. 101 (2007):
- 28 V. Jousseau, L. Favennec, A. Zenasni, G. Passemard. "Plasma-enhanced-chemical-vapor-deposited ultralow k for a postintegration porogen removal approach." Appl. Phys. Lett. 88 (2006): 182908-182910.
- 29 O. Hinsinger, R. Fox, E. Sabouret, C. Goldberg, C. Verove, W. Besling, P. Brun, E. Josse, C. Monget, O. Belmont, J. Van Hassel, B. G. Sharma, J. P. Jacquemin, P. Vannier, A. Humbert, D. Brunel, R. Gonella, E. Mastromatteo, D. Rebert, A. Farcy, J. Muel. "Demonstration of an extendable and industrial 300mm BEOL integration for the 65-nm technology node." Int. Electron. Devices Meet. 2004. 317-320.
- 30 P. Singer. "Etch Faces New Challenges at 45 and 32 nm." Semiconductor International 2007.
- 31 M. Darnon, T. Chevolleau, D. Eon, L. Vallier, J. Torres, O. Joubert. "Etching characteristics of TiN used as hard mask in dielectric etch process." J. Vac. Sci. Technol. B 24.5 (2006): 2262-2270.
- 32 D. L. Olynick, J. A. Liddle, I. W. Rangelow. "Profile evolution of Cr masked features undergoing HBr-inductively coupled plasma etching for use in 25 nm silicon nanoimprint templates." J. Vac. Sci. Technol. B 23.5 (2005): 2073-2077.
- 33 J. H. Min, G. R. Lee, J. K. Lee, C. K. Kim, S. H. Moon. "Improvement of SiO<sub>2</sub> pattern profiles etched in CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> plasmas by using a Faraday cage and neutral beam." Surf. Coat. Technol. 193.75 (2005): 75-80.
- 34 T. Chevolleau, M. Darnon, T. David, N. Posseme, J. Torres, O. Joubert. "Analyses of chamber wall coatings during the patterning of ultralow-k materials with a metal hard mask: Consequences on cleaning strategies." J. Vac. Sci. Technol. B 25.3 (2007): 886-892.

- 35 P. J. Matsuo, T. E. F. M. Standaert, S. D. Allen, G. S. Oehrlein, T. J. Dalton. "Characterization of Al, Cu, and TiN surface cleaning following a low-k dielectric etch." J. Vac. Sci. Technol. B 17.4 (1999): 1435-1447.
- 36 P. Prieto, R. E. Kirby. "X-ray photoelectron spectroscopy study of the difference between reactively evaporated and direct sputter-deposited TiN films and their oxidation properties." J. Vac. Sci. Technol. A 13.6 (1995): 2819-2826.
- 37 I. Milosev, H. H. Strehblow, B. Navinsek. "XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coating." Surf. and Coat. Technol. 74-75 (1995): 897-902.
- 38 F. Fracassi, R. d'Agostino, R. Lamendola, I. Mangieri. "Dry etching of titanium nitride thin films in CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> plasmas." J. Vac. Sci. Technol. A 13.2 (1995): 335-342.
- 39 J. Tonotani, T. Iwamoto, F. Sato, K. Hattori, S. Ohmi, H. Iwai. "Dry etching characteristics of TiN film using Ar/CHF<sub>3</sub>, Ar/Cl<sub>2</sub>, and Ar/BCl<sub>3</sub> gas chemistries in an inductively coupled plasma." J. Vac. Sci. Technol. B 21.5 (2003): 2163-2168.
- 40 M. Matsuoka, S. Isotani, J. C. R. Mittani, J. F. D. Chubaci, K. Ogata, H. Kuratani. "Effect of arrival rate and gas pressure on the chemical bonding and composition in titanium nitride films prepared on Si(100) substrates by ino beam and vapor deposition." J. Vac. Sci. Technol. A 23.1 (2005): 137-141.
- 41 Naresh C. Saha, Harland G. Tompkins. "Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study." J. Appl. Phys. 72.7 (1992): 3072-3079.
- 42 R. d'Agostino, F. Fracassi, C. Pacifico. "Dry etching of Ti in chlorine containing feeds." J. Appl. Phys. 72.9 (1992): 4351-4357.
- 43 P. Y. Jouan, M. C. Peignon, C. Cardinaud, G. Lemperiere. Appl. Surf. Sci. 68 (1993): 595
- 44 E. Pargon, O. Joubert, T. Chevolleau, G. Cunge, S. Xu, T. Lill. "Mass spectrometry studies of resist trimming processes in HBr/O<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> chemistries." J. Vac. Sci. Technol. B 23.1 (2005): 103-112.
- 45 J. W. Coburn, M. Chen. "Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density." J. Appl. Phys. 51.6 (1980): 3134-3136.
- 46 M. Shaepkens, T. E. F. M. Standaert, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein. "Study of the SiO<sub>2</sub>-to-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO<sub>2</sub>-to-Si mechanism." J. Vac. Sci. Technol. A 17.1 (1999): 26-37.
- 47 S. Somekh. "Introduction to ion and plasma etching." J. Vac. Sci. Technol. 13.5 (1976): 1003-1007.
- 48 D. Zhang, S. Rauf, T. Sparks. "Modeling of Photoresist Erosion in Plasma Etching Processes." IEEE Transaction on Plasma Science 30.1 (2002): 114-115.
- 49 J. A. G. Baggerman, R. J. Vissier, E. J. H. Collart. "Ion-induced etching of organic polymers in argon and oxygen radio-frequency plasmas." J. Appl. Phys. 75.2 (1994): 758-769.
- 50 M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg. "Principles of plasma discharge and materials processing." 1994.
- 51 M. F. Doemling, N. R. Rueger, G. S. Oehrlein, J. M. Cook. "Photoresist erosion studied in an inductively coupled plasma reactor employing CHF<sub>3</sub>." J. Vac. Sci. Technol. B 16.4 (1998): 1998-2005.
- 52 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. "Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy." 1992.
- 53 O. Joubert, J. Pelletier, C. Fiori, T. A. Nguyen Tan. "Surface mechanisms in O<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> microwave plasma etching of polymers." J. Appl. Phys. 67.9 (1990): 4291-4296.

- 54 S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. "Calculations of electron inelastic mean free path. II: Data for 27 elements over the 50-2000 eV range." Surf. Interface Anal. 17.13 (1991): 911-926.



## Chapitre 4. La gravure de tranchées étroites

Dans le chapitre précédent, nous avons rappelé les mécanismes de gravure en plasma fluorocarboné des matériaux low-k de type SiOCH denses et poreux. Nous avons également présenté le comportement d'un matériau hybride et des matériaux utilisés comme masques (métallique et organique) lorsqu'ils sont soumis aux plasmas de gravure fluorocarbonés.

Dans ce chapitre, nous allons étudier le transfert de tranchées dont la largeur est inférieure à 100 nm dans le SiOCH poreux et dans le matériau hybride en utilisant les deux types de masques. Nous nous attacherons à comprendre l'impact des paramètres du plasma sur le contrôle du profil. Les photos MEB de haute résolution seront couplées à des analyses topographiques chimiques par XPS pour comprendre l'origine des distorsions de profil et optimiser les procédés de gravure.

Après un bref rappel sur les différents types de distorsions de profil obtenus par la gravure de tranchées dans un diélectrique, nous mènerons une étude sur l'impact des paramètres du plasma sur le contrôle du profil des tranchées de petites dimensions en utilisant les deux types de masques. Nous regarderons aussi les dépôts qui se forment sur les parois du réacteur pendant les procédés de gravure et nous développerons un protocole de nettoyage des parois par plasma afin de limiter les dérives de procédés. Nous étudierons également la gravure de tranchées étroites avec le schéma d'intégration utilisant le matériau hybride.

### ***4.1. Rappels sur les différents types de distorsion de profil et état de l'art***

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre introductif, le profil obtenu par la gravure parfaite d'une tranchée est vertical. L'anisotropie est assurée par la synergie entre les ions (directifs) et les neutres, ainsi que par le dépôt de couches de passivation sur les flancs des tranchées. Les couches de passivation obtenues pour la gravure des matériaux diélectriques par des plasmas fluorocarbonés sont composées d'espèces fluorocarbonées [1,2]. Lorsqu'on grave un diélectrique, on observe diverses déviations de profils (cf figure 4.1) dont les origines sont variées [3,4,5].

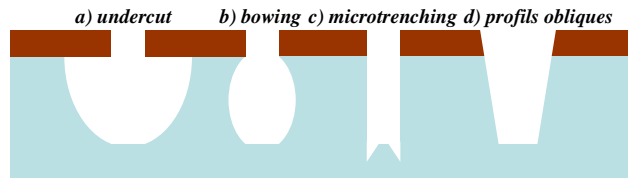


Figure 4.1 Les différents types de profils observables après la gravure de tranchées dans un matériau diélectrique

### 4.1.1.Charge différentielle

Avant de présenter les différents types de profils, il est important de définir la notion de charge différentielle. Dans un plasma, les électrons et les ions ont une répartition de vitesse isotrope. Les électrons étant plus chauds que les ions, leur vitesse est plus importante. Dans la gaine, les ions sont accélérés en direction du substrat. Leur répartition de vitesse n'est donc plus isotrope, et la vitesse des ions est alors principalement longitudinale en direction du substrat (cf figure 4.2) [3].

Lorsque le substrat présente des motifs isolants, certaines parties de ces motifs sont plus soumises au flux d'électrons (comme les flancs des motifs qui voient principalement les électrons transverses) qu'au flux d'ions. En contrepartie, d'autres zones (comme les pieds des motifs, pour lesquels les électrons transverses sont bloqués par le motif) sont soumises à un flux d'ions plus important que le flux d'électrons à cause de l'ombrage causé par les motifs. Même si la charge globale reste nulle, on a donc localement des charges, dites charges différentielles, qui dépendent de la topographie de la surface [6,7,8,9,10]. Ces charges peuvent alors dévier ou ralentir les ions qui atteignent la surface.

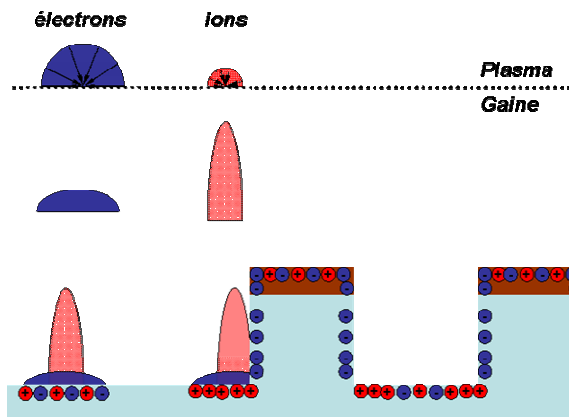


Figure 4.2 Illustration des charges différentielles se formant sur les différentes parties de la surface. Même si la charge globale reste nulle, les flancs des motifs se chargent négativement, et les pieds de motifs se chargent positivement.

### 4.1.2.La gravure de motifs

#### 4.1.2.1.Undercut<sup>1</sup>

Le premier phénomène présenté figure 4.1a est la gravure sous le masque, qui est aussi appelée « *undercut* ». Celui-ci est observé lorsque la gravure est isotrope, c'est-à-dire lorsque la gravure chimique est spontanée et qu'il n'y a pas de couches de passivation [11]. L'absence de couches de passivation sous le masque peut s'expliquer par le bombardement ionique issu de la

<sup>1</sup> Dans ce manuscrit, nous appelons les différents types de distorsion de profils par leur terme anglais. En effet, ces termes sont utilisés par tous les technologues et n'ont généralement pas d'équivalent en français.

déflexion des ions par la charge différentielle du masque lorsqu'il est isolant. Les ions peuvent aussi provenir de la réflexion sur le masque d'un motif voisin.

#### 4.I.2.2. Bowing

Un autre type de profil est classiquement observé (cf figure 4.1b) pendant la gravure de matériaux diélectriques à faible constante diélectrique. Ce type de profil est appelé profil en tonneau ou en « *bow* » (d'où un phénomène de « *bowing* »). Le bowing est attribué au bombardement des flancs par des ions. Le bombardement des flancs provient principalement de trois phénomènes [4,8] :

- 1) La vitesse transversale des ions (cf figure 4.3a). Même si on considère que les ions sont dirigés perpendiculairement au substrat à graver, leur vitesse possède également une composante horizontale non nulle. Des ions peuvent alors atteindre les flancs des tranchées, ce qui provoque une gravure latérale. Dans ce cas, la position du bow est fixée par l'espacement entre les lignes et par la composante transversale de la vitesse des ions [8].
- 2) Le deuxième phénomène qui peut expliquer l'origine des profils en tonneaux est la déflexion des ions sur la facette du masque du motif voisin (cf figure 4.3b). Si le masque est facetté, les ions peuvent se réfléchir à sa surface pour atteindre le flanc opposé de la tranchée. Ceci peut conduire à une gravure latérale, et donc à un phénomène de bow [7].
- 3) Le troisième phénomène est la déflexion des ions induite par les charges électrostatiques présentes sur les surfaces des structures (cf figure 4.3c) [12]. Lorsque le masque est isolant, ses flancs se chargent négativement, sous le flux isotrope des électrons. Cette charge dévie les ions qui pénètrent dans la tranchée. Ils ne sont donc plus perpendiculaires au substrat, et peuvent graver latéralement les tranchées [12].

Ces trois phénomènes sont rappelés sur la figure 4.3. Pour éviter le bowing, les flancs des tranchées doivent présenter des couches de passivation suffisamment résistantes pour supporter le bombardement ionique résultant de ces trois phénomènes.

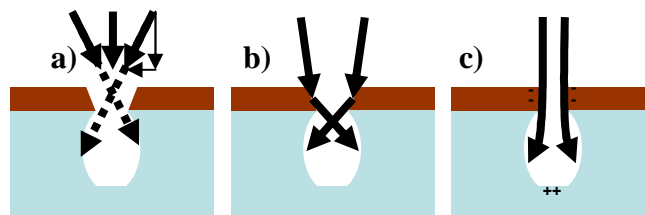


Figure 4.3 Les mécanismes responsables de la formation de profils en tonneaux

#### 4.I.2.3. Microtrenching

Lorsque le fond de la tranchée présente une forme de W, c'est-à-dire une sur-gravure de chaque côté de la tranchée, on parle de « *microtrenching* » (cf figure 4.1c). Le microtrenching est observé lorsque le bombardement ionique joue un rôle important dans la gravure. Les ions se réfléchissant sur les flancs des tranchées s'ajoutent au flux d'ions atteignant le fond de la tranchée. Sur les bords des fonds de tranchées, on a alors un flux d'ions plus important, et la gravure est plus rapide [7,10]. Les neutres peuvent également se réfléchir sur les flancs, et participer au microtrenching. Dans les architectures où la ligne est gravée sans couche d'arrêt, le microtrenching doit absolument être évité, pour ne pas créer de vide pendant la métallisation.

#### 4.I.2.4. Les profils obliques

Enfin, la gravure d'un matériau peut conduire à des tranchées dont le profil est oblique (cf figure 4.1d). On a alors une tranchée plus large au niveau du masque qu'au niveau du fond. Ce phénomène peut avoir deux origines. Si la largeur de la tranchée est plus importante que la largeur visée, les profils obliques sont attribués à un facetage du masque [5]. Dans ce cas, au cours de la gravure, la largeur de la tranchée augmente du fait du démasquage progressif par le facetage, et le profil est donc oblique. Si la largeur de la tranchée est plus faible que la largeur visée, le profil oblique est attribué au dépôt de couches de passivation épaisses sur les flancs des tranchées au cours de la gravure [5,11,13].

#### 4.I.3. Les causes de non uniformité de la gravure

Dans les schémas d'intégration actuels, les lignes de diélectrique sont gravées sans couches d'arrêt, sur des plaques de 300 mm de diamètre. Sur toute la plaque, dans toutes les lignes, on doit contrôler précisément la profondeur gravée. Les procédés doivent donc être parfaitement uniformes sur l'ensemble de la plaque.

##### 4.I.3.1. Le microloading

Une des sources de non uniformité est le microloading, c'est-à-dire la différence locale de vitesse de gravure en fonction de la densité de motifs à graver. Lorsqu'on grave un matériau, on consomme des espèces et on forme des produits de gravure. Localement, on a donc moins d'espèces réactives et plus de produits de gravure si on a plus de matériau à graver. Ainsi, la gravure peut être ralentie dans les zones larges par rapport aux zones présentant plus de masque, puisqu'on a moins d'espèces réactives dans les zones larges. Par exemple, pour la gravure du silicium par un plasma fluoré, la gravure est plus lente dans les zones ouvertes que dans les réseaux de lignes [14]. En effet, dans les zones ouvertes, le fluor est consommé par le silicium et on a donc localement moins de fluor que dans les zones denses.

##### 4.I.3.2. Le « RIE lag »

Une seconde source de non-uniformité est le retard à la gravure, aussi appelé « RIE lag ». On appelle « RIE lag » la différence de vitesses de gravure en fonction de la largeur de la tranchée [15]. Dans certaines conditions, la gravure peut même s'arrêter pour des largeurs trop faibles.

Dans le cas de la gravure du  $\text{SiO}_2$ , le « RIE lag » s'explique par un dépôt d'espèces fluorocarbonées en fond de tranchées d'autant plus épais que les structures sont étroites et profondes [16]. Comme la vitesse de gravure dépend de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée (cf chapitre 3.I.1), elle est d'autant plus faible que la tranchée est étroite et profonde.

La plus forte épaisseur de la couche fluorocarbonée en fond de tranchées à fort rapport d'aspect a deux origines :

- 1) la réduction du flux d'ions au fond des structures due aux déflexions subies par les ions et provoquées par les charges électrostatiques sur le masque [6] et sur les flancs [17,18].
- 2) La réduction de l'énergie des ions, provoquée par la charge positive qui s'établit en fond de tranchée et qui ralentit les ions et diminue donc leur énergie [19,20].

On voit sur la photo figure 4.4 un bel exemple de « RIE lag » [21].

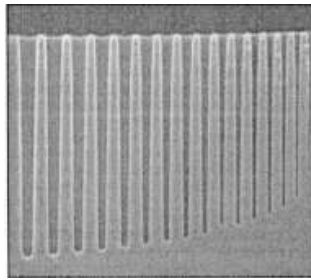


Figure 4.4 Illustration du phénomène de « RIE lag »

Tous ces phénomènes de gravure sont typiques de la gravure de motifs et deviennent d'autant plus importants que les tranchées gravées sont étroites. D'autres détériorations de profils, tels que le « *fencing* » (formation d'une collerette au sommet d'un via) peuvent avoir lieu pendant la gravure du via. Comme nous nous concentrerons dans la suite sur la gravure de tranchées dans une approche simple damascène, nous ne présenterons pas ces types de distorsions.

#### 4.1.4. Etat de l'art de la gravure de motifs de SiOCH poreux

La gravure du matériau SiOCH poreux est étudiée par de nombreux industriels et quelques laboratoires de recherche, mais on trouve très peu de publications présentant des études sur le contrôle dimensionnel pendant la gravure de tranchées très étroites. Des tranchées de 90 nm espacées de 90 nm dans un matériau SiOCH faiblement poreux sont aujourd'hui en cours d'intégration. Selon les industriels, des masques métalliques (TiN ou TaN) [22], des masques en diélectriques siliciés (SiO<sub>2</sub> ou SiC(N)) [23,24] ou des masques organiques (polymères) [25] sont principalement utilisés. L'étude du transfert de motifs dans un matériau SiOCH poreux avec un masque dur en SiO<sub>2</sub> a été réalisée pendant le travail de thèse de Nicolas Possémé [1]. Il a été montré que sur les flancs des tranchées de SiOCH poreux, des espèces fluorocarbonées se déposent et assurent l'anisotropie de la gravure tout en protégeant le matériau contre une modification importante induite par le plasma [1].

Nous allons maintenant étudier la gravure du matériau SiOCH poreux, puis du matériau hybride, en utilisant un masque dur métallique (TiN), puis un masque organique (CL), pour la réalisation de tranchées très étroites (<100 nm).

#### 4.11. La gravure de tranchées avec un masque métallique

La première partie de ce chapitre s'intéresse au transfert de motifs avec un masque dur métallique. Nous présenterons tout d'abord l'étude concernant l'ouverture du masque dur en précisant les sources de déviations des dimensions, puis nous étudierons l'évolution des profils des tranchées gravées dans le diélectrique en fonction des paramètres du plasma. Pour chaque étape de gravure, nous étudierons les dépôts se formant sur les parois des réacteurs et proposerons des procédures de nettoyage associées.

L'empilement utilisé dans cette partie a été défini dans le chapitre 2.VI.2.1 et est rappelé sur la figure 4.5.

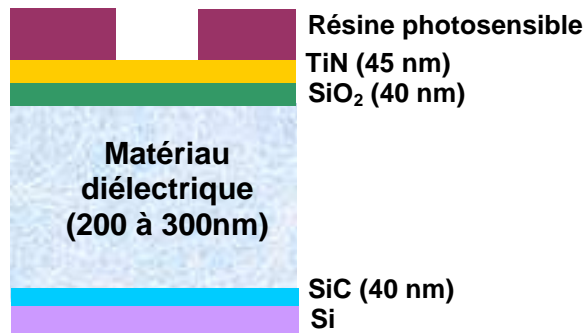


Figure 4.5 Empilement utilisé pour la gravure avec un masque dur en TiN

## 4.II.1.Procédé d'ouverture du masque métallique

### 4.II.1.1.Développement du procédé de gravure

Lorsqu'on utilise un masque dur en TiN, une étape d'oxydation des plaques par un plasma d'oxygène doit être réalisée avant la lithographie. En effet, la présence d'azote à la surface du matériau peut entraîner un pied dans la résine par un effet d'empoisonnement de la résine (« *résine poisoning* ») [26]. L'azote contenu dans le matériau peut diffuser dans la résine et bloquer la diffusion des acides, et donc le processus d'amplification chimique responsable de la réticulation de la résine pendant la lithographie [26]. Si on réalise cette oxydation de la surface du TiN, des tranchées de 40 nm espacées de 40 nm peuvent être définies dans de la résine par lithographie électronique, comme présenté sur la figure 4.6.

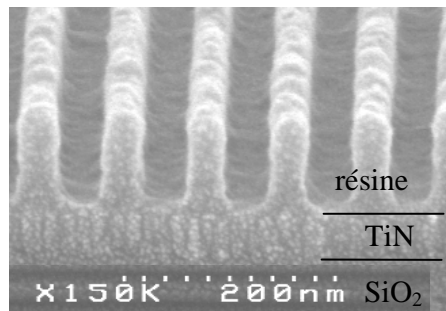


Figure 4.6 motifs définis dans la résine à la surface du TiN

Ces tranchées de résine doivent alors être transférées dans le masque dur. Nous avons utilisé comme procédé de départ, un procédé de gravure en deux étapes réalisé dans le réacteur DPS :

- Une étape courte (10 s) appelée « *breakthrough* » (BT) destinée à percer l'oxyde de titane superficiel. Cette étape est réalisée par un plasma d'argon (100 sccm) avec 1000 W de puissance plasma, 100 W de puissance de polarisation, à 4 mTorr.
- Une étape de gravure principale appelée « *main etch* » (ME) destinée à graver sélectivement le TiN (vis-à-vis de la résine et du SiO<sub>2</sub> sous le TiN). Cette étape est réalisée par un plasma à base de chlore et d'argon (100 sccm de Cl<sub>2</sub>, 50 sccm de Ar) avec 600 W de puissance plasma et 75 W de puissance de polarisation, à 8 mTorr.

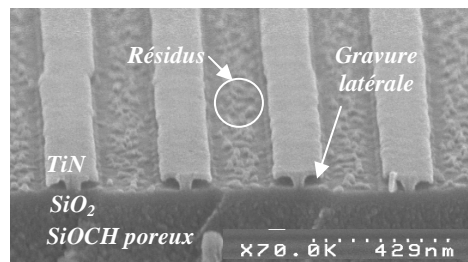


Figure 4.7 Profils du TiN après la gravure avec le procédé non-optimisé

Après la gravure du TiN avec ce procédé, on observe (cf figure 4.7) une gravure latérale et des résidus de titane à la surface du SiO<sub>2</sub>. Ce type de défauts peut provenir d'une suppression incomplète de l'oxyde de titane par l'étape de breakthrough. Pour obtenir des profils verticaux sans résidus en fond de tranchées, le procédé doit donc être adapté, et en particulier l'étape de BT doit être optimisée. Pour cela, des pleines plaques de TiN ont été oxydées par un plasma d'O<sub>2</sub>, puis soumises à différentes conditions de BT. Nous avons ainsi testé un BT en argon pur, avec du Cl<sub>2</sub>, avec du CF<sub>4</sub>, et avec du Cl<sub>2</sub> et une augmentation des puissances (source et polarisation). La composition de la surface des plaques a été déterminée par XPS in-situ après 10 s de BT. On voit dans le tableau 4.1 que la chimie de BT la plus adaptée pour enlever l'oxyde à la surface du TiN est la chimie contenant du CF<sub>4</sub>. En effet, après cette étape de BT, la surface présente moins de 3 % d'oxygène. La gravure complète du TiN a ensuite été réalisée avec la chimie de gravure du ME définie ci-dessus. Lorsque la surface est de type TiO<sub>2</sub> après le BT (argon ou ajout de 20 sccm de Cl<sub>2</sub>), le BT a été prolongé de 10 s avant le ME.

La détection de fin d'attaque pendant l'étape de gravure principale a été réalisée par spectroscopie d'émission optique. Pour cela, on suit l'évolution temporelle de l'émission optique du plasma pour les longueurs d'onde 365 et 400 nm correspondant à deux raies d'émission du titane [27]. On voit sur la figure 4.8 que le temps de gravure est de 37 s avec un BT en argon pur. Pour les BTs avec du CF<sub>4</sub> et du Cl<sub>2</sub>, un temps de ME de 22 s est suffisant pour graver le TiN, et pour le BT effectué à plus forte puissance et avec du Cl<sub>2</sub>, tout le TiN est gravé en seulement 17 s. Ces différences de temps de gravure peuvent s'expliquer par des états de surface différents après le BT (TiO<sub>x</sub>, TiCl<sub>x</sub>, ou TiF<sub>x</sub>). Ces résultats montrent que l'état de surface après le BT a un impact sur le temps nécessaire pour graver le TiN.

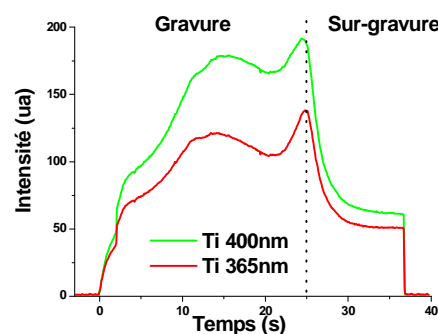


Figure 4.8 Traces de l'émission optique du plasma pendant le procédé de ME (100 sccm de Cl<sub>2</sub>, 50 sccm d'Ar, 600 Ws, 75 Wb, 8 mTorr) pour l'ouverture du masque dur en TiN. Le ME a été précédé de 10 s de BT en argon pur.

L'état de surface de la plaque a ensuite été observé au MEB en vue de dessus. On voit (cf tableau 4.1) que lorsque le BT est effectué en Argon pur ou avec du CF<sub>4</sub>, la surface après la gravure comporte une morphologie granuleuse due soit à des dépôts, soit à de la rugosité. Par contre la surface ne présente aucune morphologie granuleuse visible avec du Cl<sub>2</sub> dans la chimie de BT. Quel que soit le BT utilisé, la surface est du type SiOCl avec moins d'1 % de titane après la gravure principale (estimé par XPS). Ce résultat indique que la morphologie de surface s'explique probablement par un micro-masquage ayant lieu pendant la gravure du TiN. En effet, après le BT

en Ar pur ou en CF<sub>4</sub>, on a une couche non homogène respectivement de TiO<sub>2</sub> ou de TiF<sub>x</sub> à la surface du TiN. Cette couche est probablement gravée plus lentement que le TiN. Par conséquent, pendant le ME, les endroits où cette couche est percée en premier sont gravés plus rapidement que les endroits où cette couche est plus résistante. Ainsi, on a une forte différence de profondeur gravée au cours du ME en fonction de l'homogénéité de la couche superficielle. Lorsque tout le TiN est gravé, le SiO<sub>2</sub> est exposé au plasma, et la non-homogénéité peut être transférée dans le SiO<sub>2</sub> puisque la sélectivité n'est pas infinie. Dans le cas du BT avec du chlore et à plus forte puissance, la surface après le BT est de type TiCl/TiO. Il reste donc très peu d'oxyde de titane en surface et celui-ci est probablement percé très rapidement, ce qui n'entraîne pas de non-homogénéité et donc pas de micro-masquage. Pour obtenir une surface lisse après l'ouverture du TiN, la surface du TiN après le BT ne doit donc pas comporter d'oxyde de titane (ou très peu), et pas de TiF<sub>x</sub> non plus.

Pendant l'ouverture du TiN, la sélectivité du procédé de gravure (BT+ME) doit être suffisante pour ne pas consommer toute la résine. Nous avons vérifié ce point en estimant la consommation de la résine pendant le procédé d'ouverture du masque. Pour cela, des pleines plaques de résine ont été gravées avec les différents procédés d'ouverture du TiN et les épaisseurs de résine consommées ont été mesurées. Avec le procédé utilisant le BT en argon pur, l'épaisseur consommée est de 105 nm alors qu'avec tous les autres procédés, l'épaisseur est comprise entre 65 nm et 80 nm (cf tableau 4.1). La consommation de la résine est trop importante avec le BT en argon puisqu'elle correspond à l'épaisseur de résine utilisée pour les lithographies e-beam.

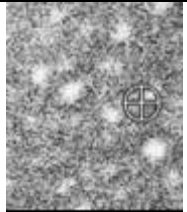
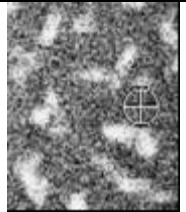


	Argon	+ 20 CF <sub>4</sub>	+ 20 Cl <sub>2</sub>	W <sup>↑</sup> + 20 Cl <sub>2</sub>
XPS après 10 s de BT	TiO <sub>2</sub>	TiF <sub>x</sub> /TiN (24 % N)	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /TiCl <sub>x</sub>
Durée du ME	37 s	21 s	22 s	17 s
Durée de la gravure totale	57 s	31 s	42 s	27 s
Epaisseur de résine gravée	105 nm	64 nm	79 nm	70 nm
Surface après gravure totale				

Tableau 4.1 Caractérisation de l'ouverture du TiN avec différents procédés de « breakthrough »

A partir de ces résultats, le procédé de BT contenant 20 sccm de Cl<sub>2</sub>, 200 sccm d'argon, effectué à 4 mTorr, avec 1200 W source et 150 W de polarisation a été sélectionné.

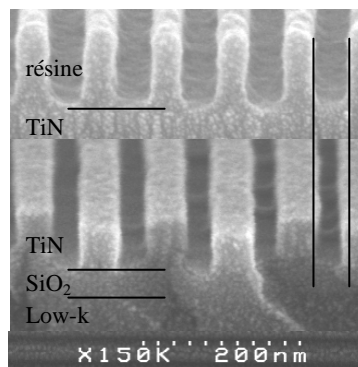


Figure 4.9 Profil du TiN après gravure avec le procédé optimisé

En utilisant ce BT, on voit sur la photo de la figure 4.9 que le procédé permet une ouverture satisfaisante du masque dur avec des flancs droits et peu de résidus ou de rugosité en fond de tranchées. Cependant, une légère variation de dimensions (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) est observée entre la dimension définie par la lithographie et la dimension de la tranchée (cf figure 4.9).

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette réduction de dimension de la tranchée pendant la gravure.

1) Pendant la gravure du TiN, la résine est exposée à un plasma chloré. L'interaction de la résine avec un plasma chloré a déjà été étudiée par Pargon et al [28,29]. Ils ont montré que lorsque la résine est exposée à un plasma contenant du chlore et de l'oxygène, le plasma contient de fortes quantités de composés  $\text{CCl}_x$ . Ces composés se déposent sur toutes les surfaces (parois des réacteurs et flancs des motifs). La quantité d'espèces déposées est d'autant plus importante que la quantité d'oxygène dans le plasma est faible. Dans nos conditions expérimentales, on peut considérer qu'il y a peu d'oxygène dans le plasma (le TiN et la résine contiennent peu d'oxygène et la chimie de gravure est sans  $\text{O}_2$ ). Les espèces  $\text{CCl}_x$  peuvent donc se déposer sur les flancs de la résine et rétrécir ainsi la largeur de la tranchée.

Des analyses topographiques chimiques des flancs de la résine après la gravure partielle du TiN (cf figure 4.10) révèlent que les flancs de la résine sont composés de 65 % de carbone, 26 % de chlore, et 8 % d'oxygène. Ces éléments proviennent de la résine ainsi que des dépôts  $\text{CCl}_x$  sur ses flancs. Les flancs de la résine sont donc couverts par des espèces de type  $\text{CCl}_x$ . On peut raisonnablement supposer que les flancs du TiN sont également couverts par ces espèces. On peut noter que les espèces  $\text{CCl}_x$  observées peuvent également provenir de la chloration de la résine. Cependant, la perte de dimension et les études antérieures [28,29] semblent confirmer l'hypothèse d'un dépôt d'espèces  $\text{CCl}_x$  sur les flancs de la résine.

2) La seconde cause de la perte de dimension au cours de la gravure du TiN peut survenir pendant le temps de sur-gravure. Pendant le temps de sur-gravure (typiquement quelques secondes), la couche de  $\text{SiO}_2$  présente sous le TiN est exposée au plasma. Le  $\text{SiO}_2$  est alors légèrement gravé, ce qui fournit au plasma des espèces  $\text{SiCl}_4$  ainsi que de l'oxygène [30]. Dans les procédés de gravure de grilles de transistor, il a été montré que les espèces de type  $\text{SiCl}_x$  adsorbées sur les flancs des grilles sont oxydées par l'oxygène présent dans la phase gazeuse, formant ainsi des espèces  $\text{SiOCl}_x$  non volatiles [9,30,31]. En particulier, ces espèces sont formées sur les flancs des grilles de transistors et jouent le rôle de couches de passivation à la gravure, responsables de la bonne anisotropie de la gravure. Dans nos conditions expérimentales, un phénomène similaire peut se produire sur les flancs de la résine et sur les flancs du TiN.

Des analyses topographiques chimiques après la gravure du TiN et l'arrêt sur le  $\text{SiO}_2$  (cf figure 4.10) ont montré que les flancs de la résine présentent 46 % de carbone, 34 % de chlore, 13 % d'oxygène, et 7 % de silicium. Il est à noter que dans ces conditions expérimentales, les flancs du TiN ne sont pas analysés. On observe donc, en plus de la résine, des espèces de type  $\text{SiOCl}$  sur les flancs de la résine. La forte quantité de chlore, en comparaison avec le silicium, indique qu'il est probable que des espèces de type  $\text{CCl}_x$  soient également observées sur les flancs. Il est intéressant de remarquer que l'on n'observe pas de titane sur les flancs de la résine pendant la gravure du TiN, probablement en raison de la grande volatilité des espèces  $\text{TiCl}_4$  [32] et de la faible sensibilité de la technique d'analyse topographique chimique par XPS.

La variation de dimensions pendant l'ouverture du TiN peut donc être attribuée aux deux phénomènes décrits précédemment, i.e. le dépôt d'espèces  $\text{CCl}_x$  sur les flancs de la résine et du TiN

pendant la gravure, et le dépôt de couches  $\text{SiOCl}_x$  sur les flancs de la résine et du TiN pendant le temps de sur-gravure.

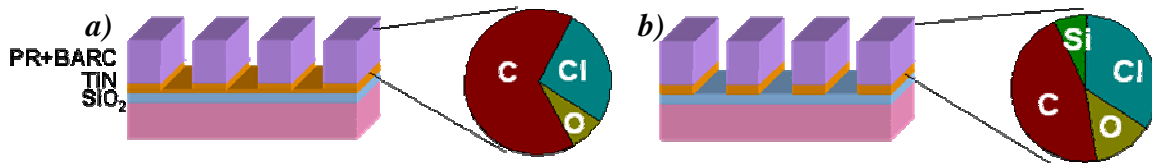


Figure 4.10 Composition des flancs de la résine photosensible déterminée par XPS après a) l'ouverture partielle et b) l'ouverture complète du TiN

Les analyses XPS réalisées après la gravure partielle du TiN ont également mis en évidence un phénomène de dépendance de la vitesse de gravure avec la topographie de la surface (« RIE lag »). En effet, si on observe nos réseaux de tranchées en mode parallèle après la gravure partielle, on s'aperçoit que la quantité de silicium observée est beaucoup plus importante sur les réseaux avec des tranchées larges que sur des réseaux avec des tranchées étroites (cf figure 4.11). Ceci indique une épaisseur de TiN plus importante dans les tranchées étroites que dans les zones ouvertes, qui s'explique par une gravure plus lente du TiN lorsque la tranchée est étroite. En effet, l'angle de collection des espèces neutres participant à la gravure est alors réduit et le flux de neutres en fond de ligne est donc plus faible, ce qui ralentit la gravure [15].

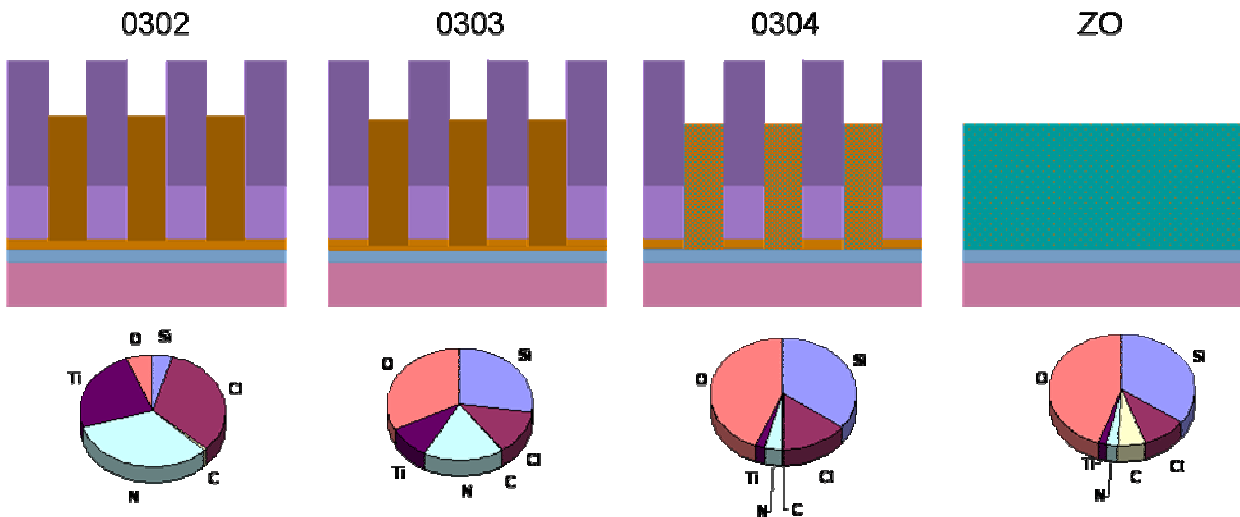


Figure 4.11 Phénomène de RIE Lag observé par XPS

Dans notre condition de gravure partielle, sur les zones ouvertes, on a moins de 2 % de titane. Ceci montre que ces zones sont entièrement gravées. On peut donc utiliser ces zones pour définir l'intensité infinie du silicium (cf chapitre 2.III.1.3.c). L'intensité du silicium dans les réseaux, normalisée par le taux d'ouverture, permet donc de déterminer l'épaisseur du TiN avec la formule :

$$e_{\text{TiN}} = \lambda_{\text{TiN}} \cdot \cos \theta \cdot \ln \left( \frac{I_{\text{Si}}^{\infty}}{\tau \cdot I_{\text{Si}}} \right)$$

Où  $e_{\text{TiN}}$  est l'épaisseur de TiN restant en fond de ligne,  $\tau$  le taux d'ouverture de la zone analysée (28 % pour la zone 0302, 50 % pour la zone 0303, et 57 % pour la zone 0304), et  $\lambda_{\text{TiN}}$  la longueur d'échappement des photoélectrons dans le TiN, estimée à 2,58 nm pour l'énergie des électrons de 1,15 keV (énergie cinétique des électrons provenant du niveau de cœur  $\text{Si}2p$ , sous un rayonnement X de 1253,6 eV, provenant d'une source  $\text{Mg K}\alpha$ ) [33].

Dans ces conditions, l'intensité  $I_{Si}^{\infty}$  et les intensités  $I_{Si}$  des différentes zones sont mesurées sans extinction de la source X, et sans déplacement vertical de la plaque. Les principales incertitudes de la mesure proviennent donc de l'estimation de  $\lambda_{TiN}$ , de l'erreur de mesure sur  $I_{Si}^{\infty}$  due aux résidus divers, de la normalisation de  $I_{Si}$  par le taux d'ouverture du réseau  $\tau$  (déterminé par microscopie à balayage), et du profil de gravure qui doit être parfaitement droit.

On mesure ainsi une épaisseur de TiN de 4,6 nm pour le réseau le plus étroit (tranchées de 200 nm de largeur espacées de 300 nm), et cette épaisseur décroît avec l'élargissement de la tranchée (1 nm pour 300 nm de largeur, et 0,3 nm pour 400 nm de largeur).

Ces résultats montrent que la vitesse de gravure du TiN avec ce procédé est dépendante de la largeur de la tranchées, et donc que le procédé de gravure du TiN présente un léger RIE lag. Cependant, celui-ci est de l'ordre du nanomètre et la non-uniformité de gravure due à ce RIE lag est très faible. Elle est donc compensée en quelques secondes de sur-gravure. Même si ce phénomène n'est pas problématique, il nous a permis de montrer que l'XPS peut mettre en évidence un RIE lag de l'ordre du nanomètre.

#### 4.II.1.2. Dépôt sur les parois du réacteur et procédure de nettoyage

Pendant la gravure, on a vu que des espèces de type  $CCl_x$  et de type  $SiOCl_x$  se déposent sur les flancs de la résine. Des dépôts peuvent donc également se former sur les parois du réacteur pendant la gravure et conduire à une dérive des procédés. Nous avons donc étudié les dépôts qui se forment sur les parois en utilisant la technique du coupon d'alumine surélevé décrite dans le chapitre 2.III.1.5.

L'échantillon d'alumine surélevé est installé sur une plaque avec des motifs pour se placer dans un cas réel. Après l'ouverture du masque dur en TiN en utilisant le procédé de gravure défini précédemment (BT : 100 sccm Ar / 20 sccm  $Cl_2$  / 1200 Ws / 150 Wb / 4 mTorr ; ME : 100 sccm  $Cl_2$  / 50 sccm Ar / 600 Ws / 75 Wb / 8 mTorr), la surface de l'échantillon surélevé observée par XPS présente 10 % de silicium, 13 % de chlore, ainsi que 2 % de titane, en plus de l'oxygène (36 %) et de l'aluminium (34 %) provenant de l'alumine. Du fluor (5 %) dont l'origine sera détaillée dans la suite est également détecté.

La forte quantité d'aluminium et d'oxygène montre que la couche formée à la surface de l'échantillon est très fine (de l'ordre du nanomètre). Les pics des niveaux de cœur  $Si2p$  et  $Ti2p$  sont positionnés respectivement à 102,8 eV et 459 eV, indiquant que le silicium et le titane sont principalement liés au chlore et à l'oxygène [34,35]. Les dépôts sont donc de type  $SiOCl/TiOCl$ . Ces dépôts se forment probablement par l'oxydation des produits de gravure du TiN ( $Ti-Cl_x$ ) et du  $SiO_2$  ( $Si-Cl_x$ ) sur les parois du réacteur. L'oxygène de la phase gazeuse provient du  $SiO_2$  consommé pendant la sur-gravure et de la pulvérisation des parois du réacteur en  $Al_2O_3$ . Pendant l'ouverture du TiN, un dépôt fin de type  $TiOCl/SiOCl$  se forme donc sur les parois du réacteur de gravure (cf figure 4.12). On peut noter que contrairement aux études sur les flancs de la résine après l'ouverture du TiN, des espèces  $CCl_x$  ne sont pas observées sur les parois des réacteurs. Cette différence peut s'expliquer par une augmentation de la température du coupon d'alumine au cours du procédé, représentative de la température des parois du réacteur, qui modifie la volatilité et les coefficients de collage des espèces.

Après l'ouverture du masque dur, la résine photosensible restante est enlevée par un plasma d'oxygène dans le même réacteur de gravure et sans procédure de nettoyage préalable. L'échantillon surélevé présentant les dépôts  $TiOCl/SiOCl$  a donc été également soumis à un plasma d'oxygène. Après le plasma d' $O_2$ , les dépôts formés à la surface de l'échantillon se composent de

6 % de silicium et de 2 % de titane. On n'observe plus de chlore. L'absence de chlore montre que les dépôts chlorés ont été oxydés par le plasma d'oxygène et sont désormais formés d'espèces  $\text{SiO}_x/\text{TiO}_x$  (cf figure 4.12).

Après l'ouverture du TiN et le retrait de la résine, les parois du réacteur sont donc recouvertes d'un fin dépôt à base d'oxyde de silicium contenant du titane. Le procédé de nettoyage utilisé dans ce réacteur de gravure est à base de  $\text{SF}_6$  et d' $\text{O}_2$ , et effectué sur une plaque de  $\text{SiO}_2$ . Avec un tel plasma, les parois de la chambre de gravure sont fluorées et les espèces de type  $\text{AlF}_x$  peuvent être pulvérisées et déposées sur la plaque pendant le procédé de gravure [36]. C'est pour cette raison qu'on observe du fluor sur l'échantillon surélevé pendant la gravure du titane. Un tel procédé de nettoyage n'est pas le plus approprié dans notre cas. En effet, le  $\text{TiF}_4$  est relativement peu volatil, et donc un plasma à base de fluor devrait peu nettoyer les parois du réacteur [37]. Par contre, on sait que le  $\text{TiCl}_4$  est une espèce très volatile. Un procédé de nettoyage à base de chlore a donc été développé pour nettoyer les dépôts formés pendant l'ouverture du TiN et le retrait de la résine.

Après un tel nettoyage, la surface de l'échantillon surélevé est composée de silicium (11 %) de chlore (8 %), et d'aluminium et d'oxygène. On n'observe plus de titane par XPS. Le pic du silicium est positionné à 102,8 eV, et correspond aux espèces  $\text{SiOCl}$  [34] probablement formées par la gravure du  $\text{SiO}_2$  utilisé pendant le procédé de nettoyage, ainsi que par le  $\text{SiO}_2$  consommé pendant la sur-gravure du TiN. Ces dépôts sont donc identiques à ceux formés sur les parois du réacteur pendant la gravure d'une grille de transistor avec un plasma chloré, et peuvent être nettoyés par le procédé classique à base de  $\text{SF}_6$  et d' $\text{O}_2$  [37] (cf figure 4.12).

Le procédé de nettoyage que l'on propose se divise donc en deux étapes :

- un plasma à base de chlore pour supprimer le titane des parois du réacteur
- un nettoyage classique à base de  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  pour enlever les espèces de type  $\text{SiOCl}$

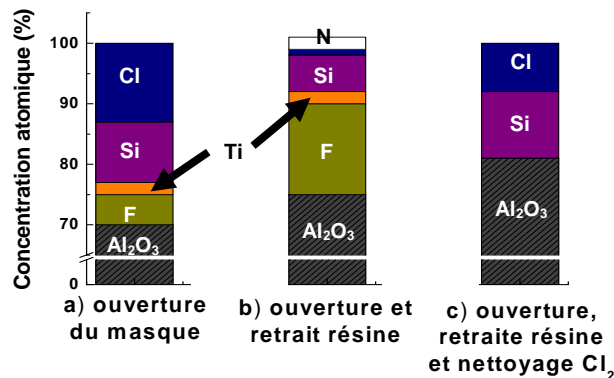


Figure 4.12 Analyse par XPS des dépôts formés sur les parois du réacteur de a) gravure après l'ouverture du masque dur en TiN, b) après le procédé de retrait de la résine en plasma d'oxygène et c) après le nettoyage de la chambre par un plasma chloré

Dans ce paragraphe, nous avons développé un procédé de gravure permettant de définir des tranchées de 40 nm de largeur dans un masque dur en TiN avec une perte de dimensions de l'ordre de 10 nm. Ce procédé consiste en une étape courte supprimant l'oxyde superficiel, et une étape de gravure principale du TiN. La variation de dimension est due à des dépôts d'espèces  $\text{CCl}_x$  et  $\text{SiOCl}_x$  sur les flancs de la résine et probablement du TiN pendant la gravure et la sur-gravure du TiN, réduisant ainsi l'espace entre les deux flancs. Pendant la gravure, un dépôt à base de  $\text{SiOCl}$  et  $\text{TiOCl}$  se forme sur les parois du réacteur. Pendant le procédé de retrait de la résine, le dépôt s'oxyde et devient du type  $\text{SiO}_x/\text{TiO}_x$ . Pour nettoyer les parois du réacteur, nous avons développé

un procédé qui se décompose en deux étapes : un plasma de nettoyage à base de chlore, suivi par un plasma de nettoyage classique à base de  $\text{SF}_6$  et d' $\text{O}_2$ .

## 4.II.2.Procédé de gravure du diélectrique

Dans ce paragraphe, nous allons étudier le transfert dans les diélectriques de tranchées définies par le masque dur en TiN. La gravure du  $\text{SiO}_2$  et du low-k se fera en une seule et même étape réalisée dans un réacteur MERIE par un plasma fluorocarboné.

### 4.II.2.1.Comparaison masque en TiN / Masque en $\text{SiO}_2$

Nous avons utilisé comme procédé de départ, une recette de gravure développée pendant le travail de thèse de Nicolas Possémé pour transférer dans un low-k des motifs définis dans un masque dur en  $\text{SiO}_2$  [1]. Ce procédé réalisé dans le réacteur eMax est le suivant : 50 sccm de  $\text{CF}_4$ , 200 sccm d'Ar, une puissance de 800 W, une pression de 200 mTorr et un champ magnétique tournant de 20 G. La figure 4.13 montre qu'avec le masque en  $\text{SiO}_2$ , on obtient un profil de gravure anisotrope (profil droit). Cependant, le  $\text{SiO}_2$  et le  $\text{SiOCH}$  poreux étant relativement similaires, la sélectivité est faible ( $<10$ ), et le facetage est important. Avec un masque en TiN, le profil obtenu est très déformé avec des dépôts non uniformes sur les flancs. Par contre, le matériau du masque et le matériau à graver étant très différents, on a une bien meilleure sélectivité ( $>100$ ) et un facetage moins prononcé qu'avec le masque dur en  $\text{SiO}_2$ . On voit sur la figure 4.13 que lorsque le TiN reste protégé par la résine pendant la gravure, les dépôts responsables des distorsions de profil ne sont plus observés. L'analyse des photos MEB montre donc la formation d'un dépôt non uniforme sur les flancs des tranchées lorsque le masque dur en TiN est exposé au plasma de gravure du diélectrique. Ces résultats indiquent que ces dépôts sont probablement liés à la présence d'espèces à base de titane qui se déposent sur les flancs des structures.

