



HAL
open science

Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS

Nicolas Posseme

► **To cite this version:**

Nicolas Posseme. Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2005. Français. NNT : . tel-00685803

HAL Id: tel-00685803

<https://theses.hal.science/tel-00685803>

Submitted on 6 Apr 2012

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

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

THÈSE

Présentée par

Nicolas POSSÉMÉ

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE

Spécialité : Microélectronique

“Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS”

Thèse soutenue le 29 juin 2005

MEMBRES DU JURY :

Président :	RENE-LOUIS INGLEBERT	Professeur UJF de Grenoble
Rapporteurs :	LAÏFA BOUFENDI	Professeur de l'université d'Orléans
	JEAN-PAUL BOOTH	Directeur de Recherche CNRS, LPTP, Palaiseau
Directeur de thèse :	OLIVIER JOUBERT	Directeur de Recherche CNRS, LTM, Grenoble
Examineurs :	OLIVIER DEMOLLIENS	Responsable du département NANOTEC D2NT, CEA-Léti, Grenoble
	THIERRY CHEVOLLEAU	Ingénieur de Recherche, CNRS, LTM, Grenoble
	JOAQUIN TORRES	Responsable du module matériaux et architectures pour interconnexions avancées, ST Microelectronics, Crolles

Thèse réalisée dans le cadre d'un accord C.I.F.R.E entre le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM), 17 rue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex 09 et de la société ST Microelectronics, 850 rue Jean Monet, 38926 Crolles Cedex

REMERCIEMENTS

Voilà, le moment tant attendu par certains ou redouté par d'autres est enfin arrivé: l'heure des remerciements.

Même s'ils se retrouvent paradoxalement en début de thèse, ils traduisent la fin de la rédaction du manuscrit (ouf !) mais également d'une aventure (snif !) commencée voici maintenant presque 4 ans dans une ambiance et un contexte scientifique exceptionnels au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM), laboratoire CNRS, situé sur le site du CEA-Léti. Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un accord C.I.F.R.E entre le LTM et la société ST Microelectronics.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des personnes présentes dans le jury d'examen de ce travail de thèse :

- Monsieur René-Louis Inglebert, Professeur UJF de Grenoble, pour avoir accepté la lourde tâche de présider le jury (c'était sans doute plus facile que d'affronter des thésards au laser game !),

- Messieurs Jean-Paul Booth, Directeur de Recherche au LPTP de l'école Polytechnique de Palaiseau, et Laïfa Boufendi, Professeur de l'université d'Orléans (je n'oublie pas non plus les enseignants chercheurs de l'ESPEO qui m'ont donné le goût pour la recherche à travers les différents projets réalisés), pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse en qualité de rapporteur et pour leurs remarques pertinentes vis à vis du manuscrit,

- Monsieur Joaquin Torres, Responsable du module matériaux et architectures pour interconnexions avancées à ST Microelectronics, pour l'intérêt porté à mon travail tout au long de ces années,

- Monsieur Olivier Demolliens, Responsable du département NANOTEC D2NT au CEA-Léti, pour avoir accepté de faire parti du jury et pour la confiance qu'il me porte.

Je suis également très reconnaissant aux deux piliers de cette thèse à savoir Thierry Chevolleau et Olivier Joubert pour leur disponibilité, leur confiance et leurs encouragements ces derniers mois quels que peu difficiles.

Le travail présenté dans ce manuscrit est le fruit d'une étroite collaboration avec le Léti, ST Microelectronics, Applied Materials et le CNRS ; il n'aurait pu aboutir sans une entente cordiale entre ces différents acteurs. Mes remerciements s'adressent à toutes les personnes qui ont veillé au bon déroulement de cette thèse.

Ainsi je tiens à remercier Isabelle Thomas, Didier Dedeurwaerder et Hervé Mingame pour leur confiance.

Je remercie très chaleureusement Paolo Mangiagalli (AMAT) qui m'a permis d'avancer rapidement dans mes travaux de recherche et pour sa disponibilité pour répondre à mes questions.

Je remercie également Thierry L. pour ses formations MEB, AFM et surtout ses conseils informatiques, les experts XPS : Laurent (SOS dépannage Centura à toute heure du jour et de la nuit) et Bernard (reporter au « *petit journal de l'XPS : l'XPS l'émotion, la passion* ») pour avoir opéré maintes fois à cœur ouvert sur cet outil si complexe (et si capricieux) et nous permettre ainsi (thésards) d'obtenir nos principaux résultats.

Je n'oublie pas non plus les Low-k boys :

- Heckle & Jeckle : Thierry (Jekyll and Hyde : le premier toujours dynamique et enthousiaste a été d'une grande aide, la nuit tombée, le second a su mettre le feu dans les soirées) & Thibaut (président fondateurs du cercle très fermé des TBTC dont je suis fier (heu, c'est pas sûr...) de faire également parti), merci pour votre amitié, votre sympathie et votre bonne humeur. Au fait, vous avez les résultats du méthane ? J'ai toujours la manzana au frais !

- Maxime, un petit jeune très efficace à qui je souhaite bonne chance pour la suite.

Je voudrais remercier une nouvelle fois Olivier, aux qualités humaines et scientifiques remarquables, pour avoir cru en moi depuis le premier jour. Il ne manque plus qu'une corde à ton arc : la maîtrise du laser...

De nombreuses personnes du Léti, et notamment du LBE dirigé par Gérard Passemard ont également contribué à l'avancée de ce travail :

- Chti'baut (encore lui !), Myriam, Tonio et Didier (le strip en NH_3 se fait à 80 mTorr !) pour la gravure,

- Olivier L. pour le stripping (tes remarques pertinentes et judicieuses manqueront dans les réunions BE),

- Vincent et Bruno pour les dépôts,

- Hélène et Murielle pour les résultats électriques.

Je tiens également à remercier très sincèrement les personnes du SCPC et du DRFMC :

- Névine Rochat pour les analyses infrarouges (ATR),

- Jean-Paul Barnes, Robert Truche et Dominique Lafond pour les analyses TEM,

- Denis Jalabert pour les analyses par faisceau d'ion (RBS).

J'adresse aussi tous mes remerciements à l'ensemble des personnes du LTM pour ces quatre années inoubliables qui se sont déroulées dans une ambiance exceptionnelle.

Je tiens à remercier tout particulièrement Erwine pour sa bonne humeur quotidienne dans le bureau : les pauses cafés à discuter de choses et d'autres me manquent déjà.

J'ai également une pensée pour :

- les thésards de la « cuvée 2001 » : Erwine, Martin, Christophe D. et Fred L. (compositeur et co-auteur de « p... gagnantes » qui a été le tube de l'été, le DVD du making-off sera bientôt en vente), bonne chance pour la suite,

- Les finalistes de la thésard Academy : Anne (Tapez 1), Vince (Tapez 2) et Mike (Tapez 3),

- Jess, courage c'est bientôt la fin

- Les drôles de dames (Malou, Agnès et Sylvaine) pour leur efficacité dans les démarches administratives,

- Mais aussi : Coco, JH (à quand ce squash ??), Max B., Christophe V., Jérôme, Maurice, Fred S., Pat, Gilles, Mike G., Marceline, Cécile, Pauline, Jamal, Sébastien, David E., David P., Sandrine, Dave, Raphaël, Thierry B., Jojo.

Même si ce manuscrit de thèse marque la fin d'un projet très enrichissant sur le plan scientifique et humain, de nouveaux challenges sont à relever dans le monde de la microélectronique (il y a encore tellement de chose à faire !). Je profite de l'occasion pour remercier l'ensemble des personnes de gravure R&D à Crolles2 : Philippe, Emmanuel, Carole, Pascal, Marc, François, Véronique, Massud, Marcel, Virginie, Chiara, Christophe et Phil pour leur accueil et pour avoir facilité mon intégration au sein de l'équipe.

Enfin, j'adresse également mes plus sincères remerciements à mes parents, mes sœurs (à qui je souhaite beaucoup de réussite) et mes grands-parents Merci pour votre soutien et vos encouragements quotidiens.

INDEX DES ABBRÉVIATIONS ET SIGLES UTILISÉS

ALD	<i>“Atomic Layer Deposition”</i>
AMAT	<i>Applied Materials</i>
ATR	réflexion totale atténuée, <i>“Attenuated Total Reflection”</i>
a.u.	unité arbitraire, <i>“arbitrary unit”</i>
Back End	étapes technologiques qui concernent la réalisation des interconnexions
BARC	Couche anti-reflet, <i>“Bottom Anti Reflective Coating”</i>
BD	SiOCH commercialisé par la société Applied Materials, <i>“Black Diamond™”</i>
Bow	déformation concave des flancs des structures au cours de la gravure plasma
CD	dimension critique des motifs, <i>“Critical Dimension”</i>
CCD	dispositif de transfert de charge, <i>“Charge Coupled Device”</i>
CMOS	Semi-conducteur d’oxyde métallique complémentaire, <i>“Complementatry Metal Oxide Semiconductor”</i>
CMP	Polissage mécano-chimique, <i>“Chemical Mechanical Polishing”</i>
CNTP	Conditions Normales de Température et de Pression (1,013.10 ⁵ Pa et 273,15°K)
c.p.s.	coups par seconde
CVD	dépôt chimique en phase vapeur, <i>“Chemical Vapor Deposition”</i>
DFA	Détection de Fin d’Attaque
DRM	<i>“Dipole Ring Magnet”</i>
EELS	Spectrométrie de pertes d’énergie des électrons, <i>“Electron Energy Loss Spectroscopy”</i>
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> , voir XPS
EFTEM	TEM en transmission filtré en énergie, <i>“Energy Filtred Transmission Electron Microscopy”</i>
ER	vitesse de gravure, <i>“Etch Rate”</i>
FC	FluoroCarbone
FH	Voir HF
Front End	étapes technologiques qui concernent la réalisation des dispositifs actifs
FTIR (IRTF)	spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, <i>“Fourier Transform Infrared”</i>
FWHM	largeur à mi-hauteur, <i>“Full Width at Half Maximum”</i>
HDP	plasma haute densité, <i>“High Density Plasma”</i>
HF (ou FH)	Acide fluorhydrique (FH), <i>“HydroFluoric acid”</i>
HM	masque dur, <i>“Hard Mask”</i>
HSQ	Silsesquioxane Hydrogéné, <i>“Hydrogen SilsesQuioxane”</i>

INDEX DES ABBRÉVIATIONS ET SIGLES UTILISÉS

FSG	Oxyde de silicium fluoré
iRM	<i>“Integrated Rate Monitor”</i>
IRTF	Voir FTIR
ITRS	<i>“International Technology Roadmap for Semiconductor”</i>
Low-K	terme générique des matériaux à faible permittivité diélectrique
ME	Gravure Principale, <i>“Main Etch”</i>
M.E.B.	M icroscopie E lectronique à B alayage
MERIE	RIE avec confinement magnétique, <i>“Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher”</i>
MOS	Métal-Oxyde-Semiconducteur, <i>“Metal Oxide Semiconductor”</i>
MSQ	Méthyle SilsesQuioxane
OE	sur-gravure, <i>“OverEtch”</i>
OES	système d’émission optique, <i>“Optical Emission Spectroscopy”</i>
PECVD	dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, <i>“Plasma Enhanced CVD”</i>
PVD	dépôt par pulvérisation physique du matériau à déposer, <i>“Physical Vapor Deposition”</i>
RBS	Rétrodiffusion élastique de Rutherford, <i>“Rutherford BackScattering”</i>
RF	R adio- F réquence
RMS	DéviatiOn standard, <i>“Root Mean Square”</i>
RIE	gravure ionique réactive, <i>“Reactive Ion Etching”</i>
sccm	cm ³ .min ⁻¹ dans les C.N.T.P., <i>“Standard Cubic Centimeter per Minute”</i>
SOG	<i>“Spin On Glass”</i>
SQ	SilsesQuioxane
TDMAT	T etra D i M ethyl A mino T itanium
TEM	Microscopie électronique à transmission, <i>“Transmission Electron Microscopy”</i>
TEOS	T etra E thyl O rtho S ilane (Si(OH) ₄)
USG	<i>“Undoped Silicon Glass”</i> , SiO ₂
TEL	<i>“Tokyo Electron Limited”</i>
UV	U ltra- V iolet
XPS	spectroscopie de photo-électrons X, <i>“X-rays Photoelectrons Spectroscopy”</i>

**CONVERSION DES UNITÉS UTILISÉES
EN MICRO-ÉLECTRONIQUE
DANS LE SYSTEME INTERNATIONAL**

Grandeur concernée	Unité couramment utilisée en micro-électronique	Unité du système international (S.I.)
Longueur	1 pouce	0,0254 m
Longueur	1 pied	0,3048 m
Pression	1 mTorr	0,13329 Pa
Pression	1 Torr	1.3329 mbar
Energie des ions	1 eV	$1,6 \cdot 10^{-19}$ J
Débits de gaz	1 sccm @ C.N.T.P.	$1,667 \cdot 10^{-8}$ m ³ .s ⁻¹
Température électronique (k.T _e)	1 eV	11600°K

INDEX ET SYMBOLES UTILISÉS DANS LE MANUSCRIT

symbole	unité courante	Définition
P	mTorr	Pression
E _i	eV	Energie des ions
V _{dc}	V	Tension de polarisation du substrat
n	cm ⁻³	densité volumique de particules
n _e	cm ⁻³	densité électronique
n _i	cm ⁻³	densité ionique
T _e	eV	Temperature électronique
ε ₀	F.m ⁻¹	permittivité du vide (= $\frac{1}{36\pi \cdot 10^9}$ S.I.)
ε _r	a.u.	constante diélectrique d'un matériau
ε	F.m ⁻¹	permittivité diélectrique d'un matériau, ε = ε ₀ .ε _r
ER	nm.min ⁻¹	vitesse de gravure
ER _{norm}	nm.min ⁻¹	vitesse de gravure normalisée par rapport à la porosité
λ	Nm	Longueur d'échappement des photoélectrons
ρ	μΩ.cm	Résistivité du matériau
D	cm ² .s ⁻¹	Paramètre de diffusion

GAMME DE PRESSION MISES EN ŒUVRE DANS LES POMPES À VIDE

Dans cette étude, différentes pompes permettant la réalisation du vide sont utilisées. Ce tableau résume les différentes gammes de pression que l'on peut rencontrer.

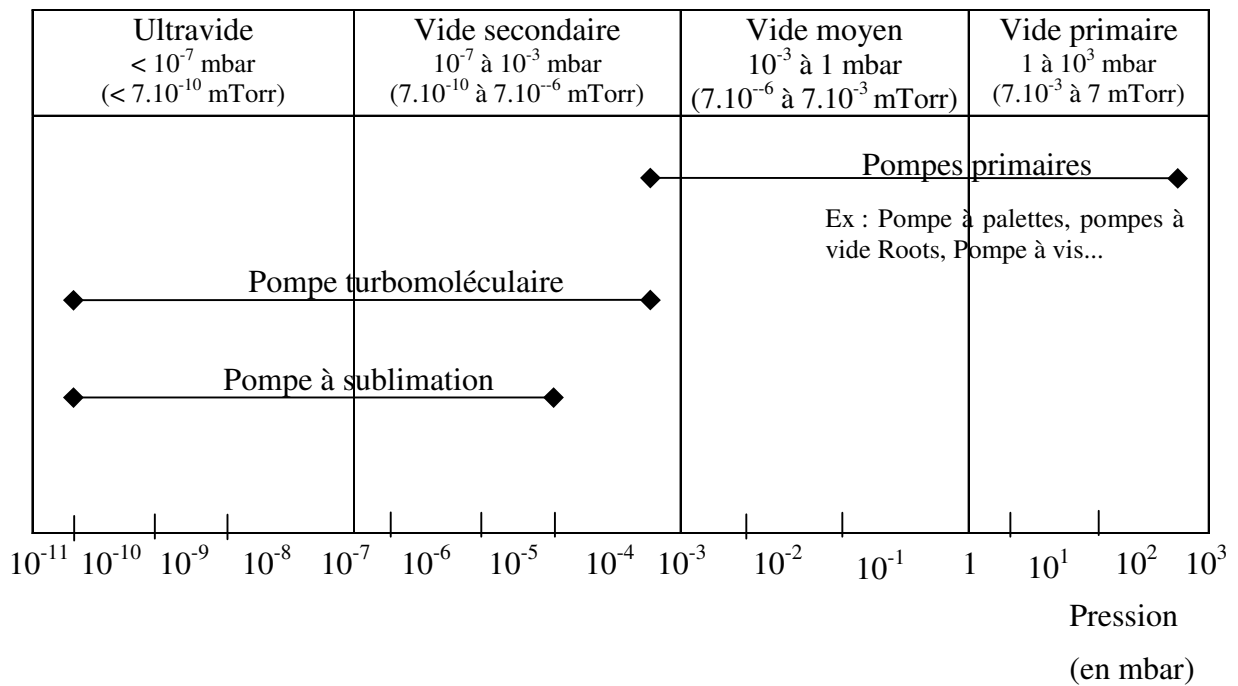


TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : ENJEUX DES INTERCONNEXIONS POUR LES COMPOSANTS ELECTRONIQUES DU FUTUR 19

I.1	Les interconnexions dans un circuit intégré	21
I.2	Problèmes liés à la miniaturisation des interconnexions	24
I.2.1	Le temps de retard de propagation du signal.....	24
I.2.2	Le couplage parasite ou diaphonie	26
I.2.3	La puissance consommée	26
I.2.4	L'électromigration.....	27
I.3	Les solutions technologiques	27
I.3.1	Diminution de la résistivité du métal	27
I.3.1.1	Architecture simple damascène	29
I.3.1.2	Architecture double damascène	31
I.3.2	Réduction de la constante diélectrique de l'isolant.....	34
I.3.2.1	Origine de la constante diélectrique.....	34
I.3.2.2	Les candidats possibles	36
I.3.3	Objectifs de la thèse	41

CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 47

II.1	Présentation des matériaux étudiés	49
II.1.1	Les SiOCH poreux et non poreux	49
II.2	Présentation du réacteur de gravure.....	52
II.2.1	Description de la plate-forme de gravure 5200 Applied Materials.....	52
II.3	Présentation des réacteurs de retrait résine	55
II.3.1	Utilisation de l'eMaX TM comme réacteur de retrait résine	55
II.3.2	Le réacteur IRIDIA TM	56
II.4	Présentation des techniques d'analyse	57
II.4.1	Les outils de caractérisation quasi-in situ	57
II.4.1.1	Systèmes de détection de fin d'attaque (DFA).....	57
II.4.1.2	La spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	61
II.4.1.3	Ellipsométrie spectroscopique.....	73

II.4.2	Les outils de caractérisation ex-situ	76
II.4.2.1	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	76
II.4.2.2	Spectrométrie infrarouge en mode de réflexion totale atténuée (ATR) à travers un prisme de germanium.....	83
II.4.2.3	Goutte de mercure	85
II.4.2.4	Microscopie électronique à balayage	86

CHAPITRE III : MECANISMES DE GRAVURE DU SIOCH POREUX ET NON POREUX 91

III.1 Mécanismes de gravure de SiOCH non poreux et évolution des sélectivités vis à vis de SiO₂ et SiCH 94

III.1.1	Évolution des vitesses de gravure	94
III.1.1.1	Influence du débit d'argon	94
III.1.1.2	Influence de l'ajout d'un gaz fortement polymérisant (C ₄ F ₆ ou CH ₂ F ₂)	95
III.1.2	Analyses de surface par XPS	96
III.1.2.1	Analyses quasi-in situ des matériaux avant gravure	96
III.1.2.2	Analyses de la composition de surface des matériaux après gravure	98
III.1.2.3	Analyses XPS ex-situ	102
III.1.2.4	Impact de la couche fluorocarbonée sur les vitesses de gravure	103
III.1.3	Impact de la concentration en carbone et hydrogène dans le matériau à graver sur la formation de la couche FC	109
III.1.4	Effet de l'azote sur la gravure d'un diélectrique de type SiOCH.....	111
III.1.5	Étude de la modification de SiOCH après gravure	112
III.1.5.1	Étude des films après gravure par spectroscopie infrarouge.....	112
III.1.5.2	Analyses par Réflexion Totale Atténuée (ATR).....	113
III.1.5.3	Mesure de la constante diélectrique	114
III.1.6	Synthèse	115

III.2 Mécanismes de gravure des SiOCH poreux, impact de la porosité116

III.2.1	Choix de la chimie d'étude.....	116
III.2.2	Évolution des vitesses de gravure	117
III.2.2.1	Impact de la dilution d'argon	118
III.2.2.2	Analyses XPS.....	121
III.2.3	Étude de la modification de SiOCH après gravure	124
III.2.3.1	Analyses FTIR et ATR.....	124
III.2.3.2	Impact de la porosité	130
III.2.4	Synthèse	132

CHAPITRE IV IMPACT DES PROCÉDES DE RETRAIT RESINE SUR LA MODIFICATION DE SiOCH139

IV.1	Présentation des chimies étudiées	142
IV.1.1	Chimies réductrice et oxydante dans une décharge capacitive	142
IV.1.2	Chimies réductrices et oxydantes dans une post-décharge micro-onde	142
IV.2	Impact des procédés de retrait résine sur la modification de SiOCH non poreux.....	144
IV.2.1	Analyse de la composition de surface	144
IV.2.2	Analyses FTIR et ATR.....	149
IV.3	Impact des procédés de retrait résine sur la modification de SiOCH poreux	151
IV.3.1	Analyses FTIR.....	152
IV.3.2	Estimation de la profondeur de modification du film	153
IV.4	Impact de la chimie de retrait résine sur le dépôt d'une barrière métallique réalisé sur un matériau poreux.	156

CHAPITRE V : INTEGRATION DES NOUVEAUX LOW-K DE TYPE SiOCH (NON POREUX ET POREUX) A PARTIR D'UNE STRUCTURE SIMPLE DAMASCENE163

V.1	Intégration du SiOCH non poreux	165
V.1.1	Choix de l'empilement à graver	165
V.1.2	Impact de l'ouverture du BARC sur le contrôle dimensionnel.....	166
V.1.3	Gravure du diélectrique	170
V.1.4	Gravure de l'empilement SiCH/SiOCH/SiO ₂	172
V.1.5	Résultats électriques	175
V.2	Intégration de SiOCH poreux	180
V.2.1	Analyse de la composition des flancs du SiOCH après gravure	180
V.2.2	Etude des chimies de retrait résine	184
V.2.3	Résultats électriques	186

CONCLUSION ET PERSPECTIVES193

ANNEXES.....201

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dès 1965, Gordon Moore indique que pour continuer à se développer, l'industrie du semi-conducteur devait améliorer d'année en année le rendement des puces : la densité des circuits intégrés sur silicium doit doubler tous les 18 mois. Cette augmentation de densité d'intégration passe par la réduction de la taille des transistors. Elle permet la mise en place de fonctions de plus en plus complexes et rapides sur des surfaces réduites et minimise les coûts de fabrication. Cette course à la performance impose des choix dans la sélection des matériaux impliqués.

Avec cette augmentation de l'intégration, les interconnexions deviennent un élément très important dans le bon fonctionnement des circuits. Jusqu'à la génération $0,25\ \mu\text{m}$ (largeur minimale des lignes métalliques d'interconnexion), les phénomènes capacitifs entre lignes voisines et la résistance des lignes d'interconnexion interviennent de manière négligeable dans la fréquence de fonctionnement des circuits intégrés. Ces phénomènes ne sont plus négligeables pour les générations suivantes et doivent être minimisés afin de préserver l'intérêt de l'augmentation des performances des dispositifs actifs. Pour les générations $0,25\ \mu\text{m}$ et inférieures, le temps de propagation des signaux induit par l'utilisation d'aluminium et d'oxyde de silicium devient prépondérant avec la densité d'intégration. Pour diminuer considérablement ce temps de retard, il est nécessaire de réduire la résistance des lignes et les capacités parasites entre lignes ce qui conduit à l'utilisation de nouveaux matériaux. Afin de diminuer la résistance des lignes, le cuivre est maintenant substitué à l'aluminium (de résistivité $3,3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$) en raison de sa faible résistivité ($1,6\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$) et sa bonne tenue aux fortes densités de courant. Cependant, l'utilisation d'un métal moins résistif mais très polluant et difficile à graver comme le cuivre, nécessite de l'encapsuler immédiatement dans l'isolant (technologie damascène). La spécificité de la gravure de type damascène réside dans le fait qu'elle comprend une étape gravure (par plasma) du diélectrique, suivi d'un dépôt métal et d'un aplanissement mécano-chimique (CMP). Pour la réduction des capacités parasites, l'introduction de nouveaux matériaux à faible constante diélectrique (low-k) jouant le rôle d'isolant entre les lignes de métal est nécessaire.

Dans l'approche conventionnelle, le diélectrique utilisé est le SiO_2 dont l'utilisation devient impossible en raison de sa constante diélectrique trop élevée ($k = 4,4$). Par conséquent

de nouveaux matériaux à plus faible constante diélectrique dit low k ($k = 3$) ou ultra low k ($k = 2,2$) ont été développés. Les industriels sont encore divisés sur les techniques de dépôt de ces nouveaux matériaux (dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) ou à l'aide d'une tournette (*Spin On Glass*, SOG)) et sur le choix de ces nouveaux diélectriques (organiques ou inorganiques). Dans notre étude, l'intégration de matériaux de type SiOCH (poreux et non poreux) a été étudiée. Cependant l'utilisation de ces nouveaux matériaux nécessite d'optimiser les chimies traditionnellement utilisées pour la gravure de l'oxyde afin d'obtenir des vitesses de gravure adéquate et une bonne sélectivité par rapport au masque (aptitude à graver de manière plus ou moins importante le diélectrique par rapport au masque) et aux sous couches. Le comportement de ces nouveaux matériaux doit être également évalué au cours de l'étape de retrait de la résine.

Ce travail de thèse comporte deux axes importants. L'objectif de ce travail est d'étudier dans un premier temps les mécanismes de gravure de ces nouveaux matériaux en vue de leur intégration et notamment d'évaluer l'impact de la présence des pores sur le choix de la chimie de gravure. Le second objectif consiste à évaluer l'impact de la modification des procédés de retrait de la résine par différents plasmas (réducteurs et oxydants) sur les diélectriques SiOCH poreux et non poreux.

Le chapitre I de ce manuscrit situe ces travaux de thèse dans leur contexte technologique, en détaillant les principales notions nécessaires à la compréhension du sujet.

Le chapitre II présente les matériaux étudiés, le dispositif expérimental (réacteurs de gravure industriel) et les principales techniques évoquées dans ce manuscrit (la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), ellipsométrie spectroscopique, la spectroscopie à infrarouge (FTIR), la réflexion totale atténuée (ATR), la goutte de mercure et la microscopie électronique à balayage (MEB)).

Le chapitre III présente les mécanismes de gravure des différents matériaux étudiés (poreux et non poreux) gravés à partir d'une chimie CF_4/N_2 ainsi que l'évolution des sélectivités vis à vis de matériaux susceptibles d'être utilisés comme couche d'arrêt de la gravure ou masque dur (SiO_2 ou SiCH).

Le chapitre IV présente l'impact des procédés de retrait de la résine (chimies oxydantes et réductrices) sur la modification des différents low-k et sur le dépôt de la barrière métallique.

Ces études, menées sur des tranches sans motifs, permettent de mettre en évidence le comportement de différents matériaux SiOCH (poreux et non poreux) exposés aux chimies de gravure ou encore de retrait résine. Le chapitre V a pour objectif d'appliquer ces résultats pour étudier les différentes étapes de l'intégration de SiOCH (poreux et non poreux), depuis l'ouverture de la couche anti-réfléctive jusqu'aux tests électriques.

Cette thèse financée par la société ST Microelectronics a été réalisée au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) sur le site du CEA-Léti.

Chapitre I

Enjeux des interconnexions pour les composants électroniques du futur

Depuis le début de la microélectronique dans les années 60, les densités d'intégration et la vitesse de fonctionnement des circuits intégrés ne cessent d'augmenter. La taille des transistors ainsi que la section minimale et l'espace des interconnexions (c'est à dire les fils conducteurs reliant les transistors entre eux) sont de plus en plus faibles, pour des circuits de plus en plus complexes. Ces améliorations qui doublent les performances des circuits pratiquement tous les deux ans, ont pour conséquence l'amplification des effets parasites dans la puce. Ainsi le temps de propagation dans les interconnexions devient critique pour le fonctionnement des circuits. En effet, pour une technologie donnée, la contribution du retard dû aux interconnexions passe de 5% du retard total en 1998 à plus de 50% en 2000. Les délais de propagations et le couplage entre lignes proches risquent d'affecter non seulement les performances des circuits (vitesse, consommation) mais également leur fonctionnement. Ainsi par exemple, les délais de propagation dans les longues lignes peuvent devenir critiques par rapport à la fréquence d'horloge. Le passage d'un signal dans une ligne peut également induire un signal non désiré dans une ligne voisine (phénomène de diaphonie). Tout ceci montre l'importance croissante d'une prédiction correcte de l'influence parasite des lignes d'interconnexions.

I.1 Les interconnexions dans un circuit intégré

Un circuit intégré est schématiquement constitué d'un ensemble de transistors disposés sur une plaque de silicium, isolés électriquement par des matériaux diélectriques, et reliés entre eux par des fils conducteurs appelés interconnexions.

La conception d'un tel circuit intégré comporte deux grandes parties :

- **La réalisation des composants actifs:** le transistor MOS (Métal- Oxyde-Semiconducteur), ou encore appelée technologie "*Front-End*". Celle-ci englobe l'empilement technologique depuis le substrat de silicium jusqu'aux plots de tungstène qui relie les contacts du transistor aux connexions cuivre des niveaux supérieurs.
- **La réalisation des interconnexions** entre les transistors, encore appelée "*Back-End*".

Pour augmenter les possibilités de croisement, les interconnexions sont disposées sur plusieurs couches horizontales (dix actuellement (2004) pour les circuits standards). Elles sont reliées entre-elles par des contacts métalliques appelés vias (lorsque la liaison entre deux lignes appartient à deux niveaux métalliques voisins) ou trous de contact (lorsque cette connexion se fait entre les dispositifs actifs et les lignes immédiatement supérieures du niveau local). Les conducteurs sont isolés les uns des autres par un diélectrique qui remplit les espaces entre fils conducteurs. La Figure I.1 représente

une portion de circuit où les diélectriques ont été retirés afin de mieux voir les interconnexions et mettre en évidence la complexité qu'elles représentent.

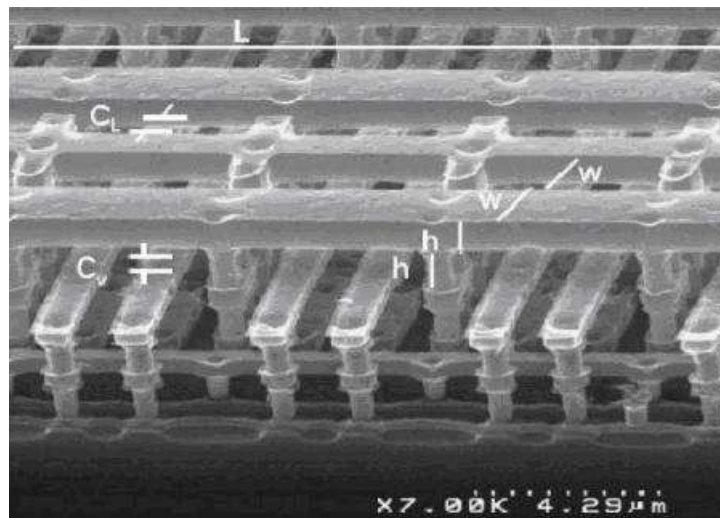


Figure I.1 : Exemple de réseau d'interconnexions sur un circuit intégré pour la génération 0,18μm (Crédit photographie, CEA-Léti).

Dans un souci d'optimiser les paramètres électriques des lignes et de gérer correctement l'augmentation de l'intégration, les niveaux d'interconnexions sont regroupés en trois classes (Figure I- 2). Ils sont hiérarchisés selon leur spécificité, l'échelle de temps et de distance qui les caractérisent ¹.

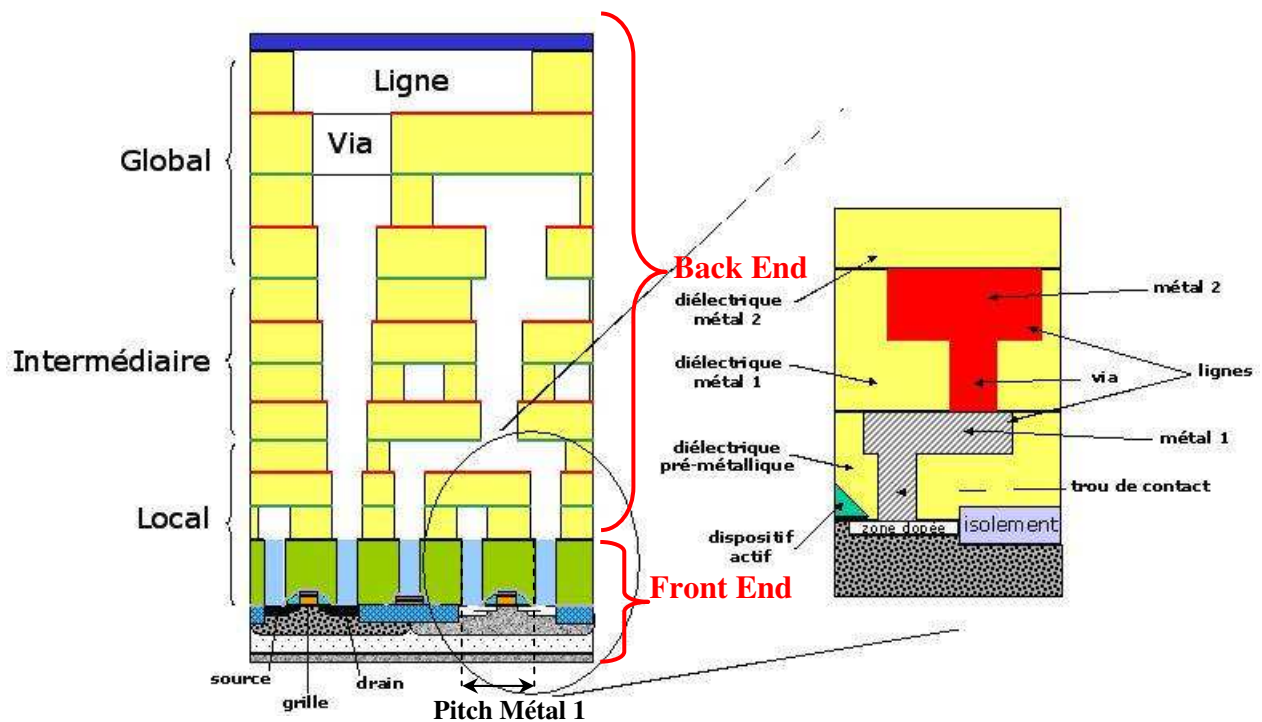


Figure I- 2: Coupe schématique d'une architecture CMOS ¹.

Les interconnexions locales, niveaux 1 à 3 : lignes qui connectent les transistors adjacents et les fonctions logiques d'un même bloc fonctionnel. Elles sont courtes (<1mm) et dessinées aux dimensions latérales, largeur et espace, minimales. Pendant longtemps ce niveau n'était pas préoccupant (par rapport aux autres niveaux), car les longueurs mises en jeu étaient faibles (de quelques microns à quelques millimètres au maximum). Cela n'est plus vrai actuellement à cause des réductions des dimensions transversales du métal qui augmentent la résistance de l'interconnexion dans des proportions importantes.

Les interconnexions intermédiaires, niveaux 4 à 8 : lignes de longueur moyenne (quelques millimètres) qui sont utilisées pour faire des connexions dans un bloc fonctionnel et distribuer le signal d'horloge. Plus larges que les lignes locales, elles présentent des résistances plus faibles.

Les interconnexions globales, niveaux 8 et suivants : lignes longues (plusieurs millimètres) qui peuvent traverser une puce sur toute sa longueur. Elles regroupent les lignes de bus, d'alimentation ou d'horloge. Elles sont plus larges et plus épaisses que les lignes des niveaux inférieurs afin de réduire leur résistance.

Aujourd'hui la longueur des interconnexions est d'environ 688 m.cm⁻². Elles sont réparties en 10 niveaux reliant près de 553 millions de transistors par puce pour la technologie 90 nm¹. Le Tableau I.1 montre la complexité des circuits des futures générations et donne l'évolution prévue pour quelques paramètres significatifs des interconnexions pour les prochaines décennies. Les générations technologiques sont identifiées par la largeur du canal des transistors, dont la réduction constitue un paramètre clé de l'évolution des performances.

Tableau I.1: Évolution des paramètres des interconnexions des circuits intégrés pour les prochaines générations¹.

Année de production	2004	2007	2010	2013	2016
Génération technologique (nm)	90	65	45	32	22
Pitch Métal 1 (nm) (défini figure I.2)	214	152	108	76	54
Nombre de niveaux métalliques	10	11	12	12	14
k _{effectif} du diélectrique	3,1	3,6 - 2,7	3,0 - 2,3	2,6 - 2,0	<2,0
k _{bulk} du diélectrique	<2,7	<2,4	<2,1	<1,9	<1,7
Longueur des interconnexions (m.cm ⁻²)	688	1117	1784	2544	4208

L'un des problèmes majeur à résoudre pour continuer à augmenter les performances des circuits est l'acheminement des signaux. En effet, à ce niveau d'intégration, la vitesse de propagation du signal est bornée par la vitesse de l'onde électromagnétique qui lui est associée. Ainsi, la limitation des performances des circuits n'est plus seulement régie par les circuits actifs (transistors) mais aussi par les interconnexions constituées traditionnellement d'un simple niveau de métal d'aluminium isolé par de l'oxyde de silicium (SiO_2)².

I.2 Problèmes liés à la miniaturisation des interconnexions

Les progrès constants en miniaturisation du circuit intégré se traduisent par une série d'effets parasites de plus en plus mal tolérés, constituant des entraves sévères à la course aux performances. Parmi les effets parasites les plus significatifs nous pouvons citer le retard de propagation dans les interconnexions, le couplage entre les interconnexions, la consommation de forts courants et les risques de dommages par électromigration. Ainsi, assurer l'intégrité du signal dans le circuit intégré consiste à s'assurer que les différents phénomènes parasites soient bien tolérés par le circuit. Pour ce faire les phénomènes doivent être bien connus, bien prédits, bien maîtrisés.

I.2.1 Le temps de retard de propagation du signal

Le temps de retard (délai) correspond à la somme des temps de retard liés à la commutation des transistors et du retard lié à la transmission du signal par les interconnexions. Avec la réduction des dimensions de base du circuit, la vitesse de commutation des transistors augmente. Cependant la complexité croissante des interconnexions entraîne une forte augmentation du temps de propagation du signal entre deux portes logiques. Le retard lié aux interconnexions devient alors prépondérant et limite la vitesse des circuits. La Figure I-3 illustre cette limitation en représentant le retard du temps de commutation dû aux interconnexions et au basculement des transistors en fonction de la génération considérée. Jusqu'à la génération 0,25 μm , pour une architecture dite classique "Aluminium/ SiO_2 ", ce délai de commutation engendré par les lignes d'interconnexions intervenait de manière négligeable sur la fréquence de fonctionnement des circuits intégrés. Pour les autres générations ($<0,25 \mu\text{m}$), le délai de commutation n'est plus négligeable et doit être minimisé afin de préserver l'intérêt de l'augmentation des performances des dispositifs actifs.

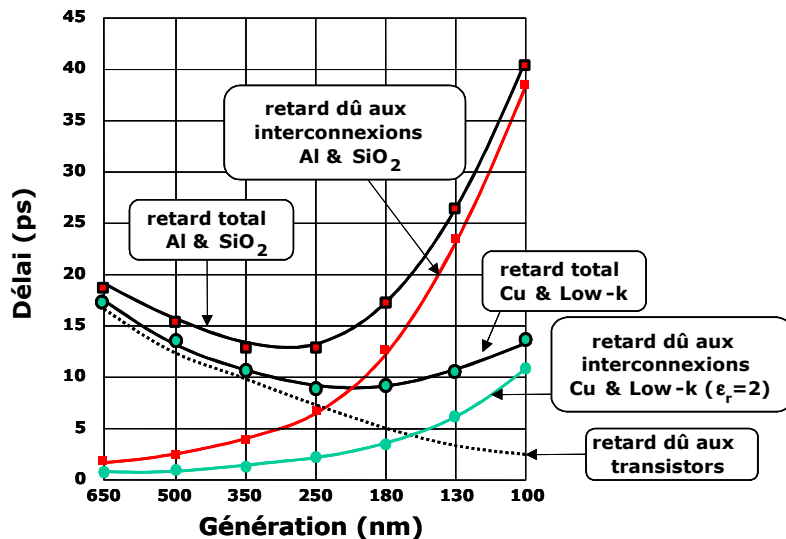


Figure I- 3 : Retard du temps de commutation dû aux interconnexions et le retard dû au basculement des transistors, en fonction de la génération considérée pour une architecture de circuit donnée.

Cette limitation du retard du temps de commutation provient principalement des phénomènes capacitifs entre lignes voisines et la résistance des lignes d’interconnexions. Le modèle le plus complet pour représenter les interconnexions est le modèle RLCG (Figure I- 4a). Ce modèle tient compte des effets inductifs (L), capacitifs (C), des pertes métalliques (R) et des pertes diélectriques (G). En négligeant les effets inductifs et les pertes diélectriques devant les pertes métalliques (dus à la forte résistance des lignes), on se retrouve avec un modèle RC (Figure I- 4b).

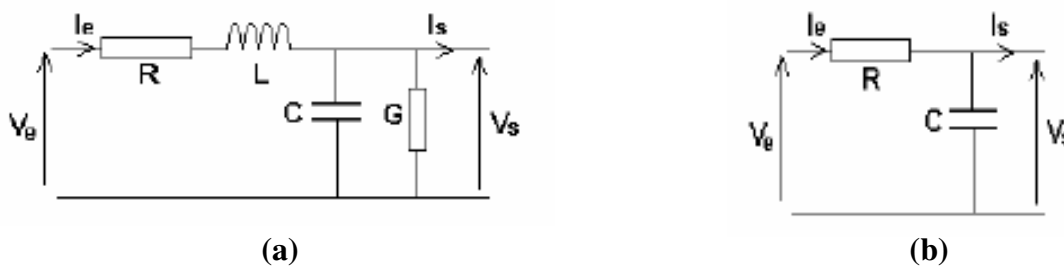


Figure I- 4: Modélisation des interconnexions: modèle RLCG (a) et modèle RC (b).

Si on applique ce modèle à une ligne d’interconnexion, on aboutit à une constante de temps τ caractéristique du délai de propagation du signal dans la ligne avec $\tau = RC$.

L’augmentation de τ est due à la fois à l’augmentation de :

- **la capacité C** (liée aux capacités latérales C_L et verticales C_v représentées Figure I.1) entre lignes (de longueur L) lorsque celles-ci se rapprochent ;

- la résistance **R** des lignes (de résistivité ρ) au passage du courant lorsque leur section **S** ($S=hw$, les dimensions h et w sont définies Figure I.1) diminue :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{R} \sim \rho L / wh \\ \mathbf{C} \sim C_L + C_v \end{array} \right. \longrightarrow \begin{array}{l} \mathbf{C} \sim \epsilon_0 \epsilon_r (Lh/w + Lw/h) \\ \mathbf{RC} \sim \epsilon_0 \epsilon_r \rho L^2 (h^{-2} + w^{-2}) \end{array}$$

La réduction de la section des lignes provoque l'augmentation de la résistance linéique **R**. De plus, la réduction de l'espace entre les lignes induit l'augmentation de la capacité linéique. A partir de ces critères, on se dirige vers une forte augmentation du délai dans les interconnexions avec la réduction des dimensions. Les formules précédentes nous indiquent que pour réduire ce délai, il faut à la fois diminuer la résistivité ρ des lignes métalliques et la constante diélectrique ϵ_r (le "k" de "low k") du matériau présent entre ces lignes³.

I.2.2 Le couplage parasite ou diaphonie

Le couplage parasite ou diaphonie ("crosstalk") est également une limitation importante pour les interconnexions. Deux conducteurs très proches s'influencent mutuellement. Cela signifie que la répartition des charges électriques, de même que la répartition des courants sur l'un, dépend de la présence de l'autre (de sa géométrie, de sa proximité notamment). Il s'agit d'un couplage de type capacitif entre une ligne et son entourage métallique. La diaphonie correspond à l'apparition de signaux parasites sur une ligne au repos, perturbée par une ou plusieurs lignes actives : une ligne dite « agressive » induit un courant sur une ligne « victime ». L'amplitude du signal parasite croît lorsque les lignes se rapprochent et augmente avec le nombre de lignes agressives. Au-delà d'un certain seuil, ce phénomène peut compromettre le fonctionnement du circuit. Le coefficient de couplage $Q_d = C_L / C_v$, constitue un bon indicateur du niveau de diaphonie. Plus Q_d est petit, plus la diaphonie entre lignes est faible. Ainsi la diaphonie est sensible à la diminution de la capacité totale de la ligne^{4,5}.

I.2.3 La puissance consommée

La puissance consommée dans les lignes d'interconnexions contribue également aux limitations des circuits intégrés des générations futures. En effet, l'augmentation de la fréquence et de la densité de transistors conduit à une augmentation drastique de la consommation de puissance. Il y existe deux éléments qui y contribuent⁶.

L'une est la **puissance dynamique** donnée par :

$$P_{dyn} = \alpha \cdot C \cdot F \cdot V_{dd}^2$$

La puissance dynamique, P_{dyn} , dépend du taux d'activité du circuit α , de la fréquence d'accès F , de la capacité de charge effective C et de la tension d'alimentation V_{dd} . Cette puissance dynamique correspond à la puissance consommée à chaque activation des interconnexions.

L'autre contribution est la **puissance statique** qui est relative au courant de fuite dans les interconnexions. Un faible courant de fuite, est par conséquent un paramètre supplémentaire dans le choix du diélectrique utilisé.

I.2.4 L'électromigration

Ce phénomène se traduit par le transport de métal lors du passage d'un courant. Ce transport est dû à l'interaction entre les atomes du métal et le courant qui le traverse. L'électromigration peut causer des trous (accumulations de lacunes) ou des excroissances dans les métaux. La durée de vie des dispositifs en est directement affectée. Ce phénomène est d'autant plus important que la densité de courant est élevée. Ainsi la diminution de la taille des motifs et la diminution de l'espace interligne induisent une augmentation de la densité de courant qui conduit à une augmentation des risques d'endommagement par électromigration.

I.3 Les solutions technologiques

Comme nous venons de le voir, les phénomènes parasites intervenant au sein des interconnexions limitent les performances du circuit. Ils augmentent avec la densité d'intégration et la diminution des dimensions. Pour les générations futures, les interconnexions interfèrent de plus en plus sur les performances des circuits intégrés. Afin de réduire l'ampleur des phénomènes parasites, plusieurs solutions technologiques sont envisageables : diminuer la résistivité du métal et utiliser un diélectrique de plus faible permittivité.

I.3.1 Diminution de la résistivité du métal

Avec le silicium et l'oxyde de silicium, l'aluminium fait parti des matériaux couramment utilisés en microélectronique jusqu'à la technologie 0,18 μm . Pendant plusieurs années, il a été considéré comme le meilleur matériau pour les interconnexions grâce à sa faible résistivité ($\rho_{al}=2,65 \mu\Omega.\text{cm}$) et sa compatibilité avec d'autres matériaux tels que Si et SiO_2 .

Cependant sa forte tendance à l'électromigration oblige à introduire un faible pourcentage de cuivre dans l'aluminium (0,5%)⁷. Au niveau des interconnexions débouchant sur les dispositifs actifs où la densité de courant est élevée, le tungstène est utilisé pour le remplissage des trous de contact à la place de l'aluminium de façon à prévenir les risques liés à l'électromigration. Cependant la forte résistivité du tungstène ($\rho_w = 6 \mu\Omega.cm$) peut causer de sérieux problèmes de délai³ et ne peut donc pas être utilisé pour les niveaux supérieurs.

Tableau I.2 : Résistivité des matériaux conducteurs utilisés dans les interconnexions⁸.

Métal	Résistivité ρ ($\mu\Omega.cm$)	Paramètre de diffusion D ($cm^2.s^{-1}$)	Paramètre proportionnel à l'électromigration $D.Z^*. \rho$ ($\mu\Omega.cm^{-3}.s^{-1}$)
Aluminium	2,65	$2,1.10^{-20}$	$3,6 - 9,1.10^{-19}$
Cuivre	1,67	$2,1.10^{-30}$	$1,3 - 1,5.10^{-29}$

Pour les technologies sub-0,18 μm , l'aluminium a donc été remplacé dans les niveaux intermédiaires en raison d'une résistivité trop importante car celle-ci accentue le retard du temps de commutation illustré Figure I-3. Parmi les métaux à faible résistivité, le cuivre est celui qui répond le mieux aux critères de fiabilité et de coût. Le Tableau I.2 compare les caractéristiques des métaux aluminium et cuivre. Le cuivre est actuellement le meilleur candidat de remplacement de l'aluminium et est dorénavant utilisé en microélectronique dans les schémas d'interconnexions avancées depuis la génération CMOS 0,18 μm . Le premier avantage du cuivre par rapport à l'aluminium est une diminution de 39 % de la résistivité, permettant ainsi une amélioration du temps de commutation (Figure I-3). De plus ce matériau possède une meilleure tenue à l'électromigration (Tableau I.2). Mais il ne peut cependant pas remplacer le tungstène à cause d'un risque de contamination trop élevé des dispositifs actifs. En effet, malgré tous ces avantages, le cuivre diffuse rapidement à travers le silicium ou l'oxyde de silicium créant des niveaux profonds dans la bande interdite du silicium, tueur pour les dispositifs semi-conducteurs⁹. Pour pallier à ce problème et faciliter son intégration, les lignes de cuivre doivent être complètement isolées. Ainsi deux types de barrières sont utilisés :

- **Les barrières métalliques d'anti-diffusion** déposées sur les flancs des lignes, des vias ainsi qu'au fond des vias avant l'étape de métallisation de cuivre. Elles ont pour but d'empêcher la diffusion du cuivre dans le diélectrique par les flancs et les fonds des motifs. Mais leur résistivité est beaucoup plus forte que celle du cuivre (Tableau I.3) d'où l'intérêt de déposer l'épaisseur la plus faible possible.

- **Les barrières isolantes d’anti-diffusion** (ou barrières d’encapsulation, couche 1 et 2 de la Figure I- 6) sont déposées après l’étape de polissage mécano-chimique du cuivre. Leur but est de prévenir la diffusion du cuivre vers les niveaux supérieurs. Elles permettent également d’éviter une oxydation du cuivre au cours de l’étape de gravure du diélectrique. Dans notre étude, le type de barrière utilisée est un carbure de silicium SiCH.

Tableau I.3 : Propriétés des matériaux barrières à la diffusion du cuivre.

Barrières conductrices		Barrières isolantes	
Matériau	Résistivité ρ ($\mu\Omega.cm$)	Matériau	Permittivité relative ϵ_r
TiN (CVD)	120	SiN	6 - 8
TaN (PVD)	248	SiC	4 - 4,9

En plus de ces problèmes de diffusion, le cuivre s’avère extrêmement difficile à graver, nécessitant une température de procédé supérieure à 210°C contrairement à l’aluminium qui se grave à température ambiante^{10,11,12}. Ces contraintes imposent donc une modification considérable des étapes d’assemblages technologiques nécessaires à la fabrication d’un circuit et notamment avec le développement d’une architecture damascène (nom provenant du procédé de décoration utilisé il y a plusieurs siècles à Damas) que nous allons maintenant présenter.

I.3.1.1 Architecture simple damascène

Dans la méthode de fabrication utilisée pour l’aluminium, appelée procédé cloisonné (Figure I- 5), le métal est déposé uniformément. Une étape de photo-lithographie est ensuite réalisée avec le dépôt d’une résine photo-sensible, qui est insolée par laser UV puis développée pour la réalisation de la ligne (étape 1). Le métal est alors gravé par voie sèche (c’est à dire par plasma) (étape 2) suivi d’une étape de retrait résine pour dessiner des lignes métalliques (étape 3). Un matériau diélectrique est ensuite déposé entre les lignes de métal pour les isoler électriquement (étape 4). L’ensemble est ensuite poli par procédé mécano-chimique (CMP) pour déboucher sur l’aluminium (étape 5).

Dans le cadre de la métallisation cuivre cette méthode n’est plus envisageable en raison de nombreux verrous technologiques liés à la difficulté de graver ce matériau et à son potentiel de contamination. Une nouvelle méthode dite damascène (Figure I- 5) a été élaborée afin de résoudre ces problèmes. Cette méthode s’inscrit à l’opposé de la méthode conventionnelle : le diélectrique est gravé en premier suivi d’une étape de dépôt du métal. Le procédé « simple damascène » (les vias et les lignes sont réalisés et remplis séparément) commence par le dépôt d’une couche de

diélectrique suivi de l'étape de lithographie pour réaliser les lignes d'isolation avant de graver le matériau par plasma et le retrait de la résine (étape 1 à 3). Le dépôt d'une barrière métallique limitant la diffusion du cuivre est réalisé avant son dépôt (étape 4). L'ensemble est ensuite poli par polissage CMP pour déboucher sur le cuivre (étape 5). Le désavantage de la structure simple damascène réside dans le fait qu'il est nécessaire d'enchaîner un dépôt cuivre et un polissage mécano-chimique entre chaque niveau. Une variante de cette structure damascène a donc été proposée avec la mise en place de la structure double damascène. Dans ce cas, le remplissage des vias et des lignes s'effectue en une seule fois. Cette méthode permet donc de gagner plusieurs étapes dont une étape de dépôt cuivre et une de polissage. En outre, cette optimisation accroît la productivité et permet donc une réduction des coûts de fabrication. Nous allons maintenant détailler cette technologie.

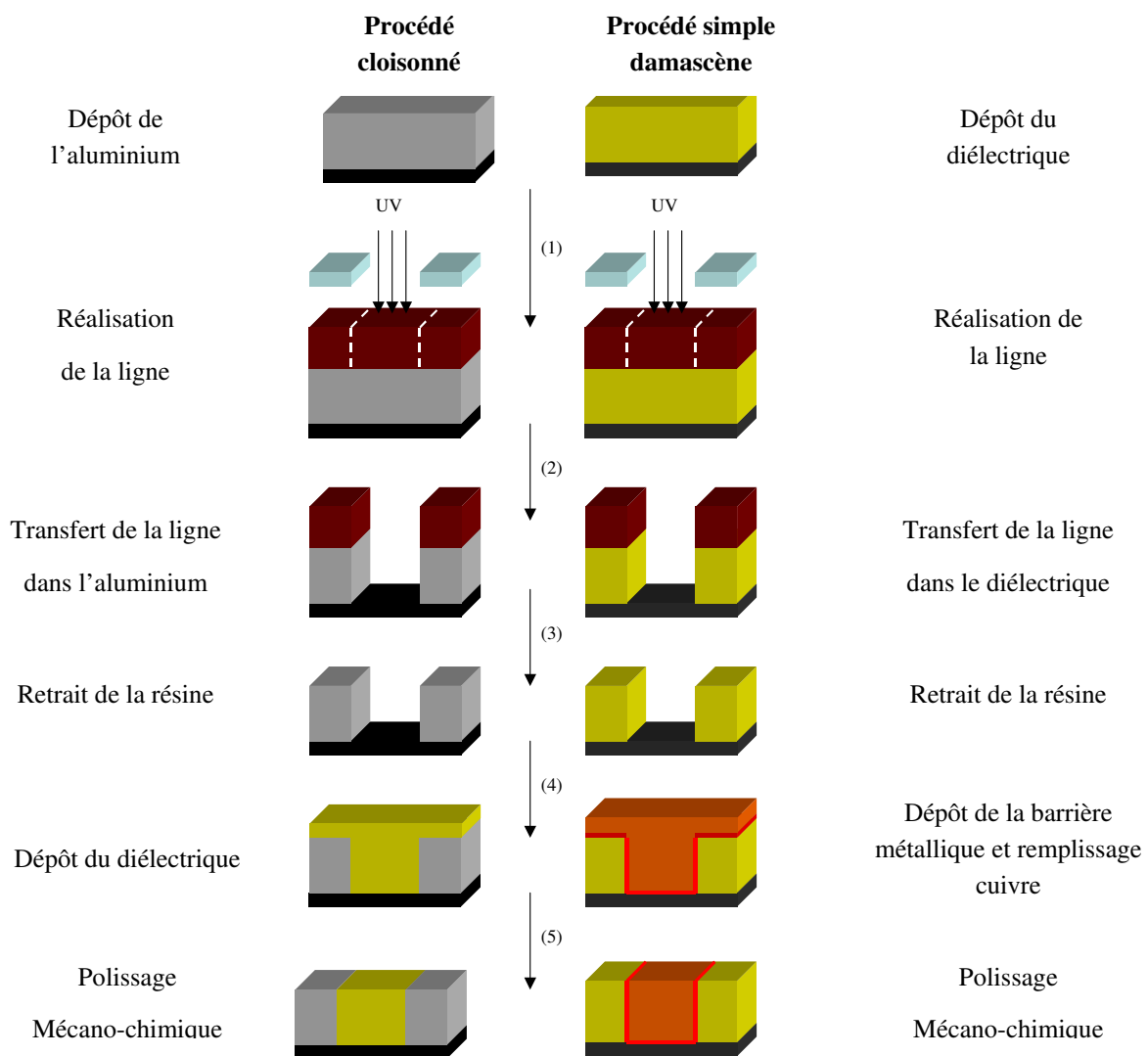


Figure I- 5 : Étapes élémentaires d'un procédé cloisonné (représenté à gauche) et d'une structure damascène (représentée à droite).

I.3.1.2 Architecture double damascène ¹³

Différentes alternatives de ce procédé damascène ont été proposées et développées (Figure I- 6) avec la fabrication :

- soit des vias en premier (procédé “*Via First*”) ;
- soit des tranchées en premier (procédé “*Trench First*”).

Pour ces deux approches, une barrière isolante (couche d’arrêt 2, C2) est déposée sur le cuivre du niveau métal inférieur. Le dépôt du diélectrique est ensuite réalisé en deux temps avec le dépôt intermédiaire d’une autre couche d’arrêt pour une gravure successive de la ligne (couche d’arrêt 1, C1). Un masque dur est ensuite déposé sur le diélectrique. Une fois ces dépôts effectués, l’étape de photo-lithographie du niveau via (pour la structure où les vias sont gravés en premier) ou du niveau tranchée (pour la structure où la tranchée est gravée en premier) est réalisée avec le dépôt d’une résine photo-sensible, qui est insolée par Laser UV puis développée.

Dans le procédé “*Trench First*”, le transfert de la tranchée dans le masque dur puis dans le diélectrique est poursuivie jusqu’à la couche d’arrêt 1 (étape 1). Le retrait de la résine est ensuite effectué, suivi d’une autre étape de photo-lithographie pour définir le via (étape 2). Le motif via est ensuite gravé dans le diélectrique jusqu’à la couche d’arrêt 2 (étape 3). Le retrait de la résine restante est effectué avant l’ouverture de la barrière permettant de déboucher sur le cuivre du niveau métal inférieur (étape 4) afin de ne pas oxyder ce dernier lors de l’utilisation de plasmas oxydants.

Dans le cas “*Via First*”, le via est transféré à travers le masque dur puis dans les deux couches de diélectrique jusqu’à la couche d’arrêt 2 (étape 1). Le retrait de la résine est ensuite effectué suivi d’une étape de photo-lithographie pour définir la tranchée (étape 2). La première couche de diélectrique est ensuite gravée pour former la ligne (étape 3) suivie d’une étape de retrait résine. Enfin en utilisant le masque dur restant au sommet, la couche d’arrêt 2 est gravée (ainsi que la couche d’arrêt 1 restante) afin d’obtenir un contact avec le cuivre du niveau métal inférieur (étape 4).

A ce niveau, pour les deux procédés présentés, le dépôt d’une barrière métallique limitant la diffusion du cuivre est réalisé avant ce dernier. L’ensemble est ensuite poli par procédé mécano-chimique (CMP) (étape 5).

Le principal inconvénient de l’approche “*Trench First*” est que une fois la tranchée gravée, la résine photo-sensible appliquée afin de définir l’étape via remplit ces tranchées (étape 2). Il existe

ainsi certaines régions avec une épaisseur de résine importante dans les zones où les vias doivent être réalisés. La fabrication de structures vias de petite dimension est ainsi plus délicate dans une résine épaisse puisque la résolution est d'autant plus faible que l'épaisseur de résine est importante. L'approche gravure des trous en premier est donc préférée à partir du nœud technologique 0,25 μm . Cette approche a été très largement développée pour l'intégration de diélectriques tels que l'oxyde de silicium (SiO_2), les oxydes de silicium fluoré (SiOF) ou encore les matériaux de type SiOCH .

Avec l'obligation constante de développer des matériaux diélectriques présentant une constante diélectrique de plus en plus faible et notamment avec l'apparition de matériau poreux, cette approche n'est plus envisageable telle quelle. En effet, la diffusion de la résine dans ces nouveaux matériaux peut dégrader leur constante diélectrique. Cette dégradation peut aussi intervenir après les différents procédés de retrait résine en raison d'une modification physico-chimique du matériau¹⁴. D'autres approches ont donc été développées afin de pallier à ces problèmes avec par exemple la stratégie double masque dur. La Figure I- 7 représente une des approches possible pour cette nouvelle stratégie.

