

Limites de l'intégration des masques de gravure et d'un matériau diélectrique hybride pour la fabrication des interconnexions en microélectronique

Julien Ducoté

▶ **To cite this version:**

Julien Ducoté. Limites de l'intégration des masques de gravure et d'un matériau diélectrique hybride pour la fabrication des interconnexions en microélectronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2010. Français. NNT : . tel-00714269

HAL Id: tel-00714269

https://theses.hal.science/tel-00714269

Submitted on 3 Jul 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

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Grenoble

École doctorale : Électronique, Électrotechnique, Automatique et Traitement du Signal
Spécialité : Micro et Nano-Électronique

présentée et soutenue publiquement par

Julien DUCOTÉ

le 29 juin 2010

Limites de l'intégration des masques de gravure et d'un matériau diélectrique hybride pour la fabrication des interconnexions en microélectronique

Composition du jury

Président :	**Philippe FERRARI**	Professeur, Université de Grenoble
Rapporteurs :	**Youssef TRAVALY**	Directeur de programme, IMEC, Leuven
	Pierre RANSON	Professeur émérite, Université d'Orléans
Examinateurs :	**Thibaut DAVID**	Ingénieur-chercheur, CEA/Leti, Grenoble
	René-Louis INGLEBERT	Professeur, Université de Grenoble
	Sylvain BOLLAERT	Professeur, Université de Lille 1
Invités :	**Nicolas POSSÉMÉ**	Ingénieur-chercheur, CEA/Leti, Grenoble
	David GALPIN	Ingénieur, STMicroelectronics, Crolles

Directeur de thèse : René-Louis INGLEBERT
Co-encadrants : Thibaut DAVID, Nicolas POSSÉMÉ

Thèse réalisée dans le cadre d'un accord CIFRE entre :
– STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, 38926 Crolles
– CEA/Leti/Minatec, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble
– CNRS/LTM, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble

Remerciements

Voici le temps pour moi d'écrire les dernières lignes de ce manuscrit, les dernières lignes de ces trois années de thèse (ou plutôt quatre), et surtout les dernières lignes de ma longue vie d'étudiant. Alors c'est avec beaucoup d'émotion que je rédige ces quelques remerciements aux personnes qui m'ont permis d'en arriver ici aujourd'hui...

Je souhaite remercier en premier lieu les membres du jury pour le temps et l'attention qu'ils ont consacré à ce travail de thèse. Merci à Philippe Ferrari pour avoir accepté de présider avec enthousiasme ce jury ; aux deux rapporteurs, Pierre Ranson et Youssef Travaly, pour le regard critique qu'ils ont posé sur ce manuscrit et la qualité de leurs remarques ; à Sylvain Bollaert et David Galpin pour leur participation en tant qu'examinateur et invité ; et également à René-Louis Inglebert, mon directeur de thèse, pour la relecture de qualité en un temps record de ce manuscrit, et qui m'a permis d'apporter les corrections finales.

Merci également à Olivier Joubert, directeur du laboratoire des technologies de la microélectronique du CNRS, pour sa participation active à mon projet de thèse, sa présence aux réunions du jeudi, et bien sûr à la prolongation de quelques mois qui m'a permis de terminer cette thèse dans de bonnes conditions. Merci à Christophe Vérove, chef du groupe de R&D gravure à STMicroelectronics, et à Pascal Gouraud pour leur accueil et les échanges que nous avons eu au cours de cette thèse.

Maintenant, au lecteur assidu de ce manuscrit qui s'interroge sur la vie du thésard que j'étais, en dehors des heures passées en salle blanche ou derrière un ordinateur, je lui parlerai d'une période pleine de rencontres, d'échanges scientifiques et humains, assurément des plus enrichissante pour l'étudiant que j'étais. Car il faut le souligner ici, une thèse est une aventure humaine autant qu'une aventure scientifique.

Je lui parlerai tout d'abord d'un encadrement détonnant et au nom révélateur, l'équipe TNT pour Thibaut, Nicolas et Thierry. Trois caractères, trois personnages, qui ont toujours su trouver les formules pour me faire avancer. Thierry, le plus calme, a toujours répondu présent au cours de ces années ; Nicolas, infiltré à STMicroelectronics (et maintenant à IBM), dynamique et fortement impliqué dans mes travaux, a joué un rôle déterminant pendant la dernière année et dans la correction de ce manuscrit ; et enfin Thibaut, mon référent au quotidien, disponible, indispensable pour préparer une bonne présentation, et toujours de bon conseil pour guider mes recherches. Je leur adresse mes remerciements les plus chaleureux.

Je lui parlerai également de mes compères anciens thésards de la gravure Back-End avec qui j'ai eu le plaisir de partager en partie ces quatre dernières années. Maxime Darnon, jeune chercheur qui a fini par revenir aux sources du côté du LTM, et dont l'aide a été précieuse pour la préparation de ma soutenance. Régis Bouyssou, mon camarade thésard avec qui j'ai eu la chance de partager les réunions du jeudi, les présentations, les conférences, les hauts et les bas. Enfin Fanny Bailly, qui m'a pris sous aile à mon arrivée, m'a formé sur les divers équipements, donné des conseils et soutenu pendant la rédaction ; je repense avec beaucoup de nostalgie à ces premiers mois passés à ses côtés.

Je mentionnerai également les deux labos dans lesquels j'ai évolué, le L2MA et le LTM, peuplés de gens forts sympathiques. Des camarades thésards du L2MA qui ont partagé mes trois bureaux (la thèse est aussi une histoire de mobilité), Alexandre Dominget, Karim Sidi Ali Cherif, Mariana Amuntencei, Sabrina Bilouk, Olivier Gourhant, Jean-Christophe Coiffic, Sébastien Loubriat et Yoann Bernard. Et puis tous les autres du L2MA qui ont permis de traverser cette aventure dans la joie et la bonne humeur : Julien Cuzzocréa, Kavita Surana, Vincent Carreau, Maxime Rousseau, Tifenn Descorps, Mylène Savoie, Cédric Charles-Alfred, Romain Hurand, David Bouchu. Il y a aussi tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ces travaux, Aziz Zenasni, Vincent Jousseaume, Frédéric Gaillard, Samuel Gall, Marc Guillermet, Philippe Brun, Fabrice Nemouchi, Sébastien Barnola et les autres, Paul-Henri Haumesser, Valentina Ivanova, Carole Pernel et Ponpon. Il y a aussi ceux du LTM, capables d'organiser des journées scientifiques inoubliables : Erwine Pargon, Laurent Vallier, Malou, Kevin Menguelti, Laurent Azarnouche, Mickaël Martin, Bernard Pelissier.

Et puis je lui citerai les amis qui partagent toutes les autres activités du thésard : Seb, Hugo, Rémi, Rulie, Merlooze, Jojo, Michel, Tom, Claire, Dino, Émilie, Guido, Guilloux, le Couz, Yannick, Aurélien...

Enfin, puisque trois années de thèse ne se vivent pas qu'au labo, je lui expliquerai combien ma famille et celle qui partage mon quotidien ont su me soutenir, me féliciter et me réconforter parfois. Je remercierai ma grande sœur pour m'avoir ouvert la voie des grandes études, son soutien et ses encouragements. Je remercierai mes parents pour m'avoir fait ainsi, pour les merveilleuses années d'études à Grenoble et le goût d'apprendre qu'ils m'ont insufflé. Enfin, je remercierai Christelle, sa présence à mes côtés, ses encouragements, ses mots et son soutien m'ont permis d'aller de l'avant et de finir ces travaux.

Sommaire

Introduction **1**

1 Défis des interconnexions en microélectronique **5**
1.1 Les interconnexions dans les circuits intégrés 6
1.2 Problématiques des interconnexions 7
1.2.1 Rappel sur la propagation du signal dans le transistor MOS . . 7
1.2.2 Délai de propagation du signal dans les interconnexions 8
1.2.3 Diaphonie et puissance consommée 9
1.3 Solutions technologiques 10
1.3.1 Diminution de la résistivité du métal 10
1.3.2 Réduction de la constante diélectrique 11
1.4 Défis de l'intégration du cuivre et des matériaux low-k 19
1.4.1 Structure damascène cuivre/low-k 19
1.4.2 Enjeux de l'étape de gravure 20
1.4.3 Nettoyage 35
1.4.4 Métallisation 35
1.4.5 Polissage mécano-chimique 38
1.4.6 Fiabilité des structures 39
1.5 Une intégration alternative : l'approche hybride 42
1.6 Objectifs de la thèse 43

2 Dispositifs expérimentaux et développements de procédés de gravure **45**
2.1 Matériaux étudiés 45
2.1.1 Les diélectriques à faible permittivité 45
2.1.2 Le masque métallique 47
2.1.3 Le masque organique 47
2.2 Principales techniques de caractérisation 48
2.2.1 Spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier – FTIR . . 48
2.2.2 Éllipsométrie porosimétrique – EP 53
2.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X – XPS 56
2.2.4 Mesure de contrainte résiduelle : méthode du rayon courbure . 62
2.2.5 Microscopie à force atomique en trois dimensions : CD-AFM . . 65
2.3 Réacteurs et procédés de gravure 74
2.3.1 Plateforme de gravure métal – Lam Metal45™ 74
2.3.2 Réacteur de gravure diélectrique – Lam Flex45™ 76
2.3.3 Réacteur de gravure post-décharge – Shibaura RPA™ 80

2.3.4 Développement de la gravure du tri-couche 82
2.3.5 Gravure des diélectriques avec le masque en nitrure de titane . 90
2.3.6 Plasmas de post-traitements 92
2.3.7 Gravure des diélectriques avec le masque organique 93
2.3.8 Retrait du masque organique 96
2.3.9 Bilan 102

3 Intégrité des structures de petites dimensions et transfert de rugosité de bord de ligne 103
3.1 Extensibilité des masques métalliques et organiques pour les futures technologies 103
3.1.1 État de l'art 103
3.1.2 Origine de la déformation des structures 104
3.1.3 Solutions 108
3.1.4 Bilan 122
3.2 Étude du transfert de rugosité de bord de ligne 124
3.2.1 Motivations 124
3.2.2 Limitations du CD-AFM : usure des pointes 126
3.2.3 Protocole expérimental 130
3.2.4 Expériences sur le transfert de rugosité de bord de ligne 132
3.2.5 Discussion 137
3.3 Conclusion et perspectives 139

4 Intégration d'un diélectrique hybride pour la fabrication des interconnexions 143
4.1 Mécanismes de gravure du matériau hybride 145
4.1.1 Gravure en chimie fluorocarbonée 146
4.1.2 Traitements plasmas post-gravure 149
4.2 Intégration du matériau hybride avec libération de porogènes après gravure 154
4.2.1 Efficacité du retrait des porogènes après gravure 154
4.2.2 Efficacité du retrait des porogènes après gravure et attaque HF 155
4.2.3 Retrait des porogènes dans les structures intégrées 160
4.2.4 Bilan sur l'approche hybride avec libération des porogènes après gravure 163
4.3 Intégration du matériau hybride avec libération de porogènes après métallisation 164
4.3.1 Polissage mécano-chimique sur le matériau hybride 165
4.3.2 Retrait des porogènes 167
4.3.3 Caractérisations électriques 173
4.3.4 Bilan sur l'approche hybride avec libération des porogènes après métallisation 178

Conclusion et perspectives 181

Bibliographie 185

Glossaire **199**

A Contraintes dans les couches minces **201**

B Spectroscopie d'émission optique **205**

C Microscopie électronique à balayage **207**

Liste des figures **211**

Liste des tableaux **219**

Notre tête est ronde pour permettre à la pensée de changer de direction.

Francis Picabia

Introduction

Le développement conjoint de la microélectronique et de l'informatique, a sans conteste conduit aux profonds changements de mode de vies des hommes au cours de la seconde moitié du XX^{e} siècle. En 50 ans à peine, les domaines d'applications de la microélectronique se sont diversifiés et font désormais partie du quotidien de chacun : ordinateur, téléphonie mobile, automobile, médical, etc. Ces avancées spectaculaires ont été possibles grâce à des investissements massifs en recherche et développement. Depuis le début de la microélectronique, ces recherches visent à fabriquer des microprocesseurs toujours plus performants et à moindre coût en miniaturisant les dispositifs.

Jusqu'aux années 1990, la miniaturisation des transistors MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur), principalement utilisés pour l'électronique numérique et la réalisation d'opérations logiques, a permis l'accroissement des performances des circuits intégrés en augmentant leur vitesse de fonctionnement et leur nombre par puce. Depuis quelques années, la réduction des dimensions des transistors fait apparaître des effets parasites jusqu'alors négligeables. L'introduction de matériaux métalliques pour la partie conductrice de la grille et de matériaux à forte permittivité pour le diélectrique de la grille, en remplacement du couple silicium/oxyde de silicium jusqu'alors utilisé, est devenue nécessaire et constitue la plus grande évolution dans les technologies de la microélectronique.

Cependant, les performances des circuits intégrés sont également dépendantes du temps d'acheminent du signal électrique à l'intérieur du circuit, c'est-à-dire du temps de propagation du signal dans les interconnexions. La première évolution majeure en microélectronique a donc été le passage d'interconnexions en aluminium à des interconnexions en cuivre début des années 2000, plus conductrices et plus résistantes à l'électromigration, et qui a nécessité de revisiter les schémas d'intégration. La seconde évolution concomitante a été l'utilisation de matériaux isolants à plus faible permittivité que l'oxyde de silicium traditionnellement employé. Pour cela, l'oxyde de silicium a été dopé pour diminuer sa permittivité, puis de la porosité a été introduite. Actuellement, des matériaux SiOCH poreux sont

intégrés dans les dispositifs. Les difficultés d'intégration de ces matériaux poreux sont devenus l'un des principaux défis de la recherche et développement sur les interconnexions. En effet, la porosité des matériaux pose de nombreux problèmes technologiques en terme d'intégration ; citons par exemple, leur sensibilité à la gravure plasma, aux traitements chimiques et leur fragilité mécanique. De plus, les dimensions des interconnexions requises pour les futures technologies telles que la technologie 32 nm sont inférieures à 60 nm pour la largeur d'une ligne métallique. Le contrôle dimensionnel des structures devient un facteur déterminant pour la poursuite de la miniaturisation.

Ce travail de recherche s'intéresse à l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions. Pour fabriquer ces interconnexions, les motifs insolés dans une résine photosensible par lithographie sont transférés par gravure plasma dans un matériau masque puis dans le matériau SiOCH poreux. Dans ce cadre, les deux principales stratégies de masquage — métallique et organique — proposées par les industriels ont été étudiées pour l'intégration de SiOCH poreux. L'intégrité mécanique des structures d'interconnexions et le transfert de rugosité après les différentes étapes de gravure sont évalués. Dans ce contexte, deux schémas d'intégration des matériaux SiOCH poreux, alternatifs, sont étudiés : soit le matériau est rendu poreux après l'étape de gravure, soit le matériau est rendu poreux en fin d'intégration après l'étape de métallisation et de polissage mécano-chimique.

Le premier chapitre de ce manuscrit introduit les différents concepts autour de la thématique des interconnexions en microélectronique et définit les notions nécessaires à la compréhension du sujet. Les problématiques de la miniaturisation sont détaillées et les solutions potentielles sont décrites.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ces travaux, et les développements menés pour la gravure de structures d'interconnexions avec un masque organique, au premier niveau de métal en technologie 45 nm.

Le troisième chapitre aborde la thématique de l'intégrité des structures d'interconnexions après gravure pour des dimensions de l'ordre de 50 nm. Les limites des différentes stratégies de masquage sont présentées et des solutions proposées. Les résultats d'une étude exploratoire menée avec un CD-AFM (*Critical Dimension Atomic Force Microscope*) sur le transfert de rugosité de bord de ligne lors de la gravure plasma sont détaillés.

Enfin, le quatrième chapitre présente une solution alternative à l'intégration des matériaux poreux : l'intégration d'un matériau hybride (matrice SiOCH + gé-

nérateur de porosité) selon deux stratégies ; création de porosité après l'étape de gravure ou en fin d'intégration après métallisation et polissage mécano-chimique.

Ces travaux ont été effectués dans le cadre d'une collaboration étroite entre le L2MA (laboratoire des matériaux et modules avancés) du CEA/Leti/Minatec, le groupe de R&D gravure de la société STMicroelectronics et le LTM (laboratoire des technologies de la microélectronique, unité mixte de recherche CNRS-UJF-INPG).

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de thèses précédemment menés au LTM par Nicolas Possémé (2005), Maxime Darnon (2007), Fanny Bailly (2008), Régis Bouyssou (2009) et qui se poursuivent aujourd'hui avec la thèse de Romain Hurand (débutée en 2009).

Chapitre 1

Défis des interconnexions en microélectronique

Depuis plus d'un demi siècle, avec l'invention en 1947 du transistor par les physiciens William Shockley, John Bardeen et Walter Brattain des « Bell Laboratories », et l'invention en 1958 du circuit intégré par Jack Kilby de Texas Instruments, l'industrie de la microélectronique a constamment progressé. Très rapidement, la densité d'intégration et la vitesse de fonctionnement des circuits intégrés ont augmenté exponentiellement, passant de quelques milliers de transistors pour une fréquence d'une centaine de kHz en 1970, jusqu'à plusieurs centaines de millions de transistors et une fréquence de plusieurs GHz de nos jours. Cette évolution suit une loi empirique énoncée par G. Moore en 1965 [Moo65], cofondateur d'Intel, et révisée en 1975 [a], qui prédit un doublement du nombre de transistors par puce tous les deux ans. Cette « loi » a servi de feuille de route pour les industriels qui se sont efforcés d'atteindre cet objectif. Ainsi, ces prévisions se sont révélées étonnamment exactes pendant près de 40 ans puisque le nombre de transistors par microprocesseur a doublé toutes les 1,96 années.

Afin de diminuer le coût des circuits intégrés et d'augmenter leurs performances, les fabricants ont constamment réduit la taille des transistors (diminution du temps de commutation), augmenté leur nombre par puce (accroissement du nombre de fonctionnalités), et augmenté le nombre de circuits réalisés en parallèle (diminution du coût). Pour permettre cette augmentation de performances des circuits intégrés, les technologues ont donc diminué géométriquement les dimensions des transistors ainsi que les interconnexions qui les relient entre eux. Cependant, ces améliorations ont pour conséquence une amplification des effets parasites liés aux transistors et aux interconnexions. Dans le cas des interconnexions,

a. En 1965 G. Moore prédit un doublement de la complexité des circuits d'entrée de gamme tous les ans, il révisera cette tendance en 1975, proposant que le nombre de transistors par puce double tous les deux ans.

ces effets se traduisent notamment par une augmentation du délai de propagation du signal dans les interconnexions, et une augmentation du couplage parasite entre les lignes. La fabrication des interconnexions est donc devenue une étape critique.

1.1 Les interconnexions dans les circuits intégrés

Un circuit intégré est schématiquement constitué de transistors, fabriqués sur un substrat de silicium, isolés électriquement par un diélectrique, et reliés entre eux par des interconnexions métalliques (figure 1.1). En microélectronique, on sépare généralement la partie active de la conception des circuits intégrés (les transistors) de la partie passive (les interconnexions) :

– le *Front End Of Line* (FEOL) avec la fabrication des dispositifs actifs : cette première partie regroupe toutes les étapes de conception des transistors MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) et bipolaires depuis le substrat de silicium jusqu'aux plots de tungstène permettant de contacter les drains, sources et grilles (cas du MOS) et les bases, émetteurs et collecteurs (cas du bipolaire) des transistors au premier niveau de métallisation ;
– le *Back End Of Line* (BEOL) avec la fabrication des interconnexions : cette seconde partie regroupe la fabrication des lignes métalliques connectant les transistors entre eux et isolées par un diélectrique.

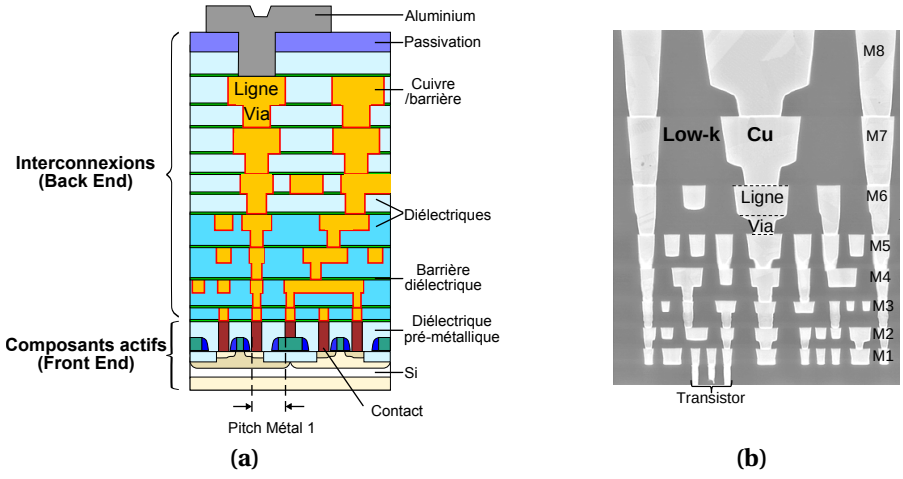


Figure 1.1 – (a) Coupe schématique et (b) coupe observée au microscope électronique à balayage (MEB) d'un circuit intégré (STMicroelectronics).

Avec l'augmentation croissante de la densité d'intégration (jusqu'à plusieurs centaines de millions de transistors par puce actuellement), les interconnexions sont disposées sur plusieurs niveaux (jusqu'à une dizaine), et sont reliés entre eux par des vias. Afin d'optimiser le fonctionnement des circuits, les niveaux d'interconnexions sont regroupés en trois classes principales et hiérarchisées selon leurs spécificités [b] : architecture, dimensions et échelles de temps mises en jeu entre les éléments connectés. Le tableau 1.1 fournit les principales caractéristiques des interconnexions pour une technologie 45 nm.

Tableau 1.1 – Principales caractéristiques des interconnexions pour une technologie 45 nm.

Type d'interconnexions	**Rôle**	**Matériau diélectrique**	**Dimensions** $l \times h$ (nm)	**Longueur des lignes**
locales (niveau 1 à 5)	connexion des transistors adjacents et fonctions logiques	low-k poreux	70×140	centaine de nm à µm
intermédiaires (niveau 6 à 7)	connexion des blocs fonctionnels et signal d'horloge	low-k poreux	140×330	quelques mm
globales (niveau 8 à 9)	lignes de bus, d'alimentation et d'horloge	oxyde de silicium	400×900	plusieurs mm

1.2 Problématiques des interconnexions

Dans un circuit intégré, le temps de propagation du signal provient de deux contributions : le temps de commutation des transistors, et le temps de propagation à travers les lignes d'interconnexions.

1.2.1 Rappel sur la propagation du signal dans le transistor MOS

Pour comprendre l'effet de la miniaturisation sur le temps de commutation des transistors (figure 1.2), nous pouvons déterminer, au premier ordre, le temps de parcours τ d'un électron entre la source et le drain d'un transistor, qui est calculé par [Sko00] :

$$\tau = \frac{L}{v} \quad \text{et} \quad v = \mu \cdot \frac{V_{DS}}{L}$$
$$\tau = \frac{L^2}{\mu \cdot V_{DS}} \qquad (1.1)$$

L la longueur du canal
v la vitesse de dérive des porteurs
μ la mobilité des porteurs
V_{DS} la tension drain-source

b. La hiérarchie qui suit est donnée à titre d'exemple, et ne saurait être générale au vu du nombre et de la diversité des circuits intégrés existants.

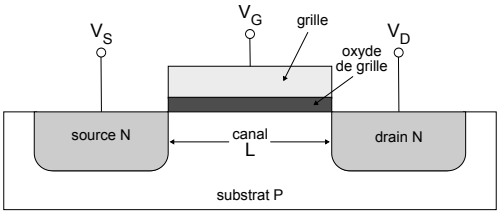


Figure 1.2 – Schéma de principe d'un transistor MOS.

Ainsi, au premier ordre, nous voyons que le délai lié à la commutation des transistors est proportionnel au carré de la longueur du canal. Ce délai diminue donc avec la miniaturisation des dispositifs [c], comme nous pouvons le voir sur la figure 1.3. Avec la diminution constante des dimensions des circuits intégrés le temps de propagation est à présent limité par le temps de retard dans les interconnexions (figure 1.3).

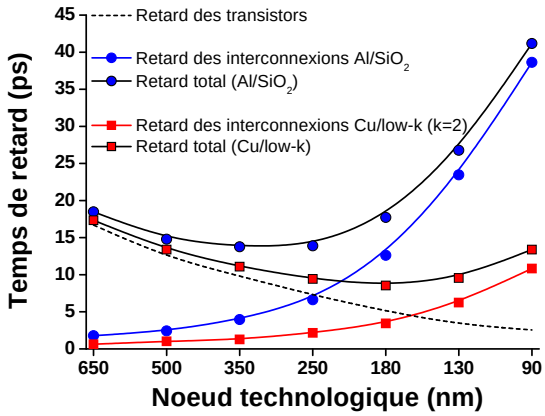


Figure 1.3 – Illustration des contributions des composants actifs et passifs au temps de retard global du circuit en fonction de la génération technologique, pour une architecture de circuit donnée, d'après [Bak06].

1.2.2 Délai de propagation du signal dans les interconnexions

Pour comprendre l'augmentation du délai de propagation du signal dans les interconnexions, nous pouvons schématiser les interconnexions par un modèle RLCG (figure 1.4). Ce modèle est le plus complet et tient compte de la résistance des lignes (R), des effets inductifs (L), de la capacité inter-lignes (C) et des pertes diélectriques (G).

c. Pour être rigoureux il faut tenir compte du temps de retard lié aux différentes résistance d'accès et au chargement de la capacité MOS.

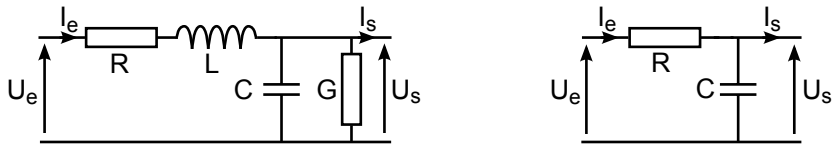


Figure 1.4 – Modèle RLCG des interconnexions et modèle simplifié RC.

Dans le cas de la microélectronique, on utilise pour l'isolation des interconnexions des matériaux présentant des courants de fuite très faibles aux tensions de travail (typiquement $I_f < 10^{-9}\,A\cdot cm^{-2}$ pour des tensions de l'ordre du volt), ce qui permet de négliger les pertes diélectriques par rapport aux pertes métalliques ($G \ll R$). À des fréquences inférieures au GHz, l'effet résistif est prépondérant par rapport à l'effet inductif ($L\omega \ll R$) [Kam07]. On peut donc simplifier le modèle RLCG par un modèle RC (figure 1.4), et le temps de propagation du signal est donc proportionnel au délai RC [d].

On a donc pour une ligne d'interconnexions, une constante de temps caractéristique $\boldsymbol{\tau = RC}$ pour l'établissement du courant dans la ligne, où R est la résistance de la ligne conductrice et C la capacité du diélectrique inter-ligne. Avec la réduction des dimensions (le *scaling* en anglais), la vitesse de commutation des transistors augmente alors que la vitesse de propagation du signal dans les interconnexions diminue, devenant ainsi un problème majeur aujourd'hui [Yam00b, The00].

1.2.3 Diaphonie et puissance consommée

La réduction des dimensions des lignes d'interconnexions génère également d'autres problèmes nuisibles au fonctionnement du circuit intégré.

La diaphonie (ou *crosstalk* en anglais) [DB99], correspond à l'apparition d'un signal parasite sur une ligne lorsqu'il y a un changement d'état électrique d'une ligne voisine. Cet effet est néfaste au fonctionnement du circuit puisqu'il peut causer des erreurs dans la transmission des données et augmenter le temps de propagation du signal. La diaphonie dépend fortement de la capacité inter-ligne ; minimiser cette capacité permet de réduire les effets de la diaphonie.

D'autre part, l'augmentation de la densité d'intégration et de la fréquence de fonctionnement des dispositifs joue un rôle majeur sur la puissance consommée.

d. Avec l'augmentation de la fréquence de fonctionnement des dispositifs, les effets inductifs ne sont plus négligeables et sont évidemment pris en compte dans le design du circuit.

Nous pouvons distinguer deux contributions à cette puissance consommée dans un circuit : la puissance statique et la puissance dynamique.

La puissance statique est relative au courant de fuite au niveau des transistors lorsqu'ils sont en position bloquante, et au courant de fuite dans les interconnexions. Les isolants utilisés au niveau des interconnexions ont des pertes diélectriques très faibles, comme nous l'avons mentionné précédemment.

La puissance dynamique correspond à la puissance consommée par le circuit à chaque activation des interconnexions ; elle est donnée par l'équation 1.2. La puissance dynamique dépend de α, le taux d'activité de la ligne ($0 \leq \alpha \leq 1$), de C la capacité inter-ligne, f la fréquence d'utilisation de la ligne et V_{DD} la tension d'alimentation du circuit.

$$P_{dyn} = \alpha \cdot C \cdot f \cdot V_{DD}^2 \tag{1.2}$$

La puissance consommée est un facteur déterminant dans les circuits intégrés, particulièrement pour les applications nomades. Avec l'évolution des technologies, la fréquence de fonctionnement augmente permettant d'améliorer les performances des dispositifs. Pour limiter la consommation de ces circuits, des solutions consistent à diminuer les courants de fuite aux niveaux des transistors et des interconnexions, et à diminuer la tension d'alimentation et la capacité des isolants inter-ligne.

1.3 Solutions technologiques

Nous venons de voir que le temps de propagation dans les interconnexions, la diaphonie et la puissance dynamique deviennent les facteurs limitant les performances des circuits intégrés. Nous allons voir dans cette partie comment diminuer ou conserver ces contributions, en particulier le temps de propagation défini par $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{RC}$.

Pour cela nous disposons de deux leviers : diminuer la résistivité du métal et diminuer la permittivité de l'isolant inter-ligne.

1.3.1 Diminution de la résistivité du métal

Au commencement, les interconnexions étaient fabriquées en aluminium. Ce matériau présente une faible résistivité ($\rho_{Al} = 2,65\ \mu\Omega \cdot cm$), et est compatible avec les matériaux utilisés en microélectronique comme Si et SiO_2. À partir des technologies $0,13\ \mu m$ à STMicroelectronics, l'aluminium est remplacé par le cuivre qui

présente l'avantage d'avoir une résistivité plus faible ($\rho_{Cu} = 1,67\ \mu\Omega\cdot cm$), permettant ainsi de réduire le délai RC. En effet, la résistance R d'une ligne conductrice est donnée par :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} \qquad (1.3)$$

ρ la résistivité du métal
L la longueur de la ligne
S la section de la ligne

Ainsi le passage de l'aluminium au cuivre permet de réduire la résistance globale des lignes et donc le délai $\tau = RC$. De plus, le cuivre permet une meilleure résistance à l'électromigration.

Néanmoins, l'introduction du cuivre dans les interconnexions nécessite de revisiter les schémas traditionnels d'intégration. En effet, le cuivre peut diffuser dans les diélectriques de type SiO_2 [SD93]. Il est donc nécessaire de l'encapsuler avec un matériau jouant le rôle de barrière à la diffusion, sans que celui-ci ne dégrade les propriétés du cuivre ou du diélectrique. De plus, le cuivre se grave difficilement et ne forme pas de composés volatils à température ambiante [Sch83, How91, Lee97].

L'autre levier pour minimiser ce délai consiste à réduire la capacité du diélectrique inter-ligne.

1.3.2 Réduction de la constante diélectrique

Jusqu'à la technologie $0,18\ \mu m$, le SiO_2 était utilisé comme isolant dans les interconnexions à STMicroelectronics. L'oxyde de silicium présente de nombreuses caractéristiques physiques intéressantes au niveau de l'intégration technologique et de l'isolation électrique : il est très peu réactif chimiquement (ne réagit qu'avec l'acide fluorhydrique), et stable thermiquement (jusqu'à des températures supérieures à 1000 °C, possède une forte tenue mécanique (module d'Young supérieur à 50 GPa) ; il a un champ de claquage élevé (6 à $10\ MV\cdot cm^{-1}$) ainsi qu'une densité de courant de fuite très faible (inférieur à $10^{-10}\ A\cdot cm^{-2}$ mesurée à $1\ MV\cdot cm^{-1}$), et enfin une permittivité relative (souvent appelée constante diélectrique) comprise entre 3,9 et 4,2 suivant la méthode de dépôt. On peut également rappeler que les techniques de dépôt du SiO_2 sont largement maîtrisées, et qu'il se grave facilement en chimie fluorée [SR98].

Afin de réduire le délai de propagation $\tau = RC$ dans les interconnexions, des matériaux diélectriques à faible permittivité ont été introduits comme isolant inter-lignes (le terme « faible » signifiant plus faible que pour le SiO_2). En anglais on

utilise communément les lettres k ou κ pour désigner la permittivité relative des matériaux, et on utilise donc le terme de matériaux *low-k* lorsque l'on parle des matériaux à faible permittivité [e]. Afin de comprendre l'intérêt de ces matériaux, nous allons nous intéresser en premier lieu à l'origine de cette constante diélectrique.

1.3.2.1 Origine de la constante diélectrique

Un diélectrique a la propriété électromagnétique fondamentale d'être polarisable par un champ électrique appliqué.

Dans le cas des matériaux isolants solides, les porteurs de charges sont en majorité des charges liées (électrons et ions) qui ne peuvent donc pas se déplacer librement. Néanmoins, sous l'effet d'un champ électrique ces porteurs peuvent s'orienter ou se « déplacer » créant une polarisation dans le matériau. Dans le cas général, la polarisation du diélectrique possède trois contributions : la polarisation électronique, ionique et dipolaire (figure 1.5) [Fou00] :

1. **La polarisation électronique** correspond à la déformation du nuage électronique par rapport au noyau sous l'effet du champ électrique. Le barycentre des charges négatives (les électrons) ne se trouve plus confondu avec le barycentre des charges positives (le noyau) : un moment dipolaire est créé.
2. **La polarisation ionique** est le résultat du déplacement mutuel des ions positifs et négatifs présents dans le matériau lorsqu'un champ électrique est appliqué. L'allongement ou le rétrécissement de la liaison ionique provoque une modification du moment dipolaire.
3. **La polarisation dipolaire** provient de l'orientation préférentielle des dipôles permanents sous l'action du champ électrique. En l'absence de ce champ, les dipôles se distribuent arbitrairement et le moment dipolaire macroscopique moyen est nul.

Entre la polarisation $\vec{P}$, la permittivité du matériau k et le champ électrique appliqué $\vec{E}$, on a la relation suivante (pour un diélectrique linéaire isotrope) :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (k-1)\vec{E} \quad \text{avec } \varepsilon_0 \text{ est la constante diélectrique du vide.} \tag{1.4}$$

e. En réalité il s'agit d'un abus de langage, la lettre k désignant la permittivité complexe, comprenant les pertes diélectriques. On utilise en microélectronique « permittivité » pour désigner la « permittivité relative », ce que nous ferons par la suite ; et nous utiliserons indépendamment le terme ε_R ou k pour désigner cette permittivité relative.

La polarisation $\vec{P}$ est reliée au nombre de molécules N par unité de volume et au champ électrique local $\vec{E_l}$ par la relation :

$$\vec{P} = N \cdot \alpha \cdot \vec{E_l} \quad \text{où } \alpha \text{ est la polarisabilité du matériau.} \tag{1.5}$$

La permittivité relative d'un matériau dépend donc de la polarisabilité des atomes et molécules qui le constitue et également de sa masse volumique. En d'autres termes, pour obtenir un matériau isolant avec une faible constante diélectrique, il faut avoir un matériau avec une polarisabilité faible (par exemple contenant des liaisons peu polaires), et avec une masse volumique la plus faible possible (pour diminuer le nombre d'atomes/molécules dans le matériau).

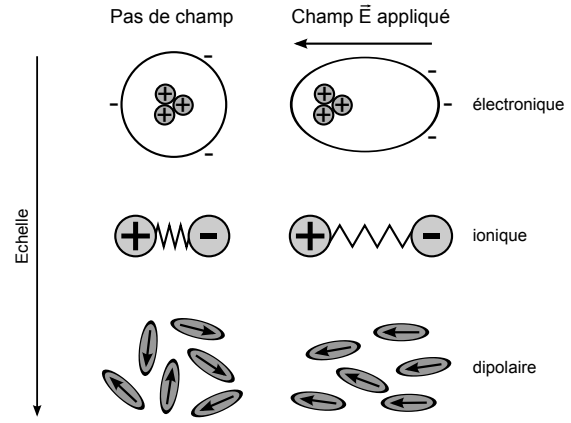


Figure 1.5 – Les principaux mécanismes de polarisation : électronique, ionique et dipolaire.

1.3.2.2 Propriétés requises pour les matériaux low-k

Pour être intégré, le matériau low-k doit satisfaire plusieurs conditions ; en particulier être hydrophobe, stable mécaniquement, thermiquement, physiquement et chimiquement lors des différents procédés d'intégration et enfin compatible avec les autres matériaux intégrés.

- **Hydrophobicité** : de l'eau peut diffuser à l'intérieur du matériau au cours des différents procédés d'intégration ou lors des remises à l'air. L'eau contient des liaisons fortement polaires O−H et possède donc une constante diélectrique très élevée de l'ordre de 80. Une très faible quantité d'eau présente dans le matériau se traduit par une augmentation importante de sa constante diélectrique.
- **Stabilité mécanique** : le matériau low-k doit supporter les contraintes mécaniques des étapes de polissage mécano-chimique en fin d'intégration d'un

niveau de métal. De plus, le matériau doit supporter les contraintes induites par les différences de coefficient de dilatation thermique des autres matériaux. Il doit également résister aux étapes de conditionnement finales (*packaging* et *bonding*).

- **Stabilité thermique** : le budget thermique au cours des procédés BEOL est de 450 °C. Le matériau low-k doit donc être déposé à une température inférieure ; et rester stable à ces températures.
- **Stabilité physique et chimique** : le matériau low-k ne doit pas être dégradé par les différents traitements au cours de l'intégration — gravure plasma, nettoyage, métallisation, polissage mécano-chimique.
- **Compatibilité avec les autres matériaux** : le matériau low-k doit avoir les propriétés d'adhésion adéquates, ne pas réagir avec les autres matériaux et avoir un coefficient de dilatation du même ordre de grandeur que les autres matériaux intégrés.

Ce cahier des charges est assez exigeant et se traduit dans la réalité par un compromis entre tous ces pré-requis. Nous allons maintenant présenter les matériaux low-k existants.

1.3.2.3 Développement de matériaux low-k

Les matériaux low-k peuvent être classés en deux catégories principales : les polymères organiques et les matériaux à base d'oxyde de silicium [Tre98, Mae03].

Les matériaux organiques

Les couches à base de polymères organiques [Mai04a, Mai04b] sont composés de longues chaînes carbonées et présentent une densité plus faible que le SiO_2. De plus les liaisons carbonées sont moins polaires que les liaisons Si−O. On peut ainsi obtenir des couches avec une constante diélectrique inférieure à 2,0. Mais ces couches ont des propriétés d'adhérence souvent faibles, et un promoteur d'adhérence doit alors être utilisé, ce qui complique l'intégration et augmente la constante diélectrique globale. De plus ils présentent un caractère hydrophile difficilement compatible avec une intégration en microélectronique à cause des problèmes de corrosion générés au niveau des lignes métalliques (particulièrement dans le cas des polymères fluorés, avec la formation d'acide fluorhydrique) ; et généralement une faible conductivité thermique. Enfin, ces matériaux ont de faibles propriétés mécaniques comparées au SiO_2 rendant leur intégration souvent impossible.

Ces couches organiques furent de bons candidats pour remplacer les oxydes de silicium, mais présentent de nombreux inconvénients pour leur intégration, ce qui explique leur abandon au profit des matériaux organosiliciés, c'est-à-dire à base d'oxyde de silicium.

Les matériaux à base d'oxyde de silicium

Pendant de nombreuses années, l'oxyde de silicium était l'isolant par excellence en microélectronique, utilisé aussi bien pour l'oxyde de grille des transistors, leur isolation latérale, que pour isoler les interconnexions. C'est donc vers des dérivés d'oxyde de silicium que les industriels se sont tournés pour l'isolation des interconnexions.

Nous présentons dans la partie qui suit les différentes voies possibles pour réduire la constante diélectrique des couches à base d'oxyde de silicium, schématisées sur la figure 1.6 [Sha04].

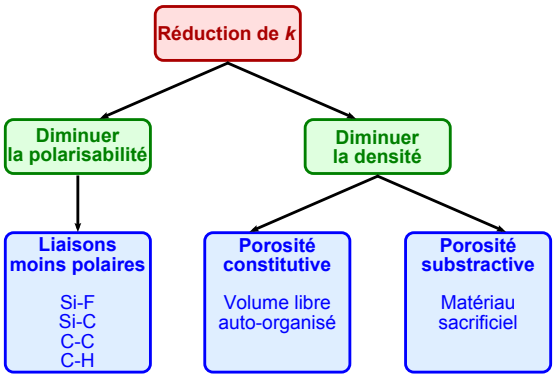


Figure 1.6 – Les possibilités pour réduire la constante diélectrique k d'un matériau.

La première voie consiste à diminuer la polarisabilité du matériau en remplaçant une partie des liaisons Si−O polaires par des liaisons moins polaires du type Si−F, Si−C ou à introduire des liaisons C−C et C−H. La seconde voie consiste à diminuer la densité du matériau, et donc à réduire le nombre de liaisons par unité de volume dans le matériau.