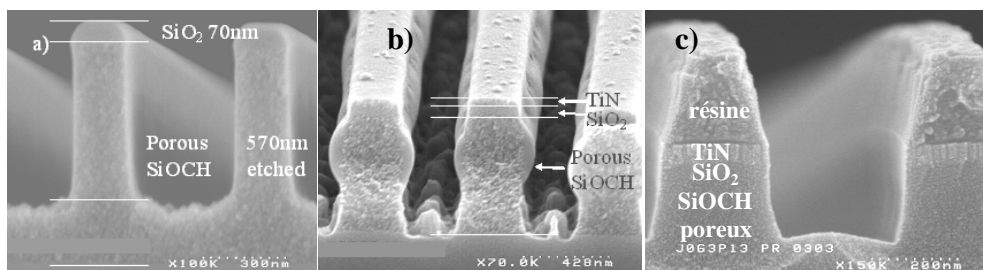


Figure 4.13 Profils gravés dans un  $\text{SiOCH}$  poreux a) avec un masque en  $\text{SiO}_2$ , b) avec un masque en TiN c) avec un masque en TiN protégé par de la résine photosensible

### 4.II.2.2.Problématique de la formation des dépôts sur les flancs

#### a.Origine des dépôts

L'analyse de la composition des dépôts sur les flancs du diélectrique est délicate, car les profils sont trop distordus pour permettre une analyse topographique chimique correcte par XPS. Nous avons mis en place une succession d'expériences spécifiques pour connaître et comprendre l'origine des dépôts. Tout d'abord, nous avons cherché à savoir si les espèces à base de titane provenant du masque se redéposent directement sur les flancs (effet local) où transitent dans le plasma, diffusent et réagissent dans la phase gazeuse (recombinaison, dissociation, ionisation...) pour venir se déposer ensuite sur les flancs du diélectrique (effet global).

#### Origine globale des dépôts

La première expérience concerne l'origine globale des dépôts. Sur une plaque présentant des motifs, le masque dur a été ouvert avec le procédé standard. Nous avons ensuite protégé une puce par un coupon de  $\text{SiO}_2$  (moins de 3 % de la surface de la plaque). La résine restante après

l'ouverture du TiN a ensuite été enlevée par un plasma d'oxygène sur toute la plaque, excepté sur la puce protégée. Ainsi, une puce (appelée Exp 1 Res) présente des motifs ouverts dans le TiN et protégés par de la résine, et le reste de la plaque (appelé Exp 1 TiN) présente des motifs ouverts dans le TiN et non protégés par de la résine. Toute la plaque a alors été gravée dans le plasma de gravure fluorocarboné standard. La plaque ainsi gravée est schématisée sur la figure 4.14.

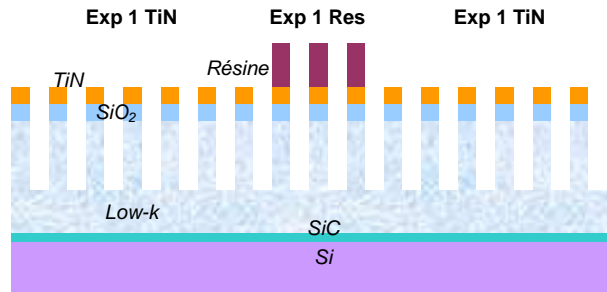


Figure 4.14 Empilement de la plaque utilisée pour l'expérience 1

Chaque partie de la plaque a été observée par microscopie électronique à balayage après la gravure. On voit sur la figure 4.15 que sur la majorité de la surface de la plaque (où le TiN n'est pas protégé par de la résine, Exp 1 TiN), des dépôts se forment sur les flancs des structures. Sur la petite partie de la plaque où le TiN est protégé (moins de 3 % de la surface, Exp 1 Res), on voit également des dépôts sur les flancs des tranchées.

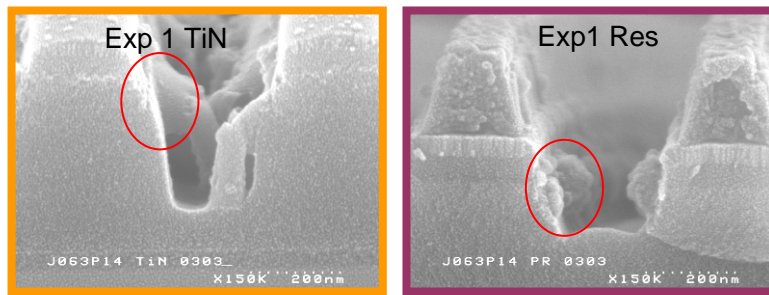


Figure 4.15 Photos MEB des différentes zones de la plaque utilisée pour l'expérience 1

Cette simple expérience met donc en évidence que l'effet global participe à la formation des dépôts sur les flancs des tranchées. Le TiN est gravé lorsqu'il est exposé au plasma. Ses produits de gravure vont dans tout le plasma, diffusent et réagissent dans le plasma, et se redéposent sur les flancs des structures, y compris dans la zone où le TiN est protégé par de la résine. Ce phénomène de formation des dépôts est schématisé sur la figure 4.16.

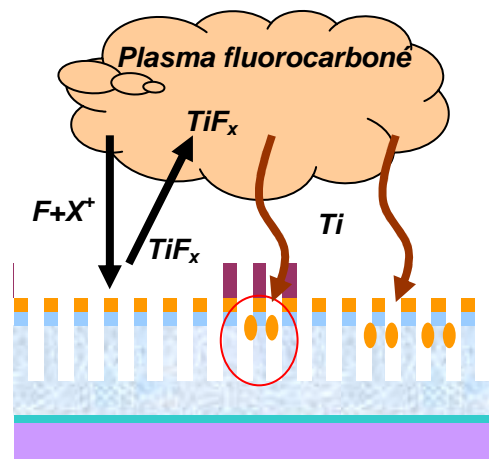


Figure 4.16 Représentation de l'origine globale des dépôts ( $X^+$  représente un ion quelconque)

### Origine locale des dépôts

La deuxième expérience concerne l'origine locale des dépôts. Sur une plaque présentant des motifs, le masque dur a été ouvert avec le procédé standard. Ensuite, la résine a été enlevée sur une seule puce (moins de 3 % de la surface de la plaque) en protégeant le reste de la plaque pendant le plasma d'oxygène. Ainsi, une seule puce (appelée Exp 2 TiN) présente des motifs ouverts dans le TiN non protégé par de la résine, et tout le reste de la plaque (Exp 2 Res) présente des motifs ouverts dans le TiN et protégés par de la résine. Toute la plaque a ensuite été gravée dans le plasma de gravure du diélectrique. La plaque ainsi gravée est schématisée sur la figure 4.17.

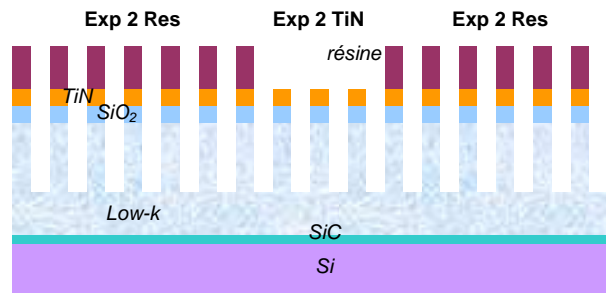


Figure 4.17 Empilement de la plaque utilisée pour l'expérience 2

Chaque partie de cette plaque a également été observée par microscopie à balayage. On voit sur la figure 4.18 que sur la majorité de la surface de la plaque (où le TiN est protégé par de la résine, Exp 2 Res), les profils ne présentent pas de distorsion. Ceci confirme le résultat du paragraphe précédent, c'est-à-dire que lorsque le TiN est protégé par de la résine, il n'y a pas de distorsion de profil. Sur la petite partie de la plaque où le TiN est exposé au plasma (moins de 3 % de la surface, Exp 2 TiN), on retrouve au contraire la distorsion de profil due à un dépôt sur les flancs. Dans ce cas, même si la majorité de la plaque est protégée par de la résine, on retrouve localement des produits de gravure du masque dans les zones où le TiN est exposé au plasma.

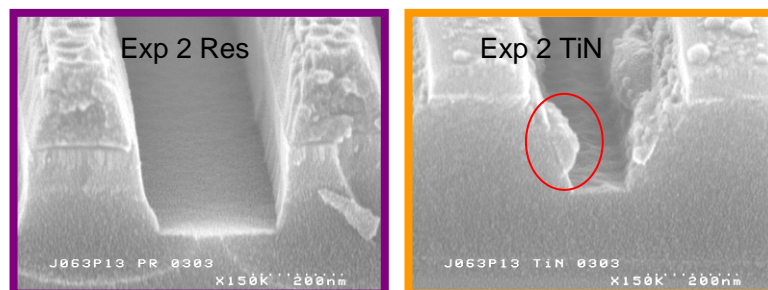


Figure 4.18 Photos MEB des différentes zones de la plaque utilisée pour l'expérience 2

Cette expérience montre que l'effet local participe aussi à la formation des dépôts sur les flancs des tranchées. En effet, les produits de gravure du TiN se redéposent dans la zone où le TiN est exposé au plasma (soit sur moins de 3 % de la surface de la plaque). On peut proposer plusieurs mécanismes de formation des dépôts :

- 1) Les effluents de gravure du TiN peu volatils se collent directement sur les flancs des structures
- 2) Les produits de gravure du TiN sont ionisés dans la gaine et l'espèce ionisée ainsi formée retourne directement sur les flancs de la structure gravée
- 3) La formation du dépôt provient d'une non-homogénéité locale du plasma qui contient alors une plus forte concentration d'espèces à base de titane au dessus de la zone de la plaque où le TiN est exposé au plasma.

Ce phénomène local des dépôts est présenté sur le schéma de la figure 4.19.

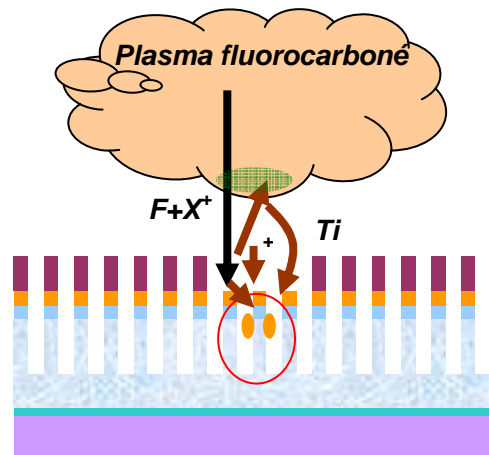


Figure 4.19 Représentation de l'origine locale des dépôts ( $X^+$  représente un ion quelconque)

Avec ces deux expériences, on a montré que les dépôts responsables des fortes distorsions de profil lorsque le masque dur en TiN est exposé au plasma de gravure du diélectrique ont deux origines :

- une origine globale : les espèces à base de titane se déposent sur l'ensemble de la plaque
- une origine locale : les espèces à base de titane se déposent localement près de la zone où ils ont été formés.

#### ***b. Composition des dépôts sur les flancs***

Jusqu'à présent, on a assimilé à des effluents de gravure du TiN les dépôts formés sur les flancs des tranchées lorsque le TiN est exposé au plasma de gravure du diélectrique. En effet, on n'observe les dépôts que lorsque le TiN est soumis au plasma de gravure du diélectrique, et il semble donc cohérent que les espèces déposées proviennent du TiN. Cependant, ceci n'a pas été prouvé, et la nature chimique des dépôts n'a pas encore été caractérisée.

Pour déterminer plus précisément la nature des dépôts, nous avons mis en place une nouvelle expérience basée sur l'origine globale des dépôts. Une plaque de  $\text{SiO}_2$  déposée sur du silicium a été gravée avec des motifs définis par un masque en SiC, en utilisant le réticule XPS et un procédé de gravure standard [1]. Sur la photo de la figure 4.20, on voit que les motifs ont été correctement transférés avec ce procédé. Une partie de cette plaque ( $\sim 16 \text{ cm}^2$  soit  $\sim 5\%$  de la surface d'une plaque de 200 mm de diamètre) contenant une puce a été collée sur une plaque standard, sur laquelle des motifs ont été ouverts dans le masque dur en TiN. Afin d'assurer un bon contact thermique, nous avons mis une goutte d'huile Fomblin<sup>TM</sup> entre le coupon et la plaque.

La plaque a alors été gravée en utilisant le procédé de gravure du diélectrique. Une observation au MEB des tranchées de cette puce après la gravure de la plaque montre un rétrécissement de la tranchée qui indique la formation d'un dépôt conforme sur les flancs des tranchées. Comme ce dépôt est conforme, cette puce peut être analysée par XPS. Une analyse topographique chimique montre que les flancs des structures sont composés de 24 % de silicium, 25 % d'oxygène, 39 % de fluor, 11 % de titane, et moins d'1 % de carbone. Le pic Ti  $2p$  du titane présente deux pics attribués à la liaison Ti-F sur les niveaux de cœur  $3/2$  et  $1/2$ .

Cette analyse montre clairement que les dépôts formés sur les flancs des structures lorsque le TiN est exposé au plasma de gravure du diélectrique contiennent du fluor et du titane, et qu'ils ne contiennent pas de carbone. Ceci confirme que les dépôts proviennent des produits de gravure du TiN, puisqu'ils contiennent du titane lié au fluor.

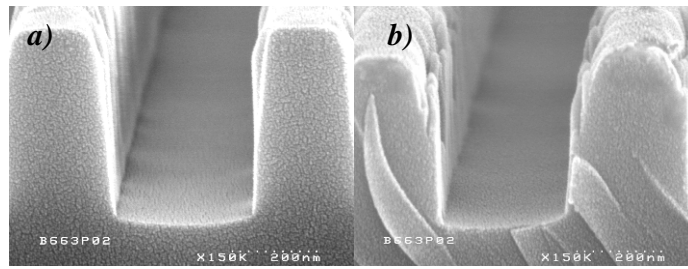


Figure 4.20 Motifs prédéfinis dans le  $\text{SiO}_2$  a) avant la gravure b) après la gravure dans un environnement riche en TiN

Cette expérience n'exclut cependant pas la présence de silicium et d'oxygène dans ces dépôts, et une expérience complémentaire doit être réalisée pour discriminer la contribution du silicium et de l'oxygène.

Sur une plaque présentant des motifs XPS, une puce a été protégée par un coupon de  $\text{SiO}_2$  pendant l'ouverture du masque dur et le retrait de la résine. Sur cette plaque, on a donc une puce avec de la résine sur le masque en TiN non ouvert. Le reste de la plaque est constitué de motifs ouverts dans du TiN et non protégés par de la résine. Cette plaque a alors été gravée avec le plasma de gravure utilisé pour les expériences précédentes.

La zone masque de la puce protégée par de la résine a été analysée par XPS. Cette zone ne contient pas de motif, mais seulement de la résine. Il faut noter que contrairement aux flancs des motifs, cette surface est perpendiculaire au flux d'ions et est bombardée par des ions énergétiques pendant le procédé. On mesure cependant par XPS 17 % de titane sur la résine. Les dépôts à base de titane se sont donc formés malgré le bombardement ionique. Sur cette zone, on n'observe ni oxygène, ni silicium. Les dépôts formés sur les flancs des structures et responsables des distorsions de profil ne contiennent donc ni silicium, ni oxygène, et sont uniquement composés de titane et de fluor.

Cette série d'expériences originales nous a donc permis de montrer que lorsque le TiN est exposé au plasma de gravure du low-k, ses effluents de gravure se déposent sur l'ensemble de la plaque. Les dépôts proviennent de la phase gazeuse ou de sources locales de titane et sont de type  $\text{TiF}_x$ . Les dépôts de  $\text{TiF}_x$  ne sont pas conformes, et sont donc responsables d'importantes distorsions des profils des tranchées gravées dans le matériau diélectrique.

#### 4.II.2.3. Développement du procédé de gravure du $\text{SiOCH}$ poreux

Pour pouvoir graver des tranchées dans le diélectrique avec un masque en TiN, il est donc nécessaire de limiter le dépôt des effluents de gravure du TiN. Pour cela, nous allons développer un nouveau procédé de gravure en menant une étude paramétrique. Cette étude sera réalisée dans le réacteur TEL DRM qui nous permet, contrairement au réacteur eMax, de contrôler la température du porte substrat de 20 à 60°C.

##### *a. Etude paramétrique*

Le procédé utilisé de façon standard pour la gravure des diélectriques dans le réacteur TEL est le suivant : 87 sccm de  $\text{CF}_4$ , 250 sccm d'Ar, 400 W de puissance, une pression de 120 mTorr. La température des parois est fixée à 60°C, et celle du porte substrat à 20°C. Sur la figure 4.21 des motifs définis par e-beam et gravés dans le  $\text{SiOCH}$  poreux avec un masque en TiN ont été observés par MEB. Comme pour les motifs gravés dans le réacteur eMax, une forte distorsion du profil des tranchées due à un important dépôt sur les flancs est observée. Cette observation est confirmée par l'analyse topographique chimique par XPS qui montre 12 % de titane sur les flancs

des motifs. Le reste de la composition des flancs provient de l'oxygène, du silicium, du carbone et du fluor. Les motifs présentés ont une largeur de 100 nm. Des motifs plus petits sont également présents sur nos plaques, mais nous présenterons dans la suite les problèmes liés à leurs petites dimensions (cf chapitre 4.II.2.5).

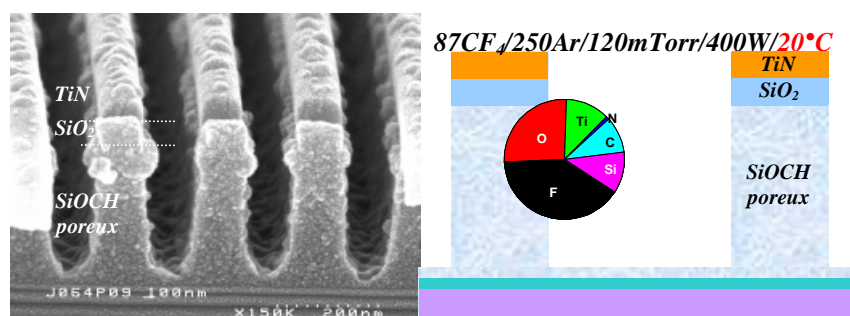


Figure 4.21 Profils des tranchées de SiOCH poreux gravé avec un masque en TiN avec le procédé à 20°C. Sur la partie de droite, on a représenté la composition des flancs de la tranchée déterminée par XPS

La température du porte substrat a ensuite été fixée à 60°C. Sur la figure 4.22, on voit qu'avec ce procédé, les flancs sont en forme de tonneau (« bow »), mais ne présentent pas les distorsions de profil attribuées aux dépôts des produits de gravure du TiN. Ceci montre qu'une faible variation de la température (de 20°C à 60°C seulement) suffit à éviter les dépôts avec ce procédé. Ce procédé sera considéré dans la suite comme le procédé de référence. Nous n'avons pas étudié plus en détail la formation des profils en tonneau dans le matériau SiOCH poreux, en raison de sa fragilité lors de l'observation au microscope électronique. En effet, lorsqu'il est soumis à un flux d'électrons, le matériau s'écrase et forme des profils similaires à un profil en tonneau. Il est donc très difficile de discriminer un réel profil en bow, d'un profil en bow généré par l'observation au MEB, et toute quantification ne serait pas rigoureuse. Sur la figure 4.22, la composition des flancs déterminée par l'analyse topographique chimique par XPS montre que les flancs des tranchées sont de type SiOCF. Avec ce type d'analyse, il est très délicat de discriminer l'origine des différentes contributions sur un niveau de cœur (e.g. le fluor provenant des espèces fluorocarbonées et le fluor provenant des SiF). En effet, de nombreuses approximations sont faites et la mesure présente de fortes incertitudes. Nous considérons donc que la discrimination des contributions serait non rigoureuse, et que nous ne pouvons pas déterminer si le carbone vient essentiellement du matériau lui-même ou de couches fluorocarbonées, et si le fluor est lié au silicium ou aux espèces fluorocarbonées. Cependant, la présence significative (7 %) de fluor lié au carbone (à l'énergie de liaison 688,5 eV) sur les zones présentant des motifs (tranchées de 200 nm espacées de 300 nm), et la très faible quantité de fluor à cette énergie sur la zone masque (moins de 2 %) confirment la présence d'espèces fluorocarbonées sur les flancs des tranchées [1,2]. D'après les mécanismes de gravure déterminés sur des plaques entières, on peut dire qu'une couche mixte (SiOCF/CF<sub>x</sub>) semble être présente sur les flancs des tranchées.

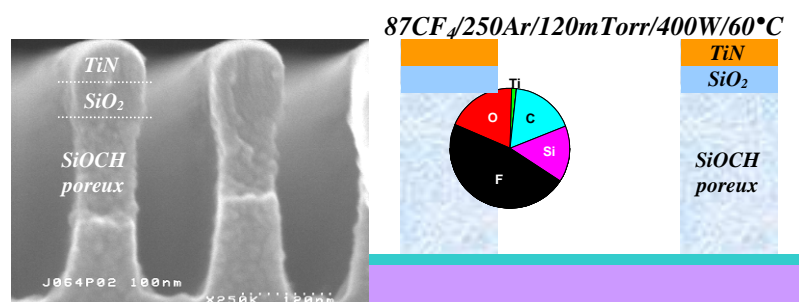
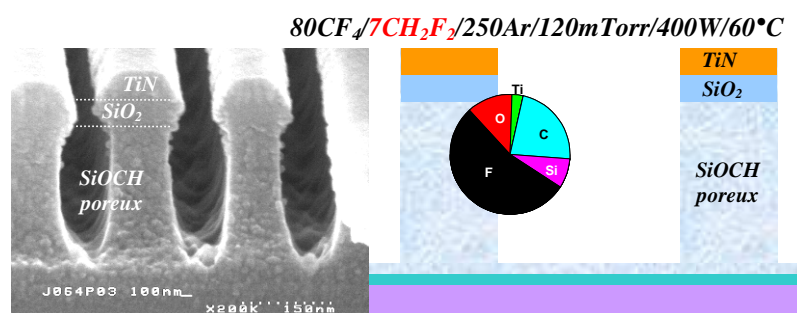


Figure 4.22 Profils des tranchées de SiOCH poreux gravé avec un masque en TiN avec le procédé à 60°C (référence). Sur la partie de droite, on a représenté la composition des flancs de la tranchée déterminée par XPS

A partir du procédé de référence à 60°C, nous avons ajouté du CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> dans le plasma afin de limiter la formation du bow. En effet, ce gaz est fortement polymérisant et il a souvent été utilisé

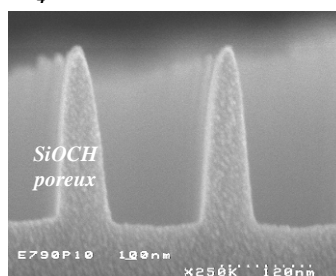
pour amplifier la formation de couches fluorocarbonées sur les flancs des tranchées. L'ajout de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  devrait donc limiter la gravure latérale et la formation du bow [1]. Un plasma avec 80 sccm de  $\text{CF}_4$ , 7 sccm de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , et 250 sccm d'argon, en gardant les autres paramètres constants a donc été testé. Avec un tel plasma, nous voyons sur la figure 4.23 que des dépôts sont à nouveau présents sur les flancs des motifs, et ceci malgré une température du substrat de  $60^\circ\text{C}$ . Les dépôts semblent cependant moins présents que dans le cas de la gravure à  $20^\circ\text{C}$ . L'analyse topographique chimique montre 3 % de titane sur les flancs des tranchées. Cependant, cette valeur est dans l'incertitude de la mesure, et ne permet donc pas de conclure sur la présence ou non de titane sur le flanc. La présence de dépôts sur les flancs observée par MEB confirme toutefois la présence de titane, et ainsi la limitation des analyses topographiques chimiques par XPS. Avec ce plasma plus polymérisant, une plus forte quantité de fluor (54 % contre 47 % pour le procédé de référence) est observée, ainsi qu'une plus forte quantité de carbone (23 % contre 17 % pour le procédé de référence). Ceci confirme donc la formation de couches fluorocarbonées plus épaisses en ajoutant du  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma.



**Figure 4.23** Profils des tranchées de  $\text{SiOCH}$  poreux gravé avec un masque en  $\text{TiN}$  avec ajout de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Sur la partie de droite, on a représenté la composition des flancs de la tranchée déterminée par XPS

A partir du procédé de référence (87 sccm de  $\text{CF}_4$  / 250 sccm d'Ar / 120 mTorr / 400 W /  $60^\circ\text{C}$ ), nous avons réalisé une gravure avec une plus forte puissance (600 W au lieu de 400 W). Dans ces conditions, la photo de la figure 4.24 montre des tranchées avec des profils obliques. Le masque n'est quasiment plus observable, ce qui montre que les profils obliques sont attribués à un facetage du masque dur pendant la gravure. En contre partie, on n'observe pas de dépôts sur les flancs. Les analyses topographiques chimiques par XPS n'ont pas pu être réalisées pour ce procédé.

**87CF<sub>4</sub>/250Ar/120mTorr/600W/60°C**



**Figure 4.24** Profils des tranchées de  $\text{SiOCH}$  poreux gravé avec un masque en  $\text{TiN}$  avec le procédé réalisé à 600 W

Un empilement identique, mais avec un matériau  $\text{SiOCH}$  dense au lieu d'un matériau  $\text{SiOCH}$  poreux a été gravé avec le procédé de référence. Afin de compenser la différence de vitesse de gravure, le temps de gravure a été prolongé de 50 % (1'30 pour le matériau dense contre 1' pour le  $\text{SiOCH}$  poreux). Dans ces conditions, la photo de la figure 4.25 montre que des dépôts se forment sur les flancs des tranchées, alors que ces dépôts ne sont pas observés avec le matériau poreux. Nous proposerons dans la suite une explication pour cette différence de comportement. Comme pour la gravure du matériau  $\text{SiOCH}$  poreux avec du  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , l'analyse topographique chimique par XPS ne met pas en évidence la présence de titane sur les flancs. Cependant, l'observation des dépôts caractéristiques par MEB nous renseigne sur la présence d'espèces  $\text{TiF}_x$ . La composition des flancs déterminée par XPS est la suivante : 23 % de silicium, 31 % d'oxygène, 20 % de carbone, et 26 % de fluor. Les contributions du matériau (silicium, oxygène et carbone) sont donc plus

importantes que pour le matériau poreux, et la contribution du fluor beaucoup plus faible. Ceci montre que la quantité de fluor sur les flancs des tranchées est beaucoup plus faible sur le matériau dense que sur le matériau poreux. Ce résultat est en accord avec les mécanismes de gravure pleine plaque, qui montrent que le fluor peut diffuser dans le matériau poreux, contrairement au matériau dense (cf chapitre 3.I.3.4). Sur le matériau dense, on a donc une couche fluorocarbonée à la surface du matériau, alors que pour le matériau poreux, on a une couche mixte de SiOCF et d'espèces fluorocarbonées.

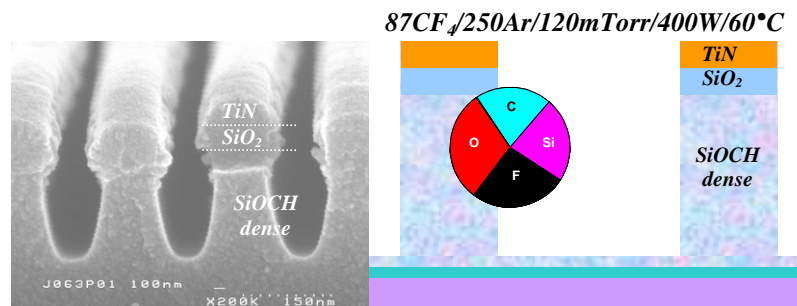


Figure 4.25 Profils des tranchées de SiOCH dense gravé avec un masque en TiN avec le procédé de référence. Sur la partie de droite, on a représenté la composition des flancs de la tranchée déterminée par XPS

Un procédé de référence, composé de 87 sccm de  $\text{CF}_4$ , 250 sccm d'argon, avec une puissance de 400 W, une pression de 120 mTorr et une température du substrat de  $60^\circ\text{C}$  permet donc la gravure de tranchées de 100 nm de largeur dans le matériau SiOCH poreux, sans dépôt d'espèces  $\text{TiF}_x$  sur les flancs. Les profils des tranchées sont alors en forme de tonneau (phénomène de bowing).

### *b. Mécanismes de formation des dépôts*

L'ensemble de ces résultats met en évidence les éléments suivants :

- Les dépôts responsables des distorsions de profil sont des produits de gravure du TiN de type  $\text{TiF}_x$ .
- Une faible modification du procédé fait apparaître des dépôts sur les flancs des tranchées. La fenêtre de procédé est donc très étroite.
- La température joue un rôle essentiel pour éviter les dépôts sur les flancs. Cependant, ce n'est pas le seul facteur puisqu'on peut avoir des dépôts même à  $60^\circ\text{C}$ .
- La substitution d'une partie du  $\text{CF}_4$  par du  $\text{CH}_2\text{F}_2$  fait apparaître les dépôts responsables des distorsions de profil.
- A forte puissance, le TiN est facetté, ce qui conduit à la formation de profils obliques.
- Le matériau à graver impacte la formation du dépôt.

L'impact de la température peut s'expliquer de façon simple en considérant des études de thermodynamique réalisées en collaboration avec le CNRS-LTPCM. Le logiciel factsage a été utilisé. Ce logiciel détermine l'équilibre thermodynamique entre une phase gazeuse et un matériau à graver à partir de la minimisation de l'énergie de Gibbs. On fixe la pression, la température, et le volume de l'enceinte, ainsi que les gaz et le matériau à graver (quantité et composition). Après la minimisation de l'énergie de Gibbs, le logiciel donne la totalité des espèces gazeuses ou condensées sur le matériau. Cette approche n'est pas directement représentative de l'interaction entre le plasma et la surface, puisque les plasmas utilisés sont hors équilibre thermodynamique et que la surface du matériau est soumise à un bombardement ionique. Cependant, cette étude thermodynamique est très intéressante puisqu'elle permet d'estimer la volatilité des effluents de gravure dans nos gammes de température et de pression [38].

Dans le cas de l'interaction du TiN avec un plasma de CF<sub>4</sub>/Ar à 15 mTorr, les résultats thermodynamiques montrent que pour une température de 20°C, la surface du TiN est fluorée sous la forme de TiF<sub>3</sub> mais très peu d'espèces TiF<sub>4</sub> sont présentes dans la phase gazeuse (environ 1 mole de TiF<sub>4</sub> pour 1000 moles de gaz). Par contre, l'espèce majoritaire dans le gaz à 120°C est le TiF<sub>4</sub> (plus de 60 % des espèces du plasma). La surface est également de type TiF<sub>3</sub> à cette température. Dans ces conditions, les espèces TiF<sub>4</sub> formées par l'interaction entre le TiN et le CF<sub>4</sub> peuvent donc désorber de la surface et rejoindre le plasma, alors que les espèces TiF<sub>3</sub> ne sont toujours pas volatiles. Ces analyses thermodynamiques montrent que les effluents de gravure du titane par un plasma fluorocarboné (TiF<sub>4</sub>) sont très peu volatils à température ambiante, et que ceux-ci deviennent plus volatils à des températures plus élevées. Dans nos plasmas de gravure, on comprend donc que l'augmentation de la température du substrat (de 20°C à 60°C) augmente la probabilité de désorption du TiF<sub>4</sub>, et limite donc le re-dépôt de ces espèces sur les flancs des tranchées. Dans tous les cas, les espèces TiF<sub>3</sub> sont non volatiles. L'augmentation de la probabilité de désorption des TiF<sub>4</sub> par une augmentation de la température du substrat a déjà été reportée dans la littérature [39]. Ceci est également cohérent avec les résultats du chapitre précédent, où l'on a montré que la gravure du TiN par les plasmas fluorocarbonés était chimique et assistée par les ions [40]. La surface est fluorée et la gravure est accélérée par l'augmentation de la température.

En se basant sur ces résultats, nous pouvons proposer un mécanisme pour la formation des dépôts de type TiF<sub>x</sub> sur les flancs des tranchées pendant les procédés de gravure du diélectrique. Pendant la gravure du diélectrique, la surface du TiN devient fluorée. Sous l'action du fluor du plasma et du bombardement ionique, cette couche de titane fluoré est gravée en formant des espèces TiF<sub>x</sub>. Ces espèces sont évacuées par le pompage si elles sont volatiles, ou se déposent sur toutes les surfaces (et donc sur les flancs des tranchées) si elles sont non volatiles. La volatilité des espèces TiF<sub>x</sub> dépend de la température de la plaque, ainsi que de la quantité de fluor dans la molécule, qui est directement liée à la quantité de fluor dans le plasma.

Ainsi, lorsque la quantité de fluor dans le plasma est suffisante pour former du TiF<sub>4</sub>, et lorsque la température de la plaque est suffisante pour que le TiF<sub>4</sub> soit volatil, il n'y a pas de dépôts sur les flancs des tranchées. Au contraire, si la quantité de fluor dans le plasma est insuffisante pour former du TiF<sub>4</sub>, ou si la température de la plaque est insuffisante pour que les TiF<sub>4</sub> soient volatils, des espèces TiF<sub>x</sub> s'accumulent sur les flancs des tranchées et conduisent à une distorsion des profils. Pour s'affranchir des distorsions de profil, il faut donc utiliser une température de substrat suffisante (60°C) et un plasma riche en fluor.

Il faut noter que le TiF<sub>4</sub> volatil peut également être dissocié en TiF<sub>x</sub> (x<4) dans la phase gazeuse du plasma, et que les espèces TiF<sub>x</sub> (x<4) peuvent se combiner dans la phase gazeuse ou sur les surfaces avec le fluor du plasma. Ces réactions peuvent participer à l'équilibre entre la quantité de TiF<sub>4</sub> (volatil à 60°C) et de TiF<sub>x</sub> (x<4, non volatil) dans le plasma.

Afin de valider ce modèle, nous allons le confronter aux résultats expérimentaux.

Lorsque la température de la plaque est faible (20°C), les espèces TiF<sub>4</sub> sont peu volatiles. Même si la quantité de fluor est suffisante pour former des espèces TiF<sub>4</sub>, ces espèces ne sont pas évacuées par le pompage et s'accumulent sur les flancs. Le modèle proposé prévoit donc l'accumulation de TiF<sub>x</sub> (x≤4) sur les flancs, ce qui est cohérent avec les observations. Lorsqu'on fixe la température de la plaque à 60°C (point de référence), les espèces TiF<sub>4</sub> deviennent volatiles et sont donc évacuées par le pompage. Ainsi, les effluents de gravure du TiN ne se déposent pas, ce qui est cohérent avec l'absence de dépôts observée expérimentalement au MEB pour le point de référence.

Dans le cas de l'ajout de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ou pour la gravure du matériau dense, la température est régulée et constante à  $60^\circ\text{C}$ . La volatilité du  $\text{TiF}_4$  est donc la même que pour le procédé de référence. D'après le mécanisme proposé ci-dessus, la présence de dépôt doit donc s'expliquer par des produits de gravure du titane de type  $\text{TiF}_x$  avec  $x < 4$ , et donc par une insuffisance de fluor dans le plasma.

Lorsqu'on substitue du  $\text{CH}_2\text{F}_2$  au  $\text{CF}_4$  dans le plasma, on modifie la quantité de fluor de deux façons :

- on diminue la quantité de fluor apportée par les gaz (2 fluors par molécule de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  contre 4 fluors par molécule de  $\text{CF}_4$ ),
- on injecte de l'hydrogène qui peut réagir avec le fluor pour former du HF et donc consommer celui-ci [41].

Une mesure de la quantité de fluor dans le réacteur de gravure utilisé est impossible. Cependant les mesures de la quantité de fluor dans le réacteur DPS présentées au chapitre précédent ont bien montré la diminution de la quantité de fluor lorsque du  $\text{CH}_2\text{F}_2$  est substitué au  $\text{CF}_4$  [40].

Dans le cas du SiOCH dense, pour les paramètres du procédé de référence, on voit des dépôts sur les flancs des tranchées. Dans ces conditions, la diminution de la quantité de fluor dans le plasma peut s'expliquer par une plus forte consommation du fluor par la gravure du matériau, en raison d'une plus forte densité du matériau. En effet, le silicium du matériau réagit avec le fluor pour former des espèces  $\text{SiF}_2$  et  $\text{SiF}_4$ , et l'hydrogène réagit avec le fluor pour former du HF. La consommation du fluor est donc probablement plus importante pendant la gravure du matériau dense que pendant la gravure du matériau poreux. En considérant une moyenne de 3 atomes de fluor consommés par atome de silicium et d'1 atome de fluor consommé par atome d'hydrogène, et en connaissant la densité, la profondeur et la composition des matériaux gravés, on peut estimer le débit de fluor atomique consommé par la gravure du matériau par :

$$d_F = \frac{\rho \cdot S \cdot \tau \cdot d}{t \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \sum_i \%i \cdot m_i} (3\% \text{Si} + \% \text{H}) \cdot 2,23 \cdot 10^{-18}$$

Où  $d_F$  représente le débit de fluor consommé par le matériau (en sccm),  $\rho$  la masse volumique du matériau (en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $S$  la surface de la plaque de silicium (en  $\text{cm}^2$ ),  $\tau$  le taux d'ouverture, c'est-à-dire la proportion de matériau non masqué sur la plaque (estimée à 0,8 sur nos plaques),  $d$  la profondeur gravée (en cm), et  $t$  le temps de gravure (en s). Le produit  $\rho \cdot S \cdot \tau \cdot d$  correspond donc à la masse de matériau gravé. Le terme  $\sum_i \%i \cdot m_i$  correspond à la somme du produit des pourcentages atomiques de chaque élément par sa masse (en uma). Le terme  $1,66 \cdot 10^{-24}$  convertit le uma en grammes. Les symboles  $\% \text{Si}$  et  $\% \text{H}$  correspondent à la proportion atomique de silicium et d'hydrogène. Le facteur  $2,23 \cdot 10^{-18}$  permet de convertir des atomes par secondes en sccm.

La profondeur de matériau dense gravée est estimée à 300 nm, alors que celle du matériau poreux est estimée à 230 nm. Le fournisseur du SiOCH dense donne une masse volumique de  $1,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , et une composition de 14 % de C, 16 % de Si, 22 % d'O et 48 % d'H. Pour le SiOCH poreux, l'XRR donne une masse volumique de  $0,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . On ne connaît pas la composition exacte du SiOCH poreux. En considérant que chaque carbone est lié à trois hydrogènes, on peut estimer la composition d'après les mesures XPS à 11 % de C, 24 % de Si, 30 % d'O et 34 d'H.

Une consommation du fluor de 14 sccm est estimée pour le matériau dense, contre une consommation de 9 sccm pour le matériau poreux. Comme on consomme plus de fluor avec le matériau dense qu'avec le matériau poreux, on a moins de fluor disponible pour former du  $\text{TiF}_4$ , et on a donc une accumulation d'espèces  $\text{TiF}_x$  ( $x < 4$ ) sur les flancs, qui provoque une distorsion des profils des tranchées.

La différence de consommation du fluor par le matériau étant toutefois relativement faible, nous allons confirmer cette tendance avec un cas plus significatif. Pour cela, nous nous sommes placés dans des conditions où le matériau consomme fortement le fluor. Des motifs définis dans un masque en TiN ont été gravés dans une plaque de silicium monocristallin. Dans ces conditions, on voit sur la figure 4.26 que les flancs des tranchées présentent d'énormes dépôts. En utilisant le même protocole de calcul que pour le matériau dense et pour le matériau poreux, on peut estimer une consommation de fluor équivalente à 56 sccm pendant la gravure du silicium (30 s de gravure, 200 nm de matériau gravé,  $2,33 \text{ g.cm}^{-3}$ ). On a donc une quantité de fluor beaucoup plus faible dans le plasma lorsqu'on grave du silicium, ce qui explique l'accumulation d'espèces  $\text{TiF}_x$  sur les flancs des tranchées.

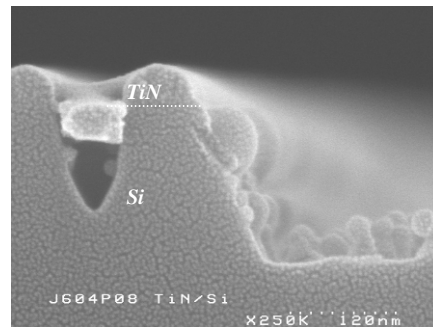


Figure 4.26 Gravure de silicium avec un masque dur en TiN

L'ensemble de ces expériences confirme donc notre modèle. Pour éviter les dépôts de  $\text{TiF}_x$  sur les flancs des tranchées, il faut donc que la concentration en fluor dans le plasma soit suffisante pour former des espèces  $\text{TiF}_4$ , et que la température de la plaque soit suffisante pour que les  $\text{TiF}_4$  soient volatils.

Pour résumer, on peut donc dire qu'au cours de la gravure, une partie du masque est gravée ou pulvérisée et forme des espèces  $\text{TiF}_x$  dans le plasma. Si ces espèces sont volatiles, elles se déposent et s'accumulent sur les flancs des tranchées, ce qui crée des distorsions de profil. Pour s'en affranchir, il faut que ces espèces soient volatiles, ce qui implique un plasma riche en fluor et une température du substrat élevée ( $60^\circ\text{C}$ ), afin de former des espèces  $\text{TiF}_4$  volatiles. Le pompage du fluor par le matériau modifie la quantité de fluor dans le plasma, et peut alors être responsable de l'accumulation des  $\text{TiF}_x$  et des distorsions de profil.

Nous avons donc déterminé l'origine de la distorsion de profil observée avec un masque dur en TiN, et développé un nouveau procédé permettant de limiter les dépôts sur les flancs et de graver des tranchées de 100 nm de largeur avec un léger profil en forme de tonneau. La fenêtre de procédé est très étroite : une faible variation de la quantité de fluor dans le plasma peut faire apparaître les dépôts de  $\text{TiF}_x$  sur les flancs, et une augmentation de la puissance conduit à un facettage du masque dur.

### ***c. Modification des flancs des tranchées par le procédé de gravure***

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 3.I.2, le matériau  $\text{SiOCH}$  poreux peut être modifié lorsqu'il est exposé à un plasma fluorocarboné, en raison de la diffusion des espèces réactives et du bombardement ionique. Il a également été montré que la formation d'une couche fluorocarbonée à la surface du matériau peut limiter cette modification. Nous avons utilisé la technique de décoration (cf chapitre 2.V.2.2), qui consiste à tremper un échantillon dans du HF avant son observation au MEB pour mettre en évidence la modification du matériau sur les flancs des tranchées. Cette technique a couramment été utilisée pour mettre en évidence la modification sur les flancs des tranchées induite par la gravure et par les procédés de retrait de la résine. Dans

nos conditions, le matériau Zirkon non modifié est légèrement gravé par un bain de HF, et l'interprétation est donc plus délicate.

Cette technique a été utilisée sur les tranchées gravées avec le procédé de référence (le seul procédé avec lequel on n'a pas de distorsion de profil). On voit sur la figure 4.27 qu'une modification relativement importante a lieu sur les flancs des tranchées, puisque au niveau de l'interface entre le  $\text{SiO}_2$  et le  $\text{SiOCH}$  poreux, il ne reste quasiment plus de matériau non modifié, et puisque la ligne de diélectrique s'est « collée » contre la résine. Sur cette photo, on voit clairement que la modification est d'autant plus importante que l'on est près du masque. Ceci s'explique par un temps d'exposition plus long au plasma pour le haut de la tranchée que pour le bas.

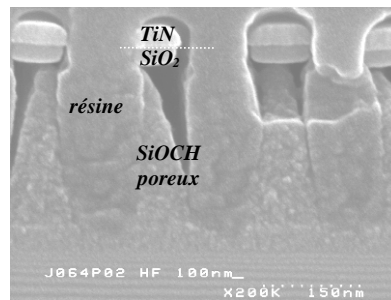


Figure 4.27 Photo MEB utilisant la technique de décoration appliquée aux tranchées de  $\text{SiOCH}$  poreux gravé avec le procédé de référence

Avec ce procédé de gravure, on observe une modification relativement importante du matériau poreux pendant la gravure. De plus, il apparaît difficile d'essayer de minimiser la modification des flancs, en raison d'une fenêtre de procédé de gravure étroite.

#### 4.II.2.4.Gravure du matériau hybride

##### *a. Etude paramétrique*

Dans le paragraphe précédent, nous avons développé un procédé permettant de graver des motifs de 100 nm de largeur dans un matériau  $\text{SiOCH}$  poreux avec un profil présentant un léger bow. Avec ce procédé, le matériau est modifié de façon importante au niveau des flancs. Nous allons maintenant étudier la gravure de tranchées de matériau hybride avec les procédés développés pour le matériau poreux. Nous nous attacherons à voir l'impact des porogènes sur la modification des flancs pendant le procédé de gravure.

Le matériau hybride a tout d'abord été gravé avec le procédé de référence (i.e. 87 sccm  $\text{CF}_4$ , 250 sccm Ar, 120 mTorr, 400 W, à  $60^\circ\text{C}$ ). On voit sur la photo de la figure 4.28b que les tranchées présentent des distorsions de profil dues au dépôt de  $\text{TiF}_x$ . La quantité de titane mesurée par XPS est cependant trop faible pour être significative. Les dépôts ne sont pas observés avec le procédé de référence sur le matériau  $\text{SiOCH}$  poreux. D'après le modèle présenté précédemment, nous pouvons supposer que le matériau hybride consomme plus de fluor que le matériau poreux, tout comme le matériau  $\text{SiOCH}$  dense. Nous ne pouvons cependant pas estimer le flux de fluor consommé par le matériau, puisque nous ne connaissons pas la composition exacte du matériau, et en particulier sa concentration en hydrogène.

Lorsqu'on grave le matériau hybride avec le procédé à  $20^\circ\text{C}$ , on voit également des dépôts sur les flancs des tranchées, comme on l'a observé avec le matériau poreux (cf figure 4.28a). Une forte quantité de titane est alors détectée sur les flancs par XPS, confirmant les résultats déjà obtenus avec le matériau poreux. Enfin, lorsqu'un gaz polymérisant est ajouté au plasma, on obtient des profils distordus, comme pour le matériau poreux (figure 4.28c). Dans ces conditions, l'XPS

montre que les flancs sont essentiellement composés de fluor et de carbone, et ne permet pas de discriminer s'il y a ou non du titane.

Quel que soit le procédé utilisé, une quantité de fluor plus faible, et une quantité de carbone beaucoup plus importante sont mesurées sur les flancs des tranchées, ce qui semble cohérent avec la composition du matériau et les mécanismes de gravure définis au chapitre précédent. En effet, dans le cas du matériau poreux, le fluor peut diffuser dans le réseau de pores (ce qui explique la plus forte concentration de fluor), alors que dans le cas du matériau hybride, il n'y a pas de diffusion de fluor mais un dépôt de couches fluorocarbonées épaisses en raisons de la forte quantité de carbone et d'hydrogène contenue dans le matériau, d'où une forte concentration en carbone observée par XPS après la gravure.

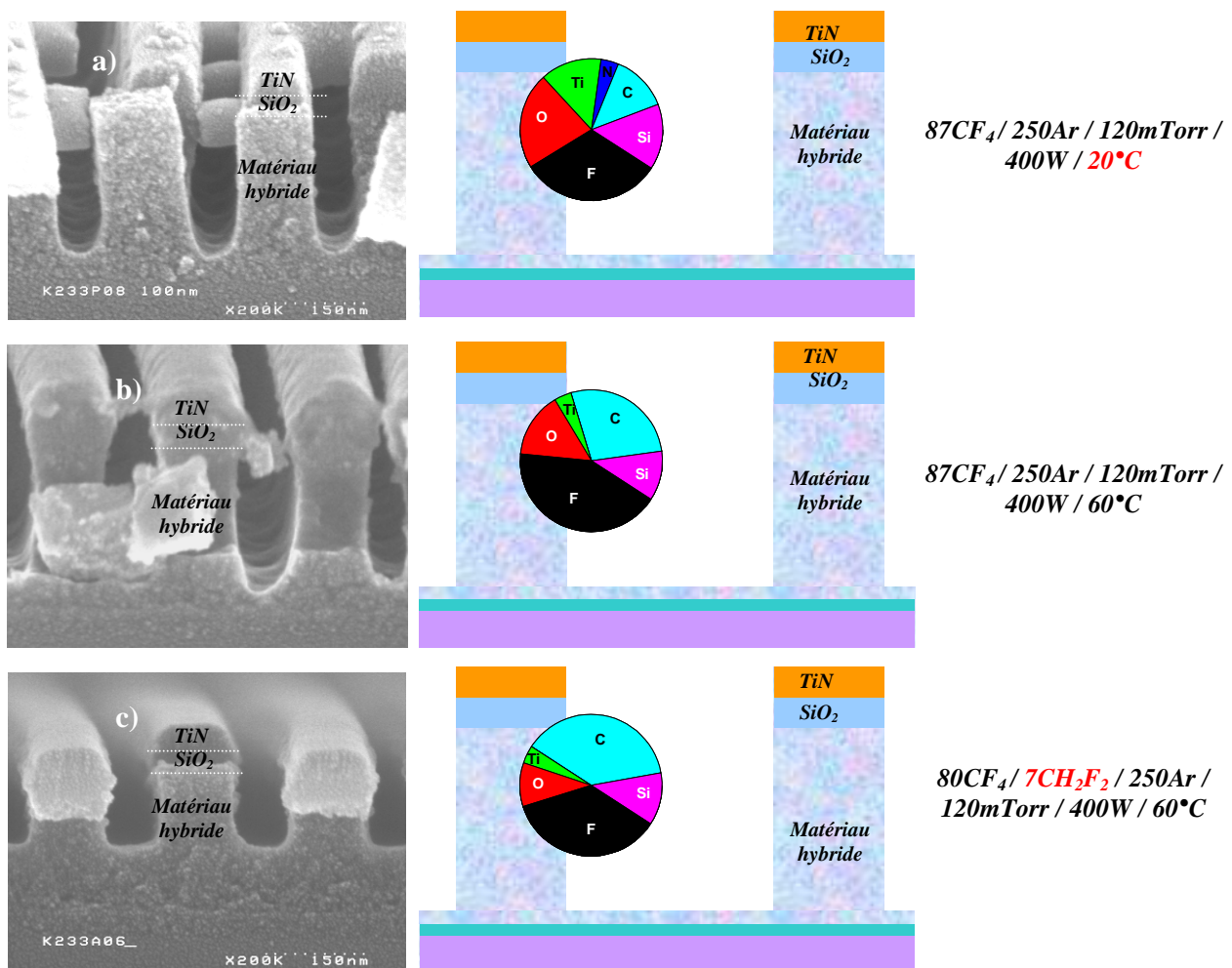


Figure 4.28 Profil et composition des flancs du matériau hybride gravé avec un masque dur en TiN a) à 20°C b) avec le procédé de référence défini pour le matériau SiOCH poreux c) avec l'ajout de CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

Il est donc nécessaire d'adapter le procédé de gravure développé pour le matériau SiOCH poreux afin de graver le matériau hybride sans dépôt. Ces résultats confirment la sensibilité du procédé à la composition du matériau, et l'étroitesse de la fenêtre de procédé.

Pour la gravure du matériau SiOCH poreux avec un masque dur en TiN, nous avons montré qu'il est nécessaire d'avoir des conditions de plasma riche en fluor et une température de la plaque de 60°C pour limiter les dépôts de TiF<sub>x</sub> (cf chapitre 4.II.2.3.b). Nous devons donc trouver des conditions de gravure plus riches en fluor. Il est connu que l'ajout d'azote dans le plasma favorise la dissociation du gaz [42,43]. Nous avons donc ajouté 50 sccm d'azote au plasma. Dans ces conditions, la concentration de fluor dans le plasma est donc probablement plus importante. Avec

de telles conditions de gravure, on voit sur la figure 4.29a qu'on s'affranchit des dépôts sur les flancs des tranchées. Des profils très verticaux sans dépôt d'espèces  $TiF_x$  sur les flancs sont ainsi obtenus dans le matériau hybride.

A titre de comparaison, des tranchées de matériau poreux ont été gravées avec ce procédé. On voit bien sur la figure 4.29b que dans ces conditions, la largeur de la tranchée de  $SiOCH$  poreux est fortement augmentée par l'ajout d'azote dans le plasma. Dans ces conditions, comme le plasma est plus riche en fluor, on a une gravure plus importante du  $TiN$ , et en particulier latéralement (par gravure isotrope et/ou par facettagé). Dans le cas du matériau hybride, le pompage du fluor par la gravure du matériau hybride semble limiter ce phénomène.