Dans cette approche, les dépôts successifs sont réalisés de la même manière que précédemment ; la différence est que l'on dépose deux couches successives de différents matériaux jouant le rôle de masques durs (HM1 et HM2). La photo-lithographie du niveau via, connue pour être la plus critique, est tout d'abord réalisée. Les motifs vias sont ensuite transférés à travers le masque dur 1 (HM1). L'étape de retrait résine effectuée, une nouvelle photo-lithographie est réalisée pour la définition de la ligne. Les motifs vias (transférés dans le masque dur 2 (HM2)) et les lignes (transférées dans le masque dur 1 (HM1)) sont alors gravés simultanément. A ce stade la résine ayant permis la définition de la ligne est ensuite enlevée. Le transfert du via dans le diélectrique est réalisé jusqu'à la première couche d'arrêt (étape a). Le masque dur 2 et la couche d'arrêt 1 (C1) sont ensuite gravés en une seule fois. Les deux couches de diélectrique sont gravées simultanément jusqu'à la couche d'arrêt 2 (étape b). Les deux couches d'arrêt sont alors gravées (étape c). On débouche alors sur le cuivre du niveau inférieur. Le dépôt d'une barrière métallique limitant la diffusion du cuivre est réalisé avant celui-ci. L'ensemble étant ensuite poli par procédé mécano-chimique (CMP) (étape d). L'utilisation de cette nouvelle architecture nécessite une bonne sélectivité (capacité à graver une couche par rapport à une autre plus ou moins vite) de gravure entre les différents masques durs, diélectrique et couche d'arrêt utilisés. Au CEA-Léti, l'approche a consisté à utiliser pour la stratégie double masque dur les matériaux SiCH (HM2) et SiO_2 (HM1). Depuis peu, de nouveaux matériaux sont utilisés dans cette stratégie comme les masques métalliques, plus résistants à la gravure¹⁵. C'est en effet le choix d'entreprises tels que IBM ou ST Microelectronics. Dans ce cas l'empilement est le suivant : $\text{SiOCH}/ \text{SiO}_2$ (HM2)/ masque métallique (HM1). Les conséquences de l'utilisation de tels matériaux pour l'intégration de SiOCH poreux restent toutefois inconnues : il peut en effet y avoir une diffusion des résidus métalliques à travers les pores lors de la gravure de SiOCH poreux, modifiant ainsi les propriétés du diélectrique. Cette étude ne sera pas abordée dans ce manuscrit.

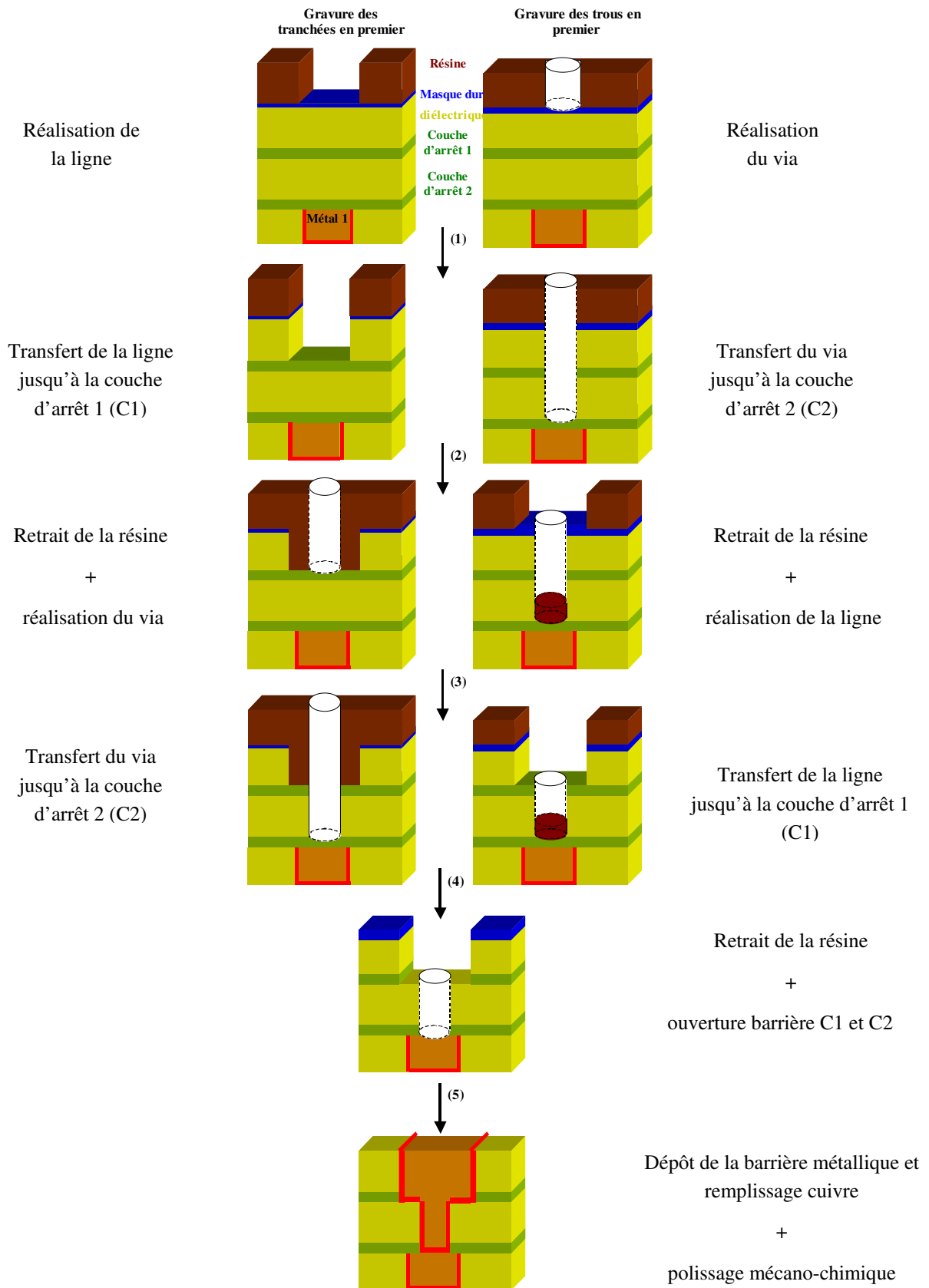


Figure I- 6 : Étapes élémentaires pour la fabrication d'une structure double damascène.

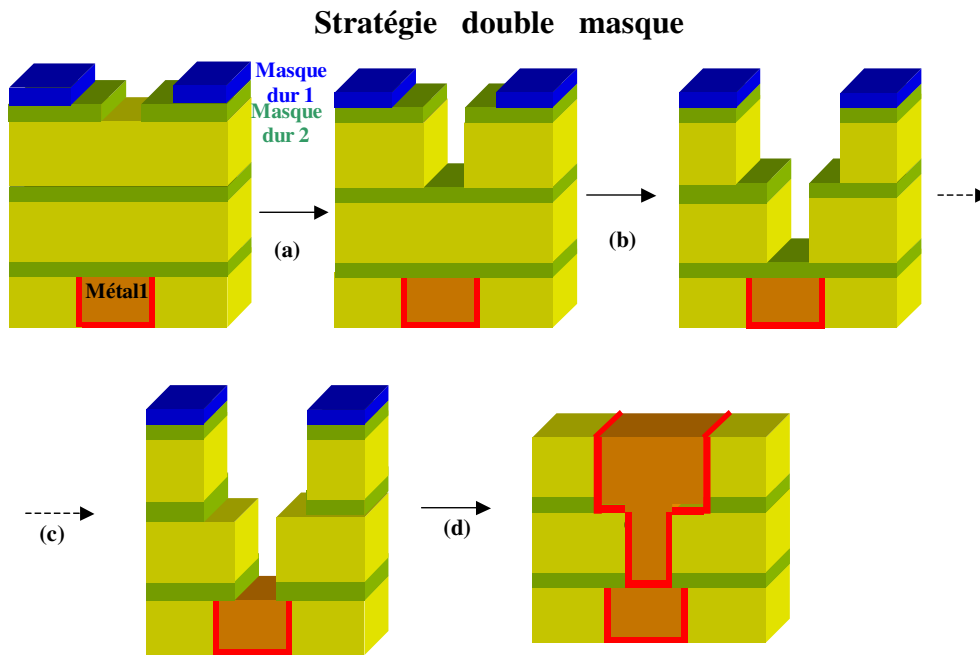


Figure I- 7: Étapes élémentaires pour la fabrication d'une structure double damascène : stratégie double masque dur.

I.3.2 Réduction de la constante diélectrique de l'isolant

D'après la Figure I-3 il existe une autre alternative pour la réduction du temps de retard de commutation et des effets parasites : le développement de nouveaux matériaux à plus faible permittivité que celle du SiO_2 .

I.3.2.1 Origine de la constante diélectrique

Pour un matériau isolant, contrairement au cas d'un matériau conducteur, les porteurs de charges de la matière (électrons ou ions) sont principalement des charges liées. Ils restent attachés à des groupements atomiques, moléculaires. Sous l'effet du champ électrique pénétrant à l'intérieur du diélectrique, il se produit des modifications dans la répartition des charges liées, modifications dues aux déformations ou réorientations de différents groupements (atomes, molécules, ions). Le barycentre des charges positives et celui des charges négatives se séparent formant ainsi un dipôle électrique : le corps isolant se polarise.

Dans le cas général, la polarisation du diélectrique possède trois contributions¹⁶ illustrées Figure I-8:

- (1) **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 du champ électrique ;

- (2) **la polarisation ionique** : c'est la création d'un moment dipolaire par le déplacement en sens inverse des ions positifs et négatifs sous l'effet du champ électrique ;
- (3) **la polarisation dipolaire** : à cause de la différence d'électronégativité des atomes, les liaisons entre atomes d'espèces différentes possèdent un moment dipolaire permanent. En l'absence de champ électrique, les dipôles sont désordonnés et le moment macroscopique moyen est nul. Lorsqu'un champ est appliqué, les dipôles permanents tendent à s'orienter dans la direction du champ, il en résulte un moment macroscopique non nul.

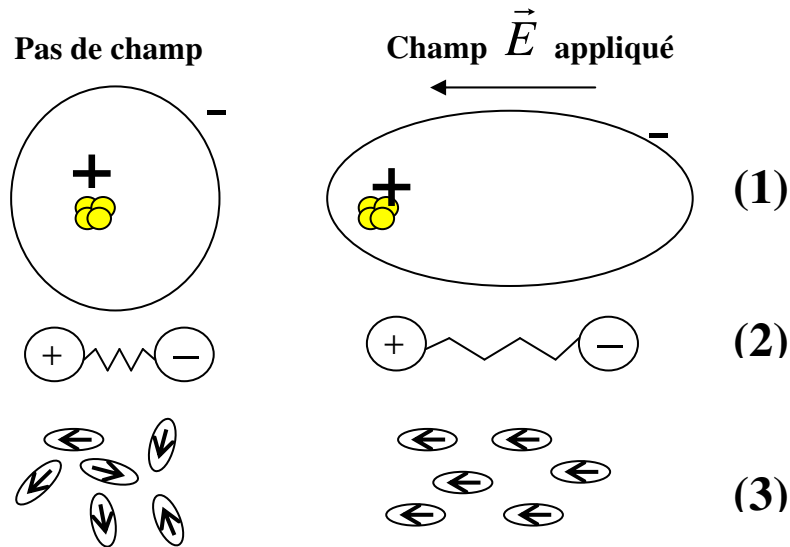


Figure I- 8: Principaux mécanismes de la polarisation: électronique (1), ionique (2) et dipolaire (3).

Pour un diélectrique isotrope, le lien entre la polarisation et le champ électrique se traduit par la notion de permittivité relative. Si on se restreint au cas des milieux linéaires, le vecteur polarisation \vec{P} est relié au vecteur du champ électrique \vec{E} par la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1) = \chi_e \epsilon_0 \vec{E}$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r est la permittivité relative du matériau (constante caractéristique du matériau et de son état physique) et χ_e la susceptibilité du diélectrique.

On a alors une succession d'équations qui amène à la relation de Clausius-Mosoti suivante :

$$\frac{\rho_m}{3\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^k N_i \alpha_i \right) = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}$$

avec ρ_m densité du matériau, α_i et N_i la polarisabilité et la densité atomique des atomes i .

Afin de trouver des matériaux dont la constante diélectrique est encore plus faible, il faut donc que la polarisabilité (les α_i des atomes constitutifs du matériau) du film soit faible, et que la densité atomique ρ_m du matériau soit faible. Nous allons maintenant présenter des matériaux répondant à ces critères.

I.3.2.2 Les candidats possibles

Les matériaux candidats à l'intégration peuvent être classés suivant trois catégories : les oxydes (et oxydes dopés), les polymères organiques et les films poreux. La Figure I- 9 présente ces trois grandes familles avec leurs principaux représentants.

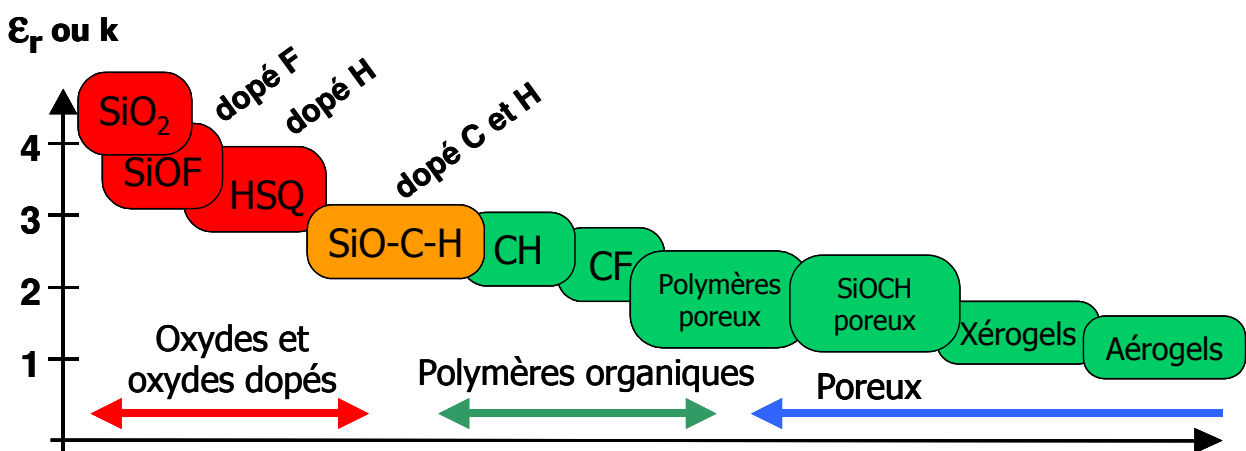


Figure I- 9: Classification des matériaux à faible constante diélectrique.

Pour déposer ces matériaux, différentes techniques de dépôts sont utilisées comme : l'étalement par centrifugation ("*spin-coating*" ou "*spin-on*") et le dépôt chimique en phase vapeur ("*Chemical Vapor Deposition*", CVD).

Dans le cas des matériaux déposés par centrifugation, ceux-ci sont fournis dans un solvant, le produit est déposé au centre de la plaque et étalé par rotation. Le solvant est ensuite éliminé par un traitement thermique et un recuit permet de stabiliser le matériau en le réticulant (ce procédé sera détaillé au chapitre suivant).

En CVD, le dépôt est réalisé par réaction entre les précurseurs sous forme gazeuse et la surface de la plaque, ces réactions étant habituellement activées thermiquement. Le budget thermique établi pour la fabrication des interconnexions étant limité à des températures avoisinant les 350°C, le dépôt est assisté par un plasma afin de pouvoir initier les réactions à relativement basse température. On parle alors de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ("*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*", PECVD).

Les films à base d'oxyde de silicium :

L'isolant utilisé depuis longtemps dans les interconnexions est l'oxyde de silicium SiO_2 , généralement déposé par PECVD à partir des mélanges gazeux ($\text{SiH}_4 + \text{O}_2$) ou ($\text{TEOS} + \text{O}_2$). Ce matériau possède une constante diélectrique aux alentours de 4,2. Cependant, afin d'améliorer les performances des circuits comme nous l'avons vu précédemment, il est nécessaire de le remplacer par un matériau présentant une plus faible permittivité.

Le premier remplaçant à l'oxyde de silicium a été l'oxyde de silicium dopé en fluor (SiO_xF_y , FSG). Les oxydes dopés en fluor sont apparus comme les meilleurs candidats. Ils sont déposés par CVD ou PECVD en ajoutant un gaz fluoré de type C_2F_6 ou SiF_4 dans un mélange gazeux (TEOS ou SiH_4)^{17,18}. L'introduction dans l'oxyde de liaisons Si-F moins polaires que les liaisons Si-O a permis de diminuer la constante diélectrique jusqu'à des valeurs comprises entre 3 et 4. Cependant, pour baisser encore plus la constante diélectrique, la quantité de fluor dans l'oxyde doit être augmentée. Cela pose des problèmes lors des étapes de nettoyage humide car le fluor réagit avec l'eau pour former l'acide fluorhydrique FH qui conduit une corrosion des lignes de cuivre et une gravure du diélectrique^{19,20}.

Ce type de matériau (FSG) a été intégré entre autre par ST Microélectronics en collaboration avec le CEA-Léti comme choix du diélectrique associé au cuivre pour la génération technologique $0,12\mu\text{m}$.

Les films dopés Carbone et Hydrogène

Une autre approche consiste à introduire des dopants sous forme de groupements alkyls. Le but de ces dopants est de diminuer la polarisabilité et la densité du matériau afin de diminuer sa constante diélectrique. Des éléments carbonés (de polarisabilités ionique, électronique et dipolaire plus faibles) sont introduits dans l'oxyde de silicium afin d'abaisser sa constante diélectrique^{21,22,23}. La quantité de carbone introduite dans le film est déterminante pour la densité du matériau. En effet l'introduction de carbone vise à remplacer les liaisons pontantes Si-O-Si par des liaisons terminales de type Si- CH_3 . Par conséquent, plus le taux de carbone introduit est élevé et plus la densité du matériau est faible.

Deux catégories de matériaux sont à distinguer parmi les SiOCH :

- Les matériaux de type **Silsesquioxane** (SQ) (Figure I- 10a): De formule $(\text{R-SiO}_{3/2})_n$, ils présentent une structure en forme de cage contenant huit atomes de silicium placés au sommet d'un cube. Le substituant -R peut être un groupe méthyle $-\text{CH}_3$, on parle alors de Methyl-Silsesquioxane (MSQ) ou un atome hydrogène -H, on parle dans ce cas de Hydrogen-Silsesquioxane (HSQ).

- Les matériaux à base de silice (Figure I- 10b): ils présentent la même structure amorphe que la silice, à la différence qu'une partie des liaisons Si-O-Si est remplacée par des liaisons Si-CH₃.

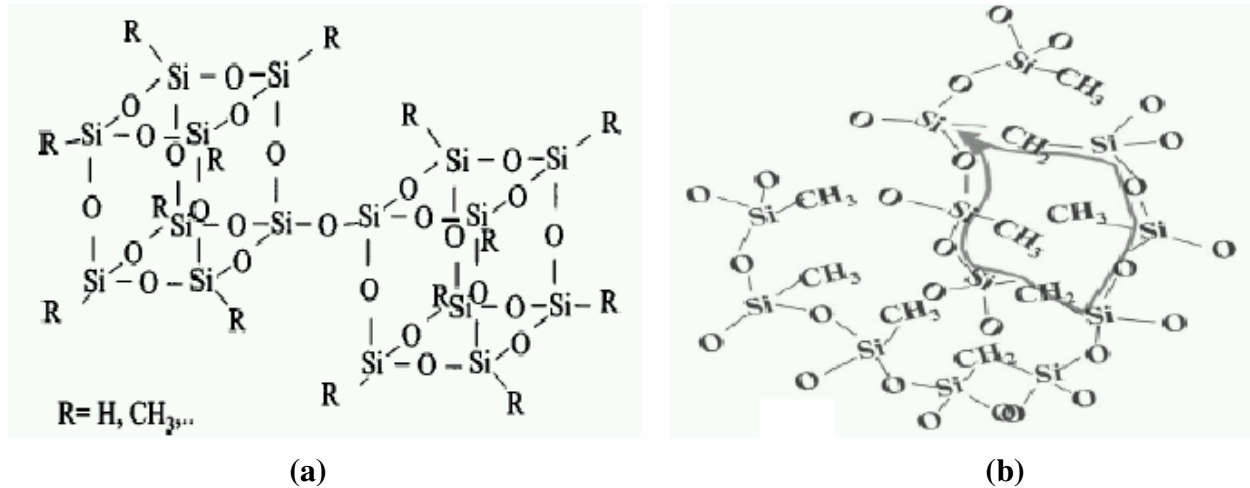


Figure I- 10: Structure des SiOCH de types SQ (a) et silice (b).

Ces matériaux ne possèdent pas les problèmes de corrosion vus précédemment et présentent des constantes diélectriques comprises entre 3,2 et 2,4, plus faibles que les oxydes dopés F^{24,25}.

D'un point de vu industriel, ST Microelectronics a intégré un matériau de type SiOC :H (Black DiamondTM commercialisé par la société Applied Matériaux) associé au cuivre pour la génération technologique plus récente 90 nm. Dans le cadre de l'intégration de ces matériaux, il est important d'étudier leur comportement à différentes chimies de gravure et de retrait résine.

Les films organiques

Le choix de matériaux totalement organiques permet encore de diminuer la polarisabilité du matériau et donc la permittivité de celui-ci. Il existe de nombreux candidats possibles. Parmi ces polymères, il existe de nombreuses catégories comme les polymères fluorés déposés par CVD ou PECVD. Pour la catégorie des polymères fluorés, les plus connus sont les polystyrènes (avec une stabilité thermique faible), les dépôts C:F_x, les polynaphtalènes dopés F et les téflons (qui possèdent de très bonnes stabilités thermiques)²⁶. Ils se distinguent tous par de très faibles constantes diélectriques, comprises entre 2,5 et 1,9. Leur adhésion est cependant faible et un promoteur d'adhérence (de plus forte constante diélectrique) est nécessaire au cours de leur intégration, ce qui réduit une partie de leurs avantages liés à leur faible constante diélectrique. Ils possèdent de surcroît une assez forte tendance à absorber de l'humidité en cours de procédé, susceptible de réagir avec le fluor de leur matrice et d'engendrer ainsi la corrosion du métal déposé au cours des étapes technologiques ultérieures. L'alternative des polymères organiques ne comprenant pas d'éléments

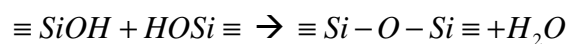
halogénés permet à la fois de s'affranchir des problèmes de corrosion et d'améliorer leur adhésion. Les matériaux polymères carbonés sont plus stables thermiquement et faiblement polaires. Leurs principaux représentants sont les polyimides ($\epsilon_r = 3,3$), les parylènes ($\epsilon_r = 2,6$) et les polynaphtalènes ($\epsilon_r = 2,4$).

Un bon moyen de réduire la constante diélectrique des polymères organiques est donc d'introduire une symétrie polaire et de favoriser des matériaux isotropes, tout en choisissant des polymères ne présentant pas de simple liaisons C-C et pouvant être étalés par centrifugation. Les deux classes qui répondent à ces caractéristiques sont les polymères « hétéroaromatiques » (comme le polybenzoxazole) et les polymères purement hydrocarbure (comme le polyindane). Leurs constantes diélectriques sont voisines de 2,6, leurs stabilités thermiques très bonnes ($T_g = 450^\circ\text{C}$), et leurs structures non polaires leur permettent d'être très peu sensibles à l'absorption d'humidité. Le SiLKTM, de la société Dow Chemicals, polymère organique purement hydrocarbure formé par un réseau de groupements aromatiques, fait partie de cette dernière catégorie. Ses propriétés électriques et mécaniques sont isotropes et sa constante diélectrique vaut $\epsilon_r = 2,65$.

Les films poreux

Enfin, pour obtenir des permittivités diélectriques encore plus faibles, la mise au point de matériaux "nanoporeux" à base de silice constitue la voie suivante. Les nanoporeux peuvent être classifiés en deux groupes : les "xérogels" et les "aérogels". Les premiers diffèrent des seconds par leur taux de porosité (respectivement 50 à 90% contre plus de 95 à 99%) et également par leur mode de fabrication finale.

Les gels pour "xérogels" sont déposés par voie sol-gel, suivi d'une évaporation des solvants. La gélification est permise par le reste de solvant avec des réactions de type :



qui assurent la création des liaisons mécaniques de la structure du nanoporeux. L'étape finale consiste alors à évaporer l'humidité et les solvants restants.

Pour la fabrication des aérogels, la gélification est menée avant l'évaporation des solvants. Cette évaporation est effectuée sous haute pression, en phase supercritique, ce qui évite l'effondrement de la structure au cours de l'évaporation et permet d'obtenir des taux de porosité supérieurs à 99%. Ces diélectriques à très faible permittivité représentent sans doute l'une des meilleures solutions d'intégration, combinant à la fois les plus faibles constantes diélectriques atteignables et la meilleure stabilité thermique. Le seul problème est que l'intégration nécessite des tailles de pores de dimensions significativement inférieures aux dimensions critiques. Au delà s'ajoute les possibilités de diffusion d'humidité ou de produits de gravure avec dépôt dans le réseau poreux de la matrice.

La surface interne du nanoporeux peut être rendue hydrophobe avec le remplacement des sites hydroxyles par des groupes méthyles.

D'autres matériaux poreux ont également été développés tels que les polymères poreux ou encore les SiOCH poreux. Les difficultés d'intégration de ces nouveaux matériaux sont telles que leur utilisation initialement prévue pour le nœud technologique 65 nm a été repoussée au nœud 45 nm. A ce jour, le choix du candidat à l'intégration pour les technologies inférieures à 65 nm n'a pas été statué. Cependant de nombreux matériaux sont testés, notamment les MSQ poreux déposés par centrifugation ou par PECVD présentant une constante diélectrique aux alentours de 2,3. La diminution de cette constante diélectrique pose aujourd'hui essentiellement des problèmes de tenue mécanique de ces matériaux. Pour l'intégration de ces nouveaux matériaux présentant un bon compromis entre ces deux facteurs, une constante diélectrique limite semble être fixée aux alentours de 2,1. Jusqu'à présent, l'impact de cette porosité sur la gravure de ce type de matériau est peu référencé dans la littérature. Dans le cadre d'une future intégration de ces matériaux dans les filières technologiques, il est important de comprendre l'impact de la porosité sur les mécanismes de gravure et la modification du matériau. Cette compréhension permettra de mieux adresser les problèmes et de les résoudre.

Au delà de ces matériaux poreux, la solution ultime, encore en cours d'étude, est le développement de la technologie "air gap" ou "air bridge" qui utilise l'air (qui présente la plus petite constante diélectrique de 1) comme diélectrique (Figure I- 11). Cette technique est fondée sur la construction de cavités vides de matière entre les lignes du réseau d'interconnexions métalliques.

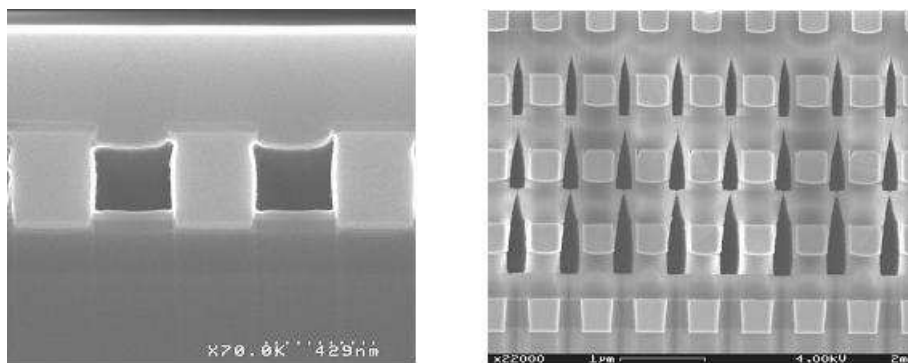


Figure I- 11: Représentations de la technologie air gap (Crédit photographie le CEA-Léti).

Les principales difficultés rencontrées au cours de l'intégration de ces cavités sont la fiabilité de fabrication et les propriétés électriques qui en découlent. Malgré ces inconvénients, cette technique offre d'excellentes performances en terme de réduction du délai et de la diaphonie¹⁶.

I.3.3 Objectifs de la thèse

Les paragraphes précédents ont permis de mettre en évidence l'enjeu des interconnexions pour les circuits des futures générations (à partir de la technologie 90 nm). La réalisation de nouvelles architectures technologiques (structures damascènes), le développement de nouveaux matériaux augmentent les problèmes d'intégration. ST Microelectronics, en collaboration avec le CEA-Léti, a réalisé une sélection de diélectriques associés au cuivre pour les générations technologiques présentes et futures. Pour la génération 90 nm, le choix s'est porté sur le SiOCH (non poreux). Cependant, la gravure de ce matériau pose de nombreux problèmes technologiques par rapport aux diélectriques plus traditionnels. Parmi ceux-ci l'étape de gravure elle-même est délicate puisque ces matériaux possèdent une densité plus faible que celle de SiO₂ et sont moins résistants à la gravure. Des défauts du type "bowing" (gravure concave des flancs) sont donc fréquents et doivent être évités avant le remplissage ultérieur des structures par du métal. Ces défauts d'anisotropie (définie par $1 - V_h/V_v$; où V_h est la vitesse de gravure horizontale et V_v la vitesse de gravure verticale, ici $V_h \neq 0$) ont été mis en évidence dans une précédente étude sur la gravure de matériau purement organique (le SiLKTM commercialisé par la société Dow Chemical)²⁷. Avec le développement des structures damascènes, d'autres problèmes liés à la sélectivité par rapport aux masques (SiCH ou SiO₂, Figure I- 6) et aux sous couches (SiCH) apparaissent également avec les matériaux du type SiOCH. Ces problèmes, liés à la présence de carbone dans le matériau, empêchent l'utilisation d'une chimie de gravure de l'oxyde telle que C₄F₈/O₂/Ar. **La sélectivité par rapport aux sous couches du type SiCH constitue donc un problème particulièrement difficile à gérer.** Par ailleurs, d'autres **problèmes liés au nettoyage des structures après gravure** et lors de **l'étape de retrait de la résine** se posent avec ces nouveaux matériaux. En effet, les plasmas à base d'oxygène entraînent désormais des modifications non négligeables de la constante diélectrique de SiOCH.

Pour les générations technologiques suivantes (nœuds technologiques 45 nm et 32 nm), le choix du matériau semble se porter sur un SiOCH poreux. Avec cette prochaine génération de matériaux SiOCH poreux, la présence de pores dans le matériau entraîne **la diffusion des espèces réactives du plasma** dans le volume de SiOCH, qui peut **dégrader la valeur de la constante diélectrique** de façon importante. Afin de diminuer la constante diélectrique finale, il est envisagé de supprimer la couche d'arrêt 1 de la structure dual damascène (Figure I- 6). Pour cela il est donc nécessaire d'avoir un bon contrôle de la gravure et un fond plan pour réussir un remplissage métallique. Cependant la présence de pores dans ces matériaux génèrent une rugosité de surface après gravure ; il est donc nécessaire **d'optimiser ces procédés de gravure** pour obtenir une planarité de surface. De plus, avec cette nouvelle génération de matériau, les étapes de nettoyage deviennent critiques nécessitant de **nouvelles approches** afin d'**optimiser le retrait des polymères** formés sur les flancs et au fond des structures pendant la gravure ainsi que la résine.

Au cours de cette étude, nous allons donc évaluer :

- 1) Les mécanismes de gravure d'un matériau de type SiOCH non poreux (Black DiamondTM commercialisé par la société Applied Materials dont les propriétés seront définies dans le chapitre suivant) dans un plasma fluorocarboné (typiquement CF₄/Ar) et l'évolution de la sélectivité vis à vis de matériaux comme le SiO₂ ou le SiCH. Cette qualification du procédé nous servira de base pour le développement de chimie de gravure pour des structures avec motifs (niveau métal 1).
- 2) La modification de différents matériaux de type SiOCH poreux (déposés par centrifugation) présentant une porosité variant entre 30% et 50% (ces matériaux, commercialisés par les sociétés JSR, Hitachi et Rohm and Haas seront détaillés dans le prochain chapitre). Nous évaluerons dans un premier temps l'impact de la chimie de gravure (CF₄/Ar) puis celui de la porosité sur leur modification. Cette étape préliminaire permettra un développement plus adéquat de la chimie de gravure des structures.
- 3) L'impact de la modification des procédés de retrait de la résine par plasma à base de chimies oxydantes et réductrices sur les diélectriques SiOCH poreux et non poreux. L'étude sera également abordée en analysant deux modes de générations de plasma (MERIE : "*Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher*" et Downstream : post-décharge micro-onde).
- 4) Ces premières évaluations étant réalisées sur des tranches sans motifs, il est nécessaire d'appliquer ces résultats à la gravure de tranchées d'un niveau métal 1 de l'architecture d'un transistor. Les étapes de gravure et de retrait résine ont pour objectif de respecter le contrôle dimensionnel initial, c'est à dire la dimension des motifs fixée par l'étape de photolithographie. Enfin, des tests électriques viendront conclure cette étude.

Bibliographie du chapitre I

- 1 **“International Technology Roadmap for semiconductors”**
2003 Edition, Semiconductor industry Association, <http://public.itrs.net/>.
- 2 **M. T. Bohr,**
“Interconnect scaling – the real limiter of high performance ULSI”,
IEEE international” Electron Devices Society, pp 241-244, (1995).
- 3 **W.W. Lee and P. S. Ho,**
“Low dielectric constant materials for ULSI interlayer dielectric applications”,
MRS bulletin, vol. 22, pp 19-25 (october 1997).
- 4 **K. YAMASHITA, S. Odanaka,**
“Interconnect scaling scenario using a chip level interconnect model”,
IEEE Transactions on Electron Devices, vol 47, p 90-96 (2000).
- 5 **S. Delmas-Bendhia, F. Caigner, E. Sicard, M. Roca,**
“On chip sampling in CMOS integrated circuits”,
IEE Transactions on Electromagnetic compatibility, Vol 41, p 403-406 (november 1999).
- 6 **K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya,**
“Low dielectric constant materials for microelectronics”,
Journal of applied physics, N 11, Volume 93, p 8793-8841 (june 2003).
- 7 **G.A. Walker, C.C. Goldsmith,**
“Precipitation and solid solution effects in aluminum-copper thin films and their influence on électromigration”.
Journal of applied physics, N 6, Volume 44, (1973).
- 8 **B. Remiat,**
“Couches minces diélectriques à faible et très faible permittivité destinées aux interconnexions des circuits intégrés -élaboration-caractérisation-intégration-”,
Thèse université de Montpellier (2003).
- 9 **Q.S. Wang**
“Barriers against copper diffusion into silicon drift through silicon dioxide”,
MRS bull, p 30, (august 1994).

- 10 **S. Lee, S. Chun, C. Hwang, W. Lee,**
“*Reactive Ion Etching Mechanism of Copper Film in Chlorine-based Electron Cyclotron Resonance Plasma*”
Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 36, p 50 (1997).
- 11 **J.B. Howard, C. Steinbruchel,**
“*Reactive ion etching of copper in SiCl₄-based plasmas*”
Appl. Phys. Lett 59, p 914 (1991).
- 12 **G. C. Schwartz, P.M. Schaible,**
“*Reactive ion etching of copper film*”,
J. Electrochem. Soc. 130, p1777 (1983).
- 13 Site internet : www.damascène.com
- 14 **M. Assous, J. Simon, L. Broussous, C.Bourlot, M. Fayolle, O. Louveau,**
“*Porous dielectric dual damascene patterning issue for 65 nm node : can architecture bring solution*”,
Proceedings of International Interconnect Technology Conference (2003).
- 15 **A.E. Braun,**
“*Dielectric etch faces Material*”,
Process choices, Semiconductor International, June 2004.
- 16 **V. Arnal,**
“*Intégration et caractérisation des performances de l'isolation par cavités des interconnexions en cuivre pour les technologies CMOS sub 90 nm*”,
thèse université de Savoie(2002).
- 17 **T.Homma,**
“*Characteristics of SiOF Films Formed Using Tetraethylorthosilicate and Fluorotriethoxysilane at Room Temperature by Chemical Vapor Deposition*”,
J electroch. Soc 143, 707 (1996).
- 18 **V.Pankov, J.C. Alonso, A. Ortiz,**
“*The effect of hydrogen addition on fluorine doping level SiOF films prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition using SiF₄ based plasma*”
Jpn J. Appl. Phys. 37, 6135-3141, (1998).
- 19 **H. Treichel, G. Ruhl, P. Ansmann, R. Wurl, C. Muller, M. Dietleimer,**
“*Low dielectric constant materials for interlayer dielectric*”,
Microelectron. Eng., vol 40, p 1-19 (1998).

- 20 **G. Passemard, P. Fugier, P. Noel, F. Pires, O. demolliens,**
“*Study of fluorine and stability in fluoro silicate glass and effects on dielectric properties*”,
Microelectron. Eng. Vol 33, p 335-342 (1997).
- 21 **A. Grill and V. Patel,**
“*Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from tetramethylsilane*”,
J. Appl. Phys., Vol. **85**, N°6, p. 3314 (1999).
- 22 **M. J. Loboda, J. A. Seifferly, and F. C. Dall,**
“*Plasma-enhanced chemical vapor deposition of a-SiC:H films from organosilicon precursors*”,
J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. **12** (1), p. 90 (1994).
- 23 **N. Yamada and T. Takahashi,**
“*Methylsiloxane Spin-on-Glass Films for Low Dielectric Constant Interlayer Dielectrics*”,
J. Electrochem. Soc., Vol. **147**, p. 1477 (2000).
- 24 **L. M. Han, J.-S. Pan, S.-M. Chen, N. Balasubramanian, J. Shi, L. S. Wong, and P. D. Foo,**
“*Characterization of Carbon-Doped SiO₂ Low k Thin Films. Preparation by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition from Tetramethylsilane*”,
J. Electrochem. Soc., Vol. **148** (7), pp. F148-F153 (2001).
- 25 **Y.-H. Kim, S.-K. Lee and H. J. Kim,**
“*Low- k Si–O–C–H composite films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using bis-trimethylsilylmethane precursor*”,
J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. **18** (4), p. 1216-1219 (2000).
- 26 **K. Endo, T. Tatsumi,**
“*Fluorinated amorphous carbone thin film growth by plasma enhanced chemical vapor deposition for low dielectric constant interlayer dielectrics*”,
J. Appl. Phys., Vol 78 (2), pp1370-1372 (1995).
- 27 **D. Fuard,**
“*Etude et caractérisation avancées des procédés plasma pour les technologies sub-0.1µm*”,
Thèse Université d’Orléans (2003).
-

Chapitre II

Dispositifs Expérimentaux

Ce travail présente l'étude de la gravure de matériaux diélectriques de type SiOCH à partir d'un plasma fluorocarboné (à base de CF₄/Ar). La gravure est réalisée dans un réacteur industriel générant une décharge capacitive à confinement magnétique de type MERIE ("*Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher*") dans lequel peut être également conduite l'étape de retrait de la résine. Pour l'étude de l'impact du procédé de retrait de la résine sur la modification des diélectriques à faible permittivité, une étude comparative a été menée avec un réacteur générant une post-décharge d'un plasma micro-onde.

Afin de mieux appréhender les mécanismes de gravure (pour avoir un meilleur contrôle du procédé de gravure) et l'impact de l'étape de retrait résine ("*ashing*"), des analyses de surface sont nécessaires. Elles sont menées quasi in-situ (sans remise à l'air) par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), ellipsométrie spectroscopique et interférométrie. D'autres techniques de caractérisations telles que la spectroscopie à infrarouge (FTIR), la réflexion totale atténuée (ATR), la goutte de mercure et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont utilisées pour vérifier l'intégrité du matériau après gravure. Dans cette partie, nous allons tout d'abord détailler les matériaux étudiés ainsi que les réacteurs utilisés pour la gravure et le retrait de la résine. Puis nous exposerons le principe et les appareils utilisés pour les caractérisations des matériaux.

II.1 Présentation des matériaux étudiés

II.1.1 Les SiOCH poreux et non poreux

Dans cette étude, deux familles de matériaux ont été analysées : les films SiOCH non poreux commercialisés par la société Applied Materials (Black DiamondTM), et trois autres films SiOCH poreux avec une porosité de 30%, 40% et 50% commercialisés respectivement par les sociétés Hitachi (H-6210XTM), Rohm and Haas (ZirkonTM) et JSR (LKD5109TM). Ces matériaux ont été déposés sur des tranches de silicium 200 mm par différentes techniques.

Parmi les revêtements susceptibles de conférer des propriétés nouvelles aux surfaces qu'ils recouvrent, ceux obtenus par le procédé de dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse ("*Chemical Vapor Deposition*", CVD) connaissent incontestablement un grand développement. Ce procédé consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction

chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée (800 à 1 000°C), la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de la réaction et assure généralement une bonne adhérence au revêtement. Ce procédé permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques, sur des matériaux conducteurs ou isolants. Cependant, le budget thermique établi pour la fabrication des interconnexions est limité à des températures avoisinant les 350°C. Le dépôt CVD assisté par plasma permet alors d'obtenir des dépôts à des températures de substrat nettement inférieures à celles des procédés CVD classiques. L'idée de base est de remplacer l'activation par chauffage de la réaction chimique, par une activation sous plasma. Par ailleurs, le plasma met en jeu des espèces activées chimiquement, telles que des ions et des radicaux libres (R) (Figure II. 1). Ces espèces sont produites dans la phase gazeuse par des collisions électrons-molécules, ou sur la surface du solide lors de l'impact d'ions, d'électrons ou de photons produits dans le plasma. Cette méthode est utilisée pour le dépôt de matériaux SiOCH non poreux. Dans ce cas, les précurseurs utilisés sont $(\text{CH}_3)_3\text{SiH} + \text{He} + \text{O}_2$.

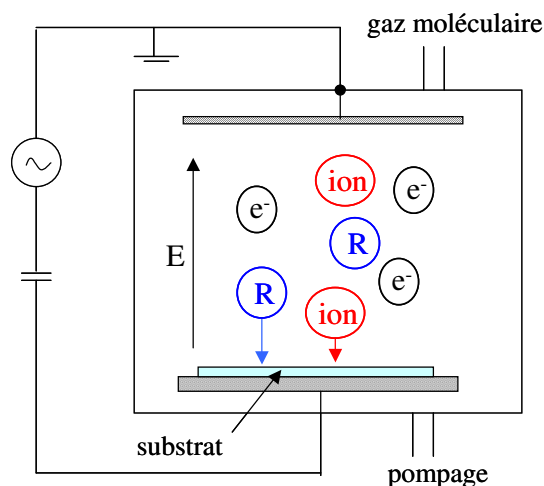


Figure II. 1: Schéma de principe d'un dépôt CVD assisté par plasma.

Pour les matériaux SiOCH poreux étudiés, le dépôt est réalisé par centrifugation. Les différentes étapes pour le dépôt de SiOCH poreux sont décrites Figure II. 2. Après dépôt de la solution composite (matériau + porogène) par centrifugation, le solvant est enlevé par un recuit intermédiaire (80°C + 200°C) à l'air ambiant. Le film est rendu poreux grâce à un recuit à 425°C pendant 30 min sous flux d'azote à pression ambiante.

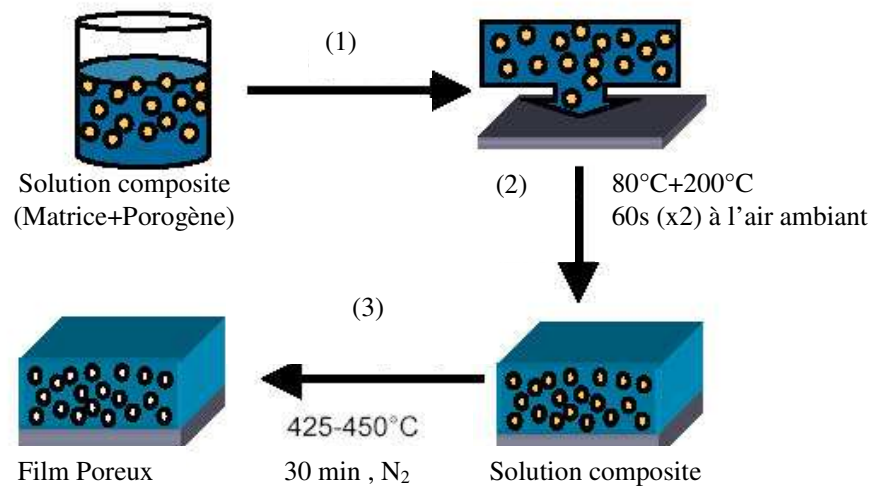


Figure II. 2: Étapes élémentaires dans la réalisation d'un dépôt du film poreux, exemple du LKD5109TM : (1) dépôt de la solution, (2) retrait solvant, (3) recuit de la matrice pour enlever les porogènes.

Le Tableau II. 1 présente les principales caractéristiques des matériaux étudiés.

Tableau II. 1: Propriétés des différents matériaux étudiés (données fournisseurs).

	Black Diamond TM (AMAT)	H-6210X TM (Hitachi)	Zirkon TM (Rohm and Haas)	LKD5109 TM (JSR)
Précurseurs	(CH ₃) ₃ SiH+He+O ₂	MSQ	MSQ	MSQ
Indice de réfraction (@633 nm)	1,42	1,24	1,27-1,31	1,25
Densité	1,3	1	0,87-0,97	0,95
Porosité	7%	30%	40%	50%
Constante diélectrique	3	2,1	2,3	2,2
dureté	1,3 GPa	20 MPa	28-32 MPa	17 Mpa
Composition C/Si/O/H (% atomique)	14/16/22/48	Non fournie	Non fournie	11/27/36/26

La gravure de ces matériaux est effectuée dans un réacteur de gravure ionique réactive à confinement magnétique (MERIE) commercialisé par la société Applied Materials (eMaX™) que nous allons maintenant présenter.

II.2 Présentation du réacteur de gravure

II.2.1 Description de la plate-forme de gravure 5200 Applied Materials

Les études de gravure ont été conduites sur la plate-forme 5200 du CNRS-LTM, présente au CEA-Léti, commercialisée par la société Applied Materials. Ce bâti de gravure industriel est modifié pour recevoir des outils de diagnostic qui permettent l'analyse quasi in-situ de nos procédés de gravure. La Figure II. 3 illustre cette plate-forme qui est constituée :

- **de deux sas de chargement** : chacun permettant de charger et décharger jusqu'à 25 tranches de silicium de 200 mm de diamètre;
- **d'une chambre de transfert** : constituée d'un bras robotisé permettant le transfert des tranches d'une chambre à une autre. Un vide primaire, dans le sas de chargement et la chambre de transfert (quelques mTorr), est assuré par une pompe primaire ;
- **d'un orienteur de substrat** : équipé d'un laser permettant le repérage de l'encoche des tranches silicium. Il permet l'introduction de celles-ci dans la chambre de gravure toujours avec la même orientation ;
- **de chambres de gravure** :
 - d'une chambre de gravure DPS (Decoupled Plasma Source): équipée d'une source à couplage inductif et essentiellement dédiée à la gravure des grilles en poly-silicium et métallique.
 - d'une deuxième chambre de gravure de type MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching): équipée d'une source à couplage capacitif et réservée à la gravure de matériaux diélectriques.
 - d'une troisième chambre de gravure DPS+ : équipée d'une source à couplage inductif et d'un porte-substrat chauffant. Elle est essentiellement réservée à la gravure des métaux et des oxydes métalliques (HfO₂).

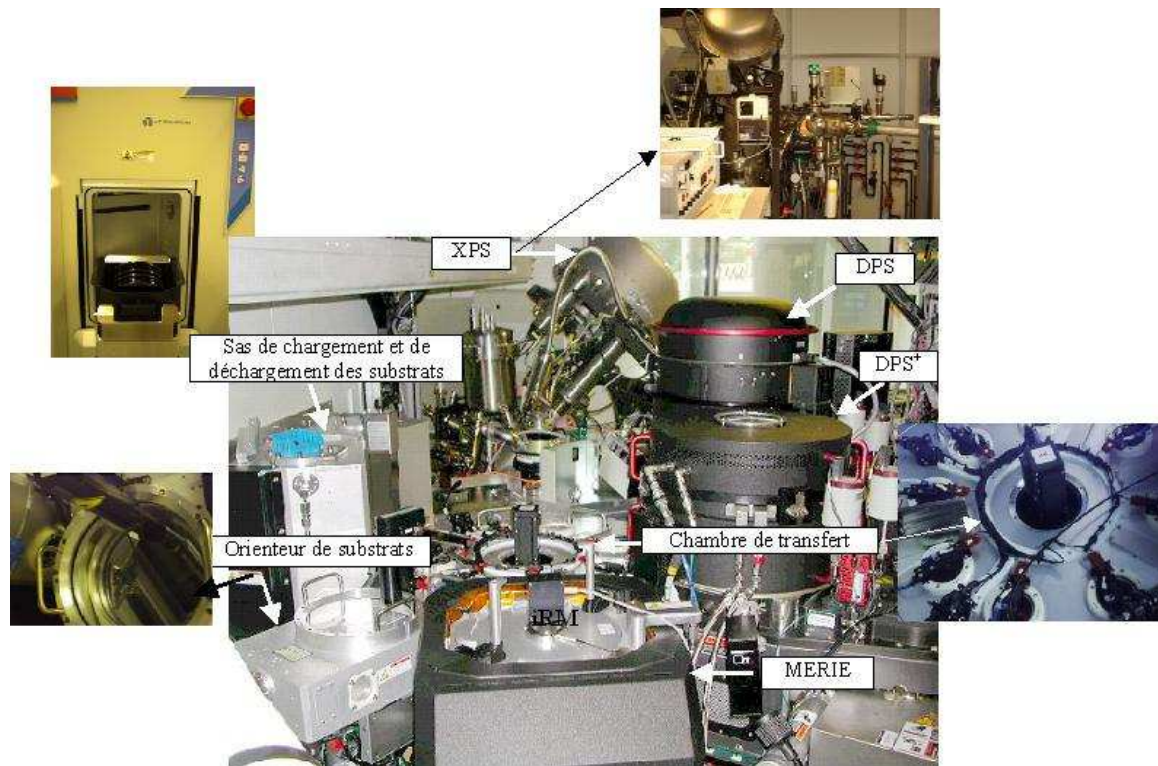


Figure II. 3: Photographie de la plate-forme de gravure.

Nous nous intéressons ici à la source MERIE (eMaXTM) dédiée à la gravure des matériaux diélectriques. Ce réacteur eMaXTM, dont le schéma de principe est représenté sur la Figure II.4, génère un plasma de moyenne densité (10^9 - 10^{11} ions.cm⁻³).

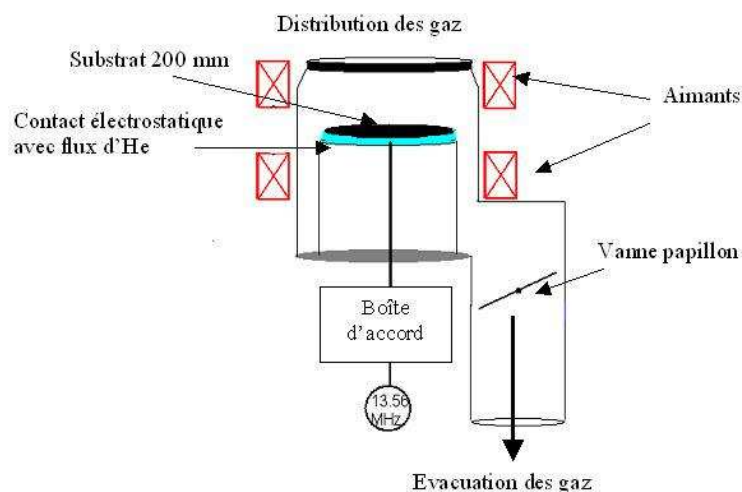


Figure II. 4: Schéma de principe du réacteur de gravure eMaXTM.

Le substrat repose sur la cathode couplée capacitivement à un générateur radiofréquence à 13,56 MHz délivrant une puissance variant de 100 W à 2000 W. Le générateur a été conçu de façon à fonctionner avec une impédance de sortie constante de 50 Ω . Le problème est que

l'impédance au sein du réacteur est souvent inconnue et dépend des paramètres du plasma. Il est donc nécessaire d'avoir une boîte d'accord entre l'alimentation et le réacteur sinon la plupart de l'énergie serait réfléchi au lieu d'être absorbée par le plasma. Dans notre cas, il existe une boîte d'accord automatisée, reliée entre la source et le porte substrat.

La chambre de gravure est entourée de quatre solénoïdes alimentés de façon à produire un champ magnétique rotatif (0,5 Hz et 0 à 200 Gauss) permettant une augmentation de la densité ionique du plasma¹. Ce champ magnétique permet de confiner les électrons du plasma, limitant ainsi leur perte sur les parois du réacteur. Les électrons ont ainsi plus de chances d'effectuer des collisions avec les neutres. Ces sources peuvent donc opérer à plus basse pression et plus haute densité que les réacteurs RIE conventionnels. La Figure II.5 montre que l'uniformité du plasma au voisinage du substrat est améliorée par l'application d'un champ magnétique tournant autour de la source.

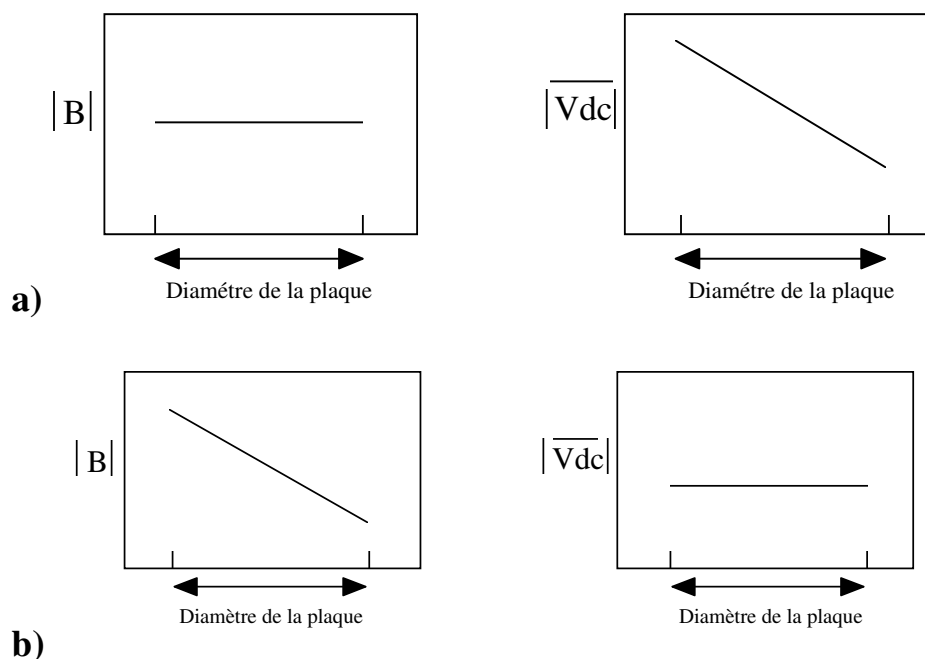


Figure II. 5: Configuration du champ magnétique et de la tension d'autopolarisation du substrat (à un temps donné) dans une source MERIE : a) conventionnelle ; b) à champ magnétique tournant.

Dans cette étude le champ magnétique tournant est fixé à 20 G avec une fréquence de 0,5 Hz pour tous les procédés de gravure développés.

Le vide secondaire dans le réacteur est assuré par une pompe turbo moléculaire (1600 L.s^{-1}) assisté d'une pompe primaire. Le contrôle de la pression est réalisé par une vanne papillon asservie automatiquement afin de conserver une pression constante tout au long du procédé. Ce réacteur peut fonctionner dans une gamme de pression comprise entre 50 et 200 mTorr.

Pour tous les procédés de gravure développés au cours de cette étude, la pression est de 200 mTorr.

Le substrat est maintenu sur le porte substrat par un système de clamping électrostatique. En outre, la température du porte substrat (de même que celles des parois du réacteur) est contrôlée par un système de refroidissement via un bain thermostaté qui maintient une température constante de 15°C. Pendant le procédé de gravure, le transfert thermique entre le porte-substrat et le substrat est assuré par un flux d'hélium injecté en face arrière du substrat. Une pression d'hélium de 14 Torr est maintenue tout au long du procédé pour assurer le refroidissement du substrat.

Les débits des gaz injectés dans le réacteur sont contrôlés par des débitmètres massiques et les gaz disponibles pour la gravure des diélectriques sont les suivants: CF₄ ; Ar ; CH₂F₂ ; C₄F₈ ; C₄F₆ ; CHF₃ ; N₂ ; CO ; O₂ et NH₃.

Le problème de ce type de source est qu'elle ne permet pas de contrôler indépendamment l'énergie et la densité des ions. Ceci ne permet pas de contrôler les défauts induits par la gravure de matériaux nécessitant des énergies de bombardement ionique modérées. La limitation de ces systèmes MERIE a conduit au développement, de source double fréquence ("*dual frequency*") à couplage capacitif. Pour contrôler l'énergie des ions, l'électrode sur laquelle est placée le substrat à graver est polarisée indépendamment par application d'une puissance R.F. Le contrôle indépendant entre le flux ionique (géré par le générateur source) et l'énergie des ions (gérée par le générateur du substrat) est ainsi rendu possible.

II.3 Présentation des réacteurs de retrait résine

II.3.1 Utilisation de l'eMaXTM comme réacteur de retrait résine

Le réacteur MERIE permet également de réaliser une étape de retrait résine in-situ avec les gaz O₂ et NH₃. Cette étape de stripping devient critique et modifie considérablement les nouveaux matériaux diélectriques. Afin de mieux appréhender la modification induite par ce type d'étape, une étude comparative a été menée avec un autre type de réacteur générant un plasma de type micro-onde (IRIDIATM).

II.3.2 Le réacteur IRIDIA™

L'IRIDIA™ est un équipement 200 mm de retrait résine par plasma de la société Novellus. La singularité de cet équipement est de disposer de deux modes de génération du plasma (Figure II.6). Il dispose tout d'abord d'un générateur micro-onde de fréquence 2,45 GHz dont la puissance peut atteindre 1800 Watts. Pour cet équipement, le plasma de type micro-onde est généré au niveau du tube de quartz à une pression de 1 Torr : le plasma est dit délocalisé. Les espèces réactives présentes dans ce plasma diffusent ensuite dans la chambre de diffusion (plasma de diffusion). Cela permet d'obtenir un procédé fondé principalement sur les réactions chimiques entre les espèces présentes dans le plasma et la résine. L'équipement possède également un générateur radiofréquence à 13,56 MHz dont la puissance peut atteindre 500 Watts. Le plasma de type capacitif (noté RF) est généré à une pression d'une centaine de mTorr dans l'enceinte par l'intermédiaire du support de la plaque qui sert alors de cathode en étant couplée capacitivement au générateur RF². En raison de la tension d'autopolarisation du porte-substrat, les espèces ioniques du plasma bombardent la surface de la résine et assistent son retrait par les espèces réactives du plasma. Pour cette étude comparative, seul le mode micro-onde est utilisé.

Cet équipement dispose également d'une sole (plate-forme servant de support à la plaque de silicium et plus couramment appelée "*platen*") dont la température d'utilisation peut être comprise entre 30 et 80°C en mode RIE. En mode micro-onde, il est aussi possible de chauffer la plaque en utilisant des lampes infra-rouge (jusqu'à 300°C) et de la maintenir à une température constante.

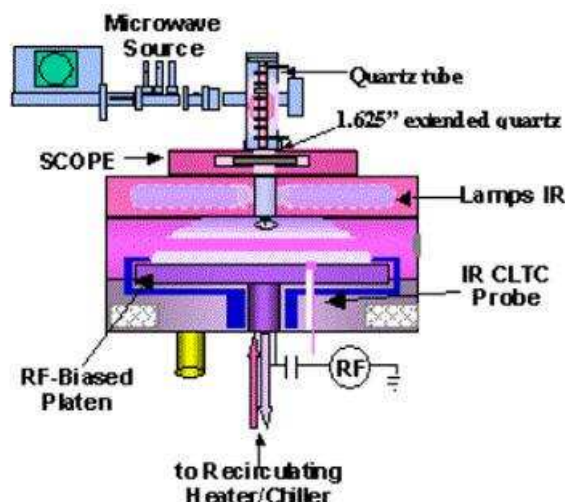


Figure II. 6: Schéma de principe du réacteur de retrait résine IRIDIA™.

L'IRIDIA™ possède également un système de détection de fin d'attaque (DFA). Ce système de DFA est un spectromètre d'émission optique qui balaie un domaine spectral compris entre 250 nm (proche UV) et 800 nm (proche IR).

Puisque cet équipement est uniquement dédié aux procédés de retrait de la résine, les gaz disponibles sont de types oxydants (O₂) et réducteurs (H₂) associés avec d'autres gaz tels que Ar, He, N₂, CF₄.

II.4 Présentation des techniques d'analyse

II.4.1 Les outils de caractérisation quasi-in situ

II.4.1.1 Systèmes de détection de fin d'attaque (DFA)

Deux systèmes commercialisés par la société Applied Materials, basés sur l'analyse de la lumière émise par le plasma, gérés par ordinateur et installés sur le réacteur de gravure, permettent de détecter la fin de gravure du diélectrique ou du retrait de la résine, à savoir :

- un système d'émission optique OES ("*Optical Emission Spectroscopy*") ;
- un système d'interférométrie iRM ("*Integrated Rate Monitor*").

Système OES :

Le plasma émet de la lumière du fait des désexcitations radiatives des atomes ou molécules présentes dans la phase gazeuse. Cette lumière émise par le plasma permet d'identifier les espèces présentes dans la décharge. En effet, les espèces atomiques ou moléculaires sont détectées par l'intermédiaire du rayonnement mis en jeu lors de leur désexcitation. La lumière du plasma est transmise à l'extérieur du réacteur par l'intermédiaire d'un hublot et le transport du rayonnement est effectué par une fibre optique. Le système permet à l'aide de deux filtres optiques de suivre l'évolution des raies d'émission des molécules CO et CN localisées respectivement à 483,5 nm et 386,5 nm.

Lors d'un procédé plasma, la détection de fin d'attaque peut être détectée en enregistrant l'émission associée à l'un des effluents de gravure. Par exemple, lors d'une étape de retrait de résine (matériau riche en carbone) à partir d'un plasma à base d'O₂, on suit la raie d'émission

CO pour déterminer la fin d'attaque. La Figure II. 7 représente l'évolution temporelle de l'émission de la raie CO au cours de cette étape.