– Liaisons Si−F : ce type de liaison est moins polaire que la liaison Si−O ce qui permet de diminuer la constante diélectrique du matériau [Alo05]. De plus le fluor est monovalent, les liaisons Si−F sont donc des liaisons terminales ; la densité du matériau est donc plus faible que pour le SiO_2, ce qui contribue à la diminution de la constante diélectrique du matériau. La quantité de fluor introduite dans le matériau doit cependant être limitée, car le fluor réagit avec l'eau lors des étapes de

nettoyage humide pour former de l'acide fluorhydrique, provoquant la corrosion des lignes de cuivre et la gravure du diélectrique [Pas97].

On obtient ainsi des matériaux avec des constantes diélectriques comprises entre 3,2 et 3,8. Ces types de matériau sont appelés FSG (*Fluorinated Silica Glass*), souvent notés SiOF.

– Liaisons Si−CH_3 : l'introduction de groupements organiques, tels que les méthyles $-CH_3$, dans les oxydes de silicium permet de réduire la polarisabilité du matériau. Les liaisons Si−C et C−H sont peu polaires, et Si−CH_3 est un groupement terminal ce qui diminue la densité du matériau. Cette diminution de densité provient également de l'encombrement stérique du groupement $-CH_3$. On peut ainsi obtenir des matériaux avec une constante diélectrique autour de 3,0. Ce type de matériau porte divers noms dans la littérature (SiOCH, SiCOH, *silicon oxicarbide*, *organosilicate glass*, *carbon-doped oxide*, etc.), nous retiendrons le plus utilisé, SiOCH [Gri99, Yam00a, Kim00, Han01, Zen03].

Parmi les SiOCH, nous pouvons distinguer deux catégories de matériaux : les matériaux à base de silice et les matériaux à base de polysilsesquioxane. Les matériaux à base de silice ont une structure amorphe similaire à celle de l'oxyde de silicium avec des liaisons Si−O remplacées par des liaisons Si−CH_3. Les matériaux à base de polysilsesquioxane ont une formule générale $(R{-}SiO_{3/2})_n$, où le substituant R est généralement, pour les applications en microélectronique, de l'hydrogène (HSQ, *hydrogensilsesquioxane*) ou des méthyles (MSQ, *methylsilsequioxane*) [Ban95]. Ces matériaux ont généralement des structures en cage ce qui augmente le volume libre de la structure. Ces structures étant néanmoins métastables, il en résulte généralement un matériau avec une structure mixte tétraédrique et en cage plus ou moins réticulée.

La figure 1.7 donne une représentation schématique de la structure des matériaux SiOCH [Mae03].

– Porosité : afin de réduire plus encore la constante diélectrique des matériaux, il faut diminuer leur densité. Pour cela on introduit de la porosité dans les matériaux. Comme mentionné sur la figure 1.6, il existe deux moyens de rendre les matériaux poreux.

La porosité constitutive se réfère aux matériaux auto-assemblés (c'est-à-dire qui s'auto-organisent pendant leur croissance [Hat06]) et à la porosité qui est générée par le volume libre des atomes ou molécules présentes. C'est par exemple le cas lors du remplacement d'un atome d'oxygène d'une liaison Si−O par un groupement méthyle, formant une liaison Si−CH_3, et possédant un encombrement sté-

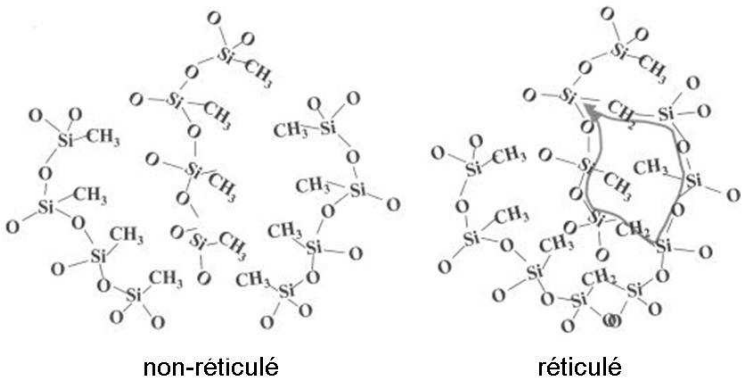


Figure 1.7 – Représentation schématique de la structure d'un matériau SiOCH.

rique plus important que celui de l'oxygène.

La porosité soustractive consiste à introduire lors du dépôt de la couche, une phase sacrificielle qui sera retirée par un traitement pour générer de la porosité. Pour cela on réalise un co-dépôt de deux précurseurs ; l'un sert à la formation de la matrice SiOCH et l'autre est une phase sacrificielle dispersée dans la matrice, constituée de polymères organiques, les porogènes (*porogen* en anglais, de la contraction de *porosity generator*). Le matériau contenant les porogènes est appelé matériau hybride, que l'on nommera par la suite h-SiOCH. Un traitement thermique, ou thermique assisté par rayonnement ultraviolet (UV), ou assisté par plasma d'hydrogène [Zen08a] permet ensuite l'élimination du porogène et la réticulation de la matrice SiOCH. La figure 1.8 schématise le principe d'élaboration de ces matériaux par l'approche dite « porogène ».

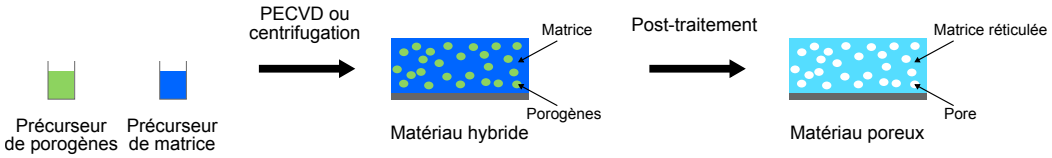


Figure 1.8 – Schéma de principe de l'approche porogène.

Avec ce type d'approche on peut obtenir des matériaux avec une constante diélectrique de 2,1 [Gou07, Jou09]. On désigne généralement ces matériaux par les termes *ultra low-k* (ULK) ou *extrem low-k* (ELK) [f] ; par la suite nous désignerons ces types de matériaux par le terme p-SiOCH.

La figure 1.9 présente les différents types de matériaux low-k intégrés en production à STMicroelectronics en fonction de la génération technologique.

f. Dans la suite du document nous utiliserons *low-k* pour désigner les matériaux à faible permittivité, qu'ils soient poreux ou non.

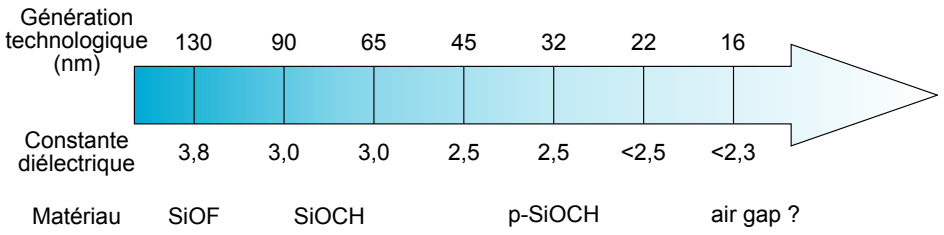


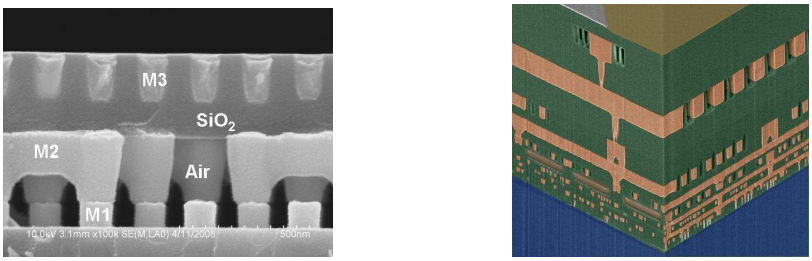
Figure 1.9 – Évolution des matériaux diélectriques intégrés dans les interconnexions par STMicroelectronics.

Le premier type de matériau low-k intégré en production, à partir de la technologie 0,13 µm, est le FSG (noté SiOF). Ensuite pour les technologies 90 et 65 nm a été introduit un SiOCH avec une constante diélectrique autour de 3,0 [Fay02]. Enfin, les matériaux p-SiOCH sont actuellement en production depuis la technologie 45 nm à STMicroelectronics avec une constante diélectrique de 2,5. Il est prévu de diminuer cette valeur autours de 2,3 pour les technologies 22 nm.

Les cavités d'air

L'étape ultime dans la réduction de la constante diélectrique est l'approche à cavités d'air, plus connue sous le nom anglais « *air gap* ». Dans ce cas, on remplace le diélectrique par une cavité d'air (figure 1.10) [Gra09, Gos05, Daa07, IBM07]. Les lignes d'interconnexions sont ainsi isolées les unes des autres par le l'air, de constante diélectrique égale à 1,0 (la plus faible valeur possible). Différentes voies sont possibles pour la réalisation de structures à cavités d'air ; avec un dépôt non conforme [Lin99, Arn02, Gos03], avec un dépôt sélectif [Sti05], ou par l'utilisation d'un matériau sacrificiel [Gue04, Gai06, Hoo06, Che01, Koh00]. Néanmoins, la réalisation de ce type d'architecture nécessite de redéfinir les procédés d'intégration (souvent avec de nouvelles étapes de lithographie), et pose de nombreux problèmes quant à la tenue mécanique de la structure et la fiabilité électrique (champ de claquage et électromigration).

Dans nos travaux nous avons utilisés différents matériaux diélectriques : deux matériaux SiOCH poreux élaborés par PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, dépôt par voie chimique assisté par plasma) de constante diélectrique de 2,5 — intégré en production à STMicroelectronics à partir de la technologie 45 nm — et 2,35 et un matériau SiOCH hybride, de constante diélectrique 2,35 après retrait des porogènes.



(a) **(b)**

Figure 1.10 – (a) Coupe observée au MEB d'une chaîne de vias M1–M2 avec cavités d'air après intégration du M3 (CEA/Leti–STMicroelectronics), et (b) vue en coupe d'un microprocesseur avec air gap localisé (IBM).

1.4 Défis de l'intégration du cuivre et des matériaux low-k

L'intégration du cuivre et des matériaux low-k dans les interconnexions présente de nombreuses difficultés par rapport à l'intégration de l'oxyde de silicium et de l'aluminium des générations antérieures, et a nécessité de revoir complètement le schéma traditionnel d'intégration.

Nous allons décrire dans cette partie ce nouveau schéma d'intégration. Ensuite, nous détaillerons les différentes étapes impliquées dans la réalisation d'une structure d'interconnexions avec du cuivre et un matériau low-k et nous mettrons en évidence les problématiques liées à cette fabrication.

1.4.1 Structure damascène cuivre/low-k

Avec les interconnexions en aluminium et oxyde de silicium, on utilisait un procédé dit « cloisonné » : le métal était gravé puis on remplissait les tranchées avec l'oxyde de silicium et on effectuait ensuite un polissage mécano-chimique ou CMP (de l'anglais *Chemical-Mechanical Polishing*) [Mur93].

Le cuivre, contrairement à l'aluminium, ne forme pas pendant la gravure plasma de composés volatils à température ambiante, et il nécessite une encapsulation car il diffuse dans les diélectriques. On utilise donc pour l'intégration du cuivre une architecture dite « damascène » : les tranchées sont gravées dans le diélectrique puis remplies de métal et le surplus de métal est enlevé par polissage.

La figure 1.11 présente une comparaison simplifiée entre le procédé cloisonné avec Al/SiO_2 et le procédé damascène avec Cu/low-k pour un niveau d'interconnexions. Les étapes de réalisation de la structure Cu/low-k sont les suivantes :

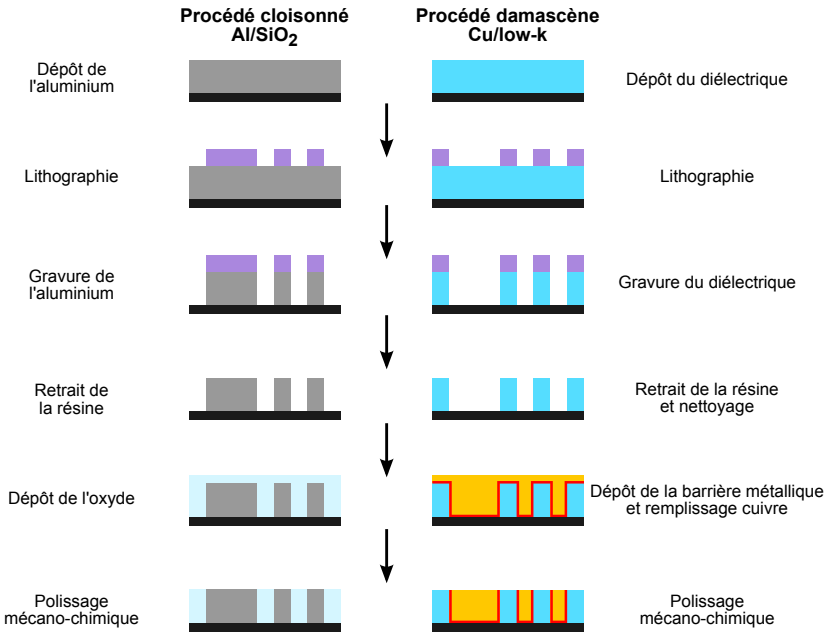


Figure 1.11 – Comparaison des procédés cloisonné et damascène.

1. **dépôt** du low-k ;
2. **lithographie** : dépôt de la résine photosensible, exposition, développement ;
3. **gravure** du diélectrique ;
4. **retrait résine** par plasma et **nettoyage** par voie humide pour retirer les polymères et résidus de gravure ;
5. **métallisation** : dépôt de la barrière métallique à la diffusion en TaN/Ta et remplissage cuivre ;
6. **polissage mécano-chimique** : retrait du surplus de cuivre, de barrière et du masque.

Nous allons à présent nous focaliser sur quelques étapes critiques de la réalisation d'une structure damascène Cu/low-k, en commençant pas l'étape de gravure.

1.4.2 Enjeux de l'étape de gravure

1.4.2.1 La gravure par plasma

On appelle plasma un milieu ionisé, globalement neutre, qui contient des ions (positifs ou négatifs), des électrons, et des espèces neutres (molécules, atomes, radicaux), qui sont soumis à des interactions collectives.

Les plasmas utilisés en microélectronique sont des plasmas « froids », c'est-à-dire avec un faible taux d'ionisation (typiquement compris entre 10^{-6} et 10^{-2}),

par opposition aux plasmas « chauds » que l'on retrouve par exemple dans les réactions de fusion nucléaire. Les plasmas utilisés en microélectronique sont hors équilibre thermodynamique ; la température électronique (de l'ordre de 100 000 K) est très supérieure à la températures des ions et des neutres (autours de 300 K).

Le mécanisme de gravure par plasma est basé sur une synergie entre les ions et les neutres du plasma, correspondant à la combinaison de la gravure chimique et physique [Cob79a, Cob79b]. Ainsi, les vitesses de gravure obtenues peuvent être de 10 à 30 fois supérieures aux vitesses obtenues par les gravures chimiques ou physiques séparément. La synergie ions (action physique du plasma) et neutres (aspect chimique du plasma) se traduit par plusieurs mécanismes. Les ions peuvent pulvériser le substrat, dont les liaisons sont éventuellement fragilisées par l'action des neutres, ou peuvent graver le matériau en participant aux réactions chimiques (par l'apport d'énergie, et par leur nature chimique). Les neutres attaquent le matériau spontanément, avec l'assistance du bombardement ionique qui amplifie ces réactions chimiques en jouant sur les différentes étapes de la réaction (adsorption des réactifs, réaction entre les réactifs et le substrat, désorption des produits de gravure).

Dans des structures avec motifs, la compétition entre gravure (dans le fond des motifs, soumis au flux d'ions) et dépôt d'une couche de passivation (adsorption d'espèces chimiques sur les flancs des motifs, non bombardés par les ions) permet d'obtenir l'anisotropie de gravure.

Après la description des mécanismes de gravure par plasma, nous présentons dans la partie suivante les mécanismes de gravure par plasma des matériaux low-k de type SiOCH.

1.4.2.2 Gravure en chimie fluorocarbonée

Les matériaux SiOCH (poreux ou non), de par leur structure et composition, se gravent dans des conditions proches de celles du SiO_2 ([Rue97, Zha01] pour la gravure du SiO_2). On utilise des plasmas fluorocarbonés, CF_4, C_4F_8, CH_2F_2, etc., souvent mélangés avec de l'argon, de l'oxygène, ou de l'azote. On forme ainsi des composés volatils à température ambiante CO_x, COF_x, SiF_x évacués par le système de pompage.

Pour les matériaux SiOCH poreux, la présence des pores influence les mécanismes de gravure de ces matériaux. Comme pour le SiO_2 et le SiOCH dense, la gravure est contrôlée finement par la couche fluorocarbonée présente à la surface du matériau. La porosité du matériau contribue à la diffusion des espèces en profondeur, contrairement au cas du SiO_2 et du SiOCH dense. On retrouve donc en

surface du matériau une couche mixte de type « SiOCHF ». Possémé *et al.* ont mis en évidence deux régimes de gravure pour les matériaux poreux [Pos04b] :

1. Lorsque la vitesse de diffusion des espèces à travers la couche fluorocarbonée est inférieure à la vitesse de gravure de la couche d'interaction SiOCFH formée, le matériau est gravé avec une couche d'interaction d'épaisseur constante (jusqu'à une dizaine de nanomètres). La gravure est contrôlée par l'épaisseur et la composition de cette couche qui dépend des paramètres du plasma, de la composition du matériau et de sa porosité.
2. Lorsque la vitesse de gravure est plus faible que la vitesse de diffusion des espèces fluorocarbonées, la quantité d'espèces fluorocarbonées à la surface croît au cours du temps. L'augmentation de l'épaisseur de cette couche conduit à l'arrêt de la gravure ; on parle de phénomène d'*etch stop* en anglais.

Ainsi, la gravure des SiOCH poreux est un compromis entre la vitesse de diffusion des espèces dans les pores du matériau et la vitesse de gravure de la couche d'interaction formée à la surface du matériau.

Nous avons décrit succinctement les mécanismes de gravure des matériaux low-k, et nous allons maintenant nous intéresser à un second aspect important qui concerne le masque utilisé pour la gravure des motifs dans ces matériaux.

1.4.2.3 Stratégies de masquage

La miniaturisation des dispositifs a amené de nouvelles contraintes au niveau de l'étape de gravure, que l'on retrouve aussi bien en back-end qu'en front-end. En effet, pour transférer un motif dans un matériau, il faut protéger une partie de ce matériau par un masque, et graver sélectivement le matériau par rapport au masque. La sélectivité s'exprime sous la forme du rapport entre la vitesse de gravure du matériau à graver $v_{matériau}$ et la vitesse de gravure du masque v_{masque} :

$$\mathrm{S} = \frac{v_{matériau}}{v_{masque}} \tag{1.6}$$

Une bonne sélectivité est telle que $\mathrm{S} \gg 1$.

Pour réduire les dimensions des dispositifs, les longueurs d'onde utilisées en lithographie optique ont été réduites progressivement — depuis 1970, les longueurs d'onde utilisées ont été 436, 365, 248 et 193 nm — et on utilise, à l'heure actuelle en production, la lithographie 193 nm à immersion (notée i193 nm), qui permet d'augmenter l'ouverture numérique et d'améliorer ainsi la résolution [Bac07]. Ces améliorations, au niveau lithographie, entraînent une diminution du budget résine

(épaisseur de résine photosensible), ce qui est critique pour la gravure des motifs. En effet, on se retrouve alors dans des cas où la sélectivité entre le matériau à graver et le masque en résine est trop faible pour pouvoir transférer le motif dans tout le matériau. Pour pallier ce problème, on utilise un **masque** en plus (dans le cas d'une couche structurée on parle de **masque dur**). Le principe est donc de transférer le motif de la résine dans ce masque par un procédé de gravure ; et d'utiliser ensuite ce masque pour la gravure du matériau.

Deux approches s'opposent dans le monde industriel : les **masques métalliques** [Bra04], généralement en nitrure de titane (TiN, approche choisie par STMicroelectronics pour la gravure des interconnexions) ; et les **masques organiques**, à base de polymères carbonés ou de carbone amorphe (approche la plus courante, IBM, Intel, TSMC, etc.) souvent appelée approche « tri-couches ». La figure 1.12 représente schématiquement les empilements utilisés avec les deux types de masques, après lithographie, avec les épaisseurs utilisées au cours de cette thèse.

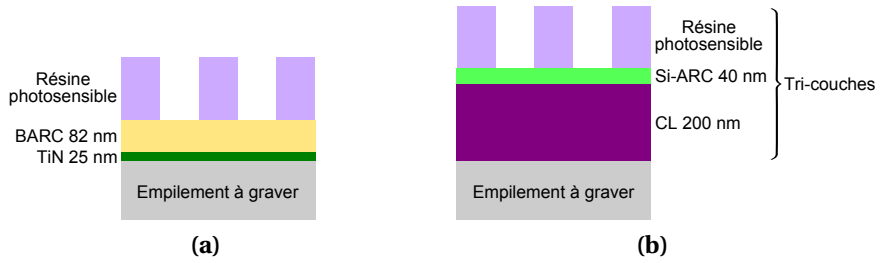


Figure 1.12 – Empilements des masques (a) métallique et (b) organique ; les épaisseurs des différents matériaux sont à l'échelle.

Les schémas d'intégration présentent des différences notables suivant l'approche choisie. On peut donner quelques indications sur les différences entre les deux stratégies, résumées dans le tableau 1.2 et que nous allons détailler dans le cadre de la fabrication d'un niveau d'interconnexions.

Approche masque métallique

La figure 1.13 présente la réalisation d'un niveau de métal avec un masque métallique en TiN. Ce masque est déposé sur l'empilement à graver, constitué d'une couche de barrière diélectrique (pour bloquer la diffusion des métaux des niveaux inférieurs et permettre un arrêt sélectif de la gravure), du matériau low-k et d'une couche de SiO_2 pour protéger sa surface. Le masque est déposé soit par PVD (*Physical Vapor Deposition*, cas du masque en TiN de STMicroelectronics),

Tableau 1.2 – Principales caractéristiques de l'intégration avec les deux types de masques.

	Masque métallique	**Masque organique**
dépôt du masque	PVD ou CVD	centrifugation ou CVD (carbone amorphe)
sélectivité de gravure	très élevée (> 100)	bonne (> 10)
stripping du masque	non	oui
compatibilité	sous produit de gravure à base de Ti	retrait du masque à faire

soit par MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*). On dépose ensuite sur le masque une couche anti-reflet nommée BARC (*Bottom Anti-reflective Coating*), qui a pour but de minimiser les interférences entre les ondes incidentes et réfléchies lors de la lithographie, qui limitent la résolution ; puis on dépose la résine photosensible.

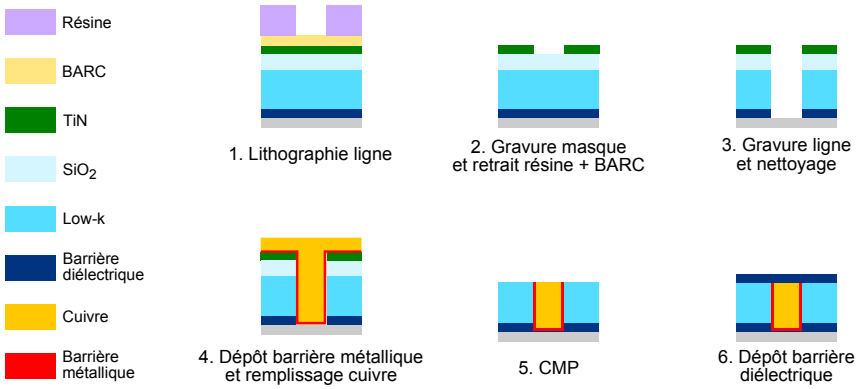


Figure 1.13 – Schéma de la réalisation d'une structure damascène avec un masque métallique en TiN.

Après l'étape de lithographie, on débute par la gravure du BARC, suivie par la gravure du masque métallique, généralement en chimie chlorée [Dar07a]. Cette étape est généralement suivie d'une étape de retrait de la résine et du BARC (*stripping*) en chimie oxydante [Spe86, Har89], puis d'un nettoyage humide pour retirer les éventuels résidus. La sélectivité de gravure entre le masque métallique et le matériau low-k est généralement très élevée (> 100) ce qui justifie les faibles épaisseurs utilisées, généralement comprises entre 10 et 50 nm.

Les masques métalliques sont stables thermiquement dans les conditions de températures utilisées dans le BEOL (budget thermique de 450 °C). Le masque est donc conservé pendant toute l'intégration et son retrait est effectué lors de l'étape de CMP.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé ou adapté les procédés développés à STMicroelectronics pour nos études avec un masque en TiN.

Approche masque organique

La figure 1.14 représente schématiquement la réalisation d'un niveau de métal avec un masque organique. Ce masque est déposé sous forme diluée par centrifugation (on parle de matériau *spin-on*) sur le même empilement que précédemment. La couche déposée est ensuite recuite par contact sur une plaque chauffante afin d'évaporer les solvants et de réticuler le matériau. L'épaisseur de ce type de matériau est typiquement de l'ordre de 200 nm qui est un bon compromis pour la sélectivité de gravure avec les matériaux diélectriques[g]. Les masques organiques portent généralement le nom de CL pour *Carbon Layer* ou OPL pour *Organic Planarization Layer*, suivant le fournisseur.

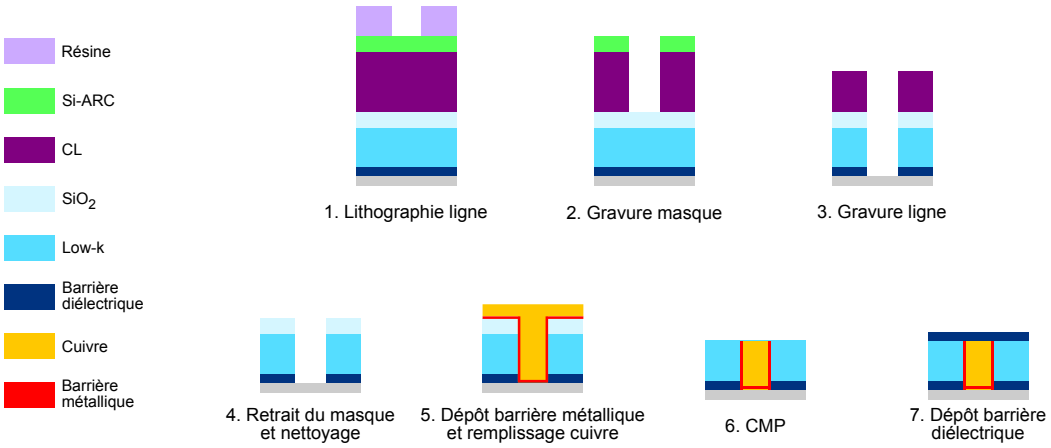


Figure 1.14 – Schéma de la réalisation d'une structure damascène avec un masque organique.

On dépose ensuite sur cette couche organique, un matériau carboné riche en silicium, que l'on nomme Si-ARC (*Silicon Anti-Reflective Coating*), ou DARC (*Dielectric-ARC*), ou encore SOHM (*Spin On Hard Mask*). Cette couche joue le rôle de couche anti-reflet, et également de couche de transfert pour la gravure du matériau organique. En effet, la composition chimique des résines photosensibles et de la couche organique est relativement proche. On comprend donc que la sélectivité de gravure entre les deux matériaux serait très faible et ne permettrait pas le transfert des motifs de la résine dans le masque organique. C'est cet empilement CL/Si-ARC/résine que l'on nomme tri-couches.

Le Si-ARC, qui a une composition chimique de type SiOCH, se grave généralement avec une chimie fluorée [Dav06, Dar07a, Cho07, Che08b]. Les motifs sont ensuite transférés dans le matériau CL avec des chimies oxydantes ou réductrices. On utilise ensuite l'empilement Si-ARC/CL pour transférer les motifs

g. Des masques en carbone amorphe sont parfois utilisés en front end, dans ce cas le masque est déposé par CVD ou PECVD, les épaisseurs utilisées sont généralement plus faibles.

dans le matériau low-k. La sélectivité entre le matériau organique et le low-k est généralement élevée (> 10). Cette sélectivité plus faible que celle entre low-k et masque métallique justifie l'épaisseur plus importante utilisée pour ce type de masque.

La principale différence entre les deux stratégies de masquage — hormis les étapes de gravures — concerne le retrait du masque dans l'intégration. Dans le cas de l'approche masque organique, une étape de stripping du masque est nécessaire pour deux raisons principales. D'une part, les épaisseurs de masque utilisées, typiquement 200 nm, sont trop importantes pour réaliser les étapes de métallisation dans de bonnes conditions (c'est-à-dire avec un facteur de forme le plus faible possible). D'autre part les étapes de métallisation comportent des recuits à des températures élevées (autours de 400 °C), et les matériaux organiques ne sont généralement pas stables à ces températures. Cette étape de stripping est donc un point déterminant dans l'intégration puisqu'elle doit retirer efficacement le masque, sans modifier le profil des tranchées et sans dégrader les caractéristiques du matériau low-k.

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons développé différentes chimies de gravure du masque organique et des diélectriques afin de pouvoir comparer les deux stratégies de masquage, organique et métallique. Ces développements seront abordés au chapitre 2.

1.4.2.4 Contrôle du profil

Même si le masque utilisé pour définir les motifs est parfaitement résistant, il est toujours difficile d'obtenir des profils de gravure parfaitement anisotropes. La figure 1.15 décrit les principales déformations de profil rencontrées.

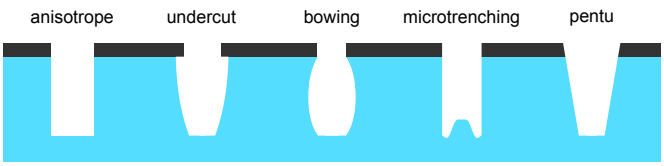


Figure 1.15 – Déformations des profils observables après la gravure de tranchées.

L'« ***undercut*** » en anglais, ou gravure sous le masque, est provoqué par l'attaque chimique des espèces neutres réactives du plasma — donc isotrope — et par l'absence de couche de passivation.

Le « ***bowing*** » en anglais, ou profil en tonneau, est attribué au bombardement des flancs par les ions. Le bombardement des flancs provient principalement de trois phénomènes [Bog00, Fua01a, Gia02] :

1. La vitesse transversale des ions. Même si l'on considère généralement que les ions sont dirigés perpendiculairement au substrat à graver, leur vitesse possède également une composante horizontale non nulle. Des ions peuvent alors atteindre les flancs des tranchées, ce qui provoque une gravure latérale.

2. La déflexion des ions sur la facette du masque du motif. Si le masque est facetté, les ions peuvent se réfléchir à sa surface pour atteindre le flanc opposé de la tranchée.

3. La déflexion des ions induite par les charges électrostatiques présentes sur les surfaces des structures. Lorsque le masque est isolant, ses flancs se chargent négativement, sous le flux isotrope des électrons. Cette charge dévie les ions qui pénètrent dans la tranchée pouvant entraîner une gravure latérale des tranchées.

Le phénomène de *bowing* peut être minimisé grâce à des couches de passivation sur les flancs des tranchées, assez résistantes pour supporter le bombardement ionique de ces trois contributions.

Le « ***microtrenching*** » est une sur-gravure de chaque côté de la tranchée. Ce phénomène est observé lorsque le bombardement ionique joue un rôle important dans la gravure. Les ions se réfléchissant sur les flancs des tranchées s'ajoutent au flux d'ions atteignant le fond de la tranchée. Sur les bords des fonds de tranchées, on a alors un flux d'ions plus important, et la gravure est plus rapide [Gia02, Dal93]. Les neutres peuvent également se réfléchir sur les flancs, et participer au *microtrenching*.

Enfin, les profils en **pente**, ou « ***tappered*** », peuvent avoir deux origines. Si la largeur en haut de la tranchée est plus importante que la largeur visée, le profil en pente est attribué au facettage du masque [Leh80]. Dans ce cas, au cours de la gravure, la largeur de la tranchée augmente du fait de la consommation progressive du masque par le facettage, et le profil est donc en pente. Si la largeur de la tranchée est plus faible que la largeur visée, le profil oblique est attribué au dépôt de couches de passivation épaisses sur les flancs des tranchées au cours de la gravure [Kim85, Det03].

1.4.2.5 Modification des diélectriques

Hormis le contrôle morphologique de la structure gravée (les dimensions et le profil), la principale difficulté dans la gravure des diélectriques concerne la modification du matériau. Dans le cas des matériaux denses — SiO_2 et SiOCH — les réactions chimiques à la base de la gravure ont lieu à l'interface entre le matériau et la couche fluorocarbonée. Les conséquences de ces réactions sont donc localisées à l'extrême surface du matériau (quelques nm), et ne modifient pas ses propriétés en profondeur [Sha02, Pos03].

Dans le cas des matériaux poreux, les espèces réactives du plasma peuvent diffuser dans le matériau au travers du réseau de pores et modifier le matériau en profondeur. Possémé *et al.* ont montré que la modification d'un matériau SiOCH poreux par un plasma fluorocarboné a plusieurs origines [Pos04b] :

1. Le fluor du plasma peut diffuser dans le matériau, et former des liaisons Si−F en réagissant avec les liaisons Si−CH_3.
2. Sous l'effet du bombardement ionique, les liaisons C−H peuvent se briser, ce qui libère de l'hydrogène qui peut alors diffuser dans le réseau de pores et réagir avec les groupements méthyles −CH_3 pour former du méthane CH_4 et former également dans le matériau des liaisons silanols Si−OH (liaisons hydrophiles). Ainsi, un matériau SiOCH poreux exposé à un plasma d'argon s'appauvrit en groupements méthyles. L'hydrogène peut également provenir du plasma lorsque des gaz polymérisants comme le CHF_3 ou le CH_2F_2 sont utilisés.
3. L'oxygène peut diffuser dans le matériau et réagir avec les groupements méthyles. Le matériau se transforme progressivement en oxyde de silicium, et forme des liaisons silanols Si−OH en surface [Sha02].

Toutes ces modifications dégradent les propriétés du matériau poreux et se traduisent par une augmentation de sa constante diélectrique. Ces modifications sont d'autant plus marquées que la porosité du matériau est importante et que les pores sont connectés. De plus ces modifications rendent généralement le matériau hydrophile ce qui conduit à une reprise d'eau lors des remises à l'air, phénomène à proscrire pour garder une faible constante diélectrique et qui impacte également la durée de vie des interconnexions.

La maîtrise de la gravure des matériaux poreux est donc un compromis entre le pouvoir polymérisant du plasma, qui conduit à la formation d'une couche fluorocarbonée limitant la diffusion des espèces ; et la vitesse de gravure du matériau.

La modification du matériau low-k peut également apparaître lors du retrait du masque dans le cas d'une intégration avec un masque organique (étape 4, figure 1.14). En effet, pour retirer ce type de masque, des plasmas oxydants (O_2, CO_2, etc.) ou réducteurs (NH_3, H_2, etc.) sont utilisés [Lou04, Pos04a]. Les mêmes mécanismes que ceux cités précédemment peuvent donc conduire à une modification du matériau low-k et augmenter sa constante diélectrique.

Le choix de la stratégie de masquage — masque métallique ou organique — a donc un impact sur la modification des matériaux low-k.

Une voie récemment étudiée concerne la restauration des matériaux poreux. Lors des procédés d'intégration, les matériaux poreux sont modifiés, et une partie des liaisons $Si-CH_3$ du matériau (liaison hydrophobe) sont transformés en liaisons Si−OH (liaison hydrophile). Ces modifications entraînent donc une augmentation de la constante diélectrique du matériau (augmentation de la polarisabilité et reprise d'eau dans le matériau). Le principe général de la restauration consiste à reformer des liaisons $Si-CH_3$ dans le matériau modifié à la place des liaisons Si−OH, en faisant réagir une molécule contenant des groupements du type $Si-CH_3$ avec les liaisons Si−OH du matériau poreux; on parle de silylation [Cha02, Cha07, Liu07].

Enfin, une autre solution pour limiter la modification des matériaux low-k poreux est « l'approche hybride », que nous décrirons dans la section 1.5 et qui fera l'objet du chapitre 4.

Contrôler le profil et limiter la modification des matériaux low-k sont deux conditions indispensables à maîtriser lors de la gravure des structures d'interconnexions. Avec la miniaturisation, le contrôle de la rugosité des structures, générée pendant cette étape de gravure, devient également un facteur déterminant de l'intégration.

1.4.2.6 Rugosité des lignes de diélectrique

La rugosité des motifs gravés dans les diélectriques, au niveau des flancs et du fond de la ligne, a de nombreuses conséquences sur l'intégrité de la structure. Une rugosité élevée conduit à des problèmes de continuité au niveau de la barrière métallique en TaN/Ta et se traduit par une épaisseur non constante de celle-ci permettant une diffusion du cuivre. Il a également été démontré que la microstructure de la barrière est directement corrélée à la rugosité de surface du diélectrique sur lequel elle est déposée [Kum06]. La couche de tantale jouant le

rôle de couche d'accroche pour le cuivre, une microstructure inadaptée peut avoir des conséquences sur celle du cuivre et donc sur sa résistivité [Bru06].

La rugosité des lignes à un impact fort sur la fiabilité des structures au niveau de l'électromigration et du claquage du diélectrique. En effet, l'électromigration du cuivre est favorisée par une barrière TaN/Ta rugueuse [Hsu06]. De plus, une forte rugosité des flancs de ligne peut conduire aux endroits où deux protubérances se font face à des champs électriques locaux importants qui sont des zones privilégiées pour le claquage du diélectrique et se traduisent alors par une diminution de la durée de vie du diélectrique [Nog05, Che08a, Sod09, Vil09]. La problématique de la fiabilité de la structure sera développée à la section 1.4.6, ainsi que les concepts d'électromigration et de durée de vie du diélectrique.

La rugosité de fond ligne apparaît dans les structures dites « double-damascène » qui correspondent à un niveau de ligne et un niveau de via. Dans ces structures, l'empreinte de la ligne est réalisée dans le matériau low-k ; la couche de barrière diélectrique n'est présente qu'en fond de via et pas au niveau de la ligne pour réduire la constante diélectrique effective de la structure complète. La rugosité du low-k en fond de ligne impacte donc directement le dépôt de la barrière métallique et le remplissage cuivre (figure 1.16).

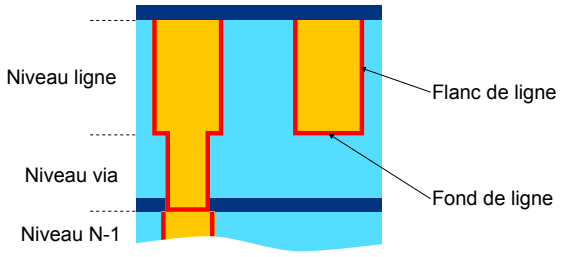


Figure 1.16 – Schéma d'une structure double-damascène.

D'autre part, des études ont montré qu'une augmentation de la rugosité des lignes (flanc et fond) se traduisait par une augmentation de la résistivité du cuivre. Ce phénomène sera détaillé à la section 1.4.4.3. La rugosité joue également un rôle au niveau de la capacité du diélectrique inter-lignes : aux endroits ou deux protubérances se font face, l'épaisseur de diélectrique séparant les lignes est plus faible, et la capacité inter-ligne est localement plus élevée [Ste04, Leu06, Stu07].

Les études menées sur la thématique de la rugosité de fond de ligne avec un matériau low-k poreux montrent que [Bai08] :

– la rugosité augmente avec l'épaisseur gravée ;
– la rugosité augmente avec la porosité du matériau ;

– la rugosité diminue lorsque le pouvoir polymérisant du plasma augmente ;
– la rugosité est dépendante de l'environnement qui peut générer du micro-masquage.

Ce phénomène de micro-masquage est directement lié au type de masque utilisé. En effet, avec un masque en TiN on retrouve sur la surface du low-k des espèces TiF_x provenant du masque qui contribuent à l'augmentation de la rugosité ; ce n'est pas le cas avec un masque organique du fait de la nature des résidus du masque. La figure 1.17 illustre le phénomène de micro-masquage dû à la présence de titane dans l'environnement de gravure (coupons de matériau p-SiOCH collés sur une plaque d'oxyde de silicium ou de nitrure de titane).

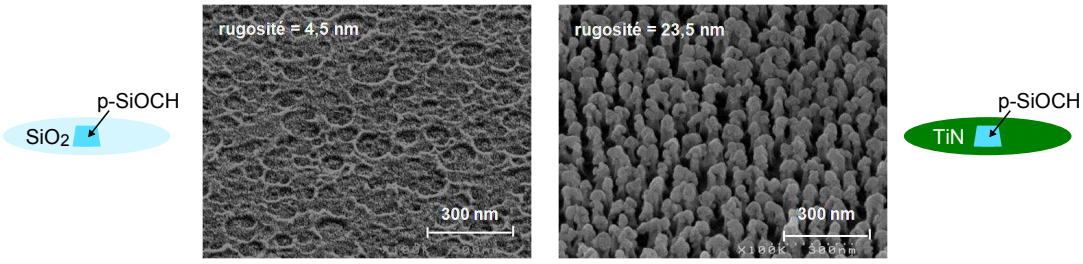


Figure 1.17 – Images observées au MEB de la surface de matériaux p-SiOCH (k = 2,5), après 300 nm de gravure dans un environnement : (a) oxyde de silicium et (b) nitrure de titane [Bai08].

1.4.2.7 Déformation de la structure

Avec la diminution des dimensions combinée aux faibles propriétés mécaniques des diélectriques poreux, un nouveau phénomène peut apparaître lors de la gravure : le flambage des lignes, illustré sur la figure 1.18. Le flambage est un phénomène d'instabilité d'un matériau, qui soumis à une force de compression, a tendance à fléchir et à se déformer dans une direction perpendiculaire à la force de compression.