Ceci montre bien que des conditions de gravure riches en fluor sont nécessaires pour s'affranchir des dépôts sur les flancs des tranchées, mais que la quantité de fluor doit rester suffisamment faible pour ne pas dégrader le masque dur. Un compromis entre la limitation du dépôt de  $TiF_x$  sur les flancs et la dégradation du masque dur doit donc être trouvé.

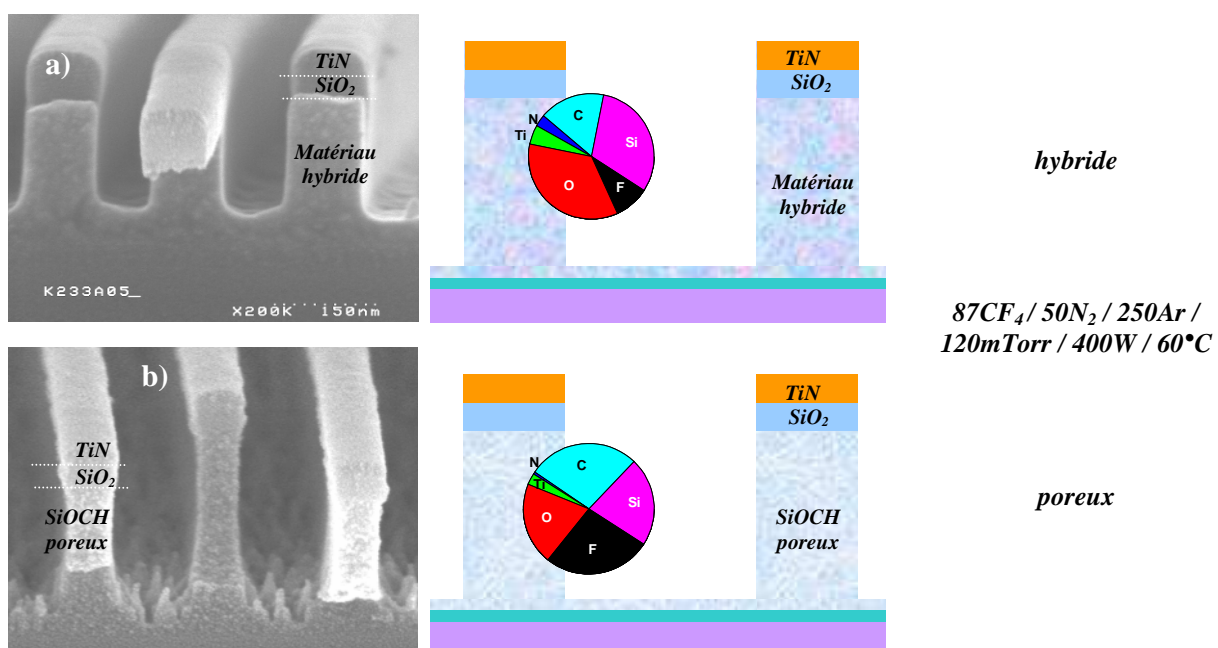
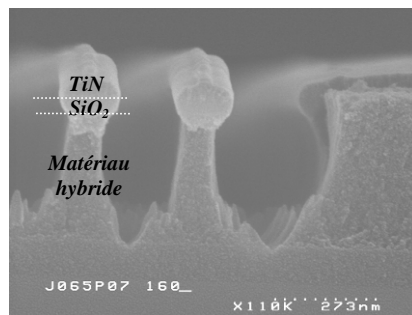


Figure 4.29 Profil et composition des tranchées gravées a) dans le matériau hybride b) dans le matériau poreux, avec un masque en  $TiN$ , avec le procédé de référence défini pour le matériau  $SiOCH$  poreux avec l'ajout d'azote

Dans le chapitre précédent, nous avons également étudié la gravure avec un procédé contenant de l'oxygène. La gravure des tranchées a été effectuée avec le procédé de référence, dans lequel 10 sccm d' $O_2$  ont été ajoutés. On voit sur la figure 4.30 que le matériau est gravé latéralement dans ces conditions. D'après le chapitre précédent, l'ajout d'oxygène dans le plasma limite la formation des couches fluorocarbonées [44]. La gravure latérale du matériau avec ce procédé peut donc être attribuée à l'absence de couches de passivation sur les flancs des tranchées. Ceci n'a pas pu être vérifié par XPS, en raison d'une distorsion de profil trop importante.



*87CF<sub>4</sub> / 100O<sub>2</sub> / 250Ar /  
120mTorr / 400W / 60°C*

Figure 4.30 Profil de tranchées de matériau hybride gravées avec le procédé de référence avec l'ajout d'oxygène

Tous ces résultats montrent que la gravure du matériau hybride avec un masque dur en TiN suit les mêmes tendances que la gravure du matériau SiOCH poreux : une température du substrat de 60°C et un plasma riche en fluor sont nécessaires pour s'affranchir des dépôts de TiF<sub>x</sub> sur les flancs des tranchées. Cependant, certaines différences peuvent être relevées :

- Comme le matériau est non poreux, le fluor ne peut pas diffuser à travers les flancs du matériau. La quantité de fluor observée sur les flancs est donc généralement inférieure pour le matériau hybride à celle observée pour le matériau poreux.
- La consommation du fluor par le matériau est plus importante pour le matériau hybride que pour le matériau poreux. Les espèces de type TiF<sub>x</sub> s'accumulent donc de façon plus importante sur le matériau hybride, pour des conditions de plasmas identiques.

Connaissant les mécanismes de gravure du matériau hybride (cf chapitre 3.I.3) et le mécanisme de formation des dépôts de type TiF<sub>x</sub> sur les flancs, un procédé permettant de graver des tranchées verticales de 100 nm de largeur dans le matériau hybride sans dépôt de TiF<sub>x</sub> sur les flancs a été développé en ajoutant de l'azote dans le plasma développé précédemment pour le matériau poreux.

#### ***b. Modification des flancs des tranchées par le procédé de gravure***

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que les porogènes présents dans le matériau hybride pendant la gravure limitent, voire empêchent, sa modification lorsqu'il est soumis à un plasma fluorocarboné. Pour vérifier ce résultat, la technique de décoration a été appliquée au matériau hybride, avec le procédé présentant les meilleurs profils. Sur la figure 4.31, on voit que la largeur du diélectrique est constante (aux incertitudes de mesure près) sur toute la hauteur de la tranchée, et égale à la largeur du masque. Les vides observés à proximité des lignes sont donc probablement attribués à un décollement et un rétrécissement de la résine pendant l'observation au MEB. On peut donc dire que pendant la gravure du diélectrique, le matériau hybride est très peu modifié par le procédé de gravure. Ceci confirme l'efficacité des porogènes pour limiter la modification du matériau par un plasma fluorocarboné.

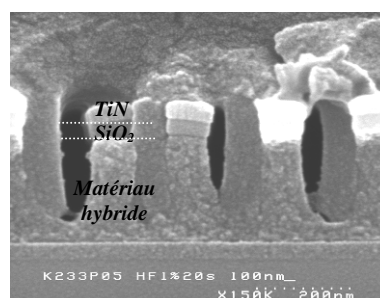


Figure 4.31 Technique de décoration appliquée au matériau hybride après la gravure

#### 4.II.2.5.Problématique de l'ondulation des lignes de diélectriques

Nous venons de montrer que les principaux problèmes de contrôle des profils d'une tranchée de diélectrique en utilisant un masque dur en TiN sont :

- 1) Un profil distordu attribué au dépôt de  $TiF_x$  à basse température et dans des plasmas pauvres en fluor
- 2) Un profil en forme de tonneau ou un élargissement de la tranchée dû à une consommation du masque dans les plasmas trop riches en fluor
- 3) Un profil en pente dû à un facettage du masque dur à forte puissance

Nous avons développé un procédé permettant de graver des tranchées de 100 nm de largeur espacées de 100 nm dans le matériau SiOCH poreux, ainsi qu'un procédé permettant de graver des tranchées de même dimension dans le matériau hybride.

En utilisant la lithographie électronique (« *e-beam* »), des dimensions plus agressives peuvent être définies. Cependant, lorsqu'on grave des tranchées avec un espacement inférieur à 100 nm, un nouveau phénomène illustré sur la figure 4.32 apparaît. On voit sur cette photo MEB que les lignes de diélectrique, qui étaient définies de façon rectiligne dans le masque, sont ondulées après la gravure. L'origine de ces ondulations n'a pas encore été déterminée, mais la forme des lignes de diélectrique est typique d'une structure « flambée » [45,46,47]. Le flambage est un phénomène mécanique représentant la déformation d'un matériau dans une direction perpendiculaire lorsqu'on lui applique une force de compression longitudinale [48]. Une règle en plastique qui se plie lorsqu'on appuie à chacune de ses extrémités est une bonne illustration du flambage. La règle a alors une structure flambée.

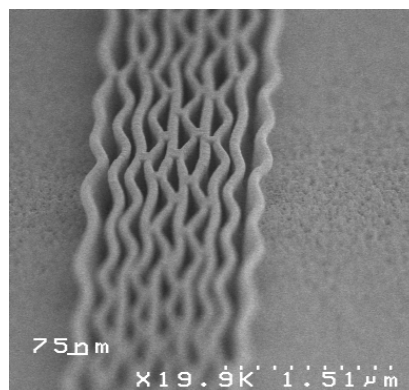


Figure 4.32 Ondulation des lignes diélectriques de faibles largeurs avec un masque dur en TiN

L'ondulation des lignes, appelée « *wiggling* » en anglais et que nous désignerons dans la suite par le terme « ondulations » n'a jamais été mise en évidence par d'autres groupes. Pour comprendre l'origine de ces ondulations, des tranchées de largeur et de profondeur variables ont été gravées dans le matériau poreux ainsi que dans le matériau hybride. Ces deux matériaux de type SiOCH ont des propriétés mécaniques différentes.

Sur la figure 4.33, on voit que les ondulations apparaissent sur le matériau poreux pour des lignes de diélectrique de largeur inférieure à 100 nm avec une profondeur gravée de 230 nm. Sur le matériau hybride, ces ondulations commencent à apparaître pour une largeur inférieure à 75 nm. On voit également sur la figure 4.33 que lorsque la hauteur de la ligne (i.e. la profondeur gravée) augmente, les ondulations apparaissent pour des largeurs de lignes plus grandes.

La différence de comportement entre les lignes de matériau poreux et les lignes de matériau hybride peut s'expliquer par une différence de propriétés mécaniques des deux matériaux. En effet, le module d'Young du matériau poreux est de 1,9 GPa contre 2,8 GPa pour le matériau hybride.

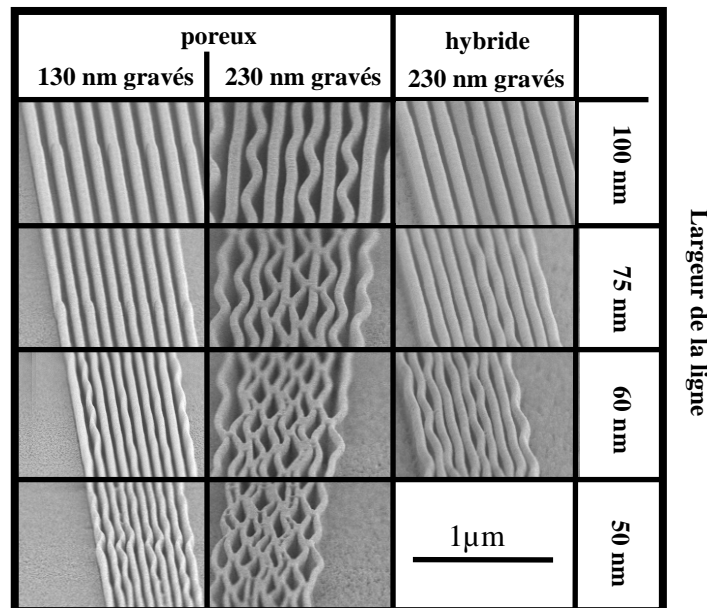


Figure 4.33 Ondulation des lignes de matériau poreux ou hybride en fonction de la largeur et de la hauteur des lignes

Ces résultats montrent que l'ondulation des lignes est un phénomène dépendant de la géométrie de la ligne de diélectrique (hauteur et largeur), ainsi que du coefficient d'élasticité du matériau gravé. De plus, nous verrons dans la suite de ce chapitre que ce phénomène n'est pas observé avec un masque organique dont la contrainte résiduelle est moins importante. Ce phénomène semble donc également dépendant de la contrainte résiduelle de compression dans le masque. Le phénomène d'ondulation peut être attribué à la fois à la contrainte résiduelle de compression dans le TiN, et à la géométrie des lignes d'un matériau présentant de faibles propriétés élastiques.

Pour expliquer l'origine de ces ondulations, nous avons confronté ces résultats expérimentaux à des simulations mécaniques. Ces simulations utilisent le code commercial d'analyse par éléments finis ANSYS<sup>TM</sup>. Ces simulations ont été effectuées en étroite collaboration avec l'équipe LSCDP du CEA-Leti-Minatec. L'analyse du flambage est considérée par ANSYS<sup>TM</sup> comme la recherche des vecteurs propres d'une matrice [49] :

$$([K] + \lambda_i [S]) \{\Psi\}_i = \{0\}$$

Avec  $[K]$  la matrice de la rigidité,  $[S]$  la matrice des contraintes,  $\lambda_i$  et  $\{\Psi\}_i$  les valeurs propres et vecteurs propres des déplacements des éléments de la structure.

La structure simulée pour l'analyse du flambage est constituée d'une ligne de 1 μm de longueur avec l'empilement suivant : 45 nm de TiN sur 40 nm de SiO<sub>2</sub> sur 250 nm de SiOCH poreux sur un substrat de silicium (cf figure 4.34). Les dimensions de la ligne (largeur et hauteur) sont fixées par les conditions de la simulation. Les déplacements du substrat sont contraints, et les déplacements des autres matériaux sont bloqués dans la direction longitudinale aux extrémités longitudinales de la ligne pour simuler une ligne infinie. La figure 4.34 représente cette structure. Les propriétés mécaniques (déterminées par les équipes du CEA-Leti ou provenant de la littérature), ainsi que les contraintes résiduelles de chaque matériaux (déterminée par la mesure de la modification du rayon de courbure des plaques par les dépôts) sont données dans le tableau 4.2. La simulation du flambage par ANSYS<sup>TM</sup> donne un coefficient par lequel la matrice des contraintes  $[S]$  doit être multipliée pour obtenir le premier mode propre de la structure flambée [49]. Si ce

coefficient, appelé coefficient de flambage, est supérieur à 1, la contrainte résiduelle n'est pas suffisante pour déformer la structure. Si ce coefficient est inférieur à 1, la contrainte résiduelle est suffisante pour déformer la structure. La structure est donc flambée lorsque le coefficient de flambage est inférieur à 1. Le code complet de la simulation (écrit par Jean-Charles Barbé) définissant la structure, les contraintes, et le type d'analyse utilisé est fourni en annexe 6.I. La figure 4.34 correspond à la structure déformée pour le premier mode propre de flambage.

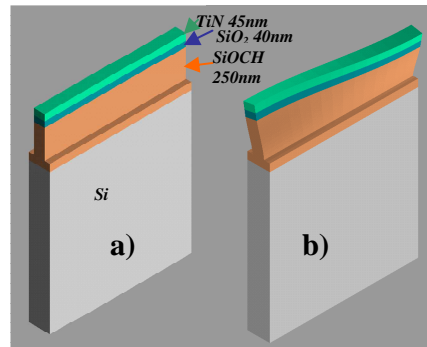


Figure 4.34 Structures simulées a) avant la déformation b) après le calcul des déformations

Matériau	E (GPa)	Contrainte résiduelle (MPa)
TiN	79	-2400
SiO <sub>2</sub>	75	200
SiOCH poreux	1,9	0
SiOCH hybride	2,8	0
Si	166	0

Tableau 4.2 Module d'élasticité et contraintes résiduelles des différents matériaux après les dépôts

La figure 4.35 montre l'évolution du coefficient de flambage en fonction de la hauteur de la ligne pour le matériau poreux et pour le matériau hybride. Une bonne corrélation est observée entre la simulation et les résultats expérimentaux : quand le coefficient de flambage est supérieur à 1, on n'observe pas d'ondulations sur la figure 4.33. Au contraire, on observe expérimentalement l'ondulation des lignes lorsque le coefficient de flambage déterminé par la simulation devient inférieur à 1.

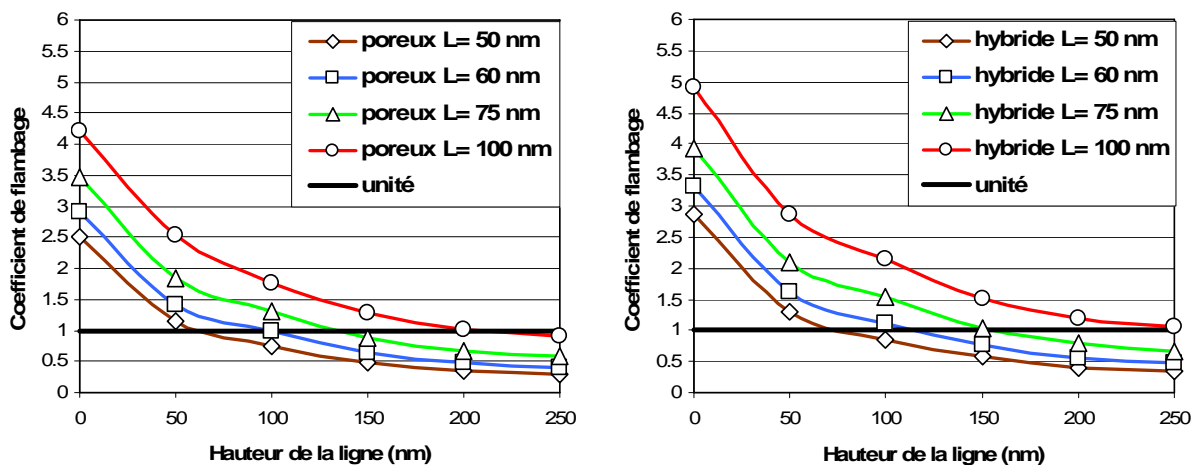


Figure 4.35 Coefficient de flambage calculé pour le matériau poreux et le matériau hybride en fonction de la largeur (L) et de la hauteur des lignes

Sur la figure 4.36a, on voit que les bords des réseaux ne présentent pas d'ondulations. Des structures de  $10\ \mu\text{m}$  de longueur où le déplacement n'est fixé que d'un côté ont été simulées pour représenter le bord d'un réseau. On voit bien sur la figure 4.36b que la déformation est identique pour la structure simulée et pour le résultat expérimental, ce qui confirme la validité de la simulation. Les oscillations apparaissent à une distance d'environ  $1\ \mu\text{m}$  du bord du réseau, ce qui est l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des ondulations.

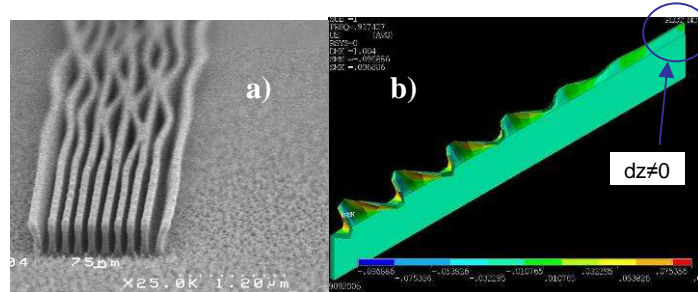


Figure 4.36 Bords de lignes a) observé expérimentalement, b) simulé

Ces résultats montrent que le flambage peut être le phénomène mécanique responsable de l'ondulation des lignes. Les simulations comme l'expérience montrent que ces ondulations dépendent de la contrainte de compression dans le masque dur, des faibles propriétés mécaniques du matériau gravé, et de la géométrie des lignes. Les ondulations apparaissent lorsque les propriétés mécaniques des lignes étroites de diélectrique ne peuvent plus empêcher la relaxation de la contrainte résiduelle de compression du TiN. Les ondulations sont donc la conséquence de la relaxation de la contrainte résiduelle, qui déforme la ligne en une ligne flambée. Sur les bords des réseaux, la relaxation de la contrainte peut se faire dans la direction longitudinale de la ligne, et on n'observe donc pas d'ondulations.

Ces résultats montrent que le phénomène d'ondulations des lignes de diélectrique peut devenir une limitation physique pour la gravure de motifs d'une largeur inférieure à  $100\ \text{nm}$ . Cette limitation peut devenir problématique pour l'intégration des matériaux poreux dans les prochaines générations technologiques ( $45\ \text{nm}$ ,  $32\ \text{nm}$ ,  $22\ \text{nm}$  et  $16\ \text{nm}$ ). Nous avons simulé le comportement mécanique des lignes de diélectrique en considérant les dimensions requises pour ces prochains nœuds technologiques (cf tableau 4.3) [50]. Dans nos simulations, on a choisi des modules d'Young compris entre  $0,5$  et  $10\ \text{GPa}$ , représentatifs d'une large gamme de modules d'Young mesurés expérimentalement pour les matériaux SiOCH poreux [51,52,53]. Les contraintes résiduelles simulées sont comprises entre  $-2,4\ \text{GPa}$  (contrainte dans notre TiN) et  $0\ \text{GPa}$  (pas de contrainte résiduelle). Les autres paramètres sont gardés constants. Grâce à ces simulations, pour chaque nœud technologique, on peut séparer le plan module d'Young/contrainte résiduelle en deux parties : une partie correspondant au phénomène d'ondulations pour les faibles modules d'Young et les fortes contraintes résiduelles de compression (coefficient de flambage inférieur à 1), et une partie dans laquelle le phénomène d'ondulations ne devrait pas apparaître pour les forts modules d'Young et les faibles contraintes résiduelles de compression dans le masque dur (coefficient de flambage supérieur à 1). La figure 4.37 rassemble ces cartographies pour les différents nœuds technologiques.

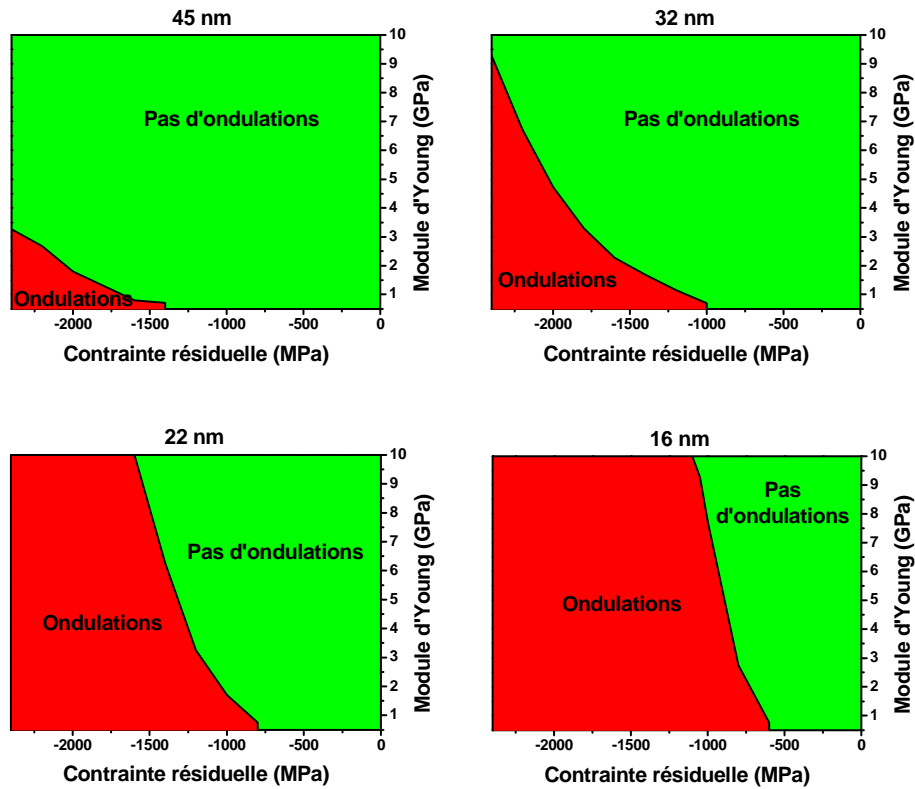


Figure 4.37 Cartographie du coefficient de flambage en fonction de la contrainte résiduelle et du module d'élasticité. Les cartographies sont déterminées pour les dimensions des lignes préconisées par l'ITRS pour les générations 45 nm, 32 nm, 22 nm et 16 nm

Grâce à ces simulations, on peut prédire le phénomène d'ondulations pour chaque nœud technologique. Par exemple, dans nos conditions expérimentales (contrainte résiduelle de -2,4 GPa, module d'Young de 1,9 GPa), les ondulations ne devraient pas être limitantes pour le nœud technologique 45 nm (avec les dimensions définies par l'ITRS), mais elles devraient être observées pour les dimensions des nœuds 32 nm et plus avancés. D'autres paramètres tels que l'épaisseur du masque dur ou sa rigidité peuvent influencer la stabilité des structures. Pour chacun de ces paramètres, des cartographies du phénomène d'ondulations pourraient également être tracées.

Ces analyses montrent que pour les prochains nœuds technologiques, des masques présentant de faibles contraintes résiduelles devront être développés pour éviter l'ondulation des lignes de diélectriques dont les modules d'Young seront inférieurs à 10.

Nœud technologique	45 nm (2010)	32 nm (2013)	22 nm (2016)	16 nm (2019)
Hauteur de ligne (nm)	81	61	44	32
Largeur de ligne (nm)	45	32	22	16

Tableau 4.3 Dimensions des lignes de diélectrique préconisées par l'ITRS pour les générations technologiques 45 nm, 32 nm, 22 nm et 16 nm

#### 4.II.2.6. Dépôts sur les parois du réacteur et procédure de nettoyage

Dans les parties précédentes, nous avons étudié la gravure de motifs de petites dimensions dans un matériau SiOCH poreux avec un masque dur en TiN. L'utilisation de ce masque en TiN implique certaines difficultés pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux, avec en particulier des dépôts à base de TiF<sub>x</sub> sur les flancs des tranchées pendant la gravure. Ces dépôts peuvent se former sur l'ensemble de la plaque, et il est possible que ces dépôts se forment également sur les parois du réacteur pendant la gravure. Nous avons donc étudié la nature des dépôts sur les parois du

réacteur pendant la gravure d'une plaque avec des motifs définis dans un masque en TiN. Pour ces expériences, nous avons employé le procédé de gravure qui a été utilisé pour étudier l'origine des dépôts dans l'eMax.

Pour l'analyse des dépôts sur les parois, un échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été surélevé de 6 mm sur une plaque avec des motifs (cf chapitre 2.III.1.5). Dans cette configuration, l'analyse in-situ des dépôts sur l'échantillon est impossible, car la hauteur totale de la plaque, de l'échantillon et de la pelle du robot est supérieure à la hauteur de la vanne d'entrée de la chambre XPS. Par conséquent, l'échantillon est collé sur une autre plaque après la gravure. Ceci implique l'exposition de l'échantillon à l'atmosphère pendant quelques minutes après la gravure, ce qui peut modifier sa composition chimique.

Après la gravure de la plaque, les analyses XPS de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  montrent une couche analysée composée de 32 % de F, 28 % de C, 21 % d'Al, 14 % d'O, 3 % de Ti et 1 % de N. La faible proportion d'Al et d'O par rapport à la référence indique la formation d'une couche fluorocarbonée épaisse (plusieurs nanomètres) avec un peu de titane et d'azote (cf figure 4.38). Sur le spectre du niveau de cœur  $F1s$ , la contribution principale provient des fluorocarbones ainsi que du fluor lié à l'aluminium (cf figure 4.39). La déconvolution du spectre  $Ti2p$  donne un pic attribué à du titane lié au fluor et son doublet. Le spectre  $Al2p$  se décompose en un pic attribué aux espèces Al-F (4 %) et un autre pic attribué aux espèces Al-O (17 %), ce qui confirme la fluoration de l'alumine. Ces analyses montrent que pendant la gravure du diélectrique, les parois du réacteur se recouvrent d'un dépôt principalement formé d'espèces fluorocarbonées, mais contenant également du titane. L'utilisation d'un masque dur en TiN implique donc l'incorporation de titane dans les dépôts fluorocarbonés qui se forment sur les parois du réacteur.

Dans un procédé sans masque en TiN, une couche fluorocarbonée se forme également sur les parois du réacteur [54]. Dans l'industrie, la stratégie de nettoyage consiste à enlever la couche fluorocarbonée avant chaque nouvelle plaque à graver par un plasma à base d'oxygène. Lorsqu'on utilise un masque dur en TiN, un tel procédé de nettoyage n'est pas envisageable. En effet, un plasma d' $\text{O}_2$  oxyderait le titane, et comme le  $\text{TiO}_2$  est très peu volatil et très difficile à graver, il s'accumulerait sur les parois du réacteur gravure après gravure. C'est pour cela que les réacteurs utilisés en production, qui utilisent un plasma d' $\text{O}_2$  comme procédure de nettoyage, doivent être ouverts et nettoyés après une centaine d'heure de plasma pour éviter les dérives des procédés trop importantes. Nous allons tenter de déterminer une nouvelle procédure de nettoyage par plasma, qui consomme les dépôts formés sur les parois des réacteurs pendant la gravure du diélectrique avec un masque dur en TiN. L'effluent de gravure du titane le plus volatil est le  $\text{TiCl}_4$ . Cependant, l'utilisation de chlore dans un réacteur plasma dédié à des applications « *back-end of line* » peut conduire à des problèmes de corrosion des lignes de cuivre et est donc à proscrire. Même si le  $\text{TiF}_4$  est moins volatil que le  $\text{TiCl}_4$ , nous devons donc définir un procédé de nettoyage à base de fluor, sachant que les parois des réacteurs sont chauffées à des températures supérieures à 60°C.

Nous avons développé un nouveau procédé de nettoyage à base de  $\text{SF}_6$  pour remplacer le plasma d' $\text{O}_2$ . Pour cela, l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  recouvert d'espèces fluorocarbonées contenant du titane a été collé (surélevé de 6 mm) sur une plaque de  $\text{SiO}_2$  dédiée au nettoyage du réacteur. Après l'exposition à un plasma de  $\text{SF}_6$ , l'analyse XPS de l'échantillon (cf figure 4.38) montre une forte concentration en fluor (26 %) et une faible quantité de carbone (4 %). La contribution principale du spectre  $F1s$  provient des espèces Al-F, et la contribution F-C n'est plus détectée (cf figure 4.39), ce qui montre que les espèces fluorocarbonées ont été consommées et que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été fluoré. Le spectre  $Al2p$  présente deux pics provenant des espèces Al-F et Al-O (respectivement 12 et 30 %). On détecte à peine le titane (~0,4 %), ce qui montre l'efficacité du  $\text{SF}_6$  pour nettoyer les parois. Après un plasma de  $\text{SF}_6$ , les parois du réacteur sont donc fluorées avec une faible quantité de carbone et des traces de titane (cf figure 4.38).

En se basant sur ce résultat, on peut donc proposer une procédure de nettoyage en deux étapes :

- 1) un plasma de SF<sub>6</sub> pour consommer les espèces fluorocarbonées et les résidus à base de titane
- 2) puis un plasma d'oxygène de quelques secondes pour supprimer totalement le carbone.

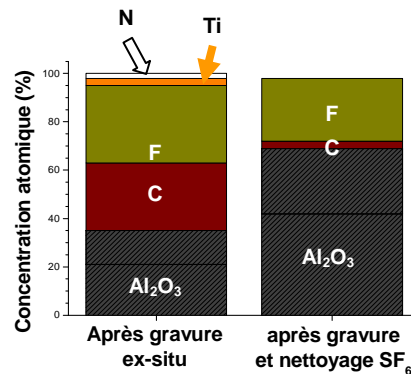


Figure 4.38 Composition de l'échantillon d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surélevé exposé au plasma de gravure du diélectrique avec un masque en TiN, et exposé au plasma de gravure du diélectrique et au plasma de nettoyage en SF<sub>6</sub>

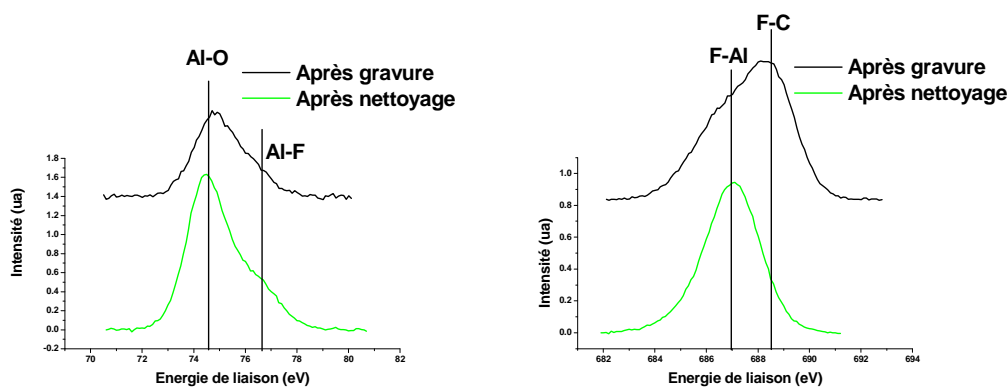


Figure 4.39 Spectre XPS des niveaux de cœur Al<sub>2p</sub> et F<sub>1s</sub> de l'échantillon d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surélevé exposé au plasma de gravure du diélectrique avec un masque en TiN, et exposé au plasma de gravure du diélectrique et au plasma de nettoyage en SF<sub>6</sub>

Ces expériences nous ont permis de définir un nouveau procédé de nettoyage pour un réacteur de gravure utilisé pour graver un diélectrique avec un masque en TiN. Ce procédé de nettoyage est utilisable pour tous les réacteurs dont les parois sont à base d'aluminium. Les nouveaux réacteurs utilisés pour des applications «*back-end of line*» peuvent avoir des parois composées avec d'autres matériaux. Par exemple, TEL utilise des parois à base d'oxyde d'yttrium. De plus, les nouveaux réacteurs utilisés pour la gravure des low-k (DFC) génèrent des plasmas confinés avec une électrode en silicium (LAM RC) ou en carbure de silicium (Applied Materials). Nous avons donc étudié l'impact de la composition des parois du réacteur sur les dépôts formés sur différents matériaux. Pour cela, des coupons de silicium et d'oxyde de silicium ont été utilisés à la place de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'XPS montre que sur ces matériaux, on retrouve toujours des espèces fluorocarbonées ainsi qu'une faible quantité de titane lié au fluor (cf figure 4.40). La quantité d'espèces fluorocarbonées est plus importante sur le silicium que sur les autres matériaux. Ce résultat montre donc que pour tous les matériaux utilisés (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Si), les dépôts se formant sur les parois contiennent les mêmes éléments. Les procédés de nettoyage développés pour des parois en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> restent donc utilisables pour nettoyer des parois ayant une autre composition.

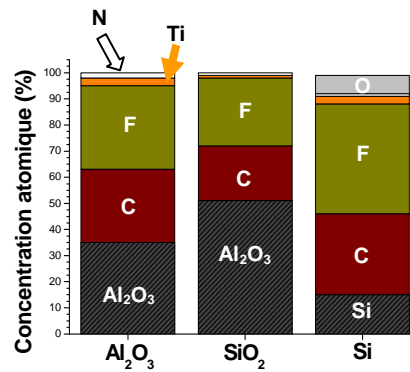


Figure 4.40 Composition des échantillons surélevé a) d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) de  $\text{SiO}_2$  et c) de Si exposés au plasma de gravure du diélectrique avec un masque en TiN

L'ensemble de ces résultats montre que pendant la gravure du SiOCH poreux avec un masque en TiN, on forme des dépôts fluorocarbonés contenant une faible quantité de titane sur les parois des réacteurs, indépendamment du matériau les constituant. Les dépôts formés sur les parois peuvent être nettoyés par un plasma de  $\text{SF}_6$  suivi d'un court plasma d'oxygène.

### 4.III. La gravure de tranchées avec un masque organique

Comme on vient de le montrer, la gravure de tranchées dans un matériau low-k avec un masque en TiN présente certains avantages (très bonne sélectivité de gravure du TiN vis à vis du low-k, faible facettage), mais également des limitations importantes en termes de contrôle de profil et de dérive de procédés dus à des phénomènes d'ondulations des lignes de diélectriques et à des dépôts sur les flancs des tranchées et sur les parois des réacteurs.

Nous allons dans cette partie étudier le transfert de motifs dans un matériau low-k en utilisant le masque organique. Nous présenterons les études concernant l'ouverture du masque organique en étudiant les sources de déviation de dimensions pour chaque étape. Ensuite, nous étudierons le contrôle du profil en fonction des paramètres du plasma. Pour chaque procédé de gravure, nous étudierons les dépôts se formant sur les parois des réacteurs et proposerons des procédures de nettoyage associées.

Le masque organique utilisé (CL) est le matériau carboné de RHEM présenté dans le chapitre 3.II.2. Pour intégrer ce masque organique, nous avons utilisé une stratégie tri-couche avec l'empilement défini dans le dispositif expérimental (cf chapitre 2.VI.2.2) et rappelé sur la figure 4.41. Les motifs définis par la résine sont d'abord transférés dans le SOHM (matériau de type SiOCH), puis du SOHM dans le CL. Enfin, les motifs définis dans le CL sont gravés dans le matériau low-k.

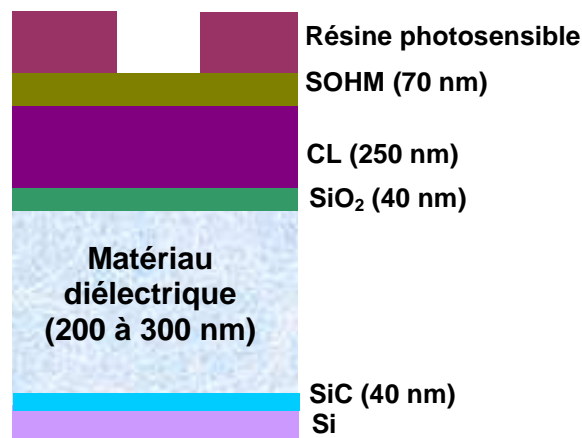


Figure 4.41 Empilement utilisé pour la gravure du diélectrique avec un masque organique

### 4.III.1.Procédé d'ouverture du masque organique

#### 4.III.1.1.Gravure de la couche intermédiaire (SOHM)

La première étape pour l'ouverture du masque organique dans cette approche dite « tri-couche » est l'ouverture de la couche intermédiaire SOHM. Ce matériau est de type SiOCH. Nous avons donc utilisé une chimie de gravure préalablement utilisée pour le transfert de motifs de résine dans un matériau SiOCH [1]. Les paramètres du procédé dans le réacteur eMax sont les suivants : 50 sccm de  $\text{CF}_4$ , 200 sccm d'Ar, 800 W, 200 mTorr, 20 G.

On voit sur les photos MEB (cf figure 4.42a) que dans ces conditions, des profils quasiment verticaux sont obtenus. Cependant, la quantité de résine restante après la gravure est très faible, il faut donc développer un procédé plus sélectif vis-à-vis de la résine photosensible en raison de sa faible épaisseur (de l'ordre de 100 nm). Afin d'améliorer la sélectivité, le  $\text{CH}_2\text{F}_2$  a été partiellement substitué au  $\text{CF}_4$ . En effet, l'ajout d'un gaz polymérisant ralentit la gravure de la résine [55]. On voit sur la figure 4.43 que la sélectivité est légèrement améliorée lorsqu'on ajoute du  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma. Le ralentissement de la gravure permet également d'améliorer le contrôle du procédé. Les photos de la figure 4.42 montrent que l'ajout du gaz polymérisant améliore la sélectivité dans le cas de la gravure d'une plaque avec des motifs. Par contre, on observe un effet négatif sur les profils des tranchées : plus le procédé est polymérisant (i.e. plus il y a de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma), et plus on observe un rétrécissement de la largeur des tranchées. En effet, pendant la gravure d'un matériau SiOCH, des polymères fluorocarbonés se déposent sur les flancs des tranchées [1,2]. Ces dépôts se forment sur les flancs au cours de la gravure et rétrécissent l'espace entre deux flancs, c'est-à-dire la largeur de la tranchée. Nicolas Possémé a en particulier montré qu'avec les procédés  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  et  $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (avec 10 sccm de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) utilisés ci-dessus, des couches fluorocarbonées se forment sur les flancs d'un matériau SiOCH, et que ces couches fluorocarbonées sont plus épaisses avec du  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . [1].

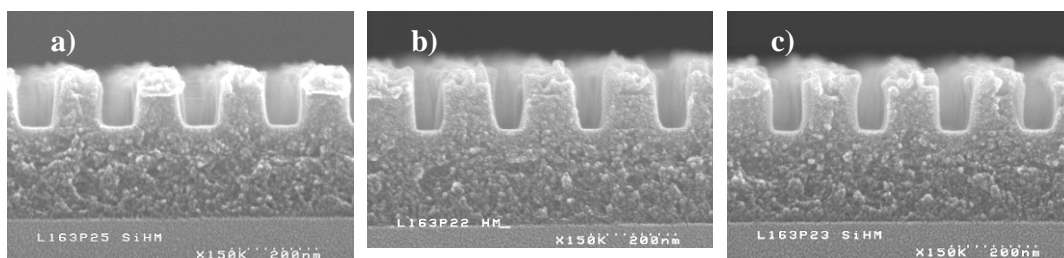


Figure 4.42 Profil des tranchées ouvertes dans le SOHM avec a) 0 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  b) 2 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  c) 4 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma

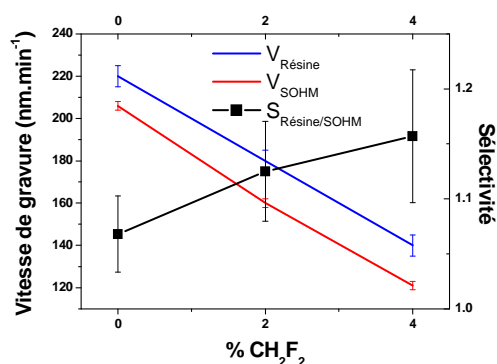


Figure 4.43 Vitesse de gravure de la résine et du matériau SOHM, et sélectivité du SOHM par rapport à la résine, en fonction de la proportion de CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> dans le plasma

L'optimisation du procédé d'ouverture du SOHM passe donc par un compromis entre la sélectivité du SOHM vis-à-vis de la résine et une diminution de la largeur de la tranchée. Avec nos conditions expérimentales (lithographie e-beam et ~100 nm de résine), le procédé de référence utilisé sera le suivant : 5 CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/45 CF<sub>4</sub>/200 Ar/200 mTorr/800 W. Ainsi, on peut voir sur la figure 4.44 que des tranchées de ~60 nm de largeur peuvent être ouvertes dans le SOHM avec un léger rétrécissement de la tranchée d'une dizaine de nanomètres.

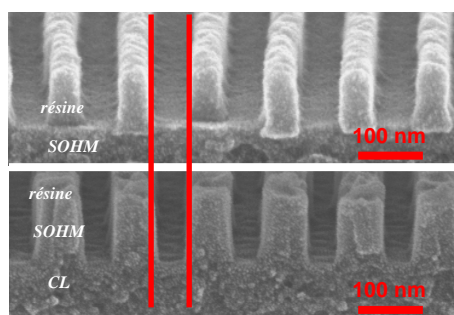


Figure 4.44 Transfert de tranchées de la résine photosensible dans le matériau SOHM

#### 4.III.1.2.Gravure de la couche carbonée (CL)

Après le transfert dans le SOHM, les motifs doivent maintenant être transférés dans le masque organique. Ce matériau est un polymère, nous avons donc utilisé des chimies de gravure développées pour la gravure du polymère SiLK (polymère à faible constante diélectrique) lors d'une précédente étude au laboratoire [4,12].

Il a été montré que pendant la gravure d'un polymère (SiLK) en plasma de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ou de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, l'azote contribue principalement à la composante physique de la gravure alors que les espèces réactives (atomes d'O ou d'H) contribuent principalement à la composante chimique [12]. Pendant la gravure du polymère, le bombardement ionique crée une couche de type graphite à la surface du matériau. Les espèces réactives (atomes d'O ou d'H) responsables de la composante chimique de la gravure consomment à la fois cette couche de type graphite et le polymère. Cette couche de graphite est également pulvérisée par le bombardement ionique. En fonction du rapport N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, une couche de graphite plus ou moins épaisse se crée à la surface du matériau, ralentissant la gravure du polymère. Les composés carbonés qui sont pulvérisés lors de la gravure du polymère se redéposent sur toutes les surfaces, et en particulier sur les flancs des tranchées. Ils forment des couches de passivation qui limitent (voire empêchent) la gravure latérale du matériau. Lorsque la composante de gravure chimique latérale est faible, on obtient une gravure anisotrope avec des profils droits. Par contre, lorsque cette composante chimique latérale est trop importante, les couches de passivation sont consommées plus rapidement qu'elles sont créées, et on a donc une

consommation latérale du polymère pendant la gravure qui peut conduire à une gravure sous le masque ou à des profils en forme de tonneau. Pour limiter ces déformations du profil, on peut ajouter d'autres sources de carbone dans le plasma qui sont susceptibles de renforcer les couches de passivation des flancs [12]. Par exemple, on peut utiliser un gaz carboné du type  $C_xH_y$ , ou de la résine photosensible (dont les produits de gravure sont carbonés) comme masque à la gravure.

Connaissant les mécanismes de gravure d'un polymère, nous avons tout d'abord essayé de développer un procédé par plasma à base de  $N_2/O_2$  pour transférer les motifs du SOHM dans le CL. D'après les études de gravure du matériau SiLK, des proportions de 20 % d'oxygène et 80 % d'azote ont été choisies [4]. Pour limiter la quantité d'oxygène dans le plasma, le flux minimum d' $O_2$  a été utilisé (10 sccm). La pression fixée est identique à celle utilisée dans les études de gravure du SiLK (50 mTorr). La puissance a été fixée à 600 W. Pour augmenter la densité du plasma, on utilise un champ magnétique tournant de 20 G. Des observations par MEB ont été effectuées pour plusieurs temps de gravure en utilisant ces conditions de plasmas.

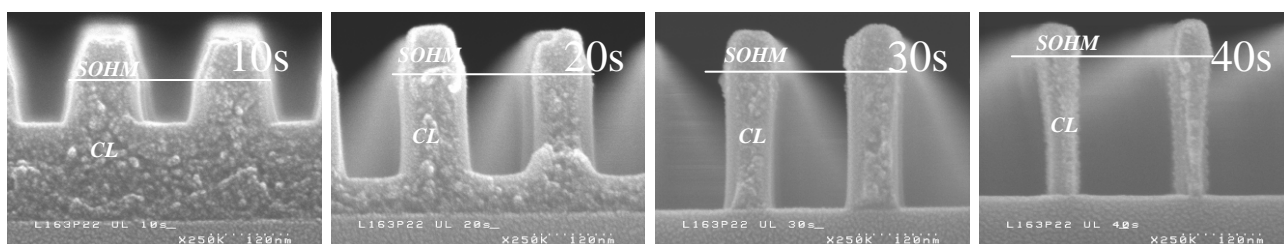
Pendant les 30 premières secondes, on observe sur la figure 4.45 une augmentation de la largeur de la tranchée au cours du temps. Cet élargissement est principalement attribué au facettage du SOHM pendant la gravure. Il peut également s'expliquer par une éventuelle gravure latérale du matériau au cours du procédé. La gravure du matériau CL est totale après 30 s de gravure. Après 10 s de sur-gravure, on voit sur la figure 4.45 que la tranchée est encore élargie. Le facettage du SOHM explique en partie cet élargissement. On voit aussi clairement sur cette photo une gravure du matériau CL sous le SOHM pendant la sur-gravure. L'élargissement de la tranchée pendant la sur-gravure est donc attribué au facettage du masque SOHM, ainsi qu'à une gravure latérale importante du matériau CL.

Une étude paramétrique succincte (différentes puissances, différents rapports  $N_2/O_2$ ) montre des évolutions identiques.

Pendant l'ouverture du matériau CL, on a donc une augmentation de la largeur de la tranchée attribuée à deux phénomènes : le facettage du SOHM, et la gravure latérale du CL. Pour limiter le facettage du SOHM, il est possible d'utiliser un matériau SOHM plus riche en silicium, ou d'utiliser un autre matériau plus résistant à la gravure tel que le  $SiO_2$ . Au premier ordre, on peut considérer que la gravure latérale du CL est indépendante du matériau utilisé comme masque. En considérant les mécanismes de gravure du polymère SiLK rappelés précédemment, cette gravure latérale peut s'expliquer par des couches de passivation trop fines sur les flancs des tranchées. En effet, ces couches de passivation sont attribuées au carbone produit par la gravure du matériau et de la résine. On voit sur la figure 4.45 qu'après 10 s de gravure, toute la résine est consommée. De plus, pendant la sur-gravure, il n'y a plus de source de carbone. Si les couches de passivation formées pendant la gravure sont trop fines, elles sont consommées rapidement par l'oxygène pendant la sur-gravure (qui est d'autant plus disponible qu'il n'est plus consommé par la gravure du CL) et n'empêchent plus la gravure latérale.

La présence de composés carbonés peut être déterminée par des expériences utilisant des échantillons surélevés. Un échantillon de  $SiO_2$  a été fixé 6 mm au dessus de la plaque pour simuler les flancs du matériau CL. Après 10 s de gravure du matériau CL, l'analyse XPS montre que l'échantillon présente seulement 3 % de carbone, 1 % d'azote, et 8 % de fluor. Le silicium et l'oxygène composent le reste de la surface analysée. Le fluor provient de l'effet mémoire du réacteur [37]. La très faible quantité d'azote et de carbone peut provenir d'espèces déposées pendant la gravure ou de la contamination de l'échantillon lors de sa remise à l'air. Quoi qu'il en soit, leur quantité est très faible. Cette expérience montre donc que pendant la gravure, on dépose peu d'espèces carbonées sur l'échantillon de  $SiO_2$  surélevé représentatif des flancs du matériau CL.

Dans nos conditions de gravure, on ne forme donc pas de réelles couches de passivation sur les flancs du matériau CL, ce qui explique la gravure latérale que l'on observe pendant la gravure.



**Figure 4.45** Evolution du profil des tranchées de matériau CL gravé en plasma de  $N_2/O_2$  (40 sccm  $N_2$  / 10 sccm  $O_2$  / 50 mTorr / 600 W / 20G) au cours du temps

Ces résultats montrent que la gravure des tranchées de CL avec le procédé utilisant un plasma de  $N_2/O_2$  ne forme pas de couches de passivation suffisamment épaisses sur les flancs des tranchées pour empêcher que le matériau soit gravé latéralement. De plus, on observe un facettage important du masque SOHM pendant l'ouverture du matériau CL. On peut donc dire que pour ce type de plasma, même si on remplace le matériau SOHM par un matériau très résistant à la gravure (c'est-à-dire qui ne se facette pas pendant le procédé), il apparaît difficile d'ouvrir le masque organique CL en conservant les côtes définies initialement dans la résine.

Il convient donc de développer un procédé de gravure utilisant d'autres mélanges gazeux. D'autres chimies à base de  $N_2/H_2$  ont déjà été proposées pour la gravure du polymère SiLK [12,56]. Fuard et al ont montré que contrairement à une chimie avec de l'oxygène pur, le SiLK est gravé très lentement avec de l'hydrogène pur en raison d'une plus forte réactivité chimique de l'oxygène que de l'hydrogène avec le polymère et d'une plus faible masse de l'hydrogène [12]. Pour des conditions du plasma identiques, ils ont mesuré des vitesses de gravure de  $0,5 \text{ nm.s}^{-1}$  avec de l'hydrogène, contre  $11 \text{ nm.s}^{-1}$  avec de l'oxygène.