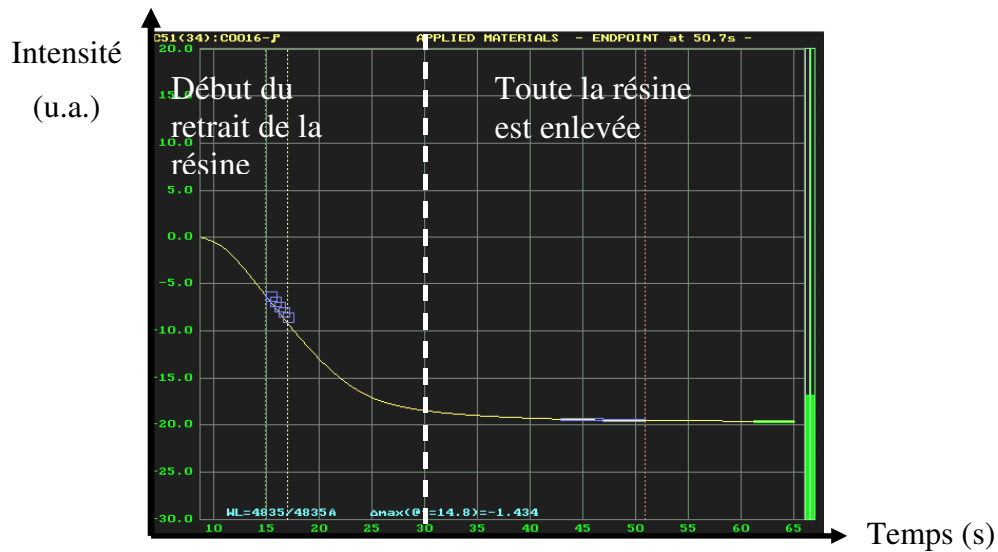


Figure II. 7: Spectre d'émission de la raie CO lors de l'étape de retrait résine.

Système « iRM »

Le module iRM Endpoint d'Applied Materials est un système interférométrique permettant de suivre en temps réel la gravure. Cette technique consiste à envoyer une lumière en incidence normale sur le substrat et le spectromètre enregistre un signal sinusoïdal représentant les interférences entre le faisceau réfléchi à la surface du matériau à graver et celui réfléchi à la surface du matériau sous-jacent.

Considérons l'empilement de deux matériaux A et B, avec A le matériau à graver ayant un indice optique n , et une épaisseur d et B le matériau sous-jacent sur lequel la gravure doit être arrêtée (Figure II.8). Si l'on envoie une lumière monochromatique, λ en incidence normale sur cet empilement, la lumière va être réfléchiée par la surface de A et l'interface entre A et B.

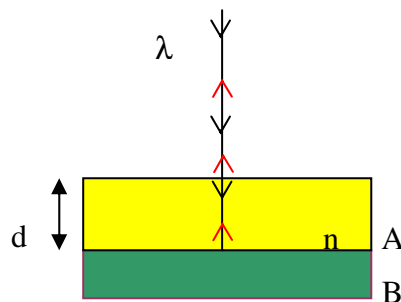


Figure II. 8: Schéma de principe de l'interférométrie.

La différence de phase entre les deux ondes réfléchies vaut : $\Delta\Phi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda}$ avec δ qui représente la différence de chemin optique entre les deux faisceaux réfléchis et qui vaut $\delta = 2nd$ (car le faisceau réfléchi à l'interface parcourt deux fois la distance d (aller-retour) à travers le matériau A d'indice optique n).

L'intensité lumineuse détectée et combinant les deux faisceaux réfléchis peut s'exprimer sous la forme :

$$I = 4I_0 \cos^2 (\Delta\phi / 2) = 4I_0 \cos^2 (2\pi nd / \lambda)$$

Cette intensité lumineuse peut être tracée en fonction de l'épaisseur d du matériau A qui varie dans le temps au cours de la gravure (Figure II.9).

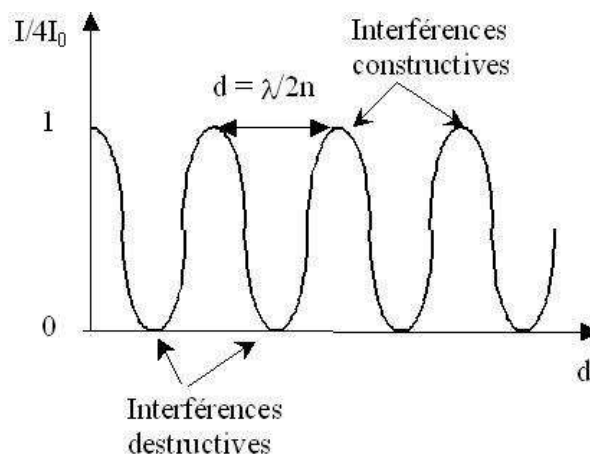


Figure II. 9: Tracée de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du matériau.

La période de cette fonction est $D = \lambda/2n$, ce qui veut dire qu'à chaque arche de cette fonction, on a gravé une épaisseur du matériau A égale à $\lambda/2n$. Ainsi on peut savoir à tout moment, l'épaisseur gravée du matériau en comptant le nombre d'arches.

Dans notre étude, l'iRM est étalonné de façon à utiliser le plasma comme source de lumière dans une large bande UV-visible. Les procédés fluorocarbonés, traditionnellement utilisés pour la gravure des matériaux SiOCH présentent une large bande d'émission comprise entre 200 nm et 400 nm. La sélection d'une longueur d'onde appropriée pour l'analyse peut être réalisée en utilisant le filtre optique adéquat. Le signal d'interférence réfléchi par le substrat est alors collecté en temps réel par un l'iRM monté sur le couvercle de la chambre de gravure, juste au dessus du substrat gravé (Figure II.3). Deux photo-détecteurs sont utilisés pour enregistrer l'intensité de la lumière, polarisée en deux plans orthogonaux. Le signal analogique des détecteurs est ensuite numérisé. Les informations sont traitées par un système où le rapport des deux signaux provenant des polariseurs est effectué.

La Figure II. 10 représente le signal en temps réel reçu par l'iRM (traditionnellement reçu lors de la gravure de structures avec motifs) constitué de trois composantes attribuées à la résine, au film diélectrique et à la modulation du champ magnétique. Avant de pouvoir obtenir le signal adéquat pour estimer la vitesse de gravure du diélectrique, il est nécessaire d'utiliser différents filtres permettant de pallier aux contributions de la résine et du champ magnétique.

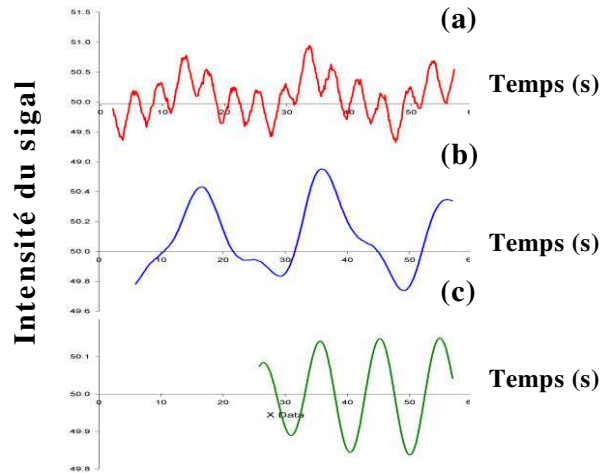


Figure II. 10 : a) signal en temps réel composé de trois composantes attribuées à la résine (ω_{pr}), au film diélectrique (ω_{ox}) et à la modulation du champs magnétique (ω_{mag}), b) après filtrage de la contribution champ magnétique, c) après filtrage de la composante résine.

Pour notre étude, le module iRM est configuré pour n'utiliser qu'un seul détecteur enregistrant la lumière réfléchi à 214 nm. En effet, à cette longueur d'onde la résine est absorbante et par conséquent l'utilisation de deux détecteurs n'est plus nécessaire.

Le calibrage de l'iRM est réalisé sur des tranches sans motifs. L'indice du matériau à graver est dans un premier temps estimé à partir de l'épaisseur du film restant après gravure. En supposant une vitesse de gravure constante et l'intensité de la lumière réfléchi comme étant approximativement un signal sinusoïdal (comme le montre la Figure II. 11), l'épaisseur totale du film gravé d peut-être donnée par la formule précédemment détaillée:

$$d = E \times t = \frac{\lambda}{2 \times n \times T}$$

Avec d l'épaisseur du film gravé, t temps total de la gravure, λ la longueur d'onde de la lumière (ici 214 nm, la résine est absorbante pour cette longueur d'onde), n l'indice de réfraction du matériau gravé, et T la période du signal sinusoïdal collecté³.

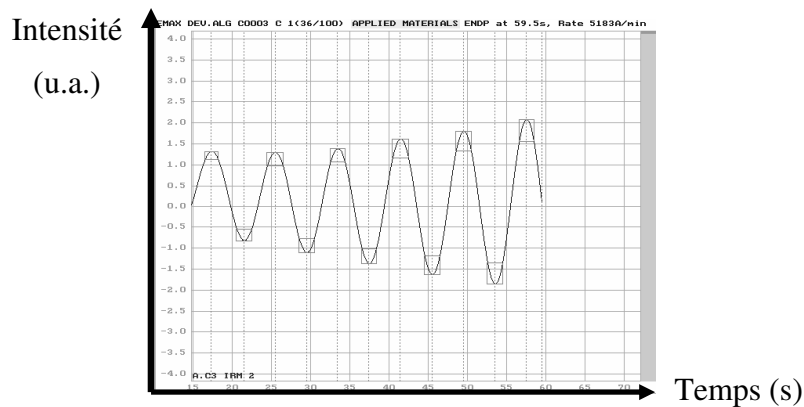


Figure II. 11 : Intensité de la lumière réfléchie enregistrée au cours de la gravure d’un film SiOCH non poreux pendant 60 s.

L’épaisseur du film restant après gravure est dans un premier temps estimée par ellipsométrie, permettant ainsi de remonter à l’indice de réfraction (à 214 nm) du matériau gravé. Le Tableau II. 2 montre les indices de réfraction ainsi obtenus pour les différents films étudiés.

Tableau II. 2 : Indice de réfraction (214 nm) estimé à partir des franges d’interférence obtenues au cours de la gravure de matériaux pleines plaques.

Film	USG	BD TM	LKD5109 TM
<i>n</i>	1,49	1,55	1,39

Une fois l’indice de réfraction du matériau gravé et la valeur de la période du signal sinusoïdal connus, celles-ci ont ensuite été insérées dans les algorithmes du module iRM. Ils serviront de référence pour l’estimation de l’épaisseur de gravure des différents matériaux en temps réel.

II.4.1.2 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS ou ESCA (“*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*”) ^{4,5,6,7,8,9} est une technique d’analyse de surface applicable à tous les solides (et notamment aux isolants). C’est une méthode non destructive qui permet la détection de tous les éléments à l’exception de l’hélium et de l’hydrogène. Les profondeurs moyenne et maximale d’analyse sont respectivement de 5 nm et 10 nm relativement à l’angle d’analyse. Elle permet l’identification et la quantification des atomes présents dans un échantillon.

Principe

L'analyse XPS permet une analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques situés uniquement à la surface. On irradie la surface avec un faisceau de rayons X mou (1,486 keV) et monochromatique. Tout électron de cœur d'énergie inférieure à l'énergie des rayons X peut être excité. Des électrons de cœur sont émis par effet photoélectrique avec une certaine énergie cinétique (figure II.12a). La mesure de celle-ci permet de connaître les énergies de liaison des principaux niveaux électroniques des éléments chimiques en exprimant le bilan énergétique en électron-volt :

$$h\nu = E_l + E_c + \Phi_{spect}$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons X (énergie connue), E_l est l'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un élément donnée (énergie calculée), E_c est l'énergie cinétique du photoélectron (énergie mesurée) et Φ_{spect} est la différence des travaux de sortie entre la surface de l'échantillon et l'analyseur (énergie constante). Le diagramme énergétique du processus de photoémission qui permet d'obtenir cette égalité est représenté sur la figure II.12b.

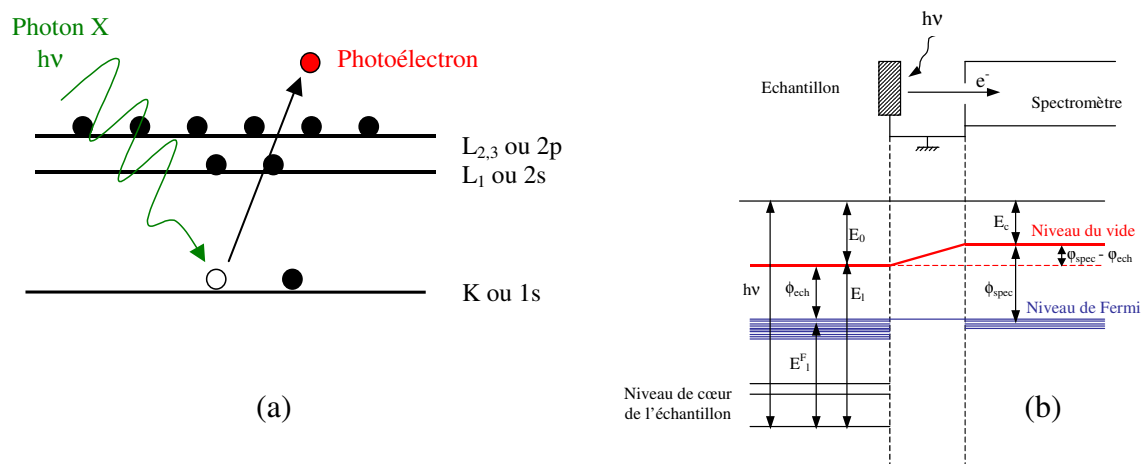


Figure II. 12 : Phénomène de photo-émission. (a) Principe de photo-excitation sous l'effet d'un rayonnement X. (b) Diagramme énergétique du processus de photoémission pour un échantillon métallique.

Le couplage spin-orbite crée une levée de dégénérescence de certains niveaux d'énergie de cœur. Le moment cinétique total J qui est la somme du moment orbital L et du moment de spin S peut prendre plusieurs valeurs. Par exemple, le niveau $2p$ devient un doublet car J peut être égal à $1/2$ ou $3/2$. On parle alors des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ où l'indice indique la valeur du moment cinétique total J . L'analyse XPS permet de connaître avec précision les niveaux d'énergie pour tous les éléments de surface. 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 éléments présents à la surface à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.
- L'identification de l'environnement chimique que forme chaque élément par analyse des valeurs d'énergie de certains niveaux électroniques. Il peut cependant y avoir des indéterminations.

Les spectres XPS présentent différents types de pics (figure II.13) dont les principaux sont :

- **Les pics des photoélectrons** : ils correspondent à l'émission des photoélectrons. Intenses, étroits et généralement symétriques, ces pics sont ceux utilisés pour les analyses XPS. Les tables de référence permettent de les identifier.
- **Les pics satellites** : ils proviennent de la non parfaite monochromaticité de la source de rayons X. Pour chaque pic majeur, il y a un certain nombre de pics satellites moins intenses situés à plus basse énergie. Des tabulations permettent de les corriger.
- **Les pics Auger** : ils correspondent à l'émission d'électrons Auger. Le mécanisme d'émission d'un électron Auger correspond à la désexcitation d'un électron des couches supérieures. Ils sont facilement identifiables grâce aux tables.
- **Les pics de perte d'énergie** : dans certains matériaux, il peut y avoir une perte d'énergie des photoélectrons due à une interaction 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.
- **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, les photoélectrons ayant perdus de l'énergie sortent 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 au pic principal. Après plusieurs pertes d'énergie, ces électrons forment alors un fond continu.
- **Effet de charge** : un effet de charge apparaît lors de l'analyse XPS d'un isolant. Le processus de photo-émission s'accompagne de la création de charge positive dans le matériau qui ne peut être évacuée puisque le matériau est isolant. Il en résulte l'apparition d'un potentiel à la surface de l'échantillon. Le champ créé provoque donc une atténuation de l'énergie cinétique des photo-électrons. Cet effet de charge se traduit dans le spectre par une augmentation de l'énergie de liaison pouvant atteindre plusieurs électrons volts. De plus, le potentiel positif créé à la surface de l'échantillon est souvent inhomogène, ce qui élargit les pics photo-électriques. En pratique, on corrige ce déplacement en positionnant un pic de référence à une valeur connue et

sûre. Pour cette étude, nous avons décidé de fixer la position du pic O1s de l'oxygène, à 533,5 eV, valeur de l'énergie de liaison du pic dans les SiOCH¹⁰.

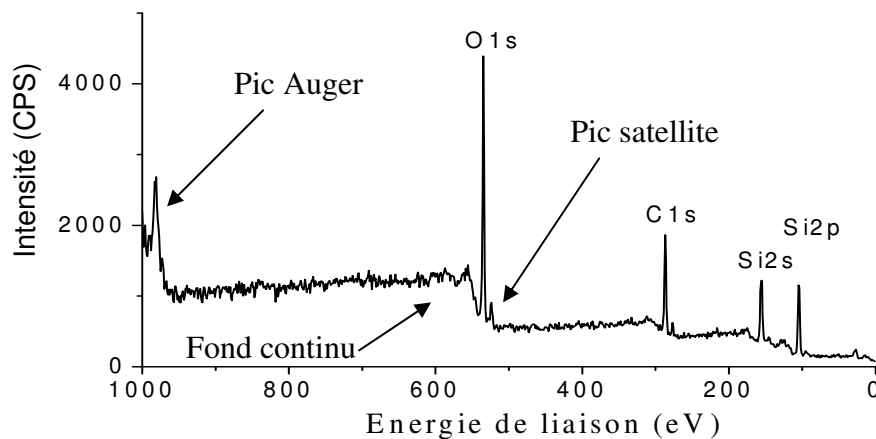


Figure II. 13 : Exemple de spectre XPS obtenu pour l'analyse d'une couche de SiOCH non poreux après dépôt.

Dispositif Expérimental

Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons un système d'analyse XPS connecté sur la plate-forme Centura 5200 via une chambre de transfert (voir Figure II.3).

La Figure II.14 présente le schéma de principe et l'équipement XPS utilisé pour notre étude. La chambre d'analyse XPS est équipée d'une source de photon X, d'un spectromètre de photoélectrons X (Fisons Surface systems ESCALAB 220i) et de deux systèmes de chargement des échantillons. Cette chambre est maintenue sous ultra-vide (autour de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar). Elle est reliée à une pompe ionique de capacité $300 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ et une pompe à sublimation de titane. La conception de la chambre permet d'analyser aussi bien des plaques de silicium de 200 mm de diamètre que des petits échantillons de 1 cm^2 .

Après le procédé de gravure, la plaque 200 mm est transférée via la chambre de transfert dans la chambre d'analyse XPS (Figure II.3). 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 x,y 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 lorsque l'on utilise des plaques avec motifs.

L'analyse XPS en petit échantillon se fait *via* un sas d'introduction relié à une pompe turbomoléculaire de capacité $230 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ assurant un vide secondaire limite de $2\cdot 10^{-8}$ mbar). Une fois le sas sous vide, l'échantillon peut être transféré sur un micromanipulateur placé dans la chambre d'analyse. Ce manipulateur permet alors de déplacer l'échantillon suivant les trois axes x, y et z. Le porte-échantillon peut aussi pivoter autour de l'axe de transfert pour réaliser des études angulaires.

L'émission de rayons X est obtenue par bombardement d'une anode métallique d'aluminium avec des électrons énergétiques à 15 keV. Le spectre d'émission est constitué d'un large fond continu où se détache une raie d'émission très intense caractéristique dont la raie Al K_{α} à 1486,6 eV. Cette source n'est pas monochromatique.

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 arriveront au détecteur. Cette énergie de passage conditionne la résolution en énergie. Pour nos analyses, cette énergie de passage a été fixée à 15 eV pour avoir un bon compromis entre la résolution et l'intensité. A la sortie de l'analyseur se trouve un détecteur multiplicateur de type « channeltron » qui permet de multiplier les électrons qui arrivent à son entrée par émission d'électrons secondaires collectés en bout de channeltron par une anode.

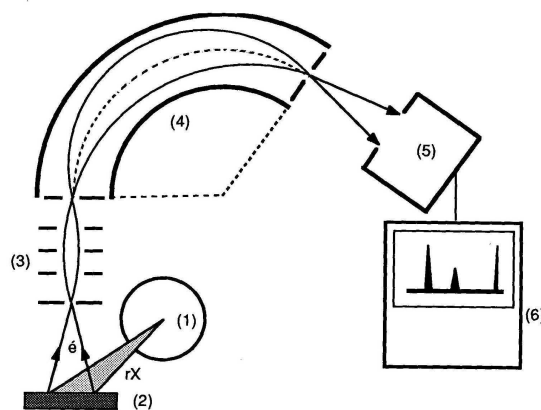


Figure II. 14 : Schéma de principe de l'analyse XPS. (1) Tube à rayons X, (2) Echantillon, (3) Système de focalisation électronique, (4) Spectromètre, (5) Détecteur à électrons (channeltron), (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

Détermination de la composition chimique

La quantification est possible car l'intensité d'un pic photoélectrique d'un élément A (I_A) est proportionnelle à sa concentration n_A :

$$I_A = n_A \cdot S_A$$

S_A , appelé facteur de Scofield, est propre à chaque élément et chaque niveau électronique (voir Tableau II.3). 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, égale à 1, est celui du niveau 1s du carbone.

La quantification XPS n'est pas absolue, mais relative par rapport à un élément pris comme étalon interne. Elle mesure les rapports stœchiométriques en pourcentage atomique. La reproductibilité de la quantification est de 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.

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 (photo-électrons 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 est la méthode de Shirley. 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. Bien que d'expression empirique, cette procédure repose sur une base physique et elle 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 sont proposées pour le calcul de la ligne de base : la forme linéaire et la procédure de Tougaard ⁷.

- ✓ **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 donnés. Cette décomposition nécessite de choisir un nombre défini de composantes pour

lesquelles seront fixées ou calculées les paramètres suivants : la position en énergie de liaison, la hauteur du pic, la largeur à mi-hauteur et la forme (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). Pour chaque pic, des restrictions doivent être respectées : les composantes telles que les énergies de liaison ou largeurs à mi-hauteur, répertoriées dans la littérature, doivent être imposées pendant le traitement informatique des spectres. Une régression numérique permet d'ajuster certains paramètres comme l'énergie de liaison, 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 :

$$C_A = \frac{(I_A / S_A)}{\sum_k (I_k / S_k)}$$

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

Exemples de spectres XPS

La Figure II.13 représente un spectre large de SiOCH non poreux pleine plaque après dépôt. Le même type de spectre est obtenu pour les autres matériaux SiOCH poreux. Ce spectre large met en évidence que ces matériaux sont composés essentiellement de carbone, de silicium et d'oxygène.

Une analyse détaillée de chaque fenêtre (figure II.15) permet de déterminer le type de liaisons présentes en surface.

Rappelons cependant que lors de l'acquisition des spectres de matériaux isolants, un effet de charge apparaît. Si l'échantillon isolant est parfaitement homogène, le déplacement des énergies de liaison peut être supposé identique sur tout le spectre. On peut alors identifier un pic et fixer sa position pour calibrer l'ensemble du spectre. Pour cette étude, nous avons décidé de fixer la position du pic O1s de l'oxygène, à 533,5 eV, valeur de l'énergie de liaison du pic dans les SiOCH¹¹.

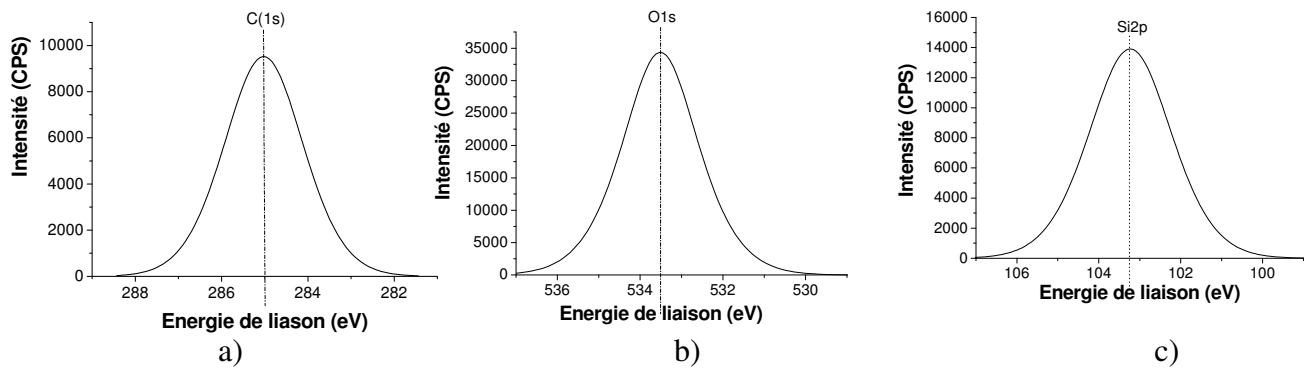


Figure II. 15: Spectres détaillés de : a) carbone, b) oxygène ; c) silicium pour le SiOCH non poreux après dépôt.

La Figure II. 15c représente le spectre Si2p provenant des atomes de silicium de SiOCH après dépôt. Le pic Si2p est positionné à 103,3 eV et à 103,8 eV respectivement pour les matériaux SiOCH non poreux et poreux. Ce pic est la signature d'un atome de Si dans un environnement O-Si-C. La différence de position en énergie de liaison entre les différents matériaux s'explique par plus de groupements méthyles liés au Si dans le SiOCH non poreux que dans le SiOCH poreux (Tableau II. 1). En effet le carbone étant moins électronégatif que l'oxygène, il induit un déplacement du pic Si2p vers les plus basses énergies de liaisons.

Les spectres C1s et O1s des différents SiOCH (Figure II. 15a et b) mettent en évidence la présence d'un seul pic localisé respectivement à 285 eV et 533,5 eV. Les contributions C1s et O1s sont identifiées comme des atomes de carbone liés au silicium (C-Si pour C1s) et des atomes d'oxygène liés au silicium (O-Si pour O1s)^{12,13}. Les atomes d'hydrogène n'étant pas détectés par l'analyse XPS et sachant que les matériaux étudiés sont de type SiOCH, on suppose que les atomes de carbone sont aussi liés à trois atomes d'hydrogène (Si-CH₃).

L'analyse qualitative des spectres effectuée, on peut aussi déterminer la concentration des différents éléments détectés en surface. L'aire des pics est approchée par un programme informatique de déconvolution (Eclipse v.3.1) en fonction des différentes composantes du pic. Ces composantes sont répertoriées dans la littérature par énergie de liaison et par largeur à mi-hauteur, caractéristiques intrinsèques du niveau électronique sondé. Pour obtenir des mesures quantitatives, les aires expérimentales de chaque pic sont divisées par le facteur de Scofield de l'élément atomique correspondant (Tableau II. 3).

Tableau II. 3: Facteurs de Scofield associés aux différents éléments détectés¹⁴.

Élément	Facteur de Scofield associé
Si	0,82
O	2,93
C	1
F	4,43
N	1,8

Une fois ces opérations effectuées, les aires normalisées des pics sont alors représentatives de la concentration des éléments présents sur les surfaces analysées. Leurs compositions sont déduites en tenant compte de l'ensemble des espèces détectées sur ces surfaces analysées, et en supposant la somme des concentrations des différents éléments détectés dans le film analysé égale à 100%. L'hydrogène ne fait pas partie de ces compositions, car il n'est pas détectable par XPS du fait que le seul électron de son niveau de cœur est partagé dans la liaison moléculaire. Le Tableau II. 4 représente la composition de surface des différents éléments étudiés.

Tableau II. 4: Composition de surface des différents SiOCH analysés par XPS.

Matériau	Composition de surface (XPS)
SiOCH	Si :30% O :45% C :25%
SiOCH (50% vide)	Si :38% O :49% C :13%
SiOCH (40% vide)	Si :35% O :43% C :22%
SiOCH (30% vide)	Si :36% O :44% C :20%

Réticule XPS

L'objectif principal de ce dispositif expérimental est avant tout de caractériser chimiquement les surfaces exposées à un plasma de gravure. La caractérisation des espèces chimiques présentes sur toutes les surfaces des structures gravées, permet en effet d'accéder à des informations sur les mécanismes de gravure. Une méthode expérimentale, appelée « analyse topographique chimique » a été développée afin de séparer les contributions provenant des flancs, des fonds et des sommets des structures¹⁵. Plusieurs techniques sont

combinées pour permettre de réaliser une telle analyse topographique chimique des surfaces des structures. Dans un premier temps, le masque XPS a été spécifiquement dessiné pour ces analyses. Ce masque est un assemblage de plusieurs zones régulières de tranchées, de trous, de zones ouvertes (substrat) et de zones correspondant au sommet des tranchées. L'aire de chaque zone est de 9 mm^2 (3×3), ce qui permet de focaliser le faisceau de rayons X de la source seulement dans une zone précise. Le signal enregistré est une moyenne statistique caractéristique des photo-électrons émis par l'ensemble des structures identiques présentes dans la zone visée. Ce signal représente la somme des contributions provenant des flancs, des fonds et des sommets des structures.

La source de rayons-X et l'analyseur sont tous les deux dans un plan perpendiculaire à celui de la tranche. L'axe central de l'analyseur en énergie est fixé à 45° par rapport à la normale à la tranche, et l'axe central de la source de rayons-X est fixé à 12° par rapport à cette normale (à l'opposé de l'analyseur, avec un angle de 57° entre la source et l'analyseur d'énergie). Seuls les photo-électrons émis à 45° vers l'analyseur d'énergie sont détectés, avec un angle d'acceptance de l'analyseur de $\pm 6^\circ$. La possibilité de tourner la tranche autour de son axe vertical permet d'orienter et d'analyser les structures selon deux "modes" :

- le mode 'parallèle' représenté Figure II. 16 a, 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' représenté Figure II. 16b, dans lequel les tranchées sont perpendiculaires au plan de l'analyseur. Ici, seuls les flancs et les sommets de tranchées sont analysés. La hauteur de flanc analysé peut être réglée à partir du choix de la zone XPS analysée, car cette hauteur dépend de l'ombrage des photo-électrons émis par les structures voisines, et donc de l'espacement entre les structures comme il est possible de le voir sur la Figure II. 16b.

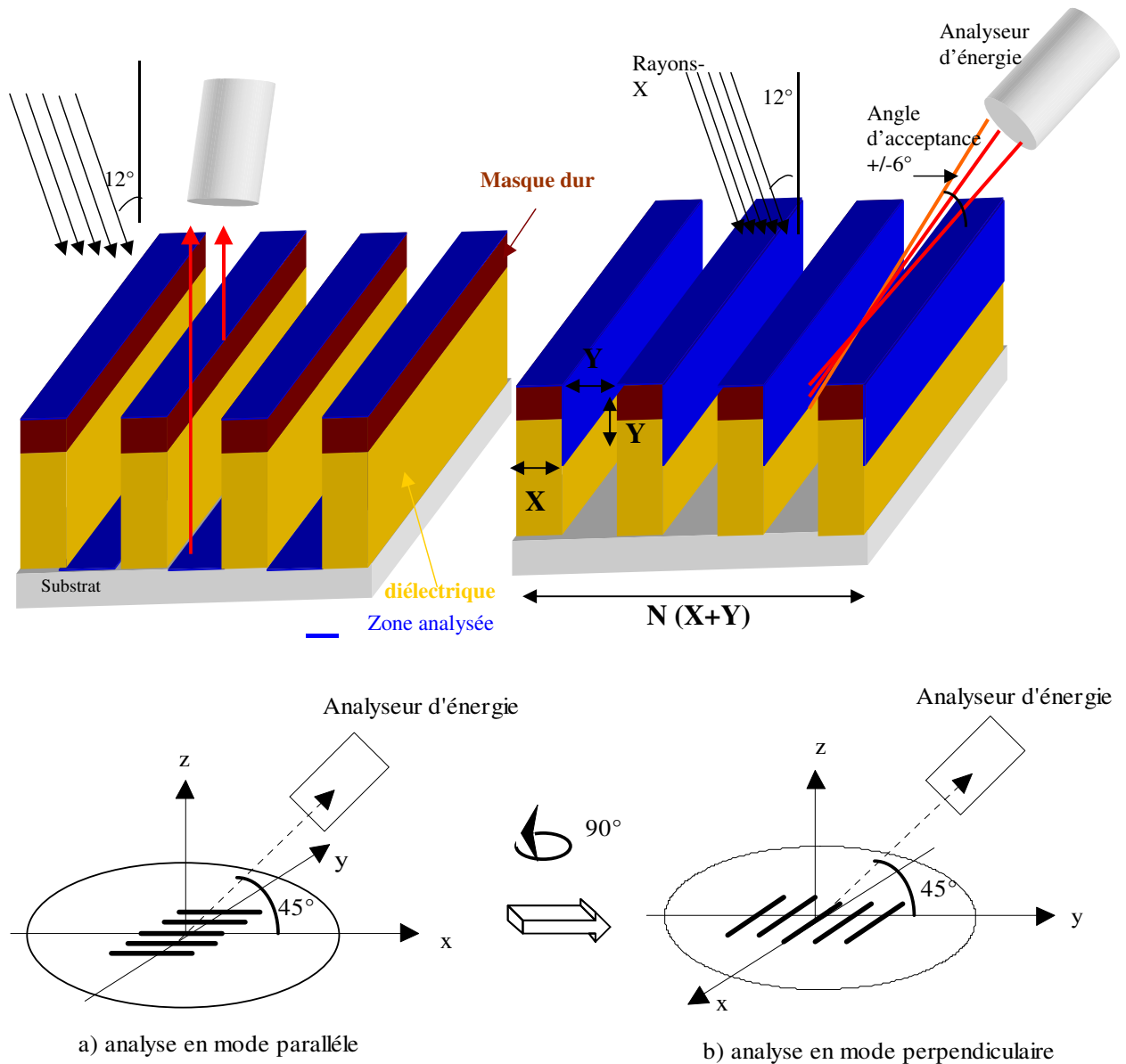


Figure II. 16: Analyses XPS en mode a) parallèle et b) perpendiculaire.

Dans notre étude, les matériaux analysés étant très proches (SiO_2 utilisé comme masque dur et SiOCH comme diélectrique faible permittivité), ces modes d'analyses sont insuffisants pour isoler les contributions des différentes surfaces des structures. L'utilisation du canon à électron ne résoudra pas le problème puisque les matériaux sont isolants. Nous avons donc utilisé le protocole expérimental mis en place au laboratoire¹⁶ afin de pallier à ce problème. Pour cela, on a supposé que les sommets des motifs du masque dur (SiO_2) sont modifiés de la même manière que la zone du masque XPS entièrement recouverte de SiO_2 , sans motifs.

En faisant une seconde acquisition en mode perpendiculaire sur une zone avec des motifs et en utilisant l'effet d'ombrage correctement par un choix judicieux de la zone à analyser, nous aurons une information sur le sommet et les flancs de nos motifs. Dans notre étude, l'épaisseur de masque dur restante est minimisée de manière à ce que la composition des

flancs analysés correspond majoritairement au matériau SiOCH. Grâce aux deux acquisitions précédentes, nous allons pouvoir extraire les contributions provenant uniquement du flanc et celle du sommet des motifs.

Deux acquisitions après gravure sont nécessaires pour séparer les informations provenant du sommet de celle provenant des flancs :

- une acquisition sur la zone SiO₂ sans motifs qui nous donne directement l'information sur les concentrations des éléments présents au sommet des motifs ;
- une deuxième acquisition sur une zone avec motifs en mode perpendiculaire qui nous donne une information globale sur les sommets et les flancs des motifs.

Pour déterminer les concentrations des espèces présentes sur les flancs des motifs à partir des deux acquisitions citées précédemment, il faut d'abord déterminer les contributions des flancs et celles des sommets dans le signal total enregistré sur la zone avec motifs en mode perpendiculaire. D'après la Figure II. 16, la contribution des sommets des motifs au signal total est directement corrélée à l'aire que représentent les sommets du SiO₂ par rapport à l'aire totale dont provient le signal, soit le rapport $\frac{NXL}{N(X+Y)L} = \frac{X}{X+Y}$; de même la contribution du flanc au signal total est $\frac{NYL}{N(X+Y)L} = \frac{Y}{X+Y}$ avec N nombre de lignes, X qui représente la taille de la ligne et Y l'espace entre les lignes (aussi égale à la distance analysée sur les flancs). Ces deux derniers paramètres sont obtenus après gravure et analyses XPS grâce à des observations au MEB.

Si l'on nomme respectivement C_{sommet} , C_{PE} et C_{Flancs} , la concentration d'un élément présent (C, Si, O, F) sur la zone SiO₂ sans motifs, celle obtenue sur la zone avec motifs dans le mode perpendiculaire (qui englobe l'information du sommet (SiO₂) et des flancs (SiOCH)), et celle que l'on veut déterminer sur les flancs, alors on peut écrire la relation suivante :

$$C_{PE} = \frac{X}{X+Y} C_{\text{sommet}} + \frac{Y}{X+Y} C_{\text{Flancs}}$$

On en déduit ainsi la concentration de l'élément C sur les flancs de la résine qui est donnée par :

$$C_{\text{Flancs}} = \frac{X+Y}{Y} \left[C_{PE} - \frac{X}{X+Y} C_{\text{Sommet}} \right] \quad [1]$$

En appliquant la relation [1] à tous les éléments présents sur les motifs (Si, O, C, F), on peut ainsi remonter à la concentration de ces espèces sur les flancs de SiOCH.

II.4.1.3 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique de mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. Elle permet de déterminer l'indice optique du matériau analysé et certaines caractéristiques telle que l'épaisseur. Cette technique présente l'avantage d'être non destructrice (l'utilisation d'une source lumineuse de faible puissance ne perturbe pas l'échantillon analysé) et permet la mesure d'une large gamme d'épaisseurs (d'une fraction mono-couches à quelques μm). En microélectronique, elle est couramment utilisée pour mesurer les épaisseurs et l'uniformité d'une couche d'un matériau donné après dépôt et gravure.

Dans cette étude, un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase (UVISEL MWL de Jobin Yvon) est installé sur une autre chambre de gravure (DPS) de la plate-forme 5200. Il permet de travailler dans une large gamme de longueur d'onde allant de l'ultra violet jusqu'au visible : de 250 nm à 800 nm soit de 5 à 1,5 eV. Les têtes d'analyse sont placées à un angle de 72° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon (Figure II. 17).

La lumière d'une lampe Xénon à haute pression est polarisée rectilignement grâce à un polariseur. Un modulateur photo-élastique modifie l'état de polarisation de la lumière. En l'occurrence, il est utilisé pour obtenir une onde polarisée elliptiquement. Cette onde se réfléchit sur l'échantillon, passe à travers un analyseur avant de traverser un monochromateur. Le signal est ensuite analysé par un photo-détecteur (tube photomultiplicateur). Puis il est converti, amplifié et échantillonné par ordinateur.

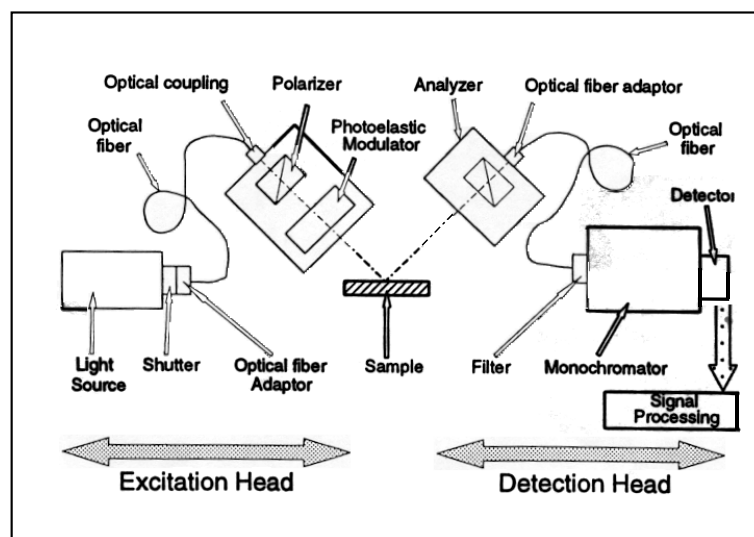


Figure II. 17: Schéma d'un ellipsomètre fixé sur un bâti de gravure.

La lumière utilisée peut être assimilée à une onde électromagnétique plane. Son vecteur champ électrique \vec{E}_i peut se décomposer en deux nombres complexes suivant deux axes (Figure II. 18) :

- $-\vec{E}_r^p$: composante parallèle au plan d'incidence,
- $-\vec{E}_r^s$: composante perpendiculaire au plan d'incidence.

Après 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 :

$$-r_p = E_r^p / E_i^p$$

$$-r_s = E_r^s / E_i^s$$

où E_r^p et E_r^s sont respectivement les composantes 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 (Ψ) et delta (Δ) 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 Ψ est compris entre 0 et 90° alors que l'angle Δ est compris entre 0 et 360°.

Les coefficients de réflexion à l'interface air-milieu 2 sont donnés par les relations de Fresnel, appliquées à la structure donnée dans la Figure II. 18 :

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

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

où n_1 est l'indice de la couche à analyser, ϕ_i est l'angle d'incidence et ϕ_t est l'angle de réfraction.

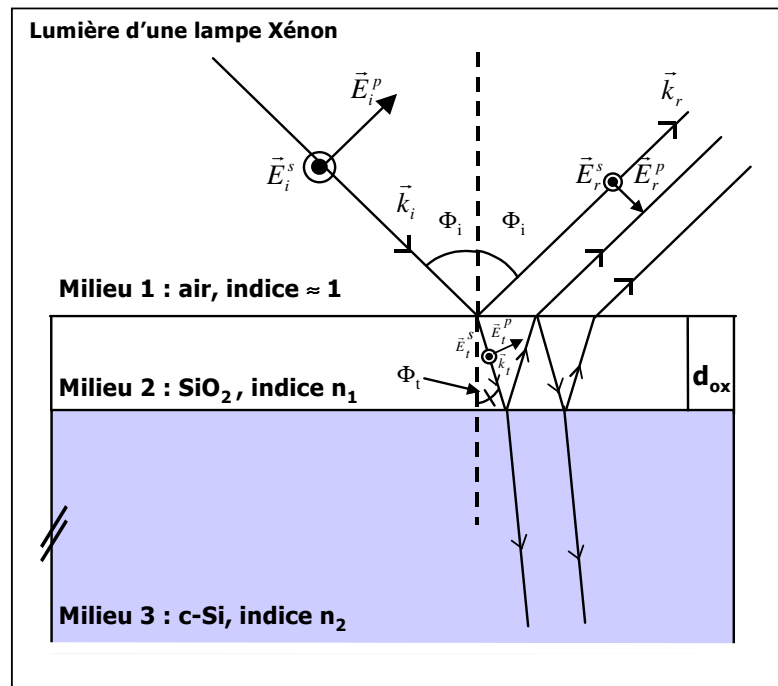


Figure II. 18: Principe de l'ellipsométrie.

Analyse :

L'analyse de matériaux par ellipsométrie spectroscopique commence par l'acquisition des spectres expérimentaux de $\tan \psi$ et $\cos \delta$ en fonction de la longueur d'onde λ . Un modèle de dispersion se rapprochant le plus de la couche étudiée est ensuite choisi.

Le modèle de Cauchy représente bien la dispersion de la plupart des matériaux diélectriques de type SiO_xC_y . Il est défini par :

$$n = n_1 + n_2/\lambda^2 + n_3/\lambda^4 \quad \text{et}$$

$$k = k_1 + k_2/\lambda^2 + k_3/\lambda^3$$

avec $n_1, n_2, n_3, k_1, k_2,$ et k_3 les coefficients de Cauchy et λ la longueur d'onde.

Dans notre cas, pour une couche d'épaisseur inconnue sur un substrat, ce modèle donne un minimum de 7 paramètres. Pour déduire de la mesure expérimentale les paramètres inconnus du matériau analysé, on utilise des algorithmes de minimisation qui permettent d'ajuster au mieux les paramètres du modèle, de façon à se rapprocher le plus de la couche étudiée. Ainsi on accède à l'indice optique $N(\omega) = n(\omega) - ik(\omega)$ et à l'épaisseur de la couche.

Ce modèle n'est valable que pour un diélectrique homogène. Or dans notre étude, les diélectriques poreux du type SiOCH sont des matériaux inhomogènes. Pour accéder aux paramètres optiques et à l'épaisseur du SiOCH poreux, on utilise l'approximation des milieux

effectifs de Bruggeman qui considère le matériau poreux comme un mélange homogène d'un matériau de Cauchy et du vide.

Dans cette étude, un autre équipement ellipsométrique (ex-situ) est également utilisé ; il s'agit d'un Prometrix UV 1280SE.

II.4.2 Les outils de caractérisation ex-situ

II.4.2.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF ou FTIR : “*Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*”) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre 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 va correspondre 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 vibration : les vibrations d'allongement (“*stretching*”) et les vibrations de déformation (“*bending*”). Pour un système à trois atomes non alignés, on a deux modes de vibrations d'allongement et donc deux fréquences : une vibration symétrique (ν^s) et une antisymétrique (ν^{as}). Pour les vibrations de déformation, on distingue les déformations dans le plan : rotation (“*rocking*”, β) ou cisaillement (“*scissoring*”, δ) ; et les déformations hors du plan : balancement (“*wagging*”, ω) et torsion (“*twisting*”, τ).

Analyse des spectres

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La Figure II. 19 décrit un schéma d'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 va moduler 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 le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau, dû à la différence de marche optique entre les deux trajets, 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 pourra donc ensuite, grâce à la transformée de Fourier, les séparer et déterminer l'amplitude associée à chacune des bandes spectrales. On obtiendra alors un spectre qui représente l'intensité du signal en fonction du nombre d'onde. Si, sur le trajet du faisceau, on interpose un échantillon à mesurer, le spectre obtenu inclura les variations d'intensité du signal dues aux bandes d'absorption de cet échantillon.

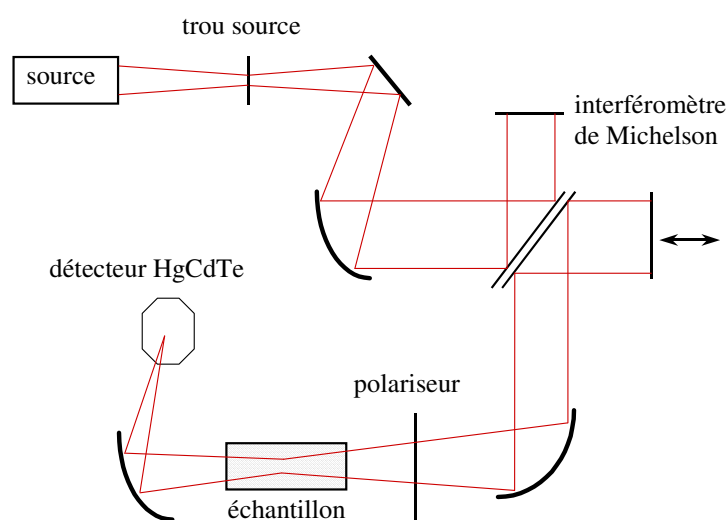


Figure II. 19: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

L'appareil utilisé dans cette étude est un QS500 de la société Biorad. Il s'agit d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. La limite de résolution de cet appareil est de 2 cm^{-1} . Les spectres sont obtenus à partir de 32 mesures successives. Les plages de fréquences balayées couvrent 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 mode transmittance. Selon la loi de Beer Lambert, 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. C'est dans cette configuration que sont effectuées les opérations d'élimination de la contribution du substrat de silicium et de la correction de la ligne de base (par une méthode de "spline") nécessaire à l'obtention du spectre définitif caractéristique du matériau (Figure II. 20). Ainsi, avant de convertir les spectres en absorbance, la transmittance est corrigée pour obtenir une ligne de base plate sur l'ensemble de la gamme fréquentielle. Pour pouvoir procéder à l'analyse quantitative des bandes d'absorption, il est nécessaire d'utiliser la représentation des spectres en absorbance. L'absorbance A est définie comme étant l'opposé du logarithme de la transmittance : $A = -\ln(T/100)$.

Dans notre étude, les spectres sont normalisés par rapport à l'épaisseur du film analysé de manière à pouvoir comparer l'impact des différents procédés sur l'intensité des pics.

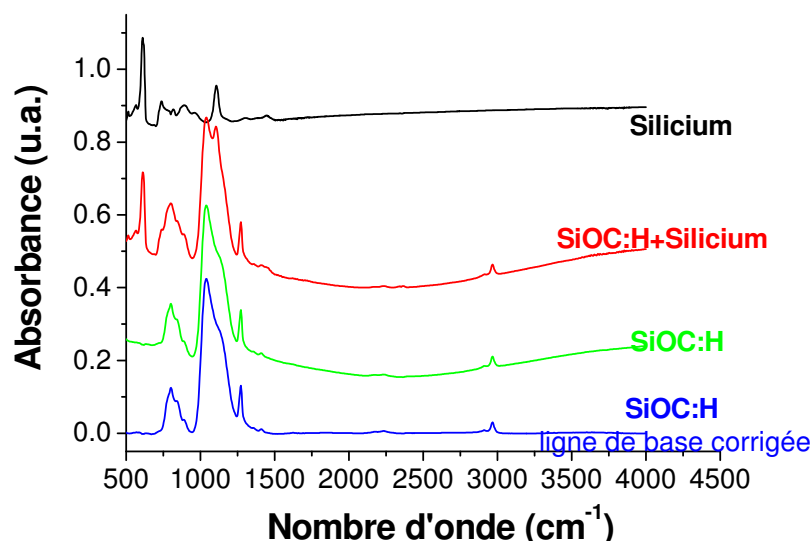


Figure II. 20: Étapes successives pour obtenir le spectre infrarouge d'un matériau de type SiOCH déposé sur un substrat de silicium.

Analyse de SiOC :H non poreux :

La Figure II. 20 représente un spectre FTIR du SiOCH non poreux après dépôt. Ce spectre peut être présenté en deux zones principales : une zone allant de 650 cm^{-1} à 950 cm^{-1} et une autre allant de 950 cm^{-1} à 1350 cm^{-1} . Les principaux pics sont répertoriés dans le Tableau II. 5. Un pic est également observé à la position 2968 cm^{-1} et attribué aux vibrations ν^a C-H dans CH_3 .

Tableau II. 5 : Tableau des principaux pics observés dans les spectres d'absorption des différents matériaux SiOC :H après dépôt.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration	References
2968	ν^a C-H dans CH_3	17,18
1710	ν C=O	19,20
1273	δ^s (CH_3) dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$	17,18
1126-1140	ν^a Si-O-Si dans Si-O-Si cage	21
1053	ν^a Si-O-Si dans Si-O-Si Si-O-Si $\sim 140^\circ$	21,22,23
1035-1040	ν^a Si-O-Si dans Si-O-Si Si-O-Si $< 140^\circ$	24,25,26
900	ν (SiH)	17
885	δ H-Si-O, $\rho(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{SiC})$ dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	22,23,27
840	δ H-Si-O(plus faible angle), $\rho(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{SiC})$ dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	23,27
802	$\rho(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{SiC})$ dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	17,18
780	$\rho(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{SiC})$ dans $\text{Si}(\text{CH}_3)$	16

La Figure II. 21 détaille la zone entre 650 cm^{-1} à 950 cm^{-1} . Dans cette zone, quatre bandes principales apparaissent : l'une à 890 cm^{-1} (H-SiO), les autres à 840 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 802 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) et 780 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)$).

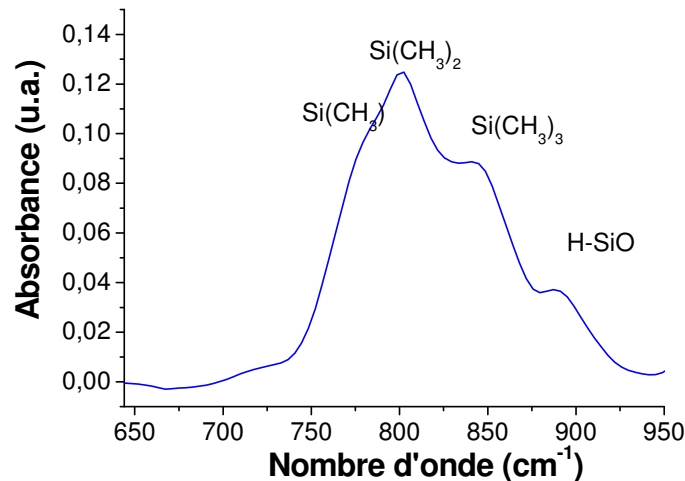


Figure II. 21: Zone FTIR détaillée de 650 cm^{-1} à 950 cm^{-1} pour le Black DiamondTM.

La Figure II. 22 détaille la zone entre 950 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} . Dans cette zone, deux bandes principales apparaissent : l'une à 1275 cm^{-1} due à la déformation symétrique de cisaillement de CH_3 dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ l'autre entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} attribuée à l'élongation asymétrique des atomes d'oxygène oscillant dans le plan (Si-O-Si).

Pour résumer, les analyses du spectre FTIR après dépôt nous montre que ce matériau est essentiellement constitué d'un réseau (Si-O-Si) terminé par des groupements méthyles (SiCH_3)_x.

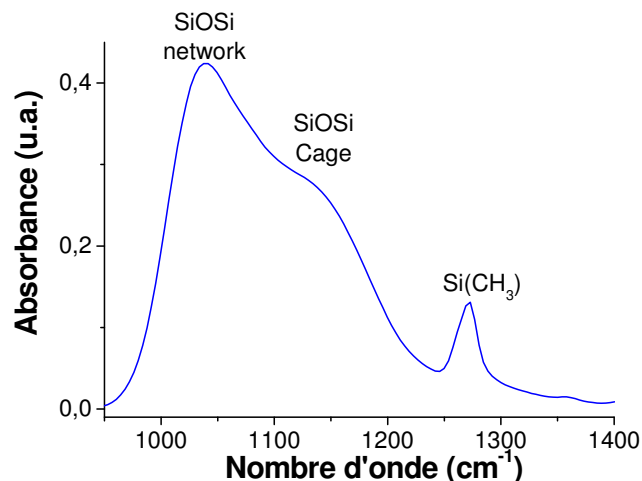


Figure II. 22: Zone FTIR détaillée de 950 cm^{-1} à 1400 cm^{-1} pour le Black DiamondTM.

Analyse des SiOCH poreux :

La Figure II. 23 représente les spectres infrarouges normalisés par rapport à l'épaisseur des différents matériaux poreux étudiés après dépôt. Comme pour le SiOC :H non poreux, ces spectres peuvent être détaillés en deux zones : une zone allant de 650 cm^{-1} à 950 cm^{-1} et une autre allant de 950 cm^{-1} à 1350 cm^{-1} . Ces matériaux présentent également un pic localisé à 2968 cm^{-1} correspondant aux vibrations ν^a C-H dans CH_3 .

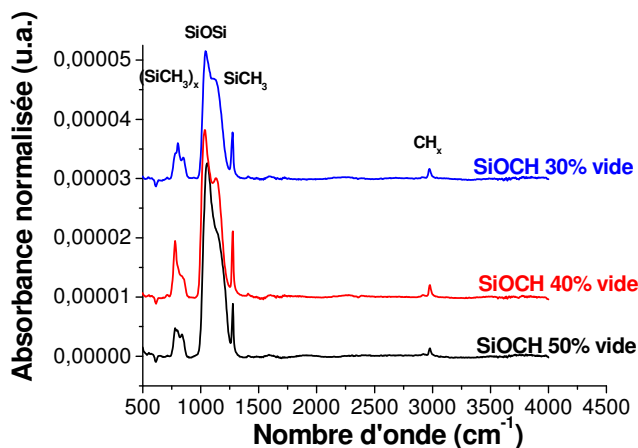


Figure II. 23: Spectres FTIR des SiOCH poreux avec une porosité variable.

La Figure II. 24 détaille la zone entre 650 cm^{-1} à 950 cm^{-1} . Dans cette zone, trois bandes principales apparaissent l'une à 840 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) et les autres 802 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 780 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)$). La normalisation de ces spectres infrarouges par rapport à leur épaisseur met en évidence une légère différence structurale de ces matériaux. En effet les proportions de liaisons du type ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) et ($\text{Si}(\text{CH}_3)$) sont différentes d'un matériau à l'autre. Contrairement au SiOC:H non poreux, ces matériaux ne présentent pas de pics localisés autour de 890 cm^{-1} qui dans ce cas peut être attribué à l'absence de liaisons du type $\text{H}(\text{SiO})$.

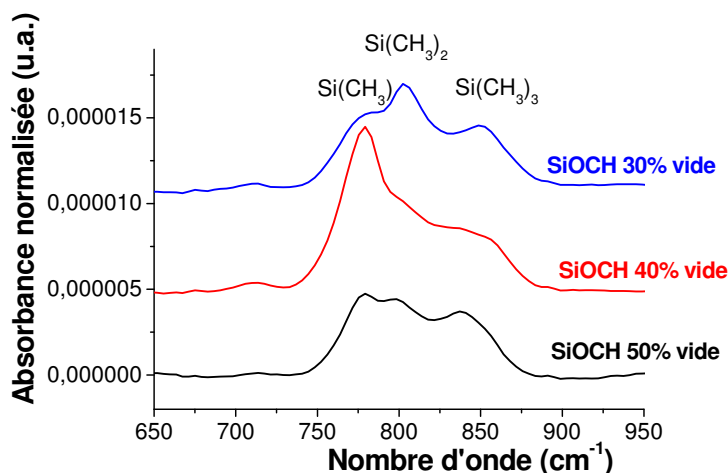


Figure II. 24: Zones FTIR détaillées de 650 cm^{-1} à 950 cm^{-1} pour les SiOCH poreux.

La Figure II. 25 détaille la zone entre 950 cm^{-1} à 1350 cm^{-1} . On retrouve les mêmes bandes d'absorption observées précédemment pour le SiOCH non poreux. Cependant une légère différence sur la position des pics SiOSi est observée pour chaque matériau. La position de ce pic est localisée à 1035 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} et 1056 cm^{-1} respectivement pour les SiOCH avec 40% de vide, 30% de vide et 50% de vide. Cette différence de position peut-être attribuée à un changement de l'angle formé entre les liaisons SiOSi ou à une plus faible concentration de carbone dans le film²¹. Cette dernière hypothèse est en bonne adéquation avec les analyses XPS des différents matériaux après dépôt. En effet la position du pic SiOSi décroît vers les plus faibles nombres d'onde pour les matériaux présentant une plus grande concentration de carbone (20% pour le matériau SiOCH avec 30% et 40% de vide alors que le SiOCH avec 50% de vide ne présente que 13% de carbone. Pour les matériaux présentant une composition de surface très proche (SiOCH avec 30% et 40% de vide) ce déplacement peut-être attribué à un changement de l'angle SiOSi dû à un arrangement structural légèrement différent.

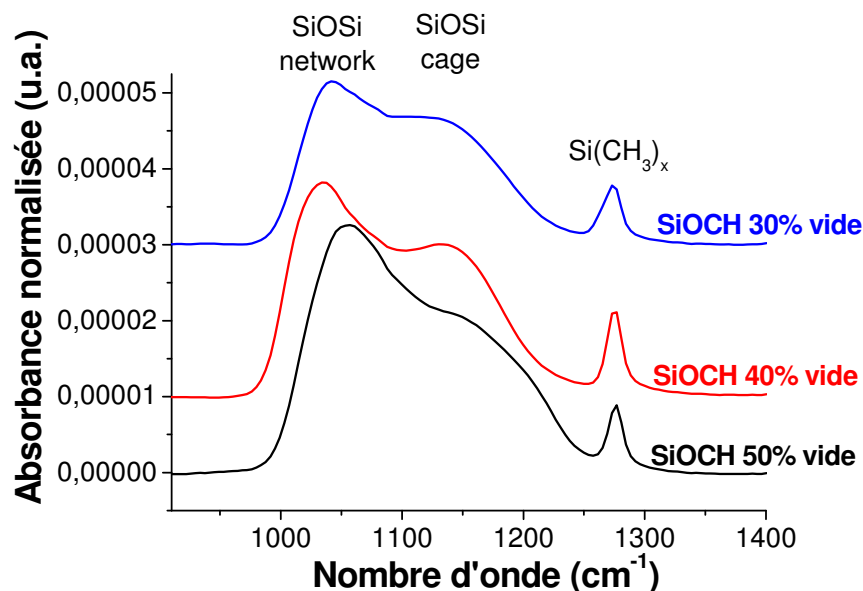


Figure II. 25: Zones FTIR détaillées de 950 cm^{-1} à 1400 cm^{-1} pour les SiOCH poreux.

Pour résumer, les analyses du spectre FTIR après dépôt nous montrent que ces matériaux poreux sont constitués d'un réseau (Si-O-Si) terminé par des groupements méthyles $(\text{SiCH}_3)_x$.

II.4.2.2 Spectrométrie infrarouge en mode de réflexion totale atténuée (ATR) à travers un prisme de germanium

L'ATR est une méthode de spectrométrie infrarouge en transmission sauf qu'on utilise un porte échantillon spécifique pour réaliser une mesure en mode de réflexion totale atténuée. L'outil ATR dont une photographie ainsi qu'une représentation schématique sont données Figure II.26 et Figure II. 27, est constitué d'un prisme de germanium que l'on presse fortement contre la plaque à mesurer. Le substrat que l'on étudie n'a pas besoin d'être poli deux faces, ni d'être transparent dans l'infrarouge puisque la lumière ne se propage pas à l'intérieur du matériau.