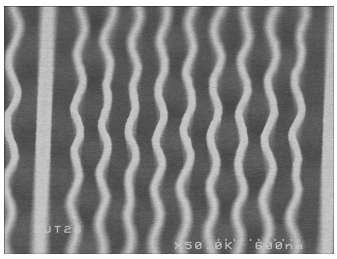


Figure 1.18 – Image observée au MEB du flambage de lignes de diélectrique poreux avec un masque en TiN.

Ce phénomène de flambage a été mis en évidence pour la première fois pour des interconnexions dans un circuit intégré par Darnon *et al.* [Dar07b], lors de la gravure de tranchées dans un matériau diélectrique avec un masque en TiN. Il se traduit par des ondulations des lignes de diélectrique (phénomène appelé *wiggling* en anglais). Les résultats de cette étude ont mis en évidence que ce phénomène avait pour origine la forte contrainte résiduelle en compression dans le TiN, la géométrie des lignes et les faibles propriétés élastiques du matériau diélectrique.

On peut noter que ce phénomène est d'autant plus marqué que :

– la largeur des lignes de diélectrique est faible ;
– les lignes de diélectrique sont hautes ;
– le matériau diélectrique a un faible module d'élasticité.

Comme la miniaturisation se poursuit au fur et à mesure des technologies, les lignes de diélectriques deviennent de plus en plus étroites, les matériaux diélectriques ont une porosité qui augmente, et donc un module d'élasticité qui diminue [Cha06] ; et enfin des facteurs de forme (rapport hauteur/largeur de ligne) de plus en plus important. Ce phénomène est donc de première importance pour la poursuite de la miniaturisation.

Un autre phénomène lié à la miniaturisation concerne le « *pattern collapse* » en anglais, que l'on peut traduire par « effondrement des motifs ». Ce phénomène peut se manifester à divers étapes de réalisation d'une structure : au niveau de la résine lors du développement, lors de la gravure du masque ou la gravure du diélectrique, ou encore lors du nettoyage.

Le « pattern collapse » peut avoir diverses origines : forces de capillarité lors des traitements par voie humide (développement résine, nettoyage post-gravure et séchage, etc.), un facteur de forme (rapport hauteur/largeur) trop important pour la tenue mécanique du matériau, des couches de passivation ayant de fortes contraintes, ou encore une modification du matériau changeant ses contraintes internes [Sak07, Sei08].

La figure 1.19 illustre le phénomène de « pattern collapse » au niveau de la gravure du diélectrique avec un masque organique.

Le chapitre 3 de ce manuscrit aborde le phénomène de flambage des lignes de diélectrique ; les différents facteurs conduisant au flambage des structures seront analysés et les deux stratégies de masquage, organique et métallique, comparées. Le phénomène de « pattern collapse » avec le masque organique est également abordé.

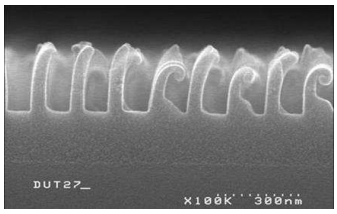


Figure 1.19 – Coupe observée au MEB illustrant le phénomène de « pattern collapse » lors de la gravure d'un diélectrique avec un masque organique.

Ces phénomènes de déformation de la structure peuvent apparaître lors de l'étape de gravure comme nous venons de le voir. Le dernier point que nous abordons ici sur la thématique de la gravure concerne les résidus générés pendant cette étape.

1.4.2.8 Résidus post-gravure

L'étape de gravure peut générer divers résidus à la surface de la structure, susceptibles de créer des défauts dans les interconnexions. Ces défauts entraînent une diminution de la fiabilité des dispositifs, et donc une diminution du rendement. Nous allons détailler ces différents résidus : couche fluorocarbonée, résidus métalliques provenant du masque et résidus à base de cuivre.

Couche fluorocarbonée

Cette couche correspond à la couche de passivation formée pendant la gravure des diélectriques en plasma fluorocarboné. Elle est donc chargée en fluor qui peut diffuser dans le low-k et le modifier. Le risque le plus important est lié à la réaction du fluor avec l'humidité de l'air ambiant pouvant conduire à la formation d'acide fluorhydrique. Cet acide peut réagir avec le matériau low-k et le modifier ou corroder les lignes métalliques entraînant une diminution de la fiabilité.

Cette couche est en partie retirée pendant l'étape de nettoyage, décrite à la section 1.4.3.

Résidus métalliques du masque

Lorsque l'on utilise un masque en TiN, des résidus à base de titane peuvent être générés pendant la gravure. En effet, malgré une sélectivité importante, du titane se retrouve dans la phase gazeuse, et vient former des composés de type TiF_x ($x < 3$) peu volatils à 60 °C (température à laquelle les gravures sont effectuées pour augmenter la volatilité des sous-produits du masque en TiN par rapport à la température ambiante), et qui peuvent se redéposer sur les flancs des motifs (dans

le cas d'une gravure en plasma fluorocarboné), et conduire à d'importante distorsions de profil [Dar06, Dar07a]. D'autre part, des cristaux à base de titane peuvent se former à la surface du masque quelques heures après les procédés de gravure (figure 1.20a) conduisant à des défauts dans les lignes et vias de cuivre après les étapes de métallisation (figures 1.20b et 1.20c). Le temps d'enchaînement entre les étapes de gravure et de nettoyage doit donc être le plus faible possible pour limiter cette croissance. Des études ont été menée pour limiter ce phénomène en utilisant des plasmas de post-traitement et ont fait l'objet d'un travail de thèse mené par R. Bouyssou [Pos09, Bou09].

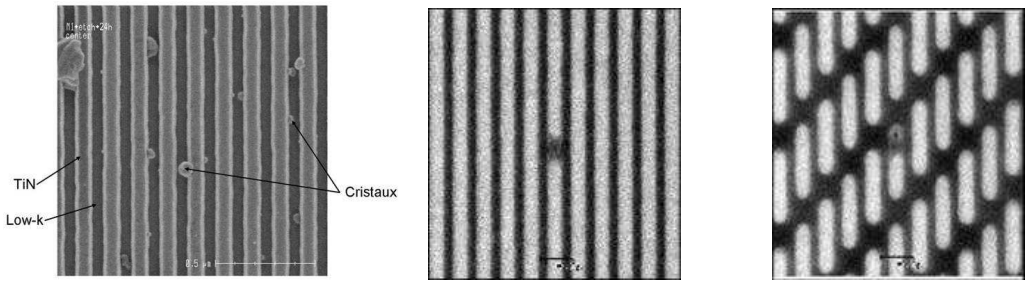


Figure 1.20 – (a) Formation de cristaux après gravure d'un diélectrique avec un masque en TiN et 24 h de remise à l'air ; (b) défaut générant un mauvais remplissage dans une ligne et (c) dans un via [Pos09].

Résidus à base de cuivre

La gravure d'un niveau via débouche sur la ligne du niveau inférieur. Du cuivre peut être pulvérisé sur les flancs de la structure et risque par la suite de diffuser dans le low-k. Ces résidus sont également retirés lors de l'étape de nettoyage (section 1.4.3).

Le tableau 1.3 résume les enjeux de l'étape de gravure pour la fabrication d'un niveau d'interconnexions.

Tableau 1.3 – Synthèse des enjeux de l'étape de gravure.

Paramètre	Objectif
masque	sélectif
profil	anisotrope
matériau low-k	minimiser la modification
rugosité	minimiser la rugosité

1.4.3 Nettoyage

L'étape de gravure est suivie d'une étape de nettoyage, dont le rôle est de retirer les différents résidus présents sur la structure et de « nettoyer » le cuivre en fond de via. On retrouve dans la structure :

- du cuivre pulvérisé pendant la gravure ;
- des résidus de titane ou des résidus organiques provenant du masque ;
- une couche fluorocarbonée sur les flancs et en fond de ligne et des polymères provenant de la gravure ;
- un oxyde de cuivre dû à la gravure et à la remise à l'air.

L'étape de nettoyage se fait par voie chimique en phase aqueuse. On utilise généralement une solution d'acide fluorhydrique (HF) et d'acide organique. L'acide fluorhydrique permet de dissoudre l'oxyde de cuivre présent en fond de via. Il permet également de retirer la couche fluorocarbonée en gravant sélectivement la couche de low-k modifiée (couche de type SiO_x). L'acide organique permet de dissoudre les résidus de cuivre. STMicroelectronics utilise actuellement une solution de nettoyage composée d'un mélange aqueux d'acide fluorhydrique et d'acide glycolique [Réb08].

1.4.4 Métallisation

1.4.4.1 Dépôt de la barrière métallique

Après avoir réalisé les étapes de gravure et de nettoyage, une barrière métallique est déposée sur la structure, dont le rôle est d'empêcher la diffusion du cuivre dans les diélectriques. Cette barrière doit remplir un certain nombre de critères :

- être parfaitement conforme et continue ;
- adhérer aux diélectriques et au cuivre ;
- avoir la plus faible rugosité possible ;
- être la plus fine possible ;
- présenter la plus faible résistivité possible.

Obtenir une barrière présentant toutes ces caractéristiques est difficile. Actuellement les barrières métalliques à la diffusion du cuivre sont en TaN/Ta. La couche de TaN permet d'obtenir une bonne adhérence sur le matériau low-k ; on dépose ensuite une couche de Ta métallique avec une résistivité plus faible et une bonne adhérence avec le cuivre. Le dépôt est réalisé par PVD, mais cette technique atteint aujourd'hui ses limites en matière de conformité.

Pour parer à ce problème de conformité, on envisage de déposer la barrière par CVD ou ALD (*Atomic Layer Deposition*) [Bes04]. Ces techniques permettent

d'obtenir des dépôts plus conformes et plus fins. Néanmoins, les précurseurs de la barrière sont des organométalliques qui peuvent diffuser dans les matériaux poreux et conduire à des courants de fuite plus importants et une baisse du champ de claquage du diélectrique [Pos05a, Dar07a, Pos08].

1.4.4.2 Remplissage cuivre

Le remplissage des lignes de cuivre s'effectue en deux étapes. On dépose une première couche fine de cuivre par PVD sur la couche barrière pour tapisser l'intérieur de la structure à remplir. Elle joue le rôle de couche d'accroche (appelée *seed layer* en anglais), et sert de cathode pour le remplissage du cuivre qui s'effectue par voie électrochimique [Car08].

Le remplissage du cuivre doit être parfaitement complet et ne doit en aucun cas laisser de vide (*void* en anglais) à l'intérieur de la structure. Le dépôt de la couche d'accroche est donc une étape critique permettant d'atteindre un remplissage complet de la structure (figure 1.21) [Hau06]. En effet, une couche d'accroche trop fine entraîne des discontinuités sur les flancs des structures et peut conduire à la formation de vide en fond de structure. Au contraire, si la couche d'accroche est trop épaisse, un excès de métal se forme au niveau des coins supérieurs de la structure et il peut apparaître un « pincement » au sommet de la structure (*pinch off* en anglais) ; lors du remplissage le motif se referme avant d'être complètement rempli, laissant un vide au centre de la structure. Le cas idéal est donc un dépôt fin parfaitement conforme. Pour éviter tout risque de formation de vide dans la structure pendant le remplissage par voie électrochimique, on se place dans un mode de croissance dit super-conforme (*superfill* en anglais), qui favorise le remplissage du fond de la structure. Il est intéressant de noter que l'on s'efforce généralement à avoir une légère pente dans le diélectrique lors de l'étape de gravure pour favoriser un bon remplissage du cuivre et éviter les problèmes de formation de cavités.

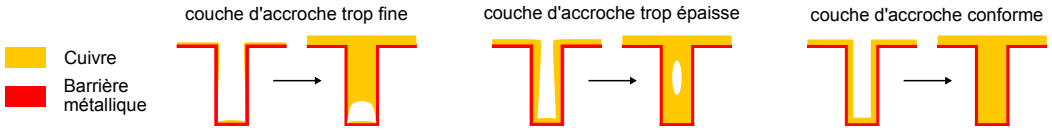


Figure 1.21 – Problématique du dépôt de la couche d'accroche de cuivre par PVD.

1.4.4.3 Effet de la miniaturisation sur la structure cuivre/barrière métallique

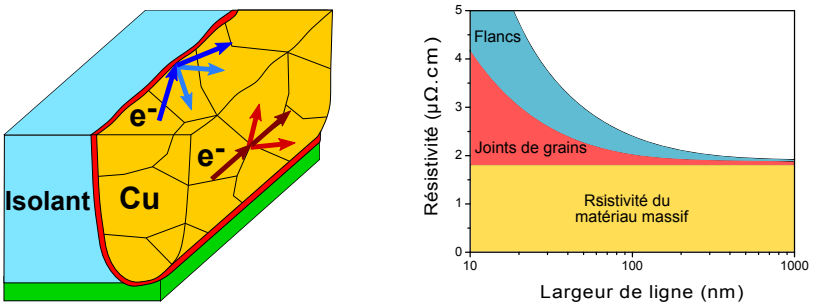
La réduction des dimensions des lignes d'interconnexions se traduit par une augmentation de leur résistance (cf. équation 1.3). Cette augmentation de la résistance des lignes peut néanmoins être atténuée en diminuant l'épaisseur de la

couche de barrière à la diffusion actuelle en TaN/Ta. En effet, la barrière métallique TaN/Ta a une résistivité plus élevée que celle du cuivre, la conduction s'effectue donc principalement dans le cuivre. On envisage actuellement le passage d'une barrière déposée par PVD, à une barrière plus fine déposée par CVD ou ALD comme nous l'avons mentionné précédemment [Bes04].

Mais la réduction des dimensions des lignes se traduit également par une augmentation de la résistivité du cuivre (figure 1.22) [ITR09]. En effet, lorsque les dimensions des lignes conductrices deviennent de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des électrons — de l'ordre de 40 nm dans le cuivre à température ambiante —, des effets de confinement des électrons apparaissent et tendent à augmenter la résistivité du matériau. Cette augmentation a principalement deux contributions [Ste05, Hau06, Maî06] :

– les effets de diffusion et de réflexion des électrons au niveau des joints de grains ;
– les effets de diffusion et de réflexion des électrons au niveau des flancs et fonds de lignes.

Pour limiter cette augmentation de la résistivité du cuivre, il faut d'une part réduire le nombre de joints de grain dans la structure du cuivre ; et d'autre part minimiser la rugosité des lignes de cuivre. D'importants efforts sont actuellement menés sur la métallurgie du cuivre pour minimiser la contribution des joints de grains à l'augmentation de la résistivité [Car08]. Le contrôle de la rugosité des lignes de cuivre est également une thématique de recherche importante. Cette rugosité apparaît au niveau des diélectriques lors des étapes de gravure puis est transférée dans la structure barrière métallique/cuivre.



(a) (b)

Figure 1.22 – (a) Réflexion et diffusion des électrons aux joints de grains et aux flancs de lignes. (b) Évolution de la résistivité du cuivre en fonction de la largeur de ligne [ITR09].

1.4.5 Polissage mécano-chimique

L'étape de polissage mécano-chimique ou CMP (*Chemical-Mechanical Polishing*) sert à retirer l'excès de cuivre déposé pendant la métallisation, mais également à éliminer la barrière de diffusion du cuivre, éventuellement le masque s'il est présent (cas d'un masque métallique), et souvent à retirer l'oxyde de silicium présent à la surface du diélectrique low-k. On parle alors de *direct-CMP*.

Le principe du polissage mécano-chimique [Mur93], est d'utiliser à la fois un polissage mécanique et une réaction chimique afin d'obtenir une surface lisse et plane. Le principe du dispositif est présenté sur la figure 1.23. La plaque à polir est maintenue en rotation contre le tissu de polissage (appelé *pad*), lui-même en rotation, avec une certaine pression. L'action mécanique du tissu de polissage est complétée par l'action mécanique et chimique du « slurry ». Le slurry est une solution contenant des particules abrasives — souvent en silice ou en alumine, qui permettent de renforcer l'action mécanique du pad —, et des additifs qui apportent une contribution chimique au polissage — des agents oxydants ou complexants, des tensioactifs ou encore des stabilisateurs de pH. On vient ainsi former à la surface du matériau une couche modifiée par la voie chimique qui est ensuite enlevée par effet mécanique. La synergie de l'effet mécanique et chimique du polissage permet d'obtenir un procédé sélectif et efficace.

Nous avons décrit ici schématiquement le polissage mécano-chimique. Le procédé est en réalité très complexe. On pourra ainsi jouer sur les paramètres mécaniques de la polisseuse, sur les caractéristiques physico-chimiques du slurry ou encore sur les consommables (les pads) pour optimiser les performances du procédé qui doit minimiser la rugosité de surface, être uniforme sur toute la surface de la plaque et compatible avec la tenue mécanique des niveaux inférieurs.

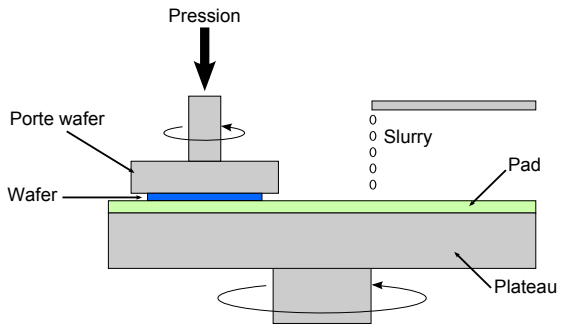


Figure 1.23 – Principe du dispositif de polissage mécano-chimique.

Dans le cas d'une « direct-CMP » où l'arrêt du polissage se fait sur la couche de matériau low-k poreux, une partie de la chimie du slurry peut diffuser à l'intérieur

des pores du matériau, modifiant ses propriétés et sa constante diélectrique. Des études ont montré que l'utilisation d'une couche de matériau low-k dense à la surface du matériau low-k poreux (on parle de *capping*), permet d'éviter la diffusion de la chimie du slurry avec une augmentation relativement faible de la constante diélectrique globale de la structure [Cha08].

Après avoir décrit plusieurs étapes de fabrication d'un niveau d'interconnexions, nous allons maintenant nous intéresser à la fiabilité de ces structures d'interconnexions.

1.4.6 Fiabilité des structures

Réaliser des dispositifs fiables est un des enjeux majeurs de la microélectronique. Avec l'introduction de matériaux poreux et l'augmentation des densités de courants qui traversent les lignes de cuivre, la durée de vie des dispositifs est généralement fixée par les interconnexions. Nous allons décrire dans cette section les principaux facteurs limitant leur fiabilité.

1.4.6.1 Fiabilité du diélectrique

L'introduction des matériaux à faible permittivité, et particulièrement des matériaux poreux, introduit de nouveaux problèmes au niveau de la fiabilité en comparaison de l'oxyde de silicium traditionnellement utilisé.

La porosité des matériaux low-k se traduit, au niveau des propriétés mécaniques, par un module d'élasticité faible, généralement inférieur à 10 GPa (contre plus de 50 GPa pour le SiO_2), et également par des propriétés d'adhérences beaucoup plus faibles. L'association de ces faibles propriétés mécaniques et des procédés de planarisation (CMP) est donc critique puisqu'elle peut conduire à des délaminations, des fissures ou encore un affaissement de la structure.

D'autre part, l'introduction de la porosité dans les matériaux diélectriques favorise l'apparition de défauts au cours des étapes d'intégration : liaisons pendantes, fissures, reprise d'eau, résidus de cuivre, diffusion des précurseurs de dépôt de la barrière. Ces défauts créent des chemins de diffusion privilégiés pour les porteurs de charge et favorisent les courants de fuite et le claquage du diélectrique.

Enfin, un des facteurs conduisant à une diminution du TDDB (*Time-Dependent Dielectric Breakdown*), qui est défini comme le temps moyen pendant lequel le diélectrique résiste au claquage, est la rugosité de la structure. Soda *et al.* ont mis en évidence la relation entre TDDB et la rugosité d'une ligne de diélectrique [Sod09]. Deux facteurs combinés expliquent la diminution du TDDB ob-

servée lorsque que la rugosité augmente : d'une part aux endroits où deux proéminences se font faces, la distance entre les deux conducteurs est plus faible et donc le champ électrique est plus élevé, figure 1.24 ; d'autre part, aux lieux où l'on trouve une proéminence le champ électrique est localement plus élevé par effet de pointe. Ces deux facteurs cumulés forment des chemins privilégiés pour le claquage du diélectrique.

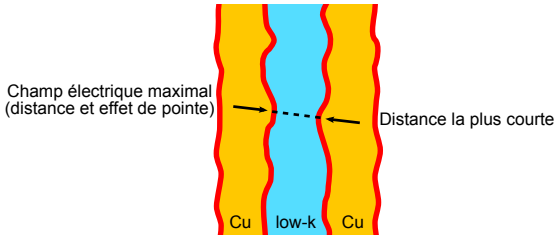


Figure 1.24 – Illustration d'une configuration de la rugosité où le champ électrique est localement plus élevé.

1.4.6.2 Fiabilité des lignes de cuivre

Outre le risque de claquage du diélectrique, la principale cause de défaillance dans les interconnexions est due à l'électromigration. L'électromigration se définit comme un transfert de quantité de mouvement entre le flux d'électrons du courant électrique et les atomes métalliques de la ligne conductrice, entraînant leur déplacement (figure 1.25). On peut déterminer la durée de vie moyenne (MTTF pour *Medium Time To Failure*) due à l'électromigration par l'équation empirique de Black [Bla69] :

$$\mathrm{MTTF} = \mathrm{A}\, j^{-n} \exp\left(\frac{\mathrm{E}_a}{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}\right) \tag{1.7}$$

où A est une constante liée à la géométrie de la ligne, j la densité de courant passant dans la ligne, E_a l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann, T la température et n un paramètre fixé empiriquement qui représente la cinétique limitant la rupture des lignes et qui dépend du matériau considéré. De cette équation on peut en déduire que le MTTF diminue lorsque la densité de courant augmente, et diminue également lorsque la température augmente. Or, la miniaturisation conduit à une augmentation de la densité de courant, et par effet Joule à une augmentation de la température des circuits. L'électromigration devient le principal problème pour la fiabilité des circuits dans les technologies avancées.

Les mouvements de matière peuvent avoir lieu selon divers chemins de diffusion (figure 1.26 [HR04]) : au sein du cuivre, au niveau des joints de grains, de

l'interface entre le cuivre et la barrière TaN/Ta ou de l'interface entre le cuivre et la barrière diélectrique (actuellement en SiCN à STMicroelectronics).

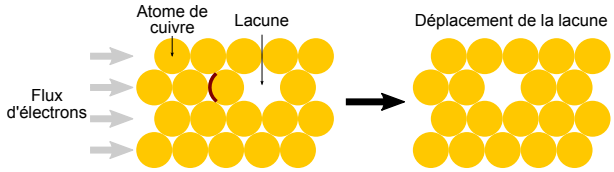
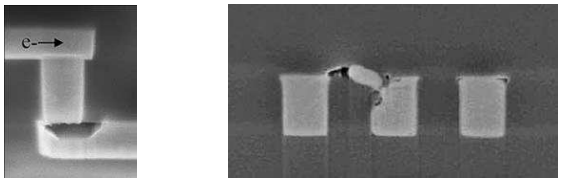


Figure 1.25 – Schéma d'une diffusion lacunaire d'un atome de cuivre sous un flux d'électrons.



(a) **(b)**

Figure 1.26 – Exemples de cavités dues à l'électromigration : (a) une ouverture de circuit et (b) un court-circuit.

La diffusion aux joints de grains peut être réduite en jouant sur la microstructure du cuivre. La diffusion est favorisée dans les structures polycristallines, à cause de la présence de nombreux joints de grains alors qu'elle est plus difficile dans les structures monocristallines. On travaille donc sur la microstructure du cuivre pour obtenir des lignes de cuivre avec une structure dite « bambou » par opposition à une structure granulaires, figure 1.27 [Car08]. Dans une structure bambou, la matière est contrainte de diffuser en volume ou aux interfaces. Il est également intéressant de noter que les structures bambous — présentant peu de joints de grains — on l'avantage de minimiser la résistivité des lignes de cuivre comme mentionné à la section 1.4.4.3.

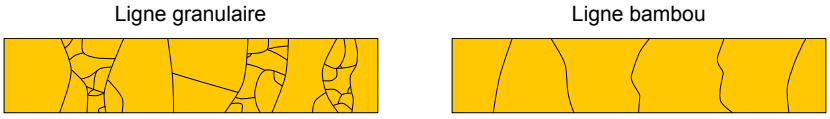


Figure 1.27 – Différentes microstructures possibles pour des lignes de cuivre.

Néanmoins, les lieux privilégiés pour l'électromigration sont les interfaces entre le cuivre et la barrière TaN/Ta, et l'interface entre le cuivre et la barrière diélectrique. L'adhésion du cuivre étant meilleure sur la barrière métallique que sur la barrière diélectrique, l'énergie d'activation est plus faible au niveau de cette interface Cu/SiCN où le cuivre diffuse préférentiellement [Arn03, Lan03].

La qualité et la nature des interfaces avec le cuivre sont par conséquent des éléments déterminants pour la fiabilité des interconnexions. Les barrières auto-positionnées (ou SAB pour *Self Aligned Barrier*), déposées sélectivement sur le cuivre, sont actuellement en cours d'évaluation pour répondre à la fois à une baisse nécessaire de la capacité globale de la structure et une amélioration de la durée de vie des circuits [Chh06, Dec07, Bai08, Gra09].

1.5 Une intégration alternative : l'approche hybride

Lors des paragraphes précédents, nous avons vu que l'intégration des matériaux poreux est difficile à cause des différentes modifications subies au cours des étapes de réalisation d'un niveau de métal. Les matériaux denses sont beaucoup moins sensibles aux divers procédés d'intégration comme nous l'avons mentionné. Une solution alternative à l'intégration des matériaux poreux consiste à intégrer le matériau sous sa forme hybride (figure 1.28), c'est-à-dire contenant les porogènes et à retirer les porogènes en fin d'intégration, après l'étape de CMP. Une seconde possibilité consiste à retirer les porogènes avant l'étape de métallisation.

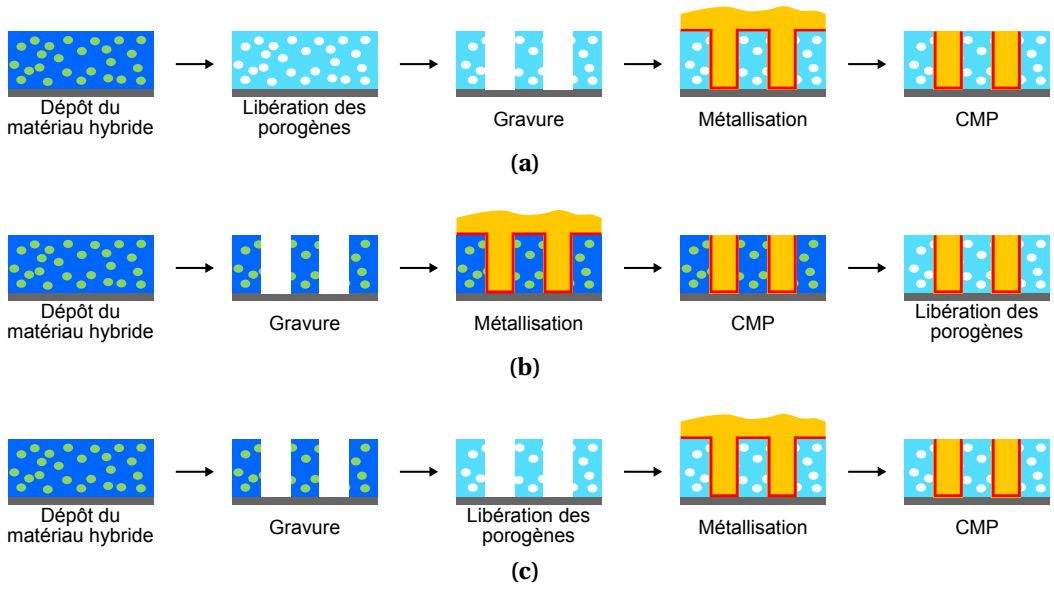


Figure 1.28 – Schémas de principe d'intégration du matériau hybride : (a) approche conventionnelle avec le matériau poreux ; (b) avec libération des porogènes en fin d'intégration ; et (c) avec libération des porogènes après gravure.

Ces deux schémas d'intégration présentent des avantages et des inconvénients. Dans le cas d'une libération des porogènes en fin d'intégration (après l'étape de CMP), l'étape de métallisation est réalisée sur le matériau non poreux, évitant ainsi la diffusion des précurseurs de la barrière métallique. En revanche la libération

des porogènes dans le matériau entraîne une diminution du volume du matériau. Cette diminution du volume du matériau peut générer des contraintes mécaniques et conduire à des ruptures mécaniques ou des phénomènes de délamination. Dans le cas d'une libération des porogènes avant l'étape de métallisation, c'est-à-dire après la gravure, on s'affranchit de ces problèmes de contraintes mécaniques, par contre on a toujours un risque de diffusion des précurseurs de la barrière métallique. Il faut toutefois que l'étape de retrait des porogènes soit efficace au travers de la couche de matériau modifiée en surface par les traitements plasmas.

Cette solution, avec un retrait des porogènes en fin d'intégration, a été initialement proposée sous le nom *Solid First*™ par la société Rohm and Hass. Ces études ont été menées sur des substrats de 200 mm avec un matériau déposé par centrifugation [Cal03, Jou05, Pfe06]. On utilise également le terme « *late porogen removal approach* » pour désigner cette approche. Nous retiendrons dans notre cas le nom d'**approche hybride**. Les premiers résultats obtenus au CEA/Leti [Jou05], montraient de nombreux avantages par rapport à l'approche classique : pas de diffusion du précurseur de la barrière métallique (TiN déposé par MOCVD) dans le matériau hybride, alors qu'on observe une diffusion dans le cas du matériau poreux ; un gain d'une décade au niveau du courant de fuite, et un gain de 25 % au niveau de la capacité inter-ligne par rapport à une intégration avec un matériaux poreux.

Cette approche a été étudiée avec un matériau hybride (h-SiOCH) élaboré par PECVD sur substrat de 300 mm et sera présentée au chapitre 4.

1.6 Objectifs de la thèse

Au cours de ce chapitre, les différents aspects de la fabrication des interconnexions dans un circuit intégré ont été abordés. Les difficultés liées à la miniaturisation, au changement de matériaux, avec l'introduction ces dernières années du cuivre et des matériaux poreux, ainsi que la nécessité d'obtenir des dispositifs fiables ont été mis en évidence.

Au cours de cette thèse nous avons abordé les problématiques liées à la gravure de ces interconnexions. En particulier nous nous proposons de fournir des éléments de réponse concernant la problématique de la stratégie de masquage, à savoir quelle est la meilleure approche, masque métallique ou masque organique en termes de :

– gravure d'une structure simple damascène en technologie 45 nm ;
– modification du matériau low-k poreux ;
– déformation de la structure au niveau du flambage des lignes de diélectrique et du « pattern collapse ».

Pour cela, nous avons développé dans un premier temps la gravure d'une structure d'un niveau d'interconnexions, en technologie 45 nm, avec un masque organique dans des conditions identiques — matériaux et réacteur de gravure — à celles utilisées en production par STMicroelectronics avec l'approche masque métallique (chapitre 2).

À partir du travail de Darnon *et al.* [Dar07b], nous avons évalué les paramètres et facteurs clés responsables du flambage des lignes de diélectrique et validé expérimentalement à partir d'un empilement de la technologie 45 nm de STMicroelectronics en fonction des deux stratégies de masquage étudiées. Nous avons ensuite évalué la faisabilité de l'intégration du masque métallique pour les nœuds technologiques avancés (32 nm et suivants).

Nous avons également évalué le phénomène de « pattern collapse » avec le masque organique.

Ensuite nous présentons pour la première fois une étude exploratoire de la rugosité des flancs de gravure par CD-AFM (*Critical-Dimension Atomic Force Microscope*) dans les interconnexions pour laquelle nous avons développé un protocole de mesure permettant de répondre aux exigences de cette technique (chapitre 3).

Enfin nous terminerons cette thèse par l'évaluation de l'intégration hybride comme alternative à l'approche classique avec un matériau low-k poreux dans le cadre d'une intégration simple-damascène. Nous mettrons en évidence les mécanismes de gravure de ce matériau ; nous évaluerons le procédé de direct-CMP et la problématique du retrait des porogènes (chapitre 4).

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux et développements de procédés de gravure

Ce chapitre décrit l'ensemble des matériaux et outils utilisés, et présente les gravures développées au cours de cette étude. Dans un premier temps, les principaux matériaux étudiés et leur mode d'élaboration sont décrits. Puis les principales techniques de caractérisations utilisées au cours de cette thèse sont présentées et les caractéristiques des matériaux étudiés sont détaillées en illustration de ces techniques. Enfin, les réacteurs de gravure acceptant des plaques de 300 mm de diamètre des sociétés Lam Research et Shibaura Mechatronics utilisés pour ces études sont décrits brièvement, ainsi que les procédés de gravure avec un masque en nitrure de titane et les développements de gravure menés avec un masque organique en technologie 45 nm.

2.1 Matériaux étudiés

2.1.1 Les diélectriques à faible permittivité

Au cours de cette thèse, plusieurs diélectriques low-k poreux de type organosilicié (SiOCH) ont été étudiés : le BD2x™ et le BD2.35 qui sont des SiOCH poreux ; mais également la forme hybride, c'est-à-dire contenant des porogènes, noté BD2.35*, en référence au matériau obtenu après libération des porogènes. Le BD2x™ est le matériau actuellement utilisé en production à STMicroelectronics pour la technologie 45 nm ; sa constante diélectrique est de 2,5 pour une porosité de 25 % ; le BD2.35, avec une porosité de 27 % a une constante diélectrique de 2,35. Ce dernier est en cours d'évaluation pour les prochains nœuds technologiques 32 et 22 nm.

Avant d'être poreux, ces matériaux sont déposés sous leur forme hybride dans

un réacteur PECVD à couplage capacitif (radiofréquence à 13,56 MHz), de la société Applied Materials. Les précurseurs de dépôt, initialement à l'état liquide, sont vaporisés grâce à des injecteurs liquides et mélangés à un flux d'hélium et d'oxygène. Le mélange est décomposé dans la chambre par le plasma. La température du porte substrat est de 300 °C. Pour les matériaux étudiés — BD2x™, BD2.35 et BD2.35* — le précurseur de la phase matricielle est le DEMS (diéthoxyméthylsilane) ; le précurseur de la phase porogène est l'ATRP (α-terpinène) pour le BD2x™ (élaboré à STMicroelectronics) et le NBD (norbornadiène) dans le cas du BD2.35 et du BD2.35* (élaborés au CEA/Leti), figure 2.1.

Après avoir réalisé le dépôt du matériau hybride, les porogènes sont retirés par un recuit thermique assisté par rayonnement ultraviolet (UV) permettant de générer la porosité et de réticuler la matrice du matériau, figure 2.2 (400 °C, UV large spectre, traitement de 12 à 20 min) [Zen07, Jou07, Gou08]. Les mécanismes de retrait des porogènes dans le matériau sont toujours discutés ; l'hypothèse admise est une dégradation des porogènes par effet thermique, associé ou non à celui des UV ou d'un plasma d'hydrogène, formant des composés volatils comme le CH_4, qui diffusent au travers du volume libre du matériau.

Dans le cas du BD2x™ et du BD2.35, le matériau final n'est composé que de la phase matricielle ; les deux matériaux n'ont donc que le taux de porosité comme différence, 25 et 27 % respectivement.

Dans la suite de ce manuscrit les termes p-SiOCH et h-SiOCH seront préférentiellement utilisés pour désigner les matériaux BD2x™ ou BD2.35 et BD2.35* respectivement. La nature du matériau étudié sera précisée.

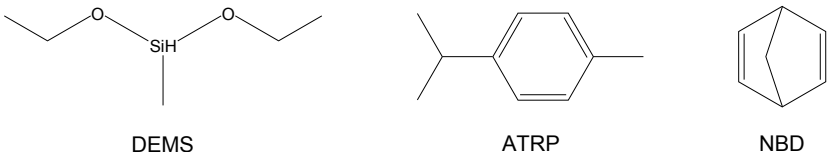


Figure 2.1 – Représentation des différents précurseurs utilisés pour le dépôt des diélectriques.

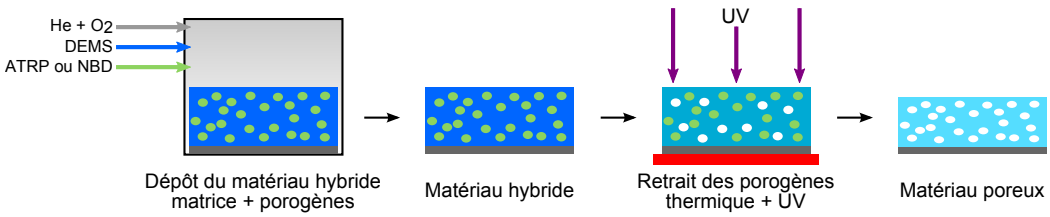


Figure 2.2 – Représentation schématique du procédé de dépôt PECVD.

D'autre précisions sur la nature des différents matériaux diélectriques seront apportées dans ce chapitre en guise d'illustration des techniques de caractérisation utilisées au cours de nos travaux.

2.1.2 Le masque métallique

Au cours de ces travaux, un masque métallique en nitrure de titane (noté TiN par abus de langage) a été utilisé. Il est déposé par PVD (*Physical Vapor Deposition*) dans une plateforme Applied Materials. Le substrat est chauffé à une température de 300 °C. Les travaux ont été menés principalement sur deux épaisseurs de TiN, de 15 et 25 nm. Les paramètres du dépôt — pression et puissance —, permettent de faire varier les contraintes en compression dans le matériau (typiquement comprises entre −3000 MPa et −500 MPa). Le rapport stœchiométrique Ti/N est de 0,76.

Lorsque le film est remis à l'air, il s'oxyde ; sa composition surfacique est de type TiON et on peut typiquement obtenir un matériau contenant 30 % d'oxygène en surface (déterminée par XPS).

2.1.3 Le masque organique

Le second type de masque utilisé au cours de ces travaux est un masque organique. Ce masque nécessite l'utilisation d'un empilement appelé tri-couche (CL/Si-ARC/Résine, cf. chapitre 1, section 1.4.2.3). Les matériaux Si-ARC et CL ont été fournis par la société Rohm and Hass Electronic Materials.

Le matériau organique, noté CL pour *Carbon Layer*, est déposé par centrifugation à 1500 tr/min, puis recuit à 215 °C pendant une minute. Sa composition est proche de celle d'une résine photosensible (85 % de carbone, 9 % d'azote et 6 % d'oxygène, déterminée par XPS). Pour permettre le transfert des motifs de la résine dans le masque organique, une couche intermédiaire notée Si-ARC est ajoutée. Cette couche fait également office de couche anti-réflective. C'est un matériau de type SiOCH (25 % de silicium, 35 % de carbone et 40 % d'oxygène, composition déterminée par XPS). Ce matériau est également déposé par centrifugation à 1500 tr/min, puis recuit à 215 °C pendant une minute. Ces deux matériaux, ainsi que la résine photosensible, sont déposés sur les pistes des équipements de lithographie.

Pour ces études, les épaisseurs respectives des matériaux CL et Si-ARC sont de

200 et 40 nm. L'épaisseur de CL de 200 nm correspond à une épaisseur nécessaire et suffisante pour permettre le transfert des motifs au vu de la sélectivité de gravure avec les matériaux diélectriques ; l'épaisseur de 40 nm de Si-ARC est nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés optiques de l'empilement lors de l'exposition, tout en étant assez faible pour permettre le transfert des motifs avec le budget résine disponible (d'environ 160 nm pour une lithographie 193 nm à immersion). De plus, le choix des épaisseurs des matériaux est également dépendant de leur viscosité ; la définition des épaisseurs de cet empilement est donc un compromis entre les propriétés optiques nécessaires pour limiter la réflexion des ondes sur le substrat, la sélectivité lors des étapes de gravure et les épaisseurs accessibles par centrifugation.

La figure 2.3 présente les simulations de la réflectivité du substrat en fonction des épaisseurs des deux matériaux CL et Si-ARC. On observe que notre point de fonctionnement correspond à une réflectivité inférieure à 0,2 % permettant d'être dans de bonnes conditions pour l'insolation de la résine photosensible.

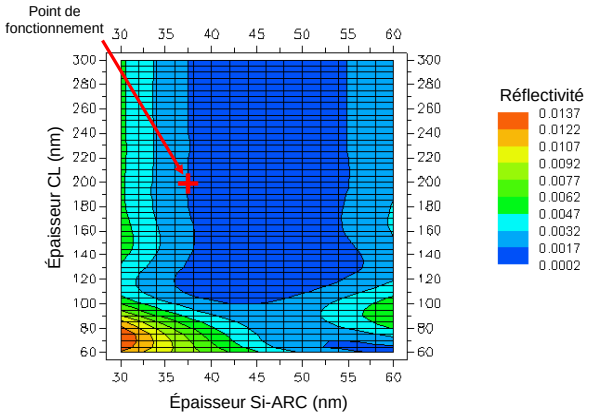


Figure 2.3 – Simulation de la réflectivité du substrat en fonction des épaisseurs des matériaux CL et Si-ARC.

2.2 Principales techniques de caractérisation

La partie qui suit décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour mener nos expériences.

2.2.1 Spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier – FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transform InfraRed*) a été utilisée au cours de cette thèse selon deux configurations :

en transmission (T-FTIR, *Transmission*) et en réflexions internes multiples (MIR-FTIR, *Multiple Internal Reflection*). Le schéma des différentes configurations est représenté sur la figure 2.4. Ces techniques de spectroscopie infrarouge servent à la caractérisation en volume des matériaux.