Nous n'avons pas de ligne de gaz  $H_2$  sur le réacteur eMax. Un procédé à base de  $NH_3$  a donc été développé. Pour ce procédé de gravure, nous avons fixé un débit de gaz, une puissance, une pression et un champ magnétique identiques au procédé à base d'oxygène (50 sccm, 600 W, 50 mTorr, 20 G) utilisé précédemment. Avec ce procédé, nous avons observé par MEB les profils obtenus pour des pas successifs de gravure de 10 s.

Pendant les 40 premières secondes, on observe sur la figure 4.46 une gravure verticale sans augmentation de la largeur de la tranchée au cours du temps. La gravure du matériau CL est totale après 40 s de gravure. Après 20 s de sur-gravure, on voit sur la figure 4.46 que la tranchée ne s'est pas élargie significativement et qu'aucune gravure latérale du matériau CL n'est réellement observée sous le masque en SOHM. Quel que soit le temps de gravure, on a donc un profil quasiment vertical avec une variation de dimension de moins de 10 nm entre le haut et le bas de la tranchée (soit moins de 4 % de variation). La largeur du SOHM reste constante, et la forme du SOHM est trapézoïdale. La résine restante est consommée pendant les 10 premières secondes de gravure. Pendant l'ouverture du CL, on conserve la largeur de la tranchée définie dans le SOHM, car il n'y a ni facettage, ni gravure latérale du CL.

L'absence de facettage du SOHM peut s'expliquer par l'utilisation d'un procédé par plasma de  $NH_3$  qui est moins agressif envers le matériau SOHM que le procédé à base de  $N_2/O_2$ . Ceci peut également être attribué à la nature du matériau SOHM : dans ces conditions, il contient 32 % de silicium, alors que dans le cas précédent, il contenait seulement 22 % de silicium. L'absence de gravure latérale peut s'expliquer par deux hypothèses :

- Des couches de passivations se forment sur les flancs du CL pendant la gravure. Elles sont suffisamment résistantes pour ne pas être consommées pendant la période de sur-gravure.
- La composante chimique de la gravure du matériau par l'hydrogène est très faible. La gravure latérale des flancs du CL est donc très faible, puisque les flancs des tranchées sont faiblement bombardés par les ions.

La présence de composés carbonés précurseurs de la formation de la couche de passivation peut être déterminée par des expériences utilisant des échantillons surélevés. Un échantillon de SiO<sub>2</sub> a été fixé 6 mm au dessus du substrat pour simuler les flancs du matériau CL. Après 10 s de gravure du matériau CL avec le procédé par plasma de NH<sub>3</sub>, l'analyse XPS montre que l'échantillon présente seulement 3 % de carbone, 3 % d'azote et 5 % de fluor. On peut donc déduire qu'avec un plasma de NH<sub>3</sub>, très peu d'espèces carbonées se déposent sur les flancs, indiquant l'absence de la formation de réelles couches de passivation. L'absence de gravure latérale avec le procédé de gravure par un plasma de NH<sub>3</sub> s'explique par une faible composante chimique de la gravure par l'hydrogène. Dans ces conditions, l'anisotropie de gravure est essentiellement assurée par la synergie ions/neutres, et ne fait pas appel à l'inhibition de la gravure par des couches de passivation.

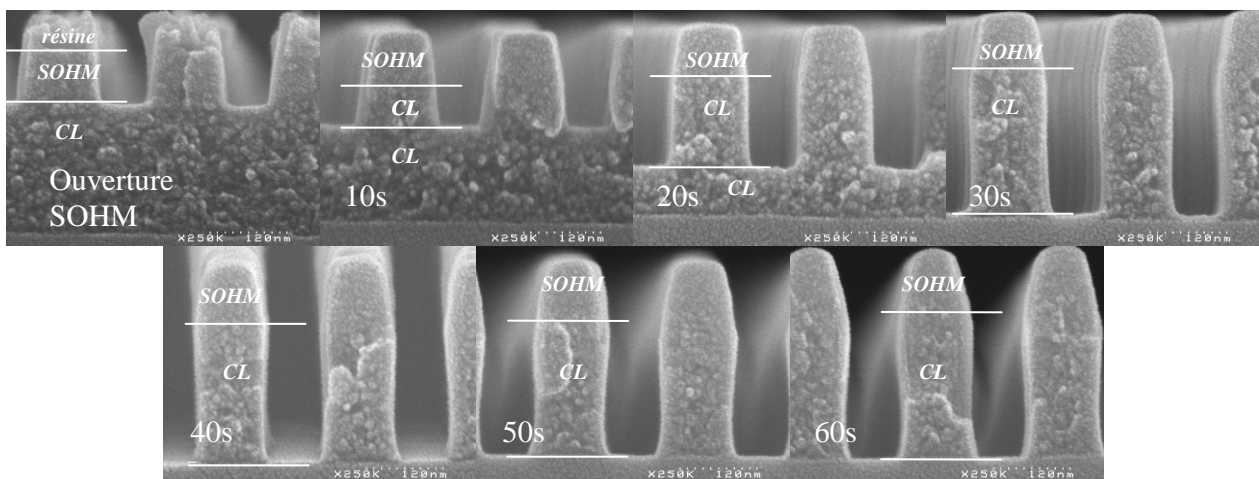


Figure 4.46 Evolution du profil de tranchées transférées en plasma de NH<sub>3</sub> (50 sccm NH<sub>3</sub> / 50 mTorr / 600 W / 20G)

Le procédé de gravure développé (50 sccm de NH<sub>3</sub>, 600 W, 50 mTorr) peut donc être utilisé pour transférer des motifs du masque SOHM dans le masque organique CL. Avec ce procédé, on n'observe pas de facettage du SOHM (contenant 32 % de silicium), et les profils définis dans le masque organique sont verticaux. La largeur de la tranchée n'évolue pas significativement avec un temps de sur-gravure de 50 %, ce qui permet de corriger d'éventuelles non-uniformités sur la plaque. Une étude paramétrique succincte a montré que la fenêtre de procédé est large. Le procédé est donc fiable et robuste, et permet d'ouvrir des motifs de 60 nm de largeur dans le masque organique CL (cf figure 4.47).

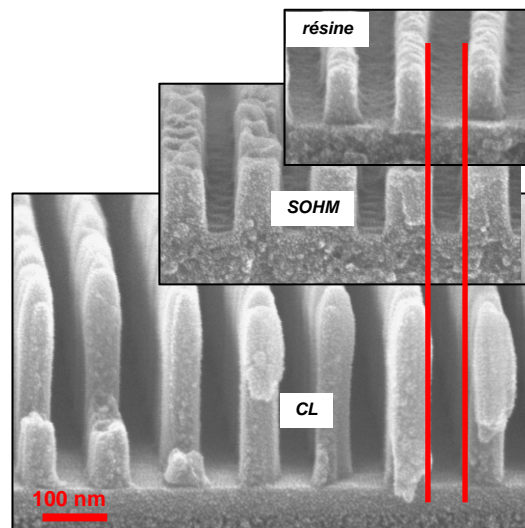


Figure 4.47 Tranchées définies dans la résine, transférées dans le matériau SOHM, et transférées dans le matériau CL

Nous avons développé deux procédés de gravure permettant :

- 1) D'ouvrir le SOHM en trouvant un compromis entre la sélectivité vis-à-vis de la résine et le rétrécissement de la tranchée.
- 2) D'ouvrir le matériau CL sans gravure latérale et sans facettage du masque SOHM. Le contrôle des dimensions du matériau CL est assuré par le contrôle des dimensions du SOHM : la dimension des tranchées ouvertes dans le matériau CL est le résultat de l'élargissement du matériau SOHM pendant son ouverture, et son éventuel facettage pendant la gravure du matériau CL.

#### 4.III.1.3. Dépôt sur les parois du réacteur et procédure de nettoyage

Pendant l'ouverture du SOHM par un plasma fluorocarboné, des dépôts fluorocarbonés se forment sur les flancs des tranchées. Nous avons étudié les dépôts qui se forment sur les parois du réacteur pendant la gravure du SOHM avec un plasma fluorocarboné, puis pendant la gravure du masque organique avec un plasma de  $\text{NH}_3$ . Nous avons déterminé une procédure de nettoyage permettant de restaurer les parois après chaque étape de gravure.

Le protocole expérimental décrit au chapitre 2.III.1.5 a été utilisé : des coupons d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  surélevés de 6 mm ont été exposés aux plasmas de gravure, puis analysés par XPS. Après la gravure partielle et la gravure totale du SOHM, des dépôts identiques se forment sur l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec 52 % de fluor et 44 % de carbone (cf figure 4.48). On détecte également 2 % de silicium provenant probablement des produits de pulvérisation du SOHM. Les 2 % restant proviennent du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le fort écrantage du signal de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  montre la formation d'un dépôt épais de fluorocarbonés sur les parois du réacteur (de l'ordre de 10 nm).

Un plasma d'oxygène utilisé de façon classique pour le nettoyage du réacteur [5] a alors été réalisé afin d'évaluer l'efficacité de ce procédé de nettoyage sur les dépôts formés par l'ouverture du SOHM. Après ce procédé de nettoyage, l'échantillon contient 30 % de fluor, 2 % de silicium, 3 % de carbone et 2 % d'azote. Le reste de la composition provient du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sur le spectre du niveau de cœur  $\text{Al}2p$  de l'aluminium, on voit clairement deux contributions provenant des espèces Al-O et Al-F. Ceci est confirmé par l'observation du spectre du niveau de cœur  $\text{F}1s$  du fluor qui montre qu'après la gravure le fluor est lié au carbone, et qu'après le nettoyage il est essentiellement lié à l'aluminium (cf figure 4.49).

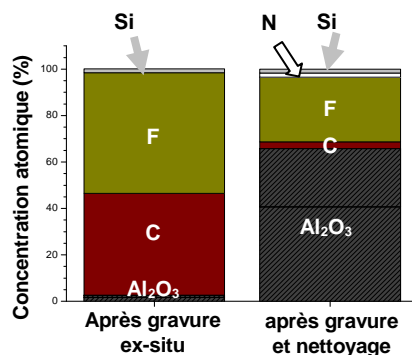


Figure 4.48 Composition de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déterminée par XPS après l'exposition au plasma de gravure du SOHM, et au plasma de gravure et de nettoyage.

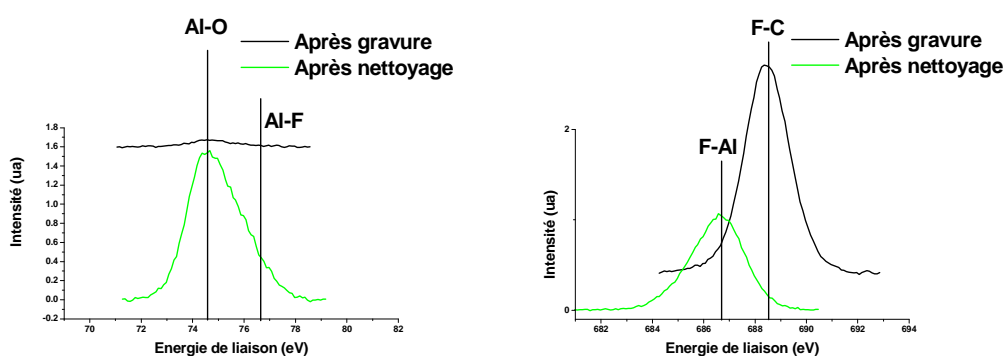


Figure 4.49 Spectres XPS des niveaux de cœur  $\text{Al}2p$  et  $\text{F}1s$  de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  surlevé exposé au plasma de gravure du SOHM et exposé aux plasmas de gravure du SOHM et de nettoyage.

Après le nettoyage en plasma d'oxygène, on ne retrouve pas parfaitement des parois en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On observe une surface du type  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_x$ , qui contient une petite quantité de carbone, d'azote et de silicium. Le carbone et l'azote peuvent provenir de la contamination lors de la remise à l'air de l'échantillon. La présence de silicium ne peut pas être attribuée à la remise à l'air, mais est attribuée à la pulvérisation du substrat de  $\text{SiO}_2$  qui est utilisé pendant le nettoyage. Les espèces  $\text{Al-F}$  proviennent de la pulvérisation des parois du réacteur qui sont toujours fluorées en raison de l'utilisation répétée de plasmas fluorocarbonés dans cette chambre de gravure. Ces conditions sont considérées comme les conditions de parois propres du réacteur malgré la forte fluoration des parois.

Un autre échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a également été utilisé pour étudier les dépôts se formant sur les parois du réacteur pendant la gravure du CL par un plasma de  $\text{NH}_3$ . Après la gravure partielle ou totale en atterrissant sur le  $\text{SiO}_2$ , on obtient des compositions similaires à celle correspondant aux conditions de parois propres (c'est-à-dire de l'alumine fluoré, avec quelques traces de silicium, de carbone et d'azote) comme le montre la figure 4.50. Les parois du réacteur restent donc propres pendant la gravure du matériau CL.

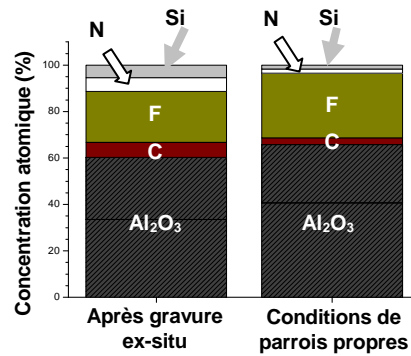


Figure 4.50 Composition de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déterminée par XPS après l'exposition au plasma d'ouverture du matériau CL. La composition de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  correspondant aux conditions de parois propres est également présentée

Avec l'approche tri-couche, les parois du réacteur se recouvrent donc d'espèces fluorocarbonées pendant la gravure du SOHM, et peuvent être nettoyées par un simple plasma d'oxygène. Pendant la gravure du CL, les parois restent propres, et il n'est donc pas nécessaire de nettoyer la chambre après la gravure.

## 4.III.2.Procédé de gravure du diélectrique

### 4.III.2.1.Développement du procédé de gravure du SiOCH poreux

#### *a. Etude paramétrique*

Dans les précédents paragraphes, nous avons développé les procédés de gravure pour ouvrir le SOHM avec un plasma fluorocarboné et le CL avec un plasma de  $\text{NH}_3$ . Nous allons maintenant étudier le transfert dans le matériau diélectrique de motifs définis dans le masque organique. La gravure de la couche de  $\text{SiO}_2$  et du SiOCH poreux sera réalisée en une seule étape dans le réacteur eMax en utilisant un plasma fluorocarboné. Nous allons partir du procédé utilisé pour l'ouverture du masque SOHM qui est également de type SiOCH. Les conditions de gravure sont les suivantes : 5 sccm  $\text{CH}_2\text{F}_2$ /45 sccm  $\text{CF}_4$ /200 sccm Ar/200 mTorr/800 W. La température est fixée dans ce réacteur à 15 °C.

En utilisant ce procédé de gravure, on obtient un profil quasiment anisotrope avec des flancs très verticaux (cf figure 4.51). On ne mesure pas de perte de dimensions pendant le transfert des motifs du masque organique dans le diélectrique (avec les incertitudes de mesures liées au MEB pendant l'observation d'un matériau low-k poreux et d'un polymère). On n'observe pas clairement un profil en forme de tonneau. Cependant, en raison des variations du profil des tranchées sous le faisceau d'électrons du MEB, une étude plus détaillée des profils n'est pas possible.

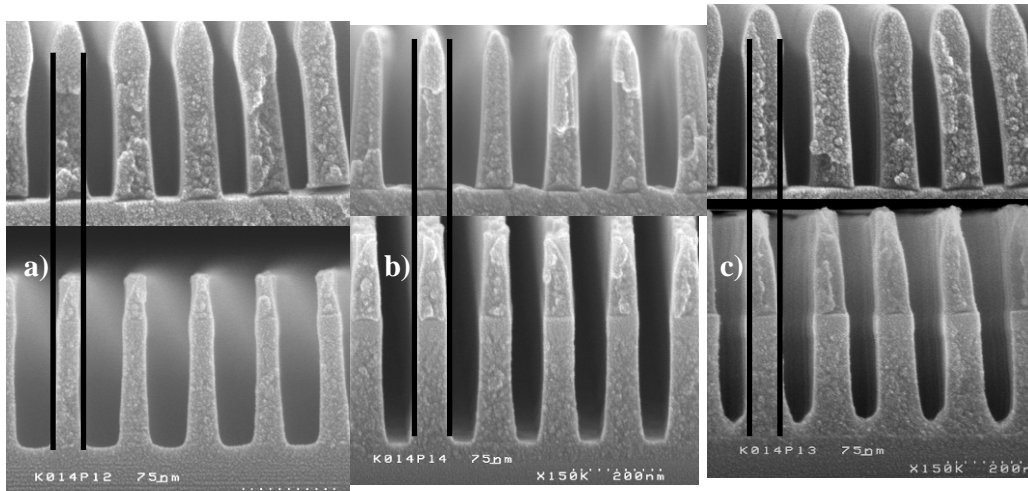


Figure 4.51 Transfert de motifs définis par un masque organique dans le matériau SiOCH poreux pour des procédés de gravure avec a) 0 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , b) 2 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , c) 4 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,

Nous avons fait varier le pouvoir polymérisant du plasma en modifiant la proportion de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma tout en gardant un flux de gaz fluorocarbonés constant (50 sccm). Pour la condition de plasma la moins polymérisante (sans  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ), on observe une consommation plus importante du masque organique et une augmentation de la largeur de la tranchée à cause du facettage du masque organique. Lorsqu'au contraire on augmente la quantité de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma (plasma plus polymérisant), on observe un rétrécissement de la largeur des tranchées qui est attribué à un excès de couches de passivation fluorocarbonées sur les flancs, comme cela a été montré précédemment par Nicolas Possémé [1]. De plus, le comportement du masque organique soumis à un plasma fluorocarboné est cohérent avec l'étude de la gravure du matériau CL présentée au chapitre précédent. En effet, on voit bien que la gravure du matériau CL est nettement moins rapide lorsqu'on ajoute du  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma.

Avec les conditions de gravure optimisées, on peut graver des tranchées de 75 nm espacées de 75 nm. Des densités de motifs plus importantes n'ont pas pu être transférées dans le matériau poreux pour l'instant, en raison d'un problème de résolution lors de la lithographie.

En jouant sur l'ouverture du masque organique, nous avons pu réduire la largeur de la ligne de diélectrique à seulement 55 nm. On voit sur la photo de la figure 4.52 que même pour des largeurs de 55 nm et des profondeurs gravées de 290 nm (40 nm de  $\text{SiO}_2$  et 250 nm de SiOCH poreux), le phénomène d'ondulations des lignes de diélectrique n'apparaît pas avec un masque organique du fait de sa faible contrainte résiduelle.

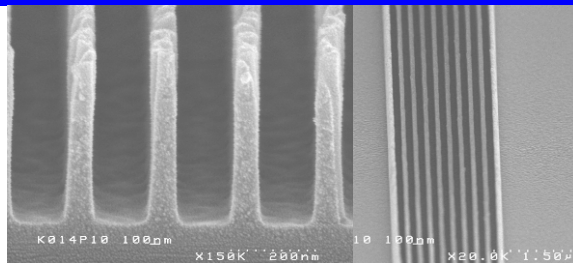


Figure 4.52 Lignes de SiOCH poreux de 55 nm de largeur. Avec le masque organique, on n'observe pas d'ondulation des lignes de diélectrique

### *b. Modification des flancs des tranchées par le procédé de gravure*

Nous avons utilisé la technique de décoration qui consiste à tremper un échantillon dans du HF avant son observation au MEB, pour mettre en évidence une éventuelle modification du matériau sur les flancs des tranchées.

On voit sur la figure 4.53 que les flancs des tranchées de diélectrique gravées sans  $\text{CH}_2\text{F}_2$  sont consommés par un bain de HF. Lorsqu'on substitue 2 % de  $\text{CF}_4$  par du  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , la modification du matériau sur les flancs est moins importante. Pour 4 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , aucune consommation du matériau n'est observée. Ceci confirme que les couches fluorocarbonées, dont la formation est favorisée par l'ajout d'un gaz polymérisant, protègent le matériau et en particulier les flancs contre des modifications volumiques. Avec le point intermédiaire, qui correspond au meilleur profil, on a donc une faible modification du matériau sur les flancs des tranchées.

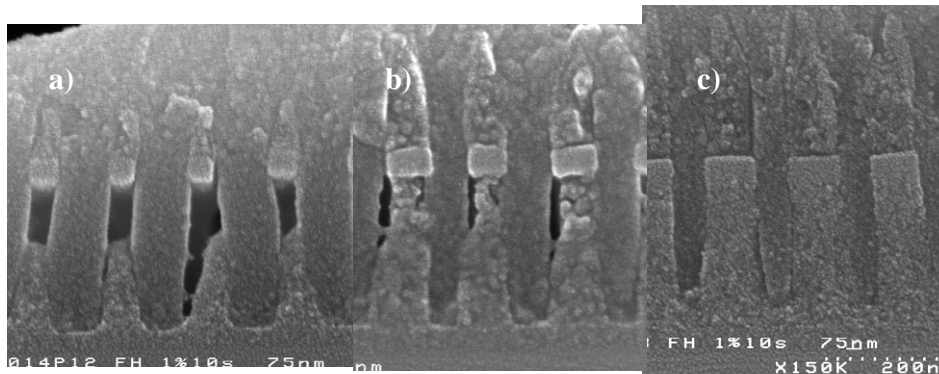


Figure 4.53 Technique de décoration appliquée au matériau  $\text{SiOCH}$  poreux gravé avec un masque organique, et a) 0 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , b) 2 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , c) 4 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$

#### 4.III.2.2. Gravure du matériau hybride

##### *a. Etude paramétrique*

Le procédé de référence présenté ci-dessus permet de graver des tranchées de 75 nm espacées de 75 nm avec une très faible modification du matériau (qui est d'autant plus faible que la quantité de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma est élevée). Nous allons maintenant étudier la gravure de tranchées de matériau hybride avec les mêmes procédés que ceux utilisés pour graver le matériau poreux.

Les motifs ouverts dans le masque organique ont été transférés dans le matériau hybride avec les procédés utilisés précédemment, c'est-à-dire un mélange de  $\text{CF}_4$  et de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , avec 200 sccm d'Ar, 800 W, 200 mTorr et 20 G. Nous avons fait varier le pouvoir polymérisant du plasma en modifiant la proportion de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma tout en gardant un flux de gaz fluorocarbonés constant (50 sccm). Pour compenser la différence de vitesses de gravure entre le  $\text{SiOCH}$  poreux et le matériau hybride, nous avons prolongé le temps de gravure de 10 s (40 s au lieu de 30 s).

On voit sur la photo de la figure 4.54 que la sélectivité est trop faible pour le procédé sans  $\text{CH}_2\text{F}_2$  puisqu'il ne reste plus de CL en fin de gravure. On peut cependant noter que le temps de gravure n'a pas été optimisé et qu'il a été trop long. Avec 2 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma, on observe des profils présentant une pente, que l'on peut attribuer au dépôt d'espèces fluorocarbonées sur les flancs. Enfin, avec 4 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma, on retrouve également des profils en pente dus au dépôt d'espèces fluorocarbonées sur les flancs des tranchées.

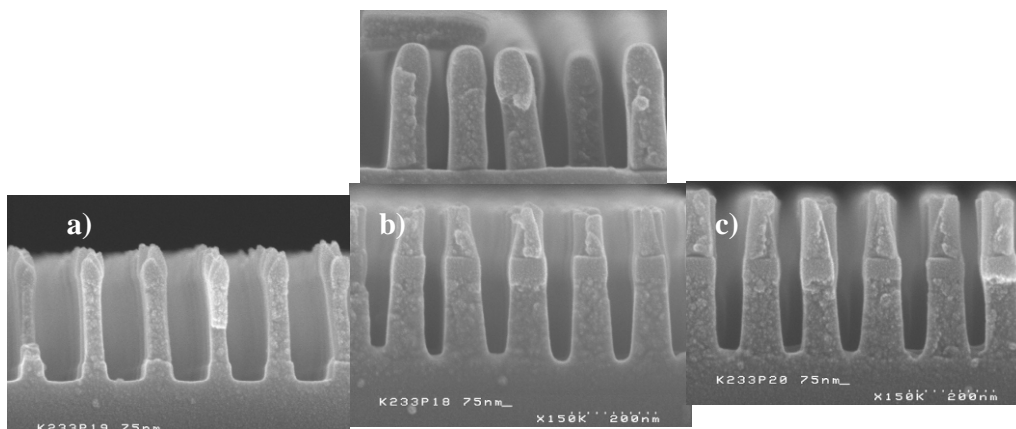


Figure 4.54 Transfert de motifs du matériau CL dans le matériau hybride avec un plasma contenant a) 0 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , b) 2 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , c) 4 % de  $\text{CH}_2\text{F}_2$

Ces résultats montrent que les tendances observées avec le matériau poreux sont également observées avec le matériau hybride, c'est-à-dire une consommation du masque organique d'autant plus faible et un rétrécissement de la tranchée d'autant plus important que la quantité de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  dans le plasma est importante. Puisque la gravure du matériau hybride est plus lente et apparaît plus sensible aux plasmas polymérisants que la gravure du  $\text{SiOCH}$  poreux, la fenêtre de procédé de gravure est réduite avec le matériau hybride. De plus les études des mécanismes de gravure du matériau hybride (cf chapitre 3.I.3) et du matériau CL (chapitre 3.II.2.4) ont montré que la gravure du matériau hybride nécessite des plasmas plutôt peu polymérisants [44], alors que l'utilisation du matériau CL comme masque organique requiert des plasmas plutôt polymérisants.

#### ***b. Modification des flancs des tranchées par le procédé de gravure***

Nous avons utilisé la technique de décoration pour déterminer la dégradation des flancs des tranchées avec le procédé de référence (45 sccm de  $\text{CF}_4$  et 5 sccm de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) dans le cas du matériau hybride. Avec l'utilisation d'un masque en  $\text{TiN}$ , on a vu au chapitre 4.II.2.4.b que le matériau hybride est peu modifié par un plasma de gravure fluorocarboné.

On voit sur la figure 4.55 que lorsqu'on grave le matériau hybride avec un masque organique, il n'y a pas non plus de modification significative du matériau. Pour ce procédé de gravure, les porogènes jouent donc correctement leur rôle, en protégeant le matériau d'une dégradation par le procédé de gravure. Cependant, contrairement au procédé utilisé avec le masque en  $\text{TiN}$ , le matériau poreux est également peu modifié avec le procédé de gravure utilisé avec le masque organique.

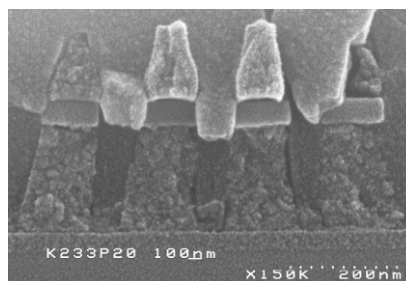


Figure 4.55 Technique de décoration appliquée au matériau hybride gravé avec un masque organique

#### **4.III.2.3. Dépôts sur les parois du réacteur et procédure de nettoyage**

Les dépôts formés sur les parois pendant la gravure du matériau  $\text{SiOCH}$  poreux avec un masque organique ont été étudiés en utilisant la technique de l'échantillon surélevé. La figure 4.56 montre qu'un dépôt fluorocarboné se forme sur les parois pendant le procédé de gravure. Après un

nettoyage standard avec un plasma d'oxygène, on retrouve les conditions de parois propres (cf figure 4.56).

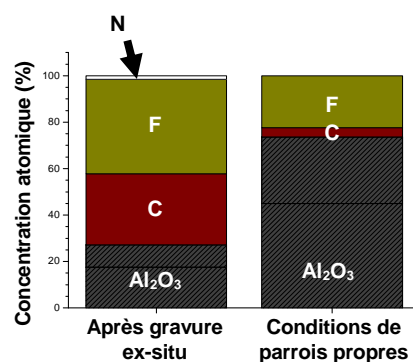


Figure 4.56 Composition de l'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  surlevée déterminée par XPS après l'exposition au plasma de gravure du diélectrique avec un masque organique

#### 4.IV. Comparaison des deux types de masques

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié le transfert de tranchées définies par de la résine photosensible dans un masque (métallique en TiN ou organique en CL), et le transfert du masque dans un matériau diélectrique ( $\text{SiOCH}$  poreux ou matériau hybride). Pour tous les procédés développés, les dépôts se formant sur les parois des réacteurs au cours du procédé ont été analysés, et une procédure de nettoyage a été déterminée.

L'ouverture du masque dur en TiN par un plasma chloré dans un réacteur ICP permet d'ouvrir des tranchées de 40 nm de largeur avec une variation de la dimension d'une dizaine de nanomètres par rapport aux dimensions définies par la résine. Le rétrécissement de la tranchée est attribué au dépôt d'espèces  $\text{CCl}_x$  et  $\text{SiOCl}$  sur les flancs de la résine et du TiN pendant la gravure.

L'ouverture du masque organique en CL utilisant une approche tri-couche permet d'ouvrir des tranchées de 60 nm de largeur avec une faible variation de la dimension par rapport aux motifs définis par la résine. La variation de la dimension est attribuée au matériau de type  $\text{SiOCH}$  (SOHM) qui est utilisé entre la résine et le matériau organique. Pendant l'ouverture du SOHM avec un plasma fluorocarboné dans un réacteur MERIE, des dépôts de couches fluorocarbonées se forment sur les flancs, réduisant la largeur de la tranchée. Pendant l'ouverture du CL avec un plasma de  $\text{NH}_3$  dans un réacteur MERIE, les dimensions définies par le SOHM sont conservées, tout en limitant le facettage du SOHM.

Au cours de l'ouverture du masque dur en TiN, un dépôt de type  $\text{SiO}_x/\text{TiO}_x$  de faible épaisseur (de l'ordre du nanomètre) se forme sur les parois du réacteur. Un procédé de nettoyage en deux étapes (plasma chloré, puis plasma de  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ) permet d'éviter l'accumulation du titane sur les parois du réacteur, ce qui devrait limiter la dérive des procédés. Dans le cas du masque organique, une couche fluorocarbonée épaisse se forme sur les parois du réacteur pendant l'étape de gravure du SOHM. Un procédé de nettoyage avec un plasma d' $\text{O}_2$  permet de nettoyer les parois du réacteur. Pendant l'ouverture du matériau organique, les parois restent propres et ne nécessitent pas de procédure de nettoyage.

Au cours de cette étude, nous avons donc développé des procédés d'ouverture des masques métallique et organique qui montrent la possibilité de définir des tranchées étroites (<60 nm) dans ces matériaux. Nous avons aussi proposé des procédures de nettoyage des parois du réacteur afin de limiter la dérive des procédés.

Avec le masque dur en TiN, un procédé permettant la gravure de tranchées de 100 nm de largeur a été développé pour le SiOCH poreux et pour le matériau hybride. Pour avoir des profils faiblement distordus, il faut utiliser un plasma fluorocarboné relativement riche en fluor et une température du substrat d'au moins 60°C. Dans le cas d'un plasma pauvre en fluor ou à des températures inférieures à 60°C, des dépôts non conformes de type  $TiF_x$  se forment sur les flancs des tranchées, ce qui entraîne une distorsion du profil. Dans le cas où le plasma est trop riche en fluor et le bombardement ionique est trop important, on peut également observer une gravure latérale et un facettage du masque dur. Le procédé de gravure est différent selon le type de matériau à graver (SiOCH poreux ou matériau hybride) puisque le matériau influence la quantité de fluor dans le plasma, et donc la formation des dépôts de  $TiF_x$ . Les procédés de gravure développés pour les deux types de matériaux utilisent des plasmas faiblement polymérisants pour limiter la formation des dépôts de type  $TiF_x$  sur les flancs des structures. Cependant, l'utilisation d'un plasma de gravure faiblement polymérisant conduit à une modification des flancs du SiOCH poreux, alors que les flancs du matériau hybride ne sont quasiment pas modifiés grâce à la présence des porogènes. Nous avons observé un phénomène d'ondulations des lignes de diélectrique avec les deux matériaux pour des structures dont la largeur est inférieure à 100 nm. Des simulations du comportement mécanique des lignes de diélectrique ont montré que le phénomène d'ondulation des lignes peut s'expliquer par la relaxation des contraintes résiduelles de compression dans le masque métallique. Il est important de noter que la fenêtre de procédé est relativement étroite avec le masque dur en TiN.

Avec le masque organique, un procédé permettant la gravure de tranchées d'une largeur inférieure à 100 nm a été développé pour le SiOCH poreux. Pour avoir des profils verticaux il faut trouver un compromis entre le facettage du masque organique et le dépôt d'espèces fluorocarbonées sur les flancs du diélectrique, en jouant sur le degré de polymérisation du plasma fluorocarboné. Avec un plasma polymérisant, la dimension des tranchées est réduite par le dépôt d'espèces fluorocarbonées trop important sur les flancs du diélectrique. Avec un plasma peu polymérisant, un élargissement de la tranchée est observé en raison d'un fort facettage du masque organique. Pour le SiOCH poreux, on peut trouver un compromis en ajoutant une faible quantité de gaz polymérisant (45 sccm de  $CF_4$ /5 sccm de  $CH_2F_2$ ) qui permet d'obtenir des tranchées de 75 nm de largeur avec des profils verticaux. L'utilisation d'un plasma de gravure contenant un gaz polymérisant permet de limiter la modification des flancs du SiOCH poreux. Pour le matériau hybride, des couches fluorocarbonées trop épaisses se forment sur les flancs, même pour des plasmas peu polymérisants. Il est difficile de trouver un compromis acceptable entre le facettage du masque organique et le dépôt de couches fluorocarbonées sur les flancs, qui permette d'obtenir des profils verticaux dans le matériau hybride. Il est important de noter qu'avec l'utilisation du masque organique, aucune ondulation des lignes de diélectrique n'est observée pour les deux matériaux.

Pendant le procédé de gravure du diélectrique, un dépôt fluorocarboné se forme sur les parois du réacteur. Cependant, avec le masque en TiN, les couches fluorocarbonées contiennent également du titane. Une procédure de nettoyage utilisant un plasma à base de  $SF_6$ , suivi d'un plasma d'oxygène permet d'enlever les couches fluorocarbonées contenant du titane des parois. Avec le masque organique, un plasma d'oxygène suffit pour nettoyer les parois du réacteur.

L'ensemble de ces résultats montre que la gravure de tranchées étroites avec un masque en TiN est plus adapté pour le matériau hybride qui nécessite un plasma peu polymérisant que pour le matériau poreux. Par contre, avec un masque organique, le transfert de tranchées de petites dimensions est facilité pour le SiOCH poreux qui requiert un plasma plus polymérisant.

D'une façon générale, le masque organique présente des avantages par rapport au masque métallique :

- L'ouverture du masque organique et le transfert de motifs dans le diélectrique se font dans la même chambre de gravure, ce qui réduit les coûts de fabrication.
- Les dépôts formés sur les parois des réacteurs s'enlèvent facilement avec des procédures de nettoyages standards.
- L'utilisation du masque organique requiert des procédés par plasmas plutôt polymérisants, ce qui limite la modification du SiOCH poreux.
- L'ondulation des lignes de diélectrique n'est pas observée avec le masque organique, en raison de sa plus faible contrainte résiduelle.

#### 4.V. Bibliographie du chapitre

- 1 N. Posseme. "Etude de l'intégration de matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure Damascène pour les filières technologiques CMOS." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Grenoble: Université Joseph Fourier, 2005.
- 2 Y. Furukawa, M. Patz, T. Kokubo, J. H. M. Snijders. "Material modification of the patterned wafer during dry etching a strip determined by XPS." Microelectron. Eng. 70.2-4 (2003): 267-273.
- 3 C. Cardinaud, M-C. Peignon, P-Y. Tessier. "Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies." Appl. Surf. Sci. 164 (2000): 72-83.
- 4 D. Fuard. "Etude et caractérisation avancées des procédés plasma pour les technologies sub-0,1  $\mu\text{m}$ ." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Orléans: Université d'Orléans, 2003.
- 5 H. W. Lehman, R. Widmer. "Dry etching for pattern transfer." J. Vac. Sci. Technol. 17.5 (1980): 1777-1183.
- 6 J. C. Arnold, H. H. Sawin. "Charging of pattern features during plasma etching." J. Appl. Phys. 70 (1991): 5314-5317.
- 7 K. P. Giapis, G. S. Hwang, O. Joubert. "The role of mask charging in profile evolution and gate oxide degradation." Microelectron. Eng. 61-62 (2002): 835-847.
- 8 K. H. A. Bogart, F. P. Klemens, M. V. Malyshev, J. I. Colonell, V. M. Donnelly, J. T. C. Lee, J. M. Lane. "Mask charging and profile evolution during chlorine plasma etching of silicon." J. Vac. Sci. Technol. A 18.1 (2000): 197-206.
- 9 E. Pargon, M. Darnon, O. Joubert, T. Chevolleau, L. Vallier, L. Mollard, T. Lill. "Towards a controlled patterning of 10 nm silicon gates in high density plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 23.5 (2005): 1913-1923.
- 10 T. J. Dalton, J. C. Arnold, H. H. Sawin, S. Swan, D. Corliss. "Mechanism Formation in Polysilicon Plasma Etching over Thin Gate Oxide." J. Electrochem. Soc. 140.8 (1993): 2395-2401.
- 11 M. Kimizuka, K. Hirata. "Pattern profile control of polysilicon plasma etching." J. Vac. Sci. Technol. B 3.1 (1984): 16-19.
- 12 D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, M. Assous, P. Berruyer, R. Blanc. "Etch mechanisms of low dielectric constant polymers in high density plasmas: Impact of charging effects on profile distortion during the etching process." J. Vac. Sci. Technol. B 19.6 (2001): 2223-2230.
- 13 X. Detter, R. Palla, I. Thomas-Boutherin, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, L. Vallier. "Impact of chemistry on profile control of resist masked silicon gates etched in high density halogen-based plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 21.5 (2003): 2174-2183.
- 14 C. Hedlund, H. -O. Blom, S. Berg. "Microloading effect in reactive ion etching." J. Vac. Sci. Technol. A 12.4 (1994): 1962-1965.
- 15 O. Joubert, G. S. Oehrlein, Y. Zhang. "Fluorocarbon high density plasma. V. Influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in an electron cyclotron resonance plasma." J. Vac. Sci. Technol. A 12.3 (1994): 658-664.
- 16 O. Joubert, G. S. Oehrlein, M. Surendra. "Fluorocarbon high density plasma. VI. Reactive ion etching lag model for contact hole silicon dioxide etching in an electron cyclotron resonance plasma." J. Vac. Sci. Technol. A 12.3 (1994): 665-670.
- 17 D. J. Economou, R. C. Alkire. "Effect of potential field on ion deflection and shape evolution of trenches during plasma-assisted etching." J. Electrochem. Soc. 135 (1988): 941-948.

- 18 S. G. Ingram. "The influence of substrate topography on ion bombardment in plasma etching." J. Appl. Phys. 68 (1990): 500-504.
- 19 K. Kurihara, M. Sekine. "Plasma characteristics observed through high-aspect ratio holes in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasma." Plasma Sources Sci. Technol. 5 (1996): 121-125.
- 20 N. Ikegami, N. Ozawa, Y. Miyakawa, J. Kanamori. "Mechanisms of High PSG/SiO<sub>2</sub> Selective Etching in a Highly Polymerized Fluorocarbon Plasma." Jpn. J. Appl. Phys. 30.7 (1991): 1556-1561.
- 21 K. P. Muller, B. Flietner, C. L. Hwang, R. L. Kleinhenz, T. Nakao, R. Ranade, Y. Tsunashima, and T. Mii, IEDM Tech. Digest, (1996): 507.
- 22 G. Delgadino, A. Zhao, M. Le, S. Li, L. Xia, Y. Ye. "Tungsten Hard Mask Damascene Integration Scheme for 65nm." Electrochemical Society Joint International Meeting 2004.
- 23 M. Assous, J. Simon, L. Broussous, C. Bourlot, M. Fayolle, O. Louveau, A. Roman, E. Tabouret, H. Feldis, D. Louis, J. Torres. "Porous dielectric Dual Damascene Patterning issues for 65 nm node : Can architecture bring a solution?." Interconnect Technology Conference 2003. 97-99.
- 24 K. Yonekura, K. Goto, M. Matsuura, N. Fujiwara, K. Tsujimoto. "Low-Damage Damascene Patterning Using Porous Inorganic Low-Dielectric-Constant Materials." Jap. J. Appl. Phys. 44.5A (2005): 2976-2981.
- 25 Y. Furukawa, T. Kokubo, H. Struyf, M. Maenoudt, S. Vanhaelemeersch, D. Gravesteijn. "Dual damascene patterning for full spin-on stack of porous low-K material." Interconnect Technology Conference 2002. 45-47.
- 26 O. Louveau, D. Louis, M. Assous, R. Blanc, P. Brun, S. Lamy, E. Lajoinie. "Challenge of ashing and cleaning on SiOC-H dielectric: characterization and main issues." Microelectron. Eng. 61-62 (2002): 867-874.
- 27 D. S. Malchow. "Spectral Library of Persistent Emission Lines." Ed. EG&G Princeton Applied Research 1990.
- 28 E. Pargon, O. Joubert, S. Xu, T. Lill. "Characterization of resist-trimming processes by quasi in situ X-ray photoelectron spectroscopy." J. Vac. Sci. Technol. B 22.4 (2004): 1869-1879.
- 29 E. Pargon, O. Joubert, T. Chevolleau, G. Cunge, S. Xu, T. Lill. "Mass spectrometry studies of resist trimming processes in HBr/O<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> chemistries." J. Vac. Sci. Technol. B 23.1 (2005): 103-112.
- 30 M. Kogelschatz, G. Cunge, N. Sadeghi. "Analysis of the chemical composition and deposition mechanism of the SiO<sub>x</sub>-Cl<sub>y</sub> layer on the plasma chamber walls during silicon gate etching." J. Vac. Sci. Technol. A 22.3 (2004): 624-635.
- 31 J. Foucher, G. Cunge, L. Vallier, O. Joubert. "Silicon gate notching for patterning features with dimensions smaller than the resolution of the lithography." Microelectron. Eng. 61-62 (2002): 849-857.
- 32 A. Le Gouil, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, B. Pelissier. "Chemical analysis of deposits formed on the reactor walls during silicon and metal gate etching processes." J. Vac. Sci. Technol. B 24.5 (2006): 2191-2197.
- 33 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. "Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy." 1992.
- 34 E. Pargon. "Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimensions déca-nanométriques : Application au transistor CMOS ultime." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Grenoble: Université Joseph Fourier, 2004.

- 
- 35 A. Le Gouil. "Etude et développement de procédés de gravure plasma pour l'élaboration des grilles métalliques pour les filières technologiques CMOS : Cas de l'empilement Si/TiN/HfO<sub>2</sub>." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Grenoble: Université Joseph Fourier, 2006.
- 36 R. Ramos, G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert. "Cleaning aluminum fluoride coating from plasma reactor walls in SiCl<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> plasmas" Plasmas Sources Sci. Technol. 16 (2007): 711-715
- 37 T. Chevolleau, M. Darnon, T. David, N. Posseme, J. Torres, O. Joubert. "Analyses of chamber wall coatings during the patterning of ultralow-k materials with a metal hard mask: Consequences on cleaning strategies." J. Vac. Sci. Technol. B 25.3 (2007): 886-892.
- 38 M. Hélot, T. Chevolleau, L. Vallier, O. Joubert, E. Blanquet, A. Pisch, P. Mangiagalli and T. Lill. "Plasma etching of HfO<sub>2</sub> at elevated temperatures in chlorine-based chemistry." J. Vac. Sci. Technol. A 24.1 (2006): 30-40.
- 39 F. Fracasi, R. d'Agostino. "Chemistry of titanium dry etching in fluorinated and chlorinated gases." Pure & Appl. Chem. 64.5 (1992): 703-707.
- 40 M. Darnon, T. Chevolleau, D. Eon, L. Vallier, J. Torres, O. Joubert. "Etching characteristics of TiN used as hard mask in dielectric etch process." J. Vac. Sci. Technol. B 24.5 (2006): 2262-2270.
- 41 R. A. Heinecke, "Control of relative etch rates of SiO<sub>2</sub> and Si in plasma etching." Solid State Electron. 18.12 (1975): 1146-1147.
- 42 D. Eon, V. Raballand, G. Cartry, M. C. Peignon-Fernandez, C. Cardinaud. "Etching of low-k materials in high density fluorocarbon plasma." Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28 (2004): 331-337.
- 43 H. Nagai, Y. Maeda, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto. "Effects of Oxygen and Nitrogen on SiOCH Film Etching in Ultrahigh-Frequency Plasma." Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003): L326-L328.
- 44 D. Eon, M. Darnon, T. Chevolleau, T. David, L. Vallier, O. Joubert. "Etch mechanisms of hybrid low-k material (SiOCH with porogen) in fluorocarbon based plasma." J. Vac. Sci. Technol. B 25.3 (2007): 715-720.
- 45 J. Kim, Y. S. Chae, W. S. Lee, J. W. Shon, C. J. Kang, W. S. Han, J. T. Moon. "Sub-0.1 μm nitride hard mask open process without precuring the ArF photoresist." J. Vac. Sci. Technol. B 21.2 (2003): 790-794.
- 46 X. D. Zhu, K. Narumi, H. Naramoto. "Buckling instability in amorphous carbon films." J. Phys. Condens. Matter 19 (2007): 236227
- 47 N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, G. W. Whitesides. "Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer." Letters to Nature 393 (1998): 146-149.
- 48 "Flambage." Wikipedia, l'encyclopédie libre, 23 juillet 2007, <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Flambage&oldid=19039488> [page consultée le 30 juillet 2007].
- 49 "ANSYS documentation release 10.0."
- 50 "ITRS International Technology Roadmap for Semiconductors", [www.public.itrs.net](http://www.public.itrs.net), 2006.
- 51 K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, Z. S. Yanovitskaya. "Low dielectric constant materials for microelectronics." J. Appl. Phys. 93.11 (2003): 8793-8841.
- 52 F. Ciaramella, V. Jousseume, S. Maitrejean, M. Verdier, B. Remiat, A. Zenasni, G. Passemard. "Crosslinking impact of mesoporous MSQ films used in microelectronics interconnections on mechanical properties." Thin Solid Films 495.1-2 (2006): 124-129.
- 53 G. Maier. "Low dielectric constant polymers for microelectronics." Prog. Polym. Sci. 26 (2001): 3-65.
-

- 54 J. F. Daviet, L. Peccoud, P. Lassagne, E. Ermolieff, S. Marthons, F. Pierre. "XPS studies of contamination and cleaning of silicon and reactor surfaces exposed to a fluorocarbon plasma." Le vide, les couches minces (vide, couches minces) 47.256 (1991): 304-306.
- 55 M. F. Doemling, N. R. Rueger, G. S. Oehrlein, J. M. Cook. "Photoresist erosion studied in an inductively coupled plasma reactor employing CHF<sub>3</sub>." J. Vac. Sci. Technol. B 16.4 (1998): 1998-2005.
- 56 K. Ishikawa, Y. Yamaoka, M. Nakamura, Y. Yamazaki, S. Yamasaki, Y. Ishikawa, S. Samukawa. "Surface reactions during etching of organic low-k films by plasmas of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>." J. Appl. Phys. 99 (2006): 083305



## Chapitre 5. Les procédés par plasmas post-gravure

Comme on l'a vu au cours des chapitres précédents, l'intégration des matériaux SiOCH poreux est délicate, puisqu'ils sont fortement sensibles aux procédés par plasmas. Nous avons rappelé dans le chapitre 3.I.2 que pendant la gravure, le bombardement ionique ainsi que le fluor et l'hydrogène susceptibles de diffuser dans le matériau peuvent dégrader en profondeur le SiOCH poreux. Dans le chapitre 3.IV, nous avons montré qu'il est possible de graver dans le SiOCH poreux des tranchées très étroites avec des flancs verticaux. D'un point de vue morphologique, on peut donc utiliser ces matériaux pour graver des tranchées correspondant à l'empreinte des lignes conductrices d'interconnexions. Avant de métalliser ces tranchées, quelques étapes technologiques sont encore nécessaires.

La résine photosensible doit être enlevée par des procédés de retrait de la résine appelés « *ashing* » ou « *stripping* ». Suivant le schéma d'intégration, ce procédé a lieu à différents moments. Par exemple, pour l'intégration « *trench first hard mask* » (cf chapitre 1.III.3), la résine doit être enlevée après l'ouverture de l'empreinte de la ligne dans le TiN, et après la gravure du via. Pour l'approche tri-couche, la résine est consommée pendant l'ouverture du masque organique. Cependant, le matériau organique doit être également enlevé par un procédé identique après la gravure du via ou de la ligne. Le diélectrique peut alors être exposé à un traitement de retrait de la résine.

De plus, les espèces fluorocarbonées présentes sur le matériau low-k (en particulier sur les flancs des tranchées) doivent être retirées après la gravure. En effet, les résidus de fluor peuvent générer des « trous » dans le matériau SiOCH poreux lorsqu'ils réagissent avec l'eau pour former de l'acide fluorhydrique qui consomme l'oxyde de silicium [1]. Après la gravure, des contaminants métalliques provenant du masque dur (si on utilise un masque métallique) ou du métal de fond de via (qui peut être pulvérisé en fin de gravure) peuvent être présents sur les flancs, et doivent être enlevés.

Enfin, la surface doit être « préparée » pour les étapes de métallisation. Ceci est particulièrement important pour les nouvelles barrières de type ALD ou CVD qui seront intégrées dans les générations futures, et dont les précurseurs de dépôts peuvent diffuser dans les pores du diélectrique et dégrader ainsi la constante diélectrique, le champ de claquage, et les courants de fuite du diélectrique. Une étape de scellage des pores appelée « *Pore Sealing* » en anglais est donc nécessaire pour « sceller les pores » et limiter ainsi la diffusion des espèces [2,3].

Jusqu'à présent, les résines étaient retirées par des plasmas d'oxygène et les contaminants (métalliques et à base de fluor) étaient nettoyés par des procédés humides. Cependant, les matériaux SiOCH poreux sont dégradés par des plasmas d'oxygène [4,5,6,7,8], et le développement de nouveaux procédés de retrait de la résine est donc indispensable [3,4,9,10,11,12]. Les étapes de scellage des pores n'étaient quant à elles pas nécessaires, puisque les matériaux intégrés n'étaient pas poreux et les barrières étaient déposées par PVD, et donc sans précurseurs gazeux. Des études précédentes ont montré que les traitements de retrait de la résine, qui modifient le SiOCH poreux, peuvent être utilisés comme des traitements de scellage des pores [12,13].

Une bonne compréhension des mécanismes de modification du matériau SiOCH poreux par les différents procédés de retrait de la résine et de scellage des pores est donc nécessaire pour développer des nouveaux procédés peu agressifs envers le matériau poreux, et permettant de limiter efficacement la diffusion des précurseurs du dépôt de la barrière métallique aussi bien sur les flancs que sur les fonds des tranchées.