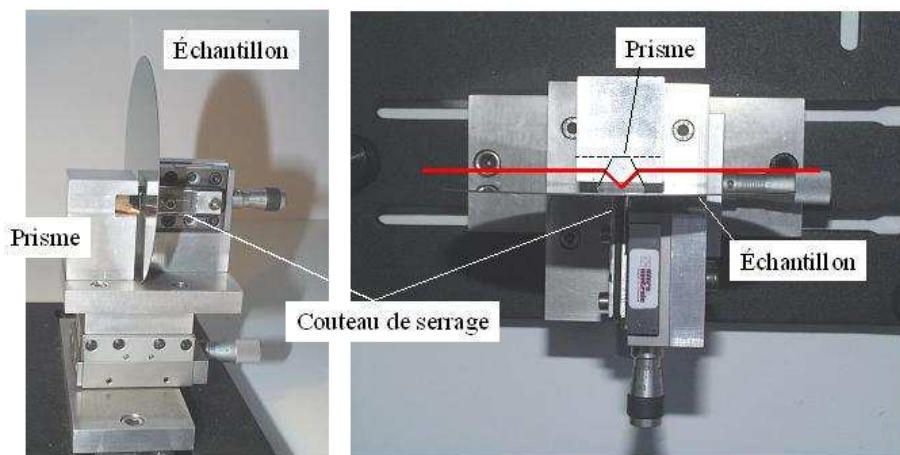


Figure II. 26 : Vue de profil et vue de dessus du montage d'ATR.

Le faisceau lumineux est tout d'abord polarisé grâce au polariseur à grille placé à l'entrée du compartiment de mesure. La lumière entre alors dans le prisme germanium d'angle $A = 65^\circ$ avec un angle d'incidence i_e fixé à 25° , et est totalement réfléchi sur la base du prisme recueillant des informations sur la surface de l'échantillon plaqué contre la base du prisme.

La mesure d'un échantillon se décompose en deux étapes. Tout d'abord on mesure le prisme de Ge seul, on obtient $S^{(0)}$ qui nous sert de ligne de base. Ensuite on mesure le système complet (prisme de Ge et (film et substrat de silicium plaqué)) ce qui nous donne $S^{(ech)}$. Le rapport de ces deux signaux bruts est la transmission ATR, le spectre qui nous intéresse :

$$T_{atr} = \frac{S^{(ech)}}{S^{(0)}}$$

La surface du prisme de germanium doit être, dans la mesure du possible, exempte de tout dépôt absorbant afin que la correction par la ligne de base ne laisse pas subsister sur le spectre ATR de contribution venant du prisme.

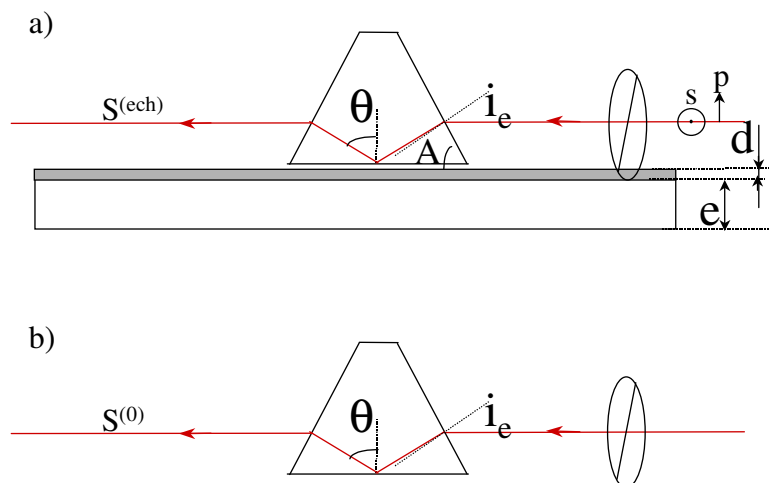


Figure II. 27 : Représentation schématique de l'outil ATR a) avec échantillon et b) sans échantillon.

Un des avantages importants de l'ATR est son domaine spectral. En effet, le germanium est transparent de 5200 à 800 cm^{-1} . De ce fait, les raies relatives aux SiOCH présentes dans la région $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ sont accessibles²⁸ (Figure II.28).

Il apparaît ainsi que la technique ATR, de part sa grande sensibilité est à même de fournir des renseignements sur l'organisation structurale du matériau plus en surface (environ 50 nm du film sondé pour nos analyses) par rapport aux analyses FTIR permettant ainsi d'observer d'éventuels films polymères formés en surface des matériaux après gravure. Le spectromètre utilisé est le modèle IFS 55 commercialisé par Bruker. Le système utilise un interféromètre de Michelson pour moduler les intensités de toutes les longueurs d'onde du spectre IR. Il est équipé d'un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide.

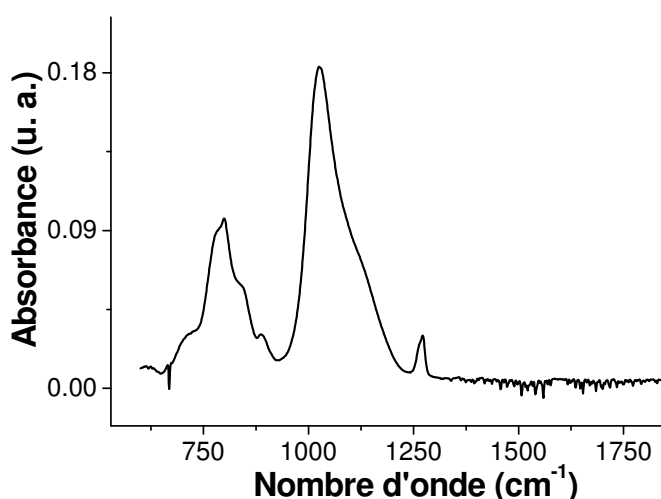


Figure II. 28 : Spectre ATR en polarisation p avec attribution des principaux groupes de raies du SiOCH non poreux après dépôt.

II.4.2.3 Goutte de mercure

La structure utilisée pour nos mesures est une capacité de type MOS. Elle est créée en plaçant la couche de diélectrique et son substrat de silicium entre l'électrode formée par une goutte de mercure et le piedestal métallique. Une tension alternative V de fréquence 0,1 ou 1 MHz est appliquée aux bornes de cette structure, la capacité totale ou l'intensité électrique sont alors mesurées. Dans le cas de la mesure de la capacité, on obtient la courbe d'évolution $C(V)$ qui idéalement comporte trois zones caractéristiques : une zone d'accumulation, une zone de déplétion et une zone d'inversion (Figure II. 29). Lors de la phase d'accumulation de charge, le contact métallique (mercure) est polarisé négativement, il attire donc les charges positives présentes dans le silicium vers son interface avec le diélectrique, la capacité C_{ox} correspond donc uniquement à la couche diélectrique :

$$C_{mesurée} = C_{ox} = \epsilon_{ox} \cdot \epsilon_0 S / e_{ox}$$

Avec ϵ_{ox} la permittivité du diélectrique, ϵ_0 la permittivité du vide, e_{ox} l'épaisseur du diélectrique et S la surface du contact métallique (goutte de mercure).

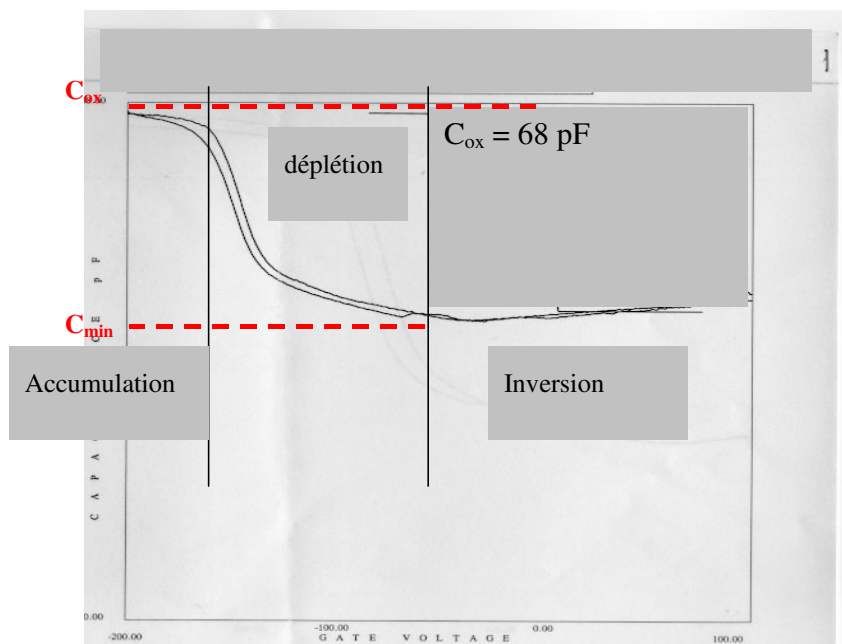


Figure II. 29: Courbe $C(V)$ de Black Diamond™ après dépôt, avec ses 3 zones caractéristiques.

Lors de la phase de déplétion, la polarisation devient positive et les charges positives précédemment attirées vers le diélectrique vont être repoussées. Une zone vide de charge d'espace se crée dans le silicium à l'interface avec le diélectrique, la capacité mesurée correspond alors aux capacités en série du diélectrique et de la zone de déplétion.

Enfin lors de la phase d'inversion, la polarisation du métal est positive, les charges négatives sont attirées vers le diélectrique. La capacité mesurée correspond à deux capacités en série :

couche de diélectrique + zone d'inversion. Toute mesure de la constante diélectrique débute par le calibrage de l'appareil. Une plaque d'oxyde thermique d'épaisseur et de constante diélectrique connue ($k = 3,9$) permet de déterminer la valeur de la surface de la goutte de mercure S ($S =$ surface du contact métallique). La mesure de capacité est effectuée 10 fois, les valeurs de surfaces calculées doivent présenter un écart type inférieur à 0,1%, on s'assure ainsi de la reproductibilité de la mesure. Lors de la mesure d'un nouvel échantillon, l'appareil calcule l'épaisseur du diélectrique de permittivité $\epsilon_{ox} = 3,9$ nécessaire pour obtenir la valeur de C_{ox} mesurée (ϵ_{ssm}). Pour remonter à la valeur réelle de la permittivité de l'échantillon, (ϵ_{reelle}) il faut connaître l'épaisseur de l'échantillon (ϵ_{reelle} mesurée par ellipsométrie) :

$$C_{mesurée} = C_{ox} = \epsilon_{ox} \cdot \epsilon_0 S / e_{ox} = 3,9 \cdot \epsilon_0 S / e_{calculée \text{ par appareil}} = \epsilon_{reelle} \cdot \epsilon_0 S / e_{reelle} \text{ de l'échantillon}$$

d'où :

$$\epsilon_{reelle} = 3,9 e_{reelle} / e_{ssm}$$

L'appareil utilisé pour ces mesures est commercialisé par la société Solid State Measurement (SSM) sous le nom SSM495I : il permet d'obtenir des courbes d'évolution de la capacité en fonction de la tension appliquée $C(V)$.

II.4.2.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie de surface. C'est un moyen rapide et efficace pour étudier la morphologie de l'échantillon analysé. Elle donne des informations sur les dimensions des structures observées et les épaisseurs des différentes couches de l'échantillon. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est le suivant : une source émet un faisceau d'électrons, qui sont accélérés jusqu'à une énergie de 3 à 5 keV pour nos échantillons. 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 essentiellement topographique de la surface de l'échantillon. Dans notre cas, les matériaux sont isolants. Il faut réaliser un dépôt de platine avant analyse afin de limiter les phénomènes d'accumulations de charges électriques. L'appareil utilisé pour nos caractérisations est un MEB HITACHI 5000.

Ces différentes techniques complémentaires de caractérisation vont permettre de mieux appréhender la modification des différents films SiOCH étudiés exposés au plasma de gravure ou de retrait résine.

Bibliographie du chapitre II

- 1 **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**, 1600 (1998).
 - 2 **C. Bourlot,**
“Etude et mise au point de procédés de retrait résine compatibles avec les matériaux diélectriques avancés”,
DRT, université Joseph Fourier 2003.
 - 3 **P. Mangiagalli, C. Frum, L. Sabnani, Z. Sui, T. Chevolleau, N. Posseme and M. Assous,**
“Dual damascene trench depth control by Irm/spl trade/: a novel interferometric endpoint system”
Proceeding of Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (2003).
 - 4 **D. Briggs and M.P. Seah,**
“Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy”,
Ed. John Wiley and Sons (1983).
 - 5 **G. Hollinger et P. Pertosa,**
“Spectroscopies d’électrons”,
dans « Surfaces, Interfaces et films minces » ; Ed. Dunod. Chapitre 3, 1990, p129.
 - 6 **John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben,**
“Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy”,
Ed. Perkin-Elmer Corp. (1992).
 - 7 **T.M. Duc,**
“Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation”,
Technique de l’ingénieur **P 2 625**.
 - 8 **T.M. Duc,**
« Analyse élémentaire et applications »,
Technique de l’ingénieur, **P2 626**.
-

- 9 **Jacques Royer,**
“Etude par spectroscopie de photoélectrons de l’interaction entre de l’hexafluorure de soufre adsorbé et du silicium monocristallin à basse température »,
Thèse de doctorat de l’université de Nantes, (1994).
- 10 **P. Czuprynski and O. Joubert,**
“X-ray photoelectron spectroscopy analyses of silicon dioxide contact holes etched in a magnetically enhanced reactive ion etching reactor”
J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1051 (1998).
- 11 **P. Czuprynski and O. Joubert,**
“X-ray photoelectron spectroscopy analyses of silicon dioxide contact holes etched in a magnetically enhanced reactive ion etching reactor”
J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1051 (1998).
- 12 **C. Önnby and C. G. Pantano,**
“Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO₂ interface”
J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1597 (1997).
- 13 **A. Avila, I. Montero, L. Galán, J. M. Ripalda, and R. Levy,**
“Behavior of oxygen doped SiC thin films: An x-ray photoelectron spectroscopy study”
J. Appl. Phys. **89**, 212 (2001).
- 14 **J. H. Scofield,**
“Hartree-slater subshell photoionization cross section at 1254 and 1487 eV”
J Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 129 (1976).
- 15 **F. Bell,**
“Development and characterization of polysilicon gate patterning processe in a high density plasma helicon source”,
these université de Nantes 1996.
- 16 **E. Pargon, O. Joubert, N. Possémé and L. Vallier,**
“Resist-pattern transformation studied by x-ray photoelectron spectroscopy after exposure to reactive plasmas. I. Methodology and examples”
J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 1858 (2004).
-

- 17 **C. Rau Kulish,**
“Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers”
Thin solid films, 249, p:28-37, 1994.
- 18 **H.G. Pryce Lewis, T.B. Casserly, K.K. Gleason,**
“Hot-Filament Chemical Vapor Deposition of Organosilicon Thin Films from Hexamethylcyclotrisiloxane and Octamethylcyclotetrasiloxane”
J. Electrochem. Soc, 148, F212, 2001.
- 19 **K.M. McNamara, B.E. Williams, K.K. Gleason, B.E. Scruggs,**
“Identification of defects and impurities in chemical-vapor-deposited diamond through infrared spectroscopy”
Journal of Applied Physics, vol 76, p 2466, 1994.
- 20 **C. Vallee, A. Goulet, A.Granier, A. Van der Lee, J. Durand, C.Marliere,**
“Inorganic to organic crossover in thin films deposited from O₂/TEOS plasmas”
Journal of non cristalline solids, 272 (2000).
- 21 **A. Grill, and D. A. Neumayer,**
“Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization”
Appl. Phys. **94**, 6697 (2003).
- 22 **M.J. Loboda, C.M. Grove, R.F. Schneider,**
“Properties of a-SiO_x:H Thin Films Deposited from Hydrogen Silsesquioxane Resins”
Journal of electrochemical society, vol 145, 8 p2861, 1998.
- 23 **M.G. Albrecht, C. Blanchette,**
“Materials Issues with Thin Film Hydrogen Silsesquioxane Low K Dielectrics”
J. Electroch. Soc. 145, p 4019, 1998.
- 24 **P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lukovsky,**
“Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition”
J. Vac. Sci. Technol. A4, 689, 1986.
-

- 25 **G. Lucovsky, M.J. Manitini, J.K. Srivastava, E.A. Irene,**
“Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy”
J. Vac. Sci Technol. B5, 530, 1987.
- 26 **Y.H. Kim, M.S. Swang, H.J. Kim, J.Y. Kim, Y. Lee,**
“Infrared spectroscopy study of low-dielectric-constant fluorine-incorporated and carbon-incorporated silicon oxide films”
J. Appl. Phys. 90, 3367, 2001
- 27 **P. Bornhauser, G. Calzaferri,**
“Ring-Opening Vibrations of Spherosiloxanes”
J. Phys. Chem. 100, 2035, 1996.
- 28 **N. Rochat, A. Chabli, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud and P. Mur,**
“Attenuated total reflection spectroscopy for infrared analysis of thin layers on a semiconductor substrate”
J. Appl. Phys. **91**, 5029 (2002).

Chapitre III

Mécanismes de gravure de SiOCH
poreux et non poreux

Avec l'intégration de nouveaux matériaux diélectriques à faible permittivité tels que les SiOCH, candidats au remplacement du SiO₂, des problèmes liés à l'évolution des profils (notamment avec l'apparition de profil en forme de tonneau, "bowing") peuvent survenir au cours de la gravure en chimie fluorocarbonée. Cette gravure latérale peut être due à une chimie trop faiblement polymérisante, c'est à dire qu'elle ne protège pas suffisamment les flancs des motifs, ou à une sélectivité trop faible vis à vis des sous-couches. Afin de mieux appréhender ces différences, il est important d'étudier le comportement de ces nouveaux diélectriques à la gravure. Nous allons présenter dans ce chapitre les mécanismes de gravure d'un matériau SiOCH (Black Diamond™ commercialisé par Applied Materials) gravé à partir d'une chimie CF₄/N₂ ainsi que l'évolution des sélectivités vis à vis de matériaux susceptibles d'être utilisés comme couche d'arrêt de la gravure ou masque dur (SiO₂ et SiCH). Les effets de la dilution d'argon ou l'ajout d'un gaz fortement polymérisant (comme CH₂F₂ ou C₄F₆) à la chimie de gravure seront abordés. L'impact de ces nouvelles chimies sur l'intégrité des diélectriques sera également étudié. Nous étendrons notre étude à la gravure de nouveaux diélectriques tels que les SiOCH poreux. Dans cette partie, l'impact de la porosité sera analysé notamment avec la gravure de SiOCH avec 50% de vide (LKD5109™ commercialisé par JSR), 40% de vide (Zirkon™ commercialisé par Rohm and Haas) et 30% de vide (H-6210X™ commercialisé par Hitachi).

Pour ces études, la gravure des matériaux est réalisée dans le réacteur MERIE (eMaX™ d'Applied Materials) à partir d'un procédé de gravure d'Applied Materials CF₄/N₂ (50/15 sccm) ; le champ magnétique, la pression et la puissance sont fixés respectivement à 20 G (fréquence 0,5 Hz), 200 mTorr et 600 W, le débit total des gaz fluorocarbonés étant constant à 50 sccm et la température du substrat, ainsi que les parois du réacteur, sont régulés à 15°C. Avant chaque gravure, le réacteur est nettoyé par un plasma d'oxygène (le contrôle de la propreté des parois du réacteur est obtenu en suivant la raie d'émission CO avec un système de détection optique de fin d'attaque) suivi d'un conditionnement des parois réalisé en exposant une tranche de silicium au plasma étudié. Ceci permet de reproduire les procédés dans des conditions identiques.

III.1 Mécanismes de gravure de SiOCH non poreux et évolution des sélectivités vis à vis de SiO₂ et SiCH

III.1.1 Évolution des vitesses de gravure

III.1.1.1 Influence du débit d'argon

La Figure III. 1 présente l'évolution de la vitesse de gravure des différents films étudiés en fonction de la dilution d'argon dans le mélange CF₄/N₂. Avec cette chimie de gravure CF₄/N₂, les vitesses de gravure du SiOCH, SiO₂ et SiCH sont respectivement de 540 nm.min⁻¹, 350 nm.min⁻¹ et 215 nm.min⁻¹. Ce procédé présente une bonne uniformité sur toute la plaque, les effets bord-centre étant peu importants (uniformité de gravure 3σ¹ comprise entre 1% et 2%). L'ajout d'argon dans le mélange gazeux induit une diminution de ces vitesses de gravure : par exemple, avec l'injection de 75% d'argon, les vitesses de gravure sont de 440 nm.min⁻¹ pour le SiOCH, 290 nm.min⁻¹ pour le SiO₂ et 175 nm.min⁻¹ pour le SiCH ; l'uniformité du procédé sur la plaque restant inchangée. L'impact de la dilution d'argon dans le mélange sur l'évolution des vitesses de gravure des films est identique pour tous les matériaux étudiés (chute d'environ 18% des vitesses de gravure pour tous les matériaux avec 75% d'argon), les sélectivités SiOCH/SiO₂ (1,5) et SiOCH/SiCH (2,5) restent alors inchangées.

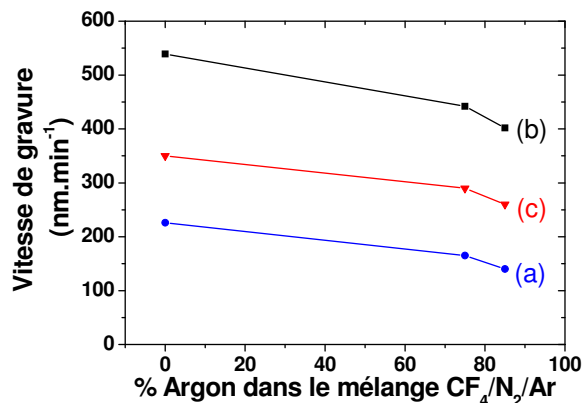


Figure III. 1 : Impact de la dilution d'argon dans le mélange CF₄/N₂ sur la vitesse de gravure de : (a) SiCH, (b) SiOCH, (c) SiO₂.

¹ σ écart type moyen d'une loi de répartition gaussienne de l'épaisseur autour d'une valeur moyenne d'épaisseur
3σ largeur de l'intervalle de confiance pour un niveau de confiance égale à 99,7%

III.1.1.2 Influence de l'ajout d'un gaz fortement polymérisant (C_4F_6 ou CH_2F_2)

La Figure III. 2 présente l'évolution de la vitesse de gravure des différents matériaux étudiés en fonction de l'ajout d'un gaz fortement polymérisant tel que le C_4F_6 ou le CH_2F_2 , introduit à hauteur de 5% dans le mélange gazeux $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$. Quel que soit le type de gaz polymérisant ajouté, les vitesses de gravure du SiOCH et du SiCH chutent fortement de $450 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à $300 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le SiOCH (soit une diminution de 35%) et de $175 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à $95 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le SiCH (correspondant à une réduction de 45%). L'uniformité de gravure reste une nouvelle fois inchangée à 2 %. Cette décroissance de la vitesse de gravure de SiCH , plus importante par rapport à celle de SiOCH , se traduit par une augmentation de la sélectivité SiOCH/SiCH de 2,5 à 3,2.

Dans ces mêmes conditions, la Figure III. 2 montre que la vitesse de gravure de SiO_2 n'est que faiblement affectée par l'ajout d'un gaz fortement polymérisant et reste voisine de $310 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ entraînant une décroissance de la sélectivité $\text{SiOCH}/\text{SiO}_2$ à 1. Le matériau SiO_2 se comporte donc différemment des précédents.

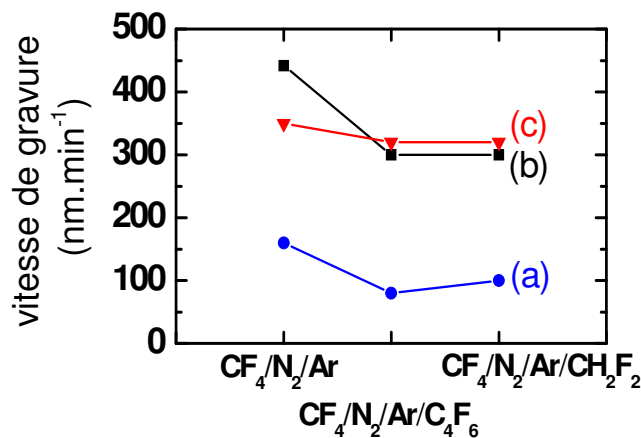


Figure III. 2: Impact de l'ajout du CH_2F_2 ou C_4F_6 dans le mélange $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$ sur la vitesse de gravure de : (a) SiCH (b) SiOCH (c) SiO_2 .

En résumé, la dilution d'argon ou l'ajout d'un gaz fortement polymérisant n'ont que peu d'impact sur l'uniformité mais entraînent cependant une décroissance des vitesses de gravure des différents matériaux étudiés. Leurs effets sur l'évolution des sélectivités sont variés puisque l'impact de la dilution d'argon n'a qu'une très faible influence sur celles-ci alors qu'un gaz fortement polymérisant augmente la sélectivité SiOCH/SiCH , à l'inverse de la sélectivité $\text{SiOCH}/\text{SiO}_2$. Afin de mieux appréhender ces différents régimes de gravure, des analyses de surface par XPS ont été réalisées.

III.1.2 Analyses de surface par XPS

III.1.2.1 Analyses quasi-in situ des matériaux avant gravure

Pour comprendre l'impact de la dilution d'argon ou l'ajout d'un gaz fortement polymérisant sur l'évolution des vitesses de gravure, des analyses XPS ont été réalisées sur SiOCH, SiO₂ et SiCH avant et après gravure partielle en chimie fluorocarbonée. Pour les matériaux isolants comme le SiO₂ et le SiOCH, un déplacement des énergies de liaison des pics est observé (voir chapitre précédent). On peut cependant identifier un pic et sa position pour calibrer l'ensemble du spectre. Pour cette étude, nous avons décidé de fixer la position du pic O1s de l'oxygène, à 533,5 eV, valeur de l'énergie de liaison du pic dans un environnement Si-O-Si¹. Le spectre large de SiCH après dépôt dénote également la présence d'une faible quantité d'oxygène (due à la contamination atmosphérique de la surface) localisée à 532,5 eV, attribuée aux liaisons O-Si (dans un environnement SiCH). Ce pic est utilisé comme référence pour le calibrage des spectres de référence du SiCH.²

La Figure III. 3 présente un spectre du niveau de cœur Si2p de SiOCH, SiO₂ et SiCH. Ce spectre présente l'intensité des pics en fonction de l'énergie de liaison. Le spectre Si2p du SiO₂ montre un pic localisé à 104 eV (avec une largeur à mi-hauteur ("*Full Width at Half Maximum*", FWHM) d'environ 2 eV) correspondant aux liaisons Si-O dans un environnement SiO₂. Le pic Si2p du SiOCH est quand à lui localisé à 103,3 eV (FWHM = 2 eV) et est attribué à des atomes de silicium liés à des atomes de carbone et d'oxygène. Les électrons de cœur du niveau Si2p sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome de silicium. Le spectre obtenu rend compte de cette différence d'environnement par la position du pic. Le pic Si2p du SiOCH à plus faible énergie de liaison par rapport au SiO₂ s'explique par la présence de groupements méthyles dans le SiOCH. Le carbone moins électronégatif que l'oxygène induit un déplacement de la position du pic Si2p vers les plus basses énergies de liaison. Ce résultat est corrélé avec la position du pic Si2p pour le SiCH à 100,5 eV.^{2,3}

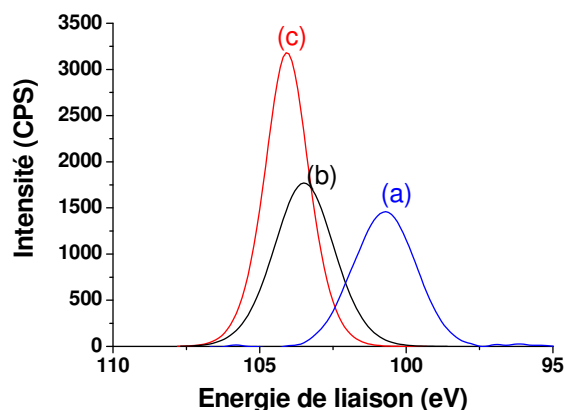


Figure III. 3: Comparaison des spectres Si2p de (a) SiCH, (b) SiOCH, (c) SiO₂ avant gravure.

La Figure III. 4 représente le spectre C1s (avant gravure) de SiOCH et SiCH. Pour le SiOCH, un pic centré à la position 285,3 eV est observé. Sa largeur à mi-hauteur est de 2 eV. Plus la largeur à mi-hauteur du pic C1s est grande, plus le nombre d'environnements différents pour le carbone est important. Ici la faible largeur est donc révélatrice de carbone présent dans un environnement unique. L'énergie de liaison correspondante est généralement associée à des atomes de carbone liés au silicium (C-Si). Pour le SiCH, ce pic est centré à 284 eV (largeur à mi-hauteur 2 eV) et est attribué également à des liaisons de types C-Si. Cette différence de position des pics déjà observée dans la littérature³ est essentiellement due à la présence d'oxygène dans le matériau SiOCH, plus électro-négatif que le carbone.

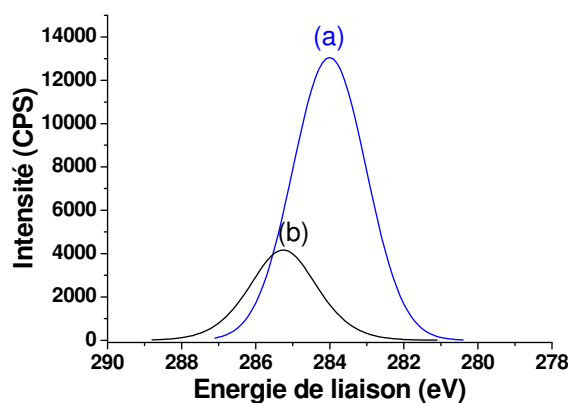


Figure III. 4: Comparaison des spectres C1s de (a) SiCH, (b) SiOCH avant gravure.

III.1.2.2 Analyses de la composition de surface des matériaux après gravure

Après gravure en chimie fluorocarbonée ($\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$), le spectre large XPS montre la présence de nouvelles espèces attribuées au fluor, à l'azote et de nouveaux types de liaisons sur le carbone. Afin de corrélérer correctement ces nouvelles liaisons, une étude comparative a été menée sur une tranche de silicium sans motifs dont les spectres détaillés après gravure en chimie fluorocarbonée sont référencés dans la littérature⁴. Le Tableau III. 1 résume la position des différentes liaisons obtenues après gravure du silicium en chimie $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$ utilisant la liaison Si-Si localisée à 99,8 eV comme référence interne. Ces résultats sont en accord avec les positions observées dans d'autres études^{1,4}.

Tableau III. 1: Énergies de liaison des différents éléments détectés après gravure du silicium en chimie $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$.

Niveau de coeur	F1s		N1s			C1s					
Liaison chimique	F-C	F-Si	N-C	N-Si	C-Si	C-C	C-N	C-CF _x	CF	CF ₂	CF ₃
Energie de liaison (eV)	688,5	687,3	400,8	399,2	284	285	286	287,1	289	291,1	293,2

La Figure III. 5 représente les spectres du niveau de cœur C1s après gravure de SiOCH et de SiCH. La décomposition du pic C1s après le procédé de gravure, montre que la surface est fortement fluorée. Pour ce spectre, six nouvelles contributions sont observées. Leurs énergies de liaison sont 293,2 eV, 291,1 eV, 289 eV, 287, 286 eV et 285 eV correspondant au carbone respectivement dans CF₃, CF₂, CF, C-CF_x, CN et CC. Ces pics sont la signature d'une couche fluorocarbonée (FC) formée en surface. Pour les matériaux SiOCH et SiCH, les liaisons de type C-Si provenant du matériau déposé sont toujours observées à 285,3 eV pour le SiOCH (dans ce cas elle est confondue avec la liaison C-C) et 284 eV pour le SiCH. Dans le cas du SiO₂, la présence de ce type de couche fluorocarbonée formée en surface n'est observée qu'après gravure avec un gaz fortement polymérisant (C₄F₆ ou CH₂F₂).

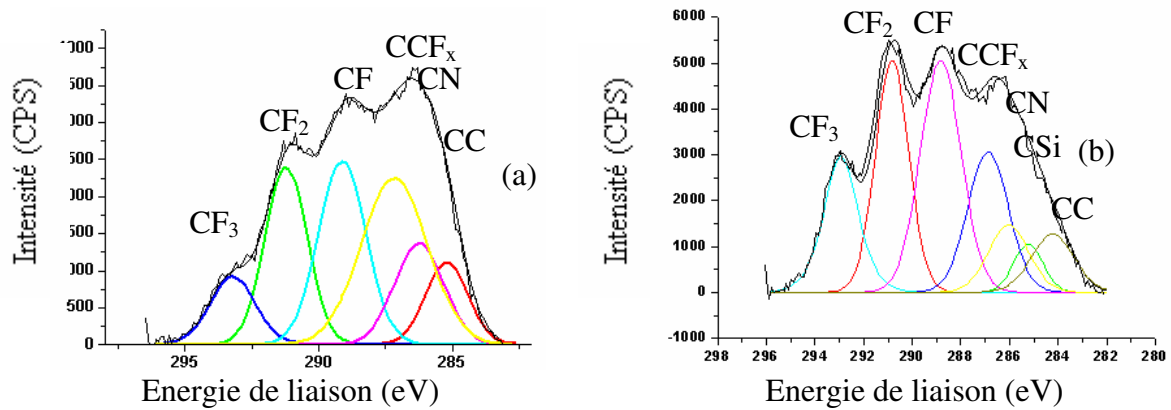


Figure III. 5: Spectres C1s de (a) SiOCH (b) SiCH après exposition à un plasma de gravure fluorocarboné ($\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$).

La Figure III. 6 compare les spectres du niveau de cœur Si2p de SiCH avant et après gravure en chimie fluorocarbonée. Après gravure partielle, le spectre Si2p montre la présence d'un épaulement déjà observé dans littérature après gravure du silicium avec ce type de chimie. Ce spectre est décomposé en trois contributions localisées à 102,5 eV et 103,6 eV (cette différence d'environ 1,1 eV entre chaque pic correspond à différents états de fluorination de la surface (SiCF_x) _{$x=1-2$}) et 100,5 eV correspondant aux atomes de silicium du matériau de référence SiCH. D'après la littérature⁶, un autre type de liaison localisée à 102,2 eV et attribuée à des atomes d'azote liés à des atomes de silicium peut être observée sur le spectre Si2p de SiCH. Dans notre étude cette liaison est alors confondue avec le SiCF. Cependant, comme nous allons le voir, la faible quantité d'azote détecté en surface après gravure permet de négliger ce pic par rapport aux autres (cette remarque est également valable pour le traitement des spectres Si2p après gravure des matériaux SiOCH et SiO₂).

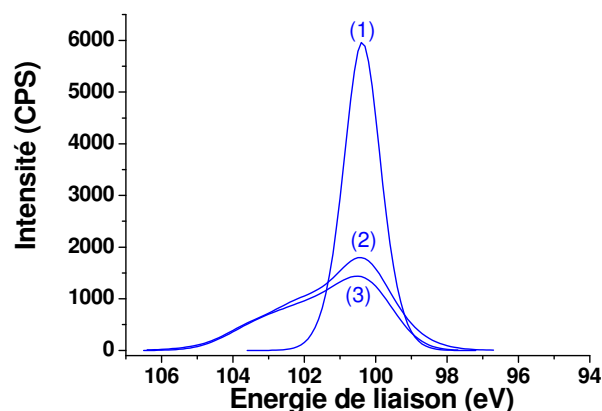


Figure III. 6: Spectres Si2p du SiCH : (1) référence et après gravure en : (2) $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$ et (3) $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$.

Les spectres du niveau de cœur Si2p du *SiOCH* avant et après gravure en chimie fluorocarbonée sont représentés Figure III. 7. La comparaison de ces pics Si2p met en évidence un décalage du pic vers les hautes énergies de liaison et une augmentation de sa largeur à mi-hauteur (de 2 à 2,5 eV) après gravure, mettant en évidence une modification de surface. Ce spectre est alors décomposé après exposition au plasma fluorocarboné en deux contributions attribuées à une fluorination de la surface (*SiOF* à 104,5 eV) et aux liaisons de type *SiOCH* (à 103,3 eV) correspondant au matériau de référence. Le même comportement est observé sur le spectre Si2p de *SiO₂* après gravure partielle qui est composé de liaisons de type *SiOF* (104,5 eV) et *SiO₂* (104 eV) ⁵.

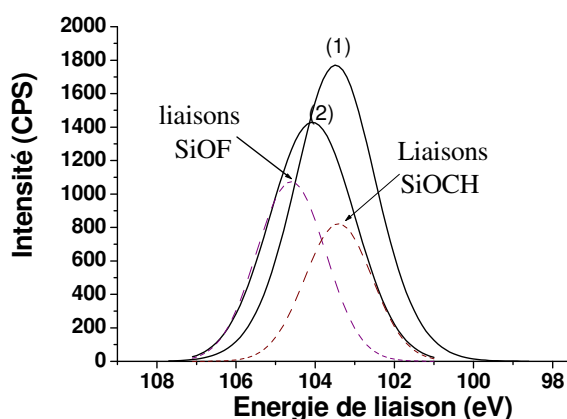


Figure III. 7: Spectres Si2p de *SiOCH*: (1) référence (2) après gravure en $CF_4/N_2/Ar/CH_2F_2$.

Le traitement des pics F1s après gravure partielle de *SiO₂*, *SiOCH* et *SiCH* (Figure III. 8) met également en évidence que cette couche est fluorée avec la localisation de deux pics à 688,5 eV et 687,3 eV correspondant à des atomes de fluor liés respectivement au carbone et au silicium. Ceci est confirmé par la présence de liaisons de type C-F_x et Si-F sur les spectres des niveaux de cœur Si2p et C1s.

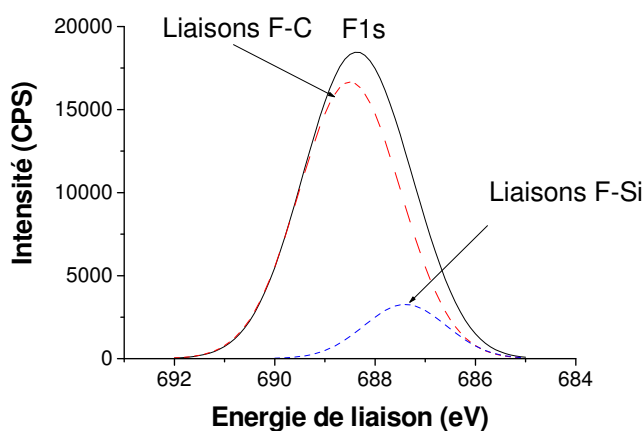


Figure III. 8: Spectre F1s du *SiOCH* après gravure en $CF_4/Ar/N_2$.

Le traitement du spectre N1s (Figure III. 9) après gravure partielle des différents matériaux est décomposé en deux pics. Leurs énergies de liaison sont 399,5 eV et 401 eV, elles correspondent à des atomes d'azote liés respectivement à des atomes de silicium et de carbone.

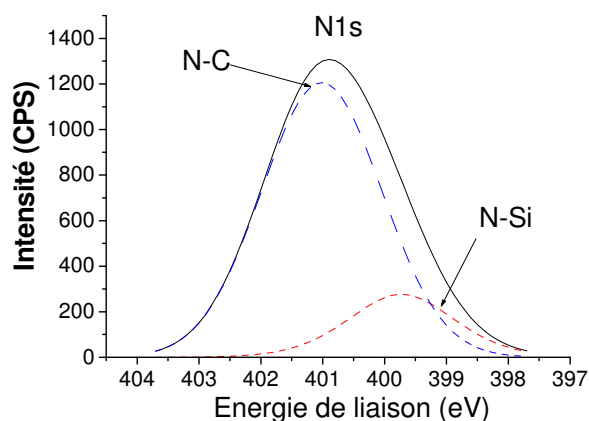


Figure III. 9: Spectre N1s du SiOCH après gravure en $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{N}_2$

L'analyse des spectres effectuée, on peut alors remonter à la concentration des différents éléments détectés en surface. L'aire des pics est calculée par un programme informatique de déconvolution (Eclipse v.3.1) en fonction des différentes composantes du pic. Pour obtenir des mesures quantitatives, les aires expérimentales de chaque pic sont divisées par le facteur de Scofield de l'élément atomique correspondant⁷.

Tableau III. 2: Détermination de la composition de surface par XPS de SiOCH , SiO_2 et SiCH après exposition à différents plasmas de gravure.

	SiOCH					SiCH					SiO ₂				
	Si	O	C	F	N	Si	O	C	F	N	Si	O	C	F	N
Référence	30	45	25	-	-	47	6	47	-	-	60	40	-	-	-
CF_4/N_2	17	14	25	41	3	11	-	33	52	4	38	42	-	19	1
$\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$ (75%)	17	13	25	43	2	12	-	35	50	3	36	41	-	22	1
$\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ (5%)	7	5	39	45	4	4	-	40	53	3	31	34	7	26	2

Le Tableau III. 2 montre la composition de surface de SiOCH après gravure CF_4/N_2 avec différentes dilutions d'argon (75%) et CH_2F_2 (5%). Les concentrations données dans ce tableau représentent les concentrations totales des différents éléments détectés en surface. La gravure en chimie CF_4/N_2

conduit à une réduction des concentrations en silicium et oxygène à la surface de SiOCH et SiCH. Cette diminution est d'autant plus importante avec l'ajout de CH₂F₂ au mélange CF₄/N₂/Ar, témoignant d'un écrantage plus important des éléments provenant du matériau de référence caractéristique d'une couche perturbée plus épaisse. La dilution d'argon dans le mélange a peu d'impact sur les concentrations des éléments C, F, N, O et Si détectés en surface. La couche de polymère formée en surface des matériaux n'est observée sur le SiO₂ qu'avec l'ajout d'un gaz fortement polymérisant. Notons également la présence d'azote en très faible quantité (2-3 %) quel que soit le matériau étudié.

Avant de voir l'impact de cette couche fluorocarbonée sur la vitesse de gravure des différents matériaux, il est important de voir comment celle-ci se forme : s'agit-il d'une couche homogène Si,O,C,F? Pour répondre à cela des analyses XPS angulaires ont été réalisées.

III.1.2.3 Analyses XPS ex-situ

Pour cette analyse XPS angulaire, l'échantillon a dû être remis à l'air et découpé en une surface de 1 cm² de manière à pouvoir être fixé sur le bras de transfert de l'XPS (détaillé dans le chapitre précédent). Le porte échantillon peut pivoter autour de l'axe de transfert permettant ainsi de sonder le matériau sur différentes profondeurs.

La Figure III. 10 représente la variation de la concentration des différents éléments détectés en surface du SiOCH après gravure en chimie fluorocarbonée (CF₄/Ar/CH₂F₂) en fonction de la profondeur d'analyse.

Pour une analyse angulaire rasante ($\theta = 30^\circ$), qui correspond à une analyse de surface la plus faible en profondeur, les concentrations des espèces silicium et oxygène sont estimées à 5% chacune contre 43% de carbone et 47% de fluor. Une décroissance des concentrations des espèces carbonées et fluorées est observée lorsque le matériau est sondé plus en profondeur (angle d'analyse 90°) se traduisant par une augmentation des concentrations en silicium et oxygène. Ces variations montrent explicitement que dans le premier cas, c'est la couche fluorocarbonée qui est principalement analysée alors que dans le second cas le matériau de référence est observé de manière plus importante (en plus de la couche fluorocarbonée également détectée). On a ainsi une variation de concentration en carbone et fluor en fonction de l'angle d'analyse, caractéristique d'un modèle bicouche qui se traduit par la formation de la couche fluorocarbonée en surface du matériau gravé.

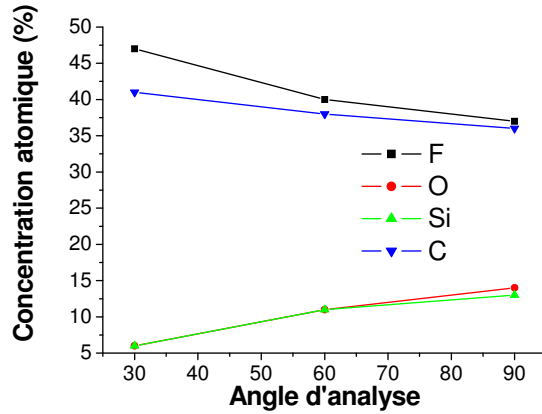


Figure III. 10: Variation de la concentration des différents éléments détectés de SiOCH après gravure en $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$, en fonction de l'angle d'analyse.

III.1.2.4 Impact de la couche fluorocarbonée sur les vitesses de gravure

Après gravure partielle de SiOCH et SiCH , l'aire associée à la composante $\text{Si}2p$ du matériau de référence (Figure III. 6 et Figure III. 7) diminue témoignant d'un écrantage plus important des éléments provenant du matériau de référence. A partir de l'hypothèse formulée précédemment concernant la formation d'une couche perturbée en surface du film non modifié, une estimation de l'épaisseur de cette couche peut-être réalisée par comparaison de l'intensité des pics $\text{Si}2p$ du matériau de référence avant et après exposition au plasma de gravure. Cette épaisseur de couche perturbée (d_{lay}) est définie par :

$$d_{lay} = \lambda_{CF} \cos(\theta) \ln\left(\frac{I_{Si}}{I_{Si}^{\infty}}\right) \quad [8]$$

λ_{CF} correspondant à la longueur d'échappement des photoélectrons du silicium à travers la couche perturbée, θ représente l'angle entre l'analyseur en énergie et la normale à l'échantillon (ici $\theta = 45^\circ$), I_{Si}^{∞} est l'intensité des photoélectrons $\text{Si}2p$ provenant du substrat de référence (avant gravure) et I_{Si} à l'intensité des photoélectrons $\text{Si}2p$ après gravure provenant du matériau.

En considérant cette couche perturbée comme une couche composée essentiellement de carbone, le λ_{CF} des photoélectrons est estimée à $31,1 \text{ \AA}$ ⁸. Par la suite, toutes les épaisseurs présentées sont calculées en utilisant cette valeur et en faisant l'hypothèse que cette longueur d'échappement est identique à travers une couche perturbée de type fluorocarboné.

L'utilisation de l'équation précédente suppose que l'acquisition des spectres avant et après gravure se fasse dans des conditions identiques. Cette condition est réalisée grâce à notre système expérimental (détaillé au chapitre précédent) qui permet un contrôle précis de la position d'analyse du substrat par rapport à la source de rayons X assurant ainsi une parfaite reproductibilité du flux de rayons X arrivant sur la surface du matériau à analyser.

Afin d'estimer l'erreur réalisée sur le calcul de l'épaisseur de la couche modifiée par ce procédé, une étude comparative a été menée avec des analyses par microscopie en transmission (TEM). Cette étude n'a été réalisée que sur le silicium après gravure $CF_4/Ar/CH_2F_2$ car le contraste $SiOCH/CF_x$ ou $SiCH/CF_x$ n'est pas suffisant pour les observations TEM. La Figure III.11 représente une coupe TEM d'un échantillon de silicium après gravure suivi d'un dépôt de TaN qui permet un meilleur contraste et donc une meilleure observation de l'interface Si/CF_x .

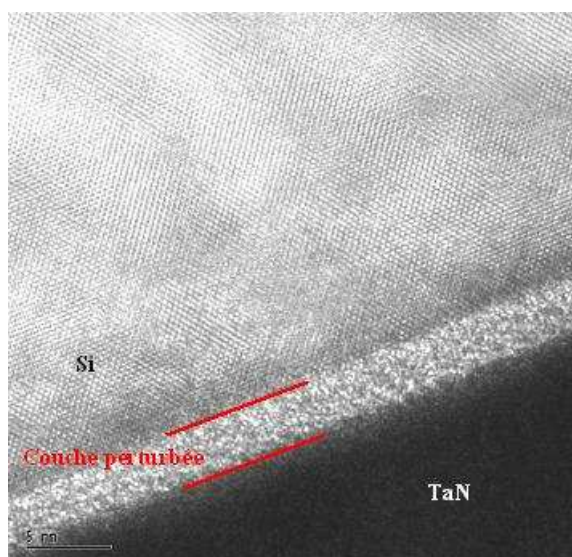


Figure III. 11: Coupe TEM d'un échantillon de silicium après gravure $CF_4/Ar/CH_2F_2$.

A partir de cette analyse, l'épaisseur de la couche perturbée est mesurée à 37 Å alors que par calcul avec la méthode précédemment décrite, cette épaisseur est estimée à 33 Å. L'erreur ainsi réalisée est d'environ 10% montrant ainsi que notre estimation est correcte.

La Figure III. 12 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche perturbée obtenue en surface de $SiCH$, SiO_2 et $SiOCH$ en fonction de la dilution d'argon et l'ajout d'un gaz fortement polymérisant au mélange $CF_4/Ar/N_2$.

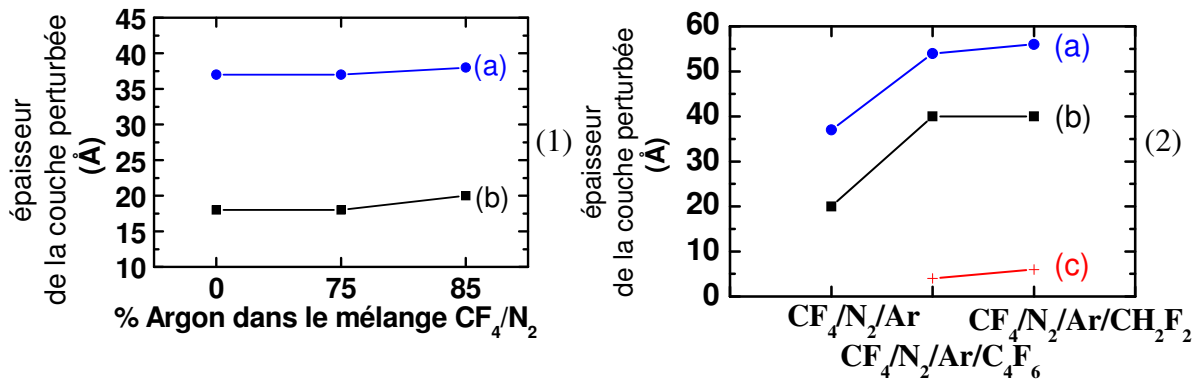


Figure III. 12: Évolution de l'épaisseur de la couche perturbée formée à la surface de SiCH (a), SiOCH (b) et SiO_2 (c) en fonction de : (1) la dilution d'Argon, (2) l'ajout d'un gaz fortement polymérisant.

L'épaisseur de la couche fluorocarbonée (FC) formée à la surface de SiCH et de SiOCH est estimée respectivement à 35 Å et 20 Å après un procédé plasma à base de $CF_4/N_2/Ar$. Cette épaisseur augmente considérablement avec l'ajout de C_4F_6 ou de CH_2F_2 passant ainsi à 55 Å sur le SiCH et 40 Å sur le SiOCH. L'augmentation de l'épaisseur de cette couche perturbée s'accompagne d'une diminution des vitesses de gravure de 35% pour le SiOCH et de 45% pour le SiCH (Figure III. 2). Dans ces mêmes conditions expérimentales, une fine couche de FC estimée à 8 Å est détectée à la surface de SiO_2 , corrélée par une légère diminution de 10% de la vitesse de gravure de SiO_2 . Les résultats mettent en évidence que l'épaisseur de la couche perturbée contrôle en partie les vitesses de gravure des différents matériaux.

La Figure III. 12 montre également que la dilution d'argon dans le mélange CF_4/N_2 a peu d'influence sur l'évolution de l'épaisseur qui est estimée à 35 Å sur SiCH et 20 Å sur SiOCH. Dans le même temps, la vitesse de gravure des matériaux diminue avec la dilution d'argon dans le mélange. Ainsi, l'épaisseur de la couche perturbée n'est pas le seul élément permettant de contrôler la vitesse de gravure.

Hormis les informations collectées par XPS sur la nature des éléments constituant la surface et dans certains cas sur l'épaisseur de la couche perturbée, un traitement détaillé du pic C1s nous permet de remonter à la composition de la couche fluorocarbonée par le calcul du rapport F/C :

$$F/C = \frac{3 \times I_{CF_3} + 2 \times I_{CF_2} + I_{CF}}{I_C}$$

où I_{CF_x} correspondent à l'aire des pics des différents groupements CF_x ($x= 1, 2, 3$) et I_C est identifié comme l'aire totale des pics constituant le pic C1s. Notons également que la composante du spectre C1s provenant du matériau de référence (C-Si) n'a pas été prise en compte.

La Figure III. 13 montre l'évolution du rapport F/C en fonction de la dilution d'argon après gravure partielle de SiOCH , SiCH et SiO_2 . La précision de la mesure est estimée à 5% près.

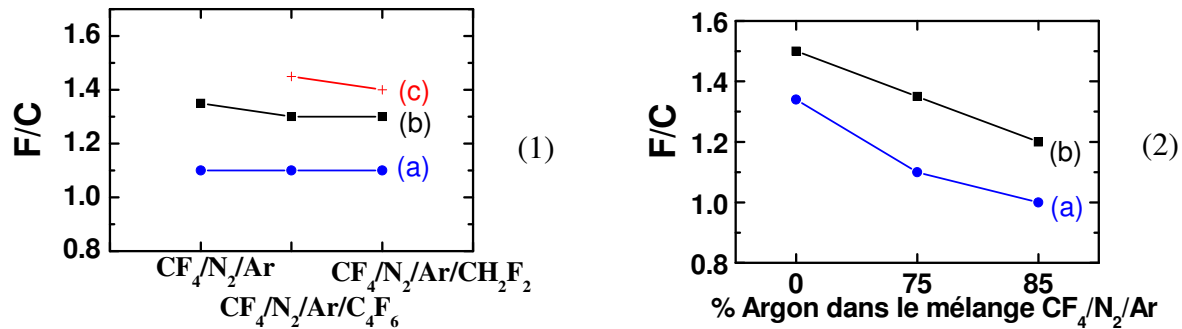


Figure III. 13: Évolution du rapport F/C de la couche fluorocarbonée formée en surface de SiCH (a), SiOCH (b), SiO_2 (c) en fonction de : (1) l'ajout d'un gaz fortement polymérisant, (2) la dilution d'argon dans le mélange.

Le rapport F/C estimé après gravure en $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$ est de 1,3 pour SiOCH et de 1,5 pour SiCH . Il diminue avec une dilution d'argon plus importante dans le mélange. La couche ainsi formée en surface des matériaux au cours de la gravure est plus pauvre en fluor, ce qui pourrait corroborer la décroissance des vitesses de gravure observée Figure III. 1.

La Figure III. 13 montre également que l'ajout d'un gaz fortement polymérisant comme CH_2F_2 ou C_4F_6 a peu d'impact sur le rapport F/C qui reste constant à 1,2 ; 1,3 et 1,5 respectivement pour SiOCH , SiO_2 et SiCH .

L'influence de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée et sa composition sur l'évolution des vitesses de gravure a déjà été observée dans la littérature notamment pour la gravure de SiO_2 et du silicium.

Dans le cas de la gravure du silicium, un polymère se forme en surface. Les interactions entre la couche de polymère fluorocarboné et le substrat silicium peuvent se décrire par un système en plusieurs couches représenté Figure III. 14b. En régime stationnaire, des études XPS ont montré qu'une couche (couche n° 2, b) de type SiF_y (environ 10 Å) se forme entre un film fluorocarboné (couche n° 1) et la surface du silicium (couche n° 3) ^{9,10,11}. Le rôle de la première couche est important puisque c'est elle qui va régler la vitesse de gravure du silicium. Plus cette couche est riche en fluor (rapport F/C élevé), plus la gravure du silicium du substrat est importante, car la couche de passivation protégeant le silicium agit aussi comme un «réservoir» de fluor dont la libération et la diffusion vers l'interface Si amorphe (entre la couche n° 2 et n° 3) augmente avec l'énergie de bombardement ionique. En résumé, pour graver le silicium du substrat, les atomes de fluor doivent diffuser à travers la couche de polymère :

- plus cette couche est riche en fluor, plus la gravure du silicium du substrat est rapide ;
- plus la couche est épaisse, moins la gravure du silicium est rapide.

L'épaisseur de cette couche dépend de la chimie de gravure utilisée ainsi que des conditions plasma.

Dans le cas de la gravure du SiO_2 , il a été montré lors de précédentes études que la cinétique de gravure dépend de la présence d'un dépôt fluorocarboné à la surface de l'oxyde¹². Ainsi, en l'absence de dépôt, la surface SiO_2 est continuellement disponible pour former des espèces volatiles telles que SiF_2 , SiF_4 , SiOF_2 , CO , CO_2 ou COF_2 , qui, faiblement liées à la surface, désorbent facilement¹². Dans l'autre cas, en présence d'un polymère à la surface de SiO_2 , celui-ci est formé par l'équilibre entre dépôt à partir du flux de radicaux C_xF_y et gravure par bombardement ionique qui tend à éroder et à libérer les espèces réactives dans la phase gazeuse. Au départ, les radicaux C_xF_y qui parviennent à se fixer sur les sites réactifs créés par le bombardement ionique à la surface de l'oxyde, vont s'adsorber et former un dépôt avec les nouveaux radicaux incidents. Soumis à un flux constant d'ions énergétiques, il est couramment proposé que le transfert de fluor vers l'oxyde de silicium s'effectue ensuite à partir des radicaux CF_x présents dans le film déposé par la réaction :



Ce modèle, représenté Figure III. 14a, prédit donc l'existence d'une couche SiO_xF_y à l'interface entre l'oxyde et le polymère. Cette couche a été mise en évidence par analyse XPS et son épaisseur moyenne est évaluée à environ 10 \AA ^{5,13}. L'oxygène présent dans l'oxyde est quant à lui éliminé de la surface par des réactions avec le carbone des radicaux CF_x ¹⁴. Enfin, les ions du plasma ont un rôle direct sur la composition chimique du polymère déposé à la surface de l'oxyde. En effet, le taux de fluor dans le polymère est fortement dépendant de l'énergie du bombardement ionique, et plus cette énergie est élevée, moins le polymère contient de fluor^{15,16,17}. Dans les deux cas, la gravure est fortement assistée par le bombardement ionique, nécessaire à la rupture des liaisons covalentes Si-O. Les liaisons pendantes créées dans l'oxyde sont alors autant de sites réactionnels que les radicaux CF_x vont se convertir en groupement SiF_x .

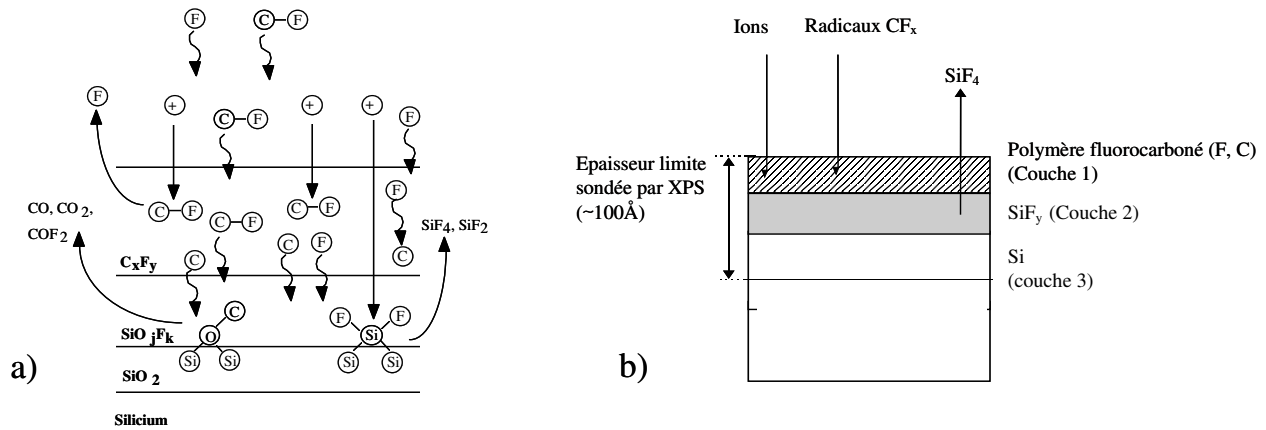


Figure III. 14 : Mécanismes de gravure en plasma fluorocarboné à la surface : a) de l'oxyde de silicium, b) du silicium.

Dans notre étude, la gravure de SiOCH semble donc un état intermédiaire entre la gravure de SiO_2 et du silicium avec une couche de type SiOF formée entre le SiOCH et la couche fluorocarbonée (présente quelle que soit la chimie fluorocarbonée étudiée). Cette couche joue ensuite le rôle de réservoir de fluor nécessaire pour la gravure du diélectrique. En effet, nous venons de voir que dans le cas de la dilution d'argon dans le mélange CF_4/Ar , la couche fluorocarbonée alors plus pauvre en fluor (F/C diminue) se traduit par une diminution des vitesses de gravure. L'épaisseur de cette couche joue également un rôle important dans la gravure des différents matériaux : elle permet de contrôler l'énergie des ions arrivant à l'interface du SiOCH . Ainsi afin de comprendre son impact, nous avons estimé la profondeur de pénétration des ions (R_p) à travers cette couche dans nos conditions de gravure. Le code Monte Carlo du transport des ions, développé par Ziegler¹⁸ est utilisé pour avoir une estimation de R_p considérant la couche fluorocarbonée comme un film en Téflon, l'énergie des ions Ar^+ atteignant la surface en incidence normale étant comprise entre 100 eV et 400 eV. En effet, dans nos conditions plasmas, les ions majoritaires sont Ar^+ avec une énergie maximale de 400 eV correspondant à la mesure de la tension d'autopolarisation à la surface du substrat (-400 V). La Figure III. 15 représente les résultats de simulation de R_p . Elle est comprise entre 2 et 3 nm (calculée avec une énergie des ions Ar^+ variant respectivement de 100 eV à 400 eV) et donne ainsi une estimation de la profondeur moyenne de pénétration de la plupart des ions Ar^+ énergétiques à travers la couche fluorocarbonée.

La modulation de la vitesse de gravure en fonction de l'épaisseur du film FC est illustrée par la Figure III. 12 qui nous montre que la vitesse de gravure de SiOCH chute de $450 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à moins de $300 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ après l'ajout de CH_2F_2 ou C_4F_6 au mélange $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$. Dans le premier cas, l'épaisseur de la couche FC est d'environ 2 nm alors que l'ajout d'un gaz fortement polymérisant génère une couche fluorocarbonée d'épaisseur 4 nm conduisant à une réduction des vitesses de gravure (notons que dans ce cas le rapport F/C n'est pas affecté par l'ajout de CH_2F_2 ou C_4F_6).