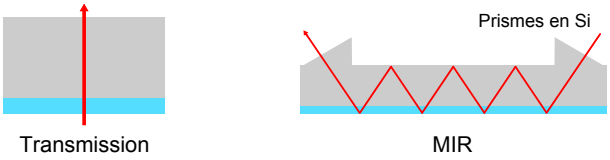


Figure 2.4 – Schéma de principe des deux configurations utilisées pour la spectroscopie infrarouge : transmission et MIR.

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé [Dal00]. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité transmise. Le domaine infrarouge pour les nombres d'ondes compris entre $4000\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $400\,\mathrm{cm}^{-1}$ (domaine infrarouge moyen) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption ; cela dépend de la géométrie de la molécule et de ses symétries. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Pour interpréter les bandes observées, il faut se référer aux différents modes de vibration donnant lieu à une résonance. On distingue deux types de vibrations : les vibrations d'élongation (*stretching*) et les vibrations de déformation (*bending*). Pour un système à trois atomes non alignés, on retrouve deux modes de vibrations d'élongation et donc deux fréquences : une vibration symétrique (ν^s) et une asymétrique (ν^{as}). Pour les vibrations de déformation, on distingue les déformations dans le plan : rotation (*rocking*, ρ) ou cisaillement (*scissoring*, δ) ; et les déformations hors plan : balancement (*wagging*, ω) et torsion (*twisting*, τ). Ces déformations sont schématisées sur la figure 2.5 [Dal00].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'intensité transmise

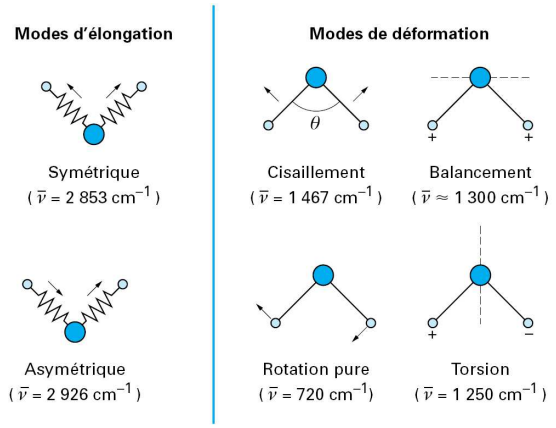


Figure 2.5 – Modes de vibration : exemple des vibrations localisées du groupement CH_2 d'une molécule.

à travers cet échantillon. Le spectre infrarouge exprime l'absorbance ou la transmittance du signal en fonction du nombre d'onde. L'absorbance en fonction de la longueur d'onde (λ) est définie par la loi de Bouguer-Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon(\lambda)\cdot C\cdot l \tag{2.1}$$

avec A et T respectivement l'absorbance et la transmittance ; I_0 et I_t les intensités du rayonnement incident et transmis ; ε le coefficient d'extinction molaire ; C la concentration de la substance à analyser et l la longueur du chemin optique. Dans le cas d'un matériau multicouches, l'additivité des absorbances est généralement admise, et on obtient donc :

$$A(\lambda) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda)\cdot C_i\cdot l_i \tag{2.2}$$

Les configurations en transmission et en réflexions internes multiples nécessitent de soustraire le spectre du silicium (provenant du substrat) pour obtenir le spectre du matériau à analyser.

2.2.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en transmission – T-FTIR

Le mode transmission est le plus couramment utilisé pour l'étude des couches minces. Le rayonnement infrarouge traverse le film et le substrat de silicium en incidence normale, figure 2.4.

L'équipement est un spectromètre BioRad QS-3300, utilisant un photodétecteur HgCdTe. Le spectre est moyenné sur 32 mesures avec une résolution de 2 cm^{-1} [Ger07].

2.2.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexions internes multiples – MIR-FTIR

Dans le mode MIR, on se place dans des conditions (angle d'incidence, indice des matériaux) où l'on obtient des réflexions multiples totales, figure 2.4 [Roc00]. Le substrat doit être poli double-face pour limiter les pertes par diffusion au niveau des interfaces (c'est le cas pour les plaques de silicium 300 mm). Le couplage entre les rayonnements incidents et transmis, et le substrat se fait par l'intermédiaire de prismes en silicium en contact avec ce dernier. La sensibilité de ce mode est dépendante de la distance entre les prismes (typiquement 6,5 cm), qui détermine le nombre de réflexions et donc la longueur du chemin optique dans le matériau.

Le spectromètre utilisé est un Bruker IFS-55 utilisant un photodétecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide. L'acquisition est également moyennée sur 200 mesures avec une résolution de 2 cm^{-1}.

2.2.1.3 Caractérisation des diélectriques SiOCH poreux et hybride

Nous présentons ici les spectres obtenues par T-FTIR de couches de matériaux SiOCH poreux (BD2.35) et hybride (BD2.35*) d'une épaisseur de 330 et 390 nm respectivement, figure 2.6a. Plusieurs bandes d'absorption caractéristiques sont présentes sur les spectres. La bande d'absorption principale est située entre 950 cm^{-1} et 1250 cm^{-1}. Cette bande présente un pic majoritaire (~1045 cm^{-1}), et un épaulement (~1140 cm^{-1}) qui correspondent aux vibrations Si−O des liaisons Si−O−Si dans différentes configurations. Un pic d'absorption à 1275 cm^{-1} est représentatif des liaisons Si−CH_3. On observe également une bande d'absorption entre 650 cm^{-1} et 950 cm^{-1} attribuée principalement aux liaisons Si−$(CH_3)_n$ (avec n compris entre 1 et 3). Enfin on trouve une bande d'absorption entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons C−H dans un environnement CH_3 et CH_2.

Plus de détails sur les bandes d'absorption décrites ci-dessus sont disponibles dans la littérature [Tol03, Gri03, Pos04b, Gou08].

Sur la figure 2.6a, quelques différences sont présentes entre les spectres des deux matériaux poreux et hybride. En premier lieu, une légère différence apparaît dans la bande d'absorption 950–1250 cm^{-1} des vibrations des groupements Si−O−Si. Cette modification est due à la réticulation de la matrice du matériau lors du retrait des porogènes, et qui se traduit par une modification dans les configurations de ce type de liaisons.

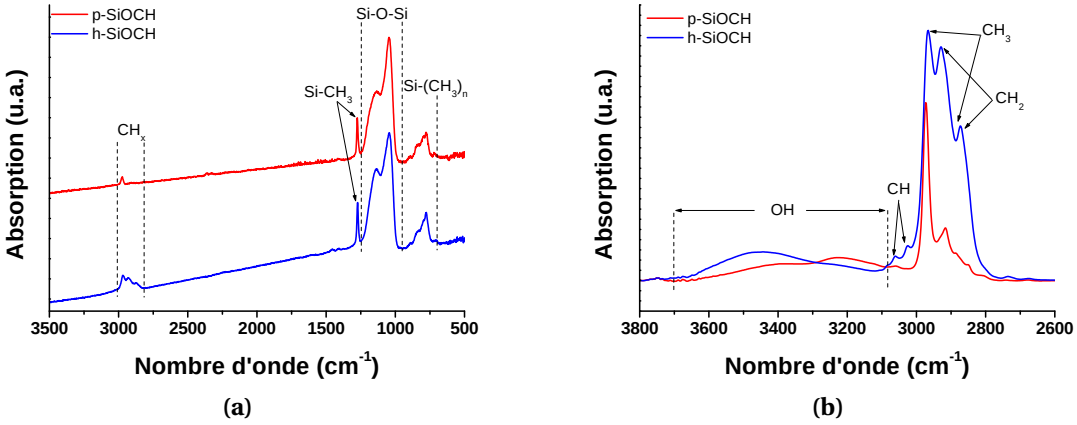


Figure 2.6 – Spectres (a) T-FTIR et (b) MIR-FTIR des matériaux SiOCH poreux et hybride.

Ensuite, dans la région 2800–3000 cm^{-1}, un pic multiple est observé pour le matériau h-SiOCH alors qu'un pic simple est présent autour de 2965 cm^{-1} pour le matériau poreux. La technique de spectroscopie infrarouge en configuration MIR permet d'obtenir une meilleure sensibilité dans cette gamme de nombre d'onde, figure 2.6b ; nous allons donc utiliser cette technique pour décrire les vibrations dans la gamme comprise entre 2500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}.

La figure 2.6b représente les spectres obtenue par MIR-FTIR des matériaux SiOCH poreux et hybride présentés précédemment. Comme dans le cas des spectres obtenues par T-FTIR, une différence significative apparaît entre les deux spectres.

Sur le spectre du matériau p-SiOCH on observe un pic principal à 2965 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons C–H dans un environnement méthyle. Ce pic est attribué aux vibrations des groupements méthyles liés à un atome de silicium Si–CH_3, et font donc partie de la matrice du matériau. On retrouve également un épaulement avec trois composantes correspondant aux vibrations des liaisons C–H dans un environnement méthyle CH_3 à 2880 cm^{-1} et dans un environnement CH_2 à 2930 cm^{-1} et 2860 cm^{-1}. Les vibrations liées aux groupements CH_2 peuvent être attribuées à la présence, dans le matériau, de liaisons du type Si–CH_2–Si ou Si–CH_2–CH_2–Si ; la quantité de ces liaisons reste toutefois très limitée [Roc00, Gou08].

Dans le cas du matériau hybride, on observe une bande d'absorption importante entre 2750 cm^{-1} et 3080 cm^{-1}. Cette bande d'absorption est composée des vibrations des liaisons C–H dans des environnement CH_3 et CH_2 comme dans

le cas du matériau poreux. Une partie des liaisons C−H dans un environnement CH_3 provient de la contribution des liaisons Si−CH_3 de la matrice du matériau et le reste correspond à la signature des porogènes. Deux pics de faible intensité à 3020 cm^{-1} et 3060 cm^{-1} sont également observés, et proviennent de la vibration de liaisons C−H dans un environnement =CH. Ces liaisons sont également significatives de la présence des porogènes dont le précurseur est une molécule cyclique (le NBD, cf. figure 2.1) [Roc00].

Enfin pour les deux matériaux, on retrouve une bande d'absorption entre 3080 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} provenant des vibrations des liaisons O−H dans différentes configurations : liaison O−H de H_2O libre ou liée avec son environnement (*e.g.* pont hydrogène avec une liaison Si−O) ; liaison O−H de groupements SiOH liée avec son environnement ou libre [Dav96, Gou00].

2.2.2 Éllipsométrie porosimétrique – EP

2.2.2.1 Principe

L'ellipsométrie porosimétrique est une technique de mesure dérivée de l'ellipsométrie spectroscopique, permettant de déterminer le taux de porosité ouvert d'un matériau [Rev05, Lic08, Bak02, Dar07a]. Le principe général de la technique consiste à suivre les changements de caractéristiques optiques d'une couche mince de matériau poreux pendant l'adsorption et la désorption d'un solvant volatil, dans le but de déterminer le volume de solvant adsorbé ou condensé dans les pores du matériau, et ainsi remonter à la porosité ouverte du matériau.

Pour cela, un dispositif d'ellipsométrie est installé dans une chambre dans laquelle la pression partielle d'un solvant peut varier. Lorsque la pression partielle augmente, le solvant remplit progressivement les pores du matériau. Des spectres ellipsométriques sont acquis pour plusieurs pressions partielles de solvant. Pour chaque spectre, l'indice de réfraction effectif de la couche est mesuré.

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

$$\frac{n^2_{(\mathrm{P/P}_s)}-1}{n^2_{(\mathrm{P/P}_s)}+2} = (1-\mathrm{V}_{tot})\frac{n^2_{mat}-1}{n^2_{mat}+2} + \mathrm{V}_{fermé}\frac{n^2_{vide}-1}{n^2_{vide}+2} + \mathrm{V}_{ouverts}\frac{n^2_{vide}-1}{n^2_{vide}+2} + \mathrm{V}_{sol}\frac{n^2_{sol}-1}{n^2_{sol}+2} \quad (2.3)$$

avec $n_{(\mathrm{P/P}_s)}$, n_{mat}, n_{vide}, n_{sol} les indices de réfraction de la couche, de la matrice (matériau sans les pores), du vide (1,0) et du solvant, et avec V_{tot}, $\mathrm{V}_{fermé}$, $\mathrm{V}_{ouverts}$ et V_{sol} les volumes respectifs des pores, des pores fermés, des pores ouverts sans solvant, et des pores ouverts remplis de solvant. P est la pression dans la chambre, correspondant à la pression partielle de solvant (la pression résiduelle dans la chambre étant négligeable), et P_s est la pression de vapeur saturante du solvant dans les conditions expérimentales.

Cette expression se simplifie en considérant n_0 l'indice effectif du matériau estimé pour une pression partielle de solvant nulle par :

$$\mathrm{V}_{sol} = \frac{\dfrac{n^2_{(\mathrm{P/P}_s)}-1}{n^2_{(\mathrm{P/P}_s)}+2} - \dfrac{n_0^2-1}{n_0^2+2}}{\dfrac{n^2_{vide}-1}{n^2_{vide}+2}} \tag{2.4}$$

Le taux de porosité du matériau est alors donné par le volume de solvant adsorbé à la pression de vapeur saturante.

Il est également possible de calculer la distribution de taille de pores à partir de l'équation de Kelvin :

$$r_{\mathrm{K}} = \frac{-2\gamma \mathrm{V_L} \cos\theta}{\mathrm{RT}\ln(\mathrm{P/P}_s)} \tag{2.5}$$

avec r_{K} le rayon de Kelvin, γ la tension de surface du solvant, $\mathrm{V_L}$ le volume molaire du solvant, θ l'angle de contact du solvant avec le matériau, R la constante des gaz parfaits, T la température, P la pression dans la chambre et P_s la pression de vapeur saturante du solvant. Le rayon des pores est typiquement de l'ordre de 1 nm ce qui correspond à la limite de validité du modèle de Kelvin (comprise entre 1 et 50 nm). Les calculs de rayon des pores sont donc donnés à titre indicatif.

Les mesures d'ellipsométrie porosimétrique sont effectuées dans le domaine visible – proches UV (1,55 à 4,13 eV), sur un appareil EP12 de la société Sopra. Il est constitué d'un ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant couplé à une chambre sous vide. La pression dans la chambre varie entre 1 mTorr et la pression de vapeur saturante du solvant P_s. Les solvants disponibles pendant cette étude sont le méthanol (CH_4) et le toluène (C_7H_8). Le méthanol et le toluène ont des diamètres respectifs d'environ 3,9 Å et 6,8 Å. Le méthanol est un solvant polaire, alors que le toluène a une faible polarité. Les échantillons sont recuits 5 min à 200 °C pour désorber l'eau présente à l'intérieur des pores lors de la remise à l'air. La précision de la technique est estimée à ± 1 %.

2.2.2.2 Caractérisation des diélectriques SiOCH poreux et hybride

Les figures 2.7 et 2.7 présentent les mesures de porosité et de rayon de Kelvin des matériaux SiOCH poreux (BD2.35) et hybride (BD2.35*). Suivant le solvant utilisé, la mesure de porosité et de rayon des pores varie légèrement due au caractère plus ou moins polaire du solvant. Pour le matériau SiOCH poreux, la porosité mesurée est de 27 %, et la distribution de rayon des pores est centrée autours de 1,3 nm. Pour le matériau SiOCH hybride, une porosité de 8 % environ est mesurée même si les porogènes sont toujours présents dans le matériau. Cette porosité provient du volume libre crée dans le matériau par les groupements méthyles, et est du même ordre de grandeur que pour les SiOCH denses.

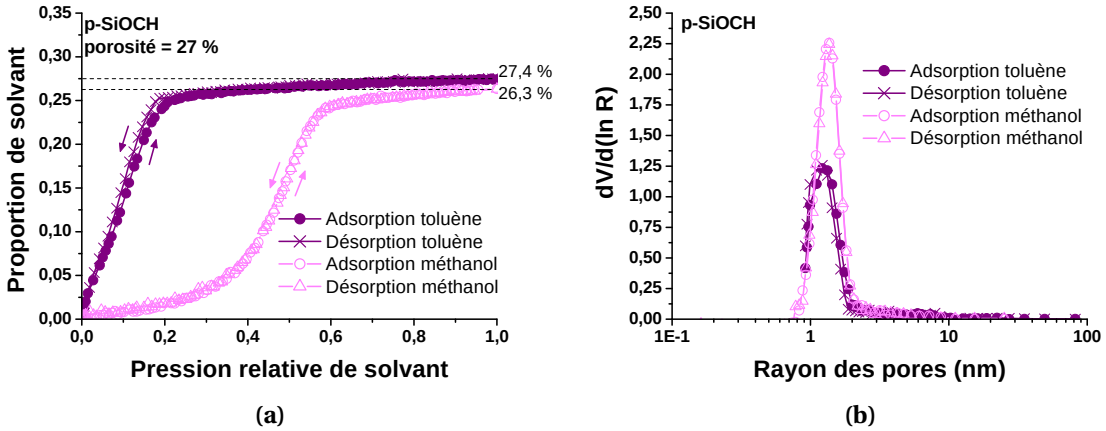


Figure 2.7 – (a) Porosité et (b) rayon des pores du matériau SiOCH poreux.

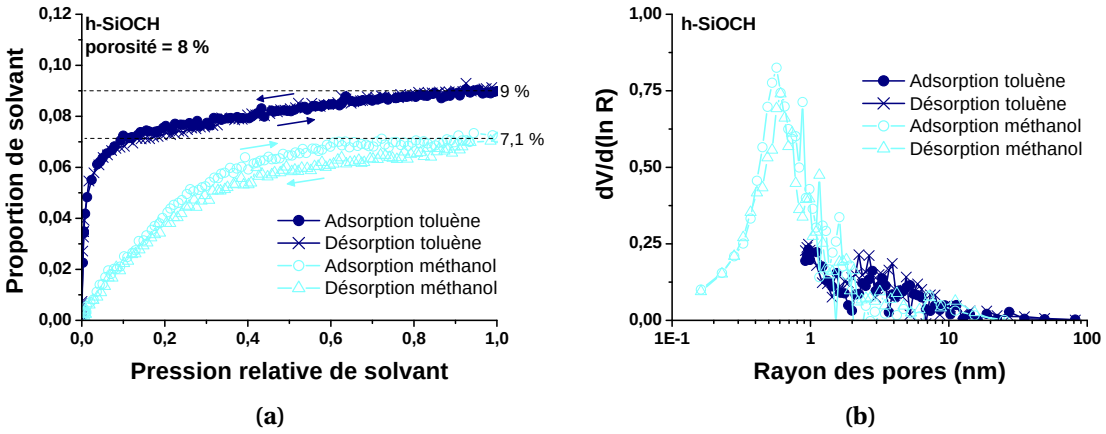


Figure 2.8 – (a) Porosité et (b) rayon des pores du matériau SiOCH hybride.

2.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X – XPS

La spectroscopie XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est une méthode de spectroscopie d'électrons qui utilise les rayons X pour éjecter des électrons de leur niveau de cœur. C'est une technique d'analyse de surface (épaisseur sondée de l'ordre de 10 nm) applicable à tous les solides, non destructive, qui permet la détection de tous les éléments, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium [Bri83, Mou92, Duc98b, Duc98a]. Elle est quantitative et permet de déterminer la composition élémentaire de la surface d'un échantillon et les environnements chimiques de ces éléments.

2.2.3.1 Principe

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

$$\mathrm{E}_c = h\nu - \mathrm{E}_l - \Phi_{det} \tag{2.6}$$

avec $h\nu$ l'énergie des photons X (connue), E_l l'énergie de liaison de l'électron du niveau de cœur (référencée par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon), E_c l'énergie cinétique de l'électron entrant dans le détecteur (mesurée) et Φ_{det} la différence de travail de sortie de l'échantillon et du détecteur (constant).

L'analyse XPS permet de connaître avec précision les niveaux d'énergie pour tous les éléments de la surface analysée. Les énergies de liaison sont spécifiques à chaque élément chimique et sont sensibles à l'environnement chimique, c'est-à-dire aux liaisons chimiques de l'élément avec ses voisins. L'XPS permet donc d'avoir accès à :

- *l'identification qualitative et quantitative* de tous les éléments présents à la surface (à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium) ;
- *l'identification de l'environnement chimique* de chaque élément par l'analyse des décalages des niveaux d'énergie électronique par rapport à des niveaux de référence.

Les spectres XPS sont composés de différentes contributions :

– *Les pics des photoélectrons* : ils correspondent aux photoélectrons émis par les niveaux de cœur. Intenses, étroits et généralement symétriques, ces pics sont ceux

utilisés pour les analyses XPS. Ces pics sont référencés dans la littérature [Mou92].

– *Les pics satellites* : ils proviennent des photoélectrons excités par les satellites de la source de rayons X, si la source n'est pas monochromatique et rayonne à d'autres énergie que l'énergie principale. Les satellites de la source sont beaucoup moins intenses que le pic principal et sont connus. Les pics satellites sur les spectres XPS ont donc une amplitude beaucoup plus faible que les pics principaux et peuvent être corrigés numériquement.

– *Les pics Auger* : ils correspondent à l'émission d'électrons Auger lorsqu'un électron d'une couche supérieure prend la place d'un électron de cœur éjecté par photoémission. Ils sont facilement identifiables grâce aux tables et peuvent être utilisés en spectroscopie Auger. Leur énergie cinétique est indépendante de l'énergie de la source. L'énergie de liaison apparente sur le spectre XPS est donc dépendante de l'énergie de la source utilisée.

– *Les pics satellites « shake-up » et « shake-off »* : lors de l'émission du photoélectron, un ou plusieurs électrons peuvent être excités et transférés de leur niveau fondamental vers des niveaux supérieurs vides. Lorsque les niveaux liés sont atteints, on parle d'excitation « shake-up » alors que l'on qualifie de « shake-off » des excitations vers les niveaux libres du continuum (*i.e.* émission d'un électron).

– *Les pics de perte d'énergie* : l'émission d'un photoélectron peut exciter simultanément un ou plusieurs plasmons dans le matériau. Il apparaît alors sur le spectre XPS un pic principal sans perte d'énergie et des pics de perte d'énergie. Pour les matériaux diélectriques ces pics ne sont pas très intenses, mais pour les conducteurs et semi-conducteurs l'effet est plus intense.

– *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, ces photoélectrons 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 liaisons supérieures à celle du pic principal. Le nombre de collisions, ainsi que l'énergie perdue à chaque collision étant aléatoire, ces électrons forment un fond continu.

Il est à noter que l'analyse XPS d'un échantillon isolant induit des effets de charge à la surface. L'émission des photoélectrons laisse en effet des charges

positives résiduelles à la surface qui, dans le cas des isolants, ne s'écoulent pas. Ces charges positives créent un potentiel de surface qui ralentit les photoélectrons et décale les énergies de liaison apparentes vers des valeurs plus élevées. En pratique on corrige ce déplacement en positionnant un pic de référence à une valeur connue, dans notre cas le pic O1s à 533,5 eV [Czu98].

La figure 2.9 présente le schéma de principe de notre XPS. L'émission des rayons X est obtenue par le bombardement d'une anode métallique d'aluminium ou de magnésium avec des électrons énergétique (15 keV dans notre cas). Le spectre d'émission est constitué d'un large fond continu sur lequel se détache une raie d'émission très intense caractéristique, la raie Al K_α à 1486,6 eV ou la raie Mg K_α à 1253,6 eV. Cette source n'est pas monochromatique.

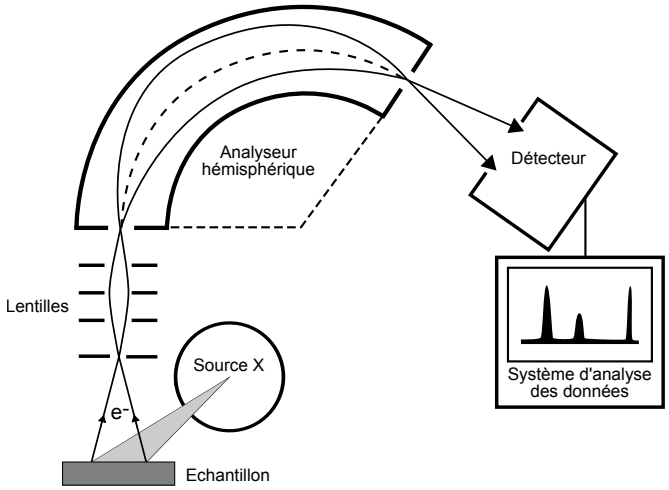


Figure 2.9 – Schéma de principe de l'XPS.

L'analyseur qui permet une sélection en énergie des photoélectrons, est constitué de deux électrodes hémisphériques. 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 centré sur cette énergie de passage arrivent au détecteur. Cette énergie de passage conditionne la résolution en énergie. Pour nos analyses, cette énergie de passage est fixée à 20 eV pour obtenir un bon compromis entre la résolution et l'intensité ; avec les caractéristiques de l'analyseur, la résolution absolue est de 0,2 eV. Le balayage en énergie est assuré par freinage des photoélectrons par les lentilles électrostatiques. À la sortie de l'analyseur se trouvent six détecteurs multiplicateurs de type « channeltron » qui créent des électrons secondaires, pour augmenter le signal, directement exploitables par le système d'acquisition. L'analyse est moyennée sur une surface de l'ordre de 1 mm^2.

2.2.3.2 Quantification chimique

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

$$I_A = n_A \cdot S_A \tag{2.7}$$

S_A, appelé facteur de Scofield, est propre à chaque élément et à chaque niveau électronique. Le facteur de Scofield, généralement assimilé à une section efficace de photoémission, est en fait le produit de facteurs instrumentaux et de facteurs physiques. Le facteur de Scofield de référence est choisi égale à 1,0 pour le niveau $1s$ du carbone [Sco76].

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

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

– *Détermination de la ligne de base* : les signaux XPS caractéristiques reposent sur un fond spectral important (photoélectrons freinés dans la couche analysée par chocs inélastiques avant de sortir de l'échantillon), qu'il faut retrancher pour avoir une estimation la plus précise possible de l'aire du pic photoélectrique à calculer. Il est donc important de définir la ligne de base délimitant ce fond spectral et les limites du spectre de part et d'autre du signal considéré : la méthode que nous utiliserons, 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 supérieurs. 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.

– *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 environne-

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

– *Quantification* : une fois le traitement des spectres réalisé, la proportion atomique d'un élément A parmi un ensemble d'éléments chimiques est données par :

$$[\mathrm{A}] = \frac{\mathrm{I_A}/\mathrm{S_A}}{\sum_k (\mathrm{I}_k/\mathrm{S}_k)} \tag{2.8}$$

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

2.2.3.3 Profondeur analysée

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

$$\mathrm{I}_z = \mathrm{I}_0 \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right) \tag{2.9}$$

avec I_z le flux de photoélectrons d'énergie E_0 émis à la profondeur z de l'échantillon, et I_0 le flux de photoélectrons atteignant la surface avec la même énergie E_0 ; et λ le libre parcours moyen des électrons à travers le matériau.

D'après cette formule, 95 % des photoélectrons d'énergie E_0 analysés proviennent d'une profondeur inférieure à $z = 3\lambda\cos\theta$ sans avoir subi de collision. Seulement 5 % du signal provient donc d'une profondeur supérieure. C'est pour cette raison que l'on considère que la profondeur analysée en XPS est de l'ordre de $3\lambda\cos\theta$ avec θ l'angle d'émission du photoélectron mesuré par rapport à la normale. Dans notre cas expérimental, avec un angle d'émission de 45°, la profondeur analysées est de l'ordre de 10 nm.

2.2.3.4 Caractérisation des diélectriques SiOCH poreux et hybride

L'XPS a été utilisé pour caractériser les matériaux diélectriques étudiés au cours de ces travaux. Sur la figure 2.10 sont représentés les spectres XPS larges des matériaux SiOCH poreux (BD2.35) et hybride (BD2.35*). Les matériaux sont composés de silicium, d'oxygène et de carbone. La quantification des éléments obtenue par XPS (qui ne tient pas compte de l'hydrogène) est donnée dans le tableau 2.1. Le matériau hybride est composé à 50 % de carbone comparé au 24 % pour le matériau poreux. Cette différence s'explique par la présence des porogènes dans le matériau hybride, et elle est en accord avec les mesures effectuées par T-FTIR et MIR-FTIR (section 2.2.1).

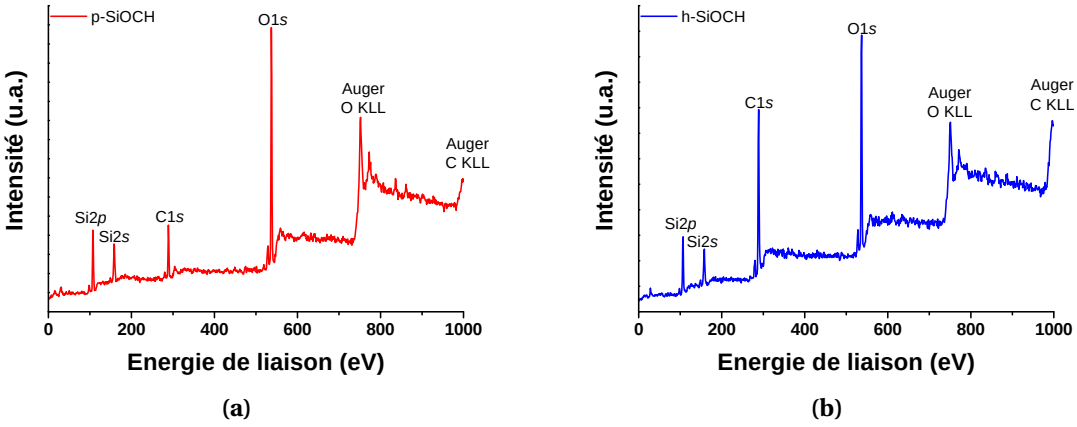


Figure 2.10 – Spectres XPS larges (a) du matériau SiOCH poreux et (b) du matériau SiOCH hybride.

Tableau 2.1 – Composition de la surface des matériaux p-SiOCH et h-SiOCH déterminée par XPS.

	p-SiOCH	**h-SiOCH**
Si (%)	36	22
O (%)	40	28
C (%)	24	50

Dans le cas des matériaux après dépôt, une seule contribution est observée pour chaque pic. Pour le silicium cette contribution provient des liaisons Si−O et Si−C à 103,6 eV ; pour le carbone, les contributions proviennent des liaisons C−Si, C−C et C−H à 285,2 eV (non dissociables à cause de la résolution en énergie de 0,2 eV de l'XPS), et enfin pour l'oxygène la contribution provient de la liaison O−Si à 533,5 eV.

La composition chimique déterminée par XPS ne permet pas de remonter à la quantité d'hydrogène présente dans le matériau. Des analyses de composition chimique par RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) ont révélées une quantité d'hydrogène supérieure à 40 % dans le matériau p-SiOCH.

Une parfaite illustration du décalage chimique observé en fonction de l'environnement chimique d'un élément est fournie par la figure 2.11 représentant le spectre du niveau de cœur C1*s*, après gravure, du matériau h-SiOCH en chimie fluorocarbonée (Ar/CF_4). La décomposition du pic montre que la surface du matériau est fortement fluorée. Les différentes contributions du pic correspondent à différents environnements chimiques du carbone détaillées sur la figure. Le décalage chimique, facilement observable, est lié à la différence importante d'électronégativité entre le carbone et le fluor.

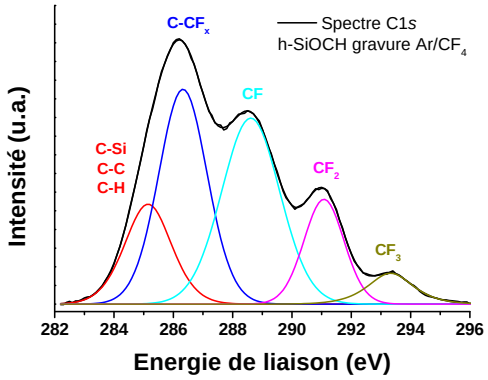


Figure 2.11 – Spectre XPS du niveau de cœur C1*s* du h-SiOCH après gravure en chimie Ar/CF_4 ; le spectre a été repositionné en prenant comme référence le pic O1*s* à 533,5 eV.

2.2.4 Mesure de contrainte résiduelle : méthode du rayon courbure

Les contraintes résiduelles σ dans les matériaux en couche mince (cf. annexe A) sont déterminées par la mesure du rayon de courbure de la plaque de silicium sur laquelle les matériaux sont déposés. En effet, les contraintes résiduelles dans un matériaux déposé sur un substrat de silicium entraîne une déformation de la plaque qui se traduit par une courbure de celle-ci.

Une contrainte en compression de la couche mince ($\sigma < 0$), produit une courbure convexe de la plaque ; une contrainte en tension ($\sigma > 0$), produit donc une courbure concave de la plaque. Ces deux types de courbure sont schématisées sur la figure 2.12.

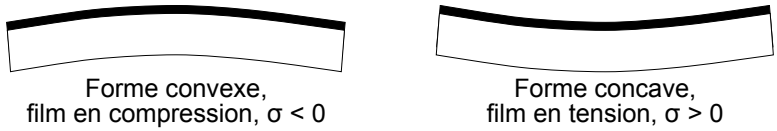


Figure 2.12 – Schéma de l'effet du type de contrainte sur la courbure de la plaque.

Le rayon de courbure de la plaque de silicium est relié à la contrainte résiduelle de la couche mince par l'équation de Stoney :

$$\sigma = \frac{E_{Ys}}{6(1-\nu_s)} \cdot \frac{e_s^2}{e_{cm}} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \tag{2.10}$$

où E_{Ys} est le module d'Young du substrat de silicium, ν_s son coefficient de Poisson, e_s l'épaisseur du substrat, e_{cm} l'épaisseur de la couche mince déposée, et R_0 le rayon de courbure du substrat avant dépôt et R le rayon de courbure après dépôt.

Le rayon de courbure de la plaque est mesuré par un balayage laser, puis moyenné sur 8 angles, sur un équipement FSM 900C2C de la société Frontier Semiconductor. La mesure de la contrainte des différentes couches dans un empilement est effectuée dépôt après dépôt, c'est-à-dire que l'on mesure le rayon de courbure avant le dépôt, puis après dépôt, et l'opération est répétée pour chaque nouvelle couche. L'hypothèse est donc faite que les contraintes des matériaux sous-jacents ne sont pas modifiées par le dépôt suivant. Cette technique a été utilisée dans le cadre des études présentées au chapitre 3.

Contraintes résiduelles des matériaux étudiés

La mesure des contraintes résiduelles des différentes couches des empilements utilisés pour la gravure des tranchées est effectuée dépôt après dépôt, comme mentionné précédemment. Les contraintes résiduelles de chaque couche mince sont calculées en fonction des couches sous-jacentes.

Les contraintes des différentes couches mesurées dans les empilements et leur module d'élasticité sont listés dans le tableau 2.2 [Hul99, MEM, Mat]. Différents nitrure de titane ont été développés à STMicroelectronics en jouant sur les paramètres du dépôt (puissance et pression), afin d'avoir accès à plusieurs valeurs de contraintes dans le masque : TiN « faible contrainte » à −700 MPa, TiN « standard » à −1100 MPa (actuellement en production au nœud 45 nm) et TiN « forte contrainte » à −2200 MPa (pour une épaisseur de TiN de 25 nm).

Notons que les contraintes résiduelles dans le masque en TiN ne sont pas uniquement d'origine thermique. En effet, le TiN s'oxyde lors de la remise à l'air, il en

Tableau 2.2 – Module d'Young (E_Y, données internes et extraits de la littérature) et contrainte résiduelle (σ, mesurées) des différents matériaux après dépôt.

Matériau	**σ (MPa)**	**E_Y (GPa)**	**Épaisseur (nm)**
Si	0	166	775×10^3
SiCN	-340	67	20
p-SiOCH	100	6	120
SiO_2	80	75	40
TiN (25 nm)	-2200/-1100/-700	79	25
CL	20	2,5	200

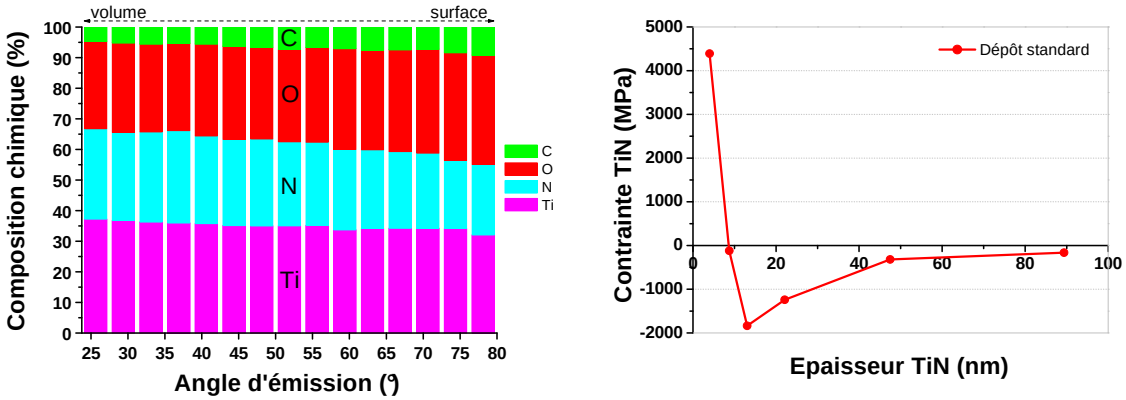
résulte un matériau avec en surface une couche de type TiON ; le matériau n'est donc pas homogène sur toute son épaisseur et les contraintes dans le matériau ne sont pas complètement isotropes.

La figure 2.13a montre l'évolution de la composition chimique de surface du TiN mesurée par XPS en fonction de l'angle d'émission des photoélectrons. L'analyse en fonction de l'angle d'émission permet de sonder la surface du matériau avec une profondeur plus ou moins importante et l'on remarque que plus on se rapproche de la surface plus le TiN est oxydé (variation de la concentration en oxygène de 7 %).

La figure 2.13b montre l'évolution de la contrainte résiduelle du TiN en fonction de l'épaisseur déposée en gardant constant les paramètres de dépôt. L'oxydation de surface du matériau, et son mode de croissance (caractère cristallin du matériau) ont pour conséquence une dépendance de la contrainte résiduelle dans le TiN avec l'épaisseur déposée. Il semble donc que ce matériau présente un gradient de contrainte interne.

Néanmoins, la variation de concentration de l'oxygène dans le matériau reste faible en fonction de la profondeur sondée ; l'hypothèse d'un matériau homogène et isotrope pour la suite des calculs est donc une approximation correcte des propriétés du matériau.

L'impact des procédés d'intégration sur la contrainte résiduelle des différents TiN a été évalué. Pour cela les trois TiN (de contraintes résiduelles différentes), déposés en pleine plaque, ont été soumis aux différents traitements d'intégration — plasma de retrait résine et BARC, nettoyage humide post-gravure et plasma de gravure des diélectriques —, puis leur contrainte a été mesurée. Les résultats ont montré que la contrainte des différents TiN est quasiment constante au cours des différents procédés.



(a) **(b)**

Figure 2.13 – (a) Composition chimique du TiN en fonction de l'angle d'émission de photoélectron et (b) contrainte résiduelle du TiN en fonction de l'épaisseur du dépôt pour des paramètres de dépôt identiques.

2.2.5 Microscopie à force atomique en trois dimensions : CD-AFM

Les mesures de rugosité des tranchées ont été effectuées sur un équipement de microscopie à force atomique en trois dimensions (appelé CD-AFM, *Critical Dimension Atomic Force Microscope*) Dimension X3D de la société Veeco Instruments. L'idée ici n'est donc pas de rentrer dans le fonctionnement détaillé d'un AFM classique mais de connaître le principe général de fonctionnement de cet instrument et ensuite de présenter le fonctionnement du CD-AFM. La mise en place du protocole expérimental de mesure nécessaire pour nos analyses sera détaillée au chapitre 3.

2.2.5.1 Principe de fonctionnement d'un AFM classique

Le microscope à force atomique (AFM), développé en 1986 par Binning *et al.* [Bin86], est en fait une évolution du STM (microscope à effet tunnel). Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur l'interaction pointe-surface et sert à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon.

Un AFM est constitué d'une pointe fine de forme pyramidale supportée par un levier (la sonde AFM), d'un détecteur optique de déflexion du levier et d'un système de positionnement piézoélectrique permettant les déplacements de l'échantillon dans les trois directions, figure 2.14.

La force d'interaction pointe-surface est mesurée par la déflexion verticale du levier. Cette force d'interaction a trois contributions principales suivant la distance

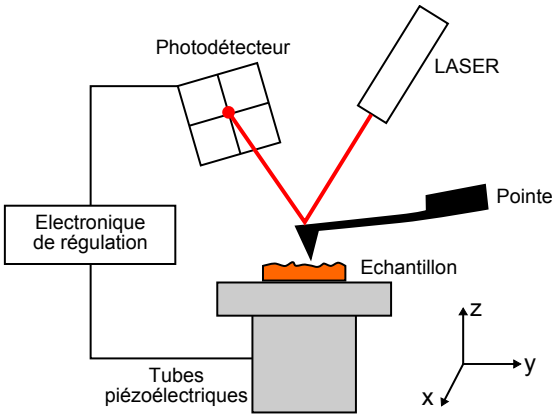


Figure 2.14 – Schéma de principe de l'AFM.

séparant la pointe de l'échantillon, données par le potentiel de Lennard-Jones : la force est attractive à longue distance, puis répulsive quand on s'approche de la surface.

À longue distance, la force de Van der Walls est attractive. Elle est due à l'interaction entre dipôles. Lorsque l'on rapproche la pointe de la surface, la force est répulsive du fait de la répulsion électrostatique des cortèges électroniques des atomes. Enfin on a les forces de capillarité dues à la présence de films d'eau sur l'échantillon et la pointe.

Il existe trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact, et enfin le mode contact intermittent. Nous décrivons ici les deux modes les plus utilisés.