Après avoir rappelé l'état de l'art des procédés de retrait de la résine et de scellage des pores, nous étudierons trois procédés par plasmas à base d'O<sub>2</sub>, de NH<sub>3</sub> et de CH<sub>4</sub>, qui ont montré une bonne efficacité en termes de scellage des pores et de retrait de la résine [12,14]. Ces procédés en O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub> ont en effet été proposés par notre laboratoire comme des traitements permettant de retirer efficacement la résine tout en modifiant la surface du matériau pour empêcher la diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière [12,15,16,17]. Ces procédés sont donc à la fois des procédés de retrait de la résine et de scellage des pores. Dans ce chapitre, nous étudierons l'impact de ces trois traitements par plasmas sur des substrats de SiOCH poreux ou de matériau hybride avec et sans motifs, pour comprendre précisément les mécanismes de modification du diélectrique et simuler le fond et les flancs des tranchées. Ensuite, nous vérifierons si ces procédés par plasmas limitent bien la diffusion des précurseurs organométalliques, et si les pores sont effectivement scellés à la surface.

### ***5.1. Etat de l'art des traitements par plasmas***

#### **5.1.1. Les procédés de retrait de la résine**

Comme nous venons de le rappeler, les plasmas d'oxygène sont utilisés depuis des années en microélectronique pour supprimer la résine après la gravure par plasma. L'effet négatif des plasmas oxydants sur les matériaux SiOCH est connu depuis le début des années 1990 [18]. Cependant, ce n'est qu'à partir des années 2000 avec l'étude de l'intégration des matériaux low-k à base de SiOCH dans les structures damascènes pour la microélectronique que des études approfondies des mécanismes de dégradation du matériau ont été menées [6,7,8]. En même temps, certains groupes ont commencé à proposer des procédés permettant de protéger le matériau SiOCH contre sa dégradation par les plasmas oxydants [4,9,10], puis très rapidement à proposer des procédés de retrait de la résine alternatifs essentiellement basés sur des plasmas réducteurs moins agressifs envers le matériau SiOCH [8,14,19,20,21,22].

Dans la littérature, la modification du matériau par les traitements par plasmas est principalement référencée comme la diminution du nombre de groupements méthyle, la formation de groupements silanol, et la reprise d'eau dans le matériau [18,19]. La combinaison de ces phénomènes dans le matériau diélectrique conduit à une augmentation de la constante diélectrique ainsi qu'à une augmentation des courants de fuites et une diminution du champ de claquage [4,11,22].

Pour remédier aux modifications du SiOCH poreux par les traitements de retrait de la résine, de nouveaux procédés à base d'hydrogène ont été développés. Ceux-ci ont été proposés sous la

forme de plasmas d'hydrogène pur [8,21], d'hydrogène dilué dans des gaz rares (He ou Ar) [22], ou d'hydrogène mélangé à de l'azote ( $N_2/H_2$  ou  $NH_3$ ) [8,9,10,22]. Selon les groupes, les conditions des procédés, et les matériaux utilisés, des comportements différents ont été observés. D'une façon générale, ces procédés retirent la résine photosensible moins rapidement et sont moins dégradant envers le matériau SiOCH que les plasmas à base d'oxygène. Dans certaines conditions, des procédés efficaces en termes de retrait de la résine et non dégradants ont été développés [22].

Les procédés de retrait de la résine en oxygène sont donc dégradants pour le matériau SiOCH, et de nouveaux procédés à base d'hydrogène ont été proposés pour supprimer la résine sans dégrader le matériau SiOCH. Cependant, les mécanismes de modification du matériau sont encore relativement mal compris, et une étude des modifications du matériau SiOCH poreux par les plasmas de retrait de la résine est donc nécessaire. De plus le comportement du matériau hybride lorsqu'il est exposé à des traitements de retrait de la résine n'a jamais été étudié.

### 5.1.2. Les procédés de scellage des pores

Comme nous l'avons présenté ci-dessus, avec l'introduction de matériaux SiOCH poreux et de nouvelles barrières de diffusion du cuivre, un procédé de scellage des pores est nécessaire. Cette étape consiste à bloquer la diffusion des espèces, et plus particulièrement des précurseurs organométalliques utilisés dans les procédés de dépôt par ALD et CVD de la barrière métallique [23,24]. En effet, il a été montré que lorsque le précurseur diffuse dans le matériau SiOCH poreux, le diélectrique présente un courant de fuite beaucoup plus important et un champ de claquage plus faible [13]. Deux approches sont généralement proposées pour le scellage des pores [25].

La première approche consiste à déposer une fine couche d'un matériau dense appelé « *liner* » en anglais. Ce matériau, typiquement du  $SiO_2$  ou du SiC, scelle alors les pores de la surface [26,27]. Ainsi, lors du dépôt de la barrière métallique, les précurseurs ne peuvent plus diffuser dans le matériau poreux. L'enjeu de cette approche est de déposer une barrière conforme aussi fine que possible et empêchant efficacement la diffusion des précurseurs. Plus cette barrière est épaisse, et plus la largeur de la ligne de cuivre est rétrécie. De plus, cette couche forme une capacité ajoutée en série au matériau diélectrique. Il faut donc que la constante diélectrique de cette couche soit la plus faible possible. Avec cette approche, Jousseau et al ont montré que le dépôt d'un liner de SiC de 7,5 nm bloque la diffusion du TiN CVD, sans dégrader drastiquement la constante diélectrique du matériau [26].

La seconde approche consiste à modifier la surface des tranchées par un traitement par plasma [13,16,27,28,29]. Dans ce cas, on ne dépose pas un autre matériau sur les flancs des tranchées, mais on modifie ceux-ci par leur densification ou par un changement de leur nature chimique, de telle sorte que les précurseurs ne puissent plus diffuser dans le matériau. L'enjeu principal de cette approche est de modifier suffisamment le matériau pour empêcher la diffusion des précurseurs, mais suffisamment peu pour ne pas dégrader les propriétés diélectriques du matériau. La modification doit donc être localisée à la surface. Contrairement à l'approche précédente, une modification trop profonde du matériau ne réduit pas la résistance de la ligne, mais augmente la constante diélectrique effective du matériau, et donc la capacité inter-lignes. Des résultats prometteurs ont montré que les traitements par plasmas sont efficaces pour réduire les courants de fuite et augmenter les champs de claquage [13]. Des études précédentes ont montré que les procédés à base de  $NH_3$  et de  $CH_4$  que nous allons étudier sont efficaces en termes de scellement des pores [13]. Cependant, les mécanismes de scellage des pores par modification du matériau ont fait l'objet de très peu d'études [12].

Dans le cadre de ce travail, un procédé de scellage des pores est nécessaire pour les deux types de masques étudiés. Par contre, ce procédé n'est pas nécessaire dans le cadre de l'intégration

du matériau hybride, si la libération des porogènes est réalisée après la métallisation. Ce procédé reste cependant nécessaire si les pores du matériau sont libérés avant la métallisation.

### **5.1.3. La suppression des espèces fluorocarbonées**

Après la gravure des motifs, on a vu au chapitre précédent que des espèces fluorocarbonées sont présentes sur les flancs des tranchées. Ces espèces doivent être enlevées avant le dépôt de la barrière pour des raisons de fiabilité. En effet, le fluor peut réagir avec l'hydrogène pour former du HF, qui peut alors consommer le matériau et créer des trous responsables de la défaillance des circuits intégrés [1]. Tant que le matériau est dense, ces espèces sont retirées par la combinaison retrait de la résine en plasma d'O<sub>2</sub>/nettoyage par voie humide. Avec l'utilisation de matériaux poreux, la quantité de fluor absorbée dans le matériau est beaucoup plus importante (cf chapitre 4.II.2.2.b) et les plasmas de retrait de la résine en O<sub>2</sub> ne peuvent plus être utilisés. Des nouveaux procédés doivent donc être développés.

Pour nos architectures, quel que soit le masque et quel que soit le matériau utilisé, on a des espèces fluorocarbonées sur les flancs. De plus, lors de l'utilisation d'un masque métallique, on peut également avoir des résidus de TiN sur les flancs dont la suppression nécessite un nettoyage par voie humide.

Au cours de cette thèse, nous nous attacherons à caractériser l'impact de trois traitements par plasmas permettant de retirer la résine et de sceller les pores, sur la modification des matériaux SiOCH poreux et hybride. Nous tenterons également de comprendre les mécanismes de modification des matériaux par ces plasmas. Nous vérifierons sur des plaques de SiOCH poreux avec ou sans motifs si les traitements par plasmas permettent un scellage des pores efficace.

### ***5.II. Caractérisation des matériaux poreux après les différents traitements par plasmas***

Deux matériaux SiOCH poreux sont utilisés dans cette étude : le matériau Zirkon LK2000 V7 de RHEM, qui est le matériau utilisé dans les chapitres précédents, et le matériau LKD 5109 de JSR (que nous désignerons par le nom « LKD ») qui a été largement étudié dans la littérature [14,22,24]. Le matériau Zirkon a été présenté dans le dispositif expérimental (cf chapitre 2.VI.1.1) et utilisé tout au long de cette thèse. Le matériau LKD n'est utilisé que dans ce chapitre. Il est déposé par centrifugation et présente un taux de porosité de ~40 %. Sa concentration en silicium est légèrement plus importante que celle du matériau Zirkon (44 % pour le LKD, 37 % pour le Zirkon). Contrairement au matériau Zirkon, le LKD n'est pas consommé par un bain de HF dilué à 0,1 %. C'est pour cette raison que le LKD est utilisé dans ce chapitre. Une caractérisation plus détaillée de ce matériau est présentée tout au long de ce chapitre et dans la littérature [14].

La composition de la surface est déterminée par XPS. Le matériau est également analysé par XRR pour étudier l'évolution de la densité de sa surface et pour connaître l'épaisseur avant et après les traitements par plasmas. Le volume du matériau est caractérisé par FTIR pour déterminer la modification structurelle du matériau en profondeur. Les flancs des tranchées de SiOCH poreux exposées aux différents traitements par plasmas sont caractérisés par des analyses topographiques chimiques par XPS. Enfin, des analyses d'ellipsométrie porosimétrique permettent d'étudier le taux de porosité ouverte de ces matériaux avant et après les traitements par plasmas. Après le dépôt d'une barrière métallique en TiN par CVD, la diffusion des précurseurs du dépôt de la barrière est caractérisée par RBS.

### 5.II.1.Description des plasmas étudiés

Des études précédentes menées au laboratoire ont montré que des plasmas réducteurs ou oxydants suppriment efficacement la résine [14,16] et limitent la diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière [13,14]. Le procédé est alors considéré comme un traitement de retrait de la résine et de scellage des pores pour le dépôt de la barrière métallique.

Les trois traitements que nous allons étudier sont les suivants :

Le premier traitement par plasma utilisé est un plasma d'O<sub>2</sub> en mode capacitif réalisé dans l'eMax à 15°C avec 250 sccm d'O<sub>2</sub>, 200 W, à 75 mTorr, et avec un champ magnétique nul (mode purement capacitif). En utilisant ces conditions de plasma, la vitesse de gravure de la résine est de 300 nm.min<sup>-1</sup> [14]. Il faut environ 30 s pour enlever la résine restante après un procédé de gravure standard (de l'ordre de 150 nm pour une résine 193 nm après la gravure). Pour ces conditions de plasma, le temps de traitement par plasma est fixé à 30 s.

Le deuxième traitement par plasma est un plasma de NH<sub>3</sub> en mode capacitif réalisé dans l'eMax à 15°C avec 150 sccm de NH<sub>3</sub>, 350 W, à 80 mTorr, et avec un champ magnétique nul (mode purement capacitif). En utilisant ces conditions de plasma, la vitesse de gravure de la résine est de 150 nm.min<sup>-1</sup> [14]. Il faut environ 60 s pour enlever la résine restante après un procédé de gravure standard. Pour ces conditions de plasma, le temps de traitement par plasma est fixé à 60 s.

Le troisième traitement par plasma est un plasma à base de CH<sub>4</sub> en mode inductif réalisé dans le réacteur DPS<sup>+</sup> à 250°C avec 10 sccm de CH<sub>4</sub>, 100 sccm d'Ar, 800 W de source et 0 W de polarisation, à 5 mTorr. En utilisant ces conditions de plasma, la vitesse de gravure de la résine est de 150 nm.min<sup>-1</sup> [14]. Il faut environ 60 s pour enlever la résine restante après un procédé de gravure standard. Pour ces conditions de plasma, le temps de traitement par plasma est fixé à 60 s.

### 5.II.2.Analyse de la surface par XPS

Nous avons déterminé par XPS la composition de la surface des deux matériaux SiOCH poreux. Nous avons tout d'abord caractérisé le matériau Zirkon. Après les différents traitements par plasmas, la composition de la surface est analysée in-situ et ex-situ (c'est-à-dire avant et après une remise à l'air). Le tableau 5.1 et la figure 5.1 résumant la position et la contribution des différents pics XPS.

		Si 2p		N 1s	C 1s	O 1s	F 1s	
Non traité	EL (eV)	102,7			284,4	532,5		
	%	37,2			17,2	45,6		
in-situ	NH <sub>3</sub>	EL (eV)	102,5		398,3		532,5	687,1
		%	40,6		26,4		23,6	9,4
	CH <sub>4</sub>	EL (eV)	101,1	102,8		284,1	532,5	
		%	5,6	35,2		16,2	42,9	
	O <sub>2</sub>	EL (eV)	103,1				532,5	686,7
		%	37,4				43,8	18,7
ex-situ	NH <sub>3</sub>	EL (eV)	102,8		398,0		532,5	687,0
		%	39,1		4,1		54,5	2,4
	CH <sub>4</sub>	EL (eV)	101,2	102,8		284,1	532,5	
		%	5,9	33,4		15,2	45,5	
	O <sub>2</sub>	EL (eV)	102,9				532,5	686,8
		%	38,5				56,5	5,0

Tableau 5.1 Composition de la surface du matériau Zirkon déterminée par XPS après l'exposition aux différents plasmas

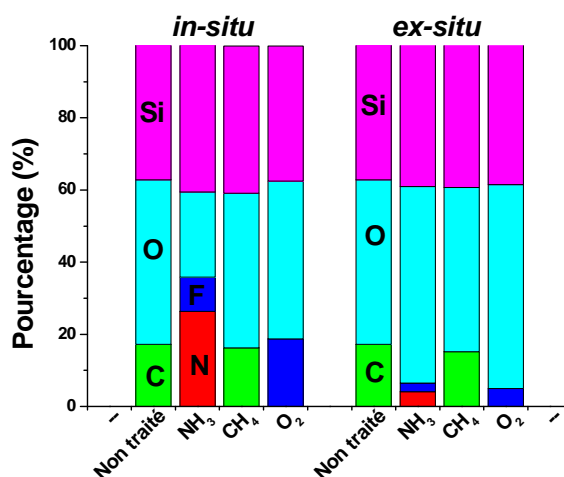


Figure 5.1 Composition de la surface du matériau Zirkon par XPS après les différents traitements par plasmas

Après les traitements par les plasmas dans l'eMax (O<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>), on détecte une quantité importante de fluor. Ce fluor provient de l'effet mémoire du réacteur qui est essentiellement utilisé pour graver des matériaux diélectriques en plasma fluorocarboné [30]. Pour les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, on voit que tout le carbone de la proche surface a été consommé par le plasma. Dans le cas du plasma d'O<sub>2</sub>, la surface est alors du type SiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (39 % de Si et 57 % d'O). Dans le cas du plasma de NH<sub>3</sub>, on observe la présence d'azote à la surface du matériau (26 %). Cette quantité est beaucoup plus faible après la remise à l'air (4 %). Le plasma de NH<sub>3</sub> crée donc une couche d'interaction de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> qui s'oxyde lorsqu'elle est remise à l'air (39 % de Si, 55 % d'O et 4 % de N). Nous ne pouvons pas déterminer si toute la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> est oxydée ou si cette oxydation a uniquement lieu à sa surface. On voit sur le spectre du niveau de cœur N1s de l'azote (cf figure 5.2) que celui-ci ne présente qu'un seul pic à 398,3 eV.

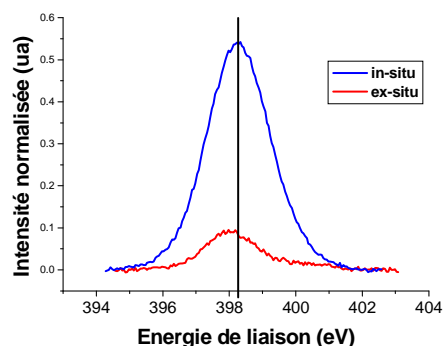


Figure 5.2 Spectre XPS du niveau de cœur  $Ni1s$  du matériau  $SiOCH$  poreux exposé au plasma de  $NH_3$

Après le traitement par le plasma de  $CH_4$ , on observe la présence de silicium, d'oxygène et de carbone à la surface du matériau (39 % de Si, 15 % de C et 46 % d'O ex-situ). Ce résultat semble montrer que le plasma de  $CH_4$  ne consomme pas le carbone du matériau. Cependant, il n'est pas évident que le carbone détecté à la surface ne provienne que des groupements méthyle liés au silicium. Il est également possible que celui-ci provienne en partie d'un dépôt carboné qui se forme à la surface du matériau. Pour cela, il est intéressant d'observer les spectres des niveaux de cœur du carbone, du silicium et de l'oxygène (cf figure 5.3) avant et après la gravure. Ces niveaux ont été calibrés en énergie en considérant le pic de l'oxygène à 532,5 eV [31] (cf chapitre 2.III.1).

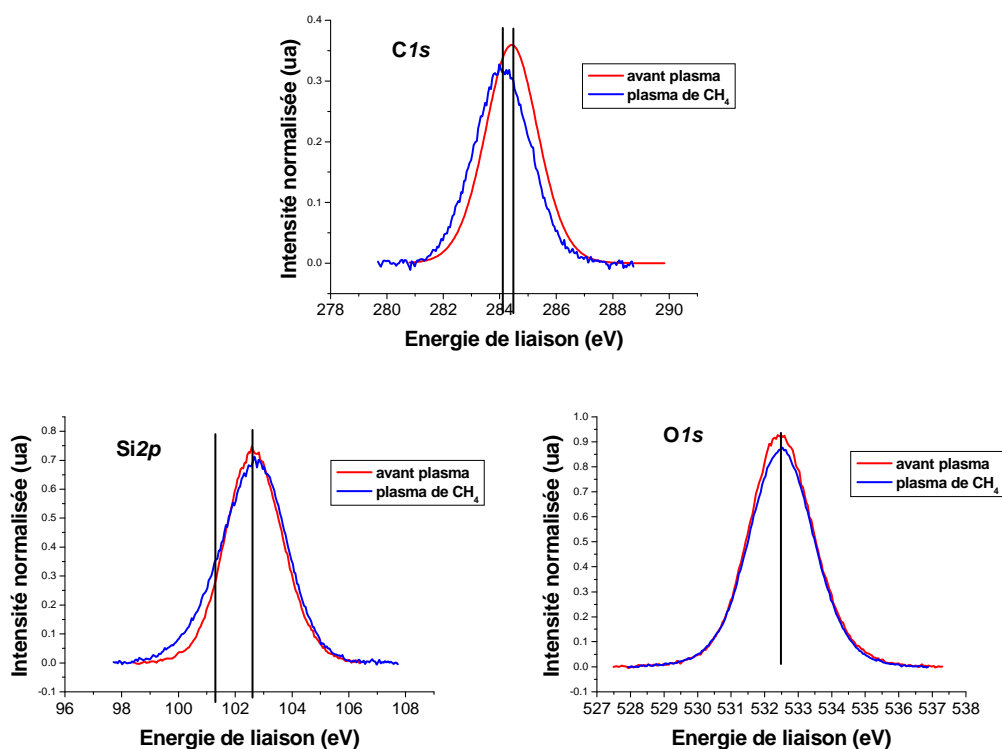


Figure 5.3 Spectre XPS des niveaux de cœur  $C1s$ ,  $Si2p$  et  $O1s$  du matériau Zircon exposé au plasma de  $CH_4$

On voit que le pic du carbone est légèrement décalé vers les énergies de liaison plus faibles, de 284,4 eV vers 284,1 eV. Ce décalage en énergie reste toutefois relativement faible. Sur le pic du silicium, on voit apparaître un épaulement vers les plus faibles énergies de liaison, alors que le pic majoritaire reste à 102,7 eV. Il semble qu'un nouvel environnement du silicium soit observé. Cependant, ce pic correspond seulement à 6 % de la composition de la surface et est donc peu significatif devant la contribution majoritaire du silicium (35 %). En termes de quantification, on note une très légère diminution de la quantité d'oxygène, et une très faible augmentation de celle du silicium. On peut donc considérer que le plasma de  $CH_4$  modifie très légèrement la composition de

la surface du matériau SiOCH poreux. Ces analyses ne nous permettent cependant pas de conclure de façon définitive sur l'environnement du carbone, c'est-à-dire si le carbone observé provient majoritairement du matériau ou d'une couche carbonée en surface.

Ces analyses XPS montrent que les traitements par des plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> consomment le carbone de la surface du matériau. Après le plasma d'O<sub>2</sub>, on a une surface de type SiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, et après le plasma de NH<sub>3</sub>, une surface de type SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> avec une plus faible quantité d'azote après la remise à l'air. Le plasma de CH<sub>4</sub> modifie très peu la composition chimique de la surface. Cependant, on ne peut pas déterminer si le carbone ne provient que des groupements méthyle liés au silicium ou s'il ne provient que d'une couche carbonée sur un matériau appauvri en carbone.

Après les différents traitements par plasmas, la modification de la surface du matériau LKD est similaire à celle observée avec le matériau Zirkon (cf tableau 5.2 et figure 5.4).

		Si 2p	N 1s	C 1s	O 1s	F 1s	
Non traité	EL (eV)	103,0		284,6	532,5		
	%	44,4		15,4	40,3		
ex-situ	NH <sub>3</sub>	EL (eV)	102,7	398,2		532,5	687,0
		%	42,2	9,7		45,6	2,5
	CH <sub>4</sub>	EL (eV)	102,7		284,3	532,5	
		%	39,9		14,7	45,4	
	O <sub>2</sub>	EL (eV)	102,9			532,5	687,0
		%	43,9			49,9	6,2
après HF	NH <sub>3</sub>	EL (eV)	102,7	398,5	284,2	532,5	
		%	41,2	1,6	6,0	51,2	
	CH <sub>4</sub>	EL (eV)	102,6		284,4	532,5	
		%	38,6		14,3	47,1	
	O <sub>2</sub>	EL (eV)	102,7		284,4	532,5	
		%	40,2		11,8	47,9	

Tableau 5.2 Composition de la surface du matériau LKD déterminée par XPS après expositions aux différents traitements par plasmas

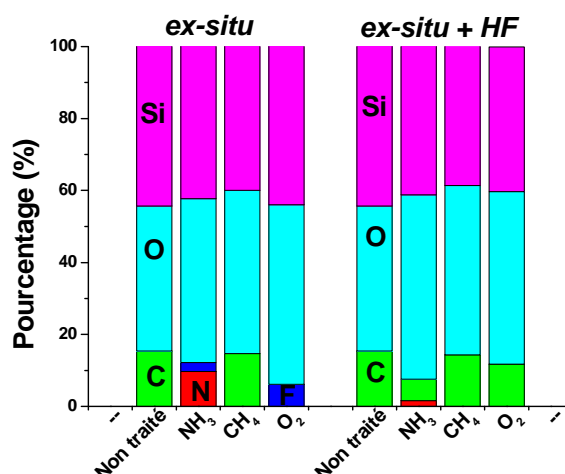


Figure 5.4 Composition de la surface du matériau LKD par XPS après les différents traitements par plasmas

On sait que le matériau modifié par les traitements par plasmas est consommé par un bain de HF, contrairement au matériau LKD non modifié [32]. Nous avons donc trempé les plaques de LKD après les différents traitements par plasmas dans un bain de HF dilué à 0,1 %. Cette analyse repose sur le même principe que les analyses par décoration (cf chapitre 2.V.2.2) : seul le matériau

modifié est consommé par le bain de HF, et on peut ainsi caractériser le matériau restant sous cette couche.

On voit par XPS que la surface des plaques est différente après le bain de HF. En effet, on observe une réapparition du pic du carbone après le bain de HF sur les plaques traitées par les plasmas d'O<sub>2</sub> ou de NH<sub>3</sub>. Ce carbone a alors une énergie de liaison proche de celle du carbone observé dans le matériau non traité. Comme on n'observe pas de carbone après la remise à l'air sans le bain de HF, il est raisonnable de penser que le carbone observé provient du matériau, et non d'une pollution due au séjour à l'atmosphère. Pour les plaques traitées au NH<sub>3</sub>, on a une suppression quasi complète de l'azote, puisque moins de 2 % de la surface proviennent de l'azote après le bain de HF.

Les plaques traitées par le plasma de CH<sub>4</sub> ne présentent pas de changement significatif de la composition de la surface après le bain de HF. Même après 3 minutes de traitement par HF, la composition de la surface ne varie quasiment pas [12].

Le bain de HF permet donc de retrouver une composition de la surface proche de celle du matériau non traité dans le cas des plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>. Ceci confirme la consommation par le bain de HF du matériau fortement modifié par le traitement par plasma. On vérifiera cette consommation par les mesures d'épaisseur par XRR. Dans le cas du traitement en CH<sub>4</sub>, le bain de HF ne semble pas modifier la surface, et on vérifiera dans la suite que la surface du matériau est alors très peu consommée par un bain de HF.

### 5.II.3. Analyse par XRR

Afin d'estimer l'évolution de l'épaisseur et de la densité des deux SiOCH poreux étudiés, nous les avons caractérisés par XRR avant et après les différents traitements par plasmas. L'épaisseur est déterminée grâce à la fréquence des franges d'interférence et l'évolution de la densité de la proche surface est estimée en mesurant la valeur de l'angle critique de réflexion totale (cf chapitre 2.III.2).

La courbe de la figure 5.5 représente les spectres XRR obtenus sur le matériau Zirkon après les différents traitements par plasmas.

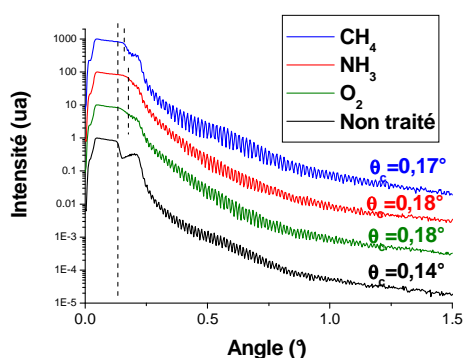


Figure 5.5 Spectre XRR du matériau Zirkon après l'exposition aux différents plasmas

Après les différents traitements par plasmas, l'épaisseur du matériau est inférieure à celle du matériau non traité : l'épaisseur diminue de 18 nm en O<sub>2</sub>, de 34 nm en NH<sub>3</sub>, et de 55 nm en CH<sub>4</sub>. Ceci peut s'expliquer par deux phénomènes complémentaires.

- 1) Les plasmas gravent le matériau [6].

- 2) Les plasmas modifient structurellement le matériau plus ou moins en profondeur en le densifiant [6].

Quel que soit le traitement par plasma, on voit un décalage de l'angle critique vers les angles plus élevés, ce qui reflète une augmentation de la densité de la surface.

Les analyses XRR avec le matériau LKD montrent les mêmes tendances pour les différents traitements par plasmas (cf figure 5.6). On note une diminution d'épaisseur du matériau poreux de 13 nm en O<sub>2</sub>, de 21 nm en NH<sub>3</sub>, et de 27 nm en CH<sub>4</sub>, et une augmentation de l'angle critique (et donc de la densité de la surface) après tous les traitements par plasmas. La perte d'épaisseur est du même ordre de grandeur pour les deux matériaux étudiés même si le matériau Zirkon semble légèrement plus sensible aux plasmas que le matériau LKD.

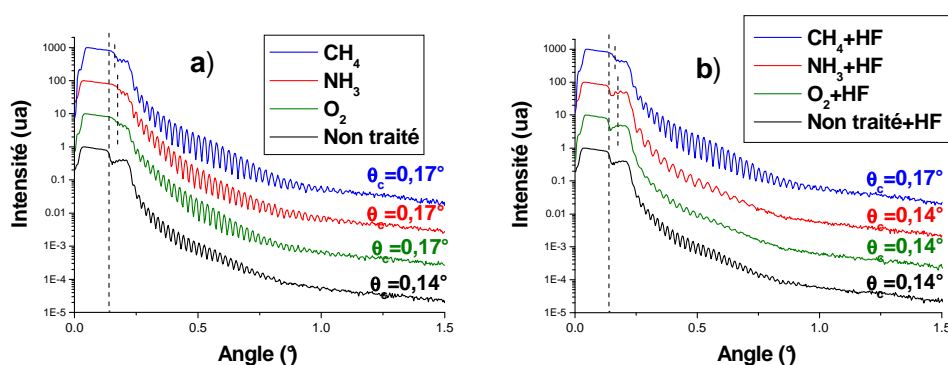


Figure 5.6 Spectres XRR du matériau LKD a) après l'exposition aux différents plasmas b) après l'exposition aux différents plasmas et le bain de HF dilué

Après les différents traitements par plasmas suivis d'un bain de HF à 0,1 %, la figure 5.6 montre qu'on retrouve l'angle critique du matériau non modifié avec les plasmas d'O<sub>2</sub> ou de NH<sub>3</sub>. Au contraire, le bain de HF après le plasma de CH<sub>4</sub> ne modifie pas l'angle critique. De plus on observe une consommation de 37 nm en O<sub>2</sub>, de 62 nm en NH<sub>3</sub> et de 2 nm en CH<sub>4</sub>, après le bain de HF.

Il est important de noter que les spectres avant et après le bain de HF du matériau non traité sont quasiment identiques (cf figure 5.6), confirmant la non modification du matériau LKD par une solution de HF diluée à 0,1 %. On note simplement une légère consommation de 2 nm de matériau par le bain de HF.

L'ensemble de ces résultats XRR montre que le bain de HF enlève la couche modifiée qui s'est formée pendant les traitements par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>. Le matériau sous cette couche a alors une densité voisine de celle du matériau non modifié. Dans le cas du matériau traité en plasma de CH<sub>4</sub>, l'épaisseur de matériau consommée par la solution de HF est très faible (2 nm), et identique à celle consommée sur le matériau initial. De plus, la densité de la surface est plus importante après le plasma de CH<sub>4</sub> que pour le matériau d'origine, et ne change pas après le bain de HF. Ces résultats indiquent qu'après le traitement par le plasma de CH<sub>4</sub>, la surface du matériau LKD est densifiée et n'est pas consommée par un bain de HF dilué à 0,1 %.

#### 5.II.4. Analyse du matériau par FTIR

Afin de déterminer une éventuelle modification structurale en profondeur du matériau, des caractérisations par FTIR ont été réalisées après les différents traitements par plasmas. Les résultats obtenus avec le matériau Zirkon sont présentés sur la figure 5.7. Les spectres ont été normalisés par

rapport à l'épaisseur de matériau restant après le traitement par plasma. Il est important de rappeler que même s'ils sont normalisés par rapport à l'épaisseur, les spectres FTIR ne peuvent pas être comparés si l'épaisseur de matériau restant n'est pas la même. Par exemple, si on a une couche modifiée en surface, sa signature sur le spectre FTIR est d'autant plus grande que le film est mince. Dans nos conditions expérimentales, après les différents traitements par plasmas, on a des épaisseurs de film restant sensiblement différentes. Cependant, cette différence représente moins de 15 % de l'épaisseur de film restant, et on pourra donc considérer cela comme négligeable en première approximation.

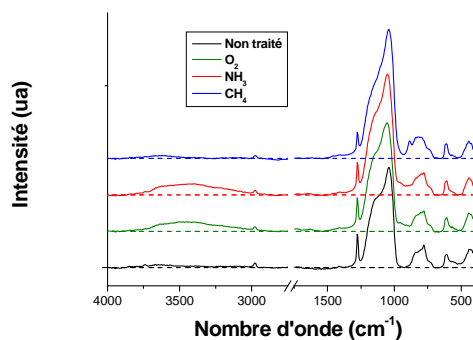


Figure 5.7 Spectre FTIR du matériau Zirkon après l'exposition aux différents plasmas

Après les traitements par les plasmas d' $O_2$  et de  $NH_3$ , on observe sur les spectres FTIR une large bande d'absorption entre les nombres d'onde  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  qui n'était pas observée sur le matériau non traité. Cette large bande est caractéristique d'une reprise d'eau dans le matériau, et est classiquement observée sur les matériaux  $SiOCH$  poreux après leur exposition à un plasma de retrait de la résine [4,6,7,9,11,12,14,15,16,22,33]. Parallèlement à l'apparition de cette bande d'absorption, un nouveau pic est observé à  $950\text{ cm}^{-1}$  et attribué à des liaisons  $Si-OH$  [34,35]. Ce pic n'est pas directement visible en raison d'un chevauchement avec le pic  $SiOSi$  majoritaire. Cependant sa présence est révélée par une absorption non nulle contrairement au matériau non traité pour ce nombre d'onde. Ces deux phénomènes reflètent la création de groupes  $-OH$  dans le matériau, qui peuvent alors se lier avec de l'eau par des liaisons hydrogène [6]. Ces groupements rendent donc le matériau hydrophile [2,6,16]. Le spectre FTIR du matériau traité avec le plasma de  $CH_4$  ne présente pas la bande d'absorption caractéristique d'une reprise d'eau. Cependant, un nouveau pic est observé à  $885\text{ cm}^{-1}$ , par rapport au matériau non traité et aux matériaux traités par les plasmas d' $O_2$  et de  $NH_3$ . Ce pic est caractéristique des liaisons  $Si-H$  [12,21]. L'analyse du spectre FTIR montre que le plasma de  $CH_4$  ne rend pas le matériau hydrophile [12].

Quel que soit le traitement par plasma étudié, on observe une modification structurelle en volume du matériau, avec l'apparition de nouvelles liaisons  $Si-OH$  et  $H_2O$  avec les plasmas d' $O_2$  et de  $NH_3$ , et de liaisons  $Si-H$  avec le plasma de  $CH_4$ .

A partir des spectres FTIR, nous pouvons déterminer la déplétion en groupements méthyle, c'est-à-dire en carbone, en calculant le rapport entre l'aire du pic  $Si-CH_3$  et l'aire du pic  $SiOSi$  (cf chapitre 2.IV.1.2) [8,33]. La déplétion en carbone est déterminée par rapport au matériau avant le traitement par plasma. La figure 5.8 montre la déplétion en méthyle en fonction des différents traitements par plasmas. Pour les trois traitements étudiés, on observe une forte déplétion en carbone ( $>25\%$ ) indiquant une modification significative du matériau. Il est intéressant de remarquer que le matériau traité avec le plasma de  $CH_4$  présente la plus forte déplétion en carbone ( $>50\%$ ). Ce résultat permet de préciser l'interprétation des analyses XPS présentées au paragraphe 5.II.1 : puisque le matériau est fortement appauvri en groupements méthyle après un traitement en  $CH_4$ , on peut supposer que le carbone observé par XPS à la surface du matériau provient essentiellement d'un dépôt carboné et non de carbone lié au silicium.

Après les différents traitements par plasmas, la position et la forme du pic des Si-O-Si sont modifiées (cf figure 5.8). Ces changements traduisent une variation structurale des liaisons Si-O-Si (changement de l'angle de la liaison). On peut visualiser un changement de la structure en déterminant le rapport des aires des pics « *cage/network* » à partir de la déconvolution proposée par Grill et al et présentée dans le chapitre 2.IV.1.2 [35]. Ce protocole de déconvolution est controversé, et nous ne nous attarderons donc pas sur la détermination précise de la structure du matériau. L'évolution du rapport « *cage/network* » ne sera utilisée que dans le but d'illustrer un changement de structure du matériau. L'évolution du rapport « *cage/network* » est déterminée par rapport au spectre FTIR obtenu sur la même plaque avant le traitement par plasma. On observe sur la figure 5.8 que pour les trois traitements par plasmas étudiés, le rapport « *cage/network* » a diminué après le traitement par plasma. La plus forte modification de la structure du matériau est obtenue avec le plasma de  $\text{NH}_3$ . Leong et al ont montré que le rapport « *cage/network* » est fortement corrélé avec les propriétés diélectriques du matériau (courant de fuites et champ de claquage) [33].

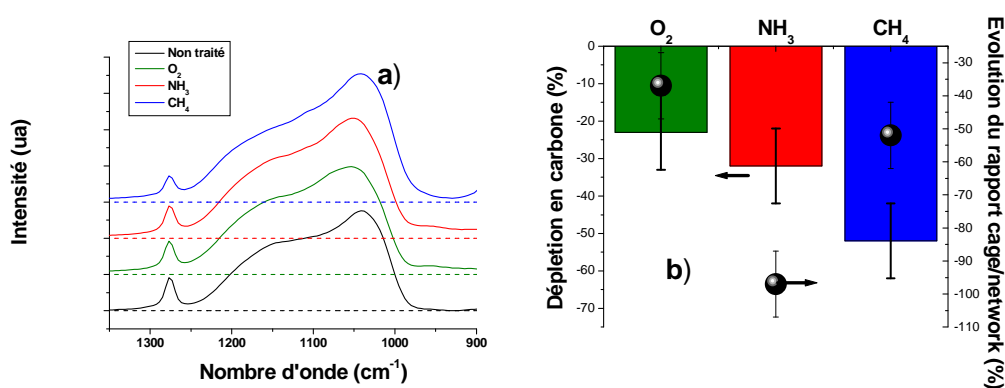


Figure 5.8 a) Zone SiOSi du matériau Zircon après exposition aux différents plasmas et b) déplétion en carbone et modification de la structure du matériau Zircon après l'exposition aux différents plasmas

L'ensemble des analyses FTIR met en évidence une modification de la structure du matériau Zircon par les différents traitements par plasmas. De nouveaux pics apparaissent (groupements Si-OH et reprise d'eau pour les plasmas d' $\text{O}_2$  et de  $\text{NH}_3$ , et Si-H pour le plasma de  $\text{CH}_4$ ). Les pics SiOSi caractéristiques du matériau sont modifiés, indiquant un changement structural du matériau. On observe aussi une déplétion en carbone du matériau pour les différents traitements par plasmas (de l'ordre de 25 % pour les plasmas d' $\text{O}_2$  et de  $\text{NH}_3$  et 50 % avec le plasma de  $\text{CH}_4$ ).

Les analyses FTIR ont aussi été réalisées sur le matériau LKD après les différents traitements par plasmas. Les spectres FTIR, la déplétion en carbone et le rapport « *cage/network* » sont représentés sur la figure 5.9. On observe les mêmes tendances sur le matériau LKD que sur le matériau Zircon :

- Apparition de liaisons Si-OH et une reprise d'eau avec les plasmas d' $\text{O}_2$  et de  $\text{NH}_3$ .
- Apparition de liaisons Si-H avec le plasma de  $\text{CH}_4$  sans reprise d'eau.
- Déplétion en carbone pour tous les traitements par plasmas, mais plus importante avec le plasma de  $\text{CH}_4$ .
- Forme des pics SiOSi modifiée indiquant un changement de structure pour tous les traitements par plasmas.

Il est important de noter que la déplétion en carbone et le rapport « *cage/network* » ne sont pas directement comparables d'un matériau à l'autre, notamment car les épaisseurs initiales des deux matériaux sont différentes. Cependant, on observe les mêmes évolutions indiquant un comportement similaire de ces deux matériaux aux différents traitements par plasmas.

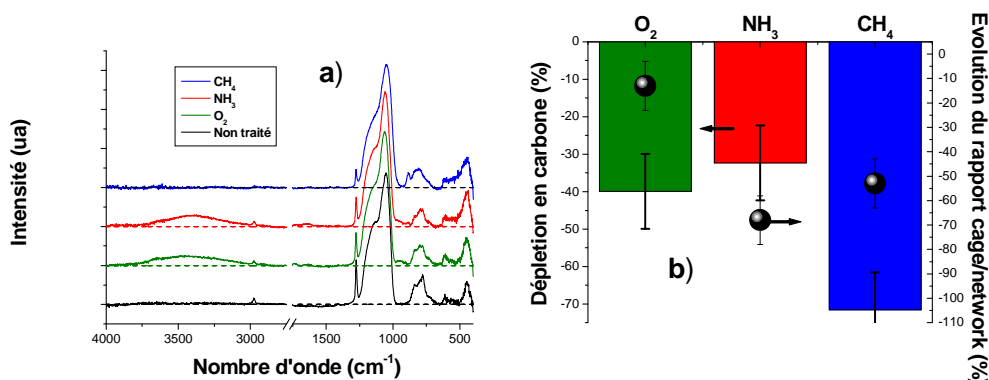


Figure 5.9 Analyses FTIR du matériau LKD après l'exposition aux différents plasmas a) spectre b) déplétion en méthyle et restructuration

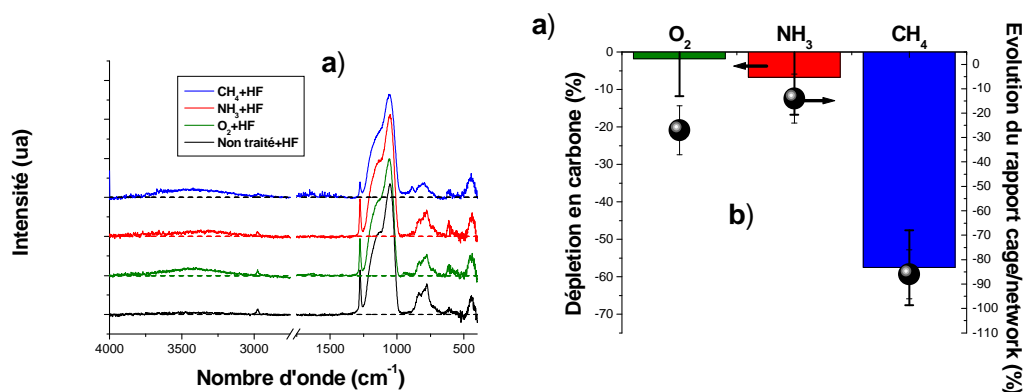


Figure 5.10 Analyses FTIR du matériau LKD après l'exposition aux différents plasmas et le bain de HF dilué a) spectre b) déplétion en méthyle et restructuration

Nous avons aussi réalisé des analyses FTIR sur le matériau LKD après les différents traitements par plasmas suivis d'un bain de HF (pour supprimer le matériau fortement modifié). Les spectres FTIR, la déplétion en carbone et l'évolution du rapport « *cage/network* » sont présentés sur la figure 5.10. L'analyse FTIR est beaucoup plus délicate. En effet, après les traitements par les plasmas et le bain de HF, on a des épaisseurs de SiOCH restant différentes. Par exemple, la plaque soumise au plasma de NH<sub>3</sub> a une épaisseur de SiOCH restant deux fois plus faible que la plaque soumise au traitement par le plasma de CH<sub>4</sub>. Cependant, certaines analyses restent valables. En particulier, on observe une très légère reprise d'eau après le bain de HF quels que soient les traitements par plasmas. Concernant la déplétion en carbone avec les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, on voit que celle-ci est beaucoup plus faible après le bain de HF qu'avant le bain de HF. On retrouve quasiment la valeur initiale du matériau non traité pour le plasma d'O<sub>2</sub>, et une valeur très proche pour le plasma de NH<sub>3</sub>, indiquant que le matériau retrouve quasiment la même quantité de méthyle après le bain de HF que le matériau non traité. Ces résultats montrent que la déplétion en groupements méthyle est essentiellement localisée dans la couche modifiée induite par le traitement par plasma. De la même façon avec les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, on observe que le rapport « *cage/network* » se rapproche de la valeur du rapport « *cage/network* » du matériau non traité après le bain de HF. Ce résultat indique que la structure du matériau redevient proche de celle du matériau non traité lorsque la couche modifiée a été enlevée par le bain de HF.

Nous avons vérifié la cohérence des résultats FTIR et XRR à l'aide d'un simple calcul. Les caractérisations XRR ont montré que l'épaisseur modifiée est de 37 et 62 nm respectivement avec les traitements par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>. L'épaisseur de matériau restant après les traitements est de 190 et 197 nm respectivement avec les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>. En supposant un modèle bicouche avec une couche modifiée ne contenant plus de carbone et un matériau non modifié sous cette couche, la déplétion en groupements méthyle calculée sur le matériau global est alors de 19 %

(37/190) avec le plasma d'O<sub>2</sub> et de 31 % (62/197) avec le plasma de NH<sub>3</sub>. L'estimation de la déplétion en carbone avec les analyses FTIR est de 40 % et 32 % respectivement après les traitements par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>. Les deux techniques de calcul donnent donc des valeurs comparables pour les deux plasmas. Les différences de valeurs entre ces modes de calculs peuvent s'expliquer par deux raisons principales.

- 1) D'une part, l'estimation du rapport SiCH<sub>3</sub>/SiOSi sur le spectre FTIR présente une incertitude de l'ordre de 10 %.
- 2) D'autre part, les mesures d'épaisseurs sont faites par XRR après le bain de HF. Dans le modèle bicouche utilisé pour le calcul, on a supposé qu'il y a une frontière abrupte entre le matériau non modifié et la couche modifiée. Il est raisonnable de penser que l'interface est plutôt graduelle, et que le bain de HF ne consomme peut-être pas tout le matériau s'il est légèrement modifié. Il reste donc probablement une couche faiblement modifiée (mais moins modifiée que la partie superficielle) à la surface du matériau après le bain de HF, qui peut fausser l'estimation de l'épaisseur.

Même si les valeurs de déplétion en carbone mesurées par les analyses FTIR et calculées à partir des épaisseurs sont sensiblement différentes, on garde des ordres de grandeurs correctes, et les mesures sont donc cohérentes.

Pour le traitement par un plasma de CH<sub>4</sub>, on note toujours une forte déplétion en carbone du matériau après le bain de HF mais cette déplétion est légèrement plus faible que celle observée avant le bain de HF. Ce faible changement de la déplétion en carbone peut s'expliquer par la faible consommation du matériau modifié (2 nm). Après le bain de HF, le rapport « *cage/network* » est encore plus faible que celui obtenu avant le bain de HF ce qui indique une modification structurelle encore plus importante. Nous proposerons dans la suite une explication à ces évolutions.

A l'aide du bain de HF, nous venons de caractériser par des analyses FTIR la partie du matériau qui n'est pas consommée par une solution de HF diluée à 0,1 %. Le matériau est alors proche du matériau initial pour les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>. En soustrayant ce spectre au spectre FTIR du matériau après le traitement par plasma, nous pouvons estimer le spectre FTIR de la couche consommée par le bain de HF. La figure 5.11 présente la soustraction des spectres FTIR avant et après le bain de HF pour les différents traitements par plasmas. Ces spectres sont donc représentatifs de la couche modifiée par le plasma et supprimée par le bain de HF.

Pour les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, l'analyse des spectres montre que la couche modifiée est un oxyde de silicium hydrophile sans groupements méthyle (structure du type SiOSi, liaisons silanol, reprise d'eau et pas de liaisons Si-CH<sub>3</sub>).

Pour le plasma de CH<sub>4</sub>, le spectre de la couche supprimée par le bain de HF est très différent. Il est présenté sur la figure 5.11b afin d'améliorer l'observation. On voit tout d'abord que le pic majoritaire n'est pas à la même position que pour les deux autres traitements par plasmas. Il est alors positionné à 1018 cm<sup>-1</sup>, soit un décalage de 50 cm<sup>-1</sup> par rapport au pic principal de la couche modifiée par les plasmas d'O<sub>2</sub> ou de NH<sub>3</sub>. Dans la littérature, ce nombre d'onde est référencé comme pouvant correspondre aux liaisons O-CH<sub>3</sub> [36]. Ceci semble cohérent avec les mesures XPS, puisque le rapport O/Si est légèrement plus important après le plasma de CH<sub>4</sub> (1,2) que pour le matériau non traité (0,9). Il est alors intéressant de noter que sur le spectre FTIR après le plasma de CH<sub>4</sub>, ce pic O-CH<sub>3</sub> était inclus dans le pic Si-O-Si. Tous les calculs de déplétion de carbone et de modification de la structure (rapport « *cage/network* ») sont donc imprécis pour le plasma de CH<sub>4</sub>. Après le bain de HF, on mesurait une diminution de la déplétion en carbone qui est en fait due à une diminution de l'aire du pic SiOSi, puisqu'on a enlevé une partie des liaisons O-CH<sub>3</sub>. Cependant, la superposition des pics SiOSi et O-CH<sub>3</sub> ne permet pas d'améliorer la procédure de déconvolution en ajoutant ce pic.

Sur les spectres de la figure 5.11b, on peut observer des absorbances négatives, ce qui n'est pas physiquement possible. Ces absorbances négatives sont un artefact de la méthodologie de mesure. En effet, on suppose que le bain de HF consomme plus ou moins une couche modifiée, mais qu'il n'induit pas une modification du matériau. Ces absorbances négatives mettent donc en évidence la formation de nouvelles liaisons dans le matériau lorsqu'il est soumis à un bain de HF. Ces absorbances négatives se situent aux positions correspondant à la reprise d'eau et aux liaisons Si-OH. La solution de HF crée donc des liaisons Si-OH dans le matériau et favorise la reprise d'eau.

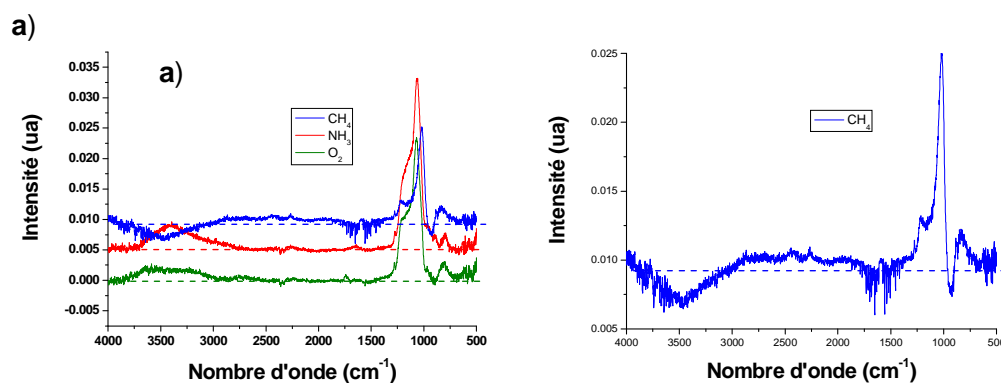


Figure 5.11 Spectre FTIR de la couche consommée par le HF à la surface du matériau LKD, après l'exposition aux différents plasmas a) O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub> b) CH<sub>4</sub>

Toutes ces analyses par FTIR ont mis en évidence que :

- après le traitement par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, le matériau présente une partie modifiée fortement appauvrie en carbone et hydrophile sur une couche proche du matériau initial
- après le traitement par le plasma de CH<sub>4</sub>, on a un matériau fortement appauvri en carbone mais qui reste hydrophobe.

Ces analyses ont été réalisées sur des plaques ne présentant pas de motifs, et sont donc représentatives du fond des tranchées. Nous allons maintenant caractériser la modification induite par les différents traitements par plasmas sur les flancs des tranchées du matériau SiOCH.

### 5.II.5. Analyse de la composition des flancs

Des plaques présentant des motifs définis dans le matériau Zirkon pour l'analyse topographique chimique par XPS en utilisant un masque dur en TiN ont été gravées avec le procédé défini au chapitre 4.II.2.3. Après la gravure et le traitement par les plasmas à base d'O<sub>2</sub>, de NH<sub>3</sub> ou de CH<sub>4</sub>, l'analyse topographique chimique par XPS a été utilisée pour estimer la composition des flancs.

La composition des flancs des tranchées après l'étape de gravure et après les différents traitements par les plasmas est présentée sur la figure 5.12. Après l'étape de gravure, on observe des espèces fluorocarbonées sur les flancs du SiOCH poreux, et très peu de titane et d'azote (cf chapitre 4.II.2.3).

Après le traitement par un plasma d'O<sub>2</sub>, on ne détecte quasiment plus de carbone sur les flancs des motifs et on observe une très forte baisse de la quantité de fluor (de 50 % à 8 %). Ces résultats indiquent une consommation du carbone des flancs du SiOCH et des espèces fluorocarbonées. Avec le plasma d'O<sub>2</sub> la surface est alors de type SiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> avec la présence de fluor

résiduel à la surface. La consommation du carbone à la surface du SiOCH poreux est en accord avec les résultats obtenus en pleines plaques.