La gravure de *SiOCH* assistée par les ions est donc fortement modulée par l'épaisseur de la couche fluorocarbonée. Lorsque son épaisseur est inférieure au R_p des ions (3 nm), l'énergie des ions est majoritairement dissipée à la surface du diélectrique. Au dessus de cette valeur, l'énergie des ions est dissipée dans la couche FC réduisant ainsi la vitesse de gravure.

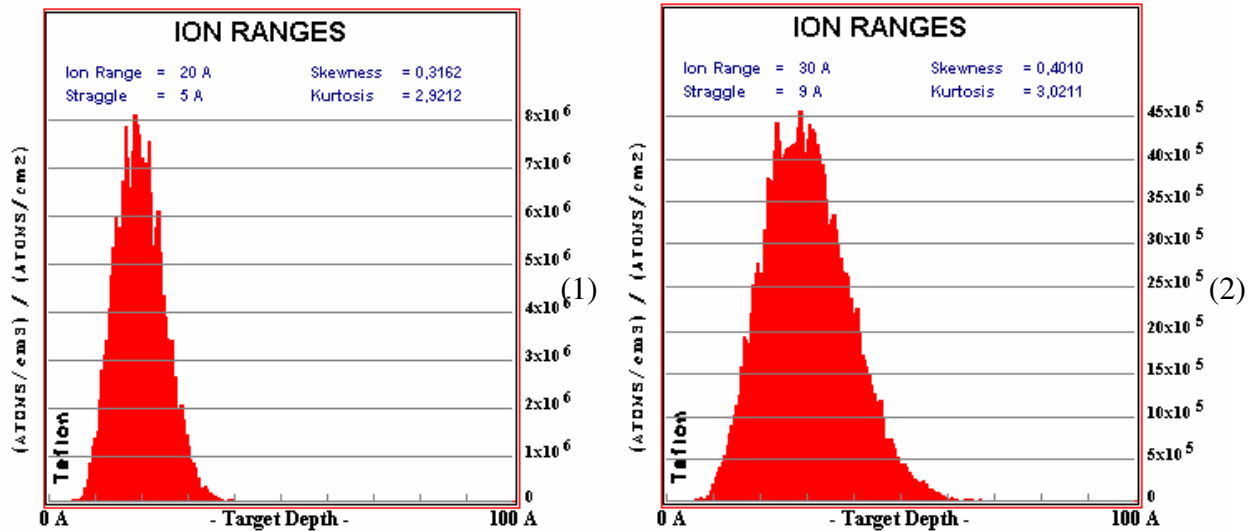


Figure III. 15 : Simulations du calcul de la profondeur de pénétration (R_p) des ions Ar^+ d'énergie : (1) 100 eV et (2) 400 eV à travers une couche de téflon.

La couche perturbée formée en surface joue donc un rôle essentiel dans la gravure des différents matériaux étudiés. Cependant comment peut-on expliquer la différence d'évolution (épaisseur et composition) lorsque l'on passe d'un matériau à l'autre ?

III.1.3 Impact de la concentration en carbone et hydrogène dans le matériau à graver sur la formation de la couche FC

A partir des Figure III. 12 et Figure III. 13, on observe que l'épaisseur de la couche fluorocarbonée et sa composition dépendent de la composition des différents matériaux à graver. En effet, à partir d'une chimie de gravure $CF_4/N_2/Ar/CH_2F_2$, l'épaisseur de la couche perturbée est inférieure à 0,5 nm sur SiO_2 alors que dans les mêmes conditions, elle est de 4 nm sur *SiOCH* et 5,5 nm sur *SiCH*. Simultanément le rapport F/C de la couche FC formée au cours de la gravure sur ces matériaux est de 1,5 sur SiO_2 , 1,25 sur *SiOCH* et 1 sur *SiCH*. D'une manière générale, quel que soit la chimie de gravure étudiée, l'épaisseur de la couche perturbée augmente lorsque l'on passe de SiO_2 à *SiOCH* et *SiCH* alors que le rapport F/C décroît lorsque l'on passe du SiO_2 à *SiOCH* et

SiCH. Ce résultat montre que la composition des films à graver joue un rôle important sur la formation de la couche fluorocarbonée comme cela a déjà été observé précédemment dans les mécanismes de gravure de SiO₂ et du Si. L'oxygène présent dans le matériau à graver permettrait de consommer une partie du carbone de la couche FC en créant des espèces volatiles de type CO, CO₂ ou COF₂. L'épaisseur de la couche perturbée plus fluorée est alors plus faible. Cette tendance est corrélée avec les résultats obtenus entre SiO₂, SiOCH et SiCH. De plus, d'après la littérature¹⁹, il a été montré que les concentrations en carbone et hydrogène dans le film à graver favorisent également la croissance d'un polymère fluorocarboné au cours de la gravure. Cette évolution semble confirmée avec la formation d'une couche fluorocarbonée plus importante en surface de SiCH par rapport à SiOCH. Cependant dans l'interprétation de ces résultats il est difficile de séparer l'impact de l'oxygène présent dans le SiOCH qui réduit l'épaisseur de la couche perturbée, de l'impact du carbone et de l'hydrogène également présents dans le matériau. Afin de mettre en évidence l'influence de la concentration en carbone et en hydrogène sur l'épaisseur de cette couche fluorocarbonée, nous avons réalisé une gravure de SiO₂, SiOCH, Si et SiCH à partir d'une chimie fluorée (SF₆). Pour cette expérience, la gravure est réalisée dans un réacteur haute densité d'Applied Materials (DPS) dans les conditions suivantes : débit de SF₆ fixé à 50 sccm, pression de travail 70 mTorr, puissance source 700 W et une puissance de polarisation du substrat de 100W. Les analyses XPS ont révélé la présence d'une couche fluorocarbonée uniquement sur SiCH (Figure III. 16) alors qu'une simple couche fluorée est observée sur SiO₂, SiOCH et Si après gravure. La différence entre les spectres XPS obtenus après gravure de Si et de SiCH met clairement en évidence que la présence de carbone et hydrogène dans le SiCH favorise la formation d'un polymère en surface.

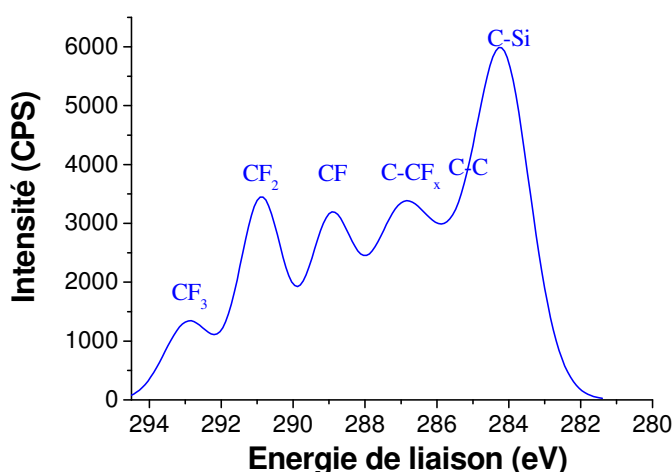


Figure III. 16: Spectre C1s après gravure du SiCH en chimie SF₆.

La gravure d'un autre type de SiCH avec une plus forte concentration de carbone (estimée par XPS à 80% contre 50% pour le matériau présenté tout au long de cette étude) à partir d'une chimie CF₄/Ar/N₂/CH₂F₂ confirme cette tendance. En effet, après gravure partielle de ce film, les analyses XPS montrent que le spectre du niveau de cœur Si2p n'est plus détecté alors que le spectre C1s

montre la présence d'une importante couche fluorocarbonée d'une épaisseur supérieure à 10 nm (profondeur maximale sondée par XPS). Dans ces conditions de gravure, l'épaisseur de la couche fluorocarbonée est estimée à 5,5 nm et plus de 10 nm, formée en surface de SiCH avec une concentration en carbone respectivement de 50% et 80%. La sélectivité de SiOCH par rapport à SiCH est alors de 2,5 pour le matériau contenant 50% de C et de 20 pour le matériau contenant 80% de carbone. Ceci montre une nouvelle fois l'importance de la concentration en C et H sur le contrôle de l'épaisseur de la couche FC et donc de la sélectivité. Ce résultat très important constitue ainsi une voie intéressante dans le développement de nouveaux matériaux servant de couche d'arrêt à la gravure.

III.1.4 Effet de l'azote sur la gravure d'un diélectrique de type SiOCH

Afin de déterminer l'effet de l'azote sur les procédés de gravure de SiOCH, une étude comparative a été menée entre une chimie $CF_4/Ar/CH_2F_2$ et $CF_4/Ar/N_2/CH_2F_2$. Pour une chimie à base d'azote la vitesse de gravure de SiOCH a été estimée à $225 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une uniformité de gravure de 2% contre une vitesse de $150 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit une diminution de 30% de la vitesse) et une uniformité de 7% dans l'autre cas. Une estimation de l'épaisseur de la couche perturbée ainsi que la composition de la couche fluorocarbonée formée en surface a été réalisée par la méthode décrite précédemment. Ainsi pour le procédé à base d'azote, l'épaisseur de la couche perturbée est de 3 nm avec un rapport F/C de 1,1 alors que pour la chimie $CF_4/Ar/CH_2F_2$ cette épaisseur est de 4 nm et le rapport F/C diminue à 0,9. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'azote présent dans la phase gazeuse modifie la physico-chimie du plasma ce qui se traduit par une couche perturbée moins épaisse et plus fluorée conduisant à une augmentation de la vitesse de gravure.

Ainsi l'ajout d'azote, qui permet d'obtenir une meilleure uniformité de gravure, se traduit par une augmentation de la vitesse de gravure de SiOCH corrélée avec les caractéristiques de la couche perturbée. Le problème avec l'utilisation de l'azote dans les procédés de gravure est le risque d'empoisonnement de la résine. En effet, dans l'architecture double damascène présentée au chapitre I, des espèces aminées contenues dans la phase gazeuse sont stockées dans le diélectrique pendant la gravure partielle des vias. Lors du dépôt de la résine pour la photolithographie de la ligne 2, les amines diffusent dans la résine et inhibent, par une réaction en cascade, le mécanisme de révélation. Cela se traduit par l'apparition de bouchon de résine restant dans le via ou par des résidus au fond des motifs du via. Pour cette raison il est donc préférable d'éviter l'emploi d'azote dans les procédés de gravure.

III.1.5 Étude de la modification de SiOCH après gravure

III.1.5.1 Étude des films après gravure par spectroscopie infrarouge

La Figure III. 17 présente les spectres larges ($500\text{ cm}^{-1} - 3700\text{ cm}^{-1}$) d'un film SiOCH avant et après gravure en chimie CF_4/N_2 . Les autres chimies étudiées présentent les mêmes bandes d'absorbance. Les spectres sont normalisés par rapport à l'épaisseur de film restant. Le spectre infrarouge après gravure est identique à celui obtenu sur un échantillon de référence SiOCH. La superposition des spectres (avant et après gravure) montre que ces matériaux sont identiques.

Ce spectre, déjà détaillé dans le chapitre précédent, se décompose en deux zones principales : une zone allant de 650 cm^{-1} à 950 cm^{-1} et une autre allant de 950 cm^{-1} à 1350 cm^{-1} . Un pic est également observé à la position 2968 cm^{-1} et attribué aux vibrations ν^a C-H dans CH_3 . La zone entre 650 cm^{-1} à 950 cm^{-1} comprend quatre bandes principales apparaissant l'une à 890 cm^{-1} (HSiO) et les autres à 840 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 802 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 780 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Dans la zone entre 950 cm^{-1} à 1350 cm^{-1} , deux bandes principales apparaissent : l'une à 1275 cm^{-1} due à la déformation symétrique de cisaillement de CH_3 dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ et l'autre entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} attribuée à l'élongation asymétrique des atomes d'oxygène qui oscillent dans le plan (Si-O-Si).

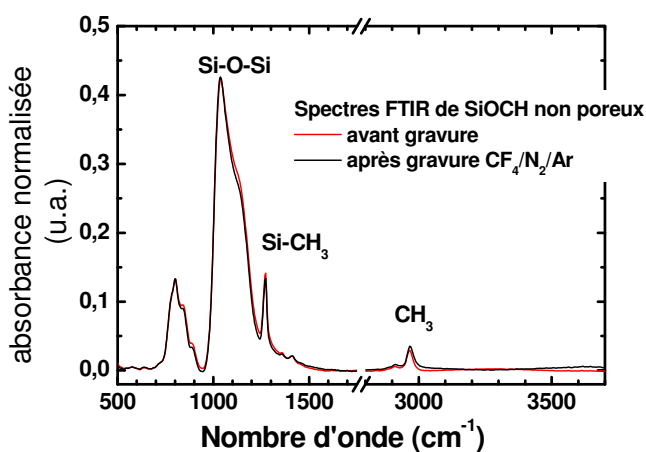


Figure III. 17: Spectres FTIR de SiOCH avant et après gravure en chimie fluorocarbonée.

Après gravure, le matériau SiOCH ne semble donc pas modifié et ce quel que soit le type de chimie utilisée. Les analyses FTIR permettent une étude de tout le film restant après gravure (soit 150 nm environ). Cependant cette étude ne révèle pas si une modification du matériau s'opère sur les premiers nanomètres près de la surface gravée. Des analyses complémentaires par ATR dont la

profondeur maximale du matériau sondé est estimée à 50 nm, permettent d'avoir une confirmation de cette non modification du matériau soumis à un plasma de gravure.

III.1.5.2 Analyses par Réflexion Totale Atténuée (ATR)

La Figure III. 18 compare les spectres détaillés de SiOCH (600 cm^{-1} - 1400 cm^{-1}) après dépôt et gravure en CF_4/Ar et $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$. Ces spectres mettent en évidence les principaux pics de SiOCH observés précédemment. On observe que l'intensité de tous les pics augmentent dans les mêmes proportions après gravure. Ceci peut s'expliquer par une légère différence de pression sur la vis de serrage maintenant l'échantillon pendant l'analyse.

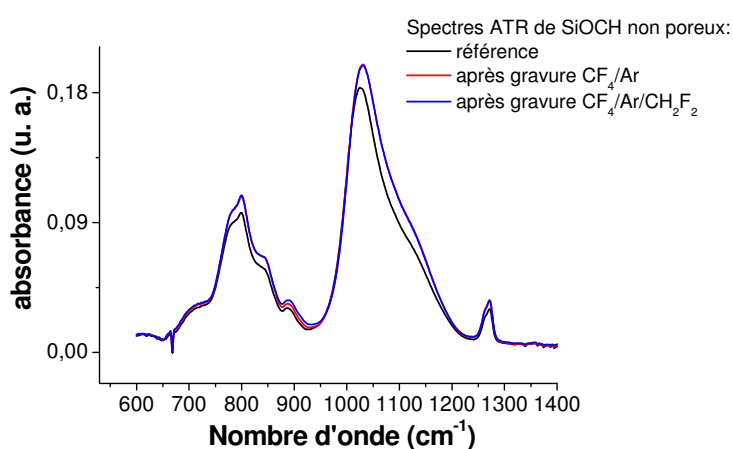


Figure III. 18: Spectres ATR de SiOCH avant et après gravure.

Afin de mettre en évidence et de chiffrer les différences apparaissant après gravure, certains calculs peuvent-être réalisés. La modification induite par les procédés de gravure peut-être déterminée à partir d'une estimation de la quantité des groupements méthyles dans le film. La quantité de SiCH_3 dans le film est déterminée par le rapport de l'intensité des pics SiCH_3 (1273 cm^{-1} , δ^s) sur SiOSi (1022 cm^{-1} , ν^a Si-O-Si dans le réseau Si-O-Si, Si-O-Si $<140^\circ$). D'après la littérature, d'autres rapports comme $\rho(\text{CH}_3)/\text{SiOSi}$ (ν^a) ou $\text{SiCH}_3(\nu^a\text{ C-H})/\text{SiOSi}$ (ν^a) permettent également d'établir la modification du film ^{20,21}. Pour notre étude, seule l'évolution des rapports de l'intensité des pics $\text{SiCH}_3(\delta^s)/\text{SiOSi}$ (ν^a) est représentée (la même évolution étant obtenue pour les autres rapports).

La modification du matériau peut également se traduire par un déplacement de la position du pic principal SiOSi. Ce déplacement du pic SiOSi ne peut-être attribué qu'à un changement de la densité du film ou de l'angle SiOSi ^{20,21,22,23}. Le Tableau III. 3 récapitule tous les résultats obtenus après gravure.

Tableau III. 3: Évolution du rapport SiCH₃/SiOSi et de la position du pic SiOSi après traitements des spectres SiOCH en ATR.

Procédé de gravure	SiCH ₃ (δ ^s) /SiOSi(v ^a)	SiOSi (v ^a) [cm ⁻¹]
Après dépôt	0,17	1022
CF ₄ /Ar (200)	0,18	1030
CF ₄ /Ar/CH ₂ F ₂	0,18	1030

Le rapport SiCH₃/SiOSi reste inchangé après gravure, mettant ainsi en évidence que la quantité des groupements méthyles dans le matériau n'est pas altérée par les procédés de gravure. Cependant un déplacement du pic SiOSi vers les hauts nombres d'onde traduit malgré tout un changement d'état du matériau après gravure. Les analyses XPS réalisées après gravure et détaillées dans le paragraphe précédent ont montré la présence d'une couche FC formée en surface de SiOCH au cours de la gravure. D'après la littérature, une bande d'absorption attribuée aux liaisons CF_x est localisée entre 1024 cm⁻¹ et 1210 cm⁻¹ ^{24,25}. Or cette bande correspond également à la bande d'absorption des pics SiOSi pour les matériaux de type SiOCH. Ces liaisons CF_x ne peuvent donc pas être observées par ATR (ou FTIR) car elles sont confondues avec les liaisons SiOSi largement majoritaires. La présence de cette couche fluorocarbonée pourrait expliquer ce déplacement du pic SiOSi.

Les résultats ATR complètent ceux obtenus en FTIR et montrent que le diélectrique SiOCH n'est pas altéré profondément par les différents procédés de gravure étudiés.

III.1.5.3 Mesure de la constante diélectrique

L'utilisation de la goutte de mercure pour la mesure de la constante diélectrique a été réalisée après chaque étape de gravure partielle. Ces mesures ont montré que la constante diélectrique de SiOCH n'évoluait pas (et reste constante, $k = 3$) après gravure et ce quel que soit le mélange gazeux étudié. Ce résultat confirme les hypothèses émises pour les parties FTIR et ATR : le matériau SiOCH non poreux n'est pas modifié en profondeur après un procédé de gravure en chimie fluorocarbonée. De plus, la couche FC formée en surface d'épaisseur maximale 4 nm (dans nos conditions expérimentales et estimée par XPS) n'affecte pas la valeur de k .

III.1.6 Synthèse

Dans cette étude, la gravure de différents matériaux diélectriques (*SiOCH*, SiO_2 et *SiCH*) a été étudiée sur des plaques sans motifs à partir d'un plasma fluorocarboné. La gravure de *SiOCH* et de *SiCH* est contrôlée par une couche d'interaction fluorocarbonée qui se forme en surface des diélectriques lors de la gravure (Figure III. 19).

L'épaisseur de cette couche fluorocarbonée (d_{lay}) joue un rôle important sur le contrôle de la vitesse de gravure des diélectriques. La vitesse de gravure est fortement modulée par l'épaisseur de cette couche. Lorsque l'épaisseur augmente, la quantité d'énergie apportée par le bombardement ionique dans le matériau diélectrique diminue, induisant une diminution de la vitesse de gravure. Celle-ci est également causée par une limitation de la désorption des produits de réaction volatils à travers la couche fluorocarbonée.

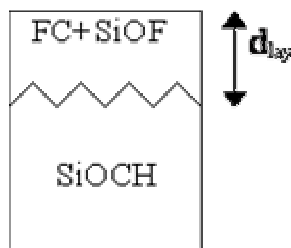


Figure III. 19: Vue schématique de la couche réactive formée en surface du *SiOCH* après gravure en plasma Fluorocarboné.

La concentration en fluor dans la couche fluorocarbonée a également un impact sur la vitesse de gravure. Cette couche joue le rôle de réservoir de fluor qui, une fois libéré par le bombardement ionique, va diffuser vers l'interface du diélectrique pour le graver. Une diminution de la concentration en fluor dans la couche fluorocarbonée induit une diminution de la vitesse de gravure, due à une quantité plus faible d'atomes de fluor libres pour atteindre l'interface du diélectrique.

La formation de la couche fluorocarbonée (épaisseur, composition) est contrôlée par les conditions plasma (pression, puissance source...) et les gaz utilisés. Ainsi, l'ajout d'un gaz polymérisant (CH_2F_2 ou le C_4F_6) à la chimie $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{N}_2$ induit une couche fluorocarbonée en surface plus épaisse (le rapport F/C restant inchangé) alors que le taux de dilution en argon dans le mélange CF_4/Ar génère une couche fluorocarbonée avec une teneur en fluor plus faible.

La composition chimique du diélectrique joue également un rôle important sur la formation de la couche fluorocarbonée. La concentration en oxygène dans le diélectrique induit la formation d'une couche fluorocarbonée plus mince et de rapport F/C plus important sur SiO_2 que sur SiOCH . Les concentrations en carbone et en hydrogène favorisent quant à elles la formation d'une couche fluorocarbonée plus épaisse et un rapport F/C plus faible sur SiCH que sur SiOCH .

Les résultats ATR et FTIR ont montré par ailleurs que le diélectrique SiOCH n'est pas altéré profondément par les différents procédés de gravure étudiés, confirmé par une non modification de la constante diélectrique ($k = 3$). Cette compréhension des mécanismes de gravure obtenus sur des plaques sans motifs permet d'optimiser les procédés de gravure sur des plaques avec motifs et en particulier d'améliorer la sélectivité de gravure vis à vis du masque ou de la couche d'arrêt (cf chapitre V).

III.2 Mécanismes de gravure des SiOCH poreux, impact de la porosité

Avant d'étudier en détail l'évolution des vitesses de gravure des différents matériaux poreux et l'impact de la porosité sur la transformation du matériau, il est important de pouvoir déterminer la chimie de gravure adéquate pour ces nouveaux matériaux. En effet, ces matériaux étant proches du SiOCH non poreux, on peut supposer que les chimies précédemment étudiées seront utilisables pour ces nouveaux matériaux. Cependant la présence de pores peut générer des phénomènes inattendus.

III.2.1 Choix de la chimie d'étude

Dans un premier temps, la chimie $\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ (40/15/200/10 sccm) a été testée dans des conditions de pression et puissance source identiques à celles décrites précédemment pour la gravure de SiOCH non poreux. La Figure III. 20 compare l'état de surface de SiOCH non poreux et de SiOCH présentant une porosité de 50% après cette gravure. La surface observée pour le matériau non poreux est plutôt lisse alors qu'un comportement différent est obtenu sur le matériau poreux révélant la présence de structures colonnaires. En supprimant l'azote de tous les procédés de gravure cette structure colonnaire n'est plus observée. De plus, d'un point de vu industriel, la suppression de l'azote dans les procédés de gravure réduit considérablement les risques d'empoisonnement de la résine. Ceux-ci peuvent être accrue lors de la gravure de structure de matériaux poreux susceptibles de piéger les espèces azotées dans leurs pores.

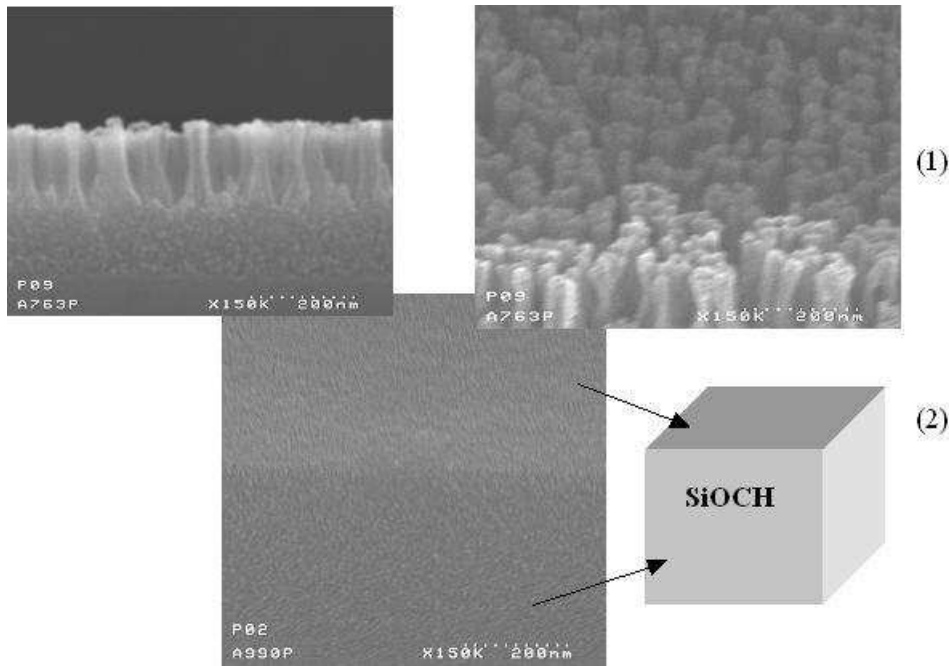


Figure III. 20: Observation de l'état de surface de *SiOCH* poreux (1) et non poreux (2) après gravure partielle $CF_4/N_2/Ar/CH_2F_2$.

La porosité génère donc une rugosité très importante qui est observée quel que soit le type de chimie à base d'azote étudiée. Ce phénomène qui s'apparente à un micromasquage est probablement lié à la rugosité intrinsèque du matériau (la rugosité de surface est plus importante sur un matériau poreux (RMS 1 nm) que sur un non poreux (RMS 0,3 nm) à cause de la présence des pores). De plus, l'azote présent dans le plasma peut nitrurer la surface et diffuser à travers les pores pouvant ainsi engendrer cette importante rugosité.

Ainsi l'étude de l'évolution des vitesses de gravure des matériaux poreux est conduite à partir d'une chimie CF_4/Ar .

III.2.2 Évolution des vitesses de gravure

La gravure des matériaux poreux est réalisée à partir d'un procédé de gravure CF_4/Ar (50/200 sccm). Afin de mener une étude comparative entre la gravure d'un matériau poreux et non poreux, nous avons étudié différentes dilutions d'argon (0%, 80%, 90% et 100%) et également l'ajout d'un gaz fortement polymérisant CH_2F_2 dilué à 5% et 10% dans le mélange gazeux CF_4/Ar . L'impact de ces nouvelles chimies sur l'intégrité du diélectrique *SiOCH* sera également étudié.

III.2.2.1 Impact de la dilution d'argon

La Figure III. 21 représente l'évolution des vitesses de gravure des différents matériaux poreux étudiés pour différentes dilutions d'argon (0% , 80%, 90% et 100%) dans le mélange CF_4/Ar . La vitesse de gravure des *SiOCH* en CF_4 pur est estimée à $950 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $850 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $780 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour des vides respectifs de 50%, 40% et 30%. Avec 90% d'argon, ces vitesses sont réduites à 780, 560 et 470 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et chutent à $100 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ environ avec une gravure en argon pur. Cette évolution est similaire à celle observée précédemment pour *SiOCH* non poreux. Cependant les vitesses de gravure à base d'argon pur des différents matériaux poreux sont presque 10 fois plus importantes que celles observées sur *SiOCH* non poreux ou SiO_2 ($10 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$). Cette valeur est élevée pour une pulvérisation physique. La compréhension de ce phénomène sera détaillée par la suite.

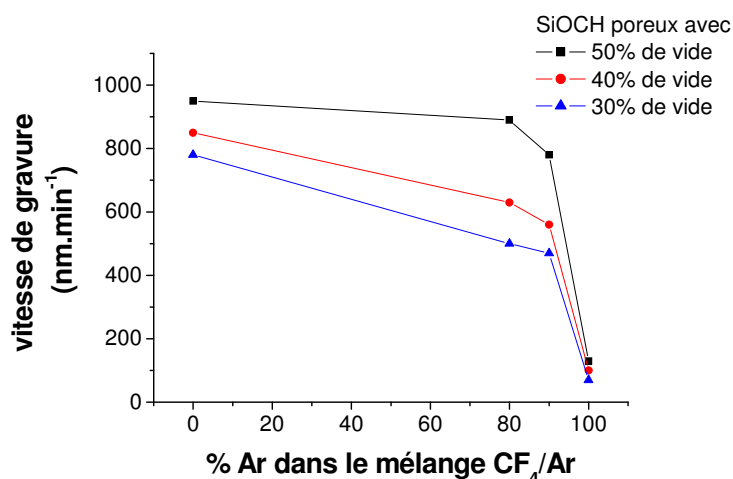


Figure III. 21: Impact de la dilution d'argon sur la vitesse de gravure des matériaux poreux.

La Figure III. 22 représente l'évolution de la vitesse de gravure des matériaux poreux en fonction de la dilution de CH_2F_2 dans le mélange CF_4/Ar . La vitesse de gravure diminue d'un facteur 2 avec 5% de CH_2F_2 dans la phase gazeuse. Avec 10 % de CH_2F_2 dans le mélange CF_4/Ar , les vitesses de gravure chutent fortement et convergent vers une même vitesse de gravure de $130 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et ce quelle que soit la concentration de vide dans le matériau. Ceci semble indiquer que l'on a un arrêt de la gravure.

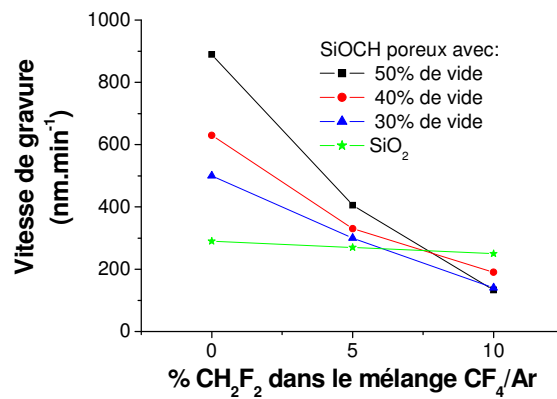


Figure III. 22: Impact de la dilution de CH_2F_2 sur les vitesses de gravure des différents matériaux poreux.

Les traces obtenues à l'iRM (Figure III. 23) confirment cette hypothèse après gravure du matériau poreux en CF_4/Ar avec 5 % et 10 % de CH_2F_2 dans le mélange. Avec 5% de CH_2F_2 dans le mélange, le signal périodique observé est caractéristique d'une gravure qui s'effectue correctement. Avec 10% de CH_2F_2 , la trace interférométrique montre que la gravure ne dure que quelques secondes seulement et s'arrête brusquement. Cette situation est similaire pour les autres matériaux poreux.

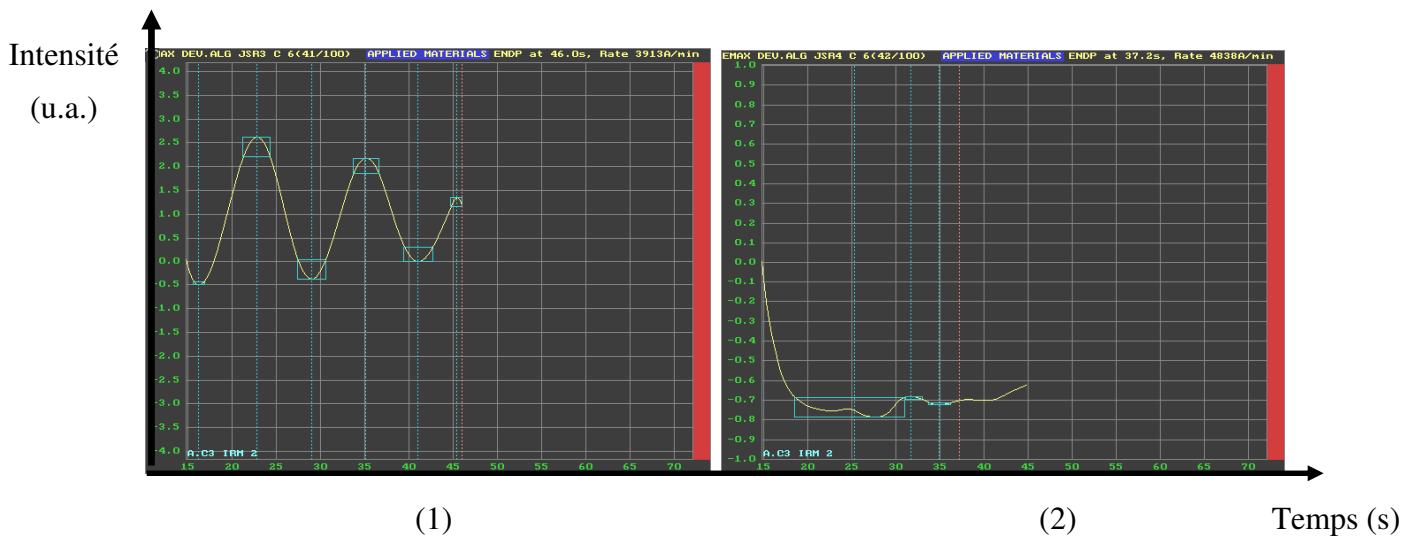


Figure III. 23: Traces interférométriques obtenues après gravure partielle en $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ (CH_2F_2 dilué à 5% (1) et 10% (2)) de SiOCH poreux présentant une porosité de 50%.

Ce phénomène d'arrêt de la gravure a déjà été observé dans de précédentes études, notamment lors de la gravure de trous de contact SiO_2 à fort facteur d'aspect²⁶. Cependant, la situation est différente ici puisque cet arrêt de gravure a lieu sur des tranches de SiOCH poreux sans motifs.

Afin d'avoir une meilleure compréhension de ce phénomène, nous avons mesuré "le pouvoir polymérisant" des deux gaz CF_4 et CH_2F_2 . Pour cela nous nous sommes placés dans des conditions de dépôt spécifique à notre réacteur MERIE : pression 40 mTorr, puissance source 400 W, flux de gaz polymérisant 50 sccm, de manière à réaliser un dépôt d'une couche fluorocarbonée sur une tranche de silicium. L'épaisseur du film déposé est mesurée par ellipsométrie quasi-in situ. Après un procédé de 7 s, nous observons que le taux de dépôt de la couche fluorocarbonée est 10 fois plus faible en CF_4 ($12 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) qu'en CH_2F_2 ($112 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$). Ce résultat met en évidence que ce phénomène d'arrêt de la gravure est corrélé avec la capacité de polymérisation des gaz. L'observation de l'état de surface (Figure III.24) après gravure en chimie plus ou moins polymérisante des différents matériaux poreux confirme ces tendances. La Figure III.24 montre une rugosité de surface plus importante après gravure CF_4/Ar significative d'une gravure opérant correctement.

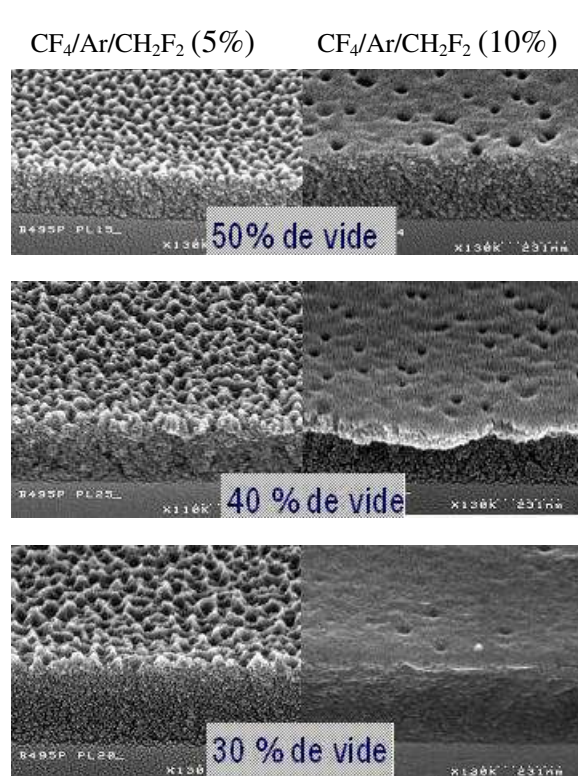


Figure III. 24: Observations de l'aspect de la surface de différents matériaux poreux après gravure en CF_4/Ar avec différentes dilutions de CH_2F_2 dans le mélange : 5% (photos de gauche) et 10% (photos de droite).

Cependant avec une dilution de 10 % de CH_2F_2 dans le mélange, une surface lisse est observée, caractéristique d'un arrêt de la gravure. Cette tendance n'est observée que sur les matériaux poreux puisque la Figure III. 22 montre également que la vitesse de gravure de SiO_2 reste constante à

250 nm.min⁻¹ quelle que soit la dilution de CH₂F₂ dans le mélange révélant que la gravure du SiO₂ s'effectue même avec 10% de CH₂F₂ dans le mélange.

Afin de mieux appréhender ces différences, nous avons effectué des analyses de surfaces.

III.2.2.2 Analyses XPS

Analyses XPS quasi-in situ

Afin d'avoir une meilleure compréhension de la modification des films poreux en fonction des différentes chimies de gravure, des analyses XPS ont été réalisées après gravure partielle. Comme il a été établi dans la partie expérimentale, le calibrage du déplacement en énergie des spectres XPS pour les matériaux poreux (comme cela a déjà été observé pour les autres matériaux isolants SiO₂ et SiOCH) se fait par rapport au spectre O1s dont les liaisons de type O-Si sont localisées à 533,5 eV.

La Figure III. 25 représente les spectres C1s, O1s, et Si2p du SiOCH poreux avec 50% de vide dans le matériau (le même type de spectres étant obtenu sur les autres matériaux poreux) avant et après gravure partielle en chimie CF₄/Ar et CF₄/Ar/CH₂F₂ (dilué à 5%). Comme pour le SiOCH non poreux, les spectres C1s, O1s et Si2p du matériau de référence sont déconvolués en un produit de gaussienne-lorentzienne identifié à des atomes de silicium liés au carbone (C-Si, 285 eV), à l'oxygène (O-Si, 533,5 eV) et à un environnement SiOCH (103,7 eV).

Après gravure partielle, d'autres pics de carbone sont détectés sur le spectre du niveau de coeur C1s à 293,2 eV ; 290,1 eV ; 289 eV ; 287 eV et 285 eV attribués respectivement aux liaisons CF₃, CF₂, CF, CCF_x et C-C (confondus dans ce cas avec les C-Si provenant du matériau de référence).

Pour le spectre O1s, une seule contribution est détectée après gravure pour ce pic localisé à 533,5 eV correspondant aux atomes de silicium liés à d'autres atomes d'oxygène.

Sur le spectre du niveau de cœur Si2p, un léger déplacement du pic de 103,7 eV à 104 eV et un élargissement de la largeur à mi-hauteur de 2,4 eV à 2,7 eV est observé après gravure suggérant la présence de nouvelles contributions. Ce déplacement est dû à une fluorination de la surface de SiOCH poreux. Ceci est confirmé avec le traitement du spectre F1s (non montré ici) qui est déconvolué en deux contributions localisées à 688,5 eV et 687,5 eV correspondant respectivement aux liaisons F-C et F-Si.

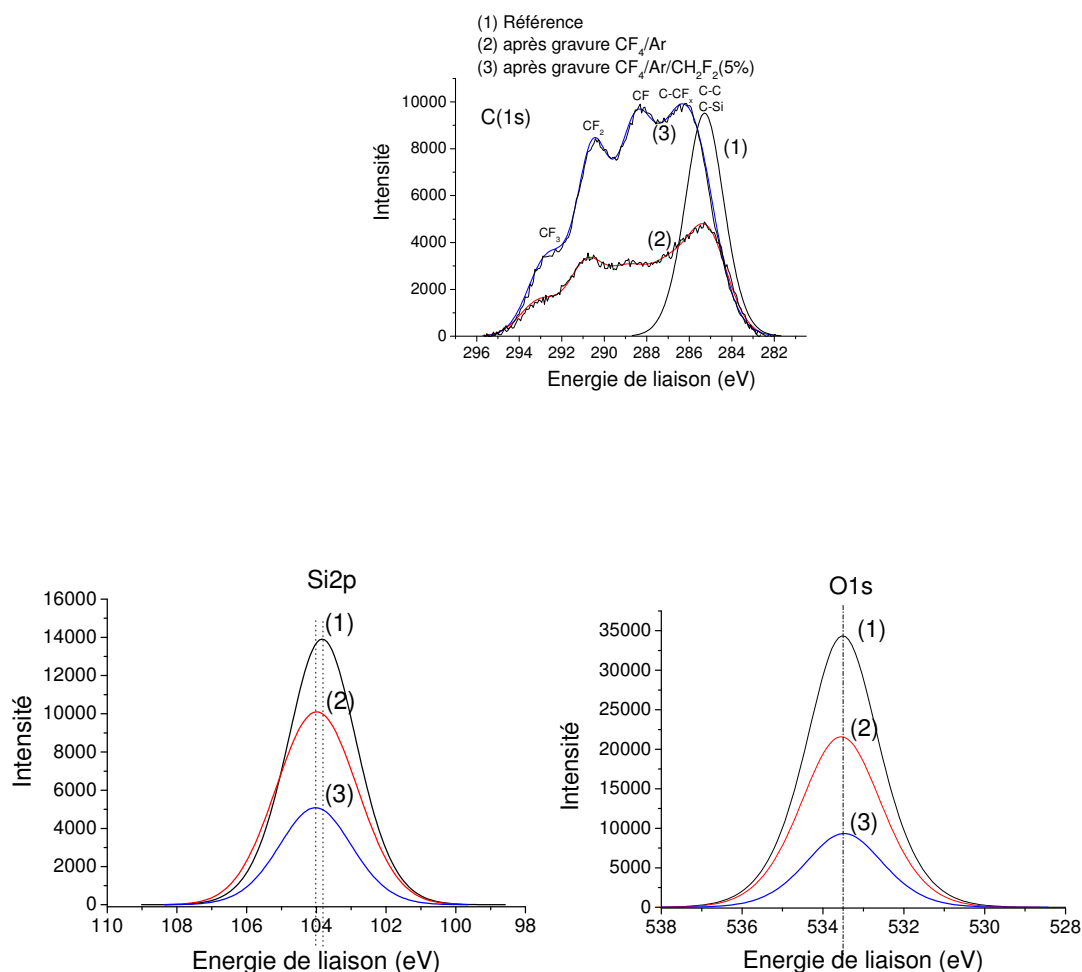


Figure III. 25: Spectres du niveau de cœur C1s, O1s et Si2p d'un *SiOCH* poreux (50% vide) : (1) référence, après gravure : (2) CF_4/Ar , (3) $CF_4/Ar/CH_2F_2$.

L'analyse des spectres effectuée, on peut remonter à la concentration des différents éléments détectés en surface. Le Tableau III. 4 montre la composition de surface des différents films poreux après gravure en chimie CF_4/Ar avec différentes dilutions de CH_2F_2 . Les concentrations présentées correspondent aux concentrations totales des éléments détectés par XPS.

L'ajout de CH_2F_2 à hauteur de 5% dans le mélange conduit à une forte diminution des concentrations en silicium et oxygène dans la couche analysée, conduisant à une augmentation des concentrations en carbone et fluor. Cette tendance met en évidence que la couche perturbée formée durant l'exposition au plasma est formée d'une plus grande concentration en carbone et fluor avec l'ajout d'un gaz fortement polymérisant. Avec 10% de CH_2F_2 dans le mélange, la surface sondée par XPS est principalement constituée de carbone (46%) et de fluor (51%) ce qui conduit à la formation d'une épaisse couche fluorocarboné (5-10 nm) en surface. Dans ces conditions plasma, la

gravure s'arrête après quelques secondes. Ce phénomène est directement corrélé avec la croissance d'une épaisse couche fluorocarbonée détectée par XPS.

Tableau III. 4: Détermination de la composition de surface par XPS des différents matériaux poreux après exposition au plasma CF_4/Ar avec différente dilution de CH_2F_2 .

SiOCH Poreux:	Dilution de CH_2F_2 dans CF_4/Ar	C1s (%)	Si2p (%)	O1s (%)	F1s (%)
50% de vide	Référence	13	38	49	-
	0%	16	24	26	34
	5%	32	11	10	47
	10%	46	2	1.2	50
40% de vide	Référence	22	35	43	-
	0%	26	17	16	41
	5%	29	14	8	49
	10%	46	1	0.7	52
30% de vide	Référence	20	36	44	-
	0%	28	14	14	44
	5%	36	7.5	6.5	50
	10%	46	1	0.4	51

Ces résultats mettent en évidence la présence d'une couche perturbée composée de carbone, fluor silicium et oxygène, formée au cours de la gravure des différents matériaux poreux. Cependant peut-on considérer que cette couche est formée en surface du matériau gravé comme pour le *SiOCH* non poreux ? Pour répondre à cette question, des analyses angulaires ont été réalisées.

Analyses XPS en angles variables, analyses ex-situ

La Figure III. 26 représente l'évolution de la composition de la surface de *SiOCH* poreux avec une porosité de 50% (le même résultat étant obtenu pour les autres matériaux poreux) après gravure partielle en $CF_4/Ar/CH_2F_2$ (dilué à hauteur de 5% dans le mélange), sondée par XPS en fonction de l'angle d'analyse. Quel que soit l'angle d'analyse les concentrations en carbone, fluor, oxygène et silicium restent constantes traduisant la formation d'une couche homogène au cours de la gravure. Ce résultat peut s'expliquer par une diffusion des espèces fluorocarbonées du plasma dans le diélectrique à travers les pores. De précédentes études ont déjà montré cette diffusion d'espèces fluorocarbonées dans un diélectrique poreux, notamment dans l'aérogel gravé en chimie

CHF_3 ^{27,28,29,30}. Par exemple Wang *et al.* ont révélé par une XPS angulaire la présence d'une couche homogène après gravure en CHF_3 d'un aérogel contenant 70% de vide.

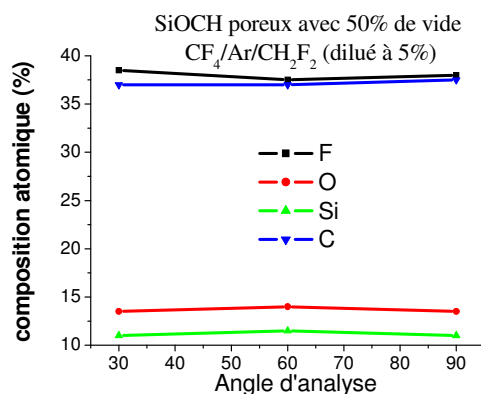


Figure III. 26:Évolution de la composition de surface du SiOCH poreux déterminée par XPS après gravure $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ en fonction de l'angle d'analyse

Dans nos conditions, avec la diffusion de ces espèces, il est impossible de remonter à l'épaisseur de la couche perturbée contrairement au cas de SiOCH non poreux. De plus, la diffusion de ces espèces fluorées et carbonées à travers les pores peut entraîner une modification plus en profondeur du diélectrique et altérer ses propriétés. Afin d'estimer cette modification, des analyses FTIR et ATR ont été réalisées après gravure partielle.

III.2.3 Étude de la modification de SiOCH après gravure

III.2.3.1 Analyses FTIR et ATR

a) Analyses FTIR

L'étude de la structure des différents films poreux après dépôt a déjà été présentée au chapitre précédent. Cette étude a mis en évidence que ces matériaux sont constitués d'un réseau SiOSi (ν_a) avec des groupements méthyles comme terminaison. Cependant une légère différence sur la position des principaux pics SiOSi est observée pour chaque matériau. Ce pic est localisé à 1035 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} et 1056 cm^{-1} respectivement pour les SiOCH avec 40%, 30% et 50% de vide. Cette différence de position peut-être attribuée à un changement de l'angle formé entre les liaisons SiOSi ou à une plus faible concentration de carbone dans le film. Cette dernière hypothèse est corrélée avec les résultats XPS (composition de surface) des différents matériaux avant gravure (voir chapitre précédent). La position du pic SiOSi décroît vers les plus faibles nombres d'ondes pour les matériaux présentant une plus grande concentration de carbone (20% de carbone pour le

matériau *SiOCH* avec 30% et 40% de vide alors que le *SiOCH* avec 50% de vide ne présente que 13% de carbone). Pour les matériaux présentant une composition de surface très proche (*SiOCH* avec 30% et 40% de vide) le déplacement peut être attribué à un changement de l'angle entre les liaisons *SiOSi*.

La Figure III. 27 représente l'évolution d'un spectre FTIR normalisé par rapport à l'épaisseur d'un matériau *SiOCH* (50% de vide) avant et après gravure en chimie fluorocarbonée (CF_4/Ar et $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$). Après gravure partielle, le spectre FTIR ne met pas en évidence l'apparition de nouveaux pics d'absorbance. Cependant une différence de l'intensité des pics *SiOSi* (1056 cm^{-1} , ν_a) et *SiCH₃* (1275 cm^{-1} , δ_s) est observée, traduisant que le matériau semble modifié par le procédé de gravure. Cette tendance est également remarquée sur les autres films poreux étudiés.

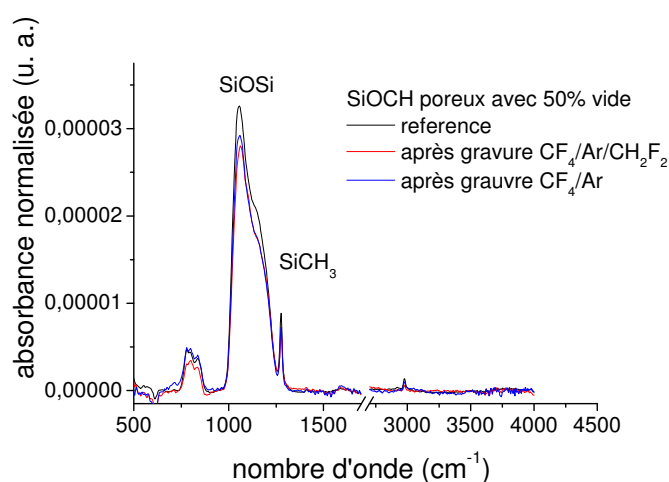


Figure III. 27: Comparaisons des spectres FTIR d'un *SiOCH* poreux (50% vide) avant et après différentes chimies fluorocarbonées.

La variation de la quantité de groupements méthyles présents dans le matériau peut être estimée en fonction de la dilution d'argon ou de CH_2F_2 dans le mélange. La Figure III. 28a représente l'évolution du rapport $\text{SiCH}_3(\delta^s)/\text{SiOSi}(\nu^a)$ lorsque l'argon est ajouté au CF_4 . Avec une gravure à base de CF_4 pur, le rapport $\text{SiCH}_3/\text{SiOSi}$ décroît d'environ 5% par rapport au matériau de référence montrant que le matériau restant est faiblement endommagé par le procédé de gravure. Avec l'ajout d'argon, ce rapport $\text{SiCH}_3/\text{SiOSi}$ décroît d'environ 20%, 15% et 10% respectivement pour les matériaux avec 50% de vide, 40% de vide et 30% de vide. Ceci montre que le film restant après le procédé de gravure est altéré par le bombardement ionique qui induit une dégradation physique du matériau. En argon pur, la dégradation du film peut être attribuée uniquement à l'impact du bombardement ionique, alors que cette situation est plus complexe avec une chimie de type CF_4/Ar . En effet, en CF_4 pur, la perturbation induite par le bombardement ionique peut être considérée comme similaire au cas d'une gravure en argon pur bien que la vitesse de gravure en CF_4

($950 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) soit beaucoup plus importante qu'avec un plasma d'argon ($130 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$). Par conséquent, l'épaisseur de la couche perturbée finale induite par le plasma fluorocarboné est plus faible à cause de la gravure assistée par les ions du matériau poreux. En effet, la couche perturbée qui se forme en surface est consommée en partie (compétition entre la modification et la gravure).

La Figure III. 28b montre l'évolution de la consommation des groupements méthyles dans le film lorsque CH_2F_2 est ajouté au mélange CF_4/Ar . La modification du film n'augmente pas avec l'augmentation de la concentration de CH_2F_2 dans le mélange par rapport à une chimie de gravure sans ce gaz polymérisant. Après gravure en chimie $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ le rapport $\text{SiCH}_3/\text{SiOSi}$ est estimé à 0,033 ; 0,053 et 0,063 respectivement pour les matériaux avec 50% de vide, 40% de vide et 30% de vide).

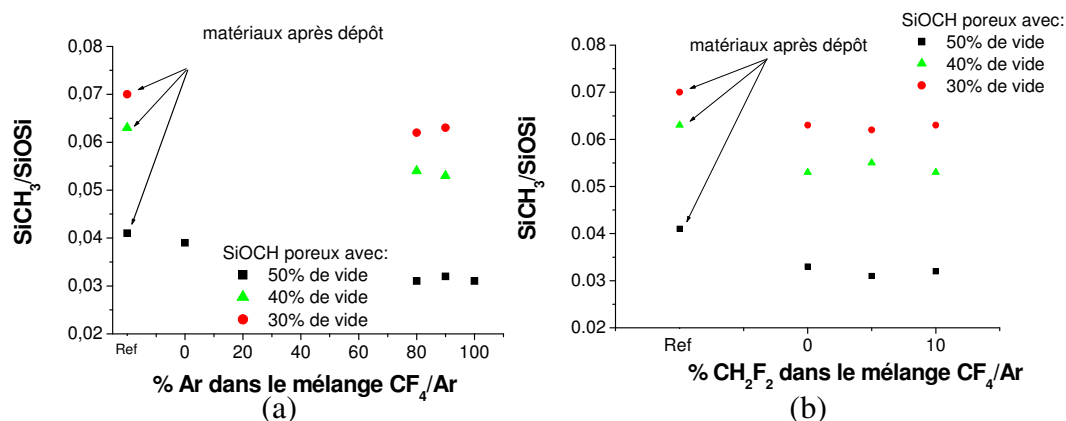


Figure III. 28: Impact de la dilution d'argon (a) et de CH_2F_2 (b) dans le mélange CF_4/Ar sur la variation du rapport $\text{SiCH}_3/\text{SiOSi}$ des différents films poreux.

La consommation des groupements méthyles en bout de chaîne au cours du procédé de gravure s'accompagne d'un déplacement de la position du pic SiOSi vers les hauts nombres d'ondes (représenté Figure III. 29). Après gravure avec les différentes chimies fluorocarbonées étudiées, le plus grand déplacement est observé pour le matériau présentant une porosité de 50% avec 6 cm^{-1} contre 5 cm^{-1} pour le matériau avec 40% de vide et 4 cm^{-1} pour le matériau avec 30% de vide. Cette variation est corrélée avec la décroissance du rapport $\text{SiCH}_3/\text{SiOSi}$.

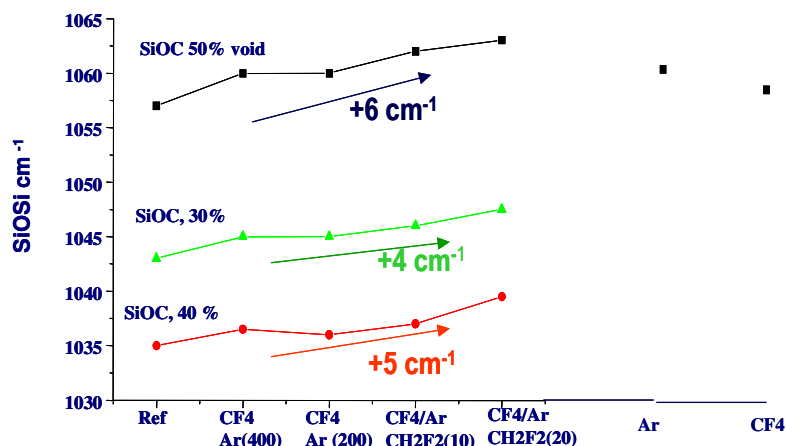


Figure III. 29: Variation de la position du pic SiOSi (ν_a) des différents films étudiés, en fonction de la chimie de gravure.

Cependant l'analyse par FTIR sonde le matériau dans tout son volume. Cette analyse n'est donc pas assez sensible pour réellement observer une modification de surface. Une étude complémentaire par ATR (permettant de sonder le matériau jusqu'à 50 nm de profondeur) a été réalisée sur le SiOCH présentant une porosité de 50%.

b) Analyses ATR

Des analyses ATR complémentaires ont été réalisées sur un SiOCH présentant une porosité de 50% après gravure partielle en argon pur, en SF_6 (conditions de gravure dans la DPS identiques à celles présentées dans l'étude du SiOCH non poreux mais sans polarisation du substrat, la vitesse de gravure du SiOCH poreux étant alors établie à $300 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$), et en chimies fluorocarbonées (CF_4/Ar (80%) et $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ (5%)). La Figure III. 30 représente le spectre ATR de SiOCH poreux après dépôt. La bande d'absorbance comprise entre 600 et 1400 cm^{-1} est similaire à la bande d'absorbance obtenue par FTIR avant gravure. Après gravure partielle avec toutes les chimies étudiées, les mêmes bandes de vibrations sont observées (Figure III. 28). Cependant les spectres ATR mettent en évidence la présence de nouvelles bandes d'absorption. Après une gravure en argon pur, deux nouvelles contributions apparaissent à 890 cm^{-1} et sont attribuées aux liaisons de type HSiO et CH_3 "rocking" ou SiCH_2 "stretching" et 960 cm^{-1} correspondant à des liaisons SiOH .

Après gravure en SF_6 sans polarisation du substrat, une large bande d'absorbance est détectée entre 900 cm^{-1} et 990 cm^{-1} . Cette large bande peut être déconvoluée en deux pics à 930 cm^{-1} et 960 cm^{-1} attribués respectivement à des liaisons de types SiF et SiOH ³¹. Un pic à 890 cm^{-1} est également observé.

Après gravure en $CF_4/Ar/CH_2F_2$, ces mêmes liaisons sont observées mais en quantité plus faible.

Pour la chimie CF_4/Ar , aucun autre mode de vibration n'est observé par rapport au matériau avant gravure. Avec cette chimie faiblement polymérisante la vitesse de gravure du *SiOCH* poreux est estimée à $990 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ contre $400 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ avec l'ajout de CH_2F_2 . La couche perturbée qui se forme en surface au cours de la gravure avec une chimie faiblement polymérisante est donc consommée en partie au fur et à mesure de sa formation de manière plus importante qu'au cours d'une gravure avec une chimie fortement polymérisante. Ainsi, l'épaisseur de la couche perturbée finale induite par le plasma fluorocarboné CF_4/Ar est plus faible que celle obtenue en $CF_4/Ar/CH_2F_2$.

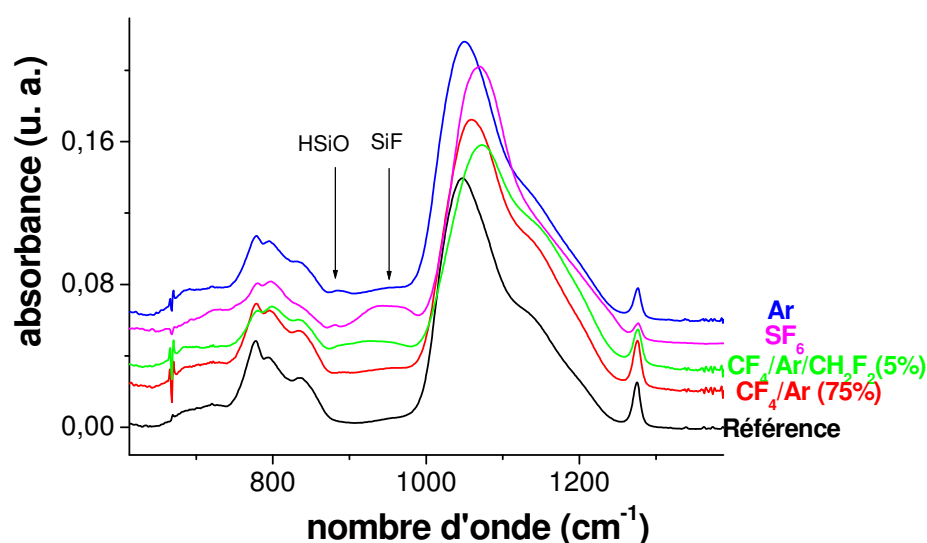


Figure III. 30: Spectres d'absorbance du *SiOCH* poreux avec 50% de vide obtenus en ATR après différents procédés de gravure.

La Figure III. 30 montre également une forte diminution de l'intensité des groupements $SiCH_3$ après gravure SF_6 . Cette diminution est également observée après gravure en argon mais dans une proportion moindre. Ces observations sont corrélées avec la Tableau III. 5 qui montre une diminution du rapport de l'intensité des pics $SiCH_3(\delta_s)/SiOSi(\nu_a)$ de 60% après gravure SF_6 . Cette diminution n'est que de 35 % après gravure en argon pur. Dans le cas d'une gravure à base d'espèces fluorocarbonées, ce rapport n'est que faiblement impacté par les procédés de gravure. Cette décroissance du rapport $SiCH_3/SiOSi$ est corrélée avec un déplacement de la position du pic $SiOSi$ en fonction des différentes chimies étudiées. Par comparaison avec le matériau de référence avant gravure, le déplacement de la position de ce pic s'effectue vers les hauts nombres d'ondes. Dans le cas d'une gravure en argon pur, le déplacement est observé de 1047 cm^{-1} (référence) à 1051 cm^{-1} . Ce déplacement est attribué à une déplétion en carbone dans le film. Pour une gravure en SF_6 , ce pic est observé à 1075 cm^{-1} . Ce déplacement est attribué à une décroissance plus importante

de la quantité des groupements méthyles dans le matériau mais également à la forte incorporation de fluor dans le film, observée avec l'apparition d'un pic SiF sur le spectre ATR²².

En chimie fluorocarbonée, nous avons observé que le rapport SiCH₃/SiOSi évoluait peu. Cependant le déplacement du pic SiOSi de 1047 cm⁻¹ à 1075 cm⁻¹ est très important. Ce déplacement, certes dans des proportions plus faibles, a déjà été observé sur le *SiOCH* non poreux en chimie fluorocarbonée et attribué à la formation d'une couche fluorocarbonée. Dans le cas d'un matériau poreux, la diffusion des espèces carbonées et fluorées à travers les pores peut expliquer ce déplacement.