– *Mode contact* : la pointe est maintenue en contact direct avec la surface de l'échantillon. La déflexion du levier est maintenue constante grâce à l'ajustement de la position en z de l'échantillon et la topographie de l'échantillon est ainsi reconstituée.

– *Mode intermittent ou « tapping »* : la pointe oscille à sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude et vient taper la surface par intermittence. Lorsque la pointe rentre en contact avec la surface, l'amplitude des oscillations diminue du fait de la perte d'énergie due à l'impact avec la surface. Ces variations d'amplitudes permettent de mesurer la topographie de surface. Ce mode utilise donc une fréquence d'excitation constante et les écarts d'amplitude par rapport à l'amplitude de consigne durant le balayage de la surface sont enregistrées. L'écart en amplitude est corrigé par l'électronique de régulation qui déplace verticalement l'échantillon pour retrouver l'amplitude de consigne. La pointe oscille donc à une distance moyenne constante de la surface ce qui permet d'accéder à la topographie de l'échantillon.

2.2.5.2 Principe de fonctionnement du CD-AFM

La particularité de ce microscope à force atomique réside dans la forme évasée de la pointe oscillant verticalement (selon l'axe z), et couplée à un asservissement de la direction de balayage en x et z. Ces spécificités permettent ainsi de suivre la topographie de surface verticale comme le montre la figure 2.15 [Mar94].

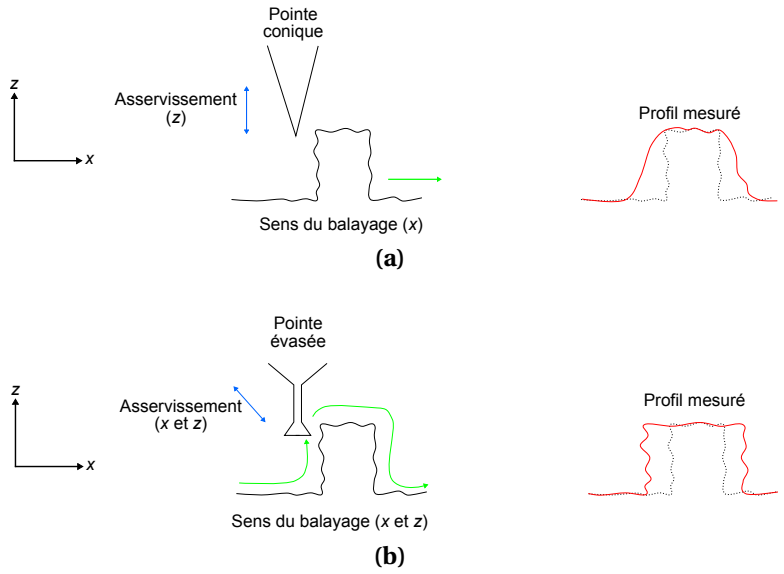


Figure 2.15 – (a) Illustration de la limitation de l'AFM classique pour imager une surface verticale ; (b) le CD-AFM permet, avec sa pointe évasée et un asservissement en x et z, d'imager le flanc d'une structure.

Le mode de fonctionnement de ce microscope ne correspond pas à l'un des trois modes des AFM classiques. Son mode de fonctionnement, appelé mode CD, lui est spécifique. Il consiste à venir taper la surface par intermittence, aussi bien sur les surfaces verticales qu'horizontales. L'asservissement s'effectue sur l'amplitude d'oscillation de la pointe en z. La rétroaction et le balayage sont effectués à la fois en x et en z. Pour permettre cette boucle de rétroaction, la pente locale de la structure est calculée entre chaque point de mesure à partir de la position du point précédent (ou de quelques points). La sonde est déplacée perpendiculairement à la pente pour atteindre la consigne sur l'amplitude des oscillations, et le calcul de la pente permet de déterminer la direction de balayage qui doit être parallèle à la pente pour l'acquisition du prochain point de mesure. La figure 2.16 schématise ce mode de fonctionnement :

1. la pointe vient « sauter au contact » : l'amplitude passe de la valeur de consigne à une valeur quasi-nulle (contact) ;

2. le tube piézoélectrique retire la pointe de la surface, la direction de la rétroaction est quasi-perpendiculaire à la pente locale et la pointe retrouve son amplitude d'oscillation ;
3. le système de balayage déplace la sonde parallèlement à la pente locale pour un nouveau cycle de mesure ; la pente locale est calculée à partir des derniers points.

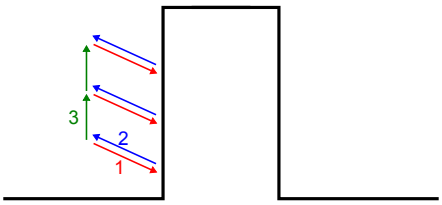


Figure 2.16 – Schéma de principe de la mesure avec le CD-AFM.

L'oscillation de la pointe sur les parties verticales des structures est parallèle à la surface. L'effet d'amortissement de l'amplitude d'oscillation de la pointe à l'approche de la surface est attribué aux forces de friction dissipatives (en particulier les effets de capillarité liés à la présence d'une fine couche d'eau sur les surfaces de la pointe et de l'échantillon). L'oscillation de la pointe est décrite par l'équation de l'oscillateur harmonique amorti soumis à une excitation forcée $f\cos(\omega t)$ et aux forces d'interaction pointe-échantillon :

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q}\frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = \frac{f}{m}\cos(\omega t) + F_{pointe-surface} \tag{2.11}$$

avec ω_0 la pulsation de résonance, Q le facteur de qualité, m la masse effective pointe-levier et $F_{pointe-surface}$ une force dissipative de type $-\gamma\frac{dz}{dt}$ dans le cas de frottements visqueux.

La figure 2.17 montre la courbe de résonance d'un oscillateur libre en interaction avec une surface ; l'amplitude de l'oscillation diminue lorsque la pointe est en interaction avec la surface. Donc dans le cas du CD-AFM, on travaille a amplitude constante ce qui signifie qu'on travaille a distance pointe-échantillon constante, jusqu'au « saut au contact ».

Le mécanisme précis de fonctionnement n'est pas clairement compris. Une approximation correcte est que la pointe « saute au contact » au moment ou les forces adhésives deviennent supérieures à la force de rappel latérale du levier. La mesure est prise pendant ce « saut au contact ». Dès lors, la pointe adhère à la surface et l'excitation de la pointe parallèle à la surface ne permet pas de

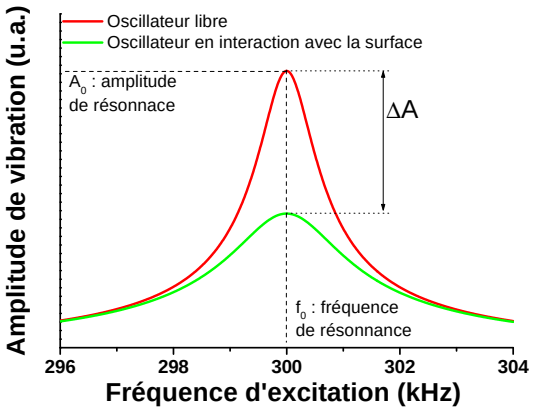


Figure 2.17 – Courbes de résonance d'une pointe de l'oscillateur libre en interaction avec une surface ($f_0 = 300$ kHz).

décoller la pointe. L'adhésion de la pointe à la surface combinée aux forces de friction parallèles à la surface peut provoquer un endommagement de la pointe ou de la surface du matériau (usure, prise de particules). Pour limiter ce problème de collage de la pointe, une excitation selon x, perpendiculaire aux surfaces verticales, permet de décoller la pointe de la surface. De plus, cette oscillation est amplifiée par une impulsion sur la pointe selon x avec une amplitude de l'ordre de 30 nm lorsque la pointe adhère à la surface d'une structure. Ceci permet de limiter le temps d'adhésion de la pointe sur les surfaces verticales et donc de limiter les problèmes liés à ce collage pointe-surface.

Avec le balayage de la surface de l'échantillon, figure 2.18, cette technique permet de reconstruire le profil d'une structure en trois dimensions et d'obtenir une mesure précise de la hauteur, du CD et de la rugosité de bord de ligne des structures. Néanmoins, la mesure obtenue est le produit de convolution entre la forme de structure et la forme de la pointe. Il est donc nécessaire d'extraire le profil de la pointe de la mesure pour reconstruire le profil de la structure. Pour cela la pointe est « qualifiée » à l'aide de structures particulières permettant de reconstruire son profil [Thi05, Thi07].

Les caractéristiques utilisées pour le balayage des échantillons sont les suivantes (figure 2.18) :

- une longueur de balayage de 2 µm ;
- 100 lignes de balayage ;
- 20 nm entre deux lignes de balayage.

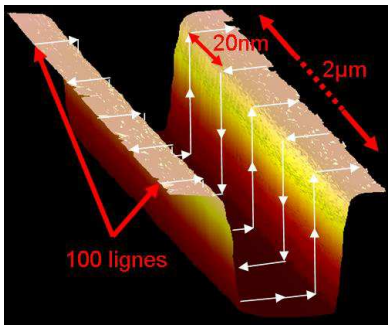
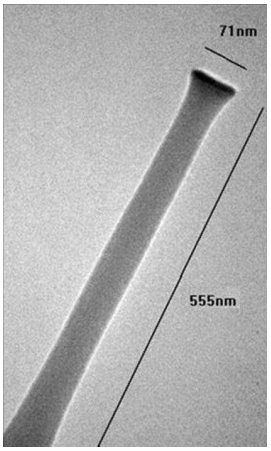


Figure 2.18 – Reconstruction d'une image en trois dimensions d'une tranchée et illustration du mode de balayage.

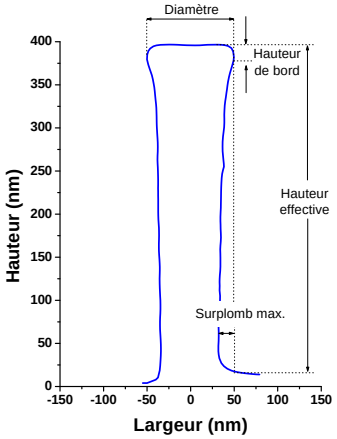
2.2.5.3 Les pointes du CD-AFM

Les pointes utilisées avec le CD-AFM sont en silicium et ont une forme évasée permettant d'être sensible à la topographie sur des surfaces verticales. La figure 2.19 montre les définitions des paramètres géométriques d'une pointe :

- le diamètre renseigne la résolution de la mesure et sur l'usure de la pointe ;
- la hauteur du bord verticale correspond à la distance entre le haut de la pointe et la position en hauteur du surplomb, ce paramètre correspond au rayon de courbure de la pointe ;
- la longueur efficace représente la hauteur maximale d'analyse ;
- la longueur maximale de surplomb de la pointe indique la profondeur latérale à laquelle la pointe peut accéder dans un profil ré-entrant.



(a)



(b)

Figure 2.19 – (a) Image MEB d'une pointe évasée en silicium de diamètre 70 nm et (b) définitions des paramètres géométriques sur une pointe de diamètre 100 nm.

La résolution spatiale du CD-AFM dépend de la géométrie de la pointe utilisée pour effectuer les mesures. La résolution n'est donc pas la même selon les trois

directions spatiales.

La résolution latérale sur ce type d'équipement (selon la direction x) est proche de celle d'un AFM classique, soit de l'ordre de 1 nm. Dans les deux autres directions y et z, la résolution dépend du diamètre de la pointe et du rayon de courbure de bord de pointe comme indiqué sur la figure 2.20.

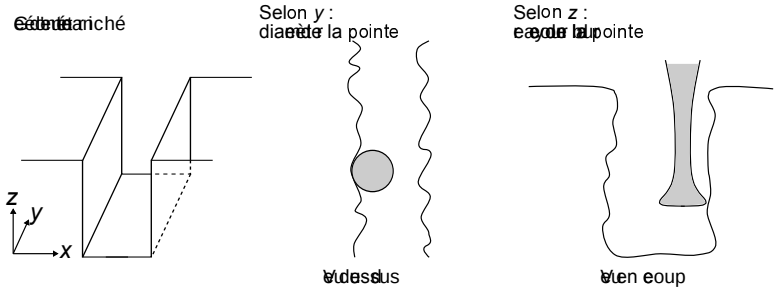


Figure 2.20 – Schéma indiquant la résolution spatiale du CD-AFM suivant les différentes directions.

Les diamètres de pointes disponibles et utilisés au cours de ces travaux sont compris entre 50 et 120 nm et le rayon de courbure des pointes varie entre 10 et 25 nm, rayon pour lequel on considère que la pointe est usée et donc non-utilisable pour effectuer les mesures. Au niveau de la résolution spatiale cela se traduit par :

- une résolution spatiale en y de 50 à 120 nm, ce qui signifie que les fréquences spatiales inférieures au diamètre de la pointes ne sont pas prises en compte ;
- une résolution spatiale en z comprise entre 10 et 25 nm.

2.2.5.4 Mesure de rugosité de bord de ligne

Dans le cadre de cette étude, le CD-AFM a été utilisé pour la mesure de rugosité de flancs de lignes. Cette mesure de rugosité correspond en fait à la mesure du LWR (*Line Width Roughness*) et du LER (*Line Edge Roughness*) représentés sur la figure 2.21.

Le LWR est défini mathématiquement comme l'écart type à 3σ de la dimension de la ligne, équation 2.12. Ce paramètre regroupe 99,7 % des valeurs de CD de la ligne, est représente donc une bonne estimation de la rugosité de bord de la ligne (ce qui suppose que la répartition des CD le long d'une ligne est une gaussienne centrée autour de la valeur moyenne du CD).

$$\mathrm{LWR} = 3\sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{n}(\mathrm{CD}_i - \overline{\mathrm{CD}})^2}{n}} \tag{2.12}$$

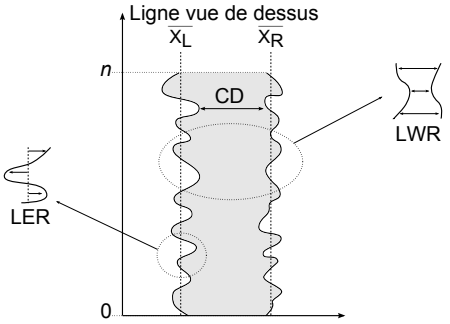


Figure 2.21 – Représentation schématique du LWR et du LER.

Le LER est l'équivalent du LWR pour un seul bord et correspond à l'écart type à 3σ de la distance entre le bord de la ligne et sa position moyenne. Le LER est donc défini pour le bord droit et le bord gauche, équation 2.13 :

$$\mathrm{LER_L} = 3\sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{n}(\mathrm{X_{L,}}_i - \overline{\mathrm{X_L}})^2}{n}} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{LER_R} = 3\sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{n}(\mathrm{X_{R,}}_i - \overline{\mathrm{X_R}})^2}{n}} \tag{2.13}$$

Si l'on considère que les deux bords sont statistiquement indépendants et que $\mathrm{LER_L} = \mathrm{LER_R} = \mathrm{LER}$, ce qui correspond à l'hypothèse faite dans le cadre de cette étude, alors on a la relation suivante :

$$\mathrm{LWR} = \sqrt{2}\ \mathrm{LER} \tag{2.14}$$

Dans la pratique, le calcul du LWR avec le CD-AFM est beaucoup plus fiable. En, effet, le calcul du LWR dépend de la variation de la largeur de la tranchée analysée par rapport à sa largeur moyenne. Ce calcul est donc indépendant d'un effet de dérive indésirable lors de l'acquisition des mesures avec le CD-AFM, ce qui arrive fréquemment sur ce type d'équipement. Le calcul du LER, quant à lui, dépend de la distance entre le bord de la tranché et sa position moyenne. Le calcul du LER n'est donc plus valable si une dérive se produit lors de la mesure. La figure 2.22a illustre le phénomène de dérive du plateau.

Les mesures effectuées avec le CD-AFM permettent donc d'accéder au profil d'une structure, et au LWR en fonction de la hauteur du motif. La figure 2.23 montre le profil moyen et le LWR moyen (intégrés tous deux sur une longueur de 2 μm) en fonction de la profondeur de la tranchée. La mesure de LWR doit cependant être analysée avec attention car la géométrie de la pointe génère des artefacts au niveau du calcul du LWR.

En effet, du fait de la forme de la pointe et de l'oscillation verticale en z, la pointe ne peut pas fournir une valeur précise du CD et donc du LWR au niveau

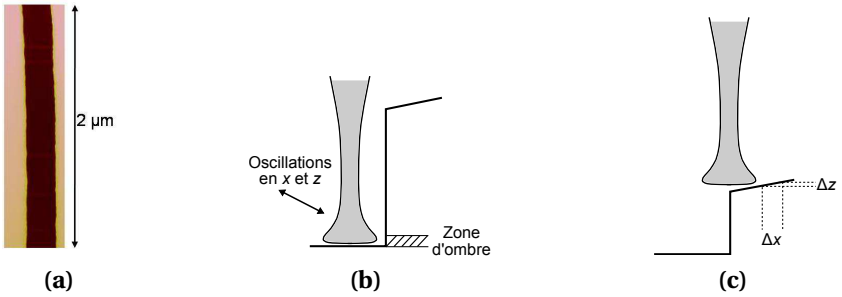


Figure 2.22 – (a) Image CD-AFM illustrant la dérive aléatoire du porte-substrat ; illustrations (b) de la zone d'ombre en fond de motif dû au rayon de courbure de la pointe et aux oscillations et (c) de l'imprécision de la mesure de CD due à la pente au sommet du motif et à l'incertitude sur la position verticale de la pointe.

du fond de la tranchée (effet d'ombrage de la pointe cumulé aux oscillations verticales), figure 2.22b.

De même, au niveau du sommet du motif, l'estimation du CD et donc du LWR n'est pas précise à cause du facétage. Sur la partie en pente du sommet du motif, un décalage minime de la position verticale en z de la pointe se traduit par une grande variation de sa position en x conduisant à une erreur importante sur la mesure du CD et donc le calcul du LWR, figure 2.22c.

Les valeurs au fond et au sommet des motifs ne sont donc pas prises en compte pour le calcul du LWR comme indiqué sur la figure 2.23. La précision des valeurs de LWR est estimée à $\pm$ 0,5 nm.

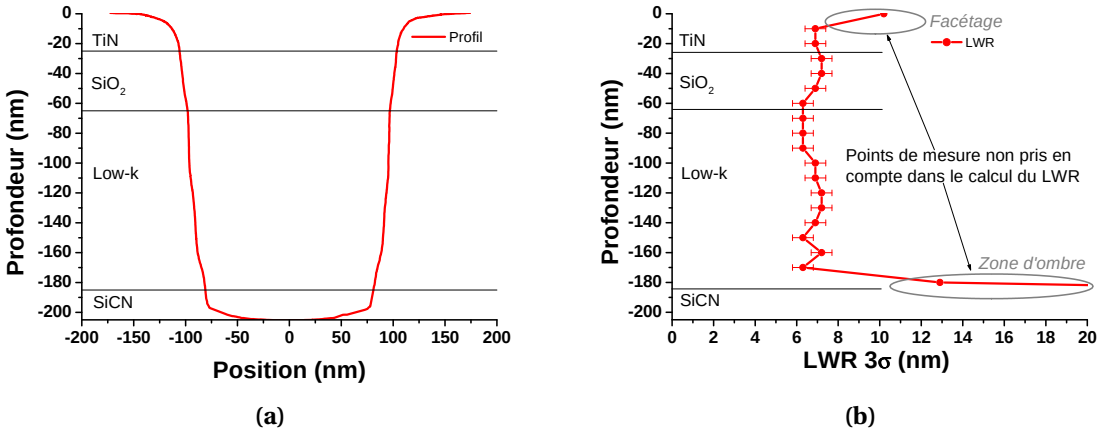


Figure 2.23 – (a) Profil d'une tranchée après gravure d'un niveau de métal et (b) mesures de LWR en fonction de la profondeur de la tranchée.

2.3 Réacteurs et procédés de gravure

Au cours de cette thèse, différents types de réacteurs de gravure ont été utilisés : un réacteur de gravure TCP™ (*Transformer-Coupled Plasma*™, type de réacteur à couplage inductif) pour l'ouverture du BARC et du masque métallique en nitrure de titane, associé à un réacteur micro-onde pour le retrait de la résine et du BARC (plateforme Lam Metal45™), un réacteur de gravure CCP (*Capacitively Coupled Plasma*) pour la gravure du masque organique et des diélectriques (Lam Flex45™) et un second réacteur micro-onde à plasma délocalisé (post-déchagre) utilisé pour le retrait du masque organique (Shibaura RPA™).

Dans la partie qui suit, les réacteurs TCP et micro-onde de la plateforme Lam Metal45™ sont décrits brièvement ; leur fonctionnement est illustré par la description de la gravure du BARC et du TiN suivit par le retrait de la résine et du BARC, dans le cas de la structure d'interconnexions au niveau Métal 1 en technologie 45 nm, avec le masque métallique en nitrure de titane.

Ensuite, le fonctionnement des réacteurs de gravure capacitif Lam Flex45™ et post-décharge micro-onde Shibaura RPA™ sont décrits plus précisément. Les développements de la gravure du masque organique (approche tri-couche) sont détaillés. La gravure des diélectriques avec le masque métallique en nitrure de titane au niveau Métal 1 en technologie 45 nm, procédé de référence de STMicroelectronics, est décrit. Enfin, les développements de la gravure des structures d'interconnexions au niveau Métal 1 en technologie 45 nm avec le masque organique et son retrait sont présentés.

2.3.1 Plateforme de gravure métal – Lam Metal45™

La plateforme de gravure Lam Metal45™ est composée de deux réacteurs de gravure : un premier réacteur à couplage inductif (TCP) pour la gravure du BARC et du TiN ; et un second réacteur micro-onde pour le retrait de la résine et du BARC (étape de *stripping*).

Ne disposant pas de « levier » sur cet équipement, les gravures du masque en TiN sont donc effectuées avec le procédé de référence sur le site de STMicroelectronics.

L'empilement et la séquence de gravure du masque en TiN des structures Métal 1 en technologie 45 nm sont présentés sur la figure 2.24. Les couches de diélectrique SiCN/p-SiOCH/SiO_2 sont déposées par PECVD. Le masque métallique en nitrure de titane est déposé par PVD. Un BARC est ensuite déposé par centri-

fugation pour minimiser la réflexion des ondes incidentes lors de lithographie. Enfin, la résine photosensible est déposée par centrifugation puis insolée par lithographie optique i193 nm.

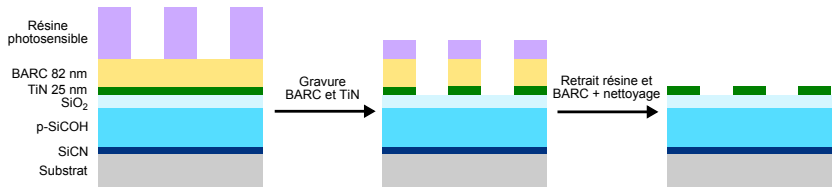
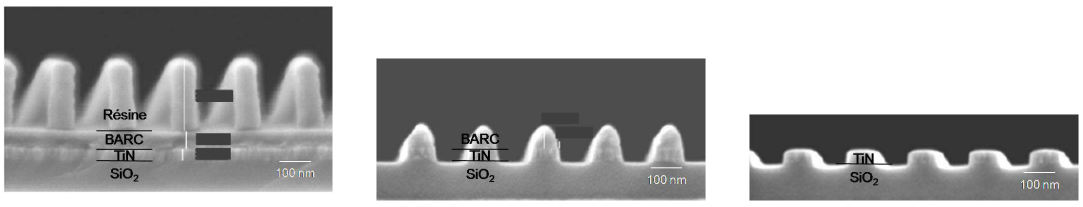


Figure 2.24 – Schéma des étapes de gravure du BARC et du TiN et du retrait résine et BARC (technologie 45 nm).

La couche de BARC est gravée en chimie $Cl_2/CHF_3/O_2$, puis le masque métallique en TiN est gravé en chimie Cl_2/BCl_3 [d'A92, Ton03, Dar06, Dar07a]. Les deux gravures sont effectuées à la suite, dans le même réacteur et sans remise à l'air.

Après l'ouverture du masque en TiN, les couches de résine et de BARC sont retirées (étape de *stripping*) dans le réacteur micro-onde. Cette étape est réalisée à haute température (280 °C), avec une chimie H_2O_2 puis une chimie O_2/N_2. Dans ce type de réacteur le plasma n'est pas réalisé au dessus du substrat ; la source plasma est délocalisée (post-décharge), seules les espèces chimiques atteignent le substrat (molécules, atomes et radicaux). Ainsi la gravure dans ce type de réacteur est purement chimique et isotrope. À la suite de ces étapes de gravure plasma, on effectue un nettoyage humide de la plaque afin de retirer les éventuels résidus de BARC ou de résine. La figure 2.25 présente les vues en coupe au MEB de la lithographie après insolation, de la gravure du BARC et du TiN, et du masque en TiN après retrait du BARC et nettoyage.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 2.25 – Images au MEB (a) de la résine photosensible après insolation, (b) du masque en TiN après gravure du BARC et du TiN et (c) du masque en TiN après stripping et nettoyage (images STMicroelectronics).

2.3.2 Réacteur de gravure diélectrique – Lam Flex45™

Le réacteur de gravure Lam Flex45™ (figure 2.26) est un réacteur 300 mm à couplage capacitif utilisé par STMicroelectronics et le CEA/Leti pour la gravure des diélectriques dans les interconnexions à partir des technologies 45 nm. L'ouverture du masque tri-couche est également réalisée dans ce réacteur.

Cet équipement constitue le réacteur de base pour nos études de gravure et son fonctionnement est détaillé dans la partie qui suit.

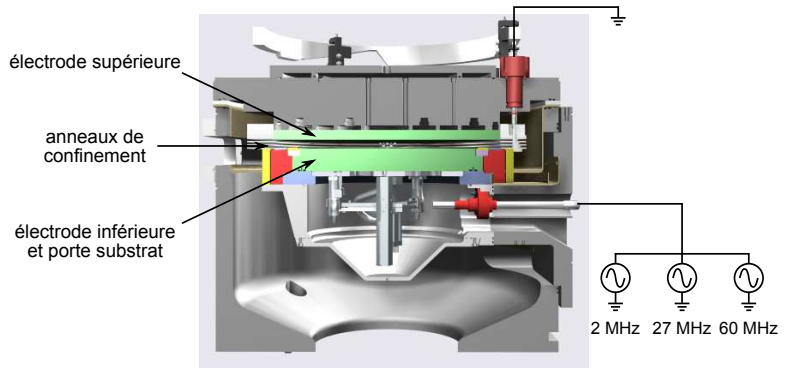


Figure 2.26 – Représentation schématique du réacteur de gravure Flex45™ (image Lam).

2.3.2.1 Principe de fonctionnement

Le plasma est créé dans ce réacteur par une décharge capacitive alternative produite entre l'électrode supérieure en silicium et l'électrode inférieure en aluminium sur laquelle la plaque est maintenue (porte substrat). Sur ce réacteur, trois générateurs fournissent chacun une tension à une fréquence différente : 2, 27 et 60 MHz. En pratique on utilise soit une des deux hautes fréquences, 27 ou 60 MHz, soit un couple de deux fréquences : 2 et 27 MHz, ou 2 et 60 MHz ou 27 et 60 MHz. Le rôle de ces différentes fréquences est de contrôler la densité du plasma et l'énergie des ions. En effet, la fréquence plasma ν d'une espèce (électrons ou ions) est donnée par la relation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{q^2 n}{\varepsilon_0 m}} \tag{2.15}$$

avec q la charge de l'espèce considérée, n sa densité, m la masse de l'espèce et ε_0 la permittivité diélectrique du vide. Ainsi les ions, du fait de leur masse, ne peuvent pas suivre les fréquences élevées (typiquement > 3 MHz), contrairement au électrons [Lie05]. La densité du plasma et le flux ionique sont donc contrôlés dans ce type de réacteur par la haute fréquence (27 ou 60 MHz), et l'énergie des ions par

la basse fréquence (2 MHz). D'autre part, la distribution en énergie des espèces ioniques du plasma dépend de la fréquence d'excitation utilisée. Ainsi plus la fréquence d'excitation du plasma est basse plus les ions ont une distribution en énergie large ; inversement, plus la fréquence d'excitation du plasma est élevée, plus les ions ont une dispersion en énergie faible, figure 2.27 [Pan99].

Une forte dispersion en énergie des ions — basse fréquence d'excitation — fournit des ions de forte énergie qui permettent d'obtenir une forte anisotropie de gravure et des ions de faible énergie qui participent à la formation d'une couche de passivation. Au contraire, le contrôle précis de l'énergie des ions, faiblement dispersée, — haute fréquence d'excitation — peut améliorer la sélectivité entre deux matériaux en sélectionnant une gamme d'énergie favorable à la gravure d'un seul des deux matériaux.

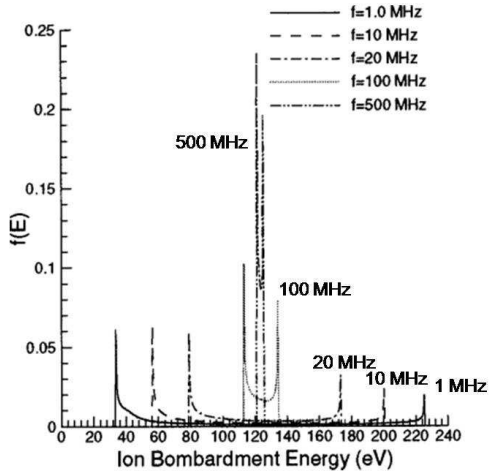


Figure 2.27 – Fonction de distribution en énergie des ions en fonction de la fréquence d'excitation du plasma [Pan99].

De nombreux autres paramètres sont ajustables sur ce type de réacteur ; nous en dressons ici une liste succincte.

Tout d'abord au niveau du substrat : la plaque est maintenue en position par un porte substrat électrostatique (ESC pour *Electro-Static Chuck* en anglais). La température de la plaque est contrôlée par le porte substrat grâce à un flux d'hélium en face arrière, dans une gamme de 20 à 80 °C. Dans notre cas nous avons utilisé une température de 60 °C qui correspond à une température à laquelle les produits de gravure du titane sont volatils [Dar07a].

L'électrode supérieure en silicium est maintenue à 120 °C afin de limiter le dépôt de résidus de gravure, notamment à base de titane, et donc d'éviter les dérives de procédés et la défectuosité liée à la présence de particules dans la chambre.

Le réacteur Flex45™ à la particularité d'avoir des anneaux de confinement en quartz (cf. figure 2.26), permettant de confiner la plasma dans un espace proche

de la surface supérieure de la plaque. Les interactions entre le plasma et les parois du réacteur sont ainsi limitées ce qui réduit les dérives de procédés au cours du temps.

D'autre part, une étape de nettoyage de la chambre est effectuée entre chaque plaque gravée pour obtenir des parois propres en début de procédé suivant. Il s'agit d'un plasma d'oxygène réalisé sans introduire de plaque dans le réacteur, nommé WAC pour « *Waferless Auto-Clean* » en anglais.

L'uniformité de gravure bord-centre des procédés se contrôle en jouant sur le ratio de gaz bord-centre. Il est également possible d'injecter en bord de plaque deux autres gaz à faible débit (*tuning gas*, O_2 et CH_4 au CEA/Leti par exemple), en plus des principaux gaz utilisés, pour améliorer l'uniformité de la gravure. Nous n'avons pas évalué le rôle de ces paramètres lors de nos expériences.

Enfin, les conditions opérationnelles de travail de cet équipement sont :

- un vide primaire de 10 à 500 mTorr ;
- une puissance maximale pour les générateurs de 5000 W pour le 2 MHz, 3000 W pour le 27 MHz, et 2500 W pour le 60 MHz ;
- et les gaz disponibles : Ar, CF_4, CH_3F, CH_2F_2, C_4F_8, SF_6, O_2, CO, N_2, He, H_2, NH_3 et CH_4.

Un système de spectroscopie d'émission optique (OES, *optical emission spectroscopy*) du plasma est disponible sur cet équipement. Ce système est utilisé pour contrôler les procédés de gravure en temps réel et faire des détections de fin d'attaque (cf. annexe B).

Les expériences ont été réalisées soit en pleine plaque, soit sur coupon. Lorsque nous avons travaillé sur coupon, une pâte thermique [a] a été utilisée pour assurer un bon contact thermique entre le substrat et le coupon.

2.3.2.2 Développement d'une recette de gravure

Dans cette partie, le schéma standard d'une recette de gravure est décrit. Le développement de recettes de gravure sur ces nouveaux types d'équipements nécessite une connaissance approfondie des réacteurs. En effet, les nombreux paramètres disponibles — appelés *knobs* en anglais, littéralement « boutons » — requièrent une parfaite connaissance du fonctionnement du réacteur et un développement approfondi afin d'obtenir des procédés stables.

Les paramètres disponibles sur le réacteur Lam Flex45™, outre les gaz et leurs

a. Pâte thermique « 120 series » de la société Wakefield Engineering.

débits [b], sont les suivants :

- la position des anneaux de confinements qui permettent le contrôle de la pression chambre et confinent le plasma pour limiter les interactions du plasma avec les parois du réacteur ;
- l'ouverture de la valve papillon, qui contrôle également la pression dans la chambre ;
- les fréquences d'excitation du plasma, 2, 27 et 60 MHz ;
- pour chaque fréquence, un paramètre appelé « *tap* » permet d'ajuster l'impédance d'entrée du système afin de limiter la puissance réfléchie ;
- le rapport entre les débits de gaz au centre et au bord du substrat (ce paramètre n'a pas été étudié lors du développement de nouveaux procédés, il permet d'optimiser l'uniformité de gravure) ;
- la température du substrat (maintenue constante à 60 °C) ;
- la température de l'électrode supérieure (maintenue constante à 120 °C).

Le développement d'une recette de gravure n'est donc pas trivial, et un mauvais ajustement des paramètres, particulièrement la position des anneaux de confinements, l'ouverture de la valve papillon ou les impédances d'entrée du système, peut conduire à un procédé instable au niveau de la pression, ou à une puissance réfléchie trop importante.

Un dernier paramètre d'importance concerne la séquence de déclampage du substrat (*dechuck* en anglais). Ce réacteur est équipé d'un porte substrat électrostatique bipolaire qui ne nécessite pas, dans le « cas idéal », un déclampage assisté par plasma. Néanmoins, dans la pratique, l'utilisation d'un plasma permet d'évacuer les éventuelles charges résiduelles dues au comportement non-idéal du porte substrat.

Actuellement, ce déclampage est effectué par plasma d'argon. Cette étape conduit cependant à une modification de la chimie de surface du substrat sous l'effet du bombardement des ions argon.

Une recette de gravure est donc une séquence divisées en 4 étapes :

1. **stabilisation** : ouverture des débits de gaz, mise à la pression de consigne ;
2. **allumage** : application des puissances sur les différentes fréquences pour allumage du plasma ;

b. Exprimés en sccm : *standard cubic centimeter per minute*, soit $cm^3 \cdot min^{-1}$ à 0 °C et à pression atmosphérique standard.

3. **gravure** : le plasma est allumé, les débits de gaz, les puissances et la pression sont constants pendant toute la durée du procédé ;
4. **déclampage** : les gaz sont coupés, sauf pour l'argon qui atteint la valeur de consigne (200 sccm), les puissances sont réduites à une valeur de consigne (50 W sur le 27 MHz), la pression est ajustée à 50 mTorr, le porte substrat électrostatique est mis à la masse.

Dans le cas général de la gravure d'une structure complexe avec plusieurs matériaux, ceux-ci sont gravés avec différentes chimies au cours d'un même procédé, c'est-à-dire sans sortir la plaque du réacteur. Le passage de la gravure d'un matériau au suivant se fait selon deux processus dépendants des conditions de gravure des deux matériaux. Si les variations entre les deux étapes de gravure sont mineures, il est possible de passer directement d'une étape de gravure à une autre simplement en ajustant les débits, la pression et les puissances au cours d'une étape dite de transition, tout en gardant le plasma allumé. Si, au contraire, les étapes présentes des variations majeures (nature des gaz, ordre de grandeur de la pression et des puissances), alors des étapes de stabilisation (plasma « éteint ») et d'allumage du plasma sont nécessaires.

2.3.3 Réacteur de gravure post-décharge – Shibaura RPA™

Ce réacteur de gravure micro-onde à plasma délocalisé de la société Shibaura Mechatronics a été utilisé pour le retrait du masque organique (*stripping*) ; cet équipement est disponible sur le site du CEA/Leti.

2.3.3.1 Principe de fonctionnement

L'étape de retrait du masque organique est effectuée dans ce réacteur plasma micro-onde à source délocalisée Shibaura RPA™ (*Remote Plasma Asher*) ; on parle en anglais de plasma *downstream*. La figure 2.28 présente le schéma de l'équipement.

Le plasma est généré par une source micro-onde (2,45 GHz) dans un tube en quartz en amont du substrat. Le plasma diffuse ensuite vers le substrat en passant par une douchette pour uniformiser le flux des espèces du plasma. Le substrat peut être chauffé jusqu'à une température de 350 °C. Comme pour le cas du réacteur micro-onde Lam, les espèces chargées du plasma n'atteignent pas la surface du substrat, seul les espèces neutres (molécules, atomes et radicaux) contribuent à la gravure. Le procédé de gravure est donc isotrope.

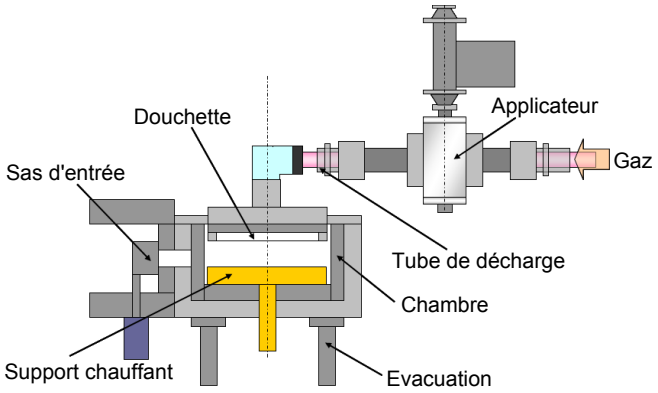


Figure 2.28 – Représentation schématique du réacteur de gravure Shibaura RPA™ (image Shibaura).

Cet équipement dispose des lignes de gaz suivantes : He, H_2, N_2 et deux lignes d'O_2, dont une permet de contrôler finement le débit d'oxygène dans une gamme 0,2–10 sccm.

2.3.3.2 Développement d'une recette de gravure

Une séquence de gravure dans le réacteur Shibaura RPA™ est divisée en 5 étapes :

1. **conditionnement** : cette étape est utilisée pour conditionner le tube de décharge, sans plaque sur le porte substrat, afin d'être dans des conditions chimiques stables ; cette étape est présente uniquement avant le passage de la première plaque et les conditions plasma sont identiques à celles de l'étape de gravure ;
2. **purge 1** : effectuée sans allumer le plasma et sans oxygène, cette étape permet d'ajuster la température de la plaque à la valeur de consigne (350 °C) ;
3. **purge 2** : effectuée sans allumer le plasma, les débits de gaz et la pression sont ajustés à leur valeur de consigne ;
4. **gravure** : allumage du plasma et gravure ;
5. **purge 3** : effectuée plasma éteint et sans oxygène, la plaque est maintenue en position haute (sans contact avec le porte substrat chauffant) et permet de refroidir la plaque avant la sortie du réacteur.

Les applications des plasmas développés dans ce réacteur sont présentés dans la partie sur le développement de la gravure de structures d'interconnexions avec le masque organique, section 2.3.8.

2.3.4 Développement de la gravure du tri-couche

Au cours de cette thèse nous avons développé la gravure d'un premier niveau de métal en technologie 45 nm avec un masque organique, autrement appelée approche tri-couche (CL/Si-ARC/Résine). L'objectif est de comparer par la suite les deux approches — masque métallique et masque organique — avec les mêmes empilements et en utilisant le même type de réacteur industriel pour réaliser les étapes de gravures des diélectriques.

Dans la partie qui suit nous allons décrire les différentes étapes de gravure du tri-couche avec une lithographie du niveau Métal 1 en technologie 45 nm. Nous débuterons par une description de cet empilement, puis nous présenterons les différents développements qui nous ont permis de graver les couches de Si-ARC et de CL.

2.3.4.1 Description de l'empilement

Le développement de la gravure avec une approche tri-couche a été effectué sur une structure Métal 1 en technologie 45 nm similaire à celle utilisée par STMicroelectronics : SiCN/p-SiOCH/SiO_2. Le tri-couche proprement dit est déposé sur cet empilement, à savoir une couche organique de 200 nm, une couche de Si-ARC de 40 nm et enfin la résine photosensible, toutes trois déposées par centrifugation. Dans notre cas les motifs sont définis par lithographie 193 nm à immersion ; la figure 2.29 présente le schéma de l'empilement complet et une vue en coupe au MEB de la résine photosensible après lithographie avec les couches de Si-ARC et CL dans la zone de plus faible dimension.