Après le traitement par un plasma de  $\text{NH}_3$ , on observe également une surface de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y$  avec une très faible quantité de fluor et de carbone. Le traitement par le plasma de  $\text{NH}_3$  a donc quasiment consommé tout le carbone de la surface du matériau ainsi que toutes les espèces fluorocarbonées présentes sur les flancs. Il est bien connu que l'azote et l'hydrogène sont très efficaces pour consommer les couches fluorocarbonées [37]. La consommation du carbone du matériau a également été observée sur des pleines plaques. Après ce traitement par plasma, on ne détecte pas d'azote sur les flancs des structures. Ce comportement est légèrement différent de ce qui a été observé sur des plaques entières où 4 % d'azote étaient mesurés après la remise à l'air. On peut expliquer cette différence par plusieurs phénomènes. Tout d'abord, la quantité d'azote mesurée après la remise à l'air est très faible et dans l'erreur de mesure de la technique de topographie chimique par XPS. De plus, le matériau a été modifié par la gravure et peut donc se comporter différemment du matériau non traité. En particulier, la présence d'espèces fluorocarbonées sur les flancs peut consommer l'azote pour former des espèces CNF très volatiles [37].

Après le traitement par un plasma de  $\text{CH}_4$ , on observe toujours une quantité importante de carbone et de fluor sur les flancs des tranchées. Cependant, la quantité de fluor est beaucoup plus faible qu'après l'étape de gravure. Comme on vient de le rappeler, l'hydrogène est très efficace pour consommer les espèces fluorocarbonées, et on peut donc expliquer la diminution de la quantité de fluor par cette consommation, même si celle-ci n'est pas totale (il reste 15 % de fluor). La surface des flancs des tranchées est donc du type SiOCH, avec des résidus de fluor. Le carbone observé provient probablement des résidus fluorocarbonés ainsi que du dépôt d'une couche carbonée à la surface du matériau appauvri en carbone, comme cela a été observé sur les plaques sans motifs.

Il est intéressant de noter que la consommation des espèces fluorocarbonées par les traitements par plasmas est particulièrement intéressante, car la présence de fluor sur les flancs des tranchées peut conduire à la formation de trous dans le matériau diélectrique au cours de l'intégration [1]. Ces trous sont alors très dégradants en termes de défektivité et de fiabilité, et les traitements par plasmas peuvent donc jouer un rôle protecteur en diminuant fortement la quantité de fluor sur les flancs des tranchées. Cependant, ils ne permettent pas d'enlever entièrement le fluor des flancs, et un nettoyage reste donc nécessaire. De plus, le matériau n'est plus identique au matériau déposé puisqu'on ne voit plus de carbone après les traitements en  $\text{O}_2$  et en  $\text{NH}_3$ , et puisque le carbone observé après le plasma de  $\text{CH}_4$  provient probablement d'une couche surfacique.

La caractérisation des flancs des tranchées après l'exposition aux plasmas post-gravure montre donc que :

- La composition de la surface des flancs des tranchées du diélectrique est relativement similaire à celle observée sur les pleines plaques
- Les différents traitements par les plasmas permettent de consommer plus ou moins les espèces fluorocarbonées présentes sur les flancs des tranchées.

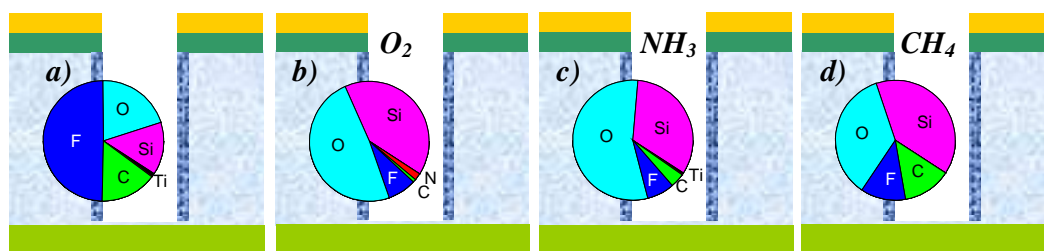


Figure 5.12 Composition des flancs des tranchées gravées dans le matériau Zirkon avec un masque en TiN a) sans traitement par plasma après la gravure, b) après le traitement par le plasma d' $O_2$ , c) après le traitement par le plasma de  $NH_3$ , d) après le traitement par le plasma de  $CH_4$

Toutes les caractérisations que nous avons utilisées (XPS, XRR et FTIR) ont donc mis en évidence la formation d'une couche de type  $SiO_xH_y$  à la surface du matériau (avec également de l'azote avec le plasma de  $NH_3$  sur une pleine plaque) pour les plasmas d' $O_2$  et de  $NH_3$ . Cette couche  $SiO_x(N_y)H_z$  ne contient pas de carbone et est riche en groupes silanol (Si-OH), ce qui entraîne une forte reprise d'eau. Cette couche est plus dense que le matériau initial, et mesure respectivement environ 40 et 60 nm pour les traitements en  $O_2$  et en  $NH_3$ . Sous cette couche, le matériau est faiblement modifié (seulement une légère reprise d'eau). Avec le plasma de  $CH_4$ , la surface du matériau est plus dense, hydrophobe et fortement carbonée. Le carbone peut être lié à l'oxygène. Sous cette couche hydrophobe, le matériau est fortement appauvri en carbone. Ces résultats sont synthétisés sur le schéma de la figure 5.13 et dans le tableau 5.3.

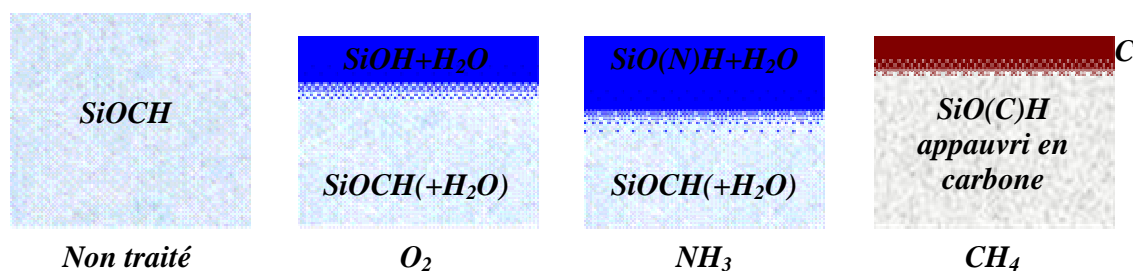


Figure 5.13 Représentation du matériau SiOCH poreux après l'exposition aux différents plasmas

	Couche supérieure			Couche inférieure	
	Compo.	Densité	Epaisseur	Compo.	Densité
$O_2$	$SiO_xH_y+H_2O$	> non traité	37 nm	SiOCH (+ $H_2O$ )	= non traité
$NH_3$	$SiO_x(N_y)H_z+H_2O$	> non traité	62 nm	SiOCH (+ $H_2O$ )	= non traité
$CH_4$	SiOCH riche en carbone	> non traité	?	SiO(C)H appauvri en C	?

Tableau 5.3 Caractéristiques du matériau poreux après l'exposition aux différents plasmas

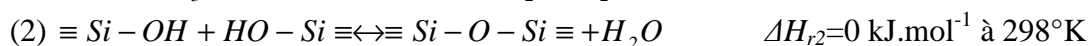
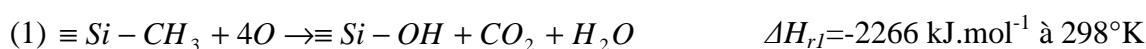
### 5.III.Mécanismes de la modification du matériau

Nous avons donc caractérisé deux matériaux SiOCH poreux après leur exposition aux trois traitements par des plasmas d' $O_2$ , de  $NH_3$  et de  $CH_4$ . En nous basant sur la littérature et sur ces caractérisations, nous allons tenter de comprendre les mécanismes qui entrent en jeu dans la modification du matériau par les traitements par plasmas, en considérant d'abord le plasma oxydant ( $O_2$ ) puis les plasmas réducteurs ( $NH_3$  et  $CH_4$ ). Nous déterminerons ensuite l'origine de l'augmentation de la constante diélectrique des matériaux SiOCH poreux lorsqu'ils sont soumis à ces traitements par plasmas.

### 5.III.1.Mécanismes d'interaction du plasma et du matériau SiOCH poreux

#### 5.III.1.1.Plasma oxydant

Nous allons tout d'abord nous intéresser au plasma d'O<sub>2</sub>. Les mécanismes d'interaction du matériau SiOCH poreux avec un plasma d'oxygène ont été fortement étudiés. Lorsqu'un matériau SiOCH est exposé à un plasma oxydant, une couche de type SiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> se forme à sa surface [18]. Selon le taux de porosité du matériau et les conditions du plasma, cette couche est plus ou moins épaisse [14]. L'oxygène peut diffuser dans le matériau et casser les liaisons Si-CH<sub>3</sub>, ce qui laisse des liaisons pendantes [8] ou forme des liaisons Si-OH [6]. Les liaisons pendantes peuvent former des groupes OH et incorporer de l'eau à la remise à l'air. Les liaisons Si-OH peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau, et le matériau devient donc hydrophile [9]. Chang et al ont proposé les mécanismes réactionnels suivants [38,39] :



$\Delta H_{ri}$  correspond à l'enthalpie de la réaction (i).

Dans la réaction (1), les liaisons Si-C et C-H sont brisées. L'oxygène réagit alors avec un hydrogène et le silicium pour former une terminaison Si-OH. Le carbone est évacué sous la forme de CO<sub>2</sub> et les deux hydrogènes restant forment de l'eau avec l'oxygène. L'équation (1) conduit donc à une déplétion en carbone et à la création de groupes silanol (Si-OH). Dans la réaction (2), deux groupements silanol voisins peuvent réagir pour re-former la matrice Si-O-Si. On forme également de l'eau. L'équation (2) conduit donc à une re-structuration du matériau.

De nombreuses études ont montré que la modification du SiOCH poreux dépend des propriétés du matériau (taux de porosité, composition ...) et des conditions du plasma (couplage, puissance ...) [4,6,8,14,22,40,41]. En particulier, plus un matériau est poreux (et avec une porosité ouverte), et plus les espèces réactives (oxygène) peuvent diffuser dans le matériau pour le dégrader en profondeur [4,14,40]. En ce qui concerne les paramètres du plasma, Xu et al ont montré que la densité d'espèces réactives jouait un rôle important dans la modification du matériau et que la modification était essentiellement gouvernée par la quantité d'espèces réactives [41].

Différents travaux ont mis en évidence que la dégradation du matériau est d'autant plus importante que le temps de procédé est long [4,5]. Une couche plus dense de type SiO<sub>x</sub> se forme à la surface du matériau [6,20]. Cette couche plus dense peut alors, sous certaines conditions du plasma, protéger le matériau en limitant la diffusion des espèces [7,18]. Hwang a montré qu'en bombardant la surface avec des ions de forte énergie, on favorise la formation de cette couche dense, et qu'on peut ainsi limiter la modification du matériau par les plasmas oxydants [7]. Ils ont montré que, pour des conditions de procédé données, il existe un seuil en énergie à partir duquel le matériau n'est plus dégradé. Sur les flancs des tranchées, et pour une énergie donnée, il existe un angle critique à partir duquel l'énergie apportée à la surface est insuffisante pour densifier le matériau et ainsi empêcher la modification de ce dernier. Les flancs sont donc toujours modifiés.

L'exposition du matériau SiOCH poreux à un plasma d'oxygène réduit l'épaisseur de ce dernier. Kondoh et al ont proposé deux mécanismes pour cette perte d'épaisseur [6]. Le premier est l'écrasement du matériau par l'action des espèces neutres. En effet, les réactions chimiques restructurent le matériau. Celui-ci devient alors plus dense, et donc son épaisseur diminue [6]. Le second phénomène apparaît simultanément en présence d'un bombardement ionique. Dans ces conditions, le matériau est pulvérisé par les ions, et donc son épaisseur diminue par gravure [6].

D'après la littérature, on peut donc dire qu'un plasma d'oxygène modifie le matériau SiOCH poreux en consommant ses groupements méthyle et en les remplaçant par des groupes Si-OH hydrophiles. On peut limiter cette dégradation en limitant la diffusion des espèces réactives du plasma avec une couche dense en surface, en diminuant la quantité d'espèces réactives, en limitant le temps d'exposition au plasma, ou en limitant la porosité.

Les caractérisations qui viennent d'être présentées montrent que les matériaux SiOCH poreux Zirkon et LKD se comportent de la même façon lorsqu'ils sont soumis à un plasma d'oxygène : une couche modifiée plus dense de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y$  appauvrie en carbone et fortement hydrophile se forme à la surface du matériau. Sous cette couche, le matériau n'est quasiment pas modifié. En se basant sur la littérature, on peut donc dire que :

- Le plasma d'oxygène conduit à la formation de liaisons Si-OH et à une consommation du carbone via la réaction (1). Ceci explique la déplétion en groupements méthyle et la présence de liaisons Si-OH que nous avons observées par FTIR.
- D'après la réaction (2), certains groupes Si-OH peuvent se combiner pour reformer des liaisons Si-O-Si. Ceci explique la modification du rapport « *cage/network* » observé par FTIR. Cependant, tous les groupements Si-OH ne participent pas à la réaction.
- Les liaisons pendantes et les groupes Si-OH formés par l'équation (1) rendent le matériau hydrophile. Ceci explique la présence d'eau (provenant probablement de l'exposition à l'atmosphère) observée par FTIR.

Avec les conditions expérimentales utilisées, le mécanisme proposé par Hwang consistant à protéger le matériau par la formation d'une couche dense à la surface du matériau ne semble pas s'appliquer. En effet, une couche plus dense se forme effectivement à la surface du matériau (observé par XRR), mais cette couche n'empêche pas la diffusion de l'eau lors de la remise à l'air. L'oxygène étant une molécule plus petite que l'eau, sa diffusion n'est probablement pas limitée par la couche densifiée. De plus, la profondeur de pénétration des ions dans les conditions de plasma utilisées est de quelques nanomètres. La densification par le bombardement ionique ne peut donc pas être responsable de la formation d'une couche dense de plusieurs dizaines de nanomètres.

D'après la littérature, la modification du matériau SiOCH poreux dépend des conditions du plasma. Nous allons étudier l'impact de l'énergie des ions, ainsi que de la densité d'espèces réactives avec le plasma d' $\text{O}_2$ .

Dans une décharge RIE, la surface de la plaque est bombardée par des ions d'énergie importante (de l'ordre de quelques centaines d'eV). Ces ions peuvent jouer un rôle très important dans la modification du matériau en densifiant la surface, en la pulvérisant, et en apportant de l'énergie pour favoriser les réactions [6]. Afin d'étudier l'impact de l'énergie des ions, nous avons utilisé la technique des coupons surélevés utilisée habituellement pour connaître les dépôts sur les parois des réacteurs pendant la gravure [30]. Comme nous l'avons montré précédemment, le champ électrique est écranté en surélevant le coupon de 6 mm [30]. Nous avons donc collé sur une plaque d'oxyde de silicium des coupons de SiOCH poreux (LKD), directement sur la plaque (pour avoir le bombardement énergétique) et surélevé de 6 mm (pour limiter l'énergie des ions). Dans ces conditions expérimentales, le coupon collé est thermalisé par la plaque de  $\text{SiO}_2$  à  $15^\circ\text{C}$  (avec une goutte d'huile entre le coupon et la plaque), alors que l'échantillon surélevé n'est pas thermalisé. Une augmentation de température de  $15^\circ\text{C}$  à  $40^\circ\text{C}$  a été mesurée pour le coupon surélevé. Nous avons vérifié sur des coupons collés sur des plaques d'oxyde de silicium que les spectres FTIR étaient identiques pour un procédé réalisé à  $15^\circ\text{C}$  et pour un procédé avec une température de  $40^\circ\text{C}$  (cf figure 5.14). La variation de température de  $15^\circ\text{C}$  à  $40^\circ\text{C}$  ne joue donc pas de rôle significatif dans la modification du matériau. Les coupons collés et surélevés ont été caractérisés par FTIR

après le traitement par le plasma d' $O_2$ . La figure 5.14 montre les spectres FTIR ainsi obtenus. Pour les deux coupons, on a des spectres FTIR identiques avec environ 30 % de déplétion en groupements méthyle. L'énergie des ions ne semble donc pas jouer un rôle significatif dans la modification du matériau, puisque la modification est identique pour les deux énergies d'ions étudiées (une dizaine d'eV et quelques centaines d'eV). Ceci est cohérent avec l'analyse des flancs des tranchées qui a montré une composition de la surface des flancs similaire à celle de la surface des plaques sans motifs.

Le second paramètre étudié est la densité d'espèces réactives dans le plasma. Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, en gardant les autres conditions expérimentales identiques, nous avons exposé un échantillon surélevé à un plasma généré par une puissance plus importante (800 W au lieu de 200 W). Dans ces conditions, la dissociation est beaucoup plus importante, et donc la quantité d'espèces réactives est plus élevée. Comme l'échantillon est surélevé, on n'a cependant pas d'augmentation de l'énergie des ions. Dans ces conditions, la figure 5.14 montre une modification plus importante pour le plasma effectué à 800 W (déplétion de 70 % de groupements méthyle) que pour le plasma effectué à 200 W (déplétion de 30 % de groupements méthyle) sur les échantillons surélevés. Le paramètre du plasma le plus important dans nos conditions expérimentales semble donc être la densité d'espèces réactives plus que la température (dans la gamme utilisée) et l'énergie du bombardement ionique.

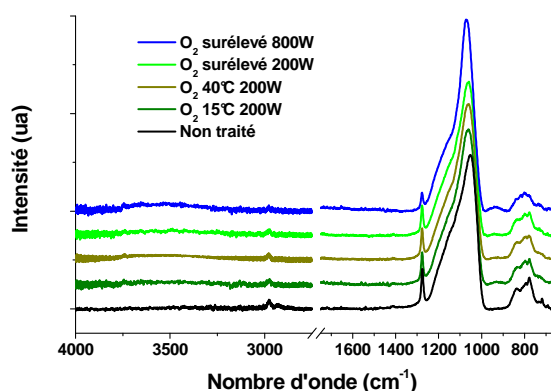


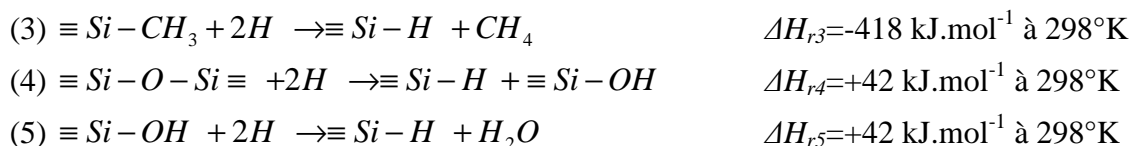
Figure 5.14 Spectre FTIR des échantillons de LKD exposés aux plasmas d' $O_2$

Dans les conditions de plasma utilisées, l'énergie des ions bombardant la surface du matériau n'est donc pas le paramètre responsable de la dégradation du matériau. Celle-ci est régie par la quantité de radicaux dans le plasma, et il faut donc utiliser un plasma peu dense pour limiter la modification du matériau par le plasma d' $O_2$ .

### 5.III.1.2. Plasmas réducteurs

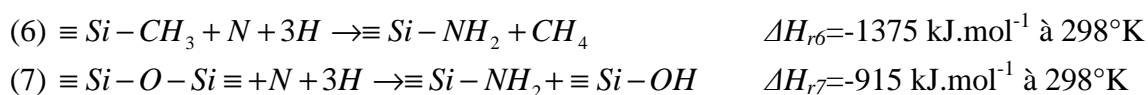
Pour les traitements par plasmas à base d'hydrogène, on trouve dans la littérature des comportements différents selon les groupes, les matériaux, et les conditions de procédés. Par exemple, certains ont montré que les plasmas d'hydrogène sans azote ne modifient pas le SiOCH poreux, alors que l'ajout d'azote dans le plasma entraîne une dégradation du matériau [16,22]. D'autres ont montré au contraire, que le matériau est moins modifié par un plasma de  $N_2/H_2$  que par un plasma d'hydrogène sans azote [10]. La modification du matériau SiOCH poreux par un plasma d'hydrogène est donc très dépendante du matériau et des conditions du plasma utilisé pour ce traitement. Les tendances les plus claires concernant l'effet des plasmas d'hydrogène ont été soulignées au cours de publications récentes. Il a été montré en particulier que comme l'hydrogène est une espèce plus petite que l'oxygène, sa diffusion est très difficile à limiter. Il peut donc diffuser plus profondément que l'oxygène dans le matériau [39]. Cependant, l'hydrogène est beaucoup moins efficace que l'oxygène pour consommer les groupements méthyle, et nécessite un apport

d'énergie par le bombardement ionique [4,39]. De plus, Worsley et al ont montré que la température joue un rôle prépondérant sur le coefficient de collage de l'hydrogène à la surface du matériau. En augmentant la température du SiOCH poreux, on augmente la probabilité de désorption d'un atome d'hydrogène adsorbé. On limite ainsi sa probabilité de réaction, et donc la dégradation du matériau par l'hydrogène. Les différentes réactions proposées par Worsley et al sont [39] :

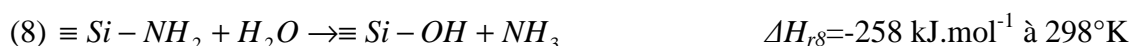


Ces réactions impliquent donc la création de terminaisons Si-H (hydrophobes), ainsi que Si-OH (hydrophiles) [6]. La forte enthalpie des réactions 4 et 5 montre que ces réactions sont peu probables. Enfin, Lazzeri et al ont montré que même si la composition et la structure du matériau restent inchangées après un plasma d'hydrogène, des réactions ont lieu profondément dans le matériau et l'hydrogène du SiOCH poreux est remplacé par l'hydrogène du plasma [42].

Quels que soient les groupes, l'utilisation d'azote dans le plasma augmente la vitesse de consommation de la résine et entraîne une modification de la surface du matériau SiOCH poreux, en le transformant en un matériau de type  $SiO_xN_yH_z$  [9,14,43]. Il est donc intéressant de préciser le rôle de l'azote. Avec le plasma de  $NH_3$ , on n'observe pas significativement de liaisons Si-H après le traitement, mais on observe des liaisons Si-OH, une reprise d'eau, un appauvrissement en carbone, une densification de la surface et une restructuration du matériau. Une étude précédente a également montré que le matériau LKD n'est pas modifié par un plasma de type « *down stream* » (c'est-à-dire une exposition aux espèces neutres du plasma uniquement) de  $H_2$ , et qu'il est partiellement modifié (appauvrissement en carbone, restructuration, formation de silanol et reprise d'eau) si on ajoute de l'azote dans le plasma. On peut donc considérer que les réactions (3), (4) et (5) ne se produisent pas dans ces conditions, et il faut donc proposer d'autres mécanismes réactionnels impliquant l'azote. A partir du calcul des enthalpies de réaction les plus probables, nous proposons le schéma suivant (cf chapitre 6.III.5) :



Avec ce schéma réactionnel, on peut expliquer la formation des liaisons Si-OH qui sont observées par FTIR. Les liaisons Si-NH<sub>2</sub> ne peuvent pas être observées par FTIR car leur absorption est englobée dans le pic de l'eau, des SiOSi et des SiOH. Cependant, la présence d'azote à la surface (observé par XPS) semble confirmer ce schéma réactionnel. Après la remise à l'air, on mesure une forte diminution de la quantité d'azote à la surface du matériau par XPS. Ceci peut s'expliquer par la réaction suivante :



Les groupements Si-NH<sub>2</sub> sont probablement remplacés par des liaisons Si-OH, qui sont alors responsables de la reprise d'eau et de l'augmentation de la constante diélectrique. Cette consommation des groupes NH<sub>2</sub> lors de la remise à l'air du matériau peut également expliquer l'absence de pic d'absorption significatif provenant de ces espèces par FTIR.

Lors de l'exposition d'un matériau SiOCH poreux à un plasma contenant de l'hydrogène et de l'azote, on peut donc dire que :

- Les liaisons Si-CH<sub>3</sub> sont brisées et sont remplacées par des liaisons Si-NH<sub>2</sub>. Le carbone quitte le matériau sous la forme de méthane. Ceci explique la déplétion en groupements méthyle observée par FTIR.
- La matrice SiOSi est rompue, et remplacée par des groupes terminaux Si-NH<sub>2</sub> et Si-OH. Ceci explique la modification du rapport « *cage/network* » observée par FTIR
- Lors de la remise à l'air du matériau, les groupes terminaux Si-NH<sub>2</sub> peuvent réagir avec l'eau de l'atmosphère pour former des groupes silanol. Ceci peut expliquer la diminution de la quantité d'azote observée par XPS après la remise à l'air. Ceci peut également expliquer la formation de groupes silanol et la reprise d'eau.

Dans le cas du plasma de CH<sub>4</sub>, on observe un matériau fortement appauvri en groupements méthyle, qui ont été remplacés par de l'hydrogène lié au silicium. Les groupements silanol et la reprise d'eau ne sont pas observés sur les spectres FTIR. Même si le FTIR n'est pas la technique la plus sensible à la reprise d'eau, on peut dire que l'éventuelle reprise d'eau par le matériau est très faible. La réaction (3), et éventuellement le schéma (4)+(5) (ce qui est peu probable au vue des enthalpies de réaction) semblent donc être les mécanismes réactionnels prépondérants. La couche carbonée observée à la surface du matériau provient du dépôt du carbone du plasma.

Lors de la remise à l'air, la réaction suivante peut avoir lieu :



Cependant, on voit sur le spectre FTIR des liaisons Si-H et pas de liaisons Si-OH (à la sensibilité de l'appareil près) après un traitement par le plasma de CH<sub>4</sub>. Ce chemin réactionnel ne se produit donc probablement pas à l'atmosphère. Ce chemin réactionnel peut par contre être responsable de la création de groupements silanol lorsque les plaques sont trempées dans un bain de HF dilué à 0,1 %. Dans ce cas, la très forte quantité d'eau peut modifier le matériau. Ceci explique la formation de liaisons silanol et la reprise d'eau après le bain de HF dilué à 0,1 %.

### 5.III.2.Modification de la constante diélectrique

Dans le cas des plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, on a vu que la proche surface était modifiée par le traitement par plasma pour donner respectivement une couche de type SiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ou SiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>N<sub>z</sub> de plusieurs dizaines de nanomètres. Cette couche peut être retirée par un bain de HF. Après le bain de HF, on retrouve une surface proche de celle du matériau avant le traitement, et le matériau est globalement identique au matériau non traité. On peut donc considérer pour ces deux traitements par plasmas un modèle bi-couche. Le plasma modifie la surface du matériau pour donner une « croûte » plus dense et de nature différente. Le matériau sous-jacent peut être considéré comme quasiment non modifié. Dans le cas du plasma de CH<sub>4</sub>, la surface est également plus dense, mais de composition chimique similaire à celle du matériau non traité. Cette couche superficielle est très peu consommée par un bain de HF dilué à 0,1 %. Le matériau sous-jacent est fortement appauvri en carbone. Cependant, le matériau ne présente pas de reprise d'eau. La surface est donc dense et riche en carbone, sur un matériau fortement appauvri en carbone. Dans ce cas, on ne peut pas estimer l'épaisseur de la couche modifiée en surface. Ces modèles ont déjà été schématisés sur la figure 5.13.

On peut donc considérer dans un premier temps que pour les traitements par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, le matériau diélectrique n'est modifié que sur quelques dizaines de nanomètres. Cette couche modifiée est plus dense, et de nature différente de celle du matériau d'origine. La

constante diélectrique de cette couche dégradée est donc probablement plus importante que celle du matériau non traité. Il est intéressant de déterminer la constante diélectrique effective du matériau poreux après les différents traitements par plasmas. Sur le matériau LKD, des constantes diélectriques effectives de 2,8, 2,5 et 2,3 respectivement ont été mesurées après les traitements par plasmas d'O<sub>2</sub>, de NH<sub>3</sub> et de CH<sub>4</sub> [12,14]. La constante diélectrique effective est donc plus importante que celle du matériau non traité qui est mesurée à 2,2.

Pour les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, en se basant sur un modèle bi-couche, on peut considérer que la capacité formée par le matériau diélectrique est l'association en série de deux capacités, provenant de la couche densifiée et du matériau non modifié. Dans ces conditions, la capacité surfacique peut s'exprimer par

$$C_{eff} = \frac{k_{eff}}{e} \epsilon_o = \left[ \left( \frac{k_m}{e_m} \right)^{-1} + \left( \frac{k_{nm}}{e_{nm}} \right)^{-1} \right]^{-1} \epsilon_o$$

Avec  $C_{eff}$  la capacité surfacique effective,  $k_{eff}$ ,  $k_m$ ,  $k_{nm}$  les constantes diélectriques effectives de la couche modifiée et du matériau non modifié, et  $e$ ,  $e_m$  et  $e_{nm}$  les épaisseurs du matériau total de la couche modifiée et du matériau non modifié ( $e=e_m+e_{nm}$ ).

On peut exprimer la constante diélectrique de la couche modifiée par la formule

$$k_m = \frac{e_m}{\frac{e}{k_{eff}} - \frac{e_{nm}}{k_{nm}}}$$

Un premier calcul donne une constante diélectrique négative pour la couche modifiée par les traitements par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>. Ceci est impossible et prouve que l'hypothèse de départ du modèle est fautive : le matériau restant sous la couche densifiée n'a donc pas la même constante diélectrique que le matériau non traité. On peut raisonnablement considérer que la couche modifiée en surface a une constante diélectrique plus forte que le matériau sous-jacent. En effet, cette couche est plus dense, contient des liaisons silanol et de l'eau, et n'a plus de groupements méthyle. Dans ces conditions, la valeur maximale que peut prendre la constante diélectrique du matériau sous-jacent est de 2,8 et 2,5 respectivement pour les matériaux traités par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>. Pour évaluer la valeur minimale que peut prendre la constante diélectrique, on peut tracer la courbe  $k_m$  en fonction de  $k_{nm}$ , d'après la formule établie ci-dessus. La figure 5.15 montre que la plus petite valeur que peut prendre la constante diélectrique est alors 2,6 et 2,4 respectivement pour les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>.

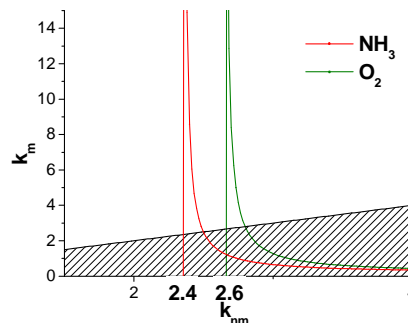


Figure 5.15 Constante diélectrique de la couche fortement modifiée en fonction de la valeur de la constante diélectrique du matériau peu modifié

Ces calculs montrent qu'après les traitements par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, le matériau sous la couche fortement modifiée est légèrement dégradé. Sous la couche surfacique, la structure « cage/network » est cependant inchangée, et la déplétion en carbone est relativement faible. Seule

une légère reprise d'eau est observée. L'augmentation de la constante diélectrique est donc attribuée à la reprise d'eau. Avec le traitement par le plasma de  $\text{CH}_4$ , la modification de la constante diélectrique est très faible. Dans ce cas, le matériau présente une forte déplétion en carbone, des liaisons Si-H et une probable restructuration (modification de la structure SiOSi). Ces observations montrent que l'augmentation de la constante diélectrique n'est pas directement liée à la quantité de carbone contenue dans le matériau et à la structure du pic SiOSi.

La constante diélectrique évolue donc différemment pour les plaques traitées avec un plasma d' $\text{O}_2$  ou de  $\text{NH}_3$ , et pour les plaques traitées avec un plasma de  $\text{CH}_4$ . Pour expliquer cette différence de comportement, il faut reprendre les spectres FTIR des matériaux après les différents traitements par plasmas. Une nette reprise d'eau est observée sur les matériaux traités en  $\text{O}_2$  ou en  $\text{NH}_3$ , et aucune reprise d'eau n'est observée sur le matériau traité en  $\text{CH}_4$ . Les deux premiers traitements rendent donc le matériau hydrophile, alors que le dernier conserve la nature hydrophobe du matériau. Comme l'eau a une constante diélectrique très élevée (de l'ordre de 80 à la température ambiante), la reprise d'eau par le matériau après les traitements par les plasmas d' $\text{O}_2$  et de  $\text{NH}_3$  peut expliquer la forte augmentation de la constante diélectrique du matériau, contrairement au matériau traité par le plasma de  $\text{CH}_4$  qui conserve la nature hydrophobe du matériau. L'augmentation de la constante diélectrique semble donc essentiellement liée à la reprise d'eau dans le matériau, et non à la déplétion en groupements méthyle du matériau.

Pour vérifier cette hypothèse, on a tracé sur la figure 5.16 la quantité d'eau mesurée par FTIR ainsi que les variations de  $k$  et la déplétion en méthyle pour les trois traitements par plasmas considérés. La quantité d'eau incorporée a été déterminée en suivant le protocole proposé par Goulet et al [34]. Ce protocole consiste en une déconvolution du pic de l'eau par trois gaussiennes : une gaussienne à  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ , une gaussienne à  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ , et une troisième à  $\sim 3650 \text{ cm}^{-1}$ . Les deux premières gaussiennes représentent la reprise d'eau, alors que la troisième est attribuée aux liaisons Si-OH isolées. On voit très clairement que la variation de la constante diélectrique est directement corrélée à la quantité d'eau incorporée, et non à la déplétion de groupements méthyle. Il est important de remarquer que les plaques traitées par les plasmas d' $\text{O}_2$  et de  $\text{NH}_3$  dont la couche superficielle a été enlevée par un bain de HF présentent une reprise d'eau très faible. Cependant, nous avons montré que leur constante diélectrique est supérieure à la constante diélectrique du matériau non modifié. Une faible reprise d'eau est donc suffisante pour induire une augmentation de la constante diélectrique.

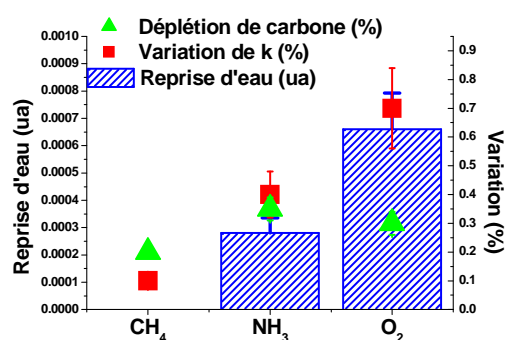


Figure 5.16 Evolution de la quantité d'eau et de la déplétion en groupements méthyle dans le matériau estimée par FTIR et de la constante diélectrique du matériau pour les plasmas de  $\text{CH}_4$ , de  $\text{NH}_3$  et d' $\text{O}_2$ . Toutes les données de cette figure sont tirées de la thèse de Nicolas Possémé [14,15].

Ces études ont donc montré que l'augmentation de la constante diélectrique est principalement reliée la reprise d'eau dans le matériau, et non à la déplétion en groupements méthyle. Pour les plasmas d' $\text{O}_2$  et de  $\text{NH}_3$ , l'augmentation induite par les traitements par plasmas est due à une couche plus dense à la surface du matériau, mais également à une faible reprise d'eau dans le matériau sous la couche modifiée. Pour le plasma de  $\text{CH}_4$ , l'augmentation de la constante

diélectrique est très faible, car le matériau reste hydrophobe. Un traitement par plasma qui garde la nature hydrophobe du matériau est donc plus intéressant qu'un traitement par plasma rendant le matériau hydrophile, même si ce dernier ne consomme pas les groupements méthyle.

## 5.IV. Propriétés de scellage des pores des plasmas utilisés

### 5.IV.1. Diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière

Pour limiter la diffusion du cuivre dans le matériau diélectrique, une barrière métallique est déposée entre le cuivre et le diélectrique. Cette barrière doit être très fine et conforme pour limiter efficacement la diffusion du cuivre sans dégrader la résistance de la ligne. C'est pourquoi les barrières métalliques devront bientôt être déposées par CVD ou par ALD. Ces techniques de dépôt utilisent des précurseurs volatils susceptibles de diffuser dans le diélectrique poreux. Pour éviter cette diffusion, la surface des tranchées doit être scellée (cf chapitre 1.IV.2).

Dans sa thèse, Nicolas Possémé a mis en évidence que les différents traitements par plasmas utilisés dans notre étude permettent de limiter la diffusion des précurseurs métalliques dans le matériau poreux pendant l'étape de dépôt de la barrière [14]. Pour cela, 10 nm de TiN ont été déposés par CVD sur le matériau LKD après les différents traitements par plasmas. Cette technique de dépôt utilise des précurseurs organométalliques (TDMAT :  $\text{Ti}-(\text{N}-(\text{CH}_3)_2)_4$ ) en phase vapeur qui peuvent diffuser dans le réseau de pores et fortement dégrader les qualités diélectriques des matériaux. La diffusion des précurseurs de ce dépôt a été évaluée par RBS (« *Rutherford Backscattering Spectroscopy* ») [15,16].

Sur les spectres RBS de la figure 5.17, le pic caractéristique du titane présente une queue aux plus faibles énergies, représentatif d'une diffusion du titane dans le matériau. Dans le cas d'un dépôt de TiN sur le matériau non traité, on observe une large queue indiquant une importante diffusion des précurseurs à travers les pores. Après les traitements par les plasmas d' $\text{O}_2$  et de  $\text{CH}_4$ , le pic du titane présente également une queue aux plus faibles énergies. Cependant, la queue de diffusion est beaucoup moins importante après les traitements par les plasmas d' $\text{O}_2$  ou de  $\text{CH}_4$  que sans les traitements par les plasmas. Ce résultat montre que les traitements ont limité la diffusion des précurseurs métalliques, même s'ils n'ont pas complètement empêché sa diffusion. Le pic du titane après le traitement en  $\text{NH}_3$  ne présente plus de queue significative. On peut donc dire que le traitement par le plasma de  $\text{NH}_3$  empêche la diffusion du TiN dans le matériau  $\text{SiOCH}$  poreux.

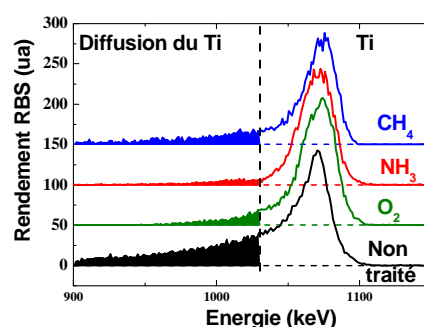


Figure 5.17 Fenêtre du titane analysée par RBS pour les différents traitements par plasmas

Ces résultats mettent en évidence un effet de scellage des pores de la surface du matériau  $\text{SiOCH}$  poreux par les traitements par plasmas qui est très efficace en  $\text{NH}_3$ , et relativement efficace en  $\text{CH}_4$  et en  $\text{O}_2$ . Ce scellage peut être attribué à la plus forte densité de la surface et à une différence de nature chimique après les traitements par plasmas (surface de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$  ou couche carbonée).

### 5.IV.2. Analyse par EP

Afin d'étudier plus précisément l'effet de scellage des pores des différents traitements par plasmas, les plaques ont également été caractérisées par ellipsométrie porosimétrique. Cette technique est basée sur le changement d'indice effectif d'un matériau lorsqu'un solvant diffuse dans celui-ci. La plaque est placée dans une enceinte isolée équipée d'un ellipsomètre spectroscopique dans laquelle diffuse un solvant. Des acquisitions d'ellipsométrie spectroscopique sont réalisées pour plusieurs pressions partielles de solvant dans la chambre. Ainsi, on peut calculer l'indice effectif du matériau dans lequel a diffusé le solvant. En connaissant les fonctions de dispersion du solvant et de la matrice du matériau, on retrouve le volume de solvant ayant pénétré dans les pores (cf chapitre 2.IV.2.2). On peut ainsi mesurer le taux de porosité ouverte d'un matériau.

Dans cette étude, le méthanol et le toluène ont été choisis comme solvant puisqu'ils ne modifient pas le matériau (cf chapitre 2.IV.2.2). On voit sur la figure 5.18 les isothermes d'adsorption et de désorption du solvant dans les pores en fonction de la pression partielle de solvant dans la chambre, pour les trois traitements par plasmas considérés.

Plusieurs phénomènes sont directement visibles sur ces courbes pour le matériau Zirkon :

- 1) Quel que soit le traitement par plasma appliqué à notre matériau, on a une diffusion du solvant dans les pores du matériau
- 2) La quantité de solvant diffusant dans les pores est plus faible après les différents traitements par plasmas. On mesure ainsi des taux de porosité de l'ordre de 40 % ou 30 % pour le traitement en  $O_2$  et 25 % ou 20 % pour les traitements en  $NH_3$  et  $CH_4$ .
- 3) La mesure du taux de porosité dépend du solvant utilisé. Le taux de porosité mesuré est plus faible lorsque la mesure est réalisée avec du toluène qu'avec du méthanol.
- 4) Après le traitement par le plasma d' $O_2$ , on a un cycle d'hystérésis significativement plus important que pour les autres traitements par plasmas ou pour le matériau sans traitement.

Ces différents points montrent que dans le cas du Zirkon, les molécules de méthanol et de toluène peuvent diffuser à travers le réseau de pores. Après les différents traitements par plasmas, les deux molécules peuvent encore diffuser dans le matériau, mais avec un comportement différent selon le solvant : le traitement par plasma limite plus la diffusion du toluène que celle du méthanol. Ces résultats montrent que la couche modifiée ne permet pas d'empêcher la diffusion du solvant et que celle-ci dépend du type de solvant utilisé.

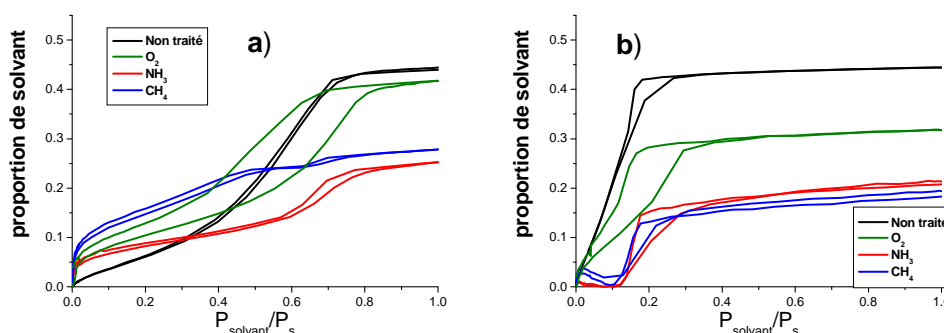


Figure 5.18 Cycles d'adsorption et de désorption a) du méthanol b) du toluène pour le matériau Zirkon exposé aux différents plasmas

Nous avons également caractérisé par EP la diffusion des solvants dans le matériau LKD après les différents traitements par plasmas. Comme avec le matériau Zirkon, les traitements par plasmas n'empêchent pas la diffusion du solvant dans le matériau LKD. Cependant, on note sur la figure 5.19 que le matériau LKD ne se comporte pas précisément de la même façon que le matériau

Zirkon. En effet, quel que soit le traitement par plasma, on observe une hystérésis entre l'adsorption et la désorption du solvant. De plus, pour les deux solvants étudiés ici, on mesure le même taux de porosité. La mesure ne dépend donc pas du solvant utilisé contrairement au matériau Zirkon. Enfin, on n'observe pas de diminution significative du taux de porosité avec les plasmas d' $O_2$  et de  $NH_3$ , alors qu'on observe une baisse du taux de porosité de l'ordre de 10 % en  $CH_4$ . Il est important de noter que l'on a utilisé un modèle ellipsométrique considérant un matériau homogène. Cependant, on a montré précédemment (cf chapitre 5.II) que le matériau n'est pas homogène après les différents traitements par plasmas. L'utilisation d'un modèle bicouche n'est cependant pas exploitable en raison de l'ensemble des incertitudes et approximations qui sont faites (approximation de l'épaisseur de la couche modifiée, approximation de l'indice de cette couche, de l'indice de la matrice ...). Ces valeurs doivent donc être considérées de façons relatives plutôt qu'absolues.

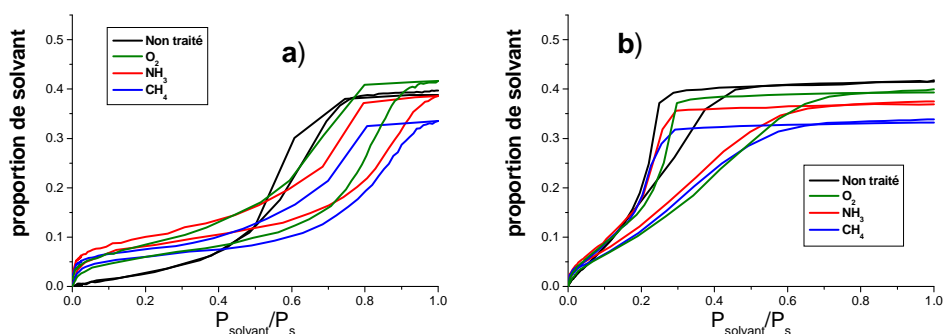


Figure 5.19 Cycles d'adsorption et de désorption a) du méthanol b) du toluène pour le matériau LKD exposé aux différents plasmas

Nous avons également étudié la diffusion du solvant dans le matériau LKD après avoir enlevé la couche modifiée par un bain de HF dilué à 0,1 %. Quel que soit le traitement par plasma utilisé, on observe sur la figure 5.20 qu'après le bain de HF, le taux de porosité mesuré redevient quasiment identique à celui du matériau avant traitement (dans l'erreur de mesure estimée à 5 %). Ces résultats montrent que le matériau sous la couche modifiée présente le même taux de porosité que le matériau non traité.

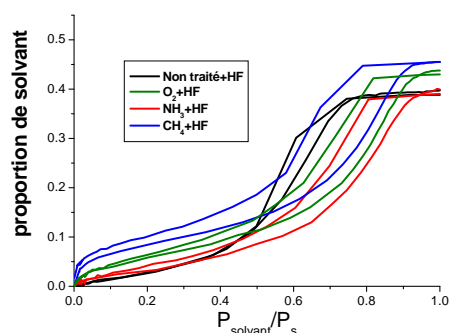


Figure 5.20 Cycles d'adsorption et de désorption du méthanol pour le matériau LKD exposé aux différents plasmas et trempés dans un bain de HF

Toutes ces caractérisations par EP mettent en évidence que :

- La couche modifiée observée après les différents traitements par plasmas n'empêche pas la diffusion du solvant dans le matériau
- La cinétique de diffusion et le taux de porosité mesurés dépendent du traitement par plasma ainsi que du solvant et du matériau

- Après le traitement par les différents plasmas, le taux de porosité mesuré est plus faible qu'avant le traitement. On retrouve la valeur du taux de porosité initiale lorsqu'on enlève la couche modifiée avec un bain de HF.

Ceci peut sembler contradictoire avec les résultats de RBS, où il a été montré que le précurseur organométallique ne diffuse quasiment plus dans le matériau après les différents traitements par plasmas, et en particulier avec le plasma de  $\text{NH}_3$ . Cette différence de comportement entre le solvant et le précurseur peut s'expliquer par la différence de taille et de nature chimique des solvants et du précurseur, et par la cinétique de dépôt de la barrière [44].

Ces analyses montrent donc que cette technique n'est pas la mieux adaptée pour évaluer la capacité d'un traitement par plasma à limiter la diffusion de la barrière métallique [45]. Cependant, ces mesures montrent également qu'un scellage des pores à la surface du matériau n'est pas indispensable pour limiter la diffusion des précurseurs organométalliques, et que la notion de scellage des pores doit être redéfinie pour un type de molécule, un type de matériau, et un procédé de dépôt.

### 5.IV.3. Analyse de structures gravées par EP

L'étude du scellage des pores sur des plaques sans motifs présentée ci-dessus est représentative du fond des tranchées. Nous avons également étudié le scellage des pores induit par les différents traitements par plasmas sur les flancs de tranchées du matériau Zirkon gravées avec un masque en TiN (cf chapitre 4.II.2.3). Pour cela, nous avons caractérisé par EP des tranchées de SiOCH poreux après les traitements par les différents plasmas d' $\text{O}_2$ , de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{CH}_4$ . Ces caractérisations ne permettent pas de remonter au taux de porosité de nos structures mais discriminent les plaques où le solvant ne diffuse pas (signature ellipsométrique constante) des plaques où le solvant diffuse (signature ellipsométrique variable avec la pression partielle de solvant), comme il a été précisé dans le chapitre 2.IV.2.2.

On voit sur les spectres ellipsométriques de la figure 5.21 qu'après l'étape de gravure, la signature ellipsométrique varie avec la pression partielle de solvant dans l'enceinte. Ce résultat montre que les espèces fluorocarbonées présentes sur les flancs n'empêchent pas la diffusion du solvant. Après les différents traitements par plasmas, la signature ellipsométrique varie également avec la pression partielle de solvant, indiquant que la diffusion du solvant n'est pas non plus limitée. Quelles que soient les conditions étudiées, il n'y a donc pas de réel scellage des pores puisque le solvant peut toujours diffuser à travers les flancs des tranchées. Cependant, il a déjà été montré que les traitements par plasmas de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{CH}_4$  empêchent la diffusion des précurseurs de dépôt dans des tranchées [13] améliorant ainsi les courants de fuite dans le diélectrique. Le résultat précédent, c'est-à-dire qu'on peut empêcher la diffusion d'une espèce (le précurseur organométallique) sans réellement boucher les pores (puisque le solvant diffuse) est donc confirmé.

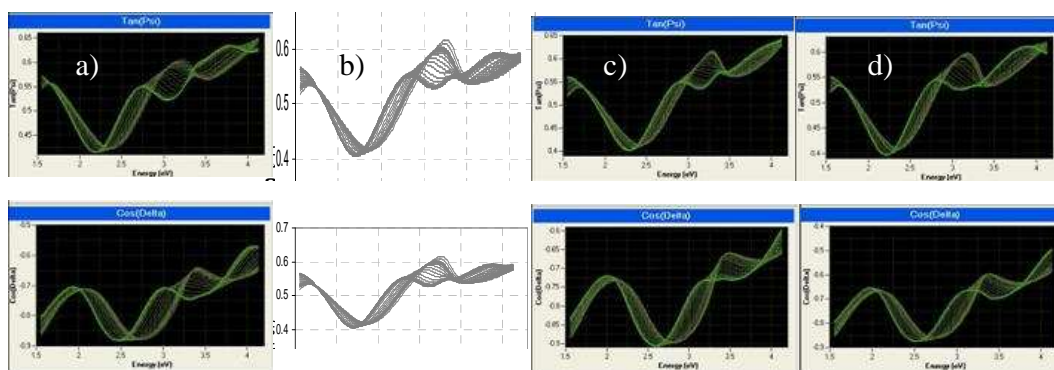


Figure 5.21 Caractérisation par EP des tranchées de matériau Zirkon a) sans traitement par un plasma post-gravure, b) après le traitement par le plasma d'O<sub>2</sub>, c) après le traitement par le plasma de NH<sub>3</sub>, d) après le traitement par le plasma de CH<sub>4</sub>. Dans tous les cas, on voit un décalage du signal ellipsométrique lorsque la pression partielle de solvant augmente dans la chambre. On a donc dans tous les cas une diffusion du solvant dans le matériau

L'ensemble de ces résultats montre que les traitements par plasmas peuvent être utilisés pour empêcher la diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière métallique sans réellement sceller les pores.