Tableau III. 5: Évolutions du rapport SiCH₃/SiOSi et de la position du pic SiOSi du matériau avec 50% de vide déterminée en ATR pour différents plasma de gravure.

Procédé de gravure	SiCH ₃ (δ ^s) /SiOSi(v ^a)	SiOSi (v ^a) [cm ⁻¹]
Référence	0,26	1047
Ar	0,17	1052
CF ₄ /Ar (75%)	0,22	1058
CF ₄ /Ar/CH ₂ F ₂ (5%)	0,24	1075
SF ₆	0,1	1075

Le traitement des différents spectres FTIR et ATR met en évidence l'impact physique, chimique et physico-chimique du plasma étudié sur la modification du matériau poreux, représentés Figure III. 31.

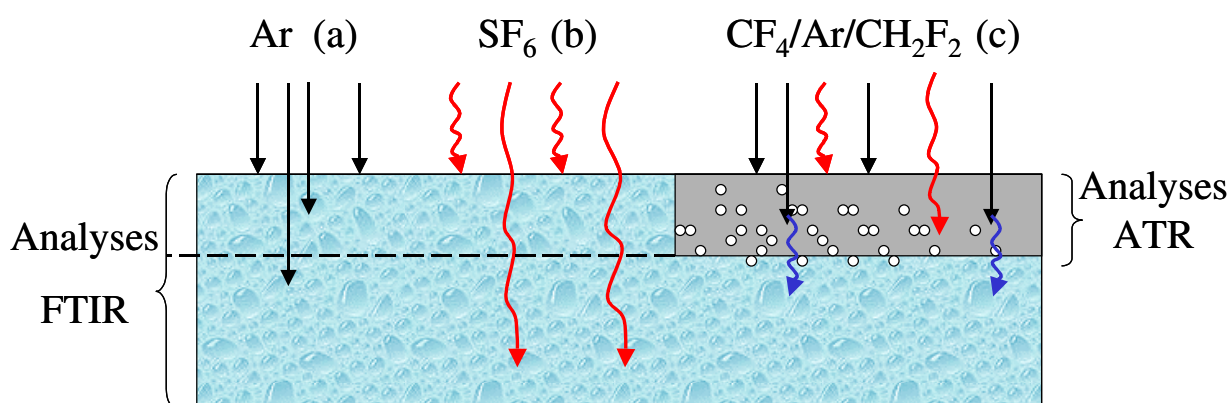


Figure III. 31 : Représentation de la dégradation du matériau poreux en fonction de l'aspect physique (a), chimique (b) et physico-chimique (c) du plasma.

En plasma d'argon (impact physique), l'énergie dissipée à l'interface de SiOCH poreux par les ions Ar^+ permet de casser les liaisons SiCH_3 et ainsi favoriser la désorption des groupements méthyles du matériau poreux³⁰. En effet, les ions fortement énergétiques cassent les liaisons Si-O, Si- CH_3 et C-H libérant de l'hydrogène qui peut diffuser dans le matériau et ainsi générer des produits de réactions volatils comme CH_4 et former des espèces de type H-SiO dans le matériau poreux (spectre ATR). L'hydrogène ainsi libéré par le bombardement ionique permet d'accélérer la vitesse de gravure des matériaux poreux avec la formation de CH_4 . Cette réaction chimique peut donc en partie expliquer l'importante vitesse de gravure des matériaux poreux observée en argon pur (Figure III. 22).

Le matériau poreux se grave également sous l'action d'espèces chimiquement actives comme le fluor. En effet, sans bombardement ionique la consommation de SiOCH poreux (contenant 50% de vide) est de $300 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ en chimie SF_6 . La Figure III. 30 montre qu'au cours de cette gravure purement chimique, les atomes de fluor diffusent à travers les pores réagissant avec le matériau sur tout le volume. Cela se traduit par une consommation des groupements méthyles dans le matériau et la formation de liaisons SiF.

Dans un plasma de type $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ (impact physico-chimique), dont la vitesse de consommation de SiOCH poreux ($400 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) est proche de celle obtenue en SF_6 , cette bande d'absorption est faiblement détectée indiquant la présence en faible quantité de SiF et SiOH. Ce résultat montre que la surface constituée d'un mélange SiOCH-espèces fluorocarbonées (confirmé par XPS) a pour rôle de protéger le matériau de la diffusion des espèces fluor en profondeur.

III.2.3.2 Impact de la porosité

A travers les différents résultats présentés, nous pouvons observer l'impact de la porosité sur les vitesses de gravure ou sur la modification des différents films poreux. En effet, sur la Figure III. 21, la vitesse de gravure est d'autant plus importante que le matériau est poreux. Cette différence s'explique par une variation de densité entre les matériaux due à différente concentration de vide. Cependant cette tendance n'est plus valable avec l'ajout d'un gaz fortement polymérisant comme le CH_2F_2 . L'effet inverse est même observé avec une chute des vitesses de gravure plus importante avec le matériau présentant la plus grande porosité. Si la porosité n'a pas d'impact sur les mécanismes de gravure alors les vitesses de gravure devraient respecter l'équation suivante :

$$E_{\text{norm}} = ER (1-p)$$

Où E_{norm} est la vitesse de gravure normalisée par rapport à la porosité, ER correspond à la vitesse de gravure effective et p la porosité du matériau poreux.

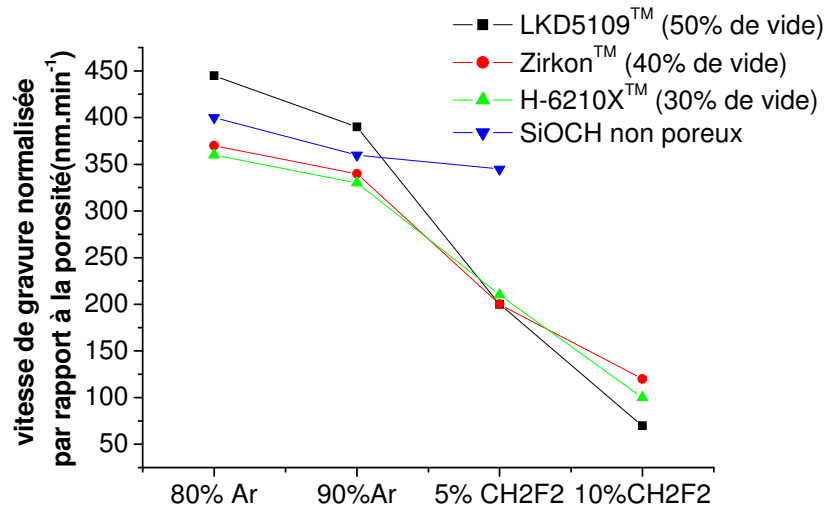


Figure III. 32: Comparaison des vitesses de gravure normalisées entre le SiOCH non poreux et les matériaux poreux avec 50% de vide, 40% de vide, 30% de vide après exposition à différents procédés de gravure.

La Figure III. 32 compare les vitesses de gravure normalisées des différents matériaux poreux avec la vitesse de gravure de SiOCH non poreux. Lors de la gravure en chimie CF_4/Ar , la vitesse de gravure des matériaux poreux avec 30% et 40% de vide est identique (à $375 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une dilution de 80% d'argon dans le mélange, par exemple). La situation est différente pour le matériau avec 50% de vide puisque la vitesse normalisée de ce matériau est plus importante ($450 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ avec 80% d'argon dans le mélange CF_4/Ar) que pour les deux autres matériaux. Cependant, dans cette étude, il faut noter que l'impact de la porosité n'est pas le seul point déterminant de la vitesse de gravure, la composition des matériaux joue également un rôle très important comme nous l'avons vu précédemment lors de la gravure de SiOCH non poreux. Ainsi le matériau LKD5109™ (50% de vide) présente une plus faible concentration en carbone (C 13%) et une plus forte concentration en oxygène (O 49%) que les matériaux Zirkon™ (40% de vide) et H-6210X™ (30% de vide) (C 20% et O 43%) favorisant ainsi l'augmentation de la vitesse de gravure. Cependant nous pouvons comparer la vitesse de gravure de SiOCH non poreux dont la composition est relativement proche de celles des SiOCH avec 40% et 30% de vide. Avec l'ajout d'un gaz fortement polymérisant comme CH_2F_2 , nous pouvons déduire que l'impact de la porosité est de réduire la vitesse de gravure.

Dans nos conditions expérimentales, la réduction de la vitesse de gravure avec une chimie faiblement polymérisante ou l'arrêt de la gravure avec une chimie fortement polymérisante (lorsque la différence entre deux matériaux est seulement une différence de porosité et que ces films sont exposés à des conditions plasma identiques), montre que la présence de pore favorise

l'accumulation d'espèces fluorocarbonées à la surface du matériau poreux et peut générer la croissance d'un polymère FC plus épais par rapport à un matériau non poreux. Ceci est confirmé par les résultats XPS qui ont mis en évidence la présence d'un polymère formée en surface du matériau non poreux alors que ces mêmes analyses sur SiOCH poreux ont montré que ce polymère fluorocarboné est mélangé de manière homogène avec celui-ci. Cette diffusion des espèces fluorocarbonées à travers les pores induit une modification du matériau d'autant plus importante que celui-ci est poreux.

Cette modification se traduit par un déplacement sur les spectres FTIR de la position du pic principal SiOSi (Figure III.29). Le plus grand déplacement de la position du pic SiOSi vers les hauts nombres d'ondes est observé pour le matériau LKD5109TM (50% de vide) avec 6 cm⁻¹ contre 5 cm⁻¹ pour le matériau ZirkonTM (40% de vide) et 4 cm⁻¹ pour le matériau H-6210XTM (30% de vide). Ce résultat est corrélée avec la décroissance du rapport SiCH₃/SiOSi qui est d'autant plus importante que le matériau présente une concentration de vide plus importante (Figure III. 28).

III.2.4 Synthèse

Dans cette partie, la gravure de matériaux SiOCH poreux avec une porosité variant de 30 % à 50 % a été étudiée sur des plaques sans motifs à partir d'un plasma fluorocarboné. Contrairement au matériaux non poreux, les matériaux poreux sont modifiés lors de leur exposition aux plasmas fluorocarbonés. Cette modification est d'autant plus importante que le film est poreux. Cette modification qui se traduit par une consommation des groupements méthyles est principalement due à l'énergie des ions, dissipée à la surface, cassant les liaisons de type Si-O, Si-CH₃ ou C-H. L'hydrogène ainsi libéré va diffuser à travers les pores du SiOCH pour former des produits de réaction volatils et ainsi accélérer la gravure. Les résultats ATR ont montré quant à eux la diffusion d'atomes de fluor à travers les pores pour former des liaisons de type SiF au cours de la gravure en SF₆. Ce type de liaison est faiblement observé en chimie fluorocarbonée mettant en évidence que la couche fluorocarbone formée en surface du matériau limite la modification du matériau poreux en le protégeant.

Comme pour le SiOCH non poreux, la vitesse de gravure des matériaux poreux en chimie CF₄/Ar décroît avec l'augmentation de la dilution d'argon et l'ajout de CH₂F₂ dans le mélange gazeux. Cependant, contrairement au matériau non poreux, un phénomène d'arrêt de la gravure est observé avec l'ajout d'un gaz fortement polymérisant (CH₂F₂ dilué à hauteur de 8%). Après gravure partielle, les analyses angulaires XPS ont mis en évidence une diffusion des espèces fluorocarbonées à travers les pores du matériau. Lorsque la vitesse de diffusion de ces radicaux (créant ainsi une couche homogène composée de F, C, Si et O) est plus rapide que la vitesse de pulvérisation chimique de cette couche, alors la concentration du polymère fluorocarboné augmente en fonction du temps de gravure pouvant ainsi générer un arrêt de la gravure qui se traduit par une

surface lisse. Dans le cas contraire, si la vitesse de diffusion est plus faible que la vitesse de pulvérisation chimique de la couche perturbée alors la gravure opère correctement et génère une certaine rugosité de surface.

Le procédé de gravure des SiOCH poreux est donc un compromis entre le taux de diffusion des espèces fluorocarbonées et le taux de pulvérisation de cette couche.

Bibliographie du chapitre III

- 1 **P. Czuprynski and O. Joubert,**
“X-ray photoelectron spectroscopy analyses of silicon dioxide contact holes etched in a magnetically enhanced reactive ion etching reactor”
J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1051 (1998).
- 2 **C. Onneby, C.G. Pantano,**
“Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO₂ interface”
J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1597 (1997).
- 3 **A. Avila, I. Montero, L. Galán, J. M. Ripalda, and R. Levy,**
“Behavior of oxygen doped SiC thin films: An x-ray photoelectron spectroscopy study”
J. Appl. Phys. **89**, 212 (2001).
- 4 **G. Soto, E. C. Samano, R. Machorro, and L. Cota,**
“Growth of SiC and SiC_xN_y films by pulsed laser ablation of SiC in Ar and N₂ environments”
J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1311 (1998).
- 5 **Ch. Cardinaud, G Turban,**
“Mechanistic studies of the initial stages of etching of Si and SiO₂ in a CHF₃ plasma”
Applied Surface Science **45** (1990), 109-120.
- 6 **G. Lehmann**
The American Physical Society, vol 64, 165305, 2001.
- 7 **J. H. Scofield,**
“Hartree-slater subshell photoionization cross section at 1254 and 1487 eV”
J Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 129 (1976).
- 8 **S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn,**
“Calculation of electron inelastic mean free path”
Surface and interface analysis, vol17, 911-926 (1991).
- 9 **G.S. Oerhlein, R.M. Tromp, J.C. Tsang, Y.H. Lee, E.J. Petrillo,**
“Near surface damage and contamination after CF₄/H₂ reactive ion etching of Si”
J. Electrochem Soc, vol 132, pp 1441-1447, 1985.

- 10 **G.S. Oehrlein, D. Zhang, D. Vender and O. Joubert,**
“Fluorocarbon high density plasmas. II. Silicon dioxide and silicon etching using CF_4 and CHF_3 ”
J. Vac. Sci TechnolA, Vol 12, pp 333-344, 1994.
- 11 **T. Tsuchida, I. Kamata and K. Izumi,**
“Chemical States of Crystalline Silicon Carbide Surfaces”
JPN J Appl Phys, vol34, pp 6003-30007, 1995.
- 12 **J.W. Coburn and E. Kay,**
IBM J. Res. Develop, Vol23, No1 p33, 1979.
- 13 **N. Ikegami , N. Ozawa, J. Kanamori,**
“Mechanisms of High PSG/ SiO_2 Selective Etching in a Highly Polymerized Fluorocarbon Plasma”
JPN J Appl Phys Vol 30, No7, pp 1556-1561 (1991).
- 14 **C. Steinbruchel, K. Frick,**
“Mechanism of dry etching of silicon dioxide a case of direct reactive etching”
J. Electrochem Soc, Vol 132, No1, pp 180-185, 1985.
- 15 **Ch. Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban and B. Grolleau,**
“XPS analysis of Si and SiO_2 surfaces exposed to CHF_3 and $\text{CHF}_3\text{-C}_2\text{F}_6$ plasmas. Polymerisation and etching”
Rev Phys Appl Vol 2, p 309, 1989.
- 16 **T. Maruyama, N. Fujiwara, M. Yoneda,**
“Analysis of Fluorocarbon Deposition during SiO_2 Etching”
JPN J Appl Phys, Vol35, pp 2463-2467, 1996.
- 17 **T. Akimoto, S. Furoya, K. Harasima and E. Ikawa,**
“Analysis of Fluorocarbon Film Deposited by Highly Selective Oxide Etching”
JPN J Appl Phys , Vol33, pp2151-2156, 1994.
- 18 **J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark,**
“The stopping and Range of ions in solids”,
Pergamon Press, New York 1984.

- 19 **T.E.F.M. Standaert, P.J. Matsuo, S.D. Allen, G.S. Oehrlein and 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. A17, 2742 (1999).
- 20 **L. M. Han, J. Pan, S. Chen, N. Balasubramanian, J. Shi, L. S. Wong, and P.D. Foo,**
“Characterization of Carbon-Doped SiO_2 Low k Thin Films: Preparation by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition from Tetramethylsilane”
Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001).
- 21 **A. Grill, and D. A. Neumayer,**
“Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization”
Appl. Phys. **94**, 6697 (2003).
- 22 **Jin Yong Kim, Moo Sung Hwang, Yoon-Hae Kim, Hyeong Joon Kim, and Young Lee,**
“Origin of low dielectric constant of carbon-incorporated silicon oxide film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition”
J. Appl. Phys. **90**, 2469 (2001).
- 23 **J.A. Theil, D.V. Tsu, M.W. Watkins, SS Kim, and G. Lukovsky,**
“Local bonding environments of Si--OH groups in SiO_2 deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition and incorporated by postdeposition exposure to water vapor”
JVSTA, vol 8, May/June 1990.
- 24 **C. Biloiu and I. A. Biloiu,**
“Amorphous fluorocarbon polymer ($\alpha\text{-C:F}$) films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition from perfluoro-octane (C_8F_{18}) vapor. II. Dielectric and insulating properties”
J. Vac. Sci. Technol. A22(1), 1158, 2004.
- 25 **D. Kim and Y. Lee,**
“Deposition of thermally stable, low dielectric constant fluorocarbon/ SiO_2 composite thin film”
Appl. Phys. Lett., Lett 69 (18), October 1996.

- 26 **O. Joubert, G.S. Oehrlein and 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**, 658 (1994).
- 27 **S.J. Wang, I. S. Jin, H Park,**
“X-ray photoelectron spectroscopic analysis on plasma-etched SiO₂ aerogel with CHF₃”
surface & coatings technology, 100-1001, 59-64,(1998).
- 28 **T.E.F.M. Standaert, E.A. Joseph, G.S. Oehrlein, A.Jain, W.N. Gill, P.C Wayner, Jr and J.L. Plawsky,**
“Etching of xerogel in high-density fluorocarbon plasmas”
J. Vac. Sci. Technol. A **18**(6), 2000.
- 29 **A. Sankaran, M. J. Kushner,**
“Fluorocarbon plasma etching and profile evolution of porous low-dielectric-constant silica”
Appl. Phys. Lett., Vol 82, No12, march 2003.
- 30 **S.J. Wang, H. Park; G.Y. Yeom, S. Hyun,**
“Effects of H₂ Addition in Magnetized Inductively Coupled C₂F₆ Plasma Etching of Silica Aerogel Film”
Applied surface science, part I,39,(2001).
- 31 **C. Vallee, A. Goulet, A.Granier, A. Van der Lee, J. Durand, C. Marliere,**
“Inorganic to organic crossover in thin films deposited from O₂/TEOS plasmas”
Journal of non crystalline solids, 272 (2000).

Chapitre IV

Impact des procédés de retrait résine
sur la modification de SiOCH

Jusqu'à la technologie 0,25 μ m où le SiO₂ était utilisé comme diélectrique, la majorité des procédés secs servant à la fois au retrait de la résine ("ashing") et des polymères formés sur les flancs et au fond des structures au cours de l'étape de gravure, étaient réalisés par plasma d'oxygène. La résine, constituée essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène, est alors gravée sous l'action des espèces réactives du plasma (oxygène atomique) créées en phase gazeuse et du bombardement ionique formant des espèces volatiles telles que H₂O, CO, CO₂...¹. Pour cette étape de "ashing", le principal objectif est d'obtenir une gravure rapide de la résine sans endommager le substrat.

Aujourd'hui, avec l'incorporation de nouveaux matériaux diélectriques faible permittivité, ces chimies oxydantes peuvent entraîner des modifications de la constante diélectrique des nouveaux SiOCH. De plus, à partir du nœud technologique 45 nm, l'*ITRS* ("*International Technology Roadmap for Semiconductor*") envisage l'intégration de matériaux diélectriques ayant une constante inférieure à 2,5. Pour atteindre cet objectif, la porosité est introduite dans ces nouveaux matériaux. Cependant, ces matériaux deviennent plus fragiles par la présence de pores. Il a été reporté dans la littérature que les plasmas à base d'oxygène oxyde la surface du SiOCH formant une couche hydrophile de type SiO₂. Cette modification a pour effet d'augmenter la constante diélectrique du matériau^{2,3,4,5,6,7}. Afin de réduire ces dégradations, de nombreuses études se sont portées sur le développement de chimies à base d'hydrogène^{2,8,9}.

En plus de ces problèmes liés à l'étape de retrait de la résine, la miniaturisation continue des circuits intégrés impose à l'industrie des semi-conducteurs le développement de nouvelles barrières sélectives de passivation du cuivre. Jusqu'à la technologie 90 nm, ce type de dépôt était réalisé par pulvérisation physique (PVD). Cependant avec la réduction des largeurs de ligne, il devient difficile de réduire l'épaisseur de ce dépôt qui devient non conforme pour les motifs à fort facteur d'aspect. Pour les générations de circuits intégrés sub-90 nm, d'autres solutions ont été envisagées pour le remplacer tels que les dépôts par voie chimique en phase vapeur (CVD) ou de couches atomiques (ALD) plus intéressants car ils permettent le dépôt conforme d'une fine couche de métal^{10,6}. Mais d'autres questions peuvent se poser avec ces nouvelles techniques. Notamment comment à partir du nœud technologique 45 nm, la porosité va influencer ce dépôt?

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'impact de différentes chimies à base d'hydrogène (réductrices) ou d'oxygène (oxydantes) :

- sur la modification de matériaux de type SiOCH non poreux (Black DiamondTM) et poreux (LKD5109TM). Cette étude est réalisée dans les réacteurs eMaXTM (sans champ magnétique, mode RIE) et IRIDIATM (post-décharge micro-onde, mode downstream) ;
- sur le dépôt de la barrière métallique (ici, TiN déposé par voie chimique en phase vapeur, CVD).

L'étude présentée est réalisée sur des tranches sans motifs. L'évaluation de l'efficacité de cette étape de retrait de la résine dans des structures avec motifs et son impact sur la modification des flancs du diélectrique seront présentés dans le prochain chapitre.

IV.1 Présentation des chimies étudiées

IV.1.1 Chimies réductrice et oxydante dans une décharge capacitive

Le réacteur eMaX™ permet de réaliser, en plus de l'étape de gravure du diélectrique, l'étape de retrait résine avec l'utilisation de gaz tels que O₂ ou NH₃. Dans cette étude, le débit des gaz NH₃ ou O₂ est fixé à 250 sccm, la pression et la puissance source sont établies respectivement à 75 mTorr et 200 W pour le procédé O₂ et à 80 mTorr, 350 W pour le procédé NH₃. Pour ces deux chimies, aucun champ magnétique n'est appliqué (0 Gauss) ; la température du substrat est réglée à 15°C par un flux d'hélium en face arrière à une pression de 14 Torr. Pour les résultats présentés ci-dessous, le réacteur est d'abord nettoyé par plasma d'oxygène avant chaque exposition du substrat aux différents plasmas d'étude de manière à reproduire les procédés dans des conditions identiques. Le contrôle de la propreté des parois du réacteur étant obtenu en suivant l'évolution de la raie CO du système de détection de fin d'attaque (voir chapitre II).

Dans ces conditions opératoires, la vitesse de consommation de la résine (obtenue sur des tranches de résine NSC160 pleines plaques) est estimée à 300 nm.min⁻¹ pour le procédé à base d'oxygène contre 150 nm.min⁻¹ pour le procédé NH₃ (voir Tableau IV.1).

IV.1.2 Chimies réductrices et oxydantes dans une post-décharge micro-onde

Le plasma réalisé dans l'IRIDIA™ est de type micro-onde. Il est généré au niveau d'un tube en quartz. Les espèces réactives de ce plasma diffusent ensuite dans la chambre de diffusion. Contrairement aux procédés précédents, le substrat ne voit pas de bombardement ionique. Le procédé est alors basé principalement sur les réactions chimiques entre les espèces neutres présentes dans le plasma et la résine. Pour cette étude, différents gaz tels que Ar, H₂, He, N₂ ou O₂ peuvent-être utilisés pour la réalisation de l'étape de "ashing". Dans une étude précédente, *Louveau et al*³ ont montré que l'efficacité d'une chimie en H₂ pur est faible, se traduisant par une vitesse de retrait résine faible et la présence de résidus, sur le sommet des motifs. L'efficacité des procédés plasmas à base d'H₂ peut être cependant améliorée avec l'ajout de gaz tel que Ar, He, N₂^{3,8}.

Dans cette partie, le choix s'est porté sur la comparaison de chimies réductrices telles que H₂/Ar (1500 sccm/ 500 sccm), H₂/He (1500 sccm/ 500 sccm) ou H₂/N₂ (1500 sccm/ 500 sccm) et oxydantes comme O₂ (2000 sccm) ou O₂/N₂ (750 sccm/ 250 sccm). Pour ces mélanges, la génération du plasma est réalisée par un générateur micro-onde de fréquence 2,45 GHz avec une puissance délivrée de 1700 W et une pression de travail de 1 Torr, la température du substrat étant fixée à 270°C.

La température du substrat joue un rôle important. De nombreuses études ont évoqué l'accroissement de la vitesse de gravure de la résine avec la température lié à un processus d'activation thermique^{11,12}. *Bourlot et al*¹³ ont montré qu'à cette température de 270 °C, il existe un bon compromis entre la vitesse de retrait résine (la plus élevée possible), l'uniformité du procédé et la consommation du matériau (la plus faible possible). Cependant, à cette température, la vitesse de retrait résine est différente de celle obtenue dans le réacteur RIE. En effet, les résines utilisées étant composées en grande partie de solvant, cette augmentation de la température provoque une évaporation du solvant et un tassement de la couche de résine. Ce phénomène se produit en parallèle avec le "ashing". Une mesure par ellipsométrie après traitement va donc montrer les variations à la fois liées au tassement et au *ashing*. Pour connaître l'impact du procédé de retrait résine seul, il est donc nécessaire de mesurer celui du tassement. Pour cela deux étapes sont nécessaires. Dans la première étape, des plaques de résine sont exposées à la recette de "ashing" (gaz, débit, température) mais sans plasma (pas de micro-onde). On a donc ainsi un tassement dû uniquement à l'effet thermique. Le temps de traitement est d'environ 40 s ce qui permet d'avoir le maximum de tassement (si on augmente le temps, l'épaisseur ne varie quasiment plus) sans toutefois brûler la résine. Une fois le tassement mesuré, la deuxième étape consiste à traiter une autre plaque de résine en utilisant une recette en deux parties :

- une partie de chauffage (40 s sans plasma) : il y a alors tassement de la résine ;
- une partie avec plasma (40 s avec plasma) : il y a alors élimination de la résine.

La variation de l'épaisseur de résine est liée en même temps au tassement et au *ashing*. Ces deux phénomènes ont lieu successivement. Une comparaison des résultats obtenus dans ces deux étapes permet de déduire la vitesse de retrait résine, en calculant la différence d'épaisseur entre la première et la deuxième étape. Ces vitesses obtenues avec les différentes chimies étudiées sont représentées dans le Tableau IV. 1. Afin d'assurer la reproductibilité des procédés dans l'IRIDIATM, cinq plaques de résine sont soumises préalablement au plasma étudié.

Mélange gazeux (sccm)	Vitesse de retrait résine(nm.min ⁻¹)	Type de décharge
H ₂ /Ar (1500/500)	155	
H ₂ /He (1500/500)	155	Post-décharge micro-onde
H ₂ /N ₂ (1500/500)	160	
O ₂ (2000)	>1000	
O ₂ /N ₂ (750/250)	>1000	
O ₂	300	Capacitive
NH ₃	150	

Tableau IV. 1: Estimation des vitesses de retrait de la résine sur des tranches sans motifs de résine NSC160.

Les vitesses de retrait résine sont différentes d'un procédé à l'autre. Afin d'appréhender l'impact de chaque procédé sur les matériaux étudiés, il est possible de travailler pour tous les procédés soit en travaillant à temps fixe, soit en fixant la durée au temps nécessaire pour enlever la même épaisseur de résine.

IV.2 Impact des procédés de retrait résine sur la modification de SiOCH non poreux

Pour les résultats présentés ci-dessous, le temps des procédés correspond au temps nécessaire pour consommer 150 nm de résine restant sur le sommet des motifs après le procédé de gravure. Le temps est donc fixé approximativement à 60 s pour la plupart des chimies étudiées, excepté pour les chimies oxydantes réalisées dans l'eMaXTM et l'IRIDIATM où le temps d'exposition du substrat au plasma est de 30 s. Afin d'étudier et de mieux appréhender la modification du SiOCH non poreux susceptible d'intervenir au cours de l'exposition aux différentes chimies étudiées, différentes techniques d'analyses de surface et de volume ont été utilisées : XPS, FTIR, ATR.

IV.2.1 Analyse de la composition de surface

Les analyses XPS vont permettre de déterminer la composition chimique du matériau en surface et d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques avant et après exposition aux différents plasmas.

Pour la comparaison des spectres, l'acquisition avant et après les procédés de retrait résine en mode downstream ou RIE est réalisée dans des conditions identiques ; cette reproductibilité est obtenue grâce à notre dispositif expérimental (détaillé au chapitre II) qui permet un contrôle précis de la position d'analyse du substrat par rapport à la source de rayons X assurant ainsi une parfaite reproductibilité du flux de rayons X arrivant sur la surface à analyser. Les spectres larges présentés sont calibrés par rapport à la position du pic O1s fixé à 533,5 eV, correspondant aux atomes d'oxygène liés aux atomes de silicium dans une matrice SiOCH. Le système XPS étant connecté au réacteur eMaX par une chambre de transfert sous vide, les compositions de surface pour le mode RIE sont présentées sans remise à l'air. Pour les autres procédés réalisés dans l'IRIDIA, les échantillons ont dû être remis à l'air pour permettre ces analyses. Ce transfert sous atmosphère peut induire une modification de la surface notamment une ré-oxydation.

La Figure IV. 1 présente les spectres larges de SiOCH obtenu après exposition aux différentes chimies étudiées en mode downstream. Les spectres du matériau de référence C1s, O1s et Si2p du matériau de référence (présentés aux chapitres II et III) sont déconvolués en un produit de gaussienne-lorentzienne identifié à des atomes de silicium liés au carbone (C-Si, 285 eV), à l'oxygène (O-Si, 533,5 eV) et à un environnement SiOCH (103,7 eV). Après exposition du matériau à la plupart des chimies étudiées, une consommation (en partie ou totale) des atomes de carbone liés au silicium (C-Si) du spectre du niveau de cœur C1s est observée. Cette consommation, se traduisant par une diminution de l'intensité du pic C1s, est accrue avec l'incorporation d'azote dans les mélanges réducteurs ou oxydants. Pour le mélange H₂/N₂ un nouveau pic observé à 399 eV, attribué à des atomes d'azote liés à des atomes de silicium (N-Si).

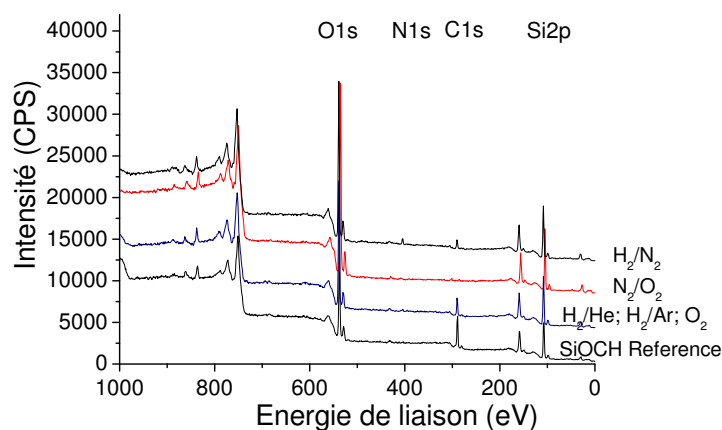


Figure IV. 1: Spectres larges de SiOCH non poreux avant et après exposition aux plasmas downstream.

Le Tableau IV. 2 présente la composition de surface de SiOCH déterminée par XPS. Afin de mettre en évidence l'impact de chaque gaz utilisé dans les différents mélanges, la composition de surface de SiOCH est également donnée après exposition à des plasmas Ar, He, H₂ et N₂.

Tableau IV. 2: Impact de la chimie de retrait résine (mode downstream) sur la composition de surface de SiOCH non poreux, déterminée par XPS.

SiOCH non poreux	Composition déterminée par XPS
Référence	35% Si ; 39% O ; 26% C
Ar	35% Si ; 39% O ; 26% C
He	
H ₂	37% Si ; 46% O ; 16% C
N ₂	33% Si ; 43% O ; 21% C ; N2%
O ₂	35% Si ; 55% O ; 10% C
H ₂ /Ar	40% Si ; 46% O ; 14% C
H ₂ /He	
H ₂ /N ₂	40% Si ; 52% O ; 6% C ; 2% N
N ₂ /O ₂	40% Si ; 58% O ; 2% C

Une analyse de la composition de surface montre que les gaz neutres Ar et He ne réagissent pas chimiquement avec les atomes constituant le diélectrique (Si, O, C). Pour les plasmas H₂ ou O₂, deux types d'espèces chimiquement actives peuvent participer aux réactions en surface (oxygène atomique ou hydrogène atomique) expliquant une consommation de 10% à 15% du carbone en surface. Les conditions d'une telle réaction se déroulent lorsque le couple « matériau/espèce neutre » génère, en l'absence de bombardement ionique, des produits de réaction volatils aux conditions de température et de pression de travail choisies. Les mécanismes de réaction avec la surface se décomposent alors en trois étapes élémentaires :

1. adsorption des espèces neutres du plasma sur la surface ;
2. formation de produits de réaction volatils de type CO, CO₂, CH₄ ... ;
3. désorption de ces produits.

L'hydrogène atomique est donc le seul agent responsable de la consommation des groupements méthyles en surface après exposition aux mélanges H₂/Ar ou H₂/He. Dans le cas d'une chimie à base de N₂, la consommation du carbone est faible (seulement 5%). L'ajout de ce gaz à de l'oxygène ou de l'hydrogène augmente considérablement cette consommation. Ceci peut s'expliquer par la présence de N₂ qui accroît le taux de dissociation du plasma augmentant la

concentration des atomes d'oxygène et d'hydrogène¹⁴ et par la formation de nouvelles espèces réactives telles que NO, NH, CN...^{15,16} qui peuvent réagir avec les éléments présents en surface.

Sous l'action des espèces neutres générées par les plasmas H_2/Ar ; H_2/He ; H_2/N_2 ou O_2 , la composition de surface du matériau peut être assimilée à une couche de type SiOCH (voire SiOCN pour la chimie H_2/N_2). Après traitement N_2/O_2 , le carbone est entièrement consommé en surface, la couche s'apparente alors à une surface de type SiO_2 .

La Figure IV. 2 représente les spectres larges de SiOCH après exposition aux plasmas O_2 et NH_3 réalisés dans l'eMaXTM, caractéristiques de l'impact physico-chimique du plasma sur la modification de surface du matériau. Dans ces conditions, les atomes de carbone liés au silicium (positionnés à 285 eV) ne sont plus détectés en surface. De plus, un nouveau pic est observé à 399 eV pour le procédé NH_3 , attribué à des atomes d'azote liés au silicium (N-Si) ; l'intensité de ce pic en mode RIE étant beaucoup plus importante que celle observée précédemment en chimie H_2/N_2 .

Un nouveau pic est également observé sur le spectre XPS, situé à 687,5 eV et attribué à des atomes de fluor liés au silicium (F-Si). Ce fluor détecté provient de l'effet mémoire des parois du réacteur (dû aux nombreux procédés de gravure en chimie fluorocarbonée). Ce pic est toujours détecté malgré un nettoyage intensif par plasma d'oxygène avant chaque procédé. Le matériau est ainsi constitué en surface essentiellement de silicium, d'oxygène, fluor, voire même d'azote pour le traitement NH_3 (Tableau IV. 3).

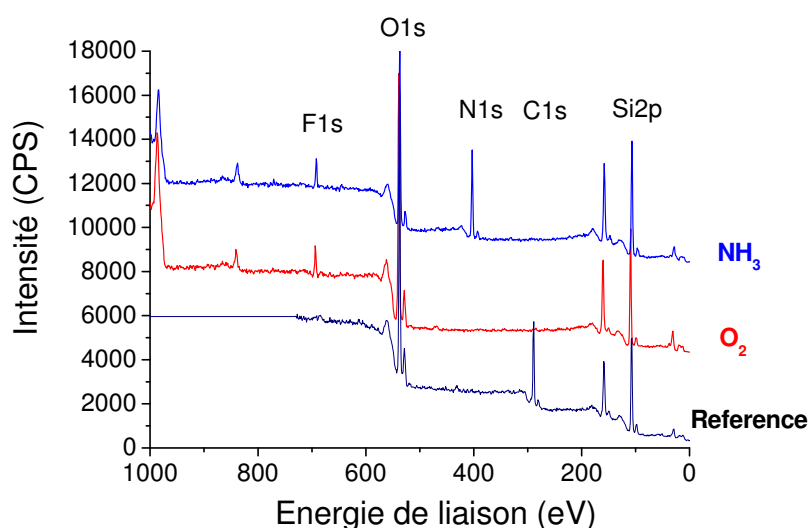


Figure IV. 2: Spectres larges de SiOCH non poreux enregistrés avant et après exposition aux plasmas RIE.

Dans le cadre d'une réaction purement physique, réalisée au moyen d'un plasma d'argon dans l'eMaX™ (mode RIE donc assistance du bombardement ionique), la composition de surface déterminée par XPS (Tableau IV. 3) montre que 20% du carbone présent en surface a été consommé. Dans ce cas, les modes d'interactions entre le plasma et le diélectrique se traduisent par les seuls effets mécaniques et thermiques induit par le bombardement ionique. La pulvérisation préférentielle des atomes de carbone par rapport aux autres atomes silicium ou oxygène peut s'expliquer par une enthalpie de dissociation des liaisons C-Si très faible de 290 kJ.mol⁻¹ contre 800 kJ.mol⁻¹ pour les liaisons Si-O. Soumis au bombardement de particules énergétiques¹⁷, les atomes de carbone sont donc préférentiellement éjectés de la surface par les ions énergétiques du plasma dont l'énergie cinétique peut atteindre plusieurs centaines d'électrons volts.

Ainsi pour les décharges O₂ et NH₃, la modification de surface, qui se traduit par une consommation des liaisons C-Si, est plus importante que celle observée pour le mode downstream. Ces réactions physico-chimique expliquent l'augmentation de la cinétique de réaction de chacune des étapes élémentaires suivantes.

Le bombardement ionique assiste les phénomènes d'absorption des espèces réactives et de désorption des produits de réaction. Dans le même temps ce bombardement ionique favorise la cinétique de réaction en créant notamment de sites réactifs, à la fois par la génération d'une rugosité de surface et la production de liaisons pendantes à la surface du matériau.

Tableau IV. 3: Impact de la chimie de retrait résine en mode RIE sur la composition de surface de SiOCH non poreux déterminée par XPS.

SiOCH non poreux	Composition déterminée par XPS
Référence	35% Si ; 39% O ; 26% C
Ar	35% Si ; 54% O ; 5% C ; 4% F
O ₂	35% Si ; 60% O ; 5%F
NH ₃	35% Si ; 33% O ; 27% N ; 5%F

A travers ces différents résultats, on observe que le matériau SiOCH non poreux est modifié sur les premiers nanomètres (ordre de grandeur de l'épaisseur sondée par XPS) selon les différentes réactions (chimiques, physiques ou physico-chimiques) qui se produisent. Peut-on cependant

considérer que cette modification à lieu plus en profondeur ? Afin d'y répondre, nous avons réalisé une étude de la composition du matériau en volume grâce aux techniques FTIR et ATR.

IV.2.2 Analyses FTIR et ATR

La Figure IV. 3 représente l'impact des différents procédés downstream et RIE sur les spectres FTIR d'absorbance normalisés par rapport à l'épaisseur du film SiOCH non poreux. Le spectre de référence qui a déjà été détaillé au chapitre II présente deux zones principales : une zone allant de 650 cm^{-1} à 950 cm^{-1} et une autre allant de 950 cm^{-1} à 1350 cm^{-1} . Un pic est également observé à la position 2968 cm^{-1} et attribué aux vibrations ν^a C-H dans CH_3 .

Les spectres FTIR obtenus après exposition de SiOCH à la plupart des chimies réalisées en mode downstream, montrent des bandes d'absorption similaires au spectre du matériau de référence. Seule la chimie O_2/N_2 a un impact sur la modification du matériau. En effet, une importante diminution de l'intensité des pics CH_3 à 2960 cm^{-1} et 900 cm^{-1} est observée. Une nouvelle bande d'absorption est également observée entre 3000 et 3500 cm^{-1} attribuée à des liaisons de type SiOH ou H_2O . La présence de groupements hydroxyles est corrélée par un épaulement au pied du pic SiOSi localisé à 960 cm^{-1} correspondant à des liaisons de type SiOH.

Pour les procédés O_2 et NH_3 réalisés dans l'eMaXTM, les spectres FTIR présentent les mêmes bandes d'absorption que le matériau de référence : ils ne montrent pas de reprise d'eau et l'intensité du pic CH_3 localisée à 2960 cm^{-1} semble identique à celle de la référence par ces procédés. Soulignons cependant que pour ces deux chimies le bombardement ionique peut altérer la comparaison de ces résultats. En effet, pour les procédés réalisés dans l'IRIDIA, le SiOCH n'est pas consommé lors de l'exposition aux différents plasmas, alors que pour ceux réalisés dans l'eMAX, le bombardement ionique induit une consommation du film SiOCH non poreux, estimée à environ 15 nm et 5 nm respectivement pour les procédés NH_3 et O_2 . Dans ce cas, la couche perturbée qui se forme au cours du procédé de retrait résine est en partie consommée contrairement aux plasmas générés en mode downstream.

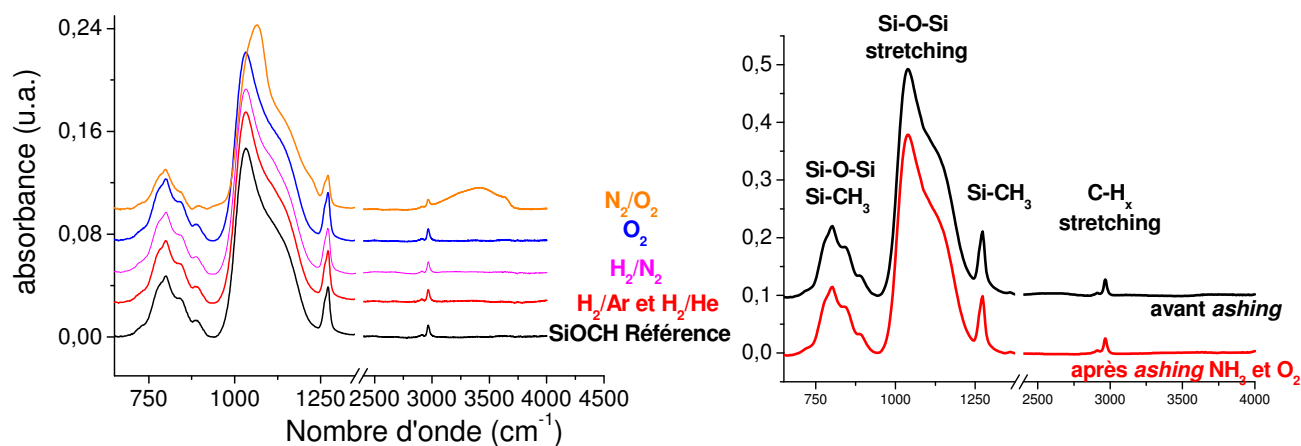


Figure IV. 3: Spectres FTIR du SiOCH non poreux avant et après exposition aux plasmas downstream (à gauche) et RIE (à droite).

Les analyses FTIR des films ne semblent pas révéler de modification importante en volume quelle que soit la chimie ou le mode de génération du plasma (excepté pour N₂/O₂). Une étude plus détaillée de ces films par la technique ATR (permettant de sonder notre matériau sur une profondeur d'environ 50 nm) confirme cette tendance. Les spectres ATR (non présentés) sont identiques à ceux de la Figure IV. 3 : ils ne dévoilent pas l'apparition de nouveaux pics. La consommation des groupements méthyles peut-être obtenue par une estimation du rapport de l'intensité des pics SiCH₃ (1273 cm⁻¹, δ^s) et des pics SiOSi (stretching, ν^a). Le Figure IV. 4 représente l'estimation de la modification des différents films, caractérisée par l'évolution de ce rapport SiCH₃/SiOSi obtenue après traitement des spectres ATR. Il semblerait que seule la chimie N₂/O₂ induit une importante chute de 40% de ce rapport sur une épaisseur d'environ 50 nm alors que cette consommation n'est estimée qu'à 10% pour les autres chimies réalisées dans l'IRIDIA™. Ces résultats sont corrélés avec les analyses par XPS précédemment décrites qui ont mis en évidence une faible consommation des groupements méthyles en surface. Une situation intermédiaire est observée pour les procédés réalisés dans l'eMaX™ avec une diminution de 15% du rapport SiCH₃/SiOSi par rapport à la référence.

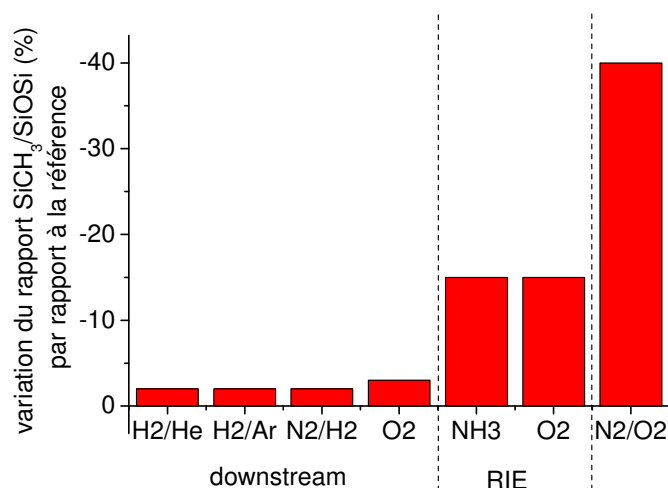


Figure IV. 4: Évolution du rapport SiCH₃/SiOSi (ATR) pour le matériau SiOCH non poreux en fonction des différentes chimies étudiées.

Les différentes techniques d'analyse (FTIR, ATR et XPS) ont permis de mettre en évidence que lorsque le SiOCH non poreux est modifié par l'un des procédés de retrait résine étudié, cette modification n'opère qu'en surface. Cette tendance est confirmée par une mesure de la constante diélectrique par goutte de mercure qui confirme ces observations : la constante diélectrique n'évolue pas après exposition à la plupart des chimies étudiées (downstream ou RIE) et reste constante à 3,1 (valeur du matériau de référence) ; seule la chimie N₂/O₂ induit une légère augmentation à 3,3 s'expliquant par la formation d'une couche perturbée de type SiO_x d'épaisseur plus importante par rapport aux autres chimies (résultats ATR). Cependant, compte tenu de l'erreur expérimentale sur cette mesure (+/- 0,1) cette augmentation reste négligeable.

IV.3 Impact des procédés de retrait résine sur la modification de SiOCH poreux

L'étude précédente a permis de mettre en évidence que la plupart des chimies étudiées modifie le SiOCH non poreux essentiellement en surface. Cependant la présence de pores dans les diélectriques susceptibles d'être intégrés à partir du nœud technologique 45 nm, peut entraîner une modification plus en profondeur. La technique FTIR apparaît alors comme la technique indispensable pour étudier la modification des matériaux poreux induite par les procédés de retrait résine.

IV.3.1 Analyses FTIR

La Figure IV. 5 montre l'impact des différentes chimies étudiées sur la composition du film poreux ainsi que sur la variation de la quantité de groupements méthyles (déterminée par le rapport $\text{SiCH}_3/\text{SiOSi}$) par rapport à la référence,.

Les mélanges réducteurs (H_2/He et H_2/Ar) réalisés en mode downstream n'induisent pas de modification du matériau poreux : cela se traduit par un spectre d'absorbance et une proportion de groupements méthyles identiques à la référence. Ces résultats sont corrélés par des analyses XPS qui ne montrent presque pas de modification de la composition du film en surface (consommation de seulement 5% du carbone en surface).

Les différents plasmas oxydants réalisés en mode downstream (O_2 , N_2/O_2) induisent la formation d'une importante bande d'absorption située entre 3000 et 3500 cm^{-1} attribuée à des liaisons de types SiOH ou H_2O , confirmée par la présence d'un nouveau pic localisé à 960 cm^{-1} correspondant à des groupements hydroxyles. Après exposition aux plasmas oxydants, les groupements méthyles localisés à 1275 cm^{-1} ne sont plus détectés, montrant une modification du matériau dans tout le volume. Des analyses XPS révèlent que la composition de surface du matériau est de type SiOx .

Une situation intermédiaire est obtenue pour les chimies NH_3 et O_2 réalisées en mode RIE dans l'eMaXTM et N_2/H_2 . La dégradation du matériau poreux se traduit alors par :

- (1) une consommation partielle des groupements méthyles d'environ 20% et 30% par rapport à la référence pour les chimies réalisées dans l'eMaXTM et l'IRIDIATM, respectivement ;
- (2) une faible bande d'absorption observée entre 3000 et 3500 cm^{-1} traduisant la présence de groupements hydroxyles et d'absorption d'eau.

Pour ces chimies, la couche perturbée analysée par XPS s'apparente alors à un matériau de type SiOx et SiON après exposition respectivement aux plasmas O_2 (et N_2/H_2) et NH_3 . Dans ce dernier cas, la quantité d'azote est identique à celle déterminée sur le matériau non poreux.

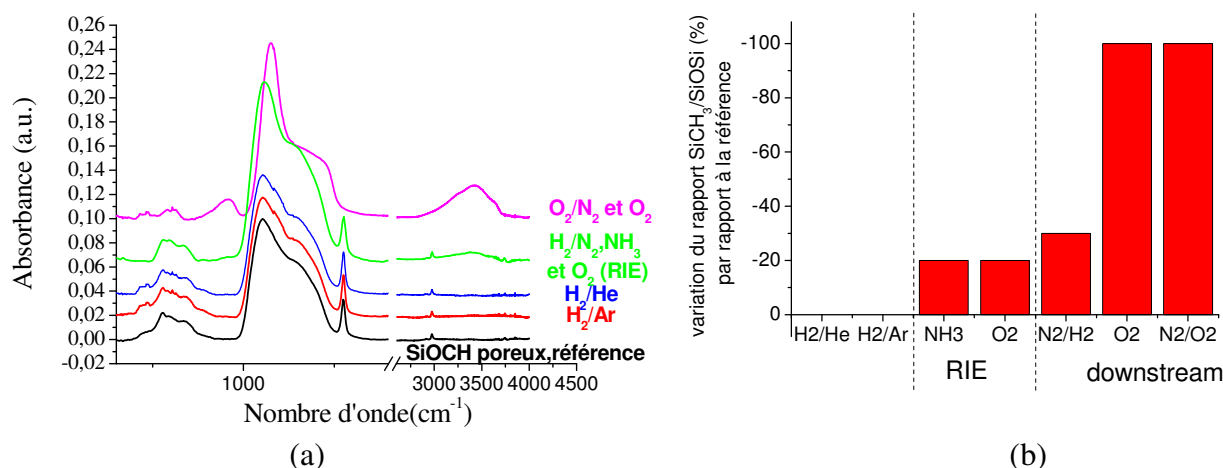


Figure IV. 5: (a) Spectres FTIR et (b) évolution du rapport SiCH₃/SiOSi du SiOCH poreux avant et après exposition aux plasmas downstream et RIE.

Une technique simple par révélation HF va permettre d'estimer l'épaisseur sur laquelle le matériau est modifié. Le matériau SiOCH poreux modifié est consommé par le bain HF alors que le matériau non modifié ne l'est pas.

IV.3.2 Estimation de la profondeur de modification du film

Afin d'avoir une estimation de la profondeur de la modification induite par ces procédés, les substrats une fois exposés aux différents plasmas de retrait résine, sont trempés successivement dans un bain HF dilué à 0,1% par pallier de 20 s.

Nous avons utilisé l'ellipsométrie spectroscopique comme outil de caractérisation optique pour déterminer l'épaisseur et l'indice optique des films après "ashing". La Figure IV. 6 représente l'évolution de l'indice de réfraction (obtenu pour une longueur d'onde de 633 nm) en fonction du temps d'exposition dans un bain HF 0,1%. Deux tendances se dégagent de cette figure. Tout d'abord, l'indice de réfraction de SiOCH exposé aux plasmas H₂/Ar et H₂/He reste identique à la référence (1,24) quel que soit le temps d'exposition du substrat dans le bain de HF. Ceci confirme que ces chimies n'altèrent pas le matériau poreux. Pour les autres chimies, l'indice de réfraction décroît pour atteindre sa valeur de référence après 20s d'exposition au bain de HF pour les procédés O₂ et NH₃ réalisés dans l'eMaXTM et 60s pour le procédé N₂/H₂. Ceci semble indiquer que le film poreux n'est pas entièrement altéré par les procédés de retrait résine, et que cette modification opère sur quelques dizaines de nanomètres. Le film obtenu après ces procédés est donc constitué d'une

couche modifiée sur le film poreux SiOCH de référence. L'épaisseur de cette couche perturbée est estimée à 15 nm pour les deux procédés O₂ et NH₃ et à 60 nm pour le procédé N₂/H₂.

Notons que pour le mode RIE, l'épaisseur de couche perturbée n'est pas significative de ce qui se passe réellement sur les flancs des motifs à cause d'un bombardement plus important sur le fond des structures (et donc dans notre cas sur des plaques sans motifs) que sur les flancs dû à la trajectoire unidirectionnelle des ions imposée par la tension d'autopolarisation. Ici la consommation du SiOCH poreux (estimée à 20 nm.min⁻¹ et 40 nm.min⁻¹ respectivement pour les chimies O₂ et NH₃ sur des plaques sans motifs), altère une nouvelle fois ces conclusions puisque la couche perturbée qui se forme au cours du procédé est en partie consommée contrairement aux plasmas générés en mode downstream.

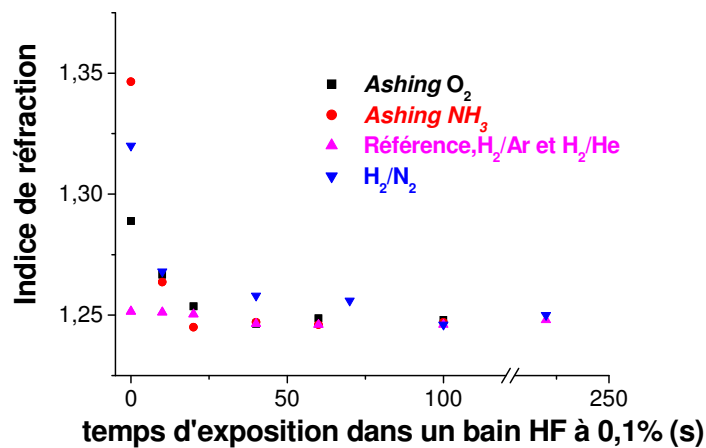


Figure IV. 6 : Évolution de l'indice de réfraction du film poreux après exposition aux plasmas (NH₃, H₂/He, H₂/Ar, H₂/N₂ et O₂) en fonction du temps d'exposition dans un bain de HF 0,1%.

A l'issue de cette étude, nous pouvons considérer un modèle bi-couche avec la formation sur plusieurs dizaines de nanomètres d'une couche perturbée de SiOCH poreux de type SiO_x pour les chimies oxydantes et SiON pour la chimie NH₃ alors que le reste du matériau reste intègre. Ces observations sont confirmées par des analyses de surface complémentaires par XPS. Le Tableau IV. 4 représente la composition de surface détectée par XPS après différents procédés de retrait résine et un bain HF 0,1% de 60 s. Les spectres larges de la surface de SiOCH poreux après exposition aux plasmas O₂, NH₃ et N₂/H₂ ont mis en évidence une consommation totale du carbone en surface. Après révélation dans un bain de HF 0,1%, les spectres larges enregistrés révèlent la présence de carbone provenant du matériau de référence. Une analyse quantitative montre que la composition de SiOCH poreux d'origine est quasiment retrouvée (en tenant compte d'une certaine

erreur expérimentale), traduisant que le matériau n'est effectivement modifié que sur une certaine épaisseur (entre 15 nm et 60 nm selon la chimie).

Tableau IV. 4 : Composition de la surface de SiOCH poreux (avec 50% de vide) après différents procédés de retrait résine et bain HF 0,1%.

LKD5109 TM	Composition déterminée par XPS	Composition déterminée par XPS Après HF	
Référence	37% Si ; 50% O ; 13% C		
N ₂ /H ₂	40% Si ; 58% O ; 2% N ₂	37% Si ; 52% O ; 11% C	Downstream
O ₂	44% Si ; 54% O ; 2% F	37% Si ; 55% O ; 8% C	
NH ₃	43% Si ; 33% O ; 21% N ; 3%F	37% Si ; 53% O ; 10% C	RIE

Les différents résultats présentés mettent en évidence que les mécanismes de modification de SiOCH poreux semblent similaires à ceux déjà observés pour le SiOCH non poreux. Mais contrairement au matériau non poreux, la modification s'effectue ici plus en volume après exposition aux plasmas O₂, NH₃, N₂/H₂ (elle est même totale pour les chimies oxydantes étudiées dans l'IRIDIATM). La comparaison de ces résultats met en évidence l'impact de la porosité sur la modification du film poreux, elle facilite :

- la consommation des groupements méthyles dans le matériau qui peut s'expliquer par la diffusion des espèces réactives de la phase gazeuse du plasma dans le film à travers les pores ;
- la reprise d'eau et la formation de groupement hydroxyle.

Cette importante modification induite par ces différentes chimies se traduit par une augmentation de la constante diélectrique du matériau de 2,1 à 2,5 et 2,7 après exposition aux plasmas de NH₃ et O₂. Pour la chimie H₂/N₂, la constante diélectrique est estimée à 3,2. Pour les autres chimies réductrices étudiées, aucune variation de la valeur de cette constante n'est observée ; alors que cette mesure n'a pas pu être déterminée pour la chimie N₂/O₂ à cause d'une transformation totale du matériau.

Cette augmentation s'explique par la présence de la couche perturbée (représentée Figure IV. 7) de 15 nm d'épaisseur estimée dans le cas des chimies réalisées en mode RIE et 60 nm pour la chimie H₂/N₂ réalisée en mode downstream.

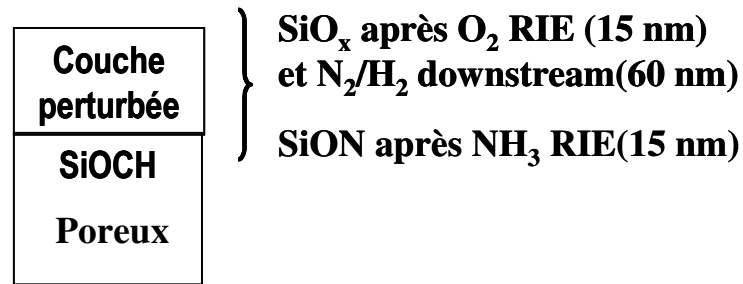


Figure IV. 7: Représentation de la composition de la surface du SiOCH poreux après différents procédés de retrait résine.

Cependant comment cette modification du film va influencer le dépôt de la barrière métallique nécessaire pour limiter la diffusion du cuivre ?

IV.4 Impact de la chimie de retrait résine sur le dépôt d'une barrière métallique réalisé sur un matériau poreux.

Dans notre étude (toujours réalisée sur des plaques sans motifs), la barrière de diffusion du cuivre utilisée est le matériau TiN. Cette barrière peut-être déposée par PVD ou CVD (pyrolyse de TDMAT (Tetra DiMethylAmino Titanium) à 380°C). Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement d'un dépôt de 10 nm de TiN par ces deux méthodes sur un matériau poreux (SiOCH) sans traitement (sans expositions aux chimies de retrait résine). Dans cette partie la technique RBS ("*Rutherford BackScattering*", décrite en Annexe 1) a été utilisée afin de mettre en évidence la conformité du dépôt. La composition et la répartition en profondeur des éléments présents dans l'échantillon peuvent-être déduites. L'analyse est directement quantitative, sans qu'il soit nécessaire de passer des étalons. Cette méthode est bien adaptée à la détection d'éléments lourds, présents en faible quantité dans un substrat.

La Figure IV. 8a représente l'évolution du spectre RBS (angle de 75° entre le faisceau de He à 2 MeV et la normale de l'échantillon) obtenu après dépôt de TiN (PVD) sur SiOCH poreux (sans traitement). La forme du pic situé entre 930 keV et 1100 keV correspond au Ti. Sa forme est significative d'une faible diffusion du métal (estimée à 3 nm par simulation). Ce même résultat est obtenu lorsque l'échantillon est exposé aux différentes chimies de retrait résine étudiées précédemment (H₂/Ar, NH₃ et O₂ (RIE)).

La Figure IV. 8b représente l'évolution du spectre RBS (en incidence normale, le faisceau de He ayant une énergie de 2 MeV) réalisé après dépôt de TiN (CVD) sur le SiOCH poreux. Le profil de Ti ainsi obtenu est différent de celui observé pour le TiN PVD. Le pic caractéristique du Ti est toujours détecté mais plus étalé, caractéristique de la présence d'éléments associés au métal plus en profondeur dans le matériau. Ce résultat met ainsi en évidence la diffusion des précurseurs à travers les pores lors d'un dépôt CVD contrairement à un dépôt PVD.