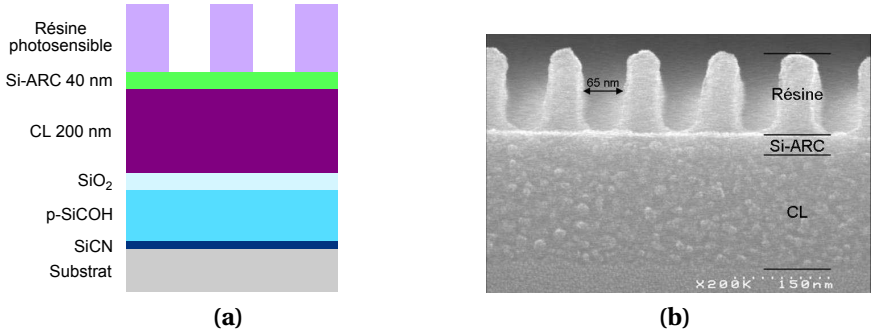


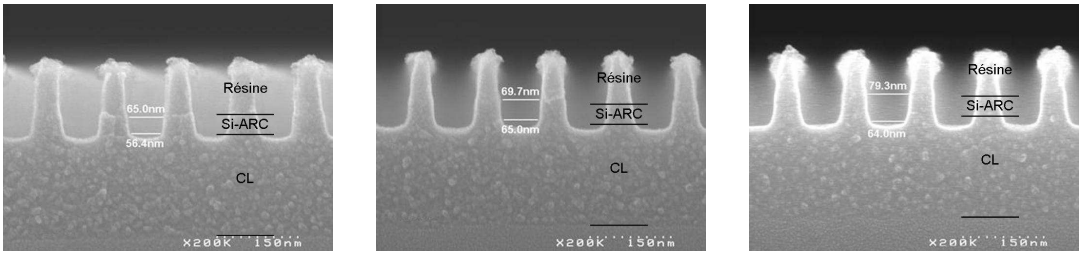
Figure 2.29 – (a) Empilement utilisé pour la gravure avec un masque organique et (b) vue en coupe des motifs définis dans la résine observée au MEB.

2.3.4.2 Ouverture de la couche Si-ARC

La première étape pour la gravure du masque organique dans l'approche tri-couche est l'ouverture de la couche intermédiaire Si-ARC. Ce matériau Si-ARC est de type SiOCH ; sa composition chimique déterminée par XPS est la suivante : Si 25 %, O 40 % et C 35 %. L'objectif est de graver ce masque intermédiaire en étant sélectif vis-à-vis de la résine, obtenir un profil le plus anisotrope possible avec le bon contrôle dimensionnel. Ce sont des facteurs clés car c'est la dimension des motifs transférés dans le matériau Si-ARC qui va définir la dimension des motifs dans les matériaux sous-jacents.

Les premiers développements ont été effectués sur des coupons pour permettre de tester divers procédés de gravure en utilisant un nombre restreint de plaques avec le tri-couche et la lithographie. Ces coupons (4 cm × 4 cm) sont collés sur une plaque de résine pour simuler un environnement riche en carbone proche du cas de la gravure sur une plaque entière. La conductivité thermique entre le coupon et le substrat est assurée par la pâte thermique.

Pour développer la gravure de ce matériau, nous sommes partis d'une chimie fluorocarbonée en CF_4 (chimie permettant la gravure de matériaux SiOCH [Mae03, Dar07a]) dans les conditions de gravure suivantes : 150 sccm de CF_4, une puissance source de 800 W (sur le générateur à 27 MHz), une pression de 150 mTorr pour un temps de procédé de 20 s.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 2.30 – Gravure du Si-ARC : (a) 150 CF_4/ 800 W(27 MHz) ; (b) 150 CF_4/ 10 O_2/ 800 W(27 MHz) ; (c) 150 CF_4/ 10 O_2/ 200 W(2 MHz)/ 800 W(27 MHz), pour un temps de gravure de 20 s.

Sur la figure 2.30a on peut observer que le CD final (*Critical Dimension*, c'est-à-dire la largeur des tranchées dans ce cas) dans le matériau diminue de 9 nm par rapport au CD dans la résine (65 nm, cf. figure 2.29b), et qu'une pente de 75° environ est mesurée. Cette « perte » de CD peut être attribuée à des couches de passivation trop importantes, ce qui signifie que la chimie est trop polymérisante [Par04, Pos05b]. Pour obtenir un CD plus important, 10 sccm de O_2 ont été

ajoutés à cette chimie. L'addition d'oxygène dans la chimie permet de diminuer l'épaisseur des couches de passivation fluorocarbonées (en limitant le caractère polymérisant du plasma) et donc d'augmenter la vitesse de gravure du Si-ARC et de la résine, figure 2.31 (vitesse de gravure de 120, 150 et 180 $nm \cdot min^{-1}$ respectivement pour les trois chimies de gravure). Dans le cas de la figure 2.30b les autres paramètres ont été gardés constants, et dans le second cas, figure 2.30c, 200 W de puissance sur le générateur 2 MHz ont été ajoutés pour augmenter l'énergie des ions, ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse de gravure du Si-ARC et de la résine, figure 2.31. L'ajout de 200 W de puissance sur le générateur 2 MHz rend la résine très rugueuse à cause de bombardement ionique plus important.

On peut donc voir sur la figure 2.30 que le profil le plus anisotrope et le CD le plus proche de la largeur de tranchée initiale est obtenu pour le procédé avec 150 CF_4/ 10 O_2/ 800 W(27 MHz).

L'ajout de 200 W(2 MHz) se traduit par une pente plus importante dans le matériau Si-ARC, car le bombardement ionique entraîne un facétage plus important du masque conduisant à ce profil en pente (la largeur au sommet des motifs étant plus importante que la largeur initiale).

La figure 2.31 montre que l'ajout d'oxygène dans la chimie de gravure diminue la sélectivité, de même que l'ajout de puissance bias (puissance sur le générateur à 2 MHz, et qui contrôle en partie l'énergie des ions). L'optimisation du procédé d'ouverture de la couche en Si-ARC est donc un compromis entre le contrôle du CD, l'anisotropie de gravure et la sélectivité par rapport à la résine. Dans nos conditions, le procédé de référence retenu est : 150 CF_4/ 10 O_2/ 150 mTorr/ 800 W(27 MHz).

La figure 2.32 présente le transfert dans le matériau Si-ARC des tranchées d'environ 65 nm en conservant le dimensionnel des motifs de la résine. Avec un temps de gravure de 20 s, une légère sur-gravure dans le masque organique assure une ouverture complète de la couche Si-ARC.

Lors du passage en pleine plaque 300 mm, les temps de gravure doivent être optimisés. Pour cela, la gravure est « suivie » par spectroscopie d'émission optique du plasma (ce qui n'est pas réalisable lors des développements sur coupons où l'intensité du signal est trop faible). Pour la gravure du Si-ARC, la raie d'émission du CO à 483 nm est utilisée. Elle correspond a un des produits de la gravure du Si-ARC en chimie CF_4/O_2. La figure 2.33 donne l'intensité de cette raie en fonction

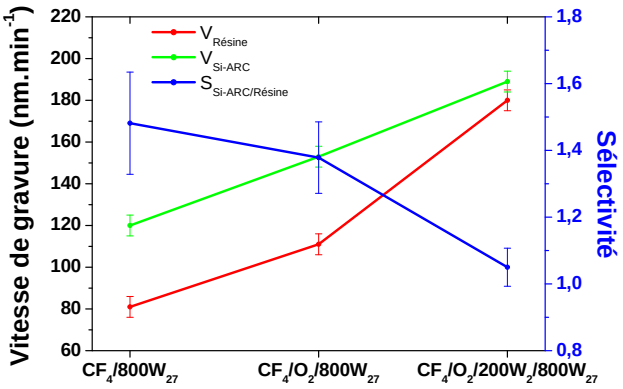


Figure 2.31 – Vitesse de gravure de la résine et du Si-ARC et sélectivité Si-ARC/résine en fonction du plasma utilisé.

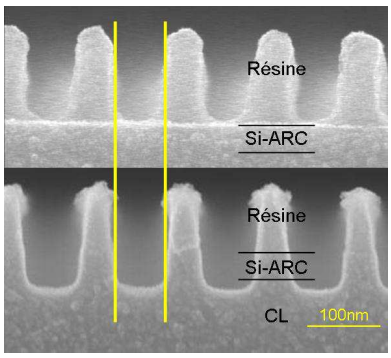


Figure 2.32 – Transfert de tranchées de la résine photosensible dans le matériau Si-ARC avec le procédé optimisé.

du temps de gravure. La signature de l'émission optique peut être décomposée en deux parties :

- gravure du Si-ARC : dans cette partie l'intensité du signal augmente à l'allumage du plasma puis diminue au fur et à mesure de la consommation du Si-ARC et de la résine ; l'intensité atteint un palier lorsque toute la surface de Si-ARC exposée est gravée ;
- sur-gravure : l'émission optique atteint un palier qui correspond à la sur-gravure dans le matériau CL.

Le choix a été pris de garder un temps de sur-gravure de 5 s (OE pour *Over Etch* en anglais) à partir du début du palier pour assurer une ouverture complète de la couche de Si-ARC sur toute la surface de la plaque. Ce temps de 5 s correspond à une sur-gravure de 50 % en temps.

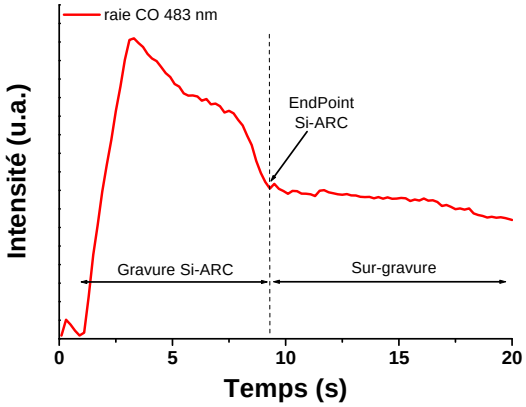


Figure 2.33 – Trace de l'émission optique du plasma pendant la gravure du Si-ARC : 150 CF_4/ 10 O_2/ 150 mTorr/ 800 W(27 MHz).

2.3.4.3 Ouverture du masque organique CL

Après l'ouverture de la couche de Si-ARC, les motifs doivent être transférés dans le masque organique. Ce matériau est un polymère, sa composition déterminée par XPS est : C 85 %, N 9 % et O 6 %. Pour graver ce type de matériau, des plasmas à base de N_2/O_2, de N_2/H_2 ou de NH_3 sont classiquement utilisés [Jan00, Fua01b, Fua01a, Mur05, Dar07a].

L'étude des mécanismes de gravure du SiLK™ (un polymère à faible constante diélectrique) a montré que l'azote contribue principalement à la composante physique de la gravure alors que les espèces réactives (oxygène et hydrogène) contribuent principalement à la composante chimique de la gravure [Fua01a].

Le bombardement ionique modifie la surface du matériau et crée une couche de type graphite. Cette couche de graphite est consommée par les espèces réactives et pulvérisée par le bombardement ionique. Les composés carbonés pulvérisés se redéposent sur toutes les surfaces, et forment sur les flancs des tranchées une couche de passivation qui limite la gravure latérale du matériau. En fonction du caractère chimique du plasma (quantité d'espèces réactives), les profils obtenus sont plus ou moins anisotropes. Lorsque la gravure chimique est trop importante, particulièrement avec les chimies N_2/O_2, les couches de passivation sont rapidement consommées et les profils de gravure sont rentrant (gravure sous le masque et/ou profils en forme de tonneau). Pour limiter cette gravure latérale, il a été proposé d'ajouter une source de carbone dans le plasma — typiquement du CH_4 ou du C_2H_6 — afin de renforcer ces couches de passivation [Jan00, Fua01a].

La gravure d'un masque organique en chimie NH_3 a été développée par M. Darnon [Dar07a]. Il a ainsi pu transférer des motifs définis dans la résine dans un masque organique d'épaisseur 250 nm, figure 2.34. Le développement des gravures en chimie NH_3 par M. Darnon a été réalisé dans un réacteur MERIE eMax™ commercialisé par Applied Materials (*Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher*, réacteur capacitif à confinement magnétique). Le fonctionnement de ce type de réacteur est donc différent du réacteur Lam Flex45™ à notre disposition : densité d'ions plus importante (confinement magnétique), fréquence du générateur (13,56 MHz uniquement), addition d'un champ magnétique tournant (de 0 à 20 G avec une fréquence de 0,5 Hz), température du substrat (entre 15 et 45 °C), etc. L'utilisation d'un autre réacteur nécessite donc de redéfinir le procédé de gravure du masque organique.

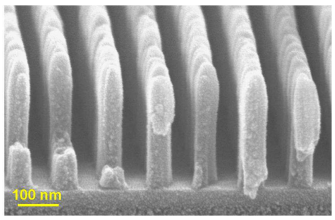


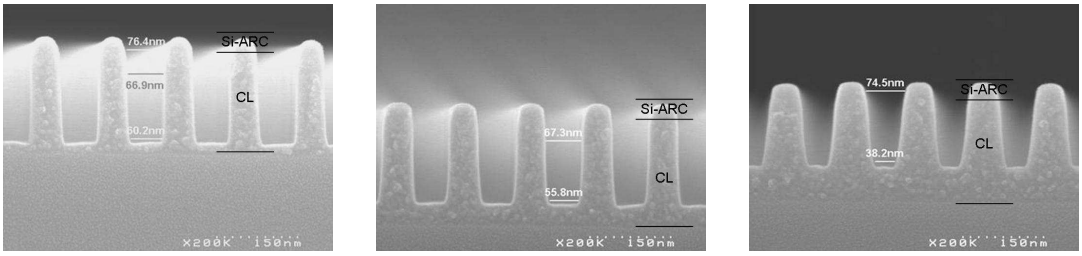
Figure 2.34 – Image MEB du masque organique d'épaisseur 250 nm gravé en chimie NH_3 dans un réacteur eMax™ [Dar07a].

À partir de ces données nous avons choisi d'évaluer la gravure du masque organique avec des chimies N_2/H_2 et NH_3. Les développements menés avec une chimie de gravure en N_2/H_2 ont conduit à des profils moins intéressants que ceux obtenus avec la chimie en NH_3. La partie suivante se focalise donc sur les développements de la gravure du matériau organique avec une chimie en NH_3.

Dans cette étude, cette chimie a été évaluée en partant d'une recette de gravure avec un débit de 400 sccm de NH_3 et à 150 mTorr. Comme pour le cas de la gravure du Si-ARC, les premiers développements ont été réalisés sur coupons (4 cm × 4 cm) collés à l'aide de la pâte thermique sur une plaque de résine afin de simuler un environnement riche en carbone.

Dans un premier temps la puissance a été fixée à 800 W sur le générateur à 60 MHz et l'impact de la pression a été évalué. Sur la figure 2.35 les coupes MEB de la gravure du masque organique à trois pressions différentes — 50, 150 et 250 mTorr — ont été reportés. La figure 2.36 représente l'évolution de la vitesse de gravure du matériau CL en fonction de la pression.

La vitesse de gravure du matériau CL diminue de 360 à 280 $nm \cdot min^{-1}$ lorsque



(a) **(b)** **(c)**

Figure 2.35 – Gravure du masque organique à 400 NH_3 / 800 W(60 MHz) / 30 s : (a) 50 mTorr ; (b) 150 mTorr et (c) 250 mTorr.

la pression augmente de 50 à 250 mTorr. Cette différence peut s'expliquer par la différence d'énergie des ions dans le plasma ; à basse pression les ions sont plus énergétiques qu'à haute pression (libre parcours moyen plus faible à haute pression).

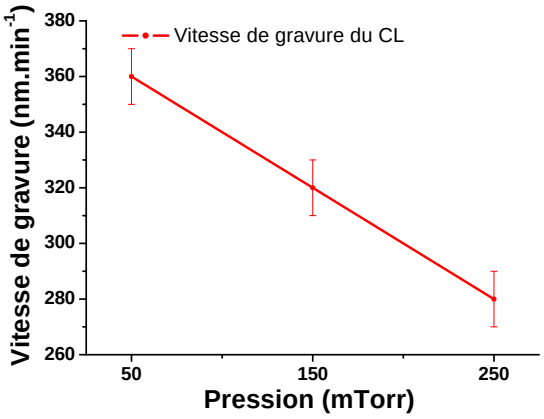
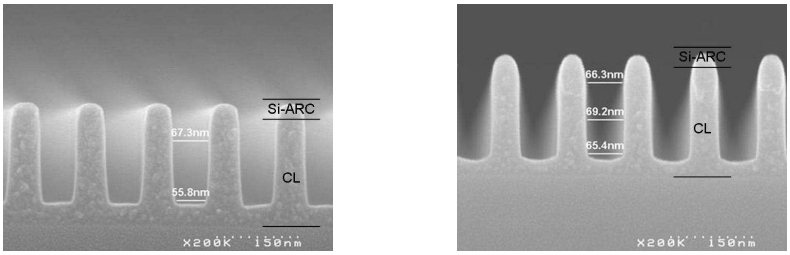


Figure 2.36 – Évolution de la vitesse de gravure du masque organique en fonction de la pression du réacteur de gravure dans les conditions de gravure suivantes : 400 NH_3 / 800 W(60 MHz).

Les profils de gravure dans ces conditions sont en pente pour les trois pressions. Cette pente dans le matériau organique est d'autant plus marquée que la pression est haute. Cette différence provient de couches de passivation épaisses à la surface du matériau qui limitent la gravure latérale ; le CD final en pied de motif est plus faible que le CD initial dans la couche Si-ARC. En diminuant la pression, l'énergie des ions est plus importante, et le caractère chimique de la gravure est favorisé par un temps de résidence des espèces plus faible dans la chambre de gravure (évacuation plus rapide des produits de la gravure).

L'impact de la fréquence du générateur sur les profils de gravure a également

été évalué. La figure 2.37 présente les profils de gravure obtenus après une gravure 400 NH_3/ 150 mTorr/ 800 W sur le générateur 60 ou 27 MHz, avec un temps de procédé de 30 s.



(a) **(b)**

Figure 2.37 – Gravures du masque organique à 400 NH_3/ 150 mTorr/ 30 s : (a) 800 W(60 MHz) et (b) 800 W(27 MHz).

Comme nous l'avons vu précédemment, avec une puissance de 800 W sur le générateur 60 MHz le profil de gravure obtenu est en légère pente, avec un CD en pied de motif plus faible que le CD initial. Le passage de la puissance de 800 W sur le générateur à 27 MHz donne des profils plus anisotropes car l'énergie des ions est plus importante, diminuant ainsi l'épaisseur de la couche de passivation. La vitesse de gravure est également légèrement plus importante (340 $nm \cdot min^{-1}$ contre 320 $nm \cdot min^{-1}$ pour la gravure à 60 MHz).

La vitesse de gravure du Si-ARC avec cette chimie est de 12 $nm \cdot min^{-1}$, ce qui correspond à une sélectivité CL/Si-ARC supérieure à 28, suffisante pour permettre la gravure complète du masque organique.

Les meilleurs profils de gravure sont donc obtenus avec la recette de gravure suivante : 400 NH_3/ 150 mTorr/ 800 W(27 MHz), figure 2.38.

La gravure du masque organique par plasma de NH_3 peut être suivie par spectroscopie d'émission optique avec la raie CN à 390 nm lors du passage en pleine plaque. La figure 2.39 montre l'évolution de l'intensité de cette raie en fonction du temps de gravure. La signature de l'émission optique peut être décomposée en deux parties :

- gravure résine + CL : dans cette partie l'intensité du signal augmente à l'allumage du plasma, se stabilise pendant la gravure du CL et de la résine puis diminue jusqu'à atteindre un palier lorsque toute la résine est gravée ;
- gravure du CL : l'émission optique atteint un palier qui correspond à la gravure du matériau CL (et du Si-ARC avec une vitesse faible de 12 $nm \cdot min^{-1}$) ; lorsque tout la surface du matériau CL est gravée l'intensité de la raie chute.

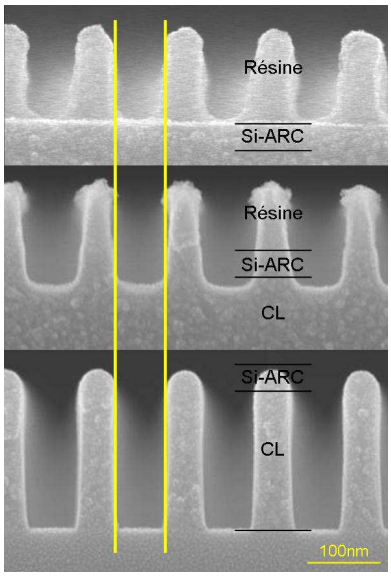


Figure 2.38 – Transfert de tranchées de la résine photosensible dans le masque organique avec les procédés de gravure optimisés.

La gravure du masque organique est stoppée dès que l'intensité de la raie diminue.

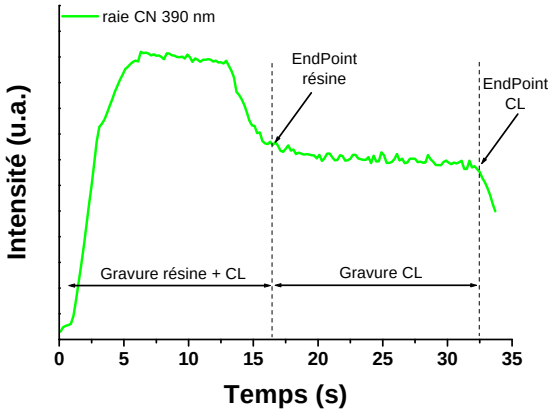


Figure 2.39 – Trace de l'émission optique du plasma pendant la gravure du CL : 400 NH_3/ 150 mTorr/ 800 W(27 MHz).

2.3.5 Gravure des diélectriques avec le masque en nitrure de titane

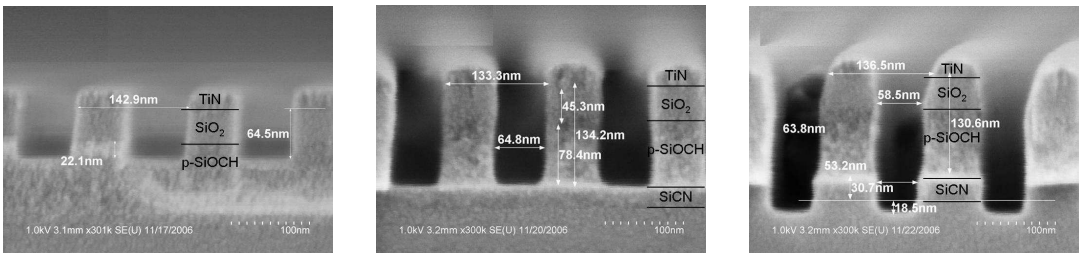
La partie qui suit décrit la gravure de référence des diélectriques en technologie 45 nm à STMicroelectronics avec le masque en nitrure de titane. Une fois ce masque ouvert et les couches de résine et de BARC retirées, les couches de diélectriques sont entièrement gravées dans le réacteur Lam Flex45™. Cette étape de

gravure est effectuée à 60 °C pour augmenter la volatilité des sous-produits de gravure à base de titane par rapport à la température ambiante [Dar07a]. Le schéma de la gravure des couches de diélectrique est présenté sur la figure 2.40. Elle est divisée en trois étapes présentées sur la figure 2.41, suivie d'une étape de nettoyage humide (cf. chapitre 1, section 1.4.3) :

- gravure de la couche de SiO_2 en chimie $Ar/O_2/C_4F_8/N_2$;
- gravure du low-k en chimie $Ar/O_2/CO/C_4F_8/N_2$, avec une détection de fin d'attaque lors de l'arrivée sur SiCN ;
- gravure de la couche de SiCN en chimie $Ar/CF_4/CH_3F/N_2$.



Figure 2.40 – Schéma des étapes de gravure des diélectriques (technologie 45 nm).



(a) **(b)** **(c)**

Figure 2.41 – Gravure d'une structure Métal 1 en technologie 45 nm avec un masque en TiN : (a) gravure du SiO_2 ; (b) gravure du low-k et (c) gravure du SiCN (images STMicroelectronics).

Après la gravure de la couche barrière en SiCN, figure 2.41c, le profil présente une forme légèrement en tonneau (accentué par la prise de vue au MEB). Ce phénomène est d'autant plus marqué que le matériau est poreux. La figure 2.42 présente les profils mesurés par CD-AFM (technique permettant de s'affranchir de l'affaissement des matériaux poreux dû au faisceau d'électrons dans le cas d'observations au MEB) de deux empilements avec un diélectrique SiOCH dit « dense » (BD1™, matériau SiOCH avec une micro-porosité de 8 %) et un diélectrique SiOCH poreux (BD2x™) avec la même chimie de gravure. Le profil obtenu avec le matériau BD1™ est parfaitement anisotrope alors qu'un profil en tonneau est observé dans le cas du matériau p-SiOCH (porosité 25 %). La thématique de la gravure de la couche de SiCN est problématique puisqu'elle peut conduire à un mauvais remplissage du cuivre lors de l'étape de métallisation. Elle n'a pas été abordée au cours de cette thèse, mais fait partie d'une étude en cours (thèse CIFRE de R. Hurand).

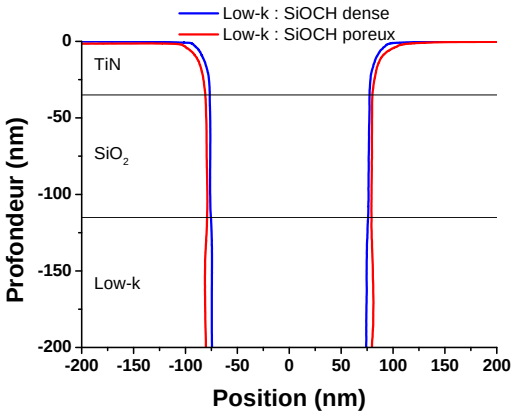


Figure 2.42 – Profils obtenus par CD-AFM après gravure de la couche barrière en SiCN pour deux low-k de porosité différente : SiOCH dense 8 % et p-SiOCH 25 %.

2.3.6 Plasmas de post-traitements

Après la gravure des diélectriques avec un masque en TiN, des cristaux à base de titane peuvent se former à la surface du masque en quelques heures, et conduire à des défauts au cours de la métallisation, figure 2.43 (cf. chapitre 1, section 1.4.2.8). La croissance de ces résidus provient de la formation de sel métallique à la surface du nitrure de titane. Le mécanisme de formation de ce sel métallique, mis en évidence par R. Bouyssou, résulte de la formation d'acide fluorhydrique par réaction du fluor de la couche fluorocarbonée avec l'humidité ambiante. Cet acide réagit ensuite avec l'oxyde de titane présent en surface du masque pour former un sel métallique de type TiOFH [Bou09].

Cette croissance de résidus est problématique puisqu'elle entraîne une forte diminution du rendement (court-circuit et ouverture de lignes/vias) et de la durée de vie des dispositifs. Un moyen de limiter ce phénomène de croissance de cristaux consiste à réduire le temps d'enchaînement entre l'étape de gravure, de nettoyage humide suivante et de métallisation. Cette solution est néanmoins contraignante au niveau de la production puisque les temps d'enchaînement doivent être inférieurs à 24 h pour les technologies 45 nm.

Des plasmas post-gravure ont été proposés pour limiter cette croissance de cristaux [Bou09, Pos09]. R. Bouyssou a développé au cours de sa thèse des procédés plasma de post-traitement *in-situ* (PET, *post-etch treatment*) à base de chimie en CH_4/N_2, NH_3, H_2/Ar et O_2 [Bou09]. Le procédé en chimie CH_4/N_2 donne les meilleurs résultats au niveau de la limitation de la croissance des cristaux, de la modification des diélectriques SiOCH poreux et des profils de gravure. Cette croissance de résidus est limitée, d'une part en consommant une partie du fluor résí-

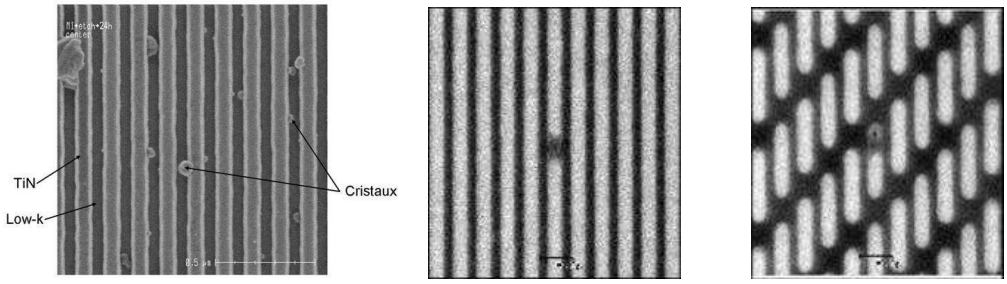


Figure 2.43 – (a) Formation de cristaux après gravure d'un diélectrique avec un masque en TiN et 24 h de remise à l'air ; (b) défaut générant un mauvais remplissage dans une ligne et (c) dans un via [Pos09].

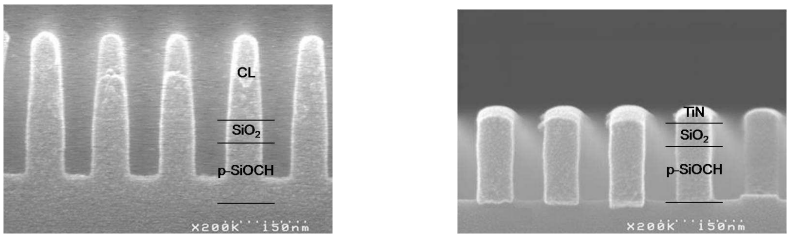
duelle présent dans les couches fluorocarbonées à la surface des matériaux et sur les parois du réacteur et d'autre part en formant sur le masque en nitrure de titane une couche carbonée riche en azote. Ces effets limitent la cinétique de croissance des résidus.

Ce procédé a été optimisé pour obtenir des profils répondant aux spécifications de la technologie 45 nm. Ce procédé est actuellement implémenté sur plusieurs technologies à STMicroelectronics et a permis de relâcher la contrainte d'enchaînement. Cette étape de post-traitement est suivie de l'étape de nettoyage humide.

2.3.7 Gravure des diélectriques avec le masque organique

Cette partie décrit les développements de gravure effectués pour le transfert des motifs du masque organique dans les couches de diélectrique, à partir de la chimie de gravure utilisée avec le masque en TiN présentée précédemment (section 2.3.5). Le but de ces développements est d'obtenir des profils de gravure anisotropes avec le masque organique, comparables à ceux obtenus avec le masque en nitrure de titane.

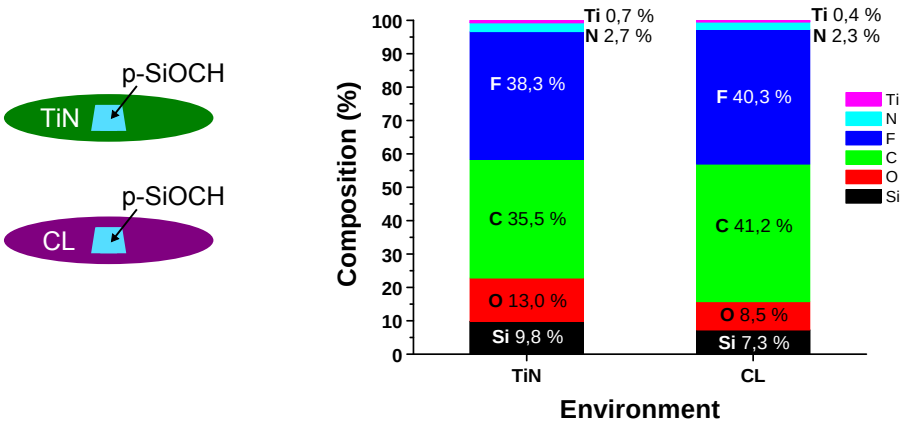
La figure 2.44 représente les gravures des couches de SiO_2 et de p-SiOCH (BD2x™) avec les chimies utilisées avec le masque en TiN. Le temps de gravure du matériau low-k a été fixé à 47 s, ce qui correspond au temps moyen pour la gravure du low-k avec le masque en TiN — l'arrêt de la gravure avec le masque TiN se faisant normalement par détection de fin d'attaque à l'aide de l'émission optique sur la couche d'arrêt en SiCN ; avec le masque organique, l'algorithme de détection de fin d'attaque nécessite des ajustements à cause du changement d'environnement chimique et donc de la modification de l'intensité des raies d'émission du plasma.



(a) (b)

Figure 2.44 – Gravure des couches de SiO_2 et low-k : (a) avec le masque organique et (b) avec le masque en TiN.

Dans le cas de la gravure avec le masque organique, la couche de low-k n'est pas entièrement gravée en 47 s. La vitesse de gravure de la couche de SiO_2 et de la couche de p-SiOCH avec un masque organique est donc plus faible qu'avec un masque métallique. Afin d'estimer l'impact de l'environnement — masque organique ou en TiN — sur la gravure des couches de diélectrique, deux coupons de matériau low-k (4 cm × 4 cm) ont été placés sur deux substrats ; l'un recouvert d'une couche de matériau CL et l'autre recouvert de TiN, figure 2.45a. La surface des coupons a été analysée par XPS après gravure (chimie de gravure du low-k en $Ar/O_2/CO/C_4F_8/N_2$ et sans plasma de déclampage). Les résultats de l'analyse de surface sont données sur la figure 2.45b.



(a) (b)

Figure 2.45 – Gravure du matériau low-k en fonction de l'environnement : (a) schéma de l'expérience et (b) analyse de surface des coupons de p-SiOCH par XPS.

L'analyse XPS de la surface du matériau low-k révèle une couche fluorocarbonée plus épaisse dans le cas de la gravure dans un environnement riche en carbone : 41,2 % de carbone et 40,3 % de fluor contre 35,5 % de carbone et 38,3 %

pour l'environnement riche en nitrure de titane. Cette épaisseur plus importante de la couche fluorocarbonée en surface du matériau low-k est confirmée par une concentration en silicium et en oxygène plus faible pour la gravure dans l'environnement riche en carbone : 7,3 % de silicium et 8,5 % d'oxygène contre 9,8 % de carbone et 13,0 % pour l'environnement riche en nitrure de titane. Ces analyses XPS sont donc en bon accord avec la diminution de la vitesse de gravure observée dans le cas de la gravure avec un masque organique. En effet, la présence de carbone favorise la formation d'une couche fluorocarbonée plus épaisse en renforçant le caractère polymérisant du plasma (incorporation de carbone dans la phase gazeuse) ; une couche fluorocarbonée plus épaisse se forme à la surface du matériau low-k ce qui diminue sa vitesse de gravure [Oeh94, Zha01, Pos03].

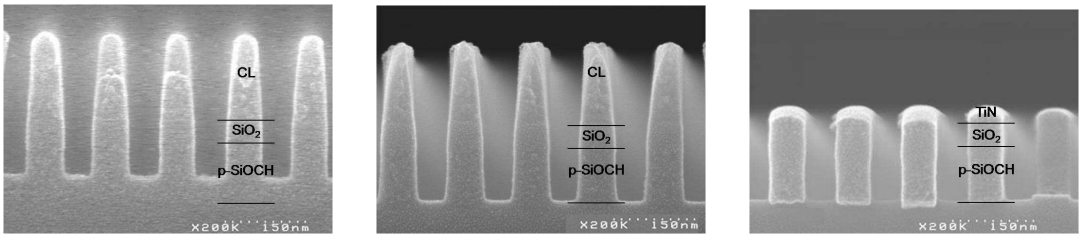
NB : L'origine du titane à la surface du matériau low-k gravé dans l'environnement riche en carbone est attribuée à la présence de titane implanté par bombardement dans l'électrode supérieure du réacteur Lam Flex45™, et qui se redépose à la surface de la plaque lors des gravures.

La vitesse de gravure du p-SiOCH avec un masque en TiN est d'environ $150\,\mathrm{nm\cdot min^{-1}}$; avec un masque organique cette vitesse de gravure est estimée à environ $90\,\mathrm{nm\cdot min^{-1}}$ à partir des coupes MEB. La différence de vitesse de gravure est donc attribuée à la présence de carbone plus importante dans la phase plasma dans le cas d'une gravure avec le masque organique, favorisant la formation d'une couche fluorocarbonée plus épaisse et par conséquent une vitesse de gravure plus faible.

Ainsi, en augmentant le temps de gravure des diélectriques il est possible de graver les couches de SiO_2 et de p-SiOCH tout en conservant le dimensionnel des tranchées insolées dans la résine. La figure 2.46 montre l'évolution du profil de gravure pour deux temps de gravure du matériau low-k et donne une comparaison dans le cas de la gravure optimisée avec un masque en TiN (expériences réalisées sur coupons ne permettant pas de travailler avec une détection de fin d'attaque).

La dernière étape de gravure correspond à l'ouverture de la couche de diélectrique barrière en SiCN. La recette de gravure utilisée pour l'intégration avec un masque en TiN a également été utilisée pour cette étape. La figure 2.47 présente le transfert des motifs de la résine jusqu'à la gravure des diélectriques avec le masque organique et les procédés optimisés.

Sur la figure 2.47, les structures après gravure de la couche barrière en SiCN présentent un profil légèrement en tonneau (*bow*, en anglais), sachant que ce phé-



(a) **(b)** **(c)**

Figure 2.46 – Gravure des couches de SiO_2 et low-k : (a) avec le masque organique et un temps de gravure du low-k de 47 s ; (b) avec le masque organique et un temps de gravure du low-k de 75 s et (c) avec le masque en TiN.

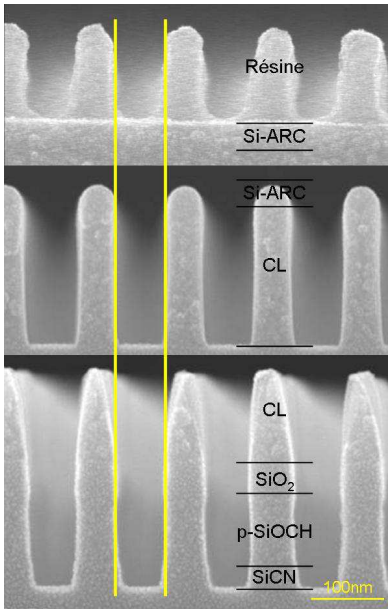


Figure 2.47 – Transfert de tranchées de la résine photosensible dans les diélectriques avec un masque organique et les procédés de gravure optimisés.

nomène est accentué par le faisceau d'électrons lors des observations au MEB. Ce profil est également observé dans le cas d'une intégration avec le masque en TiN (cf. figure 2.41c). Il est donc généré essentiellement par l'étape de gravure du SiCN, qui nécessite d'être améliorée pour limiter ce phénomène comme mentionné précédemment (cf. section 2.3.5). La thématique de la gravure du SiCN n'a pas été abordée en détail au cours de ces travaux.

2.3.8 Retrait du masque organique

La fabrication des interconnexions avec un masque organique nécessite de retirer ce masque en fin de gravure avant l'étape de métallisation (cf. chapitre 1, section 1.4.2.3). Le retrait du masque organique (ou d'une résine photosensible dans

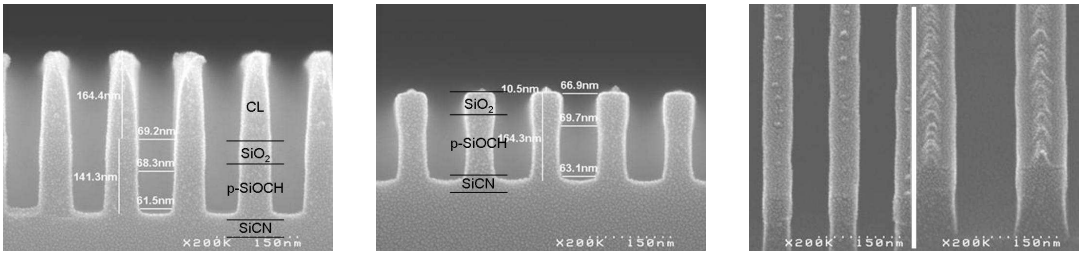
le cas général) doit satisfaire deux critères principaux :

- efficacité : le procédé doit retirer tout le matériau sans laisser de résidus ;
- compatibilité : le procédé ne doit pas modifier le profil des tranchées ni dégrader les caractéristiques des matériaux.

Satisfaire ces deux conditions est difficile. Le choix du procédé est donc souvent un compromis entre ces deux conditions, sachant que la modification du matériau low-k doit être minimisée. Les plasmas de retrait résine les plus efficaces sont les plasmas oxydants, mais ils sont incompatibles avec les matériaux low-k parce qu'ils les modifient et augmentent leur constante diélectrique [Mae03, Pos04a, Pos08]. Le choix a été pris de développer un procédé de retrait du masque organique par un plasma à base de chimie réductrice ; ce type de plasma permet de limiter la modification des matériaux low-k poreux [Lou04].

2.3.8.1 Retrait du masque organique en chimie NH_3 en mode RIE

Dans un premier temps le retrait de ce masque organique par un plasma de NH_3 en mode RIE (*reactive ion etching*) a été évalué (400 NH_3/ 150 mTorr/ 800 W(60 MHz)/ 30 s) dans le réacteur Flex45™. La figure 2.48 montre les profils obtenus après gravure partielle du low-k et après retrait du masque.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 2.48 – Comparaison des profils : (a) après gravure partielle du low-k ; (b) après retrait du masque organique en plasma de NH_3 et (c) illustration des résidus présents aux sommets des motifs.

Avec cette chimie de retrait du masque organique, la majeure partie du masque est consommée. Des résidus du masque organique sont toujours présents à la surface du SiO_2. Ces résidus sont typiquement observés lors du retrait de matériaux organiques par des plasmas réducteurs, et sont généralement éliminés par un nettoyage humide. Avec ce procédé de retrait du masque organique, les profils sont déformés par la gravure latérale du matériau low-k qui conduit à des profils en

forme de tonneau. Cette gravure du matériau low-k est attribuée à l'effet physique du bombardement ionique, et à l'effet chimique des espèces du plasma, notamment les espèces fluorées présentes à la surface du matériau après la gravure du low-k qui se retrouvent dans le plasma sous l'effet du bombardement.

Ce procédé ne remplit pas la condition de compatibilité puisqu'il dégrade le profil des tranchées (et certainement les caractéristiques du matériau low-k, ce qui n'a pas été vérifié dans cette étude). Le développement du retrait du masque organique a été orienté vers un procédé plasma réalisé dans le réacteur micro-ondes post-décharge Shibaura RPA™.