### 5.V.Application au matériau hybride

Pour s'affranchir des problèmes liés à la porosité, le matériau peut être intégré sous sa forme hybride (matrice SiOCH poreuse et porogènes). Le comportement du matériau hybride lorsqu'il est exposé aux traitements par plasmas à base d'O<sub>2</sub>, de NH<sub>3</sub> et de CH<sub>4</sub> n'a jamais été étudié. Au cours de l'intégration, le matériau hybride peut néanmoins être exposé à des plasmas de retrait de la résine. Il est donc important de vérifier que les plasmas oxydants et réducteurs ne dégradent pas le matériau, c'est-à-dire que les porogènes ne soient pas libérés, que la matrice ne soit pas modifiée, et que la libération des porogènes reste possible. Plusieurs approches peuvent être utilisées pour l'intégration du matériau hybride (cf chapitre 2.VI.1.2). La première consiste à libérer les porogènes après le polissage du cuivre. La seconde consiste à libérer les porogènes avant la métallisation. Il faut donc caractériser la surface du matériau hybride après les différents traitements par plasmas, avant la libération des porogènes (premier schéma d'intégration), et après la libération des porogènes (deuxième schéma d'intégration). C'est sur cette surface que sera déposée la barrière. Nous allons donc caractériser le matériau hybride après les différents traitements par plasmas suivis ou non de l'étape de libération des porogènes.

Le protocole de caractérisation développé pour le matériau poreux en pleines plaques sera utilisé sur le matériau hybride (XPS, XRR, FTIR, EP, mesure de k).

#### 5.V.1.Analyse de la surface par XPS

La composition de la surface du matériau hybride après les différents traitements par plasmas a été déterminée par XPS. Le tableau 5.4 rassemble les contributions et la position des différents environnements chimiques de chaque élément détecté par XPS. Les résultats sont donnés après les traitements par plasmas dans des conditions in-situ et ex-situ, ainsi qu'après l'étape de libération des porogènes. Après les traitements par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, la surface est respectivement de type SiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> et SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>. On observe une faible quantité de carbone (<5 %) et de fluor qui provient de l'effet mémoire du réacteur [30]. Ces résultats indiquent que ces traitements par plasmas consomment le carbone de la matrice du matériau (comme dans le cas du matériau poreux), et également le carbone des porogènes. Il est à noter que dans le cas du traitement par le plasma de NH<sub>3</sub>, la quantité d'azote diminue fortement après l'exposition à l'atmosphère. Après le

traitement par le plasma de CH<sub>4</sub>, la surface du matériau hybride reste de type SiOCH. En raison de la complexité de l'environnement chimique du carbone (qui peut provenir de la matrice, des porogènes, ou d'un éventuel dépôt), nous ne pouvons pas déterminer si le carbone observé provient du matériau hybride ou d'un dépôt carboné comme dans le cas du matériau poreux.

Après l'étape de libération des porogènes par un recuit thermique, on observe une composition de la surface similaire à celle observée avant le recuit.

		Si 2p	N 1s	C 1s			O 1s	F 1s	
Non traité	EL (eV)	103,4		284,7	286,4	288,9	532,5		
	%	30,5		18,3	9,4	1,3	40,6		
in-situ	NH <sub>3</sub>	EL (eV)	102,3	397,8	285,2	287,2	289,3	532,5	687
		%	42,6	21,8	1,8	0,9	0,2	23,1	9,7
	CH <sub>4</sub>	EL (eV)	102,9		284	286		532,5	
		%	28,7		35,4	1,6		34,4	
	O <sub>2</sub>	EL (eV)	102,3		284,4	286,2	288,5	532,5	686,7
		%	41,1		1,1	1,7	0,2	42,3	13,5
ex-situ	NH <sub>3</sub>	EL (eV)	102,8	398,3	284,8	286,3	288,9	532,5	687,3
		%	38,7	3,3	3,2	1,3	0,8	51,1	1,5
	CH <sub>4</sub>	EL (eV)	102,9		284,1	286,3		532,5	
		%	27,2		33,1	4		35,7	
	O <sub>2</sub>	EL (eV)	102,9		284,3	286,1	289	532,5	686,9
		%	39,7		2,2	2,1	0,2	47,4	8,4
Libération des porogènes	Non traité	EL (eV)	102,7		284,5			532,5	
		%	41,6		16,7			41,7	
	NH <sub>3</sub>	EL (eV)	102,9	398,2	284,4	286,2	289,3	532,5	
		%	42,3	1,2	5,2	1,8	0,3	49,1	
	CH <sub>4</sub>	EL (eV)	102,9		284,2	286,2		532,5	
		%	32,9		23	3,4		40,8	
	O <sub>2</sub>	EL (eV)	103		284,4	286,3	288,7	532,5	687
		%	42,9		3,5	0,8	0,4	49,6	2,9

Tableau 5.4 Composition de la surface du matériau hybride déterminée par XPS après le traitement par les différents plasmas. La composition est donnée avant et après le retrait des porogènes

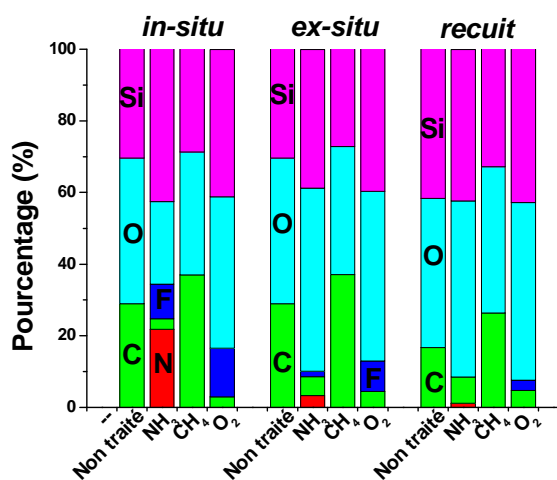


Figure 5.22 Composition de la surface du matériau hybride par XPS

Après le traitement par plasma suivi ou non du recuit de libération des porogènes, la surface du matériau hybride est donc de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y$  et  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$  avec une faible quantité de carbone, respectivement pour les plasmas d' $\text{O}_2$  et de  $\text{NH}_3$ , et de type  $\text{SiOCH}$  pour le plasma de  $\text{CH}_4$ .

### 5.V.2.Analyse par XRR

Le matériau hybride a également été caractérisé par XRR après les différents traitements par plasmas suivis ou non du recuit de libération des porogènes. Nous pouvons ainsi estimer l'épaisseur « consommée » (par la gravure ou la densification) et l'évolution de la densité de la surface. L'épaisseur est mesurée grâce à la fréquence des franges d'interférence et la densité de la surface suit la même évolution que l'angle critique de réflexion totale.

On voit sur la figure 5.23 que la valeur de l'angle critique de réflexion totale sur le matériau hybride après les différents traitements par plasmas varie peu. La densité de la surface du matériau hybride est donc peu modifiée par le traitement par plasma, malgré le changement de composition observé par XPS.

Nous avons également réalisé des analyses par XRR après l'étape de libération des porogènes (cf figure 5.23). Pour le matériau hybride n'ayant pas subi de traitement par plasma, on observe une forte diminution de l'angle critique après le recuit de libération des porogènes. Cette diminution de l'angle critique traduit une diminution de la densité de la surface qui s'explique par la création de porosité dans le matériau lors du recuit. Le matériau est donc moins dense après la libération des porogènes. Avec le traitement par un plasma d' $\text{O}_2$ , on observe une faible diminution de l'angle critique après le recuit de libération des porogènes par rapport au matériau n'ayant pas subi ce recuit. L'angle critique reste cependant plus élevé avec le plasma d' $\text{O}_2$  suivi du recuit qu'avec le recuit seul. Avec les traitements par plasmas de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{CH}_4$ , l'angle critique est quasiment identique avant et après le recuit, ce qui indique que la densité de la surface ne change pas. Quel que soit le traitement par plasma, on observe donc une densité de surface plus importante pour le matériau ayant subi un traitement par plasma et le recuit de libération des porogènes que pour le matériau n'ayant subi que le recuit de libération des porogènes.

En déterminant la période des franges d'interférence, on mesure une diminution d'épaisseur d'une dizaine de nanomètres après les différents traitements par plasmas. La consommation du matériau par les traitements par plasmas est donc très faible, en comparaison avec le matériau poreux (pour les mêmes traitements, on consomme plusieurs dizaines de nanomètres avec le matériau Zirkon). Après la libération des porogènes, l'épaisseur diminue également [46] d'une dizaine de nanomètres pour le matériau hybride sans traitement et pour le matériau hybride après les différents traitements par plasmas. Dans tous les cas, cette diminution est faible et correspond à  $\sim 4\%$  de l'épaisseur avant le recuit de libération des porogènes. De plus, la perte d'épaisseur au cours de la libération des porogènes est du même ordre de grandeur pour le matériau non traité que pour les matériaux traités par les plasmas.

La caractérisation de la surface par XRR montre donc que la densité de la surface du matériau hybride après les différents traitements par plasmas reste identique à celle du matériau hybride non traité. Par contre, après le recuit de libération des porogènes, la densité de la surface du matériau hybride traité par les différents plasmas est plus importante que la densité de la surface du matériau non traité. La consommation du matériau hybride par les différents traitements par plasmas est plus faible que celle du matériau poreux. La libération des porogènes induit une faible diminution de l'épaisseur du matériau similaire pour le matériau non traité et pour les matériaux ayant subi un traitement par plasma.

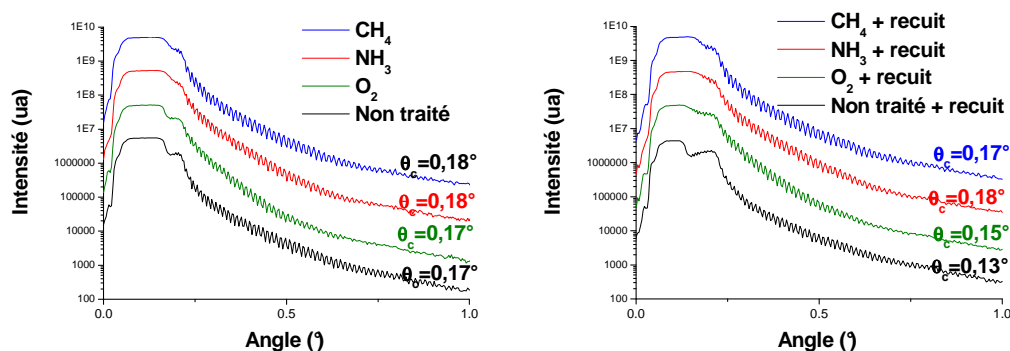


Figure 5.23 Spectre XRR du matériau hybride après les différents traitements par plasmas a) sans le retrait des porogènes, b) après le retrait des porogènes

### 5.V.3. Analyse du matériau par FTIR

La modification du volume du matériau hybride par les différents traitements par plasmas a été étudiée par FTIR. Quel que soit le traitement par plasma, les spectres FTIR de la figure 5.24 sont proches de celui du matériau hybride non traité (mêmes bandes d'absorption et pas d'apparition de nouveaux pics d'absorption). Dans le cas du traitement par plasma de  $\text{CH}_4$ , on voit une nette diminution du pic  $\text{C}=\text{O}$ . Comme ces liaisons sont caractéristiques des porogènes, on a une diminution de la quantité de porogènes dans le matériau hybride après le traitement par le plasma de  $\text{CH}_4$ . Une étude quantitative des spectres FTIR permet d'estimer la déplétion en groupements méthyle ainsi que la consommation des porogènes. On estime une déplétion en groupements méthyle de 10 %, 25 % et 45 % respectivement pour les plasmas d' $\text{O}_2$ , de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{CH}_4$  (cf figure 5.24). Les plasmas réducteurs ( $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_4$ ) semblent induire une déplétion en groupements méthyle plus importante que le plasma oxydant ( $\text{O}_2$ ) dans le matériau hybride. Pour les plasmas d' $\text{O}_2$ , de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{CH}_4$ , la déplétion en liaisons  $\text{C}=\text{O}$  est respectivement de 10 %, 20 % et 55 % (cf figure 5.24). Cette bande de vibration est la signature des porogènes (cf chapitre 2.IV.1.2.b), et sa diminution traduit donc une déplétion en porogènes qui est plus importante pour les plasmas réducteurs ( $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_4$ ) que pour le plasma oxydant ( $\text{O}_2$ ). Même si ces estimations présentent de fortes incertitudes, elles sont représentatives de l'évolution de la quantité de groupements méthyle et de porogènes dans le matériau. Les porogènes peuvent alors être présents dans le matériau sous une forme dégradée qui n'a pas de signature significative au FTIR, ou quitter le matériau.

Nous ne pouvons pas déterminer si une éventuelle reprise d'eau est induite par les différents traitements par plasmas dans le matériau hybride, car les porogènes contiennent de nombreux groupements OH. Cependant, nous pouvons noter que la bande d'absorption entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  et  $3800\text{ cm}^{-1}$  est moins importante avec le plasma de  $\text{CH}_4$ , ce qui semble cohérent avec la déplétion en porogènes et/ou l'absence de reprise d'eau observée sur le matériau poreux avec ce plasma.

Il est important de remarquer qu'après le plasma de  $\text{CH}_4$  sur le matériau hybride, on n'observe pas de liaisons Si-H. Cependant, la proximité de ces liaisons avec les liaisons Si-OH, ainsi que la faible intensité de ce pic rendent difficile sa détection. On peut donc supposer que ces liaisons existent, même si la technique n'est pas assez sensible pour les mettre en évidence.

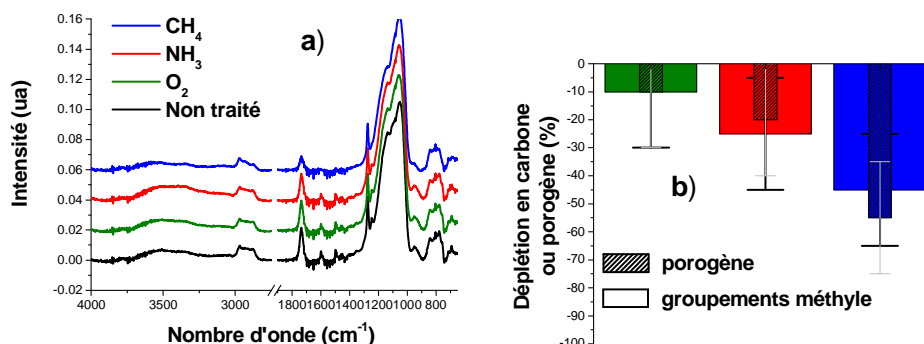


Figure 5.24 Analyses FTIR du matériau hybride après l'exposition aux différents plasmas a) spectres b) déplétion en groupements méthyle et en porogènes

Nous avons également étudié par FTIR le matériau hybride après l'étape de libération des porogènes. Quel que soit le traitement par plasma, on obtient des spectres FTIR proches (mêmes bandes d'absorption et pas de nouveaux pics) de celui du matériau hybride non traité par plasma et dont les porogènes ont été libérés (cf figure 5.25). Ce résultat montre que les différents traitements par plasmas ne semblent pas empêcher le retrait des porogènes, puisque le pic caractéristique des porogènes C=O n'est plus observé sur les spectres FTIR après le recuit de libération des porogènes. La déplétion en groupements méthyle a été estimée par rapport au matériau hybride non traité dont les porogènes ont été libérés. Comme les mesures FTIR sont réalisées sur deux plaques différentes, l'incertitude est plus importante. Des déplétions en groupements méthyle de l'ordre de 15 %, 20 % et 30 % sont respectivement estimées pour les plaques traitées par les plasmas d'O<sub>2</sub>, de NH<sub>3</sub> et de CH<sub>4</sub>. Le rapport « *cage/network* » est identique pour les plaques ayant subi un traitement par plasma que pour la plaque non traitée. On peut donc dire que pendant le recuit de libération des porogènes, la réticulation du matériau n'est pas significativement impactée par l'exposition au préalable du matériau hybride à un plasma (cf figure 5.25).

Il est très intéressant de noter que l'on n'observe pas de reprise d'eau quel que soit le traitement par plasma appliqué. Pour comprendre ce phénomène, il faut s'intéresser aux procédés de dépôt et de libération des porogènes (cf chapitre 2.VI.1.2). En effet, la libération des porogènes est réalisée à l'aide d'un recuit à 450°C pendant 60 minutes sous atmosphère contrôlée [46]. Pendant ce recuit, trois mécanismes peuvent se produire simultanément :

- Les porogènes sont dégradés et deviennent des molécules volatiles qui quittent le matériau. Ainsi, le matériau devient poreux.
- Des liaisons Si-OH peuvent réagir entre elles et former des liaisons Si-O-Si (réticulation du matériau)
- L'eau éventuellement incorporée par le matériau peut le quitter.

Le recuit de libération des porogènes peut donc reformer la matrice du matériau qui a été éventuellement dégradée par les traitements par plasmas précédant le recuit, et supprimer ainsi les liaisons Si-OH susceptibles d'induire une reprise d'eau.

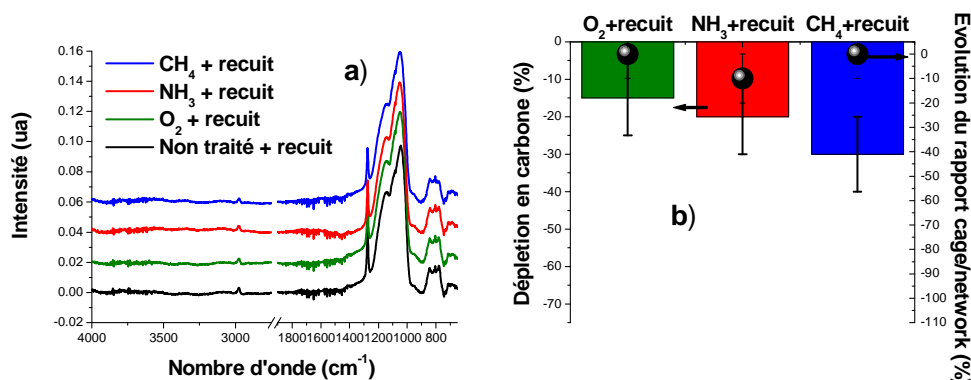


Figure 5.25 Analyses FTIR du matériau hybride après l'exposition aux différents plasmas et le recuit de libération des porogènes a) spectres b) déplétion en méthyle et restructuration

Ces résultats de FTIR montrent donc que le matériau hybride est modifié par les traitements par plasmas. Cette modification est plus importante pour les plasmas réducteurs (et en particulier pour le traitement en  $\text{CH}_4$ ) que pour le plasma oxydant et conduit à une déplétion en groupements méthyle et en porogènes. Après le recuit de libération des porogènes, quel que soit le traitement par plasma utilisé, la signature des porogènes ( $\text{C}=\text{O}$ ) n'est plus observée par FTIR et le matériau est hydrophobe. Le matériau est également appauvri en groupements méthyle par rapport au matériau non traité par plasma.

#### 5.V.4. Analyse par EP

Le taux de porosité du matériau hybride après les différents traitements par plasmas a été mesuré par ellipsométrie porosimétrique. Les caractérisations EP montrent que le matériau non traité présente un taux de porosité très faible de l'ordre de 2 % (cf chapitre 2.IV.2.3.b). Même si ce taux de porosité est compris dans l'incertitude de la mesure, une faible diffusion du solvant est possible dans le matériau. Après les traitements par les plasmas d' $\text{O}_2$  et de  $\text{CH}_4$ , on estime des taux de porosités du même ordre de grandeur que pour le matériau hybride non traité (3,5 % en  $\text{O}_2$  et <2 % en  $\text{CH}_4$ ). Avec le traitement par le plasma de  $\text{NH}_3$ , aucun décalage du spectre ellipsométrique n'est observé avec l'augmentation de la pression partielle du solvant dans la chambre (cf figure 5.26).

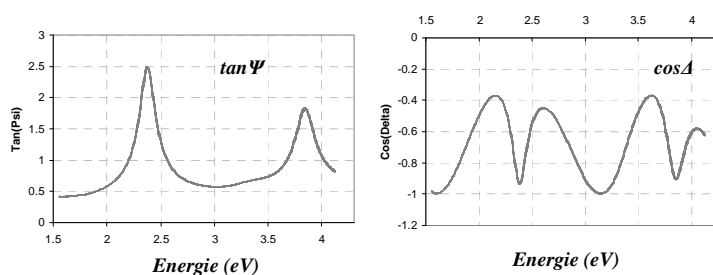
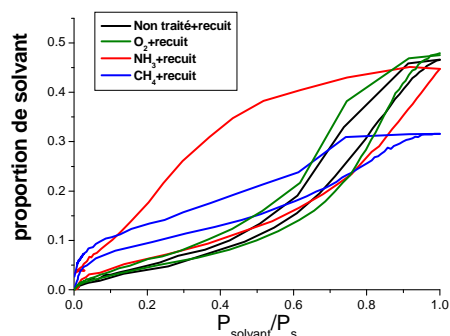


Figure 5.26 Caractérisation par EP du matériau hybride après le traitement par le plasma de  $\text{NH}_3$ . On ne voit pas de décalage du signal ellipsométrique avec l'augmentation de la pression partielle de solvant dans la chambre. On n'a donc pas diffusion de solvant dans le matériau

Les analyses par EP montrent donc qu'après les différents traitements par plasmas, le matériau hybride reste très faiblement poreux (avec les plasmas d' $\text{O}_2$  et de  $\text{CH}_4$ ) ou devient non poreux (avec le plasma de  $\text{NH}_3$ ). Les analyses FTIR ont montré une consommation partielle des porogènes après les différents traitements par plasmas avec une très faible diminution de l'épaisseur (mesurée par XRR). On pourrait donc s'attendre à la formation de pores dans le matériau hybride après les traitements par plasmas. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la

diminution de la signature des porogènes observée par FTIR sans diminution de l'épaisseur, et une mesure de taux de porosité très faible :

- 1) Les traitements par plasmas libèrent une partie des porogènes et le matériau devient poreux. Cette porosité n'est pas mesurable par EP car le méthanol ne diffuse pas dans le matériau. Pour que cette hypothèse soit valable, il faut que les porogènes soient libérés sous la forme de molécules qui puissent diffuser dans le matériau plus facilement que le méthanol.
- 2) Une partie des porogènes est modifiée par les traitements par plasmas mais reste dans le matériau. Le matériau ne devient donc pas poreux. Cette hypothèse est valable si les porogènes dégradés ne présentent plus de liaisons C=O.



**Figure 5.27 Cycles d'adsorption et de désorption du méthanol dans le matériau hybride après les différents traitements par plasmas et la libération des porogènes**

Après la libération des porogènes, on observe pour les trois traitements par plasmas une diffusion du solvant (cf figure 5.27). Des taux de porosités de l'ordre de 45 % sont mesurés avec le méthanol après la libération des porogènes pour le matériau hybride non traité, et pour le matériau hybride traité par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>. Un taux de porosité de l'ordre de 30 % est mesuré après la libération des porogènes du matériau traité par le plasma de CH<sub>4</sub>. La modification du matériau par les traitements par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> n'empêche donc pas la libération des porogènes pendant le recuit puisqu'on retrouve le même taux de porosité que pour le matériau non traité. Pour le NH<sub>3</sub>, une hystérésis importante est observée entre l'adsorption et la désorption du méthanol, qui peut s'expliquer par une croûte en surface qui ralentit la diffusion du solvant. Dans le cas du traitement par le plasma de CH<sub>4</sub>, on retrouve un taux de porosité plus faible que pour le matériau hybride non traité. Ce résultat semble confirmer la seconde hypothèse précédemment énoncée, c'est-à-dire que la diminution de la signature des porogènes sur les spectres FTIR est due à une dégradation des porogènes qui restent dans le matériau. Pendant le recuit de libération des porogènes, les porogènes non modifiés créent la porosité. Les porogènes dégradés par le traitement par plasma ne quittent pas (ou peu) le matériau. La formation d'une croûte plus dense en surface peut également empêcher ou ralentir la libération totale des résidus de porogènes. Le taux de porosité global est donc plus faible que si le matériau n'avait pas subi de traitement par plasma.

### 5.V.5.Mesure de la constante diélectrique

Nous avons mesuré la constante diélectrique de nos échantillons après la libération des porogènes. Pour cela, la capacité entre une goutte de mercure de surface connue et la plaque de silicium est mesurée à 0,1 MHz. En connaissant l'épaisseur de notre matériau (déterminée par XRR), on peut déterminer la valeur de la constante diélectrique (cf chapitre 2.IV.3).

Après le recuit de libération des porogènes, on mesure des constantes diélectriques de 2,3, 2,5, 2,5 et 3 respectivement pour le matériau non traité et pour le matériau traité par les plasmas d'O<sub>2</sub>, de NH<sub>3</sub> et de CH<sub>4</sub>. On voit donc que pour les traitements par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, la constante diélectrique est faiblement augmentée par rapport au matériau non traité (<10 %). En revanche, pour le traitement par le plasma de CH<sub>4</sub>, l'augmentation de la constante diélectrique est

beaucoup plus importante (30 %). Cette augmentation peut s'expliquer par la diminution du taux de porosité du matériau mesurée par EP, ainsi que par la présence de résidus de porogènes dans le matériau.

L'ensemble de ces résultats montre que les traitements par les plasmas modifient le matériau hybride en consommant les groupements méthyle et en modifiant ou en consommant les porogènes. La surface reste de type SiOCH après le plasma de CH<sub>4</sub>, et devient de type SiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ou SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> avec les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>. On peut noter une modification plus importante avec les plasmas réducteurs (en particulier avec le plasma de CH<sub>4</sub>) qu'avec les plasmas oxydant.

Après le recuit de libération des porogènes, et quel que soit le traitement par plasma, le matériau reste hydrophobe avec une déplétion en groupements méthyle (plus importante avec le plasma de CH<sub>4</sub>). La surface présente une densité plus importante que le matériau n'ayant subi aucun traitement par plasma. Le taux de porosité avec les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> est identique à celui du matériau non traité (45 %), ce qui indique que ces traitements n'empêchent pas la libération des porogènes. Par contre, on observe une baisse significative du taux de porosité avec le plasma de CH<sub>4</sub>. Ceci est probablement dû à la présence de résidus de porogènes dans la matrice qui n'ont pas pu être libérés par le recuit. Les porogènes modifiés pendant le traitement par plasma sont probablement moins volatils et leur diffusion peut être limitée par la couche densifiée en surface.

Après le recuit de libération des porogènes, la constante diélectrique augmente légèrement (<10 %) après les traitements par les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub>, ce qui est cohérent avec la légère modification et le caractère hydrophobe du matériau. Par contre, la constante diélectrique augmente fortement avec le traitement par le plasma de CH<sub>4</sub>, ce qui s'explique par la diminution du taux de porosité et par la présence de résidus de porogènes dans la matrice.

### **5. VI. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié le comportement des matériaux SiOCH poreux et hybride lorsqu'ils sont soumis à différents traitements par plasmas (O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>). Ces traitements par plasmas peuvent être utilisés comme des procédés de retrait de la résine et de scellage des pores.

Le matériau SiOCH poreux exposé aux plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> est modifié sur quelques dizaines de nanomètres. Cette couche plus dense en surface est de type SiO<sub>x</sub>(N<sub>y</sub>)H<sub>z</sub> et est appauvrie en groupements méthyle. Elle est hydrophile en raison de la présence de groupes silanol. Lorsque le SiOCH poreux est soumis au plasma de CH<sub>4</sub>, le matériau est fortement appauvri en groupements méthyle avec une couche carbonée plus dense en surface. Le matériau reste hydrophobe. Nous avons précisé les principaux mécanismes pouvant expliquer la modification des SiOCH poreux par les traitements par plasmas. Dans le cas d'un plasma d'oxygène, les espèces réactives diffusent dans le matériau et réagissent avec la matrice en consommant les groupements méthyle et en formant des liaisons Si-OH. Dans le cas d'un plasma à base d'hydrogène, les espèces réactives diffusent également dans le réseau de pores. En l'absence d'azote (plasma de CH<sub>4</sub>), l'hydrogène libère les groupements méthyle et forme des liaisons Si-H. En présence d'azote (plasma de NH<sub>3</sub>), les groupements méthyle sont consommés pour former des liaisons Si-NH<sub>2</sub> qui peuvent réagir avec l'eau lors de la remise à l'air pour former des liaisons silanol hydrophiles. Nous avons montré que l'augmentation de la constante diélectrique est fortement corrélée avec la reprise d'eau dans le matériau. On observe une forte augmentation de k avec un plasma d'O<sub>2</sub>, une augmentation intermédiaire avec un plasma de NH<sub>3</sub>, et une faible augmentation avec un plasma de CH<sub>4</sub> (qui conserve le caractère hydrophobe du matériau).

Nous avons montré que le matériau hybride est également modifié par les différents traitements par plasmas malgré la présence des porogènes. En effet, le matériau est appauvri en groupements méthyle et les porogènes semblent partiellement dégradés par les traitements par plasmas. La surface du matériau hybride après le traitement par plasma, suivi ou non du recuit de libération des porogènes, est proche (en termes de densité et de composition) de la surface du matériau poreux après un même plasma. Les modifications du matériau sont moins importantes pour le plasma d'oxygène que pour les plasmas à base d'hydrogène (en particulier pour le plasma de CH<sub>4</sub>). Après l'étape de retrait des porogènes, et quel que soit le traitement par plasma appliqué, le matériau est appauvri en groupements méthyle avec une couche dense en surface, mais il reste hydrophobe. Lorsque le matériau est relativement peu dégradé par le traitement par plasma (O<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>), le taux de porosité correspond à celui du matériau non traité (~45 %). Lorsque le matériau est fortement dégradé par le traitement par plasma (CH<sub>4</sub>), le taux de porosité est plus faible (~30 %), ce qui est attribué à des résidus de porogènes dans la matrice.

Après l'étape de retrait des porogènes, nous avons observé une légère augmentation de la constante diélectrique (<10 %) avec les plasmas d'O<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> en raison d'une faible modification du matériau et de l'absence de reprise d'eau. Par contre, avec le plasma de CH<sub>4</sub>, une forte augmentation de la constante diélectrique est observée à cause d'une diminution de la porosité et de la présence de résidus de porogènes.

Le matériau hybride et le matériau poreux sont donc dégradés par les traitements par plasmas post-gravure. Pour le matériau poreux, les espèces peuvent diffuser dans le réseau de pores et le matériau est donc d'autant plus modifié que les espèces du plasma sont réactives (plasma d'oxygène et plasma d'hydrogène avec de l'azote). Le matériau devient alors hydrophile, ce qui explique l'augmentation de la constante diélectrique. Pour le matériau hybride, la diffusion des espèces est limitée par la présence des porogènes, et le matériau est donc d'autant plus modifié que les espèces réactives du plasma diffusent facilement (plasmas à base d'hydrogène). Après la libération des porogènes, le matériau reste hydrophobe, mais lorsque la modification avant le recuit est trop importante, des résidus de porogènes peuvent rester dans la matrice et abaisser le taux de porosité, ce qui explique l'augmentation de la constante diélectrique. Ces résultats montrent un comportement différent en termes de modification pour les matériaux poreux et hybride. Pour limiter la modification, il semble préférable d'utiliser un plasma à base d'hydrogène avec le matériau poreux, et un plasma à base d'oxygène avec le matériau hybride.

Dans le cas de l'intégration du matériau poreux, nous avons montré que, même si les trois traitements par plasmas utilisés permettent de limiter la diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière, aucun de ces traitements n'empêche la diffusion de solvant dans le matériau pendant les caractérisations par ellipsométrie porosimétrique. Cela montre que les pores ne sont pas complètement scellés, et qu'un réel scellage des pores n'est pas nécessaire pour empêcher la diffusion de la barrière. Il serait donc plus judicieux de déterminer la notion de scellage des pores (« *pore sealing* ») pour un matériau, une molécule, et un procédé de dépôt donnés. Des analyses topographiques chimiques par XPS ont montré que les différents traitements par plasmas permettent de consommer partiellement les espèces fluorocarbonées des flancs des tranchées de SiOCH poreux. Ces traitements par plasmas peuvent donc être utilisés pour le nettoyage des flancs des structures éventuellement en association avec des procédés de nettoyage par voie humide. Du point de vue de l'intégration, un compromis doit être trouvé entre la dégradation de la constante diélectrique et la limitation de la diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière métallique.

Pour l'intégration du matériau hybride, il faudrait vérifier que les précurseurs organométalliques ne peuvent pas diffuser dans le matériau hybride après les différents traitements par plasmas, suivis ou non du recuit de libération des porogènes. Cependant, le matériau hybride présente une surface proche (en termes de densité et de composition) de celle du matériau poreux

exposé au même plasma. On peut donc supposer que pour l'étape de métallisation, les précurseurs ne diffusent pas dans le matériau hybride avec ou sans porogènes. Après la libération des porogènes, le matériau hybride reste hydrophobe et la dégradation de la constante diélectrique par les traitements par plasmas (en particulier à base d'oxygène) devrait donc être moins importante que celle du matériau poreux.

---

## 5.VII. Bibliographie du chapitre

---

- 1 T. Jacob, K. Brennan, R. Caprio, K. Mosig, J. C. Lin, H. Cox, W. Mlynko, J. Fourcher, J. Bennett, J. Wolf, R. Augur, P. Gillespie. "Voiding in Ultra Low-k Materials Proposed Mechanism, Detection and Possible Solutions." Interconnect Technology Conference, 2002. 236-238.
- 2 A. Martin Hoyas, J. Schumacher, C. M. Whelan, J. P. Celis, K. Maex. "Plasma sealing of a low-k dielectric polymer." Microelectron. Eng. 76 (2004): 32-37.
- 3 H. Cui, R. J. Carter, D. L. Moore, H. G. Peng, D. W. Gidley, P. A. Burke. "Impact of reductive N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> plasma on porous low-dielectric constant SiCOH thin films." J. Appl. Phys. 97 (2005): 113302.
- 4 R. Clergeraux, M. calafat, F. Benitez, D. Escaich, I. Savin de Larclause, P. Raynaud, J. Esteve. "Comparison between continuous and microwave oxygen plasma post-treatment on organosilicon plasma deposited layers: Effects on structure and properties." Thin Solid Films. 515 (2007): 3452-3460.
- 5 T. C. Chang, P. T. Liu, S. M. Sze, Y. L. Yang, M. S. Feng, F. M. Pan, B. T. Dai, C. Y. Chang. "The Novel Improvement of Low Dielectric Constant Methylsilsesquioxane by N<sub>2</sub>O Plasma Treatment." J. Electrochem. Soc. 146.10 (1999): 3802-3806.
- 6 E. Kondoh, T. Asano, A. Nakashima, M. Komatu. "Effect of oxygen plasma exposure of porous spin-on-glass films." J. Vac. Sci. Technol. B 18.3 (2000): 1276-1280.
- 7 S. W. Hwang, G. R. Lee, J. H. Min, S. H. Moon. "Effect of ion energy and incident angle on the modification of a porous low dielectric-constant material in an O<sub>2</sub> plasma ashing process." Surf. and Coat. Technol. 174-175 (2003): 835-838.
- 8 K. Yonekura, S. Sakamori, K. Goto, M. Matsuura, N. Fujiwara, M. Yoneda. "Investigation of ash damage to ultralow-k inorganic materials." J. Vac. Sci. Technol. B 22.2 (2004): 548-553.
- 9 T. C. Chang, Y. S. Mor, P. T. Liu, T. M. Tsai, C. W. Chen, Y. J. Mei, S. M. Sze. "The effect of ammonia plasma treatment on low-k methyl-hybrido-silsesquioxane against photoresist stripping damage." Thin Solid Films 398-399 (2001): 632-636.
- 10 S.T. Chen, G. S. Chen, T. J. Yang, T. C. Chang, W. H. Yang. "The Synergistic Effect of N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Gases in the plasma Passivation of Siloxane-Based low-k Polymer Films." Electrochem. and Solid-State Lett. 6.1 (2003): F4-F7.
- 11 A. Humbert, L. Mage, C. Goldberg, K. Junker, L. Proenca, J. B. Lhuillier. "Effect of plasma treatments on ultra low-k material properties." Microelectron. Eng. 82 (2005): 399-404.
- 12 N. Posseme, T. David, T. Chevolleau, O. Joubert. "A Novel Low-Damage Methane-Based Plasma Ash Chemistry (CH<sub>4</sub>/Ar): Limiting Metal Barrier Diffusion into Porous Low-k Materials." Electrochem. and Solid State Lett. 8.5 (2005): G112-G114.
- 13 M. Aimadeddine, V. Arnal, D. Roy, A. Farcy, T. David, T. Chevolleau, N. Posseme, J. Vitello, L. L. Chapelon, C. Guedj, Y. Brechet, F. Volpi, J. Torres. "Effect of CH<sub>4</sub> plasma on porous dielectric modification & pore sealing for advanced interconnect technology nodes." Interconnect Technology Conference 2006.
- 14 N. Posseme. "Etude de l'integration de materiaux à très faible permittivité dielectrique dans une structure Damascene pour les filières technologiques CMOS." Laboratoire des Technologies de la Microélectronique Grenoble: Université Joseph Fourier, 2005.
- 15 T. David, N. Posseme, T. Chevolleau, M. Darnon, O. Louveau, F. Louis, G. Passemard, O. Joubert. "A Study of Plasma Treatments Limiting Metal Barrier Diffusion into Porous Low-k Materials." Advanced Metallization Conf. (AMC) 2005. 405-410.

- 16 N. Posseme, T. David, T. Chevolleau, L. Vallier, P. Meininger, O. Louveau, M. Fayolle, O. Joubert. "New Ash Challenges for Porous Low-k Integration: Trade-Off Between Sidewall Film Modification and Increase in k Value." Dry Process Symposium 2004.
- 17 M. Darnon, T. Chevolleau, N. Posseme, T. David, C. Licitra, J. Torres, O. Joubert. "Porous SiOCH Modifications by O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> Plasmas Used as Ashing and Pore Sealing Steps." Plasma Etch and Strip in Microelectronics 2007.
- 18 S. Ito, Y. Homma, E. Sasaki, S. Uchimura, H. Morishima. "Application of Surface Reformed Thick Spin-on-Glass to MOS Device Planarization." J. Electrochem. Soc. 137 (1990): 1212-1218.
- 19 L. Peters. "Low-k Drives New Stripping Solutions." Semiconductor International 2002.
- 20 J. N. Sun, D. W. Gidley, Y. Hu, W. E. Frieze, E. T. Ryan. "Depth-profiling plasma-induced densification of porous low-k thin films using positronium annihilation lifetime spectroscopy." Appl. Phys. Lett. 81.8 (2002): 1447-1449.
- 21 A. Grill, V. Patel. "Interaction of Hydrogen Plasma with Extreme Low-k SiCOH Dielectrics." J. Electrochem. Soc. 151.6 (2004): F133-F134.
- 22 O. Louveau, C. Bourlot, A. Marfouré, I. Kalinovski, J. Su, G. Hills, D. Louis. "Dry ashing process evaluation for porous ULK films." Microelectron. Eng. 73-74 (2004): 351-356.
- 23 S. M. Rosnagel, H. Kim. "From PVD to CVD to ALD for interconnects and related applications." Interconnect Technology Conference 2001. 3-5.
- 24 G. Beyer, A. Satta, J. Schuhmacher, K. Maex, W. Besling, O. Kilpela, H. Sprey, G. Tempel. "Development of sub-10-nm atomic layer deposition barriers for Cu/low-k interconnects." Microelectron. Eng. 64.1-4 (2002): 233-245.
- 25 S. K. Aimera, P. D. Matz, J. Kim, P. B. Smith, S. Grunow, S. S. Papa Rao, C. Jin, T. Q. Hurd. "Plasma Damage and Pore Sealing: Increasingly Coupled ULK Integration." Future Fab Intl. 21 Jun. 2004:
- 26 V. Jousseau, M. Fayolle, C. Guedj, P. H. Haumesser, C. Huguet, F. Pierre, R. Pantel, H. Feldis, G. Passemard. "Pore Sealing of a Porous Dielectric by Using a Thin PECVD a-SiC:H Conformal Liner." J. Electrochem. Soc. 152.10 (2005): F156-F161.
- 27 T. Mourier, V. Jousseau, F. Fusalba, P. Maury, G. Passemard, P. H. Haumesser, S. Maitrejean, M. Cordeau, R. Pantel, F. Pierre, M. Fayolle, H. Feldis. "Porous low k pore sealing process study for 65 nm and below technologies." Interconnect Technology Conference 2003. 245-247.
- 28 H. Donohue, J.-C. Yeoh, S. Burgess, K. Buchanan. "Preparation of damascene trench sidewalls in CVD nano-porous ultra low k (k=2.2) films for compatibility with MOCVD diffusion barriers." Advanced Metallization Conf. (AMC) 2002. 575
- 29 H-G. Peng, D-Z. Chi, W-D. Wang, J-H. Li, K-Y. Zeng, R. S. Vallery, W. E. Frieze, M. A. Skalsey, D. W. Gildey, A. F. Yee. "Pore Sealing by NH<sub>3</sub> Plasma Treatment of Porous Low Dielectric Constant Films." J. Electrochem. Soc. 154.4 (2007): G85-G94.
- 30 T. Chevolleau, M. Darnon, T. David, N. Posseme, J. Torres, O. Joubert. "Analyses of chamber wall coatings during the patterning of ultralow-k materials with a metal hard mask: Consequences on cleaning strategies." J. Vac. Sci. Technol. B 25.3 (2007): 886-892.
- 31 N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, P. Mangiagalli. "Etching mechanisms of low-k SiOCH and selectivity to SiCH and SiO<sub>2</sub> in fluorocarbon based plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 21.6 (2003): 2432-2440.
- 32 Q. T. Le, M. R. Baklanov, E. Kesters, A. Azioune, H. Struyf, W. Boullart, J. -J. Pireaux, S. Vanhaelemeersch. "Removal of Plasma-Modified Low-k Layer Using Dilute HF: Influence of Concentration." Electrochem. Solid-State Lett. 8.7 (2005): F21-F24.

- 
- 33 W. Y. Leong, C. F. Tsang, H. Y. Li, V. Blitznetsov, L. Y. Wong, W. H. Li. "Effects of plasma treatments on structural and electrical properties of methyl-doped silicon oxide low dielectric constant film." Thin Solid Films 496.2 (2006): 402-411.
- 34 A. Goullet, C. Vallée, A. Garnier, G. Turban. "Optical spectroscopic analyses of OH incorporation into SiO<sub>2</sub> films deposited from O<sub>2</sub>/Tetraethoxysilane plasmas." J. Vac. Sci. Technol. A 18.5 (2000): 2452-2458.
- 35 A. Grill, D. A. Neumayer. "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization." J. Appl. Phys. 94.10 (2003): 6697-6707.
- 36 V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky. "Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films." Hoboken, NY: handbool of FTIR, 2003.
- 37 H. Nagai, Y. Maeda, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto. "Effects of Oxygen and Nitrogen on SiOCH Film Etching in Ultrahigh-Frequency Plasma." Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003): L326-L328.idem 45
- 38 T. C. Chang, P. T. Liu, Y. S. Mor, T. M. Tsai, W. Chen, Y. J. Mei, F. M. Pan, W. F. Wu, S. M. Sze. "Eliminating dielectric degradation of low-k organolocate glass by trimethylchlorosilane treatment." J. Vac. Sci. Technol. B 20.4 (2002): 1561-1566.
- 39 M. A. Worsley, S. F. Bent, S. M. Gates, N. C. Fuller, W. Volksen, M. Steen, T. Dalton. "Effect of plasma interactions with low-k films as a function of porosity, plasma chemistry, and temperature." J. Vac. Sci. Technol. B 23.2 (2005): 395-405.
- 40 D. Shamiryan, M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersh, K. Maex. "Comparative study of SiOCH low-k films with varied porosity ineracting with etching and cleaning plasma." J. Vac. Sci. Technol. B 20.5 (2002): 1923-1928.
- 41 S. Xu, C. Qin, L. Diao, D. Gilbert, L. Hou, A. Wiesnoski, E. Busch, R. McGowan, B. White, F. Weber. "Study of plasma-induced damage of porous ultrealow-k dielectric films during photoresist stripping." J. Vac. Sci. Technol. B 25.1 (2007): 156-163.
- 42 P. Lazzeri, G. J. Stueber, G. S. Oehrlein, R. McGowan, E. Busch, S. Pederzoli, M. Bersani, M. Anderle. "Time of flight secondary ion mass spectroscopy investigation of ultralow-k dielectric modification in hydrogen and deuterium plasmas." J. Vac. Sci. Technol. B 24.6 (2006): 2695-2701.
- 43 X. Hua, M. S. Kuo, G. S. Oehrlein, P. Lazzeri, E. Iacob, M. Anderle, C. K. Inoki, T. S. Kuan, P. Jiang, W. L. Wu. "Damage of ultralowk materials during photoresist mask stripping process." J. Vac. Sci. Technol. B 24.3 (2006): 1238-1247.
- 44 P. Revol, D. Perret, F. Bertin, F. Fusalba, V. Rouessac, A. Chabli, G. Passemard, A. Ayrat. "Porosimetry Measurement on Low Dielectric Constant - Thin Layers by Coupling Spectroscopic Ellipsometry and Solvent Adsorption-Desorption." J. of Porous Mat. 12.2 (2005): 113-121.
- 45 M. Darnon, T. Chevolleau, D. Eon, F. Bailly, L. Vallier, J. Torres, O. Joubert. "Profile control and sidewall modifications of narrow porous ULK trenches after plasma etching and pore sealing treatments." AVS 53<sup>rd</sup> Internationl Syposium and Exhibition San Francisco, Ca: 2006.
- 46 K. H. Pfeifer, E. R. Engbrecht, M. K. Gallagher,. "Late-porogen removal integration for ultra-low-k<sub>eff</sub> IMDs." Solid State Technol, June (2006):
-



---

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des problématiques liées aux procédés par plasmas dans le cadre de l'intégration d'un matériau SiOCH poreux dans les prochaines générations technologiques. Nous avons étudié les interactions des plasmas avec les matériaux afin de comprendre les mécanismes de gravure de motifs et de modification en vue d'optimiser les procédés par plasmas (gravure, retrait de la résine et scellage des pores) pour réaliser des tranchées très étroites. Deux types de masques (métallique ou organique) ont été utilisés pour transférer des motifs dans un diélectrique de type SiOCH poreux ou dans un matériau hybride (matrice SiOCH poreuse et porogènes).

Des motifs très étroits peuvent être ouverts avec un bon contrôle dimensionnel dans le masque dur en TiN (40 nm de largeur) et dans le masque organique (60 nm de largeur). Des tranchées de 100 nm de largeur ont été gravées dans le matériau SiOCH poreux et dans le matériau hybride avec un masque dur en TiN. Pour ce masque, les principales distorsions de profil sont attribuées à des dépôts de  $TiF_x$  sur les flancs, à une gravure latérale et un facettage du TiN, et à des ondulations provenant de la relaxation des contraintes résiduelles du TiN dans les lignes de diélectrique étroites. La gravure du diélectrique avec un masque en TiN requiert des plasmas relativement riches en fluor et une température du substrat élevée pour éviter le dépôt de  $TiF_x$ . De ce fait, les tranchées de SiOCH poreux présentent des profils en tonneaux et une modification importante des flancs après la gravure. Au contraire, les tranchées de matériau hybride, qui requiert des procédés de gravure moins polymérisants, présentent des profils verticaux et pas de modification significative après la gravure grâce à la présence des porogènes.

Des tranchées d'une largeur inférieure à 100 nm ont été gravées dans le matériau SiOCH poreux avec un masque organique. Pour ce masque, les principales distorsions de profil sont dues au facettage du masque organique (élargissement de la tranchée) et au dépôt d'espèces fluorocarbonées sur les flancs (rétrécissement de la tranchée). La gravure du diélectrique avec un masque organique requiert un compromis entre la consommation du masque organique et le dépôt de couches fluorocarbonées épaisses sur les flancs, ce qui peut être trouvé en adaptant le pouvoir polymérisant du plasma (en changeant la proportion de gaz polymérisant). Dans ces conditions, les tranchées de SiOCH poreux présentent des profils verticaux et une faible modification des flancs des tranchées après la gravure en raison d'un plasma suffisamment polymérisant. Par contre, le profil des tranchées de matériau hybride présente un rétrécissement de la tranchée et pas de modification significative des flancs pour les procédés de gravure protégeant le masque du facettage. Le rétrécissement est dû à un dépôt de couches fluorocarbonées trop épais sur les flancs qui est favorisé par la présence des porogènes (riches en carbone et en hydrogène) dans le matériau.

Au vu des résultats, la gravure de tranchées avec un masque en TiN est plus adaptée pour le matériau hybride alors que la gravure de tranchées avec un masque organique est plus adaptée pour le matériau SiOCH poreux. Le masque organique présente des avantages incontestables par rapport au masque en TiN, tels que l'absence d'ondulations des lignes ou de dépôts métalliques sur les flancs des tranchées et les parois du réacteur qui conduisent à des dérives de procédés.

L'exposition du matériau SiOCH poreux aux procédés post-gravure à base d' $O_2$ , de  $NH_3$  et de  $CH_4$  conduit à une modification du matériau avec un changement de densité et de composition de la surface et une déplétion en groupements méthyle dans le matériau. Pour les procédés à base d' $O_2$  et de  $NH_3$ , le matériau devient hydrophile, alors que pour le procédé à base de  $CH_4$ , le

---

matériau reste hydrophobe. La modification est d'autant plus importante que les espèces qui diffusent sont réactives (oxygène ou couple azote/hydrogène). L'augmentation de la constante diélectrique du matériau exposé au plasma est directement liée à la quantité d'eau incorporée dans le matériau. L'augmentation est importante avec le plasma d'O<sub>2</sub>, intermédiaire avec le plasma de NH<sub>3</sub>, et faible avec le plasma de CH<sub>4</sub> qui conserve le caractère hydrophobe du matériau.

L'exposition du matériau hybride aux procédés post-gravure modifie également le matériau hybride en dégradant partiellement les porogènes et en consommant une partie des groupements méthyle. Après la libération des porogènes, la surface du matériau traité est plus dense et d'une composition différente de celle du matériau non traité. Le matériau présente également une déplétion en groupements méthyle. La modification est d'autant plus importante que les espèces réactives peuvent diffuser dans le matériau (pour les plasmas à base d'hydrogène). La constante diélectrique est faiblement dégradée par les plasmas modifiant peu le matériau tels que le plasma d'O<sub>2</sub>. Lorsque la modification est trop importante, notamment avec le plasma de CH<sub>4</sub>, la constante diélectrique est dégradée par la présence de résidus de porogènes dans le matériau qui conduit à une diminution du taux de porosité.

Au vu de ces résultats, le matériau poreux est dégradé par la diffusion dans le réseau de pores d'espèces très réactives (en particulier pour les plasmas à base d'oxygène) qui le rendent hydrophile, alors que le matériau hybride est dégradé par la diffusion d'espèces réactives à fort pouvoir diffusant (en particulier pour les plasmas à base d'hydrogène) qui dégradent les porogènes.

Les traitements par plasmas post-gravure limitent la diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière métallique dans le matériau SiOCH poreux alors que la surface n'est pas complètement scellée. Pour le matériau hybride, cela reste à vérifier, même si la similarité de la composition (en termes de densité et de composition) avec le matériau poreux semble prédire un comportement identique.

L'ensemble de ces résultats montre que l'intégration du matériau SiOCH poreux avec un masque organique permet d'obtenir des tranchées avec des profils verticaux et une faible modification des flancs. Le SiOCH poreux est dégradé par les plasmas post-gravure, mais un compromis doit être trouvé entre la modification du matériau et la diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière métallique. Il semble prometteur d'utiliser un plasma à base d'hydrogène et sans azote (comme le CH<sub>4</sub>) qui conserve la nature hydrophobe du matériau et évite une dégradation trop importante de la constante diélectrique, même si le matériau est appauvri en groupements méthyle. Des procédés par plasmas de restauration peuvent être envisagés pour reformer des groupes Si-CH<sub>3</sub> dans le matériau et retrouver ainsi son intégrité après la gravure et les traitements par plasmas post-gravure.