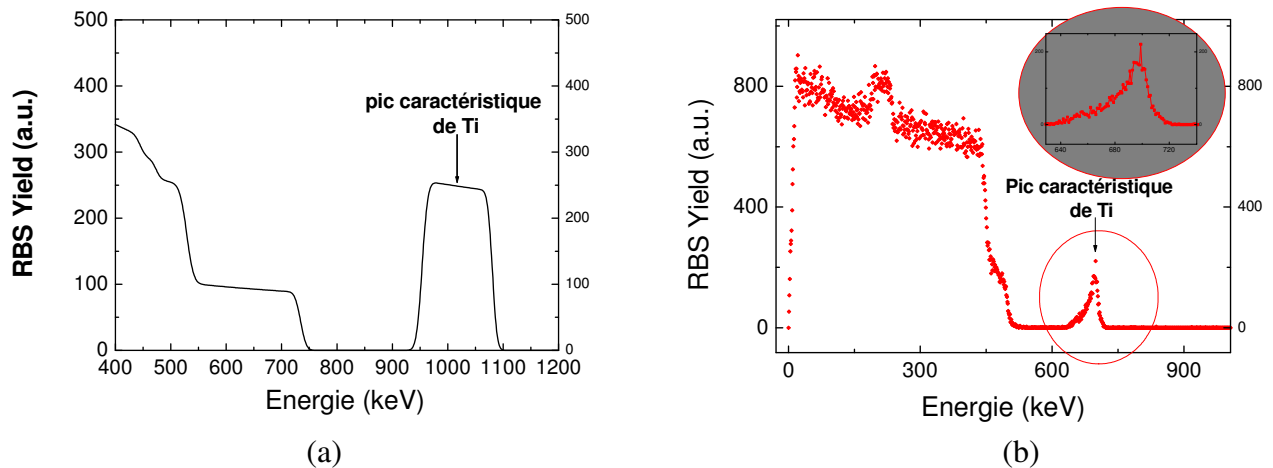


Figure IV. 8: Spectres RBS caractérisant la diffusion de Ti après dépôt de la barrière métallique par PVD (a) ou CVD (b) sur un SiOCH poreux (sans traitement), (Mesures réalisées par D. Jalabert, CEA-DSM-DRFMC).

Jusqu'à la technologie 90 nm, le dépôt physique en phase vapeur (PVD) était utilisé pour le dépôt de la barrière métallique. Cependant avec la réduction de la largeur des lignes, il devient difficile de réduire l'épaisseur de ce dépôt qui devient non conforme pour les motifs à fort facteur d'aspect. Pour les générations de circuits intégrés sub-90 nm, les autres solutions envisagées sont le dépôt de couches atomiques ("*Atomic Layer Deposition*", ALD) ou le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dont les précurseurs peuvent diffuser à travers les pores du matériau. Cette diffusion a pour effet d'augmenter le courant de fuite entre les lignes métalliques et ainsi dégrader la constante diélectrique⁷. Afin de pallier à ce problème, le bouchage des pores apparaît comme la meilleure stratégie. Pour cela différentes techniques ont été proposées telles que le dépôt d'un film mince (SiO₂ par exemple)^{5,18} ou la réalisation d'un traitement plasma^{19,20,21,22}. Une autre technique telle que le traitement ultra violet (UV) a également été proposée²³. Dans nos conditions, les différents traitements plasmas étudiés (chimies de retrait résine) sont-ils efficaces pour limiter cette diffusion des précurseurs au cours du dépôt de la barrière métallique ?

La Figure IV. 9 représente ainsi l'évolution du pic de Ti (dépôt CVD) localisé entre 650 et 750 keV après exposition de SiOCH poreux aux plasmas de retrait résine réalisés en mode downstream et RIE. Les résultats RBS présentés ont été obtenus à partir d'un angle d'analyse de 75° et en

incidence normale respectivement pour les modes RIE et downstream, le faisceau d'ion He^+ étant à 2 MeV.

La Figure IV. 9a montre que le profil de diffusion de Ti pour le film non modifié (SiOCH poreux de référence) est identique à celui observé après les différents traitements downstream H_2/He et H_2/Ar . Comme nous venons de le voir précédemment, cette forme étalée de pic vers les basses énergies est caractéristique de la diffusion des précurseurs dans les pores. Après exposition aux différentes chimies downstream O_2 , O_2/N_2 et H_2/N_2 , on observe une importante réduction de la queue de distribution du profil Ti caractéristique d'une plus faible diffusion du métal à travers les pores. Cette différence s'explique par la formation d'une couche perturbée de type SiO_x qui limite la diffusion du Ti, contrairement aux chimies H_2/He et H_2/Ar qui ne modifient pas le matériau poreux.

La Figure IV. 9b met en évidence l'impact des chimies RIE sur la diffusion de Ti. La diffusion observée est plus faible que le matériau de référence non traité, mais dans le même ordre de grandeur que celle observée pour les chimies downstream modifiant le matériau. Le meilleur résultat en RIE est obtenu après exposition à un plasma NH_3 .

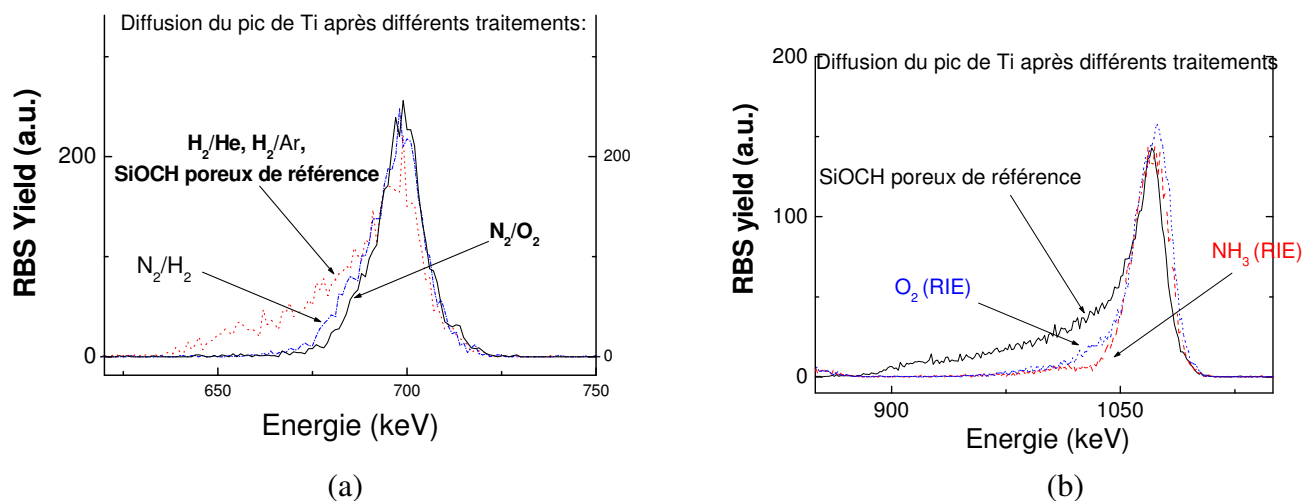


Figure IV. 9: Évolution du pic de Ti après expositions du SiOCH poreux à différentes chimies de retrait résine réalisées en mode (a) downstream et (b) RIE (Mesures réalisées par D. Jalabert, CEA-DSM-DRFMC)

Notre étude met en évidence l'impact de la composition de la couche perturbée sur la diffusion de Ti. En effet, pour les deux procédés RIE (O_2 et NH_3), la plaque est soumise au bombardement ionique, l'épaisseur de la couche perturbée étant identique dans les deux cas (estimée à 15 nm). Seule la composition de surface est différente (couche de type SiO_x après plasma O_2 contre SiON après NH_3) permettant ainsi d'expliquer les différents profils de diffusion de Ti obtenus. D'après la littérature, la couche nitrurée (SiON) formée en NH_3 permettrait de limiter de manière plus

importante la diffusion de Ti par rapport à une couche de type oxyde formée après exposition à un plasma O₂⁶.

Ces différents résultats mettent ainsi en évidence que la diffusion de la barrière métallique :

- (1) est très importante avec des chimies de retrait résine ne modifiant pas le SiOCH poreux ;
- (2) est fortement limitée par la formation d'une couche perturbée (mais aussi par sa composition) au cours de l'exposition aux autres plasmas.

L'étude présentée dans ce chapitre a permis de mettre en évidence que l'étape de retrait résine devient critique pour les matériaux de type SiOCH.

La comparaison de différents mélanges réducteurs et oxydants réalisée dans différents réacteurs industriels (générant une décharge capacitive à confinement magnétique de type MERIE et une post-décharge d'un plasma micro-onde) a montré que le matériau non poreux est modifié par l'oxygène ou l'hydrogène atomique généré en phase gazeuse qui réagit chimiquement avec le carbone du SiOCH présent en surface par formation de produits de réaction volatils de type CO, CO₂, CH₄.... Cette réaction est accentuée par le bombardement ionique (par actions mécanique et thermique).

Les mécanismes de modification de SiOCH poreux sont similaires à ceux déjà observés pour SiOCH non poreux. Mais contrairement au matériau non poreux, la modification s'effectue ici plus en volume après exposition aux plasmas O₂, NH₃, N₂/H₂ (elle est même totale pour les chimies oxydantes étudiées dans l'IRIDIATM). Cependant comme nous venons de le voir cette couche perturbée augmente la constante diélectrique du matériau mais permet dans le même temps de limiter la diffusion de la barrière métallique. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la modification du matériau et la diffusion du TiN.

L'étude présentée ici a été réalisée sur des tranches sans motifs et permet une meilleure compréhension de la modification de SiOCH poreux et non poreux exposés aux différentes chimies de retrait résine. Le mode downstream simule à la fois la modification des fonds et des flancs de gravure. Alors que le mode RIE par la présence du bombardement ionique ne reflète que la modification sur les fonds et non sur les flancs.

Il est donc nécessaire d'étudier maintenant l'impact de ces chimies sur la modification des flancs du diélectrique.

Bibliographie du chapitre IV

- 1 **Grill**
“Cold Plasma in Materials Fabrication”
1993 editorial board.
- 2 **D. Shamiryan, M.R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch and K. Maex,**
“Comparative study of SiOCH low-k films with varied porosity interacting with etching and cleaning plasma”
J.Vac. Sci. Technol. B, **20**, 1923, (2002).
- 3 **O. Louveau, C. Bourlot, A. Marfoure, I. Kalinovski, J. Su, G. H. Hills and D. Louis,**
“Dry ashing process evaluation for porous ULK films”
Microelectronic Engineering, **73,351**, (2004).
- 4 **A.Matsushita, N. Ohashi, K. Inukai, H.J. Shin, S. Sone, K. Sudou, K. Misawa, I. Matsumoto and N. Kobayashi,**
“Low Damage Ashing using H₂/He plasma for porous Ultra Low-k”
IITC proceedings, 147, (2003).
- 5 **T. Mourier, V. Jousseau, F. Fusalba, Ch. Lecornec, P. Maury, G. Passemard, PH. 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”
IITC proceedings, 245, (2003).
- 6 **E. Ryan, M. Freeman, L. Svedberg, J.J. Lee, T. Guenther, J. Connor, K. Yu, J. Sun, D.W. Gidley,**
“A study of atomic layer deposition and reactive plasma compatibility with mesoporous organosilicate glass films”
MRS proceedings, **766**, (2003).
- 7 **G. Beyer, A. Satta, J. Schumacher, K. Maex, W. Besling, O. Kipela, H. Sprey, G. Tempel,**
“Development of sub-10nm atomic layer deposition barrier for Cu/low-k interconnects”
Microelectronic. Engineering, **64**, 233, (2002).

- 8 **K. Yonekura, S. Sakamori, K. Goto, M. Matsuura, N. Fujiwara and M. Yoneda,**
“Investigation of ash damage to ultralow-k inorganic materials”
J. Vac. Sci. Technol. B, **22**, 548, (2004).
- 9 **S.W. Hwang, G.R. Lee, J.H. Min, S. Heup Moon,**
“Effect of ion energy and incident angle on the modification of a porous dielectric-constant material in an O₂ plasma ashing process”
Surface and Coatings Technology, 174-175, (2003).
- 10 **P. Singer,**
“Copper Challenges for the 45 nm Node”
Semiconductor international, May 2004.
- 11 **J.M. Cook et B.W. Benson,**
“Application of EPR Spectroscopy to oxidative removal of organic materials”
J. Electrochem. Soc. 130, 2459 (1983).
- 12 **J.E. Spencer, R.A. Borel et A. Hoff,**
“High rate photoresist stripping in an oxygen afterglow”
J. Electrochem. Soc. 133, 1922 (1986).
- 13 **C. Bourlot,**
“Etude et mise au point de procédés de retrait résine compatibles avec les matériaux diélectriques avancés”,
DRT, université Joseph Fourier 2003.
- 14 **G.J.H Brussaard, K. G. Y. Letourneur, M. Schaepkens, M. C. M. van de Sanden, and D. C. Schram**
“Stripping of photoresist using a remote thermal Ar/O₂ and Ar/N₂/O₂ plasma”
JVST B, Vol.21, No.1, Jan/Feb 2003.
- 15 **J. Loureiro and A. Ricard,**
“Electron and vibrational kinetics in an N₂-H₂ glow discharge with an application to surface processes”
J. Phys. D.: Appl. Phys., 26, 163-176,1993.
- 16 **V. Guerra and J. Loureiro,**
“Electron and heavy-particle kinetics in a low pressure nitrogen glow discharge”
Plasma Sources Sci. Technol. 6, 373-385, 1997.

- 17 **Thermodynamique et cinétique, données thermodynamique**
http://www.chm.ulaval.ca/chm19640/materiel_cours/documents_imprimables/donnees_thermodynamiques.
- 18 **C. Sil Yang, Y. Hun Yu, H.J. Lee, K.M. Lee, C. Kyu Choi,**
“The effect of the CH₄ plasma treatment on deposited SiOC(-H) films with low dielectric constant prepared by using TMS/O₂ PECVD”
Thin Solid Films, 2004.
- 19 **W. Besling, A. Satta, J. Schumacher, T. Abelle, V. Sutcliffe, A-M. Hoyas, G. Beyer, D. Gravesteijn and K. Maex,**
“Atomic layer deposition of barriers for interconnect”
IITC proceedings, pp 288-291, 2002.
- 20 **H. Donohue, J-C. Yeoh, S. Burgess and K. Buchanan,**
“Preparation of damascene trench sidewalls in CVD nano-porous ultra low k (k= 2.2) films for compatibility with MOCVD diffusion barriers”
AMC, 2002.
- 21 **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 388-399 (2201), 632-636.
- 22 **A. Martin Hoyas, J. Schumacher, C.M. Whelan, J.P. Celis, K. Maex,**
“Plasma sealing of a low-k dielectric polymer”
Microelectronic Engineering 76 (2004), 32-37.
- 23 **C. M. Whelan, Q. Toan Le, F. Cecchet, A. Satta, J.J. Pireaux, P. Rudolf and K. Maex,**
“Sealing of Porous low-k dielectrics”
Electrochemical and Solid-State Letter, 7(2), F8-F10, 2004.

Chapitre V

Intégration des nouveaux low-k de
type SiOCH (non poreux et poreux) à
partir d'une structure simple
damascene

Les précédentes études menées sur des tranches sans motifs ont permis de mettre en évidence le comportement de différents matériaux SiOCH (poreux et non poreux) exposés aux chimies de gravure ou encore de retrait résine. Qu'en est-il réellement sur des structures réelles destinées à l'intégration ? Ce chapitre a pour objectif d'étudier les différentes étapes de l'intégration de SiOCH, depuis l'ouverture de la couche anti-réfléctive jusqu'aux tests électriques.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'intégration du diélectrique choisi à ST Microelectronics pour le nœud technologique 90 nm : le SiOCH non poreux ("*Black Diamond*TM"). Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre Applied Materials (AMAT), le CEA-Léti et le CNRS

Dans une deuxième partie, nous mettrons en évidence les difficultés d'intégration de matériaux diélectriques nouvelles générations : les SiOCH poreux.

V.1 Intégration du SiOCH non poreux

V.1.1 Choix de l'empilement à graver

La structure choisie correspond à une tranchée du niveau "métal 1" de l'architecture d'un transistor. L'empilement étudié, utilisé au CEA-Léti, est le suivant (Figure V. 1):

masque résine (épaisseur 400 nm)/couche anti-reflet organique (épaisseur 57 nm)/ SiO₂ de type "*Undoped Silica Glass*" (USG-100 nm)/ SiOCH (300 nm)/SiCH (40 nm).

Les lithographies 248 nm et 193 nm permettent d'obtenir des réseaux de ligne/espace respectivement de dimensions 0,2 ; 0,26 ; 0,32 μm et 0,14 ; 0,16 μm , ainsi que les lignes isolées associées. Chaque couche de l'empilement a un rôle bien précis. La résine est utilisée comme masque à la gravure. La couche anti-reflet ("*Bottom Anti Reflective Layer*", BARC), permet d'optimiser l'étape de photolithographie en évitant les réflexions parasites de la lumière pendant l'insolation de la résine. La fine couche USG (SiO₂), permet le recyclage du lot si un problème intervient au niveau de l'étape de photo-lithographie. Le SiCH sert de couche d'arrêt pour la gravure de SiOCH.

Toutes les étapes de gravure du BARC, USG, SiOCH et SiCH sont réalisées dans la chambre de gravure eMaXTM. L'enchaînement des étapes est le suivant : (1) nettoyage du réacteur à partir d'un plasma d'oxygène, (2) ouverture BARC, (3) gravure des diélectriques (USG et SiOCH), (4)

nettoyage du réacteur par voie sèche (plasma d'oxygène) (5) retrait de la résine (plasma O₂) et (6) ouverture de la barrière SiCH.

Dans un premier temps, nous allons étudier la première étape nécessaire à l'intégration de SiOCH non poreux à savoir l'ouverture BARC. Cette étape peut changer la dimension nominale des motifs, fixée par l'étape de photolithographie (contrôle dimensionnel).

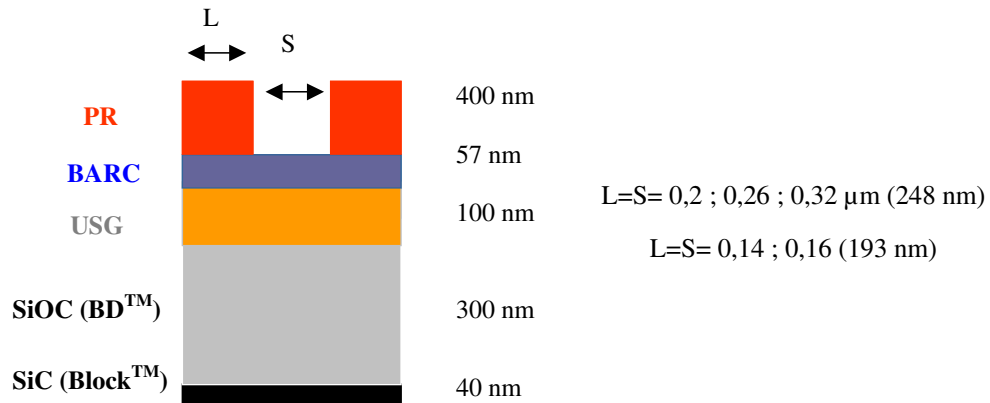


Figure V. 1 : Description de l'empilement utilisé pour l'intégration de SiOCH non poreux.

V.1.2 Impact de l'ouverture du BARC sur le contrôle dimensionnel

L'étape d'ouverture de la couche anti-réfléctive est la première étape de la gravure de tranchées damascènes. Le BARC étant un composé organique (comme la résine), les chimies à base d'O₂ ou de CF₄ peuvent-être utilisées pour son ouverture.

Dans notre étude, deux types de chimies de gravure (O₂/N₂ et CF₄), proposées par Applied Materials, ont été testées pour déterminer la meilleure. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- (1) CF₄ (100 sccm)/ puissance source 700 W/ pression 50 mTorr ;
- (2) O₂ (18 sccm)/ N₂ (30 sccm)/ puissance source 100 W/ pression 25 mTorr.

Dans les deux cas, le champ magnétique appliqué est de 20 Gauss. La température du substrat est régulée à 15°C par un flux d'hélium en face arrière à une pression de 14 Torr.

Pour obtenir une estimation de la vitesse de gravure de la résine (et également du BARC), une plaque de résine sans motifs a été exposée pendant 30 s à ces deux chimies de gravure. Les vitesses de gravure ainsi que l'uniformité de gravure, obtenues à partir de l'ellipsomètre prometrix SE 1280, sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V. 1 : Estimation des vitesses ainsi que l'uniformité de gravure de la résine (NSC160) en chimie CF₄ et O₂/N₂.

Chimie	Vitesse de gravure (DUV) nm.min ⁻¹	Non-uniformité de Gravure %
O ₂ /N ₂	220	4,9
CF ₄	240	5,1

Pour la gravure de structures avec motifs, la raie d'émission de radicaux CO est utilisée pour contrôler l'ouverture du BARC. La Figure V. 2 représente l'évolution de ces traces en fonction des deux chimies testées. Pendant la gravure du BARC et de la résine en chimie N₂/O₂, des radicaux de types CO se forment ; à l'arrivée sur le SiO₂ (le BARC étant ouvert) ces radicaux sont détectés en plus faible quantité se traduisant par une décroissance du signal. En chimie CF₄ ces radicaux se forment et sont détectés à l'arrivée sur l'interface SiO₂, se traduisant par une augmentation du signal

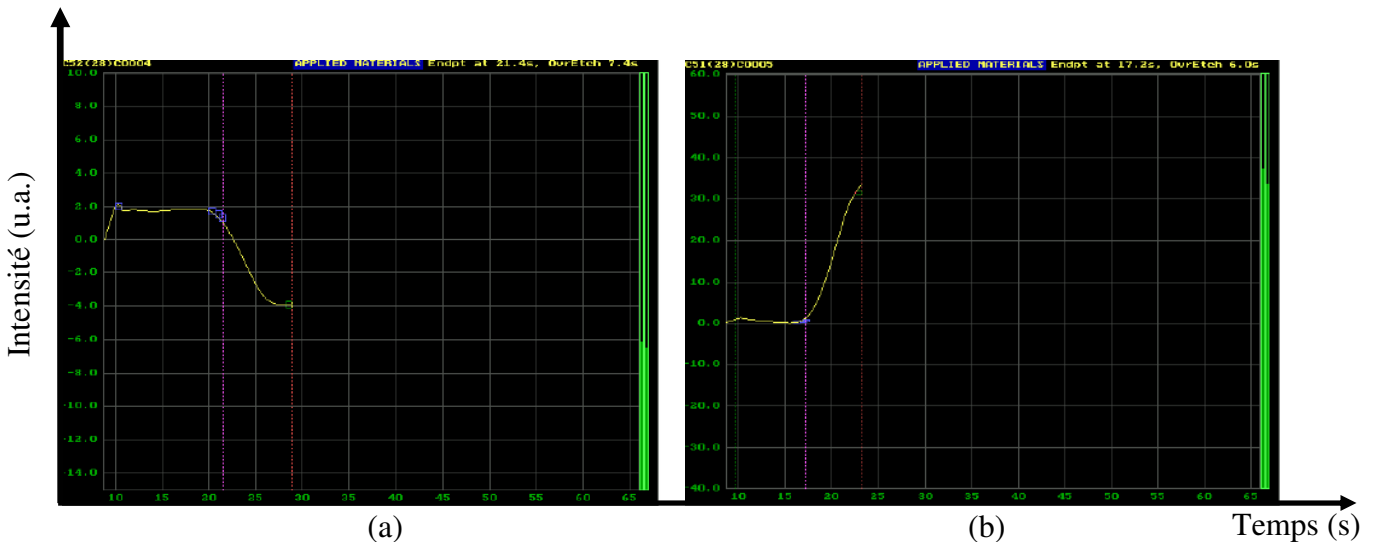


Figure V. 2 : Évolution de la raie d'émission CO enregistrée au cours de l'étape d'ouverture BARC en chimie : (a) N₂/O₂ ou (b) CF₄.

Les profils ainsi obtenus après ouverture BARC sont représentés Figure V. 3 (coupe MEB d'une structure dense et isolée de dimension 0,32 μm).

A partir de ces photos, différentes observations peuvent-être faites :

- (1) après ouverture BARC, on a une consommation verticale de la résine qui est identique pour les deux chimies ;
- (2) l'ouverture BARC en CF_4 présente un profil en pente, alors qu'un facettage de la résine est observé en O_2/N_2 .

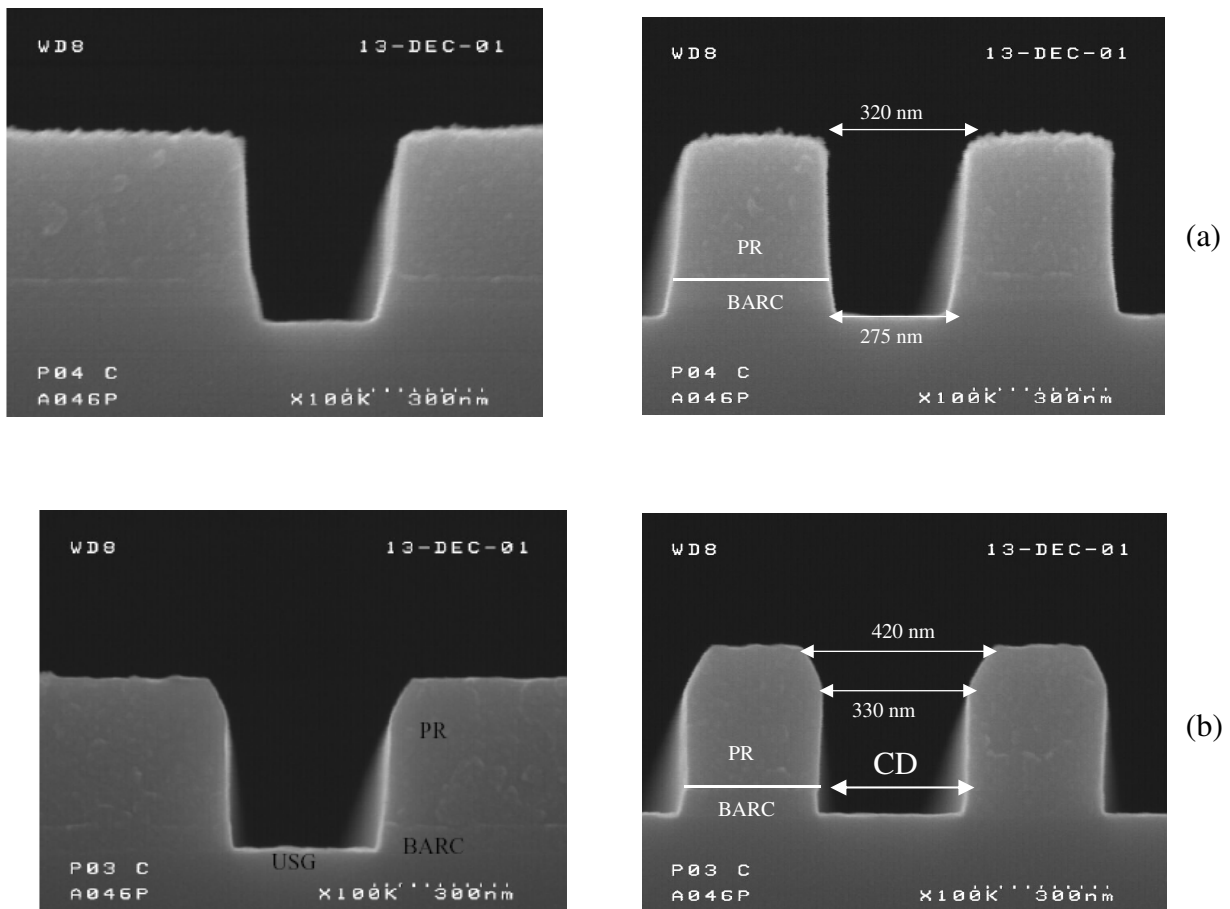


Figure V. 3 : Profils de gravure pour une zone isolée ou dense de dimension 0,32 μ m, obtenus après ouverture BARC avec une chimie (a) CF_4 et (b) N_2/O_2 .

Il est évident que les deux chimies ont un impact important sur la dimension finale des structures. Cette qualité de gravure peut-être définie par le CD_{bias} qui correspond à la différence entre la largeur finale de la tranchée obtenue au pied de la structure gravée et la largeur initiale de la tranchée. Le CD_{bias} peut-être différent selon que l'on grave une ligne isolée ou une ligne dense. On peut alors définir le $CD_{microloading}$ comme étant la différence entre le CD_{bias} de la ligne isolée et le

CD_{bias} de la structure dense. Ce paramètre est très important puisqu'il définit la dispersion en dimension générée par le procédé.

Dans notre étude, la mesure de différentes dimensions, évaluée par l'OPAL 7830i CD SEM (confirmée également par observations SEM) est présentée ci-dessous. Le signe - signifie que l'on a une perte de CD et le chiffre + que l'on a un gain. Le Tableau V. 2 résume les tendances observées après ouverture BARC pour des motifs (lignes isolées et denses) de largeurs 0,2 μm et 0,26 μm .

Tableau V. 2 : Impact des différentes chimies d'ouverture BARC sur la dimension des tranchées de motifs denses et isolés 0,26 μm et 0,2 μm .

		CD photo (nm)				CD après gravure (nm)				CD _{Bias}				CD _{microloading}	
		Dens.26	Iso.26	Dens.2	Iso.2	Dens.26	Iso.26	Dens.2	Iso.2	Dens.26	Iso.26	Dens.2	Iso.2	.26	.2
N ₂ /O ₂	Avg nm	219,4	217,6	156,3	150,5	258,5	255,3	194,8	186,8	39,1	37,6	38,4	36,3	1,5	2,1
	Stdv %	4	4,3	5,4	3,7	5	4,4	4,8	4,1	2,4	1,7	2,4	1,3		
CF ₄	Avg nm	224,1	219,5	159,4	152,4	204,5	201,7	146,5	145	-19,6	-17,8	-12,9	-7,4	1,8	5,5
	Stdv %	4,7	3,4	4,4	3,1	4,9	6,2	5,4	5,1	2,5	4,9	3,7	2,5		

Le Tableau V. 2 montre que le plasma induit une modification de la résine en fonction de la chimie utilisée : la chimie CF₄ réduit la largeur de la tranchée (-), c'est-à-dire augmente la taille du motif, alors que O₂/N₂ augmente la largeur de la tranchée (+) (soit une réduction de la taille du motif). Le CD_{microloading} est faible pour les deux chimies. La chimie N₂/O₂ semble peu dépendante de la largeur des motifs puisque l'élargissement de CD est d'environ 39 nm pour un réseau 0,26 μm ou 0,2 μm . Alors que la chimie CF₄ semble quand à elle plus dépendante de l'espace entre lignes car la réduction de CD augmente avec l'espace entre lignes.

Dans une étude récente *Pargon et al*¹ ont montré grâce à des analyses XPS que la couche réactive formée sur les flancs du BARC était différente en fonction de la chimie du plasma. Dans le cas d'une ouverture CF₄, la couche réactive est principalement composée de carbone et de fluor alors qu'avec la chimie N₂/O₂, le carbone et l'oxygène sont les principaux constituant de la couche réactive formée sur les flancs (Figure V. 4). L'épaisseur de cette couche réactive est estimée entre 4-5 nm pour la chimie CF₄. Cette épaisseur dépend du facteur d'aspect : une augmentation de ce facteur d'aspect (par conséquent une diminution de l'espace inter-ligne) conduit à une diminution de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée (la composition est peu affectée quel que soit l'espace inter lignes). Dans ce dernier cas, l'angle de collection des espèces neutres responsables du dépôt

diminue, le dépôt de la couche fluorocarbonée est alors plus faible. Pour la chimie N_2/O_2 l'épaisseur mesurée est d'environ 0,4 nm (Figure V. 4). Ceci s'explique par la présence de radicaux d'oxygène dans la phase gazeuse du plasma qui vont former des espèces volatiles de réaction de gravure de type CO et CO_2 au cours de la gravure de la résine. Ces résultats expliquent ainsi les profils observés Figure V. 3. En effet, une importante couche fluorocarbonée se forme sur les flancs de la résine lors d'une gravure en CF_4 alors que pour une chimie O_2/N_2 les flancs sont constitués principalement d'espèces très réactives (comme l'oxygène) responsables de la gravure latérale de la résine (d'où élargissement de la tranchée).

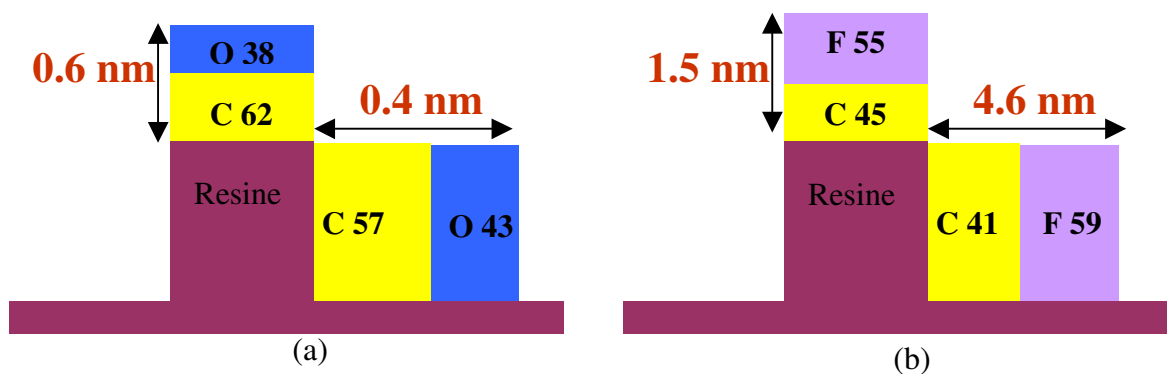


Figure V. 4 : Détermination de la nature chimique et épaisseur de couches réactives formées sur les sommets et les flancs de la résine pendant un procédé d'ouverture BARC (a) N_2/O_2 et (b) CF_4 ¹.

Les résultats de cette étude permettent ainsi d'expliquer les différentes variations observées Tableau V. 2. Le choix de la chimie d'ouverture BARC est donc important puisque c'est elle qui va définir la dimension du motif transféré dans le SiO_2 . Nous verrons son impact sur le profil de gravure après gravure du $SiOCH$.

V.1.3 Gravure du diélectrique

L'ouverture de la couche anti-réfléctive réalisée, la gravure des couches de diélectrique (USG et $SiOCH$) est obtenue en deux étapes successives appelées gravure principale ("*Main Etch*") et étape de surgravure ("*Over Etch*"). La mise au point d'un procédé en deux étapes permet d'obtenir un compromis entre une vitesse de gravure élevée, un profil de gravure anisotrope et une faible consommation de la couche d'arrêt $SiCH$. En effet, l'étape de gravure principale permet d'obtenir une vitesse de gravure élevée et un profil de gravure quasi-vertical alors que l'étape de sur-gravure permet d'obtenir une meilleure sélectivité vis-à-vis du $SiCH$. D'après l'étude réalisée au chapitre III, il est préférable d'utiliser une chimie faiblement polymérisante (qui grave

rapidement) pour l'étape de gravure principale et une chimie fortement polymérisante (qui augmente la sélectivité SiOCH/SiCH) pour l'étape de sur-gravure.

Pour la gravure du diélectrique, l'étude s'est portée sur la comparaison entre une chimie faiblement polymérisante (CF_4/N_2 (50 sccm/ 15 sccm)) et une chimie fortement polymérisante ($\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{N}_2/\text{CH}_2\text{F}_2$ (40 sccm/ 200 sccm/ 15 sccm/ 10 sccm)). Pour ces procédés, la pression et la puissance source sont fixées respectivement à 200 mTorr et 600 W ; le champ magnétique appliqué étant de 20 Gauss. La Figure V. 5 représente les profils de gravure de SiOCH obtenus après ouverture du BARC (chimie CF_4), en fonction de la chimie choisie pour l'étape de gravure principale.

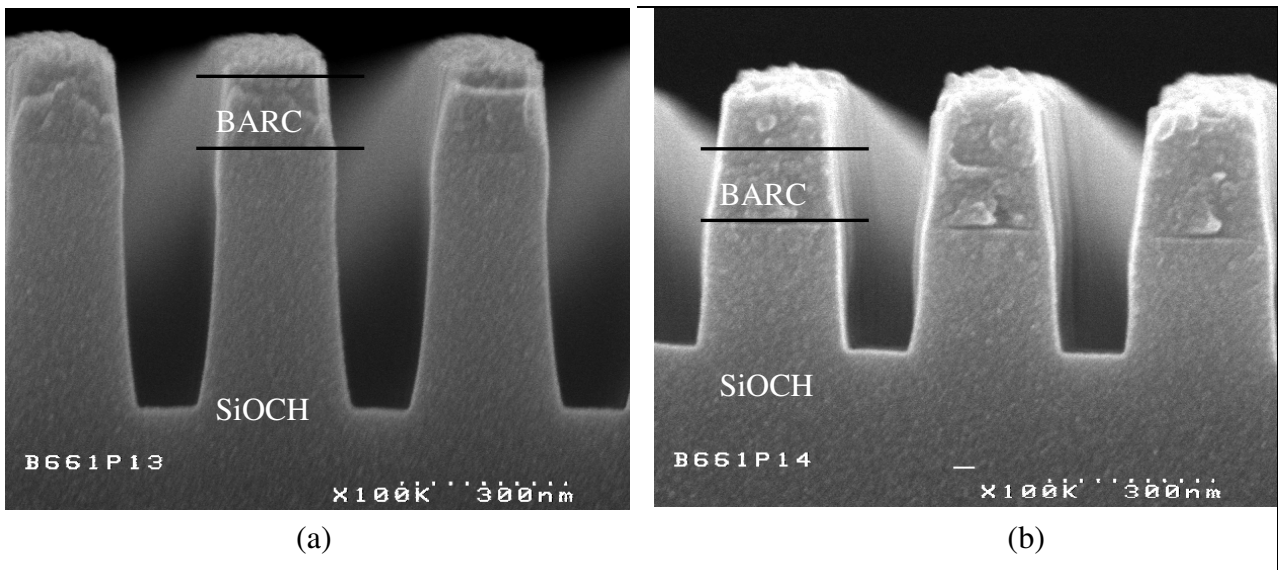


Figure V. 5: Profils de gravure du SiOCH non poreux utilisant une chimie (a) $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{N}_2$ et (b) $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{N}_2/\text{CH}_2\text{F}_2$ après une ouverture en CF_4 , pour des motifs ligne/espace 0,14 μm .

La comparaison des deux gravures montre que le SiOCH se grave deux fois plus vite avec une chimie faiblement polymérisante. Cette vitesse de gravure est représentée par l'évolution des traces iRM (Figure V. 6) enregistrées au cours de la gravure du diélectrique. En effet, les vitesses déterminées avec le nombre de frange d'interférence sont en accord avec les vitesses obtenues par les observations MEB. Cette différence de vitesse de gravure peut s'expliquer par la formation d'une couche importante FC sur fond de SiOCH (cf chapitre III) lors d'une gravure en $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{N}_2/\text{CH}_2\text{F}_2$. Cependant, cette chimie peut poser un problème pour la gravure de structures de petites dimensions puisque dans ce cas un phénomène d'arrêt de la gravure est possible. De plus, la gravure principale nécessite une vitesse de gravure élevée. Pour ces raisons, la chimie CF_4/N_2 semble donc plus appropriée lors de cette étape. Dans ces conditions, la sélectivité SiOCH/SiCH obtenue n'est que de 3. Notons que le profil observé montre un élargissement de la tranchée en forme de tonneau ("bow") au cours de la gravure avec CF_4/N_2 (notons que cette forme peut-être due

également à l'observation MEB puisque le SiOCH « s'affaisse » sous le faisceau d'électrons même si la tension de travail n'est que de 5 keV).

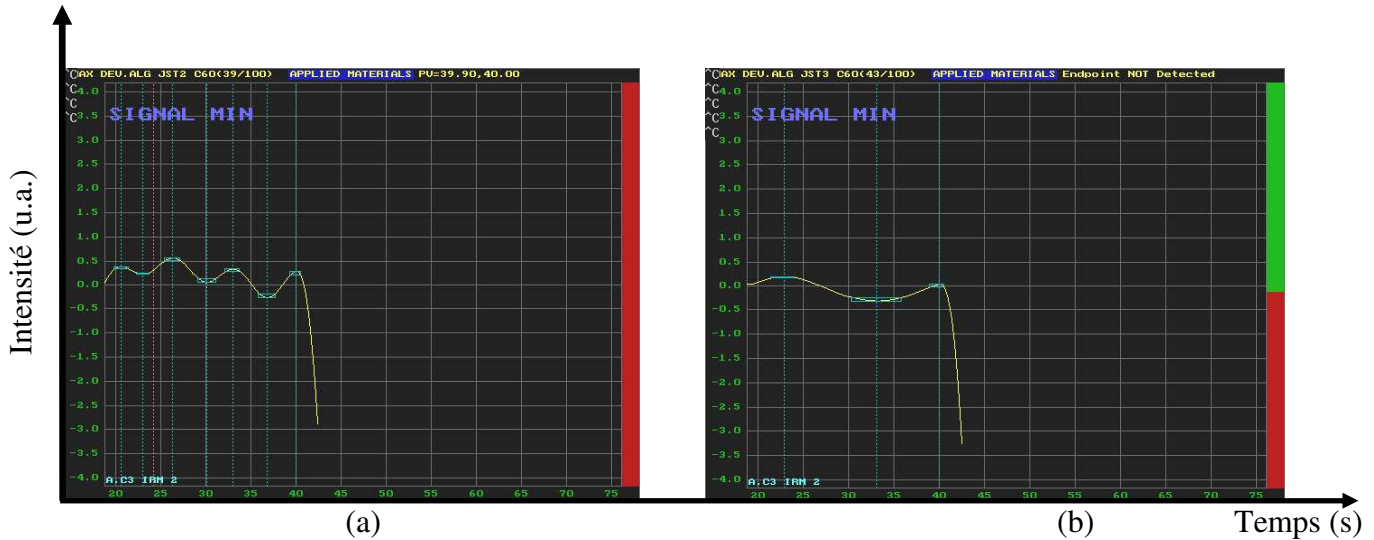


Figure V. 6 : Traces iRM enregistrées au cours de la gravure de SiOCH en chimie : (a) CF₄/Ar/N₂ et (b) CF₄/Ar/N₂/CH₂F₂.

Dans le cadre du développement d'une chimie de surgravure il est impératif d'obtenir une meilleure sélectivité vis-à-vis de SiCH. Or nous avons vu au chapitre III qu'il existe une sélectivité naturelle entre SiOCH et SiCH de part leur composition (Si, O, C, H) ; cette sélectivité peut être accrue par la formation d'une couche fluorocarbonée (contrôlée par les conditions du plasma (pression, puissance source...)) plus épaisse sur SiCH que sur SiOCH. L'étape de surgravure est donc réalisée à partir d'une chimie fortement polymérisante telle que C₄F₈/Ar/N₂ (8 sccm/200 sccm/ 100 sccm) à une pression de 100 mTorr pour une puissance source de 1200W ; le champ magnétique est fixé à 20 Gauss. Dans ces conditions, la sélectivité SiOCH : SiCH obtenue est de 8. Cette différence des vitesses de gravure entre SiOCH et SiCH s'explique par la formation d'une couche fluorocarbonée de 8 nm d'épaisseur (estimée sur des plaques sans motifs par le protocole expérimental détaillé au chapitre III) sur SiCH contre seulement 2,5 nm sur SiOCH, confirmant ainsi les hypothèses formulées au chapitre III. D'autres solutions peuvent-être envisagées afin d'augmenter cette sélectivité, notamment le développement de matériau SiCH contenant une concentration de carbone plus importante.

V.1.4 Gravure de l'empilement SiCH/SiOCH/SiO₂

Les différentes chimies de gravure BARC, USG, et SiOCH ayant été choisies, on peut dorénavant évaluer l'enchaînement de ces étapes sur le profil final d'une structure simple damascène. L'étape de retrait résine est réalisée en chimie O₂ dans le réacteur eMaX dont l'efficacité et la faible consommation vis à vis de SiOCH non poreux ont été détaillées au chapitre IV. Quand à l'ouverture de SiCH, le choix s'est porté sur un mélange CHF₃/N₂ (5 sccm/ 20 sccm),

la pression et la puissance source étant fixées respectivement à 50 mTorr et 150 Ws (champ magnétique 20 Gauss). Dans ces conditions, la sélectivité SiOCH/SiCH est de 3. L'importante quantité d'azote dans le mélange permet de stabiliser la surface du cuivre contre la corrosion². Le Tableau V. 3 représente l'évolution des profils d'une structure dense de dimension 0,2 µm après les différentes étapes de l'intégration de SiOCH, en fonction de l'ouverture de la couche anti-réfléctive (O₂/N₂ ou CF₄).

Tableau V. 3: Évolutions du profil du SiOCH pour une structure 0,2 µm, en fonction de la chimie d'ouverture BARC et des étapes de gravure, retrait résine, ouverture SiCH.

	Gravure principale : CF ₄ /N ₂ (50/15) surgravure : C ₄ F ₈ /Ar/N ₂ (8/200/100)	Retrait résine : O ₂ (250 sccm)	Ouverture SiCH : CHF ₃ /N ₂ (5 sccm/20 sccm)
Ouverture BARC O ₂ /N ₂			
Ouverture BARC CF ₄			

Quelles que soient les étapes de gravure et la chimie d'ouverture BARC, le Tableau V. 3 met en évidence un profil en forme de tonneau. Afin d'estimer ces modifications induites par la gravure, on peut définir le CD_{bow} comme étant la largeur de la tranchée où l'amplitude du "bow" est maximale. Le tableau ci-dessous répertorie l'évolution de ces profils en fonction des différentes chimies étudiées.

Tableau V. 4: Amplitude du "bow" (nm) en fonction des différentes étapes de gravure et de retrait résine (erreur de +/- 10 nm).

Ouverture BARC	Gravure principale+surgravure	Retrait résine	Ouverture SiCH
O ₂ /N ₂	190 nm	190 nm	190 nm
CF ₄	160 nm	160 nm	160 nm

Les étapes de retrait de la résine et d'ouverture de la barrière SiCH, n'amplifient pas l'élargissement des tranchées. Seules les chimies de gravure principales et de sur-gravure semblent responsables de ce profil. D'après la littérature³, trois phénomènes peuvent-être responsables de l'apparition du phénomène de "bow": la température transverse des ions (composante de vitesse des ions perpendiculaire à la surface des flancs des structures), la déflexion des ions sur la facette du masque, la déflexion des ions induite par les charges électrostatiques présentes sur la surface des structures (dans une étude sur la gravure du Silk, *Fuard et al*⁴ ont montré que ce dernier mécanisme était prépondérant dans la formation du bow). Dans notre étude, les phénomènes responsables du "bow" n'ont pas été étudiés.

Après gravure principale, le Tableau V. 3 met également en évidence un profil en pente se transférant dans le SiOCH après ouverture BARC en N₂/O₂. Alors que le procédé d'ouverture BARC en CF₄ montre un profil plus anisotrope. Pour comprendre cette différence, nous avons réalisé une gravure partielle du SiO₂ en fonction des différentes chimies d'ouverture BARC.

La Figure V. 7 représente les profils obtenus après la gravure de SiO₂ en CF₄/N₂. On observe ainsi :

- (1) la consommation de la résine avec ce type de chimie (CF₄/N₂) est de 150 nm.min⁻¹ ;
- (2) la vitesse de gravure de l'USG est de 180 nm.min⁻¹ ;
- (3) le profil des tranchées est fortement dépendant de l'étape d'ouverture BARC (cohérent avec le profil observé après ouverture BARC) ; la pente ainsi mesurée est de 88° pour le procédé ouverture BARC en N₂/O₂, contre 84° pour l'ouverture CF₄.

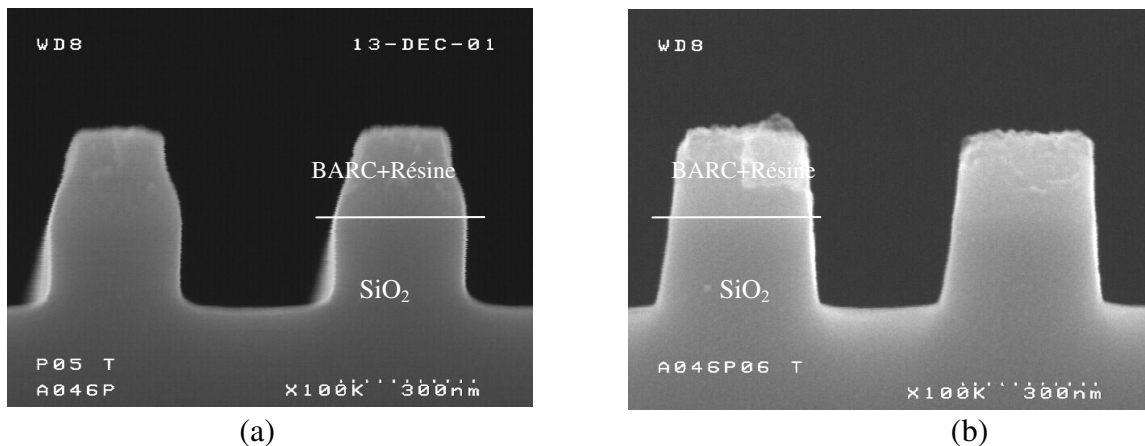


Figure V. 7: Profils de gravure du SiO₂ gravé en CF₄/N₂ après ouverture BARC en : (a) N₂/O₂ (b) CF₄.

La différence notable avec les profils obtenus à la section V.1.2 est la présence d'un important facettage de la résine, obtenu pour une ouverture BARC en O₂/N₂. Ce facettage se transfère alors dans le SiO₂ au cours de la gravure du SiOCH, expliquant l'élargissement au sommet des motifs après gravure du SiOCH. Une vue de dessus après gravure de SiOCH et étape de retrait résine (Figure V. 8) confirme ces observations en montrant des striations obtenues au sommet des motifs après ouverture BARC en O₂/N₂. Pour ces raisons, le choix d'une ouverture BARC en chimie CF₄ semble plus judicieux pour l'intégration du SiOCH non poreux et sera utilisé pour la réalisation d'un lot électrique.

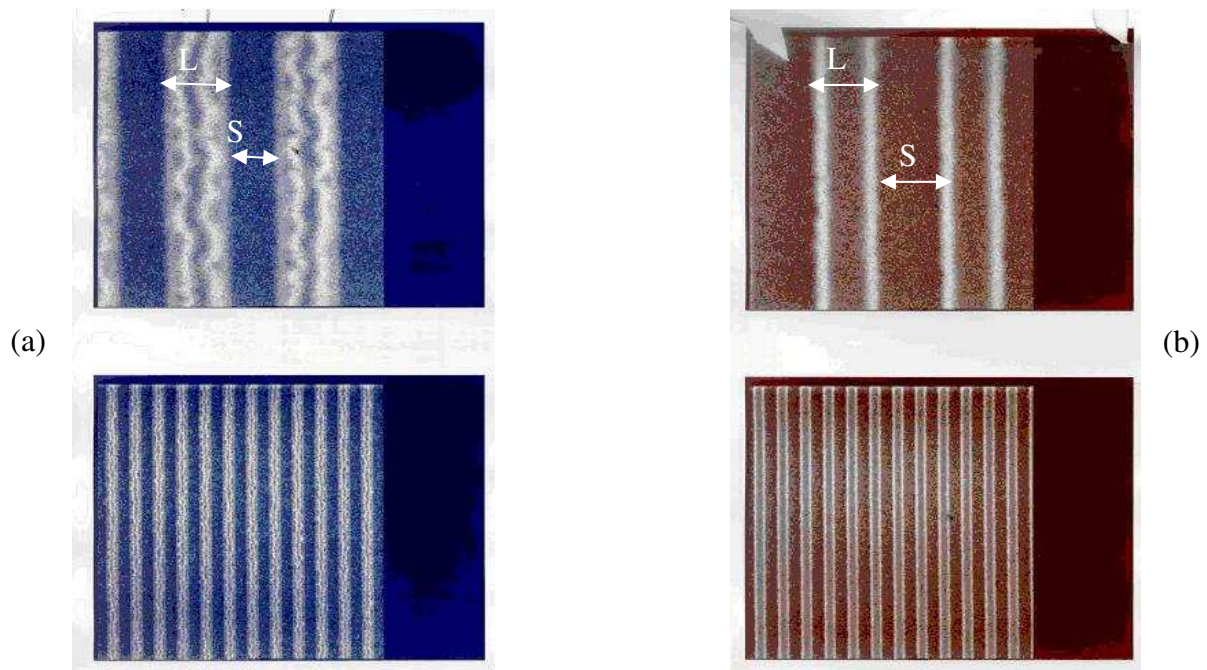


Figure V. 8: Profils observés en vue de dessus après étape de retrait résine fonction de la chimie d'ouverture du BARC (a) O₂/N₂ ; (b) CF₄

V.1.5 Résultats électriques

Dans cette partie, nous allons comparer l'impact de différents procédés (meilleurs procédés de gravure et traitements de retrait résine, réalisés sur l'équipement du CEA-Léti, la TEL UNITY DRMTM commercialisée par la société TEL et du LTM (eMaXTM)) sur les caractéristiques électriques des interconnexions. Comme l'eMaXTM, le réacteur TEL UNITY DRMTM est un réacteur MERIE.

La description de ce lot d'étude est illustrée ci-dessous Figure V. 9. L'enchaînement des étapes est identique à celui présenté section V.1.1. Après avoir gravé le diélectrique, enlevé la résine et ouvert le SiCH. Le dépôt d'une barrière métallique de TiN de 10 nm est ensuite réalisée par CVD avant le dépôt de la "Seed Layer" de cuivre, le dépôt électrochimique de cuivre et un recuit de

recristallisation du cuivre. Le polissage mécano-chimique du cuivre en excès (CMP) puis de la barrière métallique et du masque dur sont ensuite réalisés.

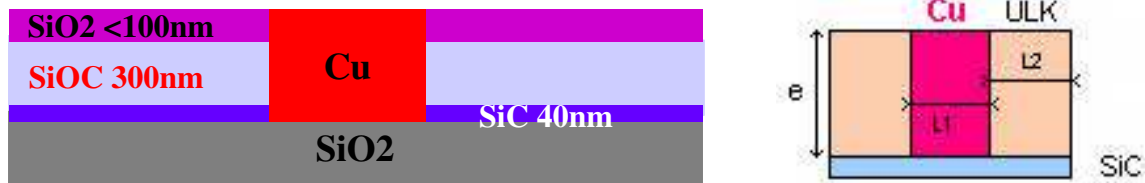


Figure V. 9 : Description de l'empilement choisi pour les tests électriques.

Afin de comparer les différents équipements et chimies de gravure associées, différentes configurations de lot (“split”) sont réalisées. Ces splits sont détaillés dans le Tableau V. 5.

Tableau V. 5: Description des différentes étapes de l'intégration du SiOCH réalisée dans les équipements TEL UNITY DRMTM et eMaXTM.

Intégration Cu/SiOCH				
Lot	Gravure BARC+SiO ₂ +SiOCH	Retrait Résine	Ouverture SiCH	Nom du split
1	eMAX	eMAX	eMAX	All eMAX
2	TEL	TEL	TEL	POR
3	TEL	TEL	eMAX	SiC etch eMAX
4	TEL	eMAX	eMAX	Strip+SiC etch eMAX

Cette étude permet ainsi de comparer:

- (1) l'intégration du SiOCH avec les procédés BARC (CF₄) + gravure [SiO₂ et SiOCH] +“ashing”+ ouverture de la barrière SiCH, réalisés dans différents réacteurs l'eMaXTM et la TEL UNITY DRMTM. Les procédés réalisés dans l'eMaXTM sont ceux précédemment exposés. Dans la TEL les meilleurs procédés développés au CEA-Léti pour l'ouverture BARC, la gravure du diélectrique et de la barrière sont respectivement à base de CHF₃/O₂/Ar, C₄F₈/N₂/Ar/CF₄ (l'étape de surgravure étant réalisée avec cette même chimie mais sans CF₄) et C₄F₈/O₂/Ar. Les étapes d'ouverture BARC et de la barrière sont contrôlées par une détection de fin d'attaque.

- (2) l'impact d'un procédé de retrait résine à base d'O₂ réalisé dans l'eMaXTM et CO/O₂ dans la TEL UNITY DRMTM ;
- (3) l'impact de l'ouverture de la barrière SiCH.

Afin d'évaluer les performances électriques du diélectrique SiOCH (Résistances de lignes, courants de fuite, champs de claquage) après son intégration, des structures de test spécifiques sont utilisées. Dans le cadre de cette étude, seront considérées des structures de double peigne/serpentin de longueurs et de pas de répétition (pitch) différents (Figure V. 10 a et b). L'intérêt de ce type de structures est de simuler le comportement d'un réseau dense de lignes d'interconnexions.

Un test paramétrique est ensuite réalisé. C'est un test électrique automatisé qui permet de mesurer les courants de fuite à bas champs (2V), les résistances et les capacités sur la totalité des structures spécifiées dans le programme de test et ceci pour toutes les puces sur la plaquette. Il permet d'établir pour chaque structure de test une bonne statistique de son comportement électrique. Nous n'étudierons ici, que la résistance, la capacité et le produit RC.

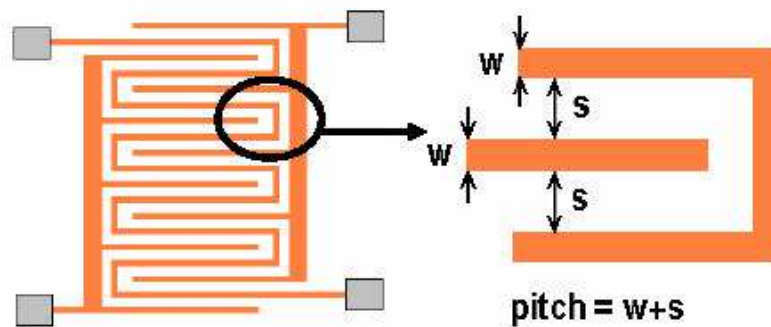


Figure V. 10: Représentation d'une structure peigne-serpentin utilisée pour les tests électriques.

Les Figure V. 11a et Figure V. 11b représentent l'impact des différentes étapes de gravure et de retrait résine sur la résistance et la capacité d'une structure peigne/serpentin de longueur 1m (largeur = espace = 0,2 μm).

Les mesures de la résistance R présentés Figure V. 11a font apparaître de réelles différences entre les différents lots étudiés. Les pourcentages indiqués en ordonnée correspondent à des pourcentages cumulés (rendement). En effet, pour un rendement de 50%, cette résistance est évaluée à 280 mΩ pour le procédé "tout eMaX" contre 310 mΩ pour le procédé "Tout TEL". La résistance obtenue dans ce dernier cas est 10% plus importante que celle obtenue pour le procédé "Tout eMaX". Cette différence peut s'expliquer par la différence de largeur des motifs obtenue après chaque procédé.

En effet :

$$R = \rho_{Cu} \times \frac{L}{S} = \rho_{Cu} \times \frac{L}{e * L_1} \quad (1)$$

avec : ρ_{Cu} : résistivité du cuivre

L : longueur de la ligne (défini par masquage donc invariant pour un motif donné)

L_1 : largeur de la ligne (représentée Figure V. 9)

e : hauteur de la ligne

Ainsi, seule une variation de L_1 permet d’expliquer les différences observées, corrélée avec des analyses MEB.

La Figure V. 11b montre l’impact notable du split sur la capacité. En effet, pour un rendement de 50%, cette capacité est évaluée à 184 pF pour le procédé standard “Tout eMaX” contre 176 pF pour le procédé “Tout TEL”. La capacité obtenue dans ce dernier cas est 5% plus faible que celle obtenue pour le procédé “Tout eMaX”.

Or :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \times \frac{S_c}{L_2} = \epsilon_0 \epsilon_r \times \frac{e \times L}{L_2} \quad (2)$$

avec : ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ_r : permittivité relative du diélectrique

S_c : surface du conducteur en contact avec l’isolant

L_2 : largeur du diélectrique interligne (cf. Figure V. 9)

Ainsi la variation de la capacité peut s’expliquer par une variation de L_2 ou de la permittivité relative du diélectrique, corrélée avec les observations MEB.

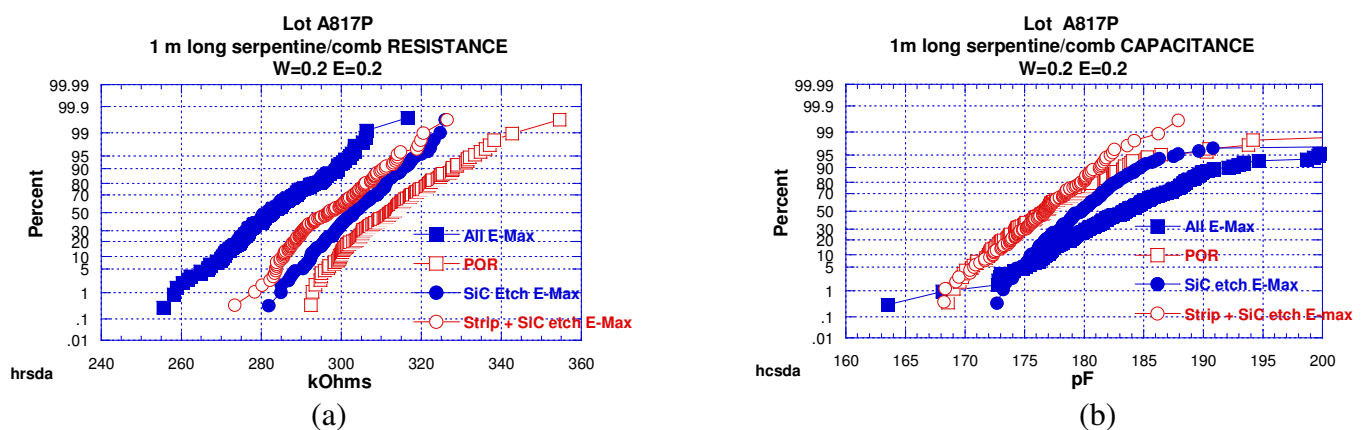


Figure V. 11: Impact des différentes étapes de gravure ($\text{SiO}_2/\text{SiOCH}$), retrait résine et ouverture SiCH réalisées dans l’eMaXTM et la TEL UNITY DRMTM sur la résistance (a) et la capacité (b) (mesures réalisées par le CEA-Léti).

A partir de ces résultats, nous pouvons déduire que la variation du produit RC présentée ci-dessous peut se traduire par la modification du matériau SiOCH (soit la variation de ϵ_r) ou par la variation de la largeur des lignes en fonctions des différents procédés.