2.3.8.2 Retrait du masque organique en chimie $He/H_2/O_2$ en mode post-décharge

L'utilisation d'un réacteur en mode downstream permet de s'affranchir de la composante physique de la gravure. En effet, dans un réacteur downstream le plasma n'est pas localisé à la surface de la plaque mais il est produit en amont dans le réacteur ; les espèces sont ensuite transportées à la surface de la plaque par le système de pompage. La surface de la plaque est ainsi soumise uniquement aux flux d'atomes, molécules et radicaux produits par le plasma.

Le réacteur Shibaura RPA™ est équipé de lignes de gaz de He, H_2, N_2 et O_2, avec un contrôle très fin possible du flux d'oxygène injecté dans le réacteur : de 0,2 à 1 sccm. Une étude préliminaire a permis d'évaluer l'efficacité du retrait résine et l'impact de procédés de retrait résine en chimie $He/H_2/O_2$ sur la modification de matériaux low-k poreux [Ger07, SAC07]. La figure 2.49 présente l'évolution de la constante diélectrique d'un matériau p-SiOCH (BD2x™, constante diélectrique de 2,5), d'épaisseur 330 nm en fonction du flux d'oxygène dans les conditions suivantes : 6650 He/ 350 H_2/ 0,2–10 O_2/ 750 mTorr/ 350 °C/ 300 s.

L'utilisation d'un faible flux d'O_2 dans la chimie du plasma permet d'améliorer l'efficacité du retrait, même pour des flux d'O_2 inférieurs à 1 sccm pour lesquels la constante diélectrique du matériau n'est pas modifiée [Dav08]. Pour le retrait du masque organique, une condition de retrait assurant une bonne compatibilité avec les matériaux low-k a été définie : 6650 He/ 350 H_2/ 0,2 O_2/ 750 mTorr/ 350 °C/ 30 s.

La figure 2.50 montre le profil des structures gravées avant et après retrait du masque organique. Les profils de gravure sont similaires avant et après retrait du masque organique, ce qui confirme en partie la compatibilité du procédés avec le matériau low-k. Des résidus sont toutefois présents sur le sommet des motifs.

Ce type de résidus est typiquement observé lors du retrait résine ou dans le

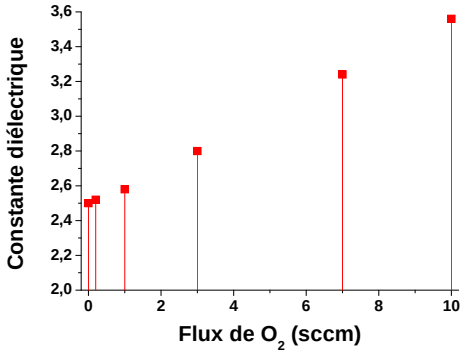
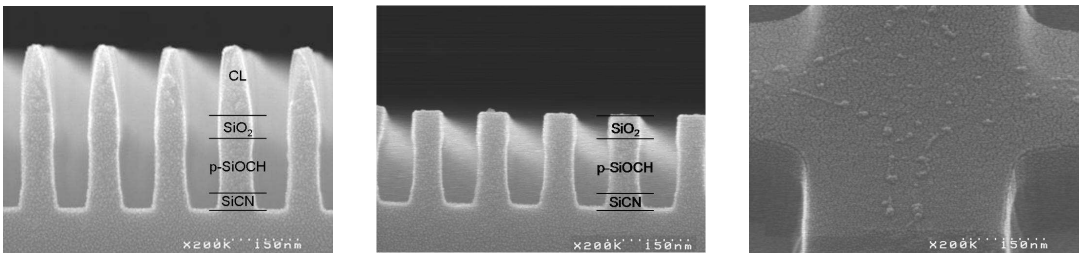


Figure 2.49 – Évolution de la constante diélectrique du p-SiOCH ($k_{initial}$ = 2,5) en fonction du flux d'O_2 dans le plasma downstream.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 2.50 – Comparaison des profils : (a) après gravure complète de la structure ; (b) après retrait du masque organique en plasma downstream de $He/H_2/O_2$ et (c) illustration des résidus présents aux sommets des motifs.

cas du recyclage d'une résine avec des plasmas réducteurs. Ils sont généralement retirés par une étape nettoyage humide. Ceci n'a pas pu être vérifié dans le cadre de cette étude.

La figure 2.51 présente le transfert des motifs de la résine jusqu'au retrait du masque organique avec les procédés optimisés. Les mesures au CD-SEM (*Critical Dimension Scanning Electron Microscopy*, cf. annexe C) donnent l'évolution du CD moyen des tranchées en fonction de l'étape de gravure et l'écart type à 3σ de la valeur de CD mesurée sur toute la plaque. Après les différentes étapes de gravure et le retrait du masque organique on retrouve bien un CD identique à celui de la résine photosensible après exposition. L'uniformité des différents procédés est 4,4 nm à 3σ. Pour atteindre la valeur recherchée en production, de l'ordre de 2 nm à 3σ, d'autres paramètres de gravures sont ajustables (rapport des flux de gaz bord-centre, ajout d'un gaz O_2 ou CH_4 en bord de plaque, etc.).

La figure 2.52 présente le transfert des motifs de la résine jusqu'à la gravure des diélectriques et le retrait du masque organique avec les procédés optimisés. La

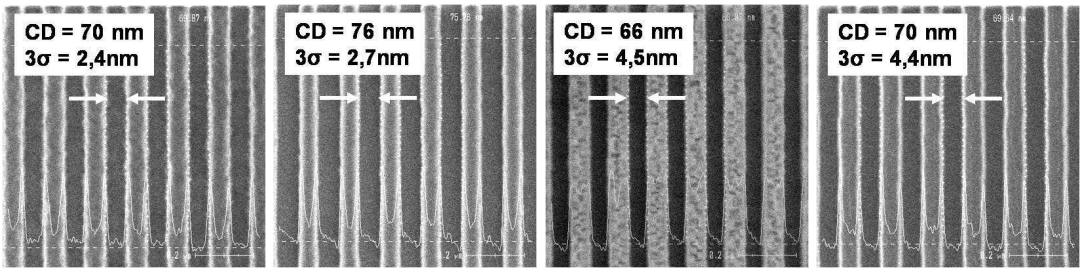


Figure 2.51 – Images en vue de dessus : (a) de la résine ; (b) après gravure Si-ARC/CL ; (c) après gravure complète de la structure ; (d) et après retrait du masque organique.

gravure d'un niveau d'interconnexions en technologie 45 nm est donc réalisable en utilisant un masque organique et en conservant le dimensionnel des tranchées insolées dans la résine. Des profils anisotropes ont été obtenus avec un contrôle dimensionnel comparable à celui de référence de l'approche masque en nitrure de titane de STMicroelectronics.

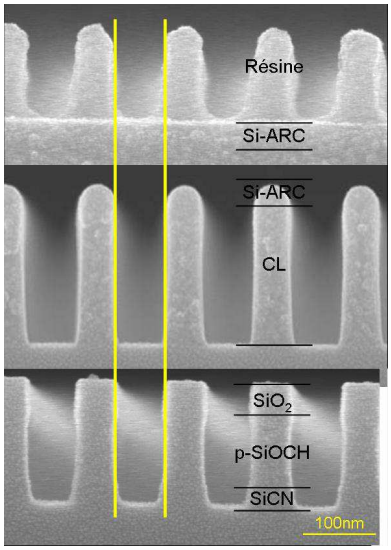


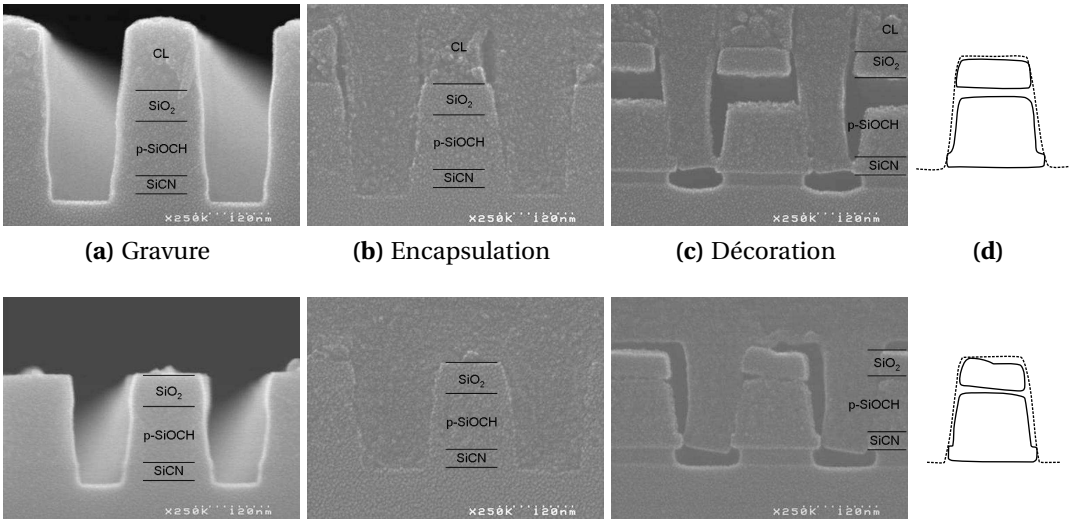
Figure 2.52 – Transfert de tranchées de la résine photosensible dans les diélectriques et après retrait du masque organique avec les procédés de gravure optimisés.

Le dernier point abordé sur le développement de la gravure avec un masque organique concerne les modifications du matériau low-k au cours de la gravure.

Modification du matériau low-k par les plasmas

La modification du matériau low-k par le plasma de gravure et de retrait du masque organique en chimie $He/H_2/O_2$, a été évaluée de manière qualitative par la technique de décoration (HF 1 %, 30 s), présentée à l'annexe C. La figure 2.53 montre les coupes MEB des structures après gravure, encapsulation et décoration dans le cas :

– de la gravure seule, sans retrait du masque ;
– de la gravure suivie du retrait du masque.



(a) Gravure **(b)** Encapsulation **(c)** Décoration **(d)**

(e) Retrait du masque **(f)** Encapsulation **(g)** Décoration **(h)**

Figure 2.53 – Coupes observées au MEB des structures après gravure sans retrait du masque : (a), (b), (c) ; et (d) comparaison avant-après décoration. Coupes observées au MEB après gravure et retrait du masque organique : (e), (f), (g) ; et (h) comparaison avant-après décoration.

Le profil des structures avant et après décoration est donné à titre indicatif et permet de mettre en évidence l'effet de la gravure HF sur le matériau. Dans les deux cas — décoration avec et sans retrait du masque — l'épaisseur de matériau retirée sur les flancs est faible (inférieure à 5 nm). Cette épaisseur reste cependant non négligeable au vu des dimensions requises pour les futurs nœuds technologiques. Le plasma de retrait du masque organique peut donc être considéré comme compatible avec le matériau low-k.

La modification du diélectrique low-k provient donc en partie de l'étape de gravure en chimie fluorocarbonée. Dans le cas de la gravure avec un masque en TiN, le matériau low-k est également légèrement modifié sur les flancs par l'étape de gravure, avec une épaisseur de matériau modifié sur les flancs également inférieure à 5 nm [Bou09]. Une partie de cette couche modifiée est retirée par l'étape

de nettoyage humide qui suit la gravure (la consommation sur les flancs de gravure en technologie 45 nm avant et après nettoyage humide est de l'ordre de 2 nm).

2.3.9 Bilan

La gravure d'une structure Métal 1 en technologie 45 nm avec un masque organique a été développée. Un plasma micro-onde en chimie réductrice compatible avec le matériau low-k et efficace a été développé. L'ensemble de ces résultats montrent que des tranchées étroites ($\approx$ 65 nm) peuvent être obtenues avec les deux types d'approche : masque métallique et masque organique.

L'approche masque métallique nécessite un dépôt de nitrure de titane dans un réacteur de dépôt PVD, et la gravure de ce masque est réalisée dans un réacteur de gravure dédié. Les plasmas post-gravure permettent de bloquer la croissance de cristaux de titane. Le masque est retiré au cours de l'étape de polissage mécano-chimique.

Avec l'approche masque organique, les couches de Si-ARC et de masque organique sont déposées par centrifugation dans l'équipement de lithographie. La structure complète (Si-ARC, masque organique et diélectriques) est gravée dans un réacteur unique. Le retrait du masque organique a été développé dans un réacteur micro-onde post-décharge.

Pour la technologie 45 nm, et pour le premier niveau de métal, les deux approches semblent donc équivalentes au niveau de la capacité de transfert des motifs de la résine jusqu'aux couches de diélectrique et de la compatibilité avec le matériau low-k.

La question abordée dans la première partie du chapitre suivant concerne l'extensibilité de ces deux approches pour des motifs de plus faibles dimensions, traitée du point de vue de l'intégrité morphologique des structures.

Chapitre 3

Intégrité des structures de petites dimensions et transfert de rugosité de bord de ligne

La première thématique abordée au cours de ce chapitre concerne l'intégrité des structures d'interconnexions. En effet, lors de gravure de structures de dimensions inférieures à 50 nm, des problèmes de déformation peuvent apparaître. Ces déformations sont rédhibitoires pour la fabrication des circuits intégrés. Nous mettons en évidence ici que ces déformations proviennent des différents masques utilisés pour la gravure des diélectriques. Ces problèmes sont adressés autours de la question de l'extensibilité des approches masque métallique et masque organique pour les futures technologies.

La seconde thématique de ce chapitre porte sur le transfert de rugosité de bord de ligne au cours de la gravure. La rugosité des lignes gravées dans les diélectriques est une thématique devenue forte. En effet, avec la réduction des dimensions, le paramètre rugosité devient un facteur clé intervenant aussi bien au niveau de la résistivité des lignes de cuivre, que de la continuité des barrières métalliques de diffusion, de la tension claquage du diélectrique et donc de la fiabilité de la structure.

3.1 Extensibilité des masques métalliques et organiques pour les futures technologies

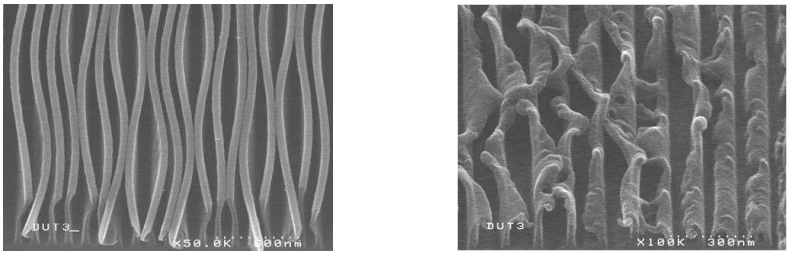
3.1.1 État de l'art

De précédentes études ont montré que la gravure de structures de petites dimensions, inférieures à 50 nm (au niveau de la largeur des lignes de diélectrique), révèle deux problèmes majeures dépendant du type de masque utilisé. La

figure 3.1 présente les résultats de gravure obtenus pour des largeurs de masque de l'ordre de 30 nm (épaisseur de low-k de 290 nm).

Sur cette figure, les profils des lignes de diélectriques sont déformées :

– Avec le masque métallique en nitrure de titane et après gravure complète des diélectriques, la figure 3.1a montre que la structure entière est déformée. Les déformations observées correspondent à des ondulations régulières des lignes de diélectrique. Ce phénomène porte le nom de *wiggling* en anglais, et correspond au flambage mécanique des lignes de diélectrique, et a déjà été observé par Darnon *et al.* [Dar07b, Dar07a].
– Avec le masque organique et pour une gravure partielle des diélectriques, la figure 3.1b montre que celui-ci est déformé et s'effondre sur lui-même, on parle en anglais de « *pattern collapse* » [Sak07, Sei08].



(a) **(b)**

Figure 3.1 – Vues au MEB : (a) du phénomène de « wiggling » avec le masque en TiN et (b) du phénomène de « pattern collapse » avec le masque organique.

Ces deux types de déformations apparaissent dans notre cas pour des largeurs de lignes de diélectrique de l'ordre de 30 nm. Elles constituent de sérieuses limitations pour les futurs technologies. Nous allons détailler les origines de ces déformations et fournir des solutions pour les éviter.

3.1.2 Origine de la déformation des structures

3.1.2.1 Flambage des lignes de diélectrique avec un masque en nitrure de titane

Darnon *et al.* ont mis en évidence, pour la première fois, un phénomène d'ondulation des lignes de diélectrique avec un masque en nitrure de titane [Dar07b, Dar07a]. Ces ondulations des lignes de diélectrique ont été attribuées à un phénomène de flambage mécanique dû à la relaxation des contraintes résiduelles de compression (*residual stress* en anglais) présentes dans le masque en nitrure de titane. En effet, ce dernier présentait une forte contrainte résiduelle de

compression (−2,4 GPa). Lorsque des tranchées sont gravées dans le diélectrique, le masque en TiN relâche sa contrainte dans les matériaux sous-jacents. Dans le cas où les modules d'élasticité de ces matériaux sont trop faibles pour absorber la relaxation de la contrainte du masque en TiN, on observe une déformation des lignes. Darnon *et al.* ont mis en évidence à partir d'expériences et de simulations que ce phénomène de flambage mécanique dépendait fortement de la géométrie de la ligne et des caractéristiques mécaniques des matériaux :

- plus la ligne est haute, plus le flambage est important ;
- plus la ligne est étroite, plus le flambage est important ;
- plus le module d'élasticité du matériau diélectrique est faible, plus le flambage est important.

La figure 3.2 illustre ces observations pour différentes géométries (hauteur et largeur de lignes) et matériaux (diélectriques poreux et hybride avec des modules d'élasticité de 1,9 et 2,8 GPa respectivement).

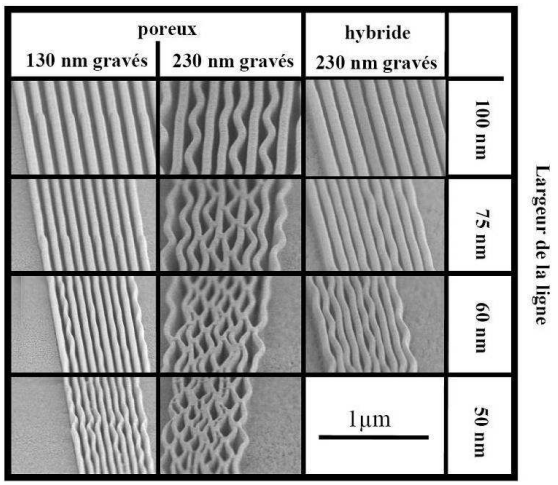


Figure 3.2 – Ondulation des lignes de matériau poreux ou hybride en fonction de la largeur et de la hauteur des lignes [Dar07a].

La hauteur des lignes de diélectrique diminuant au fur et à mesure des technologies, nous pourrions penser que ce phénomène disparaîtrait. Néanmoins, la largeur de diélectrique entre deux lignes de cuivre diminue également avec la miniaturisation. De plus, le module d'élasticité des matériaux low-k diminue également avec la réduction de la constante diélectrique (dû à l'augmentation de la porosité des matériaux [Cha06]). Ainsi ce phénomène de flambage des lignes de diélectrique tend à devenir un problème majeur pour les prochains nœuds technologiques 22 et 16 nm pour lesquels des dimensions de l'ordre 40 nm et moins seront à atteindre [ITR09]. Ces ondulations des lignes sont évidemment

incompatibles avec une intégration en microélectronique.

Les études menées par M. Darnon ont été effectuées avec un nitrure de titane fortement contraint d'une épaisseur de 45 nm, des matériaux low-k déposés par centrifugation sur des substrats de 200 mm et pour des empilements et des épaisseurs différentes de ceux utilisés pour les technologies actuellement en production.

Dans le cadre de nos travaux, les empilements étudiés sont composés d'un masque en nitrure de titane déposé par PVD (présentant différentes contraintes résiduelles de compression), et d'une couche de SiO_2, d'un matériau low-k (k = 2,5) et d'une couche de SiCN, élaborés par PECVD. Ces matériaux et la lithographie utilisée sont issus directement des technologies en cours de production pour le nœud 45 nm à STMicroelectronics, et sont déposés sur des substrats de 300 mm. Nous évaluons ainsi les paramètres déterminants contrôlant le flambage des structures d'interconnexions et les moyens pour s'en affranchir. Pour cela nous nous appuyons sur des simulations validées par l'expérience.

3.1.2.2 Effondrement des motifs avec un masque organique

Sakai *et al.* et Seino *et al.* ont observé un phénomène d'effondrement de masque organique lors de gravures de diélectriques en chimie fluorocarbonée pour des largeurs de lignes inférieures à 60 nm [Sak07, Sei08]. À partir d'analyses FTIR, ils ont mis en évidence l'apparition de liaisons C−F au dépens des liaisons C−H initialement présentes dans le masque organique. Cette fluoration du masque organique se traduit par une expansion volumique du matériau et le passage d'une contrainte de tension à une contrainte de compression. C'est cette expansion volumique qui provoque le flambage de la structure d'après le modèle développé par Seino *et al.*, figure 3.3.

Ces déformations du masque organique sont également incompatibles avec les exigences au niveau de l'intégration. Cette thématique du « pattern collapse » sera donc abordée dans notre cas particulier.

Dans la partie suivante, l'origine des contraintes dans les matériaux en couches minces est décrite brièvement et les propriétés mécaniques des matériaux sont rappelées.

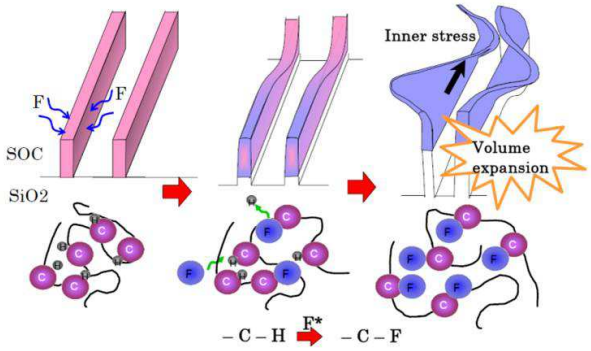


Figure 3.3 – Modèle de déformation des lignes de matériau organique pendant la gravure par plasma fluorocarboné [Sei08].

3.1.2.3 Origine des contraintes dans les couches minces et propriétés mécaniques des matériaux

Les contraintes résiduelles — ou internes —, sont les contraintes mécaniques qui subsistent dans un matériau en l'absence de toute sollicitation mécanique extérieure et à l'état d'équilibre du système.

Les contraintes dans les couches minces se classent en deux catégories : les contraintes extrinsèques (σ_{ext}) dues à une sollicitation externe (essentiellement d'origine thermique) et les contraintes intrinsèques (σ_{int}) spécifiques aux matériaux. La contrainte résiduelle peut s'écrire comme la somme de ces deux composantes, équation 3.1. Notons que si les contraintes deviennent trop importantes, elles peuvent provoquer une rupture de l'adhérence de la couche mince sur le substrat. La thématique de la rupture d'adhérence ne sera pas abordée au cours de ce chapitre.

$$\sigma_{rés} = \sigma_{ext} + \sigma_{int} \tag{3.1}$$

Plus de détails sur la nature des contraintes extrinsèques et intrinsèques sont fournis dans l'annexe A.

Les propriétés mécaniques des matériaux étudiés (contraintes et modules d'Young, cf. chapitre 2, section 2.2.4) sont rappelées dans le tableau 3.1 [Hul99, MEM, Mat]. Différents nitrure de titane ont été développés à STMicroelectronics en jouant sur les paramètres du dépôt (puissance et pression), afin d'avoir accès à plusieurs valeurs de contraintes dans le masque : TiN « faible contrainte » à −700 MPa, TiN « standard » à −1100 MPa (actuellement en production au nœud 45 nm) et TiN « forte contrainte » à −2200 MPa (pour une épaisseur de TiN de 25 nm).

Tableau 3.1 – Module d'Young (E_Y, données internes et extraits de la littérature) et contrainte résiduelle (σ, mesurées) des différents matériaux après dépôt.

Matériau	**E_Y (GPa)**	**σ (MPa)**	**Épaisseur (nm)**
Si	166	0	775×10^3
SiCN	67	-340	20
p-SiOCH	6	100	120
SiO_2	75	80	40
TiN (25 nm)	79	-2200/-1100/-700	25
CL	2,5	20	200

3.1.3 Solutions

Dans cette partie, nous présentons les solutions envisageables pour pallier au problème de déformation des structures. Pour cela un modèle de simulation du flambage mécanique a été développé et appliqué aux deux stratégies de masquage (métallique et organique) et utilisant les empilements des technologies 45 nm. La validité du modèle est vérifiée à l'aide d'expériences. Les expériences menées sur le masque organique et le phénomène de « pattern collapse » sont comparées à la littérature.

3.1.3.1 Simulation du flambage des lignes de diélectrique

Les simulations du phénomène de flambage des lignes de diélectrique (également appelé « *wiggling* » en anglais), sont réalisées en utilisant le code d'analyse par éléments finis ANSYS™ initialement développé par les équipes de simulation du CEA/Leti (J. C. Barbé et S. Moreau) et M. Darnon [Dar07a, Dar07b].

Dans un premier temps, le modèle développé pour les simulations est détaillé, puis les résultats obtenus sont présentés.

Détail du modèle de simulation

Le code développé pour les simulations est divisé en cinq parties :

1. **dimensions** : définition des dimensions des paramètres géométriques de la simulation (épaisseur, longueur et largeur des couches) ;
2. **propriétés des matériaux** : attribution des propriétés mécaniques des différents matériaux (module d'Young, contrainte résiduelle, coefficient de Poisson et coefficient d'expansion thermique) ;
3. **design** : définition de la géométrie de la structure et construction du modèle ;
4. **maillage** : définition du maillage de la structure ;

5. **solution** : mise en place des conditions aux limites et des effets de chargement (contraintes des différents matériaux), analyse de flambage et extraction du premier mode de flambage [a].

Les paramètres géométriques constants de la simulation sont les suivants : une longueur de simulation de 1 µm, une épaisseur du substrat de silicium de 1 µm et une largeur de substrat égale à deux fois la largeur de la ligne de diélectrique. Les autres paramètres géométriques, largeur de ligne, épaisseurs des différentes couches, sont des paramètres variables dans la simulation.

Les propriétés mécaniques des matériaux sont également des paramètres variables pour permettre la compréhension de leur influence sur le flambage des lignes.

Les conditions aux limites sont définies pour simuler une ligne de longueur infinie ; les déplacements aux extrémités de la ligne sont bloqués. D'autre part, les déplacements du substrat de silicium sont bloqués dans les trois directions pour simuler un substrat indéformable et de dimension très grande devant celles de la ligne (pour information le substrat de silicium a une épaisseur de 775 µm). La figure 3.4 montre le type de structure simulée avant et après le calcul des déformations.

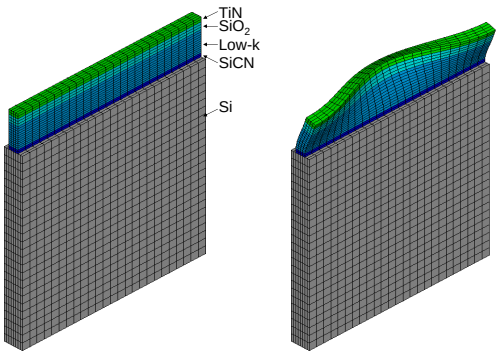


Figure 3.4 – Structures simulées avant et après le calcul des déformations (cas d'une structure Métal 1 en technologie 45 nm avec un masque en TiN).

La simulation du flambage par ANSYS™ fournit un coefficient de flambage. Si ce coefficient est supérieur à 1, le chargement de la structure (les contraintes résiduelles appliquées aux différents matériaux) n'est pas suffisant pour déformer la structure ; si ce coefficient est inférieur à 1 le chargement de la structure est suffisant pour déformer la structure.

a. Le flambage se traduit par une ondulation de la ligne ; ces ondulations sont de forme sinusoïdale. Le premier mode de flambage est une demi-période sinusoïdale, le deuxième mode est une période complète, le troisième une et demi, le quatrième deux, etc.

Dans un premier temps, l'impact des différents paramètres géométriques et mécaniques est évalué à partir des simulations. Les résultats obtenus sont ensuite comparés aux expériences.

Simulations avec un masque en TiN

Dans cette partie sont présentés les résultats des simulations de flambage des structures avec un masque en TiN.

Effet de la contrainte du masque en TiN

Afin de déterminer l'effet de la contrainte résiduelle du TiN sur le flambage des lignes de diélectrique, des simulations ont été effectuées à partir d'un empilement typique du premier niveau de métal de la technologie 45 nm, figure 3.5a. Les paramètres variables sont la largeur de la ligne de diélectrique et la contrainte résiduelle du TiN.

Le résultat des simulations fournit le coefficient de flambage de la structure en fonction de la largeur de diélectrique et de la contrainte résiduelle du TiN. La figure 3.5b donne une représentation en deux dimensions de l'évolution du coefficient de flambage pour des contraintes résiduelles du TiN variant de 0 MPa (pas de contrainte résiduelle) à −3000 MPa, représentatifs d'une large gamme de contraintes mesurées expérimentalement.

La zone où le coefficient de flambage est inférieur à 1, *structure flambée*, est représentée en *rouge*, et la zone où le coefficient est supérieur à 1, *structure non flambée*, est représentée en *vert*.

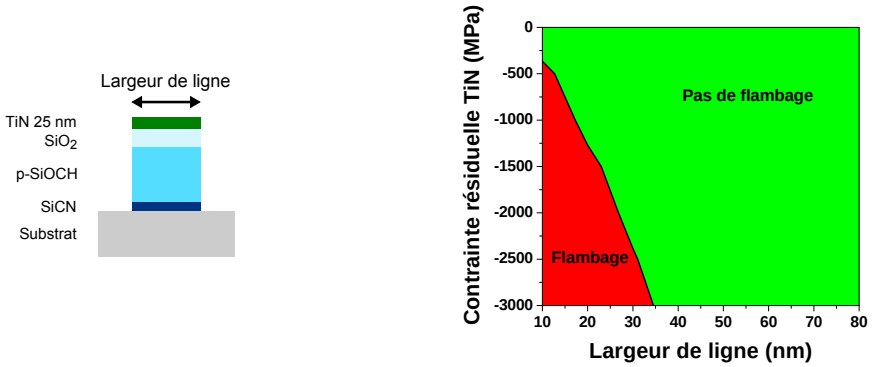


Figure 3.5 – (a) Structure simulée (technologie 45 nm) et (b) cartographie 2D du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et de la contrainte résiduelle du TiN.

La figure 3.5 montre que, plus la contrainte résiduelle de compression du TiN

est forte (vers les valeurs négatives), plus le flambage des lignes apparaît pour des largeurs de lignes importantes. Lorsque la contrainte résiduelle est faible ou s'il s'agit d'une contrainte de tension ($\sigma > 0$), aucun flambage n'est simulé. Par exemple, pour une largeur de ligne de diélectrique de 25 nm, le flambage est obtenu pour une contrainte du TiN supérieure à −1750 MPa (en valeur absolue).

Ces simulations mettent en évidence que la réduction de la contrainte résiduelle de compression du TiN permet de s'affranchir du flambage des lignes de diélectrique.

Effet de la variation de paramètres structuraux

La figure 3.6 montre l'effet de l'épaisseur de TiN sur la flambage des lignes de diélectrique. Pour une même contrainte résiduelle du TiN on remarque que le flambage apparaît pour des largeurs de lignes plus importantes lorsque l'épaisseur de TiN augmente. En effet, l'énergie élastique stockée dans le masque en TiN est proportionnelle au volume de TiN. Par exemple, pour une contrainte résiduelle du TiN de −2000 MPa, le flambage est obtenu par simulation pour des largeurs de lignes de diélectrique inférieures à 22 nm pour une épaisseur de TiN de 15 nm, et inférieures à 27 nm pour une épaisseur de TiN de 25 nm.

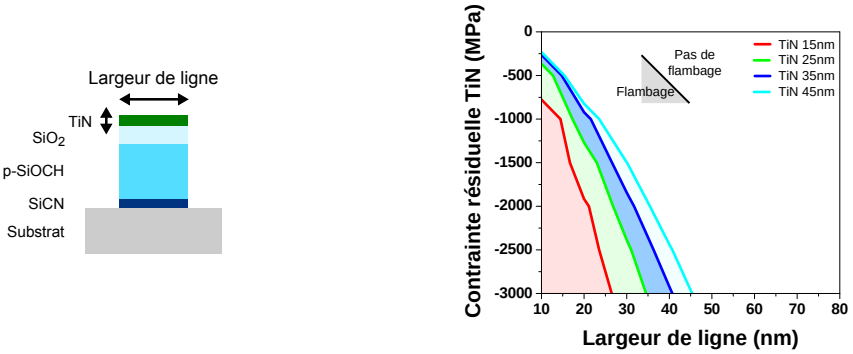


Figure 3.6 – (a) Structure simulée (technologie 45 nm) et (b) cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique, de la contrainte résiduelle du TiN et de son épaisseur.

La figure 3.7 montre l'impact de l'épaisseur de diélectrique p-SiOCH sur le flambage des lignes pour une valeur de contrainte résiduelle du TiN de −2000 MPa. Lorsque l'épaisseur de p-SiOCH augmente le flambage apparaît pour des largeurs de lignes de diélectrique plus importantes. Par exemple, pour une largeur de lignes de diélectrique de 30 nm, le flambage est obtenu lorsque l'épaisseur de p-SiOCH est supérieure à 150 nm.

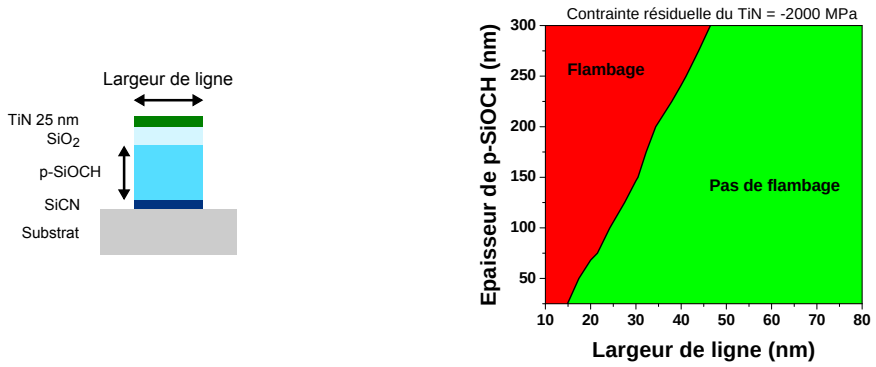


Figure 3.7 – (a) Structure simulée (technologie 45 nm) et (b) cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et de l'épaisseur de SiOCH poreux ($\sigma_{TiN} = -2000$ MPa).

La figure 3.8 montre l'impact du module d'Young du matériau low-k sur le flambage des lignes pour une valeur de contrainte résiduelle du TiN de −2000 MPa. Lorsque le module d'Young du low-k diminue, le flambage apparaît pour des largeurs de lignes de diélectrique plus importantes. La résistance mécanique de la structure est plus faible lorsque le module d'Young du low-k diminue.

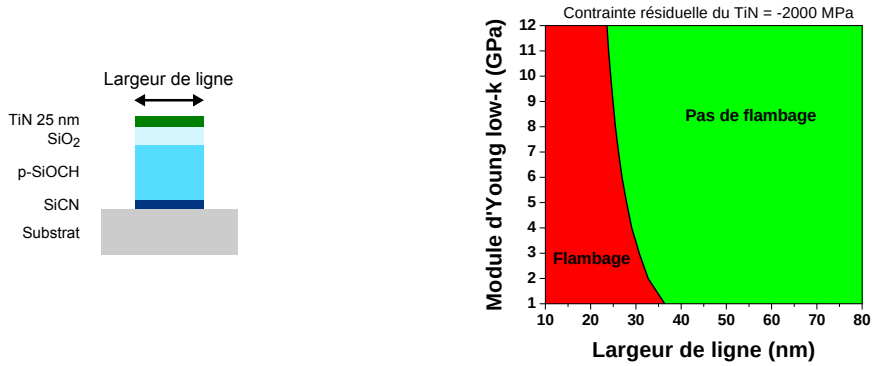


Figure 3.8 – (a) Structure simulée (technologie 45 nm) et (b) cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et du module d'Young du matériau low-k ($\sigma_{TiN} = -2000$ MPa).

Des simulations sur l'impact du module d'Young du TiN, de la contrainte résiduelle de l'oxyde de silicium et du SiCN ont montré un effet mineur sur le flambage de la structure en comparaison de l'impact des paramètres précédemment présentés (contrainte résiduelle du TiN, épaisseur de TiN et de low-k, et module d'Young du matériau low-k).

Conclusion

D'après ces simulations, au premier ordre le facteur le plus important conduisant au flambage des structures est la contrainte résiduelle en compression du nitrure de titane. En réduisant la contrainte résiduelle de compression du nitrure de titane, le flambage des ligne peut être évité. Au second ordre, les facteurs influençant le flambage des lignes sont l'épaisseur de masque en nitrure de titane, l'épaisseur du low-k et son module d'Young.

Simulations avec un masque organique

La contrainte résiduelle mesurée du masque organique est très faible (20 MPa) en comparaison de la contrainte résiduelle mesurée sur le TiN (comprise entre −700 et −2200 MPa) ; de plus il s'agit d'une contrainte de tension. La différence avec le masque en TiN est en partie due à la méthode de dépôt du masque organique et du Si-ARC, déposés tous deux par centrifugation et recuits à 215 °C pendant 60 s (cf. chapitre 2, section 2.1.3). Les simulations ne montrent donc pas de flambage dans cette zone de contrainte résiduelle comme le montre la figure 3.9. Les simulations ont été réalisées pour des valeurs de contrainte résiduelle comprises entre 0 et 100 MPa correspondant à une gamme élargie de contraintes mesurées expérimentalement.

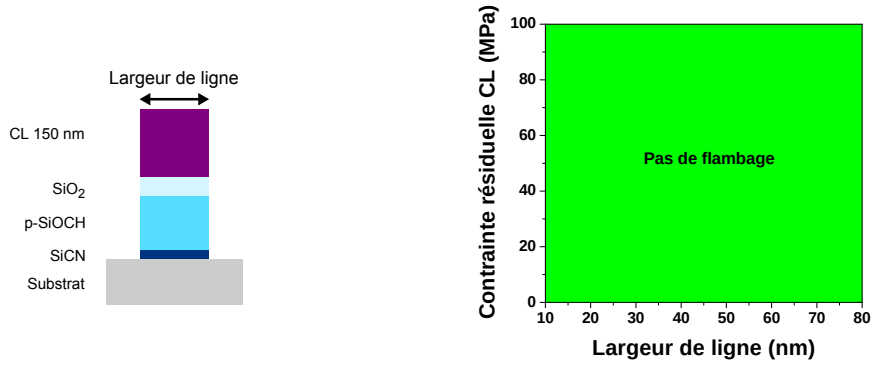


Figure 3.9 – (a) Structure simulée (technologie 45 nm) avec le masque organique (150 nm correspondant à l'épaisseur après gravure) et (b) cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et de la contrainte résiduelle du masque organique.

3.1.3.2 Validation expérimentale

Dans l'optique de corréler les simulations présentées à l'expérience, une méthode de réduction de la cote des lignes de diélectrique a été développée, dans le but d'obtenir des lignes de diélectrique de largeur inférieure à 50 nm avec les deux types de masque, ce qui n'est pas réalisable avec les lithographies classiques disponibles.

Cette étude a été menée avec le support de A. Ostrovsky pour les développements au niveau lithographie (STMicroelectronics), et de M. Guillermet pour la gravure du masque en nitrure de titane (CEA/Leti détaché à STMicroelectronics).

Un des moyens pour réduire la dimension de la largeur des lignes de diélectrique consiste à diminuer la largeur du masque et ensuite transférer ce motif dans les couches de diélectrique. Nous présentons ici les différentes méthodes nous permettant d'obtenir des structures de dimensions inférieures à 50 nm.

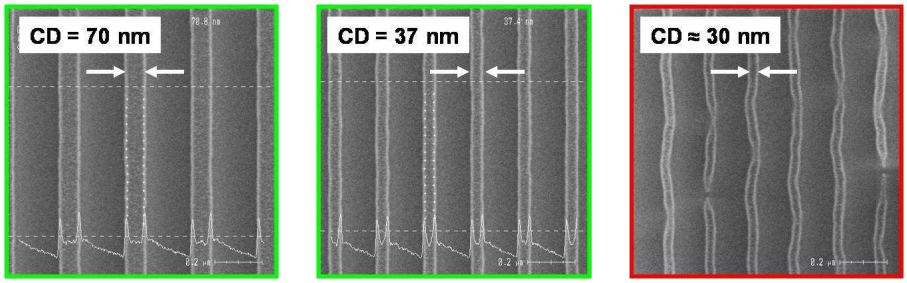
Ouverture du masque métallique

Dans un premier temps, la réduction des dimensions de la largeur des lignes de diélectrique avec un masque métallique a été expérimentée en jouant sur deux paramètres : la dose utilisée pour l'insolation de la résine photosensible et le procédé de gravure du masque en TiN. En effet, en augmentant la dose utilisée pour la lithographie positive (la partie insolée est retirée pendant la révélation), on augmente la largeur de la tranchée insolée dans la résine dû au phénomène d'amplification chimique et donc on diminue la largeur de résine restante pour l'ouverture du masque. De même, en augmentant le temps de gravure des étapes d'ouverture du BARC et du masque métallique, la composante chimique de la gravure consomme une partie du BARC et du masque ; la largeur de la tranchée augmente et donc la largeur de masque diminue.

Avec ce procédé nous avons pu atteindre, après retrait de la résine et du BARC, des largeurs de masque de l'ordre de 40 nm. La consommation de la résine étant importante pendant la gravure, des dimensions plus faibles ne sont pas accessibles avec cette méthode, comme illustré sur la figure 3.10.