L'intégration du matériau hybride avec un masque métallique conduit à des profils verticaux pour des tranchées de 100 nm de largeur sans modification significative du matériau. Pour graver des tranchées plus étroites, le procédé de dépôt du TiN doit être optimisé pour assurer des contraintes résiduelles plus faibles. Le matériau hybride est dégradé par les plasmas post-gravure. L'utilisation d'un plasma à base d'oxygène dont les espèces réactives diffusent peu limite la dégradation de la matrice et des porogènes pendant le procédé, et ainsi la dégradation de la constante diélectrique après le recuit de libération des porogènes. Afin de déterminer le schéma d'intégration le plus intéressant pour le matériau hybride, la diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière dans le matériau hybride avant ou après la libération des porogènes doit être examinée. Une étude de l'intégration complète avec des dispositifs électriques serait également nécessaire pour vérifier l'intérêt d'utiliser un matériau hybride en termes de performances électriques au niveau des lignes d'interconnexions.

---

Ce travail de thèse a donc permis de préciser les mécanismes de transfert de motifs et de dégradation des matériaux SiOCH poreux et hybride, pendant la gravure avec un masque métallique ou organique, et pendant les procédés par plasmas de retrait de la résine et de scellage des pores. Il s'inscrit dans la lignée du travail de thèse de Nicolas Possémé qui a notamment déterminé les mécanismes de gravure et de modification des SiOCH dense et poreux en pleine plaque et proposé des traitements par plasmas post-gravure permettant de limiter la diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière métallique. A partir de ces deux travaux de thèse, de nombreux champs d'investigation sont ouverts, tels que l'étude du contrôle dimensionnel pour la gravure de tranchées de largeur inférieure à 50 nm, et le développement des procédés post-gravure associés pour limiter la dégradation ou restaurer le matériau après la gravure. Ces études sont en cours avec des matériaux de nouvelle génération (masque et diélectrique) dans des réacteurs 300 mm, dans le cadre de trois thèses en collaboration entre ST Microelectronics, le CEA-Leti-Minatec et le LTM. Toutes ces études restent nécessaires tant que le SiOCH poreux n'est pas remplacé par les nouvelles architectures à cavité d'air pour isoler les interconnexions.



## Chapitre 6. Annexes

### **6.1. Code utilisé pour la simulation de l'ondulation des lignes de diélectrique**

Ces lignes de codes ont été définies par Jean Charles Barbé du CEA-LETI-Minatec. Ce code a ensuite été adapté pour simuler des lignes de diélectrique avec différents paramètres (dimensions, propriétés mécaniques ...). Les résultats des simulations sont donnés chapitre 4.II.2.5.

```
=====
/PMETH,OFF,0
KEYW,PR_SET,1
KEYW,PR_STRUC,1
KEYW,PR_THERM,1
FINISH
/CLEAR
/title,29092006
/FILNAME,lenomachanger,1
/PREP7
```

Temp\_amb = 0.

Residual\_stress = Lestressachanger  
Young\_Modulus=lemodulachanger

```
!=====
! Dimensions en um d'une ligne individuelle
!=====
```

```
! Units: MKS => μMKS
! Cf. Coupled Filed Guide / Chapter 1. Coupled Field Analyses / 1.2 System of Units
Lscale = 1.e6      ! Length (μm)
Dscale   = 1.e-18  ! Density (kg/μm^3)
Pscale = 1.e-6     ! Pression (MPa)
```

```

Yscale      = 1.e-6      ! Young's modulus (MPa)
Kscale      = 1.e-6      ! Thermal conductivity (pW/μm*K)
Cscale = 1.e12          ! Specific heat (pJ/kg*K)
RSVXscale   = 1e-6      ! Electrical resistivity (TOhm*μm)

```

```

t_TiN = 45e-9*Lscale
t_TEOS = 40e-9*Lscale
t_ULK = 81e-9*Lscale
t_etch = 20e-9*Lscale
t_Sub = 1e-6*Lscale

```

!\* Stocke les paramètres de géométrie et matériau dans un tableau

```

NLAY=5
*DIM,GEOM,ARRAY,NLAY,2
GEOM(1,1)= t_Sub,t_ULK-t_etch, t_etch, t_TEOS, t_TiN
GEOM(1,2)= 1, 2, 2, 3, 4

```

```

t_total=0
*DO,I,1,NLAY
  t_total=t_total+GEOM(I,1)
*ENDDO

```

```

pitch = 45.e-9*Lscale
l_simul = 1.e-6*Lscale

```

```

!=====
! Material properties
!=====

```

```

! Material properties for silicon
! Robert HULL - Properties of crystalline silicon
MP,EX,1,165.7e9*Yscale
MP,PRXY,1,0.218
MP,CTEX,1,2.616e-6
MP,DENS,1,2329*Dscale
MP,KXX,1,156*Kscale
MP,C,1,713*Cscale
MP,RSVX,1,85e-3*RSVXscale
MP,REFT,1,Temp_amb

```

```

! Material properties for Zirkon V7 (SiOCH poreux)
MP,EX,2,Young_Modulus*1e9*Yscale      ! Modul de Young
MP,PRXY,2,0.23                          ! Coeff de Poisson
MP,CTEX,2,66e-6                          ! http://www.nanocmos-eu.com/pdf/SP5\_WEB\_UPDATE.pdf
MP,DENS,2,1030*Dscale                    !
http://ieeexplore.ieee.org/iel5/8650/27411/01219764.pdf?tp=&arnumber=1219764&isnumber=27411
MP,KXX,2,0.35*Kscale                      !
http://ieeexplore.ieee.org/iel5/9737/30720/01422739.pdf?tp=&arnumber=1422739&isnumber=30720
MP,C,2,
MP,RSVX,2,5e16*RSVXscale                 !
MP,REFT,2,Temp_amb

```

! Material properties for TEOS (SiO2)

MP,EX,3,75e9\*Yscale ! <http://www.memsnet.org/material/silicondioxidesio2film/>  
 MP,PRXY,3,0.17 ! <http://www.memsnet.org/material/silicondioxidesio2film/>  
 MP,CTEX,3,0.4e-6 !  
<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=BQUARTZ>  
 MP,DENS,3,2200\*Dscale ! <http://www.memsnet.org/material/silicondioxidesio2film/>  
 MP,KXX,3,1.38\*Kscale ! <http://www.memsnet.org/material/silicondioxidesio2bulk/>  
 MP,C,3,700\*Cscale !  
<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=BQUARTZ>  
 MP,RSVX,3,1e16\*RSVXscale ! <http://www.memsnet.org/material/silicondioxidesio2bulk/>  
 $Tref\_3 = ((1-0.17)/(75e9*Yscale))*(-200e6*Yscale)/(2.616e-6-0.4e-6)$   
 MP,REFT,3,Tref\_3

! Material properties for titanium nitride (TiN)

MP,EX,4,79e9\*Yscale ! <http://www.memsnet.org/material/titaniumnitridetinbulk/>  
 MP,PRXY,4,0.25 ! <http://www.memsnet.org/material/titaniumnitridetinfilm/>  
 MP,CTEX,4,9.4e-6 !  
<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=BNTiNO>  
 MP,DENS,4,5430\*Dscale ! <http://www.memsnet.org/material/titaniumnitridetinbulk/>  
 MP,KXX,4,28.84\*Kscale ! <http://www.memsnet.org/material/titaniumnitridetinbulk/>  
 MP,C,4,  
 MP,RSVX,4,  
 $Tref\_4 = ((1-0.25)/(79e9*Yscale))*(Residual\_stress*1e6*Yscale)/(2.616e-6-9.4e-6)$   
 MP,REFT,4,-Tref\_4

!=====  
 ! Design  
 !=====

! Volumes

\*DO,I,1,NLAY  
 BLC4, 0, 0,0.5\*pitch,GEOM(I,1),L\_simul  
 BLC4,0.5\*pitch, 0, pitch,GEOM(I,1),L\_simul  
 BLC4,1.5\*pitch, 0,0.5\*pitch,GEOM(I,1),L\_simul  
 WPOFFS,0,GEOM(I,1),0  
 \*ENDDO  
 WPOFFS,0,-t\_total,0

BTOI,0.1\*pitch  
 VSEL,ALL  
 VGLUE,ALL

! Material properties assignment

YSEL=0  
 \*DO,I,1,NLAY  
 VSEL,S,LOC,Y,YSEL,YSEL+GEOM(I,1)  
 VATT,GEOM(I,2)  
 YSEL=YSEL+GEOM(I,1)  
 \*ENDDO

VSEL,S,LOC,Y,t\_Sub,t\_total

```
VSEL,R,LOC,X,0,0.5*pitch
VDELE,ALL
VSEL,S,LOC,Y,t_Sub,t_total
VSEL,R,LOC,X,1.5*pitch,2.*pitch
VDELE,ALL
```

```
VSEL,ALL
/NUMBER,1
/PNUM,MAT,1
VPLOT
```

```
!=====
! MESH
!=====
```

```
!ET,1,SOLID45      ! 3-D 8-Node Structural Solid
ET,1,SOLID95      ! 3-D 20-Node Structural Solid
VSWEEP,ALL
EPLLOT
```

```
ALLSEL,ALL
FINISH
```

```
!=====
! SOLUTION
!=====
```

```
/SOLU
ANTYPE,STATIC,NEW
!NLGEOM,ON
!AUTOTS,ON
OUTRES,ALL,ALL
PSTRES,ON          ! inclure les effets du chargement dans l'analyse buckling
```

```
TREF,Temp_amb
ALLSEL,ALL
SELTOL,0.25*pitch/LScale
ASEL,S,LOC,X,0
ASEL,A,LOC,X,2.*pitch
NSLA,S,1
```

```
D,ALL,UX,0
! DA,ALL,SYMM
ASEL,S,LOC,Z,0
ASEL,A,LOC,Z,L_Simul
NSLA,S,1
D,ALL,UZ,0
! DA,ALL,SYMM
ASEL,S,LOC,Y,0
NSLA,S,1
D,ALL,UY,0
```

```
ALLSEL,ALL
SOLVE
```

FINISH

/SOLU

ANTYPE,BUCKLE ! deuxième analyse

BUCOPT,SUBSP,3 ! USE SUBSPACE SOLUTION METHOD, EXTRACT 3 MODEs  
(specific command for a buckling analysis)

MXPAND,3 ! EXPAND 10 MODE SHAPE

SOLVE

save,,,,all

FINISH

/post1

set,list

set,first

PLDISP,2

/EOF

FINISH

## 6.II.Liste des sigles et abréviations

<b>ALD</b>	Atomic Layer Deposition	Dépôt couche par couche
<b>BARC</b>	Bottom Anti Reflective Coating	Couche anti réflexion pour la lithographie
<b>BEOL</b>	Back End Of Line	interconnexions d'un circuit intégré
<b>BT</b>	Breakthrough	Etape courte et physique d'un plasma servant à percer une surface
<b>CCD</b>	Charge Coupled Device	détecteur à couplage de charge
<b>CL</b>	Carbon-rich Layer	Matériau de masque dur organique (fourni par RHEM)
<b>CMOS</b>	Complementary Metal Oxide Semiconductor	Filière technologique MOS présentant à la fois des transistors à canal n et p
<b>CMP</b>	Chemical Mechanical Polishing	Polissage mécano-chimique
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition	Dépôt chimique en phase vapeur
<b>DRM</b>	Dipol Ring Magnet	Chambre de gravure MERIE commercialisée par TEL
<b>EP</b>	Ellipsometric Porosimetry	Ellipsométrie Porosimétrique
<b>ER</b>	Etch Rate	Vitesse de gravure
<b>ESCA</b>	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	Voir XPS
<b>EY</b>	Etch Yield	Rendement de Gravure
<b>FC</b>	FluoroCarbon	Espèce fluorocarbonée
<b>FEOL</b>	Front End Of Line	Partie active d'un circuit intégré
<b>FSG</b>	Fluorine-dopped Silicon Glass	Oxyde de silicium dopé au fluor (SiOF)
<b>FTIR</b>	Fourier Transform InfraRed	Spectroscopie de transmission infrarouge par transformée de Fourier
<b>HF</b>	Fluorhydric Acid	Acide Fluorhydrique
<b>HSQ</b>	Hydrogen SilsesQuioxane	Matériau de type HSiO
<b>ICP</b>	Inductively Coupled Plasma	Plasma à couplage inductif
<b>ITRS</b>	International Technology Roadmap for Semiconductors	Feuille de route internationale des technologies des semiconducteurs
<b>ME</b>	Main Etch	Etape principale de gravure
<b>MEB</b>		Microscope Electronique à Balayage

<b>MERIE</b>	Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher	Chambre de gravure à couplage capacitif et à confinement magnétique
<b>MOS</b>	Metal Oxide Semiconductor	Type de transistor Métal/oxyde/semiconducteur le plus répandu en microélectronique
<b>MSQ</b>	Methyl SilsesQuioxane	Matériau de type SiOCH
<b>OES</b>	Optical Emission Spectroscopy	Spectroscopie d'émission optique
<b>PECVD</b>	Plasma Enhanced CVD	Dépôt CVD assisté par plasma
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition	Dépôt par pulvérisation d'une cible
<b>RBS</b>	Rutherford Back Scattering	Analyse par rétrodiffusion élastique de Rutherford
<b>RF</b>		Radio Frequences
<b>RHEM</b>	Rohm and Haas Electronic Materials	Fournisseur de produits chimiques pour la microélectronique
<b>RIE Lag</b>	Reactive Ion Etching lag	Retard à la gravure dépendant des motifs
<b>sccm</b>	Standard Cubic Centimeter per Minute	Centimètre cube par minutes dans les conditions standard
<b>SOHM</b>	Spin On Hard Mask	Matériau intermédiaire dans l'approche tri-couche (fourni par RHEM)
<b>TEL</b>	Tokyo Electron Limited	Equipementier de la microélectronique
<b>TEOS</b>	TetraEthOxySilane	Si-(O-(CH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
<b>TSMC</b>	Taiwan Semiconductor Manufacturing Company	Fondeur
<b>u.a.</b>		Unité Arbitraire
<b>uma</b>		Unité de Masse Atomique
<b>UV</b>		Ultra Violet
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Spectroscopie de photoélectrons X
<b>XRR</b>	X-Ray Reflectometry	Analyse par reflectométrie de rayons X

### 6.III.Constantes et unités

#### 6.III.1.Constantes utilisée

symbole	valeur	nom
$c$	$3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$	Célérité de la lumière
$e$	$1,6021.10^{-19} \text{ C}$	Charge élémentaire
$\epsilon_0$	$\frac{1}{36\pi.10^{-9}} = 8,8542.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$	Permittivité diélectrique du vide
$h$	$6,6261 \text{ J.s}$	Constante de Planck
$k$	$1,3806.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
$\mathcal{N}_A$	$6,0221 \text{ mol}^{-1}$	Nombre d'Avogadro
$\pi$	$3,1416$	Pi

Tableau 6.1 Table des constantes

#### 6.III.2.Unités généralement utilisées en microélectronique

grandeur	unité utilisée en microélectronique	unité du système international
Longueur	Cm	0,01 m
Longueur	Pouce	0,0254 m
Masse	uma	$1,6605 \cdot 10^{-27}$ kg
Pression	mTorr	$0,13329 \text{ Pa} = 0,13329 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
Energie	eV	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,602 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
Température	°C	$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$
Capacité	F	$1 \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Débit	scm	$1,667 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $273,15 \text{ K}$

Tableau 6.2 Table des unités

### 6.III.3.Conversion des unités de pression

	Torr	mTorr	bar	mbar	Atmosphère	Pa
Torr	1	$10^3$	$1,3332 \cdot 10^{-3}$	1,3332	0,0013158	$1,3332 \cdot 10^2$
mTorr	$10^{-3}$	1	$1,3332 \cdot 10^{-6}$	$1,3332 \cdot 10^{-3}$	$1,3158 \cdot 10^{-6}$	$1,3332 \cdot 10^{-1}$
bar	$7,5006 \cdot 10^2$	$7,5006 \cdot 10^5$	1	$10^3$	$9,8692 \cdot 10^{-1}$	$10^5$
mbar	$7,5006 \cdot 10^{-1}$	$7,5006 \cdot 10^2$	$10^{-3}$	1	$9,8692 \cdot 10^{-4}$	$10^2$
Atmosphère	$7,60 \cdot 10^2$	$7,60 \cdot 10^5$	1,0133	$1,0133 \cdot 10^3$	1	$1,0133 \cdot 10^5$
Pa	$7,5006 \cdot 10^{-3}$	7,5006	$10^{-5}$	$10^{-2}$	$9,87 \cdot 10^{-6}$	1

Tableau 6.3 Table des conversions des unités de pression

### 6.III.4.Equivalences des grandeurs physiques

#### 6.III.4.1.Energie / Potentiel électrique

Le potentiel électrique et l'énergie peuvent être reliés par l'équation :

$$E = e \cdot V$$

Avec E l'énergie, e la charge élémentaire et V le potentiel électrique.

Une particule avec une charge accélérée par un potentiel électrique V acquiert l'énergie eV. Ainsi, on peut considérer que le potentiel électrique (en V) correspond à une énergie (en eV).

#### 6.III.4.2.Température / Energie

L'énergie et la température peuvent être reliées par la constante, en considérant l'équation :

$e \cdot V = kT$  (ici, e est la charge élémentaire, et V un potentiel électrique e.V est une énergie qui vaut 1 eV si V=1 Volt).

Ainsi, on considère généralement qu'1 eV correspond à 11605 K, et réciproquement que 1 K équivaut à  $8,6170 \cdot 10^{-5}$  eV.

#### 6.III.4.3.Longueur d'onde / Nombre d'onde / Fréquence / Energie

La longueur d'onde, le nombre d'onde, la fréquence et l'énergie d'une onde sont reliées par la vitesse de l'onde et la constante de planck. Ainsi, on a dans le vide :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$E = h\nu$$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde,  $\nu$  la fréquence,  $c$  la célérité de la lumière,  $k$  le nombre d'onde, et  $E$  l'énergie de l'onde.

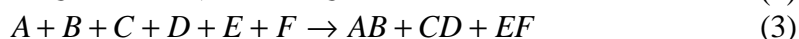
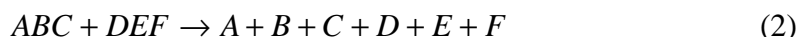
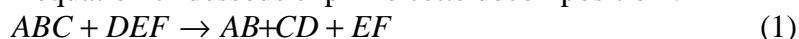
Ainsi, on peut définir une bande spectrale par la gamme de fréquence qu'elle balaye, mais également par la bande de longueurs d'ondes, de nombres d'onde, et d'énergie.

### 6.III.5.Calcul des enthalpies de réaction

#### 6.III.5.1.Méthodologie de calcul [1]

L'enthalpie de liaison est définie comme la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux, sous 1 atmosphère. Elle est toujours négative (la formation d'une liaison est nécessairement exothermique), et exprimée en  $\text{J.mol}^{-1}$ .

Les réactions chimiques peuvent toujours être décomposées en deux étapes : la rupture de toutes les liaisons de tous les réactifs ; puis la formation des produits en reformant les liaisons. L'équation ci-dessous exprime cette décomposition :



Les enthalpies des deux réactions élémentaires sont égales à la somme des enthalpies des liaisons qui sont créées par la réaction. Ainsi, dans l'exemple ci-dessus, on a

$$\Delta H_2 = -\Delta H(A-B) - \Delta H(B-C) - \Delta H(D-E) - \Delta H(E-F)$$

$$\Delta H_3 = \Delta H(A-B) + \Delta H(C-D) + \Delta H(E-F)$$

Comme l'enthalpie d'une réaction est la somme des enthalpies des réactions qui la composent, on a ici :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= -\Delta H(A-B) - \Delta H(B-C) - \Delta H(D-E) - \Delta H(E-F) + \Delta H(A-B) + \Delta H(C-D) + \Delta H(E-F)$$

$$\Delta H_1 = -\Delta H(B-C) - \Delta H(D-E) + \Delta H(C-D)$$

D'une façon générale, on peut donc calculer l'enthalpie d'une réaction par la somme des enthalpies des réactions créées, à laquelle on retire la somme des enthalpies des liaisons brisées. Les enthalpies de liaisons sont référencées dans la littérature.

Le calcul des enthalpies de réaction permet de déterminer si une réaction est thermodynamiquement possible ou non. Il est important de garder à l'esprit que la thermodynamique ne fixe cependant pas la cinétique des réactions, et que les procédés plasma sont hors équilibre thermodynamique. De plus, nous avons négligé les enthalpies de changement d'état des molécules.

**6.III.5.2. Table de données**

<b>Liaison</b>	<b>Enthalpie (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Référence</b>
H-H	-436	2
C-H	-413	2
C=O (dans CO <sub>2</sub> )	-803	2
N-H	-391	2
O-H	-463	2
O=O	-498	2,3
Si-H	-295	2
Si-C	-290	2
Si-N	-470	3
Si-O	-800	3

Tableau 6.4 Enthalpies de liaisons utilisées au cours de cette thèse

## 6.III.5.3. Table des principaux procédés par plasmas utilisés

Description	réacteur	gaz (sccm)	puissance (W)		pression (mTorr)	Champ magnétique (G)	température du substrat (°C)
			source	bias			
Procédé de gravure des matériaux diélectriques ( <b>SiO<sub>2</sub></b> , <b>SiOCH dense</b> , <b>SiOCH poreux</b> , <b>SiOCH hybride</b> ) dans le réacteur MERIE	eMax	45 CF <sub>4</sub> / 5 CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> / 200 Ar	800		200	20	15
Procédé d'étude de la tenue des masques ( <b>TiN</b> et <b>CL</b> ) dans le réacteur ICP	DPS	70 CF <sub>4</sub>	500	100	4	/	50
Procédé d'ouverture du masque en <b>TiN</b> : BT	DPS	200 Ar / 20 Cl <sub>2</sub>	1200	150	4	/	50
Procédé d'ouverture du masque en <b>TiN</b> : ME	DPS	100 Cl <sub>2</sub> / 50 Ar	600	75	8	/	50
Procédé d'ouverture du <b>SOHM</b>	eMax	45 CF <sub>4</sub> / 5 CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> / 200 Ar	800		200	20	15
Procédé d'ouverture du masque <b>CL</b>	eMax	50 NH <sub>3</sub>	600		50	20	25
Procédé de gravure du matériau <b>SiOCH poreux</b> avec un masque en TiN	DRM	87 CF <sub>4</sub> / 250 Ar	400		120	inconnu	60
Procédé de gravure du <b>matériau hybride</b> avec un masque en TiN	DRM	87 CF <sub>4</sub> / 250 Ar / 50 N <sub>2</sub>	400		120	inconnu	60
Procédé <b>post gravure</b> à base d' <b>O<sub>2</sub></b>	eMax	250 O <sub>2</sub>	200		75	0	15
Procédé <b>post gravure</b> à base de <b>NH<sub>3</sub></b>	eMax	150 NH <sub>3</sub>	350		80	0	15
Procédé <b>post gravure</b> à base de <b>CH<sub>4</sub></b>	DPS <sup>+</sup>	10 CH <sub>4</sub> / 100 Ar	800	0	5	/	250

Tableau 6.5 Procédés utilisés comme référence au cours de la thèse

### **6.IV. Bibliographie des annexes**

---

- 1 P. Arnaud. "Cours de Chimie Physique." Paris: Dunod, 1993.
- 2 G. Charlet. "CHM-19640 Thermodynamique et cinétique." Département de chimie, Faculté des sciences et de génie, Université Laval,  
[http://www.chm.ulaval.ca/chm19640/material\\_cours/documents\\_imprimables/donnees\\_thermodynamiques.pdf](http://www.chm.ulaval.ca/chm19640/material_cours/documents_imprimables/donnees_thermodynamiques.pdf) [page consultée le 03 août 2007].
- 3 "Bond enthalpies in gaseous diatomic species." <http://www.webelements.com> [page consultée le 03 août 2007]

## Table des Figures

Figure 1.1 Loi de Moore a) telle qu'elle a été décrite par G. Moore en 1965 b) qui a été suivie par la microélectronique .....	4
Figure 1.2 Evolution du diamètre des plaques de silicium .....	5
Figure 1.3 Photo d'un plasma .....	7
Figure 1.4 Mécanisme de pulvérisation .....	9
Figure 1.5 Transfert de motifs d'un masque dans un matériau a) avant le transfert b) après le transfert .....	10
Figure 1.6 Exemple de profils qui peuvent résulter d'une gravure a) isotrope b) parfaite c) avec des couches de passivation trop épaisses (dessinées en vert).....	12
Figure 1.7 Photo d'un circuit intégré présentant dix niveaux d'interconnexions .....	13
Figure 1.8 Schéma d'interconnexions : deux lignes conductrices voisines sur un plan de masse ....	13
Figure 1.9 Description de l'architecture « classique » et de l'architecture « damascène » .....	16
Figure 1.10 Description du procédé double damascène avec l'architecture « <i>dual hard mask partial via</i> ».....	17
Figure 1.11 Polarisabilité électronique .....	18
Figure 1.12 Polarisabilité ionique .....	19
Figure 1.13 Polarisabilité dipolaire.....	19
Figure 1.14 Les différents types de matériaux low-k .....	20
Figure 1.15 Evolution de la constante diélectrique avec le taux de porosité.....	22
Figure 1.16 Photo d'un circuit intégré présentant dix niveaux de métal avec des cavités d'air localisées .....	22
Figure 1.17 Exemples de défauts des matériaux low-k .....	24
Figure 1.18 Principales contraintes associées à la gravure de tranchées de petites dimensions dans un matériau SiOCH poreux.....	24
Figure 1.19 Exemple de motifs obtenus lorsque le masque est facetté .....	25
Figure 1.20 Création de vides pendant la métallisation de la ligne .....	25
Figure 2.1 La plateforme de gravure Centura 5200 .....	33
Figure 2.2 Schéma de la chambre de gravure eMax .....	34
Figure 2.3 Schéma de la chambre de gravure DPS.....	35
Figure 2.4 Plateforme TEL Unity a) schéma de la chambre de gravure DRM b) Face avant de la plateforme [].....	36
Figure 2.5 Schéma de la sonde capacitive de flux ionique .....	40
Figure 2.6 Schéma du spectromètre de masse .....	41
Figure 2.7 Spectre de masse d'un plasma de CF <sub>4</sub> à 4mTorr, 500 Ws (puissance source), 100 Wb (puissance de polarisation) sur un substrat de silicium dans le réacteur DPS .....	42
Figure 2.8 Schéma de l'XPS : 1) source X, 2) échantillon à analyser, 3) lentilles, 4) analyseur hémisphérique 5) détecteurs 6) système d'analyse des données .....	45
Figure 2.9 Libre parcours moyen calculé pour différent matériaux [20].....	47
Figure 2.10 Définition du libre parcours moyen.....	47
Figure 2.11 Technique d'analyse topographique chimique par XPS .....	49
Figure 2.12 Technique d'analyse en échantillon surélevé .....	50
Figure 2.13 Spectre XPS large du matériau SiOCH poreux .....	52
Figure 2.14 Spectre XPS large du matériau hybride.....	52
Figure 2.15 Spectre XPS du niveau de cœur C1s du matériau hybride .....	53
Figure 2.16 Principe de mesure XRR .....	54
Figure 2.17 Spectre XRR du matériau SiOCH poreux .....	55
Figure 2.18 Spectre XRR du matériau hybride.....	55
Figure 2.19 Modes de vibration pour un système à trois atomes non alignés : exemple des vibrations localisées d'un groupement CH <sub>2</sub> [39] .....	56
Figure 2.20 Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier .....	57

Figure 2.21 Spectre FTIR du matériau SiOCH poreux.....	58
Figure 2.22 Procédure de déconvolution du pic SiOSi proposée par Grill et al [42] .....	59
Figure 2.23 Spectre FTIR du matériau hybride .....	59
Figure 2.24 Principe de l'ellipsométrie.....	61
Figure 2.25 Dispositif optique de l'ellipsomètre .....	61
Figure 2.26 Photo du dispositif d'ellipsométrie porosimétrique .....	63
Figure 2.27 Cycles d'adsorption et de désorption du matériau SiOCH poreux.....	64
Figure 2.28 Analyse par EP du matériau poreux a) $\tan\Psi$ b) $\cos\Delta$ c) cycle d'adsorption et de désorption.....	64
Figure 2.29 Microscopie à balayage : a) classique b) avec encapsulation c) technique de décoration .....	67
Figure 2.30 Schémas d'intégration du matériau hybride a) comme un matériau poreux b) libération des porogènes après la métallisation c) libération des porogènes avant la métallisation .....	68
Figure 2.31 Empilement utilisé avec un masque dur en TiN.....	69
Figure 2.32 Empilement utilisé avec un masque organique .....	70
Figure 3.1 Les trois régimes d'interaction du SiO <sub>2</sub> avec un plasma fluorocarboné en fonction de l'énergie des ions [12].....	76
Figure 3.2 Mécanismes de gravure du SiO <sub>2</sub> en régime de suppression [1] .....	77
Figure 3.3 Evolution de la vitesse de gravure du matériau hybride en fonction des gaz injectés. La pression est fixée à 200 mTorr, la puissance à 800 W, et le champ magnétique à 20 G. ....	81
Figure 3.4 Composition de la surface déterminée par XPS 1) avant gravure 2) CF <sub>4</sub> 3) CF <sub>4</sub> \Ar 4) CF <sub>4</sub> \Ar\CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 4% 5) CF <sub>4</sub> \Ar\CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 8% 6) CF <sub>4</sub> \Ar\N <sub>2</sub> 7) CF <sub>4</sub> \Ar\O <sub>2</sub> 8) SF <sub>6</sub> .....	82
Figure 3.5 Spectre du niveau de cœur C1s du matériau hybride avant et après la gravure en plasma de CF <sub>4</sub> .....	83
Figure 3.6 Spectres FTIR du matériau hybride après les différents procédés de gravure par plasma .....	84
Figure 3.7 Mécanismes de gravure des matériaux SiOCH a) dense b) hybride c) poreux .....	86
Figure 3.8 Définitions des dimensions L <sub>initial</sub> et L <sub>final</sub> représentant le facettage. La longueur L <sub>initial</sub> correspond à la largeur de tranchée visée. L <sub>final</sub> correspond à la largeur en haut du masque après la gravure. d <sub>m</sub> est l'épaisseur de diélectrique gravé, et d <sub>TiN</sub> l'épaisseur de TiN (masque) gravé. ....	88
Figure 3.9 Evolution de la vitesse de gravure du TiN avec les paramètres du plasma. Le procédé de référence est : 70 sccm de CF <sub>4</sub> , 500 Ws (source), 100 Wb (polarisation), 4 mTorr.....	89
Figure 3.10 Spectre XPS large du TiN avant gravure et après « breakthrough » .....	90
Figure 3.11 Spectres XPS des niveaux de cœur a) Ti2p b) N1s, c) C1s, d) F1s du TiN après différents procédés de gravure par plasma.....	91
Figure 3.12 Spectres de masse du plasma pendant l'exposition du TiN a) à un plasma de CF <sub>4</sub> (référence) b) à un plasma de CF <sub>4</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (8 %) .....	93
Figure 3.13 Concentration en fluor atomique dans le plasma lors de l'exposition du TiN en fonction des différentes conditions du plasma .....	93
Figure 3.14 Spectre XPS du niveau de cœur C1s du Si, du Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , du TiN et du Ti après l'exposition à un plasma de CF <sub>4</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> .....	95
Figure 3.15 Concentration en fluor dans le plasma et rendement de gravure du TiN en fonction des différents paramètres du plasma. Les autres paramètres restent constant et égaux à ceux du procédé de référence : 70sccm de CF <sub>4</sub> , 500 Ws, 100 Wb, 4 mTorr .....	96
Figure 3.16 Profil du TiN après la gravure avec un plasma de SF <sub>6</sub> .....	96
Figure 3.17 Mécanismes responsables du facettage .....	97
Figure 3.18 Sélectivité et degré du facettage du TiN par rapport au SiO <sub>2</sub> ou au SiOCH poreux.....	97
Figure 3.19 Evolution de l'épaisseur du CL avec le temps d'exposition au plasma fluorocarboné..	99
Figure 3.20 Evolution de la vitesse de gravure du matériau CL en fonction des conditions du plasma .....	99
Figure 3.21 Spectre XPS large du matériau CL.....	100

Figure 3.22 Composition de la surface du matériau CL déterminée par XPS après l'exposition au plasma en fonction des paramètres .....	100
Figure 3.23 Spectre XPS du niveau de cœur $Cl_{1s}$ du matériau CL avant et après l'exposition à un plasma fluorocarboné.....	101
Figure 3.24 Evolution de la concentration en fluor atomique dans le plasma pendant l'exposition du matériau CL au plasma en fonction des conditions du plasma.....	103
Figure 3.25 Evolution de la concentration de fluor dans le plasma et du rendement de gravure du matériau CL pendant son exposition aux différents plasmas.....	103
Figure 3.26 Spectre XPS du niveau de cœur $Cl_{1s}$ du matériau CL avant et après son exposition aux différents plasmas fluorocarbonés .....	105
Figure 3.27 Sélectivité entre le matériau CL et le $SiO_2$ ou le $SiOCH$ poreux en fonction des conditions du plasma.....	105
Figure 4.1 Les différents types de profils observables après la gravure de tranchées dans un matériau diélectrique.....	114
Figure 4.2 Illustration des charges différentielles se formant sur les différentes parties de la surface. Même si la charge globale reste nulle, les flancs des motifs se chargent négativement, et les pieds de motifs se chargent positivement.....	114
Figure 4.3 Les mécanismes responsables de la formation de profils en tonneaux .....	115
Figure 4.4 Illustration du phénomène de « <i>RIE lag</i> » .....	117
Figure 4.5 Empilement utilisé pour la gravure avec un masque dur en TiN .....	118
Figure 4.6 motifs définis dans la résine à la surface du TiN.....	118
Figure 4.7 Profils du TiN après la gravure avec le procédé non-optimisé .....	119
Figure 4.8 Traces de l'émission optique du plasma pendant le procédé de ME (100 sccm de $Cl_2$ , 50 sccm d'Ar, 600 Ws, 75 Wb, 8 mTorr) pour l'ouverture du masque dur en TiN. Le ME a été précédé de 10 s de BT en argon pur. ....	119
Figure 4.9 Profil du TiN après gravure avec le procédé optimisé .....	120
Figure 4.10 Composition des flancs de la résine photosensible déterminée par XPS après a) l'ouverture partielle et b) l'ouverture complète du TiN .....	122
Figure 4.11 Phénomène de RIE Lag observé par XPS .....	122
Figure 4.12 Analyse par XPS des dépôts formés sur les parois du réacteur de a) gravure après l'ouverture du masque dur en TiN, b) après le procédé de retrait de la résine en plasma d'oxygène et c) après le nettoyage de la chambre par un plasma chloré.....	124
Figure 4.13 Profils gravés dans un $SiOCH$ poreux a) avec un masque en $SiO_2$ , b) avec un masque en TiN c) avec un masque en TiN protégé par de la résine photosensible.....	125
Figure 4.14 Empilement de la plaque utilisée pour l'expérience 1.....	126
Figure 4.15 Photos MEB des différentes zones de la plaque utilisée pour l'expérience 1 .....	126
Figure 4.16 Représentation de l'origine globale des dépôts ( $X^+$ représente un ion quelconque)....	126
Figure 4.17 Empilement de la plaque utilisée pour l'expérience 2.....	127
Figure 4.18 Photos MEB des différentes zones de la plaque utilisée pour l'expérience 2 .....	127
Figure 4.19 Représentation de l'origine locale des dépôts ( $X^+$ représente un ion quelconque) .....	128
Figure 4.20 Motifs prédéfinis dans le $SiO_2$ a) avant la gravure b) après la gravure dans un environnement riche en TiN .....	129
Figure 4.21 Profils des tranchées de $SiOCH$ poreux gravé avec un masque en TiN avec le procédé à 20°C. Sur la partie de droite, on a représenté la composition des flancs de la tranchée déterminée par XPS .....	130
Figure 4.22 Profils des tranchées de $SiOCH$ poreux gravé avec un masque en TiN avec le procédé à 60°C (référence). Sur la partie de droite, on a représenté la composition des flancs de la tranchée déterminée par XPS .....	130
Figure 4.23 Profils des tranchées de $SiOCH$ poreux gravé avec un masque en TiN avec ajout de $CH_2F_2$ . Sur la partie de droite, on a représenté la composition des flancs de la tranchée déterminée par XPS .....	131

Figure 4.24 Profils des tranchées de SiOCH poreux gravé avec un masque en TiN avec le procédé réalisé à 600 W.....	131
Figure 4.25 Profils des tranchées de SiOCH dense gravé avec un masque en TiN avec le procédé de référence. Sur la partie de droite, on a représenté la composition des flancs de la tranchée déterminée par XPS .....	132
Figure 4.26 Gravure de silicium avec un masque dur en TiN .....	135
Figure 4.27 Photo MEB utilisant la technique de décoration appliquée aux tranchées de SiOCH poreux gravé avec le procédé de référence .....	136
Figure 4.28 Profil et composition des flancs du matériau hybride gravé avec un masque dur en TiN a) à 20°C b) avec le procédé de référence défini pour le matériau SiOCH poreux c) avec l'ajout de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> .....	137
Figure 4.29 Profil et composition des tranchées gravées a) dans le matériau hybride b) dans le matériau poreux, avec un masque en TiN, avec le procédé de référence défini pour le matériau SiOCH poreux avec l'ajout d'azote .....	138
Figure 4.30 Profil de tranchées de matériau hybride gravées avec le procédé de référence avec l'ajout d'oxygène .....	139
Figure 4.31 Technique de décoration appliquée au matériau hybride après la gravure .....	139
Figure 4.32 Ondulation des lignes diélectriques de faibles largeurs avec un masque dur en TiN ..	140
Figure 4.33 Ondulation des lignes de matériau poreux ou hybride en fonction de la largeur et de la hauteur des lignes.....	141
Figure 4.34 Structures simulées a) avant la déformation b) après le calcul des déformations .....	142
Figure 4.35 Coefficient de flambage calculé pour le matériau poreux et le matériau hybride en fonction de la largeur (L) et de la hauteur des lignes.....	142
Figure 4.36 Bords de lignes a) observé expérimentalement, b) simulé .....	143
Figure 4.37 Cartographie du coefficient de flambage en fonction de la contrainte résiduelle et du module d'élasticité. Les cartographies sont déterminées pour les dimensions des lignes préconisées par l'ITRS pour les générations 45 nm, 32 nm, 22 nm et 16 nm.....	144
Figure 4.38 Composition de l'échantillon d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> surélevé exposé au plasma de gravure du diélectrique avec un masque en TiN, et exposé au plasma de gravure du diélectrique et au plasma de nettoyage en SF <sub>6</sub> .....	146
Figure 4.39 Spectre XPS des niveaux de cœur Al2p et F1s de l'échantillon d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> surélevé exposé au plasma de gravure du diélectrique avec un masque en TiN, et exposé au plasma de gravure du diélectrique et au plasma de nettoyage en SF <sub>6</sub> .....	146
Figure 4.40 Composition des échantillons surélevé a) d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) de SiO <sub>2</sub> et c) de Si exposés au plasma de gravure du diélectrique avec un masque en TiN.....	147
Figure 4.41 Empilement utilisé pour la gravure du diélectrique avec un masque organique.....	148
Figure 4.42 Profil des tranchées ouvertes dans le SOHM avec a) 0 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> b) 2 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> c) 4 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> dans le plasma .....	148
Figure 4.43 Vitesse de gravure de la résine et du matériau SOHM, et sélectivité du SOHM par rapport à la résine, en fonction de la proportion de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> dans le plasma .....	149
Figure 4.44 Transfert de tranchées de la résine photosensible dans le matériau SOHM.....	149
Figure 4.45 Evolution du profil des tranchées de matériau CL gravé en plasma de N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (40 sccm N <sub>2</sub> / 10 sccm O <sub>2</sub> / 50 mTorr / 600 W / 20G) au cours du temps .....	151
Figure 4.46 Evolution du profil de tranchées transférées en plasma de NH <sub>3</sub> (50 sccm NH <sub>3</sub> / 50 mTorr / 600 W / 20G) .....	152
Figure 4.47 Tranchées définies dans la résine, transférées dans le matériau SOHM, et transférées dans le matériau CL .....	153
Figure 4.48 Composition de l'échantillon d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> déterminée par XPS après l'exposition au plasma de gravure du SOHM, et au plasma de gravure et de nettoyage.....	154
Figure 4.49 Spectres XPS des niveaux de cœur Al2p et F1s de l'échantillon d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> surélevé exposé au plasma de gravure du SOHM et exposé aux plasmas de gravure du SOHM et de nettoyage. ....	154

Figure 4.50 Composition de l'échantillon d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> déterminée par XPS après l'exposition au plasma d'ouverture du matériau CL. La composition de l'échantillon d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> correspondant aux conditions de parois propre est également présentée.....	155
Figure 4.51 Transfert de motifs définis par un masque organique dans le matériau SiOCH poreux pour des procédés de gravure avec a) 0 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , b) 2 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , c) 4 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ,.....	156
Figure 4.52 Lignes de SiOCH poreux de 55 nm de largeur. Avec le masque organique, on n'observe pas d'ondulation des lignes de diélectrique .....	156
Figure 4.53 Technique de décoration appliquée au matériau SiOCH poreux gravé avec un masque organique, et a) 0 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , b) 2 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , c) 4 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> .....	157
Figure 4.54 Transfert de motifs du matériau CL dans le matériau hybride avec un plasma contenant a) 0 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , b) 2 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , c) 4 % de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> .....	158
Figure 4.55 Technique de décoration appliquée au matériau hybride gravé avec un masque organique.....	158
Figure 4.56 Composition de l'échantillon d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> surélevée déterminée par XPS après l'exposition au plasma de gravure du diélectrique avec un masque organique .....	159
Figure 5.1 Composition de la surface du matériau Zirkon par XPS après les différents traitements par plasmas.....	172
Figure 5.2 Spectre XPS du niveau de cœur N1s du matériau SiOCH poreux exposé au plasma de NH <sub>3</sub> .....	173
Figure 5.3 Spectre XPS des niveaux de cœur C1s, Si2p et O1s du matériau Zirkon exposé au plasma de CH <sub>4</sub> .....	173
Figure 5.4 Composition de la surface du matériau LKD par XPS après les différents traitements par plasmas.....	174
Figure 5.5 Spectre XRR du matériau Zirkon après l'exposition aux différents plasmas .....	175
Figure 5.6 Spectres XRR du matériau LKD a) après l'exposition aux différents plasmas b) après l'exposition aux différents plasmas et le bain de HF dilué .....	176
Figure 5.7 Spectre FTIR du matériau Zirkon après l'exposition aux différents plasmas .....	177
Figure 5.8 a) Zone SiOSi du matériau Zirkon après exposition aux différents plasmas et b) déplétion en carbone et modification de la structure du matériau Zirkon après l'exposition aux différents plasmas.....	178
Figure 5.9 Analyses FTIR du matériau LKD après l'exposition aux différents plasmas a) spectre b) déplétion en méthyle et restructuration .....	179
Figure 5.10 Analyses FTIR du matériau LKD après l'exposition aux différents plasmas et le bain de HF dilué a) spectre b) déplétion en méthyle et restructuration .....	179
Figure 5.11 Spectre FTIR de la couche consommée par le HF à la surface du matériau LKD, après l'exposition aux différents plasmas a) O <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> et CH <sub>4</sub> b) CH <sub>4</sub> .....	181
Figure 5.12 Composition des flancs des tranchées gravées dans le matériau Zirkon avec un masque en TiN a) sans traitement par plasma après la gravure, b) après le traitement par le plasma d'O <sub>2</sub> , c) après le traitement par le plasma de NH <sub>3</sub> , d) après le traitement par le plasma de CH <sub>4</sub> .....	183
Figure 5.13 Représentation du matériau SiOCH poreux après l'exposition aux différents plasmas .....	183
Figure 5.14 Spectre FTIR des échantillons de LKD exposés aux plasmas d'O <sub>2</sub> .....	186
Figure 5.15 Constante diélectrique de la couche fortement modifiée en fonction de la valeur de la constante diélectrique du matériau peu modifié .....	189
Figure 5.16 Evolution de la quantité d'eau et de la déplétion en groupements méthyle dans le matériau estimée par FTIR et de la constante diélectrique du matériau pour les plasmas de CH <sub>4</sub> , de NH <sub>3</sub> et d'O <sub>2</sub> . Toutes les données de cette figure sont tirées de la thèse de Nicolas Possémé [14,15]. .....	190
Figure 5.17 Fenêtre du titane analysée par RBS pour les différents traitements par plasmas.....	191
Figure 5.18 Cycles d'adsorption et de désorption a) du méthanol b) du toluène pour le matériau Zirkon exposé aux différents plasmas.....	192

Figure 5.19 Cycles d'adsorption et de désorption a) du méthanol b) du toluène pour le matériau LKD exposé aux différents plasmas .....	193
Figure 5.20 Cycles d'adsorption et de désorption du méthanol pour le matériau LKD exposé aux différents plasmas et trempés dans un bain de HF.....	193
Figure 5.21 Caractérisation par EP des tranchées de matériau Zirkon a) sans traitement par un plasma post-gravure, b) après le traitement par le plasma d'O <sub>2</sub> , c) après le traitement par le plasma de NH <sub>3</sub> , d) après le traitement par le plasma de CH <sub>4</sub> . Dans tous les cas, on voit un décalage du signal ellipsométrique lorsque la pression partielle de solvant augmente dans la chambre. On a donc dans tous les cas une diffusion du solvant dans le matériau .....	195
Figure 5.22 Composition de la surface du matériau hybride par XPS.....	196
Figure 5.23 Spectre XRR du matériau hybride après les différents traitements par plasmas a) sans le retrait des porogènes, b) après le retrait des porogènes .....	198
Figure 5.24 Analyses FTIR du matériau hybride après l'exposition aux différents plasmas a) spectres b) déplétion en groupements méthyle et en porogènes .....	199
Figure 5.25 Analyses FTIR du matériau hybride après l'exposition aux différents plasmas et le recuit de libération des porogènes a) spectres b) déplétion en méthyle et restructuration .....	200
Figure 5.26 Caractérisation par EP du matériau hybride après le traitement par le plasma de NH <sub>3</sub> . On ne voit pas de décalage du signal ellipsométrique avec l'augmentation de la pression partielle de solvant dans la chambre. On n'a donc pas diffusion de solvant dans le matériau .....	200
Figure 5.27 Cycles d'adsorption et de désorption du méthanol dans le matériau hybride après les différents traitements par plasmas et la libération des porogènes.....	201

---

### Table des Tableaux

Tableau 1.1 Prédiction des dimensions des circuits intégrés pour les générations futures (ITRS)....	4
Tableau 3.1 Comparaison des vitesses de gravure des matériaux hybride et poreux à conditions de gravure identiques .....	85
Tableau 3.2 Energie de liaisons (EL) correspondant aux différents environnements chimiques (Env.) du fluor, du titane, de l'azote et du carbone. Pour chaque énergie de liaison, une référence bibliographique (Ref.) est donnée.....	90
Tableau 3.3 Composition de la surface du TiN déterminée par XPS après les différents procédés de gravure par plasma. Le procédé de référence est 70 sccm de CF <sub>4</sub> , 500Ws, 100Wb, 4mTorr.....	92
Tableau 3.4 Composition de la surface après exposition à un plasma de CF <sub>4</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (X=Si ou Ti) .	95
Tableau 4.1 Caractérisation de l'ouverture du TiN avec différents procédés de « <i>breakthrough</i> »	120
Tableau 4.2 Module d'élasticité et contraintes résiduelles des différents matériaux après les dépôts .....	142
Tableau 4.3 Dimensions des lignes de diélectrique préconisées par l'ITRS pour les générations technologiques 45 nm, 32 nm, 22 nm et 16 nm .....	144
Tableau 5.1 Composition de la surface du matériau Zirkon déterminée par XPS après l'exposition aux différents plasmas.....	172
Tableau 5.2 Composition de la surface du matériau LKD déterminée par XPS après expositions aux différents traitements par plasmas .....	174
Tableau 5.3 Caractéristiques du matériau poreux après l'exposition aux différents plasmas .....	183
Tableau 5.4 Composition de la surface du matériau hybride déterminée par XPS après le traitement par les différents plasmas. La composition est donnée avant et après le retrait des porogènes.....	196
Tableau 6.1 Table des constantes.....	218
Tableau 6.2 Table des unités.....	219
Tableau 6.3 Table des conversions des unités de pression .....	219
Tableau 6.4 Enthalpies de liaisons utilisées au cours de cette thèse.....	221
Tableau 6.5 Procédés utilisés comme référence au cours de la thèse .....	222



# Résumé

Pour réduire la taille des dispositifs et les temps de commutation en microélectronique, les lignes d'interconnexions doivent être isolées par du SiOCH poreux. Cependant, la réalisation de tranchées étroites dans le SiOCH poreux nécessite de revoir les différents procédés par plasmas (gravure, traitements post-gravure) et les schémas d'intégration, puisque ce matériau est facilement dégradé lorsqu'il est exposé à un plasma.

Cette thèse porte sur les interactions plasmas/matériaux pour l'intégration des SiOCH poreux dans des tranchées très étroites (<100 nm). Les diagnostics des plasmas et l'analyse des matériaux exposés aux plasmas permettent de caractériser et d'optimiser les procédés de transfert de motifs d'un masque métallique ou organique dans un SiOCH poreux ou hybride (rendu poreux en fin d'intégration). La modification des matériaux poreux et hybrides par les plasmas post-gravure est également étudiée.

Avec un plasma fluorocarboné, le matériau hybride présente des mécanismes de gravure similaires à ceux d'un SiOCH dense. Le TiN et le matériau organique ont des mécanismes de gravure différents de ceux des diélectriques, ce qui assure une bonne sélectivité. Le procédé de gravure optimisé pour le masque organique permet la gravure de tranchées très étroites avec un profil quasiment vertical. Par contre, le contrôle dimensionnel de tranchées étroites est plus difficile avec un masque en TiN, en raison de dépôts métalliques sur les flancs, de profils en forme de tonneaux, et du flambage des lignes. Après l'étape de gravure, les matériaux poreux et hybrides sont modifiés par les plasmas post-gravure.

---

## Abstract

To increase integrated circuits pace and decrease devices size, interconnects must be isolated by porous SiOCH. Because of porous SiOCH degradation by plasma exposure, the integration of narrow trenches into porous SiOCH necessitates to re-develop plasma processes (etching, striping and pore sealing).

This thesis addresses plasmas/materials interactions during the integration of porous SiOCH into narrow trenches (<100 nm). The transfer of patterns from a metallic or an organic hard mask to a porous or a hybrid SiOCH (hybrid means that pores are created after the integration) is characterized and optimized thanks to plasma diagnostics and material analysis. Mechanisms of material degradation during post-etch plasma treatments are also defined.

The hybrid material and the dense SiOCH present similar etch mechanisms with a fluorocarbon-based plasma. TiN and the organic material present other etch mechanisms, assuring a good selectivity. The process defined for narrow trenches etching with an organic hard mask leads to straight profiles. On the contrary, profiles distortion due to etch by-products deposits, bow profiles and dielectric lines buckling are obtained with a TiN hard mask. Both porous and hybrid materials are modified by post-etch plasma treatments.

---

**Discipline :** Micro et Nano Electronique

**Mots clés :** Microélectronique, Technologie, Intégration, Plasma, Gravure, Low-k, Back end of line, SiOCH poreux, Interconnexions, Matériau hybride, Porogènes, Masque dur, XPS, FTIR, Ellipsométrie Porosimétrique

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, 17 Rue des Martyrs  
38054 Grenoble Cedex 9