Les résultats électriques du produit RC présentés Figure V. 12 font apparaître des différences notables entre les différents lots étudiés. Pour l'intégration réalisée entièrement dans l'eMaXTM, le produit RC est d'environ 52 μ s (lot 1) ; pour les procédés réalisés dans la TEL UNITY DRMTM il est de 56 μ s (lot 2). A partir de ces résultats il est difficile de tirer de réels enseignements. En effet, cette différence peut-être due à l'étape de gravure ($\text{SiO}_2+\text{SiOCH}$), ou l'étape de retrait résine ou encore de l'ouverture SiCH.

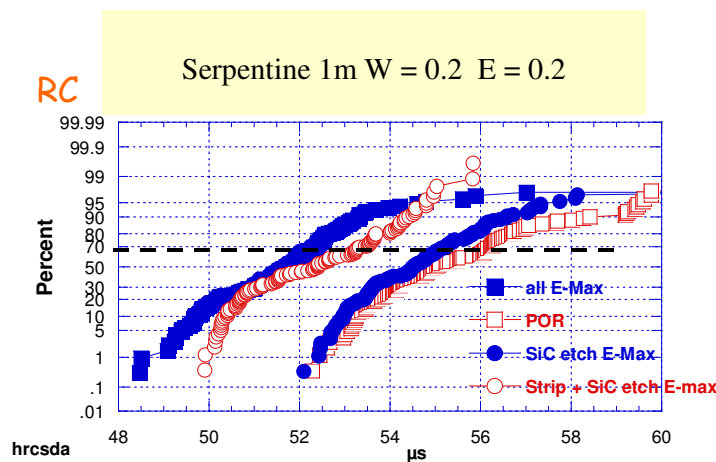


Figure V. 12: Impact des différentes étapes de gravure ($\text{SiO}_2/\text{SiOCH}$), retrait résine et ouverture SiCH réalisées dans l'eMaXTM et la TEL UNITY DRMTM sur le produit RC final (mesures réalisées par le CEA-Léti).

La comparaison des lots 2 et 3 permet de voir le réel impact de l'ouverture SiCH sur le produit RC. Toutes les étapes sont réalisées dans la TEL UNITY DRMTM (lot 2), seule l'ouverture de la barrière est réalisée dans l'eMaXTM pour le lot 3. Les résultats électriques montrent que cette étape a finalement peu d'impact sur le produit RC qui est alors de 55 μ s.

La comparaison des lots 3 et 4 permet d'analyser l'impact de l'étape de retrait résine sur le produit RC : pour le lot 3 l'étape de "ashing" est réalisée dans la TEL UNITY DRMTM, alors que pour le lot 4, elle est réalisée dans l'eMaXTM. Le produit RC ainsi obtenu pour une étape de retrait résine réalisée dans l'eMaXTM (à base d' O_2) est de 52 μ s identique à celui obtenu pour le lot 1 (tout eMaX).

Cette étape de retrait résine permet d'expliquer la différence notable entre les procédés "tout eMAX" et "tout TEL". Cette étape réalisée dans l'eMaX™ permet d'obtenir un gain de 5% du produit RC par rapport à la situation où ce même procédé est réalisé dans la TEL UNITY DRM™.

Ces résultats montrent que la plupart des étapes de gravure ne sont pas critiques vis à vis de l'intégration de SiOCH non poreux. Seule l'étape de retrait résine peut sérieusement détériorer le produit RC final. C'est pourquoi il est nécessaire de développer de nouvelles chimies endommageant le moins possible le diélectrique pendant l'étape de retrait résine. Cette approche risque cependant d'être différente dans le cadre de l'intégration de matériaux poreux où la présence de pores peut favoriser la diffusion des espèces réactives du plasma à tous les niveaux de l'intégration⁵.

V.2 Intégration de SiOCH poreux

Dans les chapitres III et IV, nous avons mis en évidence les problèmes liés aux différentes étapes de gravure et de retrait résine sur la modification de SiOCH poreux, notamment la diffusion des espèces réactives du plasma à travers les pores. Ces problèmes sont-ils réduits ou accentués sur les flancs de SiOCH poreux ? Cette partie a pour objectif d'évaluer à partir d'une structure simple damascène :

- (a) l'impact des procédés de gravure proposés au chapitre III sur les profils et la modification du SiOCH poreux ;
- (b) l'efficacité des procédés de retrait résine détaillés au chapitre IV, ainsi que leur impact sur la modification latérale du SiOCH poreux et le produit RC final.

V.2.1 Analyse de la composition des flancs du SiOCH après gravure

Dans cette partie nous allons étudier l'impact de chimies faiblement et fortement polymérisantes sur les profils de gravure de SiOCH poreux et la composition des flancs. L'étude des procédés de gravure de SiOCH poreux a été réalisée à partir de l'empilement suivant :

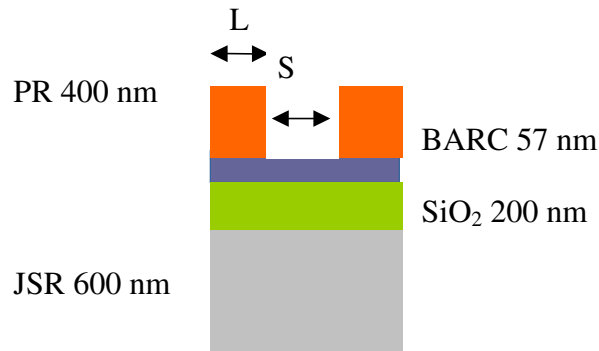


Figure V. 13 : Empilement étudié pour l’analyse de la composition des flancs de SiOCH poreux après gravure.

Dans notre étude, la lithographie 248 nm utilise le masque XPS permettant d’étudier la modification des flancs du SiOCH poreux durant l’exposition au plasma de gravure en utilisant le protocole expérimental exposé au chapitre II. L’enchaînement des étapes de gravure est le suivant : (1) nettoyage du réacteur, (2) ouverture BARC (CF_4), (3) gravure du SiO_2 , (4) étape de retrait résine, (5) gravure de SiOCH. L’épaisseur de SiO_2 restant après gravure de SiOCH poreux a été minimisée de manière à considérer que les espèces observées sur les flancs soient celles principalement formées sur le SiOCH poreux.

Les chimies de gravure CF_4/Ar (50 sccm/ 200 sccm) et $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ (40 sccm/200 sccm/ 10 sccm) ont été testées pour la gravure du diélectrique. Pour ces procédés la pression et la puissance source sont fixées respectivement à 200 mTorr et 800 Ws ; le champ magnétique étant fixé à 20 Gauss. La Figure V. 14 présente les profils obtenus après gravure du SiOCH poreux pour la zone $L= 200$ nm et $S= 300$ nm.

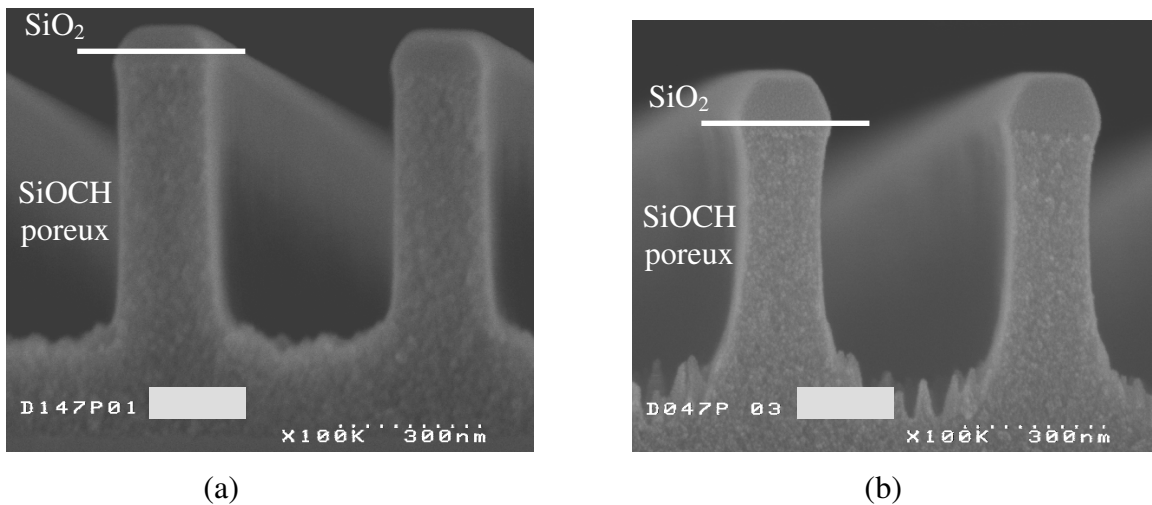


Figure V. 14: Profils de gravure de SiOCH poreux après : (a) gravure $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$, (b) CF_4/Ar .

L'observation du fond des structures après gravure montre un comportement similaire à celui observé chapitre III : avec une chimie fortement polymérisante le fond est moins rugueux alors qu'une rugosité importante est observée en CF_4/Ar . De plus, le choix d'une chimie faiblement polymérisante met en évidence une gravure en forme de tonneau ("bow") de la structure alors qu'un profil plus anisotrope est obtenu après gravure $CF_4/Ar/CH_2F_2$. Des analyses complémentaires de la composition des flancs par XPS permettent de mieux appréhender ces différences.

L'analyse de la composition chimique de SiOCH poreux sur les flancs des motifs après gravure en $CF_4/Ar/CH_2F_2$, présentée Figure V. 15, nous indique que cette couche comprend un taux de carbone (26%) et de fluor (34%) plus important qu'après gravure CF_4/Ar . Le carbone n'est alors estimé qu'à 7% et le fluor à 24 %. La composition déterminée sur les flancs des motifs est identique quel que soit l'espace inter-ligne. Cette tendance est également observée au sommet des motifs (SiO_2) où une importante couche FC est détectée en chimie $CF_4/Ar/CH_2F_2$ alors qu'une surface de type SiOF est obtenue après gravure CF_4/Ar . Ce faible taux de polymérisation sur les flancs permet ainsi d'expliquer ce profil en forme de tonneau alors que la couche FC plus importante formée sur les flancs après gravure $CF_4/Ar/CH_2F_2$ permet de les protéger.

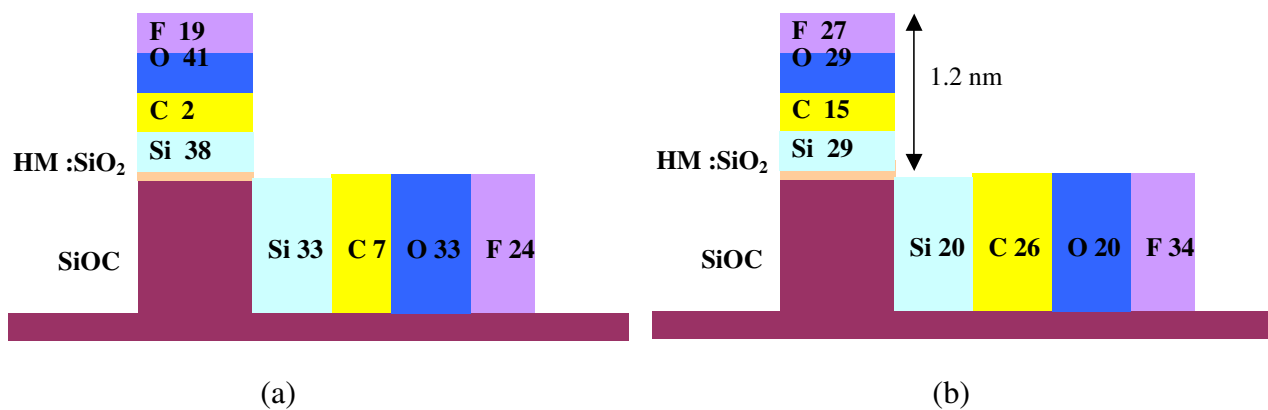


Figure V. 15: Détermination de la nature chimique de la couche réactive formée au sommet (SiO_2) et sur les flancs ($SiOCH$) des motifs après gravure (a) CF_4/Ar et (b) $CF_4/Ar/CH_2F_2$.

Lors de la détermination de la composition des flancs du SiOCH poreux, peut-on considérer une couche homogène de Si, O, C et F, ce qui dans ce cas empêcherait l'estimation par XPS de l'épaisseur de cette couche FC ?

Pour estimer une éventuelle diffusion des espèces réactives du plasma à travers les pores, nous avons recours à une révélation par attaque chimique.

La technique est la suivante⁶:

- on recouvre les motifs avec de la résine dans le but de maintenir le masque dur et d'enrober les structures pour éviter leur effondrement sous le faisceau du MEB ;
- on réalise une révélation HF 1% pendant 15 s.

La zone modifiée du SiOCH attaquée par la chimie apparaît alors comme du vide. Les observations MEB du contrôle dimensionnel (CD) après révélation permettent de mesurer la modification latérale du matériau induite par la gravure en faisant la différence entre la valeur du CD avant révélation et la valeur après révélation.

Après révélation HF, la Figure V. 16 met en évidence une modification latérale plus importante du SiOCH poreux gravé en chimie $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ estimée à 15 nm contre 10 nm en chimie CF_4/Ar . Cette différence d'épaisseur de la couche perturbée peut s'expliquer par une gravure latérale plus importante en chimie CF_4/Ar à cause d'une passivation des flancs trop faible. Ce type d'analyse a également été réalisé sur des structures de SiOCH non poreux gravées avec ces deux types de chimies. Dans les deux cas, la révélation HF n'a pas mis en évidence cette présence de vide observé pour le SiOCH poreux après révélation HF. Cette révélation est donc caractéristique de la partie modifiée du SiOCH poreux après révélation HF. Quelle que soit la chimie de gravure, on peut ainsi considérer que les espèces réactives du plasma (F et C) ne diffusent que sur quelques nanomètres au niveau des flancs de SiOCH. Ces résultats sont corrélés avec les résultats du chapitre III .

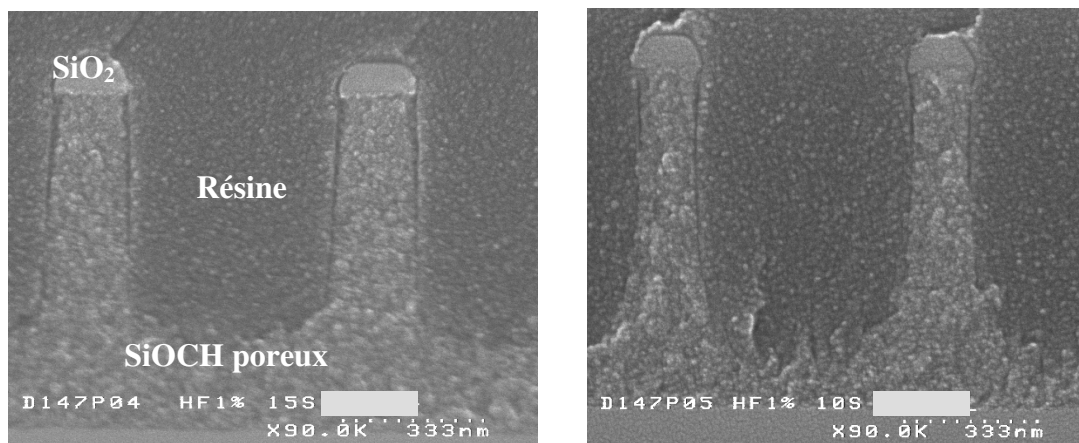


Figure V. 16: Profils de gravure de SiOCH poreux (contenant 50% de vide) gravés en chimie (a) $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ et (b) CF_4/Ar obtenus après révélation HF 1%.

La modification de SiOCH poreux au cours de l'étape de gravure est estimée dans nos conditions expérimentales à 15 nm. Cependant, pour la gravure de structures de petites dimensions, cette modification n'est plus négligeable. Qu'en est-il pour les procédés de retrait résine ?

V.2.2 Etude des chimies de retrait résine

Dans cette partie, l'empilement utilisé est identique à celui présenté Figure V. 13. La seule différence dans l'enchaînement des étapes de gravure est que le retrait de la résine se fait après la gravure de SiOCH (qui est donc gravé en présence de résine avec la chimie $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$). Les différentes conditions et chimies de retrait résine sont celles présentées au chapitre précédent (O_2 , NH_3 réalisées dans l'eMaXTM et H_2/He , H_2/Ar , H_2/N_2 , O_2 et N_2/O_2 réalisées dans l'IRIDIATM).

Des observations MEB (Figure V. 17) effectuées sur des zones avec motifs permettent de vérifier dans un premier temps l'efficacité des procédés de retrait résine. Après gravure, le sommet des structures présente une rugosité caractéristique de la présence de résine. Après l'étape de retrait résine, il apparaît que toutes les plaques traitées sont propres. Aucun résidu de résine n'est observé au sommet des motifs. Ce résultat met en évidence l'efficacité des différentes chimies testées. De plus, ces chimies ne montrent pas de variation critique de la dimension des motifs. Seules les chimies oxydantes (non présentées) réalisées dans l'IRIDIATM consomment entièrement latéralement le SiOCH poreux. Ces résultats sont corrélés avec ceux présentés au chapitre IV : les analyses FTIR ont montré que ces chimies modifient entièrement le matériau poreux. Ces chimies ne sont donc pas utilisables industriellement pour l'intégration du SiOCH poreux.

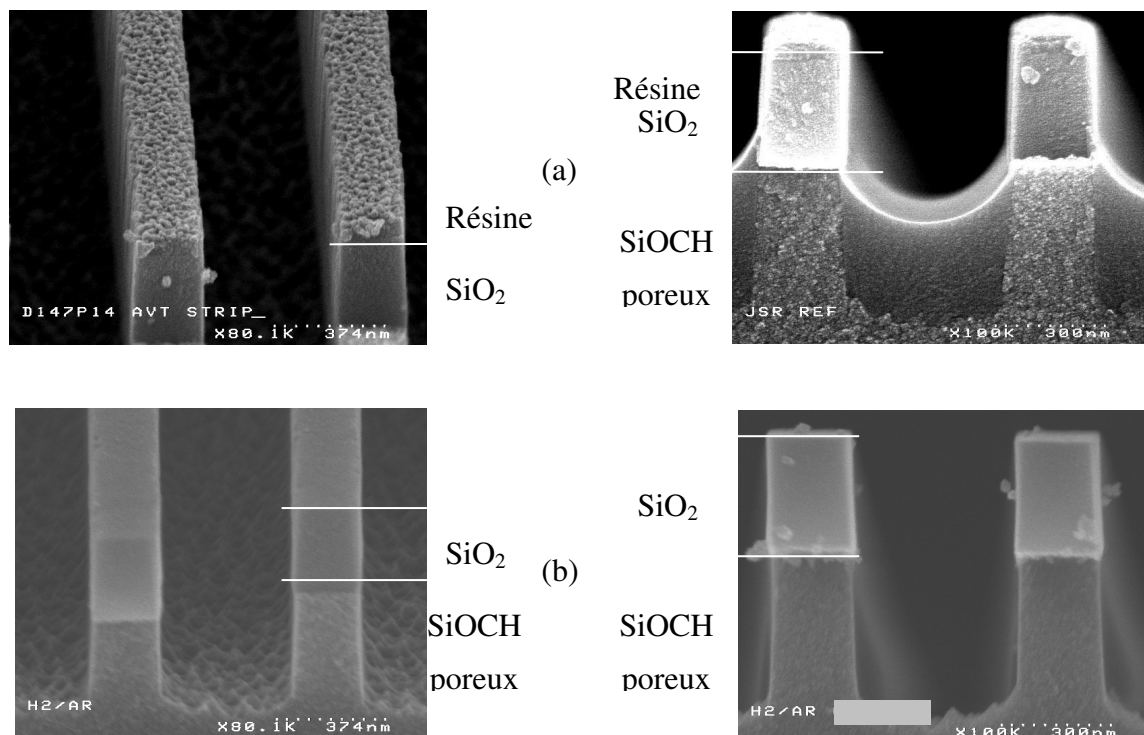


Figure V. 17: Impact des différentes chimies de retrait résine sur les profils de SiOCH poreux gravés en chimie $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ (a) et étape de retrait résine H_2/He ; H_2/Ar ; H_2/N_2 ; NH_3 (RIE) et O_2 (RIE).

Un procédé de retrait résine satisfaisant est un procédé qui n'induit pas (ou peu) de modification latérale du matériau poreux. En effet, lorsque le matériau est modifié, sa constante diélectrique augmente ce qui induit une augmentation de la capacité du matériau. L'estimation de l'impact de ces chimies sur la modification de SiOCH poreux, représentée Figure V. 18, est obtenue par le protocole précédemment exposé (remplissage résine +révélation HF 1% pendant 15 s).

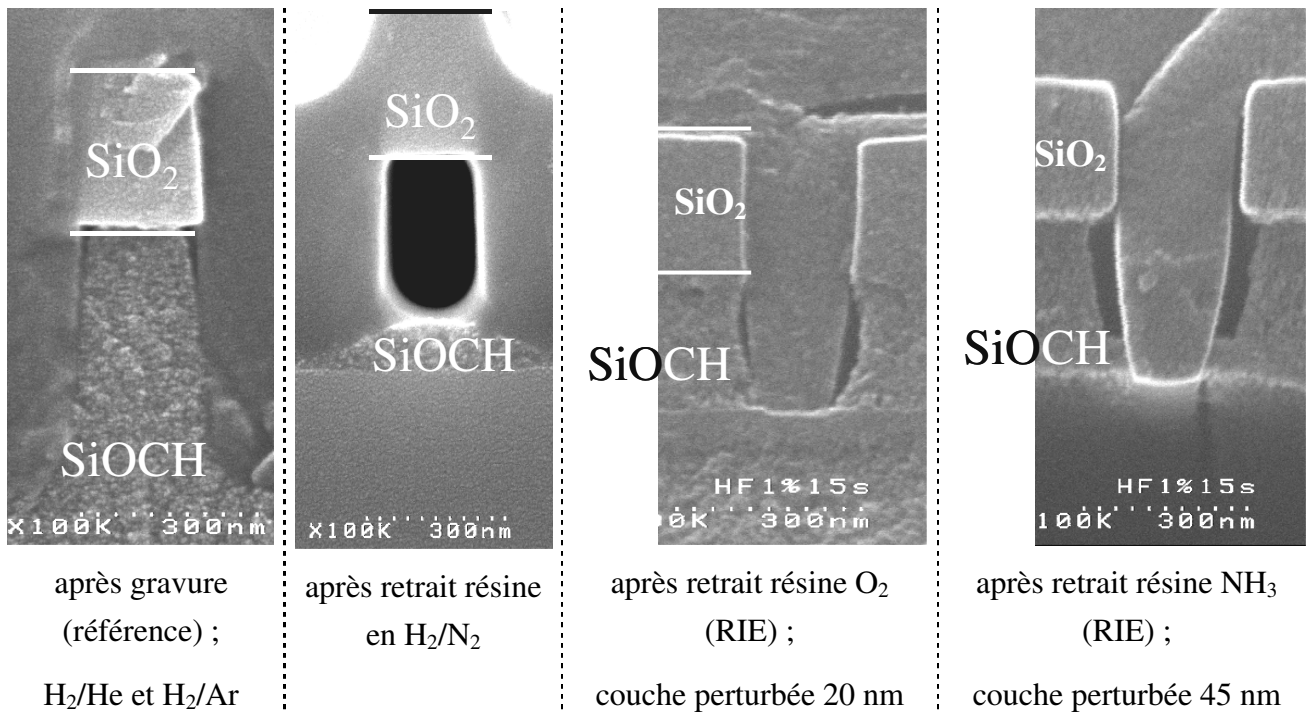


Figure V. 18: Impact des différentes chimies de retrait résine sur la modification latérale du SiOCH poreux après révélation HF 1%.

En mode poste décharge micro-onde, les révélations HF après “*ashing*” en H₂/He et H₂/Ar ne montrent pas de différences significatives par rapport à une révélation effectuée après gravure. La chimie H₂/N₂ modifie quand à elle tout le matériau poreux.

Une situation intermédiaire est observée pour les procédés étudiés en mode capacitif. La modification est estimée à 45 nm pour la chimie NH₃ contre 20 nm pour la chimie O₂. Ces épaisseurs de matériau modifié ne correspondent pas aux résultats obtenus sur des plaques sans motifs, présentés au chapitre IV, montrant dans ce cas l'impact du bombardement ionique sur les résultats obtenus précédemment. Cette modification latérale induite par l'étape de retrait résine est trop importante pour les nœuds technologiques 45 nm et 32 nm. Notons cependant, que pour les résultats présentés, ces chimies de retrait résine n'ont pas été optimisées afin de minimiser cette modification latérale. D'un point de vue industriel, il semble que la plupart des chimies réductrices (excepté N₂/H₂) réalisées en mode downstream soient plus intéressantes pour l'intégration du SiOCH poreux, mais quand est-il réellement pour l'intégration final (dépôt TiN+Cu), observe-t-on

une diffusion de la barrière métallique ? Des tests électriques vont permettre de répondre à cette question.

V.2.3 Résultats électriques

Pour les tests électriques, l'empilement utilisé est une structure simple damascène avec stratégie simple masque dur (SiCH) (Figure V. 19). La lithographie 248 nm utilise un masque présentant des largeurs de ligne de 0,32 μm . La gravure de SiOCH poreux en $\text{C}_4\text{F}_8/\text{N}_2/\text{Ar}$ est réalisée dans la TEL UNITY DRMTM jusqu'à la couche d'arrêt SiCH. Le retrait de la résine est effectué en fonction des chimies O_2 et NH_3 de l'eMaXTM et H_2/He de l'IRIDIATM. Une barrière métallique de TiN de 10 nm est déposée par CVD avant le remplissage du cuivre et le polissage mécano-chimique. L'ensemble des tests électriques est effectué à partir de structure peigne-serpentin de largeur/espace de 0,2 μm et de 70 mm de long (Figure V. 10).

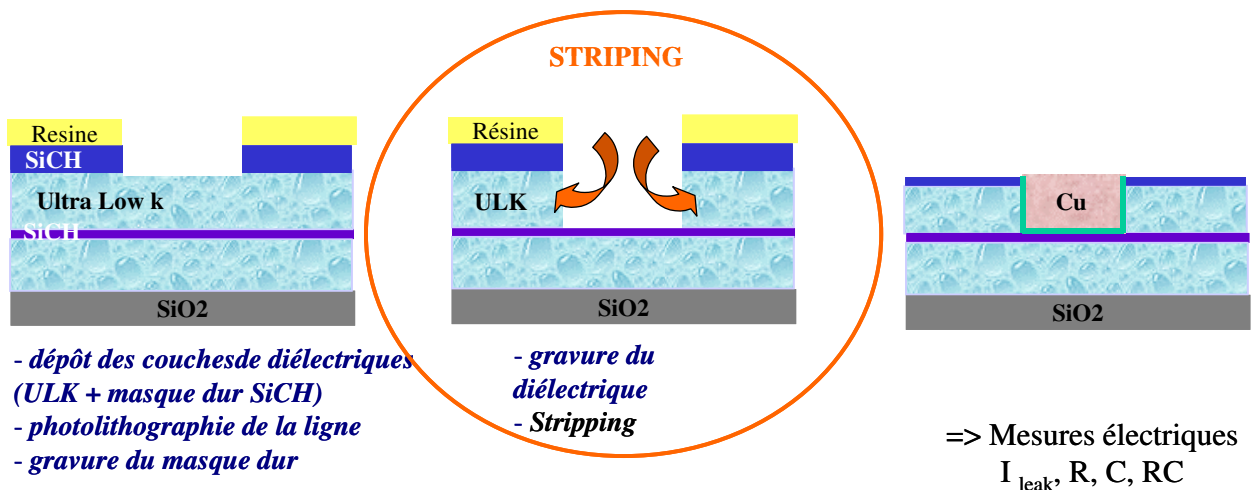


Figure V. 19: Succession des différentes étapes (gravure+retrait résine) pour les tests électriques.

La valeur de la résistance, correspondant à la dimension de la ligne de cuivre, reste constante ($R=21 \text{ k}\Omega$ (Figure V. 20a) pour un rendement de 50%) quelle que soit la chimie étudiée dans les deux réacteurs de gravure. Ce résultat est corrélé avec la non consommation latérale des motifs. La capacité, correspondant aux caractéristiques du diélectrique, change fortement en fonction des différentes chimies de retrait résine testées (Figure V. 20b). Ainsi, le produit RC présenté traduit la modification du matériau SiOCH poreux.

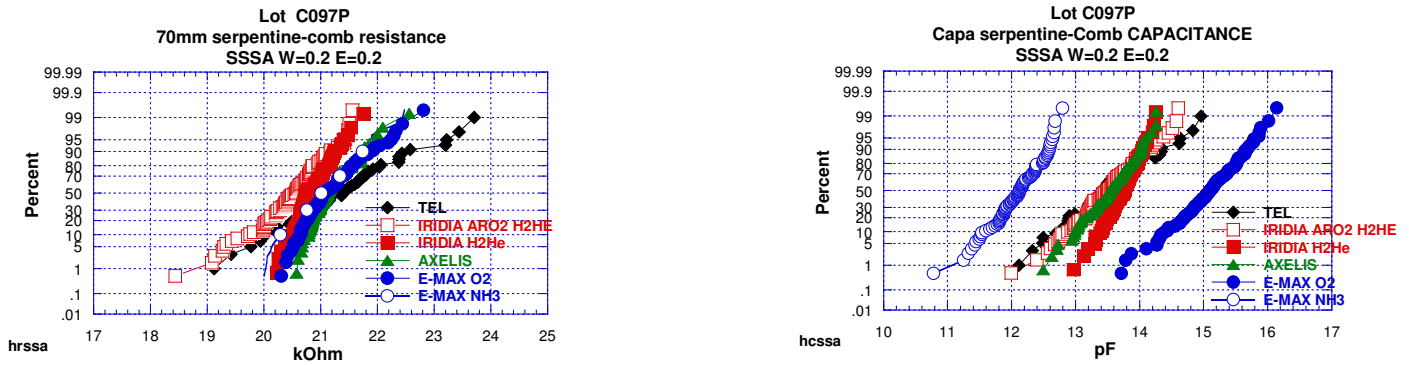


Figure V. 20: Impact de la chimie de retrait résine sur la résistance R (a) et la capacité C (b) (Mesures réalisées par le CEA-Léti).

La Figure V. 21 représente l'évolution du produit RC final en fonction des différentes chimies de retrait résine. Le meilleur résultat est obtenu pour la chimie NH₃ (RC = 0,25 μs) alors que le produit RC pour le procédé O₂ n'est que de 0,32 μs. Une situation intermédiaire est obtenue pour la chimie H₂/He (RC = 0,28 μs).

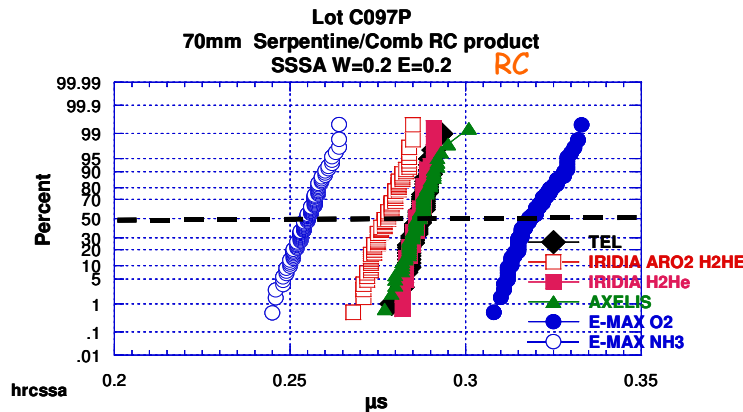


Figure V. 21: Impact de la chimie de retrait résine sur le produit RC final (Mesures réalisées par le CEA-Léti).

Ces résultats ne sont pas corrélés avec les profils obtenus Figure V. 17 après révélation HF. En effet, la chimie qui induit une modification latérale plus importante (NH₃) permet d'obtenir le meilleur produit RC. Alors que celle qui ne modifie pas le SiOCH poreux, l'augmente. Ceci peut s'expliquer par la diffusion du TiN à travers les pores. En effet, nous avons au chapitre IV que la diffusion de la barrière métallique est très importante avec des chimies de retrait résine ne modifiant pas le SiOCH poreux alors qu'elle est fortement limitée par la formation d'une couche perturbée au cours de l'exposition aux autres plasmas. Des analyses complémentaires par EFTEM ("Energy filtered transmission electron microscopy") et Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (EELS : "Electron Energy Loss Spectroscopy", techniques détaillées en annexe 2) permettent de mieux appréhender ces différences en réalisant respectivement une cartographie et des profils de la

diffusion du Ti (Figure V. 22) en fonction de la chimie utilisée pour l'étape de retrait résine. Pour la cartographie, la couleur rouge correspondant au Ti, est présente sur toute la largeur du motif après exposition aux plasmas O_2 et H_2/He . Ces observations sont corrélés avec la comparaison des profils de diffusion du Ti dans le matériau SiOCH poreux : seul l'échantillon ayant vu une étape de retrait résine en NH_3 ne présente pas une diffusion importante de titane contrairement à la chimie H_2/He ou la diffusion est totale. Une situation intermédiaire est obtenue pour la chimie O_2 . Ces résultats sont corrélés avec ceux précédemment présentés au chapitre IV.

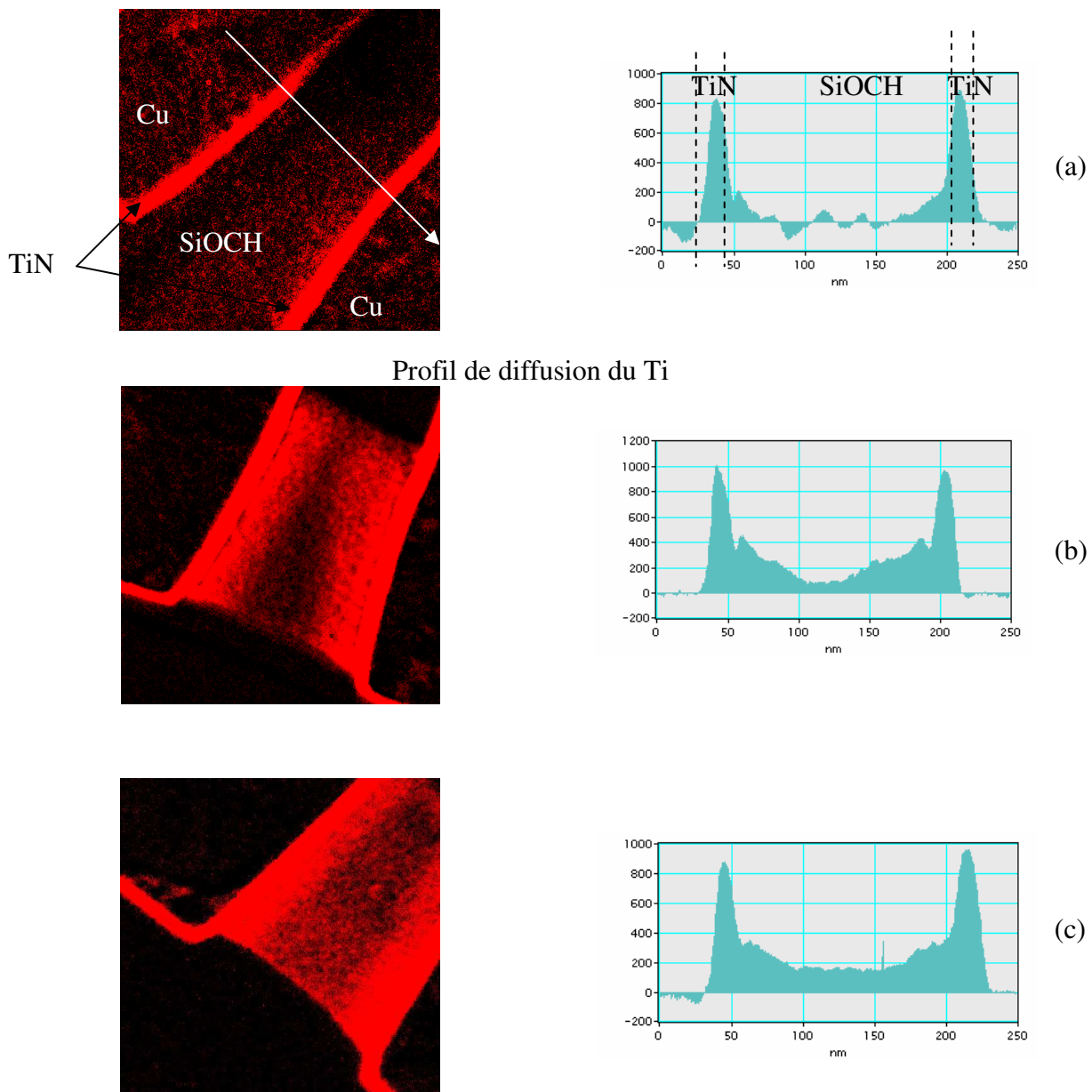


Figure V. 22: Profil de diffusion et cartographie du Ti pour les chimies de retrait résine (a) NH_3 , (b) O_2 (c) H_2/He (analyses réalisées par J.P. Barnes (CEA-Léti-DPTS)).

La comparaison des chimies O₂ et H₂/He montre une diffusion du titane plus importante pour cette dernière mais paradoxalement un meilleur produit RC. Cette différence peut s'expliquer par une modification latérale plus importante du matériau poreux après exposition au plasma d'oxygène. Cette différence est corrélée avec une évolution du rapport C/O présenté ci-dessous Figure V.23.

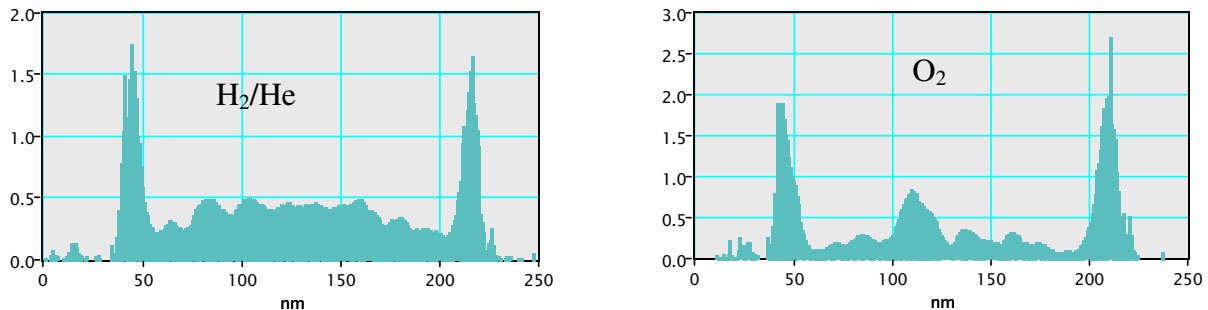


Figure V. 23: Évolution de rapport C/O après traitement (a) H₂/He, (b) O₂.

Après une étape de retrait résine en oxygène, le faible rapport C/O montre que le SiOCH poreux fortement modifié par rapport à une chimie H₂/He. Dans ce cas, l'augmentation du produit RC est l'effet cumulé de la modification du diélectrique et de la diffusion du titane.

Après une étape de retrait résine en NH₃, le rapport C/O (présenté Figure V.24) est moins altéré par ce procédé de retrait résine. La déplétion en carbone observée sur quelques nanomètres est corrélée avec les précédentes observations MEB (Figure V.18).

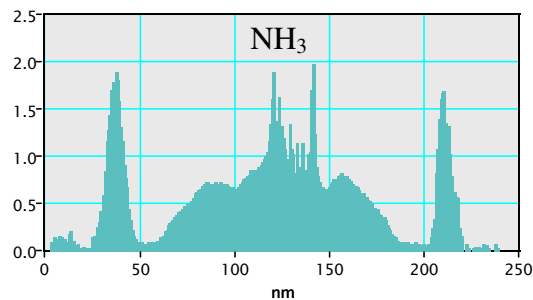


Figure V. 24: Évolution de rapport C/O après traitement NH₃.

D'après l'étude réalisée au chapitre IV, la différence de comportement entre la chimie NH₃ d'une part et les chimies O₂, H₂/He d'autre part peut s'expliquer par la présence d'espèces azotées sur les flancs. Afin d'étudier la composition des flancs obtenue après une étape de retrait résine NH₃ ou O₂, des analyses XPS ont été réalisées à partir de l'empilement décrit Figure V. 13. Ces résultats ont mis en évidence la présence d'une couche de type SiOF après "ashing" O₂ alors qu'une couche de type SiONF (Si 40%, O 40%, N 10%, F 10%) se forme après "ashing" NH₃. Cette nitruration des flancs limitant la diffusion du TiN est confirmée par de récente publication sur le sujet⁷.

La comparaison des procédés NH_3 et H_2/He montre que la diffusion du TiN est prépondérante sur la modification du matériau par rapport à la modification latérale induite par ces chimies sur l'augmentation du produit RC.

Ce chapitre a permis de mettre en évidence dans un premier temps, l'importance du choix de la chimie pour l'ouverture du BARC mais aussi d'évaluer les problèmes liés aux différentes étapes de gravure. Ces résultats montrent que la plupart des étapes de gravure ne sont pas critiques vis à vis de l'intégration de SiOCH non poreux. Seule l'étape de retrait résine peut sérieusement détériorer le produit RC final. C'est pourquoi il est nécessaire de développer de nouvelles chimies endommageant le moins possible le diélectrique pendant l'étape de retrait résine.

La deuxième partie de ce chapitre a permis de souligner que lors de l'étape de retrait sur un matériau SiOCH poreux, il ne s'agit plus comme pour le SiOCH non poreux de développer de nouvelles chimies ne modifiant pas le matériau : il faut également pallier au problème de diffusion de la barrière de TiN.

Pour pallier à ce problème de diffusion de la barrière métallique, différentes techniques ont été proposées telles que le dépôt d'un film mince (SiO_2 par exemple)^{5,8} ou la réalisation d'un traitement plasma^{9,10,11,12}. Notre étude a montré que cette couche protectrice limitant la diffusion du TiN peut être obtenue au cours de l'étape de retrait résine. La chimie NH_3 doit cependant être optimisée afin de limiter la modification du matériau. En effet, il est nécessaire de trouver un compromis entre une modification latérale du matériau poreux limitant la diffusion du TiN et l'augmentation de la constante diélectrique. Dans cette optique, nous avons développé une nouvelle chimie de retrait résine à base de méthane (CH_4/Ar) dont les premiers résultats sont prometteurs. L'efficacité de cette chimie testée (vitesse de retrait résine $220 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) sur des tranches avec et sans motifs. Nous avons mis en évidence que son impact est faible sur la modification du SiOCH poreux. Une étude sur des plaques sans motifs a montré une augmentation de la constante diélectrique (+10%, contre +30% pour la chimie NH_3). La formation en surface d'une couche perturbée riche en carbone limite la diffusion de la barrière métallique dans les mêmes proportions observées avec la chimie NH_3 ¹³. Pour clore cette étude, des tests électriques sont actuellement en cours de réalisation.

Bibliographie du chapitre V

- 1 **E. Pargon, O. Joubert, N. Possémé and L. Vallier,**
“Resist-pattern transformation studied by x-ray photoelectron spectroscopy after exposure to reactive plasmas. I. Methodology and examples”
J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 1858 (2004)
- 2 **S. Tomoshima, S. Sakamori, K. Yoshkawa, K. Yonekura, N. Fujiwara, K. Tsujimoto, K. Nishioka, H. Kobayashi and T. Oomori,**
2004 Dry process International Symposium, 247-251
- 3 **K.H.A. Bogart, F.P. Klemens, M.V. Malyshev, J.I. Colonell, V.M. Donnelly, and J.T.C Lee, J.M. Lane**
“Mask charging and profile evolution during chlorine plasma etching of silicon”
J. Vac Sci. Technol. A18, 197 (2000)
- 4 **D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, M.Assous, P. Berruyer and 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, B19(6), 2001
- 5 **K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanovitskaya**
“Low dielectric constant materials for microelectronics”
J. Appl. Phys, vol 93, No11, june 2003
- 6 **O. Louveau, C. Bourlot, A. Marfoure, I. Kalinovski, J. Su, G. H. Hills and D. Louis,**
“Dry ashing process evaluation for porous ULK films”
Microelectronic Engineering, **73,351**, (2004).
- 7 **E. Ryan, M. Freeman, L. Svedberg, J.J. Lee, T. Guenther, J. Connor, K. Yu, J. Sun, D.W. Gidley,**
“A study of atomic layer deposition and reactive plasma compatibility with mesoporous organosilicate glass films”
MRS proceedings, **766**, (2003).

- 8 **C. Sil Yang, Y. Hun Yu, H.J. Lee, K.M. Lee, C. Kyu Choi,**
“The effect of the CH₄ plasma treatment on deposited SiOC(-H) films with low dielectric constant prepared by using TMS/O₂ PECVD”
Thin Solid Films, 2004.
- 9 **W. Besling, A. Satta, J. Schumacher, T. Abelle, V. Sutcliffe, A-M. Hoyas, G. Beyer, D. Gravesteijn and K. Maex,**
“Atomic layer deposition of barriers of interconnect”
IITC proceedings, pp 288-291, 2002.
- 10 **H. Donohue, J-C. Yeoh, S. Burgess and K. Buchanan,**
“Preparation of damascene trench sidewalls in CVD nano-porous ultra low k (k=2.2) films for compatibility with MOCVD diffusion barriers”
AMC, 2002.
- 11 **T.C. Chang, Y.S. Mor, P.T. Liu, T.M. Tsai, C.W. Chen, Y.J. Mei, S.M. Sze,**
“Effect of ammonia plasma treatment on low k methyl-hybrido-silsesquioxane against photoresist stripping damage”
Thin Solid Films 388-399 (2201), 632-636.
- 12 **A. Martin Hoyas, J. Schumacher, C.M. Whelan, J.P. Celis, K. Maex,**
“Plasma sealing of a low k dielectric polymer”
Microelectronic Engineering 76 (2004), 32-37.
- 13 **N. Possémé, T. David, T. Chevolleau, O. Joubert,**
“A new low damage methane based ash chemistry (CH₄/Ar) limiting metal barrier diffusion into porous low k”
Electrochemical and solid state letters, 8(5), G112-G114 (2005).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

En microélectronique, la course à la performance des circuits intégrés impose l'intégration de nouveaux matériaux dans les filières avancées de la microélectronique silicium. Du fait de l'augmentation de la fréquence de fonctionnement des circuits intégrés, et de l'accroissement du nombre de niveaux d'interconnexions, ces dernières peuvent limiter sérieusement la vitesse de fonctionnement d'un microprocesseur. Pour accroître la vitesse de propagation des signaux dans les interconnexions métalliques, il est nécessaire de réduire la résistance des lignes et les capacités parasites entre lignes, ce qui conduit à l'introduction de nouveaux matériaux. Depuis quelques années, l'aluminium a été remplacé par le cuivre afin de diminuer la résistance des lignes. L'introduction de nouveaux matériaux à faible constante diélectrique ($k < 3$) comme isolant entre ces lignes métalliques est aussi rendue nécessaire pour diminuer les capacités parasites. Les stratégies d'intégration adoptées, sélection des matériaux et méthodes de dépôt des matériaux diélectriques ne font pas l'objet d'un consensus dans le monde de la microélectronique. Les diélectriques "Low-k" sont des matériaux organiques ou inorganiques, déposés chimiquement en phase vapeur assisté par plasma ("*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*" (PECVD)) ou à l'aide d'une tournette ("*Spin On*"). L'objet du travail présenté s'est intéressé à l'évaluation et la résolution des difficultés rencontrées dans le cadre de l'intégration de nouveaux matériaux low-k de type méthylsilsesquioxanes pour la microélectronique : les SiOCH non poreux et poreux commercialisés respectivement par les sociétés Applied Materials ("*Black Diamond*TM") et JSR (LKD5109TM). Leur intégration dans les structures damascènes pose de nouveaux problèmes au niveau de toutes les étapes technologiques élémentaires. Les étapes de gravure et de retrait résine constituent en particulier un des nombreux problèmes lié à l'intégration de ces matériaux. Les matériaux "Low k" minéraux et organiques présentent une fragilité naturelle lorsqu'ils sont exposés à un plasma. La composition chimique des isolants intermétalliques, des masques durs (SiO₂ ou SiCH) et des couches barrières (SiCH) étant voisines, les sélectivités de gravure entre ces matériaux deviennent difficiles à obtenir avec des mélanges de gaz fluorocarbonés simples. Enfin, la plupart des matériaux envisagés étant poreux, une difficulté supplémentaire se pose lors de l'étape du retrait de la résine et du nettoyage des structures avant le remplissage par du cuivre. Les espèces réactives du plasma sont susceptibles de diffuser dans le matériau et de le modifier en augmentant sa constante diélectrique. Afin de mieux appréhender l'évolution des vitesses de gravure des différents matériaux ou leur modification, différents outils de diagnostics ont été utilisés dont les principaux sont l'XPS, le FTIR (et ATR). L'XPS étant l'outil d'analyse adéquate pour les matériaux non poreux (analyse de surface), alors que le FTIR et l'ATR s'avèrent plus appropriés pour les matériaux poreux (analyse plus en volume).

Dans un premier temps nous avons étudié les mécanismes de gravure des matériaux comme le SiOCH non poreux et l'évolution de la sélectivité vis à vis de matériaux utilisés comme masque dur ou couche d'arrêt à la gravure tels que le SiO₂ et le SiCH dans un plasma fluorocarboné en vue de son intégration dans les filières technologiques.

Tout d'abord, la gravure de différents matériaux diélectriques (SiOCH, SiO₂ et SiCH) a été réalisée sur des plaques sans motifs à partir d'un plasma fluorocarboné. Il a été montré que la gravure du SiOCH et du SiCH est contrôlée par une couche d'interaction fluorocarbonée qui se forme en surface des diélectriques lors de la gravure. L'épaisseur de cette couche fluorocarbonée et sa composition jouent un rôle important sur le contrôle de la vitesse de gravure des diélectriques. La vitesse de gravure est fortement modulée par l'épaisseur de la couche fluorocarbonée contrôlée par les conditions du plasma (pression, puissance source). La composition chimique du diélectrique joue également un rôle important sur la formation de la couche fluorocarbonée.

Dans le cadre de l'intégration de ce type de matériau, cette compréhension des mécanismes de gravure permet d'optimiser les procédés de gravure (principale (choix d'une chimie faiblement polymérisante) et sur-gravure (choix d'une chimie fortement polymérisante)) et en particulier d'améliorer la sélectivité de gravure du diélectrique vis à vis du masque ou de la couche d'arrêt. Les premiers résultats d'intégration ont permis également de mettre en évidence l'importance du choix de la chimie pour l'ouverture du BARC (O₂/N₂ ou CF₄) mais aussi d'évaluer les problèmes liés aux différentes étapes de gravure. Des tests électriques, réalisés à partir d'une structure simple damascène, ont montré que ces étapes de gravure du diélectrique n'ont qu'un faible impact sur l'évolution du produit RC (confirmé par des résultats FTIR et ATR). Seule l'étape de retrait résine devient critique pour ce type de matériau. La comparaison de différents mélanges réducteurs et oxydants réalisée dans différents réacteurs industriels (générant une décharge capacitive à confinement magnétique de type MERIE et une post-décharge d'un plasma micro-onde) a montré que le matériau non poreux est modifié par l'oxygène ou l'hydrogène atomique généré en phase gazeuse qui réagit chimiquement avec le carbone du SiOCH présent en surface par formation de produits de réaction volatils de type CO, CO₂, CH₄.... Cette réaction est accentuée par le bombardement ionique (par actions mécanique et thermique) laissant entrevoir l'utilisation de post décharge d'un plasma micro-onde en microélectronique comme étant prometteuse pour les procédés de retrait résine sur un matériau de type SiOCH non poreux.

La deuxième partie de ce travail de thèse s'est concentrée sur l'évaluation des problèmes que peut poser l'intégration de nouveaux matériaux poreux. Dans cette étude, la gravure de matériaux SiOCH poreux avec une porosité variant de 30 % à 50 % a été étudiée dans un premier temps sur des plaques sans motifs à partir d'un plasma fluorocarboné. Contrairement

au matériau non poreux, les matériaux poreux sont modifiés lors de leur exposition aux plasmas fluorocarbonés. Cette modification est d'autant plus importante que le film est poreux. Les résultats mettent en évidence que la couche perturbée formée en surface du matériau limite la modification du matériau poreux. Comme pour le SiOCH non poreux, la vitesse de gravure des matériaux poreux exposés à la chimie CF_4/Ar décroît avec l'augmentation de la dilution d'argon ou l'ajout de CH_2F_2 dans le mélange gazeux. Cependant, contrairement au non poreux, un phénomène d'arrêt de la gravure est observé avec l'ajout d'un gaz fortement polymérisant (CH_2F_2 dilué à hauteur de 10%). Lorsque la vitesse de diffusion de ces radicaux dans le matériau au cours de la gravure (créant ainsi une couche homogène composée de F, C, Si et O) est plus rapide que la vitesse de pulvérisation chimique de cette couche, alors la concentration du polymère fluorocarboné augmente en fonction du temps de gravure pouvant ainsi générer un arrêt de la gravure. Dans le cas contraire, si la vitesse de diffusion des radicaux fluorocarbonés est plus faible que la vitesse de pulvérisation chimique de la couche perturbée alors la gravure opère correctement et génère une rugosité de la surface. Le procédé de gravure des SiOCH poreux est donc un compromis entre le taux de diffusion des espèces fluorocarbonées dans la matrice du matériau et la vitesse de pulvérisation de cette couche.

Dans le cadre de l'intégration de matériaux SiOCH, les résultats ont permis d'optimiser les procédés de gravure en mettant en évidence l'importance du choix d'une chimie polymérisante : elle permet non seulement d'obtenir un contrôle plus facile de la gravure (par formation d'une importante couche fluorocarbonée sur les flancs) mais également de réduire le phénomène de rugosité présent au fond des structures. Cette dernière application est d'autant plus importante si par la suite on souhaite développer des architectures sans couche d'arrêt. Cependant, quelque soit le procédé de gravure du diélectrique choisi, la présence des pores favorise la diffusion (estimée à environ 10 nm) d'espèces fluorées ou carbonées sur les flancs. Malgré cette diffusion, il a été montré que la gravure d'un matériau de type SiOCH poreux n'a pas un impact critique vis à vis de la modification du diélectrique et donc de ses propriétés, contrairement à l'étape de retrait résine qui devient critique. Les mécanismes de modification de SiOCH poreux semblent similaires à ceux déjà observés pour SiOCH non poreux. Mais contrairement au matériau non poreux, la modification s'effectue ici plus en volume après exposition aux plasmas O_2 , NH_3 , N_2/H_2 (elle est même totale pour les chimies oxydantes étudiées dans l'IRIDIATM). Contrairement à toutes idées reçues, des tests électriques ont montré un meilleur produit RC pour la chimie NH_3 qui modifie considérablement le SiOCH contrairement à une chimie réductrice H_2/He qui n'endommage pas le matériau. Cette différence s'explique par cette importante couche perturbée composée d'azote qui limite la diffusion de la barrière TiN. Ces différents résultats mettent en évidence les nouveaux enjeux des étapes de retrait résine. En effet, il ne s'agit plus comme pour le SiOCH non poreux de développer de nouvelles chimies ne modifiant pas le matériau, il faut

également pallier au problème de diffusion de la barrière de TiN. Il est nécessaire de trouver un compromis entre une modification latérale du matériau poreux limitant la diffusion du TiN et l'augmentation de la constante diélectrique.

Pour résoudre ce problème, différentes solutions peuvent-être envisagées comme par exemple le développement de nouvelle chimie de retrait résine en deux temps. Une première étape consisterait à enlever la résine sans endommager le matériau (par exemple une chimie H₂/He) puis de réaliser une couche protectrice limitant la diffusion du TiN (réalisée par plasma N₂). Une autre alternative consisterait à développer de nouvelles chimies permettant de retirer la résine tout en modifiant le matériau de manière "constructive" afin de limiter cette diffusion du TiN. C'est à dire enrichir le matériau en carbone plutôt que de le consommer (cas de la chimie NH₃).

Afin de pallier aux différents problèmes d'intégration de ces matériaux poreux, de nouveaux matériaux sont en cours de développement. Ces matériaux prometteurs présentent la particularité de conserver les porogènes tout au long des différentes étapes de l'intégration et ne sont libérés qu'en dernier lieu. Ces matériaux conservent ainsi les avantages des matériaux denses et poreux palliant ainsi les problèmes rencontrés (en théorie) au cours de l'intégration des matériaux poreux.

ANNEXES

Annexe 1 : Analyses par faisceau d'ions

**Annexe 2 : Microscopie électronique en
Transmission et Spectroscopie de perte
d'énergie**

ANNEXE 1

Analyses par faisceau d'ions

Analyse par rétrodiffusion élastique (RBS)

Cette technique permet de connaître la composition absolue d'un échantillon.

Le principe de l'analyse par rétrodiffusion élastique (RBS pour *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) utilise le phénomène de collision élastique entre un faisceau de particules incidents et les atomes de la cible (échantillon). Généralement, la cible est bombardée par un faisceau monochromatique d'ions légers tels que l'hydrogène ou l'hélium (énergie entre 1 et 4 MeV). Les interactions ions/atomes seront d'autant plus fortes que la masse des éléments sera grande. L'analyse des particules rétrodiffusées permet d'obtenir des informations sur les masses présentes dans la cible et leurs concentrations.

L'analyse est directement quantitative, sans qu'il soit nécessaire de passer des étalons. Cette méthode est bien adaptée à la détection d'éléments lourds, présents en faible quantité dans un substrat.

Les analyses RBS ont été réalisées par D. Jalabert.

ANNEXE 2

Microscopie électronique en transmission et Spectroscopie de perte d'énergie

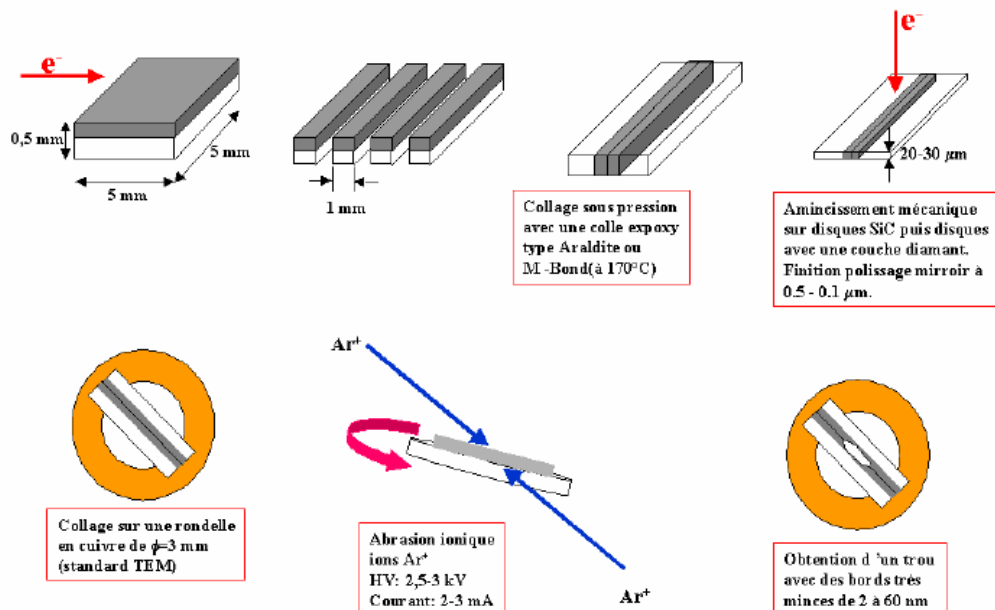
Principe

La Microscopie électronique en transmission (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) consiste à envoyer un faisceau d'électrons de quelques centaines de keV d'énergie sur un échantillon aminci (lame). A la sortie de la lame mince, nous observons un faisceau transmis et des faisceaux diffractés par les plans cristallographiques de l'échantillon placés dans les conditions de diffraction de Bragg. La caractérisation par TEM permet une analyse morphologique, une différenciation des couches, une mesure précise de l'épaisseur et une étude par diffraction électronique de la structure cristalline du film. Elle permet aussi de visualiser les défauts cristallins.

Les lames ont été préparées par une technique de « cross section » classique¹ (figure suivante):

- Collage face contre face de deux morceaux de l'échantillon avec de la colle M-Bond, polymérisation de la colle à 170 °C pendant 20 min.
- Découpage en barreaux de 3 mm de longueur et de 1 mm de section
- Amincissement mécanique par polissage sur disques diamantés jusqu'à une épaisseur de 20-30 µm.
- Amincissement par un faisceau d'ions basse tension (3-3,2 kV) à la température ambiante.

La préparation des lames peut aussi se faire par FIB (*Focus Ion Beam*) pour des substrats présentant des motifs. Le FIB est un équipement capable de creuser localement le substrat par bombardement d'ions galium énergétiques à la surface de l'échantillon. L'avantage de ce mode de préparation est la possibilité de choisir exactement la zone d'analyse.



Préparation des échantillons TEM (section transverse par amincissement ionique).

Spectroscopie de perte d'énergie (EELS)

Le principe de la spectroscopie de perte d'énergie (EELS pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*) repose sur l'analyse en énergie les électrons qui ont traversés la lame. La perte d'énergie entre les électrons incidents et transmis permet d'identifier les éléments chimiques.

La microscopie électronique en mode balayage (STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy*) effectuée sur des sections transverses, et couplée aux spectroscopies de pertes d'énergie des électrons primaires EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) est une technique parfaitement adaptée à l'étude des interfaces. En effet, grâce à la taille extrêmement réduite du faisceau électronique (0,23 nm), il est possible de réaliser des cartographies de la nature chimique des interfaces.

Les éléments sont identifiés à partir des valeurs de perte d'énergie à l'aide de la référence².

Les analyses EELS ont été réalisées par D. Lafond et J.P. Barnes.

1 N. G. Chew, A. G. Gullis, *Ultramicroscopy* **23**, 175 (1987).

2 C. C. Ahn, O. Krivanek, EELS Atlas Gatan and HREM Facility Center Solid State Science, Arizona State University, Tempe, AZ 85287 USA.