Ouverture de l'empilement tri-couche

La possibilité de réduire les dimensions du masque organique a été évaluée. Avec l'approche tri-couche, le contrôle dimensionnel est déterminé lors de l'étape de gravure du Si-ARC. La dimension de la tranchée ouverte dans le Si-ARC est ensuite transférée dans le masque organique puis dans les diélectriques.



(a) (b) (c)

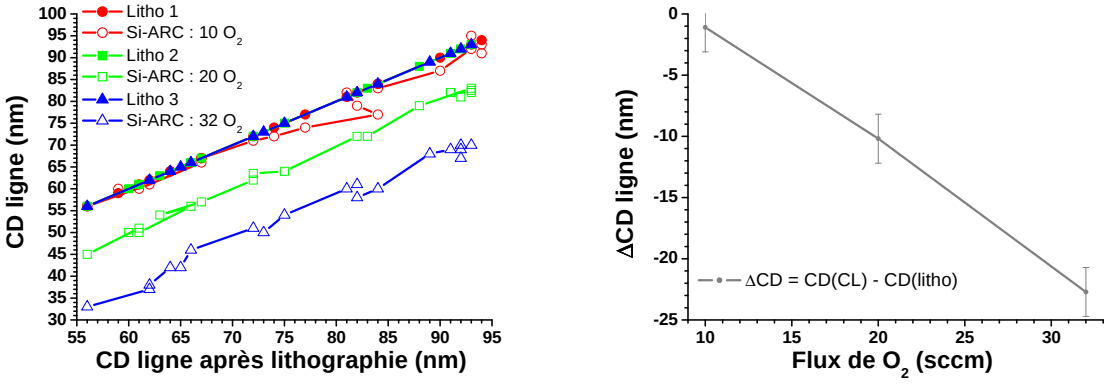
Figure 3.10 – Image en vue de dessus du masque en TiN après une sur-dose lors de l'exposition de la résine et une sur-gravure : (a) zone aux dimensions relâchées ; (b) largeur minimale mesurée et (c) zone ou les lignes ne sont plus continues.

Comme avec le masque métallique, il serait également possible de jouer sur la dose reçue par la résine photosensible et sur le temps de gravure des couches de Si-ARC et CL pour les raisons évoquées précédemment. Le choix a cependant été pris de contrôler le dimensionnel des lignes en jouant sur la chimie de gravure du Si-ARC qui présente une flexibilité importante comme nous allons le voir. Pour cela, l'impact du flux d'oxygène dans la chimie de gravure du Si-ARC en CF_4/O_2 a été évalué. L'oxygène dans le plasma de gravure joue un rôle chimique important. La figure 3.11 donne l'évolution du CD des lignes de masque organique en fonction du flux d'oxygène utilisé pendant l'ouverture du Si-ARC : 10, 20 et 32 sccm d'O_2 [b], en conservant constants les autres paramètres, 150 CF_4/ 150 mTorr/ 800 W(27 MHz). La gravure a été contrôlée en suivant la raie CO à 483 nm. L'ouverture de la couche CL n'a pas été modifiée.

La variation du CD ligne est linéaire en fonction du flux d'O_2 dans les conditions étudiées. Avec la condition à 32 sccm d'O_2, il est possible d'obtenir un masque organique ouvert avec une largeur de masque de l'ordre de 40 nm. La figure 3.12 montre l'évolution du CD de la ligne pour un point particulier au niveau de lithographie et après ouverture du Si-ARC et du CL.

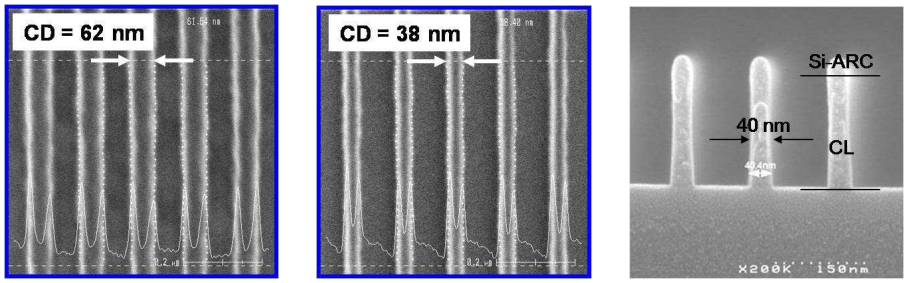
En jouant sur le débit d'oxygène, le contrôle de la largeur finale du masque après gravure est plus fin qu'avec la méthode utilisé pour l'ouverture du masque en TiN. La possibilité d'utiliser le masque organique pour la gravure du masque en TiN a donc été évaluée.

b. Sur le réacteur Flex45™ deux lignes d'oxygène sont disponibles ; une première pour les flux inférieurs à 20 sccm et une seconde pour les flux supérieurs à 30 sccm. Le débitmètre massique n'étant pas stable à 30 sccm nous avons travaillé à 32 sccm.



(a) (b)

Figure 3.11 – Évolution du CD ligne après ouverture du Si-ARC et du CL en fonction du flux d'O_2 dans la chimie de gravure du Si-ARC : (a) variation du CD et (b) variation moyenne du CD entre la résine et le masque organique gravé.



(a) (b) (c)

Figure 3.12 – Images en vue de dessus : (a) de la résine ; (b) de l'empilement Si-ARC/CL après gravure ; et (c) vue en coupe observée au MEB après gravure (chimie 150 CF_4/ 32 O_2).

Ouverture du masque métallique avec l'empilement tri-couche

Pour obtenir un contrôle précis de la largeur du masque métallique après gravure, le masque organique a été utilisé comme masque pour l'ouverture du masque en TiN.

Les couches de masque organique et de Si-ARC ont donc été déposées sur le masque en TiN. La lithographie i193 nm a ensuite été réalisée sur cet empilement, puis la couche de Si-ARC et la couche de CL ont été ouvertes dans les conditions décrites précédemment (150 CF_4/ 32 O_2 pour le Si-ARC et 400 NH_3 pour le CL). Le masque métallique en TiN a ensuite été gravé dans les conditions standards, puis le masque organique a été retiré dans le réacteur micro-onde Shibaura RPA™ en chimie $He/H_2/O_2$.

La figure 3.13 montre l'évolution de la largeur de masque entre la lithographie

et le retrait du masque organique. La diminution du CD est de l'ordre de 13 nm après gravure des masques organique et métallique ; elle n'est plus que de 8 nm après retrait du masque organique. Cette différence peut en partie s'expliquée par la différence de contraste entre les images due au changement de la tension d'accélération des électrons en fonction du matériau exposé au faisceau (300 V pour les matériaux isolants : résine et Si-ARC/CL ; et 800 V pour les matériaux conducteurs : TiN) [Fab06].

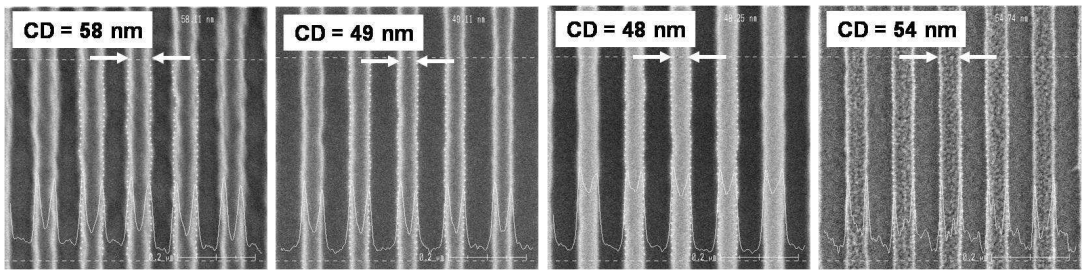


Figure 3.13 – Images en vue de dessus : (a) de la résine ; (c) après gravure Si-ARC/CL ; (c) après gravure du TiN ; (d) et après retrait du masque organique.

Il est intéressant de noter que l'utilisation d'un empilement tri-couche pour l'ouverture du masque en TiN est actuellement en cours d'évaluation pour la gravure des vias des technologies 32 nm et suivants. En effet, le budget résine diminue pour chaque nœud technologique (160 nm environ pour une lithographie i193 nm en technologie 45 nm). Cette diminution de l'épaisseur de résine rend le contrôle dimensionnel lors de l'ouverture du BARC et du TiN difficile voire impossible à cause de la consommation trop importante de résine. Le transfert des motifs de la résine dans la couche de Si-ARC est possible avec un budget résine plus faible. Les motifs sont ensuite transférés dans le CL puis dans le TiN. L'épaisseur de CL est suffisante pour graver le masque en TiN. Bien que cette approche complexifie l'intégration en nécessitant une couche de matériau supplémentaire, les contraintes ajoutées sont relativement faibles puisque les couches de Si-ARC et de CL sont déposées sur les pistes des équipements de lithographie, tout comme le BARC.

La partie qui suit présente les résultats expérimentaux sur la déformation des structures, puis ces résultats sont comparés aux simulations et à la littérature.

Expériences avec un masque en TiN

Les expériences avec le masque en TiN ont été menées sur deux types de TiN : faible contrainte (−700 MPa) et forte contrainte (−2200 MPa). Dans tous les cas le masque organique est utilisé pour le contrôle dimensionnel de la largeur des lignes. Une fois le masque organique ouvert, les motifs sont transférés dans le TiN, le masque organique est retiré, puis la ligne est transférée dans les diélectriques en chimie fluorocarbonée.

Les simulations ont montré que le phénomène de flambage se produit pour des largeurs de lignes de diélectrique inférieures à 30 nm pour la gamme de contraintes résiduelles du TiN accessible expérimentalement. Malgré une réduction de la largeur des lignes de diélectrique possible avec les procédés présentés précédemment, ces dimensions restent difficilement accessibles. Nous avons donc utilisé une épaisseur de p-SiOCH (BD2x™) de 290 nm plus importante que dans l'empilement standard des technologies 45 nm. L'utilisation d'un matériau low-k plus épais favorise le phénomène de flambage et nous permet d'avoir accès à des zones de flambage dans nos conditions expérimentales.

La figure 3.14 montre l'évolution du flambage des lignes de diélectrique en fonction de la largeur de diélectrique pour deux contraintes résiduelles du masque en TiN. La limite de flambage est comprise entre 32 et 37 nm avec le TiN faible contrainte (−700 MPa) et entre 43 et 52 nm avec le TiN forte contrainte (mesurées au MEB).

Ces expériences confirment que la contrainte résiduelle du nitrure de titane est un facteur clé. En effet, plus le nitrure de titane est contraint en compression plus le flambage apparaît pour des lignes de diélectrique larges.

Les valeurs obtenues expérimentalement sont reportées sur la cartographie des simulations, figure 3.15. Une différence de comportement entre la simulation et l'expérience est observée suivant la contrainte résiduelle du masque en TiN. Pour le TiN forte contrainte (−2200 MPa), les valeurs expérimentales concordent parfaitement avec les simulations. Pour le TiN faible contrainte (−700 MPa), un décalage de l'ordre de la dizaine de nanomètres apparaît entre les valeurs mesurées et les simulations.

Plusieurs arguments peuvent être avancés pour expliquer le décalage entre les simulations et l'expériences :

– De nombreux paramètres utilisés dans les simulations sont extraits de la littérature (module d'Young E_Y du masque en TiN, coefficient de Poisson ν et coefficient dilatation thermique α des matériaux), et leur valeur peut donc

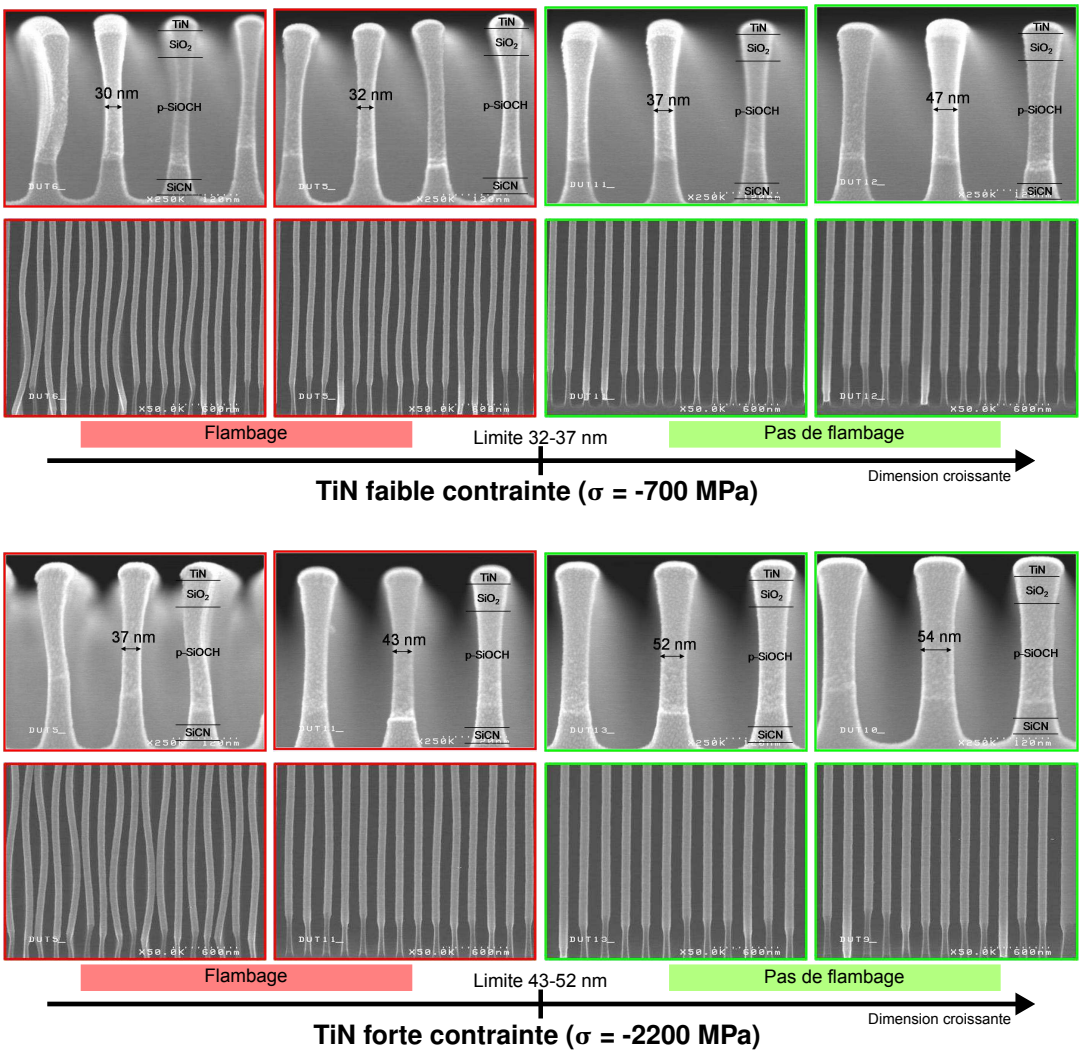


Figure 3.14 – Vues en coupe et avec une inclinaison de 30° des structures gravées avec les masques en TiN faible et forte contrainte pour différentes largeurs de lignes de diélectrique.

différer de celle des matériaux utilisés pour les expériences. De plus, les propriétés du nitrure de titane peuvent varier d'une contrainte à l'autre à cause de la différence du procédé d'élaboration. Ceci peut expliquer en partie la différence de comportement au niveau simulation/expérience entre les deux contraintes du TiN.

– Les propriétés mécaniques du masque en TiN ne sont pas parfaitement isotropes (cf. section 2.2.4 et annexe A).
– Les structures simulées supposent une gravure parfaitement anisotrope ; dans le cas expérimental, la gravure présente une forme en tonneau et également une gravure sous le masque. Ces profils sont dus à une sur-gravure trop importante. Le masque en TiN a donc une largeur plus importante que

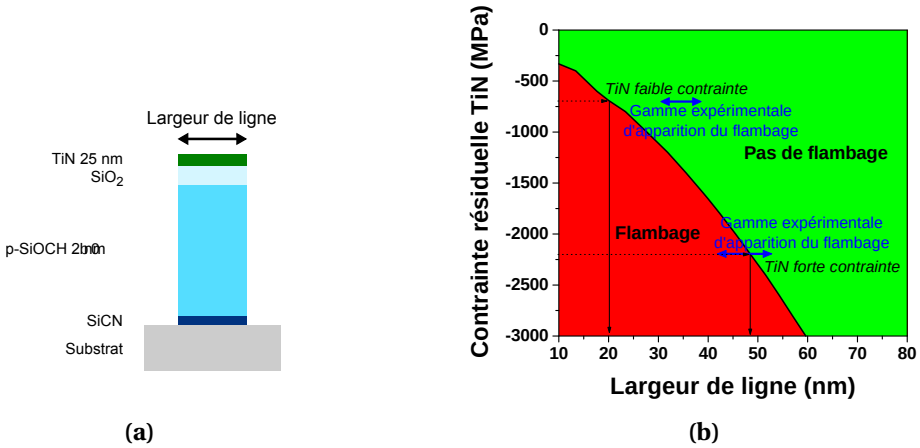


Figure 3.15 – (a) Structure simulée et (b) cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et de la contrainte résiduelle du TiN ; les valeurs expérimentales sont placées en bleu sur la graphique.

les diélectriques, l'énergie élastique stockée dans le masque est donc plus importante que dans le cas d'un masque de même dimension que les matériaux diélectriques. Des simulations avec un masque plus large que les diélectriques ont montré que le flambage apparaît pour des largeurs de lignes plus importantes, mais avec un effet relativement faible (< 5 nm pour un masque 2 fois plus large).

– La contrainte résiduelle des masques en TiN n'évolue pas au cours des différentes étapes de gravure (vérifié expérimentalement, cf. chapitre 2, section 2.2.4) ; en revanche, l'évolution des propriétés mécaniques du p-SiOCH au cours des procédés plasma n'a pas été évaluée. Ce paramètre est d'autant plus important que la largeur des lignes de diélectrique est faible (quantité relative de matériau modifié plus importante dans les petites dimensions) et impacte l'apparition du flambage (cf. figure 3.8).

De nombreux paramètres peuvent donc être améliorés pour augmenter la précision du modèle de simulation. Néanmoins, le désaccord entre les simulations et les expériences reste faible au vu de la précision des mesures effectuées au MEB (± 5 nm), et le modèle de simulation permet donc de prédire les tendances générales sur le flambage des lignes de diélectrique avec un masque métallique en TiN.

Expériences avec un masque organique

La figure 3.16 montre le profil des lignes de diélectriques gravées avec un masque organique. L'épaisseur de p-SiOCH est de 290 nm.

Le masque organique présentant une contrainte résiduelle de tension de 20 MPa, les simulations ne prévoient pas de flambage des lignes de diélectrique dans ces conditions expérimentales. La figure 3.16 confirme ces simulations puisqu'aucun flambage n'est observé jusqu'à des largeurs de lignes de diélectrique de l'ordre de 40 nm.

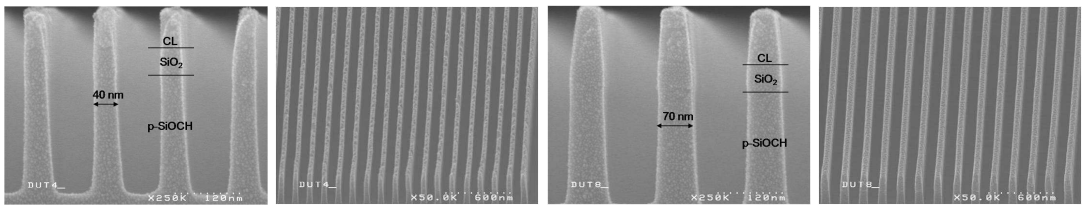
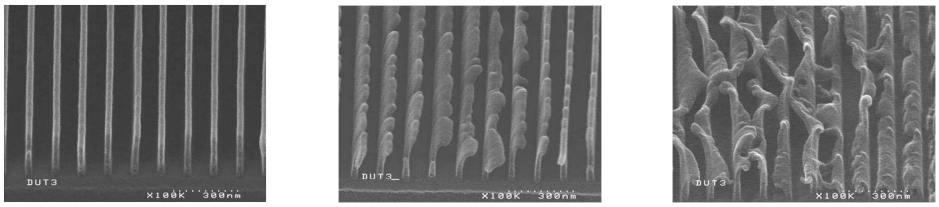


Figure 3.16 – Vues en coupe et avec une inclinaison de 30° des structures gravées avec le masque organique pour différentes largeurs de lignes de diélectrique.

On observe cependant un facétage important du masque organique pour les lignes de faibles dimensions rendant le contrôle dimensionnel difficile.

Pour confirmer l'hypothèse des contraintes induites par une modification chimique, plusieurs expériences ont été menées. La figure 3.17 montre le masque organique après gravure, et l'effet d'un dépôt d'une couche fluorocarbonée par plasma et d'une gravure des diélectriques en chimie fluorocarbonée sur le masque organique.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 3.17 – (a) Image MEB du masque organique après gravure, et illustration du « pattern collapse » du masque organique (b) après dépôt d'une couche fluorocarbonée sur le masque et (c) après gravure partielle des diélectriques en chimie fluorocarbonée.

Après gravure du masque (figure 3.17a), les motifs sont droits ; la légère déformation du masque sur certaines lignes est due au clivage pour la préparation de

l'échantillon, et s'atténue lorsque l'on s'éloigne du bord (mais traduit néanmoins la fragilité mécanique de la structure). Dans les cas du dépôt d'une couche fluorocarbonée (figure 3.17b), et de la gravure des diélectriques (figure 3.17c), le masque organique est fortement déformé par le traitement plasma. Le phénomène de fluoration du masque organique mis en évidence par Sakai *et al.* et Seino *et al.* présenté précédemment (section 3.1.2.2) semble être à l'origine des déformations observées sur les figures 3.17b et 3.17c [Sak07, Sei08].

Le masque organique utilisé au cours de cette thèse semble donc présenté de fortes limitations pour les futurs nœuds technologiques. En effet, le facétage important du masque, dû à une sélectivité plus faible que pour le masque en TiN, ainsi que les problèmes de déformation du masque par les chimies de gravure et le fort facteur de forme des structures dans les petites dimensions, rendent l'approche masque organique plus difficile à mettre en œuvre.

Des solutions peuvent être envisagées pour limiter les problèmes précédemment cités avec le masque organique :

- une diminution de l'épaisseur de masque pour réduire le facteur de forme des motifs (en gardant cependant une épaisseur suffisante pour permettre la gravure complète des structures) ;
- une réduction de la quantité d'hydrogène dans le matériau organique permet de limiter la modification chimique du matériau par les plasmas de gravure [Sak07, Sei08] ;
- une optimisation des chimies de gravure fluorocarbonées [Yin09] ;
- développer des pré-traitement par rayonnement UV pour densifier le matériau ;
- déposer le matériau organique par CVD ou PECVD plutôt que par centrifugation permet d'obtenir des matériaux organiques type carbone amorphe présentant un module d'Young plus grand, et donc une plus grande résistance à la déformation, voire une plus grande résistance à la gravure. Ce type de dépôt peut cependant générer des contraintes résiduelles importantes pouvant conduire au flambage des structures.

3.1.4 Bilan

L'extensibilité des stratégies de masquage métallique et organique est une question importante pour orienter le développement des futures briques technologiques. Les difficultés pour la gravure des matériaux low-k poreux, outre les problématiques liées à la modification des matériaux, concernent la stabilité

mécanique des structures d'interconnexions lors des étapes de transfert des motifs de la résine aux diélectriques. Suivant le type de masque utilisé, deux mécanismes différents de déformation des structures ont été identifiés au cours de cette étude.

Avec le masque métallique en nitrure de titane, les déformations des structures d'interconnexions mises en évidence ont pour origine l'association de la contrainte résiduelle de compression du masque et le faible module d'élasticité des matériaux SiOCH poreux. De plus, la réduction de la constante diélectrique des matériaux, concomitante avec une diminution de leurs propriétés mécaniques, constitue une difficulté supplémentaire. Ainsi, l'utilisation d'un masque faiblement contraint, associé à une faible épaisseur, constitue la seule latitude possible pour éviter le flambage des lignes des structures d'interconnexions.

Ces résultats ont contribué au choix du masque en nitrure de titane pour les futures technologies de STMicroelectronics. Ainsi, le masque en nitrure de titane, pour les technologies 32 et 28 nm en développement, a une contrainte résiduelle de −800 MPa (contre −1100 MPa pour la technologie 45 nm) et son épaisseur passe de 25 à 15 nm. Ces deux paramètres permettent de réduire l'énergie élastique stockée dans le masque et assure une marge suffisante pour éviter le flambage des structures, figure 3.18.

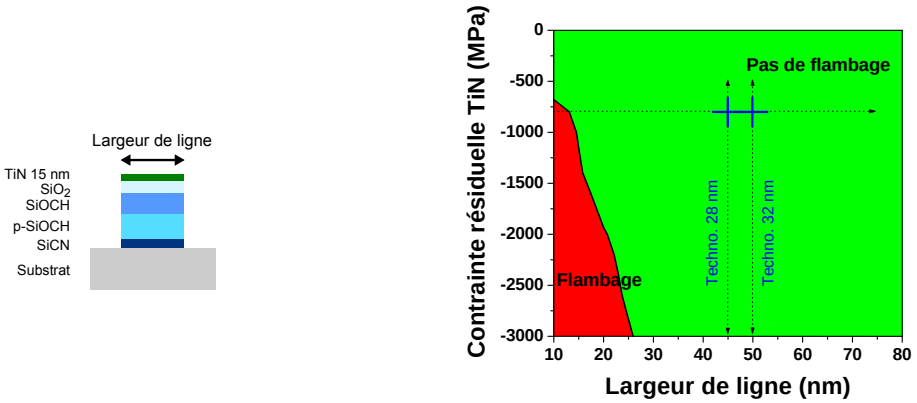


Figure 3.18 – (a) Structures simulées (technologies 32 et 28 nm) et cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et de la contrainte résiduelle du TiN. Les points de fonctionnement des deux technologies sont placés en bleu sur la graphique.

Dans le cas de l'approche tri-couche, les déformations observées au niveau du masque organique résultent de la combinaison d'un facteur de forme élevé, de son faible module d'élasticité et de sa modification chimique par les plasmas fluo-

rocarbonés de gravure des diélectriques. Ces déformations sont par conséquence indépendantes des propriétés mécaniques des matériaux diélectriques. La modification de la composition chimique du masque organique et l'optimisation des chimies de gravure semble être des voies prometteuses pour éviter les déformations. Néanmoins, ce type d'approche présente des limites pour le contrôle dimensionnel des structures à cause d'un facétage important de la couche de Si-ARC et du facteur de forme élevé de l'empilement.

3.2 Étude du transfert de rugosité de bord de ligne

Avec la réduction des dimensions de largeur de ligne le second facteur non négligeable dans la fabrication des interconnexions est la rugosité des flancs de lignes de diélectrique. Ce problème est étudié dans cette partie grâce à l'utilisation d'une technique de mesure innovante : le CD-AFM (*Critical-Dimension Atomic Force Microscope*). Ce travail constitue une étude exploratoire puisque cette technique n'a jamais été utilisée pour la mesure de rugosité dans les structures d'interconnexions.

Dans un premier temps les motivations pour l'étude du transfert de rugosité de bord de ligne sont rappelées. Les limitations de la technique de mesure avec le CD-AFM sont décrites, puis le protocole expérimental mis en place sera détaillé. Enfin, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés.

3.2.1 Motivations

L'étude de la rugosité de bord de ligne dans les interconnexions des circuits CMOS est relativement récente. Avec la diminution constante des dimensions des lignes de cuivre des interconnexions, de nouveaux phénomènes apparaissent et induisent de nouvelles problématiques (chapitre 1, section 1.4.2.6 et section 1.4.4.3) :

- augmentation de la résistivité du cuivre lorsque les dimensions des lignes de cuivre diminuent (diffusion et réflexion des électrons au niveau des joints de grain, du fond et des flancs de ligne) ;
- diminution de la fiabilité des dispositifs avec l'augmentation de la rugosité des lignes de cuivre, figure 3.19 [Vil10, Vil09].

L'étude du transfert de la rugosité de bord de ligne de la résine photosensible dans la structure gravée et des moyens pour la minimiser constitue donc une thématique clé pour les technologies à venir.

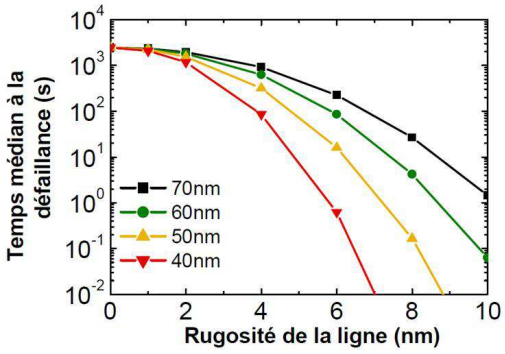


Figure 3.19 – Évolution du temps médian à la défaillance en fonction de l'espacement moyen entre les lignes de cuivre et en fonction de l'écart-type de la dispersion d'espacement (données simulées), E = 4 MV·cm^{-1}, d'après [Vil10, Vil09].

Les études sur le transfert de rugosité sont relativement peu étudié à ce jour. La technique de mesure la plus simple à mettre en œuvre est le CD-SEM, mais les résultats sont sujets à caution car l'information obtenue est moyennée sur toute la hauteur du motif (cf. annexe C). En 2004, Goldfarb *et al.* ont utilisé un AFM pour mesurer le transfert de rugosité de bord de ligne dans un empilement SiO_2/BARC/Résine [Gol04]. Pour cela la plaque est clivée le long d'une ligne et le flanc du motif est imagé par la pointe d'un AFM « classique » en orientant le motif face à la pointe. Cette technique est efficace mais particulièrement lourde à mettre en place. Plus récemment, Ercius *et al.* ont quant à eux utilisé la tomographie électronique pour reconstruire en trois dimensions des lignes de cuivre et ainsi remonté à la rugosité de bord [Erc09]. Ici encore, la technique est très lourde à mettre en place.

La mesure de la rugosité de bord de ligne avec un CD-AFM permettrait donc une mise en œuvre plus simple, tout en permettant d'obtenir une information sur toute la hauteur du motif. À ce jour, seule une équipe du CNRS/LTM en collaboration avec le CEA/Leti a mené des investigations sur la thématique du transfert de rugosité de bord de ligne avec un CD-AFM. Leurs recherches ont porté sur les empilements de grille des technologies CMOS, avec un intérêt particulier sur les traitements appliqués à la résine [Thi07, Par08, Par09, Luè09]. Une diminution de la rugosité de bord de ligne est systématiquement observée lors du transfert du motif de la résine au masque, puis cette rugosité est transférée dans la grille [Thi07, Par08]. Les différents traitements appliqués à la résine peuvent cependant conduire à une augmentation de la rugosité de bord de ligne de celle-ci [Par09].

Les traitements appliqués à la résine dans le cas de la gravure de grille sont utilisés pour réduire la cote de la résine et augmenter sa résistance à la gravure ; ces traitements ne sont donc pas envisageables dans le cas de la gravure des

interconnexions où l'on doit conserver le dimensionnel de la résine (donc des tranchées), voire l'augmenter afin de diminuer la largeur des tranchées.

Dans le cas de la gravure des interconnexions, les questions auxquelles nous tentons de répondre sont les suivantes :

- le CD-AFM peut-il être utilisé pour la mesure de rugosité de bord de ligne ?
- cette rugosité diminue-t-elle au cours des étapes de gravure ?
- quels sont les paramètres permettant de minimiser la rugosité finale de bord de ligne ?
- quel est l'impact de la stratégie de masquage sur la rugosité ?

Dans un premier temps, les limitations du CD-AFM sont mises en évidence. À partir de ces éléments le protocole expérimental mis en place est détaillé. En effet, de nombreux problèmes pour obtenir des mesures reproductibles et fiables de la rugosité de bord de ligne ont nécessité une attention particulière et un travail de fond au niveau de la métrologie avec le CD-AFM. La compréhension de ces limitations et la mise en place du protocole expérimental fait donc partie intégrante de ces travaux de thèse, ce qui justifie leur description dans ce chapitre.

3.2.2 Limitations du CD-AFM : usure des pointes

La résolution spatiale le long d'une ligne avec le CD-AFM est dépendante du type de pointe utilisée comme mentionné au chapitre 2, section 2.2.5.3. En effet, plus la pointe a un faible diamètre, plus la mesure de rugosité est précise, puisque toute les fréquences spatiales inférieures au diamètre de la pointe sont filtrées. À ce jour, des pointes de diamètre 50 et 120 nm sont disponibles de façon reproductible (avec une reproductibilité sur le diamètre de la pointe de ± 10 nm). Les pointes de diamètre 50 nm sont donc les plus précises. Cependant, plusieurs phénomènes liés à l'interaction pointe-surface restreignent leur utilisation dans les structures d'interconnexions, bien que ces pointes soient utilisées dans le cadre des études de gravure de grille :

- consommation des pointes ;
- collages des pointes à la surface des matériaux.
- cassage des pointes.

Notons que ces différents problèmes apparaissent également dans le cas des études de la gravure de grille. Ils sont cependant plus marqués lors des mesures sur les structures d'interconnexions. Cette différence provient de l'interaction pointe-surface qui dépend de la nature des matériaux et particulièrement du

type de couches présentes à leur surface. Dans le cas de la gravure des interconnexions, une couche fluorocarbonée est toujours présente en surface des matériaux, contrairement au cas de la gravure de grille généralement effectué avec des chimies hydrogénée, chlorée, ou des mélanges de ce type (typiquement $HBr/Cl_2/O_2$ pour la gravure du polysilicium).

La figure 3.20 illustre le phénomène de consommation de pointe (diamètre 50 nm) lors de la mesure sur différents matériaux. Sur la résine, le diamètre de la pointe n'évolue pas au fur et à mesure des balayages (100 lignes sur une distance de 2 µm), alors qu'une forte consommation de la pointe apparaît rapidement sur les empilements Si-ARC/CL (après gravure du masque organique) et TiN/SiO_2/p-SiOCH/SiCN (après gravure d'une structure Métal 1 complète avec un masque métallique).

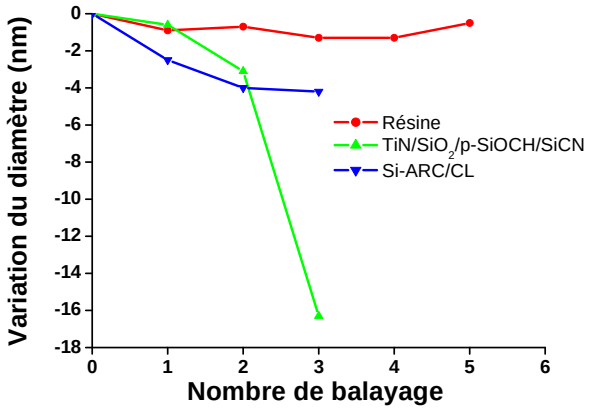


Figure 3.20 – Illustration de la consommation de pointes de diamètre 50 nm en fonction des matériaux scannés.

L'explication la plus plausible pour cette consommation de pointe excessive — outre une usure classique due aux forces de frottement visqueux et de friction, et à l'interaction chimique pointe-surface (identique à l'usure de pointe avec un AFM classique) — provient du mode de balayage du CD-AFM. En effet, sur un AFM classique, dans le cas d'un mode intermittent, la pointe oscille constamment et entre en contact avec la surface de manière ponctuelle. L'oscillation de la pointe communique à celle-ci une énergie suffisante pour avoir un effet de « rebond » à la surface du matériau. Le contact avec la surface est donc très court, et ce mode de fonctionnement permet de limiter l'usure rapide de la pointe par rapport au mode contact (cf. chapitre 2, section 2.2.5.1).

Le fonctionnement du CD-AFM repose quant à lui sur le principe de « saut au contact » (cf. chapitre 2, section 2.2.5.2). Ce mode de fonctionnement est très agressif pour la pointe puisqu'elle se déforme au moment de ce « saut au contact », de même qu'au moment de son retrait (via la boucle de contre-réaction), ce qui se traduit par une fatigue mécanique. Ce mode de fonctionnement fait donc apparaître un nouveau paramètre clé pour les pointes du CD-AFM : la raideur latérale de la pointe. Ce paramètre conditionne la déformation latérale de la pointe, et joue un rôle important sur sa durée de vie. La figure 3.21 représente schématiquement le « collage-décollage » d'une pointe du CD-AFM pour deux raideurs différentes. La distance nécessaire au retrait de la pointe est plus grande pour la pointe de plus faible raideur ; la pointe se déforme et « reste collée » à la surface, nécessitant une force plus grande pour la retirer de la surface, ce qui se traduit par une distance de retrait plus grande et donc une déformation plus grande. Ce sont ces déformations importantes et répétées de la pointe qui conduisent à une fatigue mécanique et entraîne un cassage rapide de celle-ci.

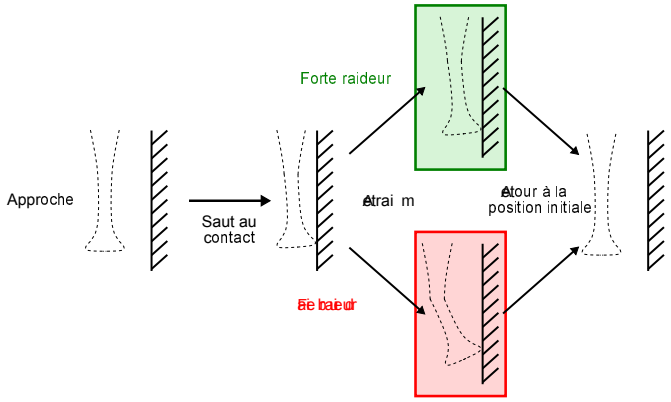


Figure 3.21 – Schéma de la déformation d'une pointe pendant l'étape de retrait pour deux pointes de raideur différente.

Pour des raisons similaires, la raideur de la pointe impacte le collage de la pointe sur la surface. Ce phénomène de collage (appelé *sticking* en anglais), lorsqu'il est important, génère un bruit lors de l'acquisition des mesures. La figure 3.22 représente une ligne de balayage mesurée dans une même tranchée (TiN/SiO_2/p-SiOCH/SiCN), avec deux pointes de raideur différente. La reconstruction du profil est donnée avant extraction du profil de la pointe ce qui explique la différence de largeur de la tranchée (pointe de diamètre 102 nm, raideur $2,9\,N\cdot m^{-1}$ et pointe de diamètre 115 nm, raideur $8,1\,N\cdot m^{-1}$). Les mesures effectuées avec la pointe de faible raideur présente un bruit important (profil en « dents de scie »), ce qui se traduit par une augmentation artificielle de la rugosité de bord de ligne calculée.

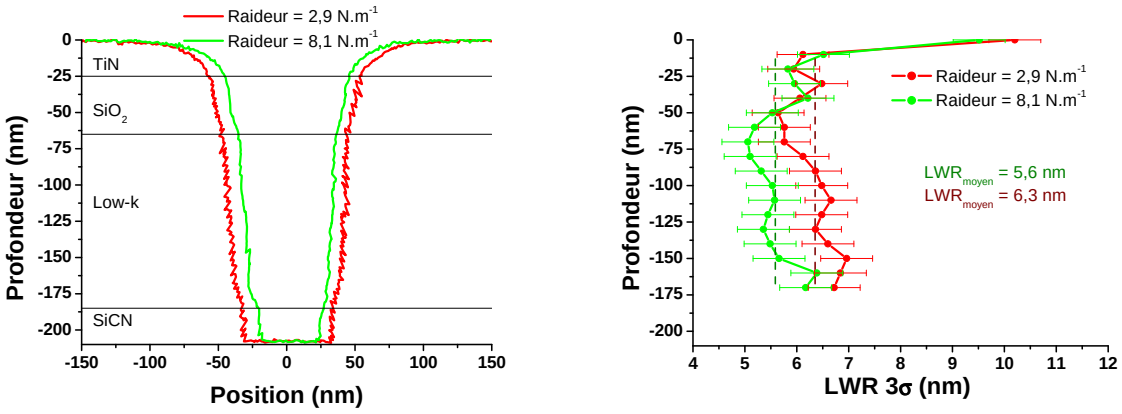


Figure 3.22 – (a) Profil d'une tranchée avant extraction du profil de la pointe avec deux pointes de raideur différente ; et (b) mesures de LWR en fonction de la profondeur de la tranchée (calcul sur un balayage complet de 2 µm).

Une étude statistique sur l'ensemble des pointes de diamètre 50 nm a été menée. Elle montre que ces pointes présentes une raideur moyenne de $1,4\,\mathrm{N\cdot m^{-1}}$.La figure 3.23a représente le paramètre raideur en fonction du numéro de pointe (statistique sur une centaine de pointes de diamètre 50 nm). Sur ce graphique, quelques pointes se distinguent par une raideur plus élevée, et ces pointes ont toutes permis de réaliser des séries de mesures sur des structures d'interconnexions. Les fluctuations de raideur des pointes sont dues à un problème de reproductibilité au niveau de la fabrication des pointes (variation du diamètre). La raideur d'une pointe est corrélée au rapport section/longueur d'une pointe, figure3.23b. Le calcul de la raideur de la pointe est déterminé de manière similaire par le logiciel d'acquisition.

D'après les mesures effectuées avec ce type de pointes, une raideur minimale de $4\,\mathrm{N\cdot m^{-1}}$ est nécessaire pour limiter le cassage de pointe et une usure trop rapide. Les pointes de diamètre 120 nm satisfont cette condition sur la raideur, mais la précision de la mesure s'en trouve diminuer puisque les hautes fréquences spatiales de la rugosité (inférieures à $1/100\,\mathrm{nm^{-1}}$) ne sont pas prises en compte. La figure 3.24 montre la rugosité mesurée sur de la résine avec deux pointes de diamètre différent ; la pointe de plus gros diamètre conduit à une mesure de rugosité plus faible que la pointe de petit diamètre.

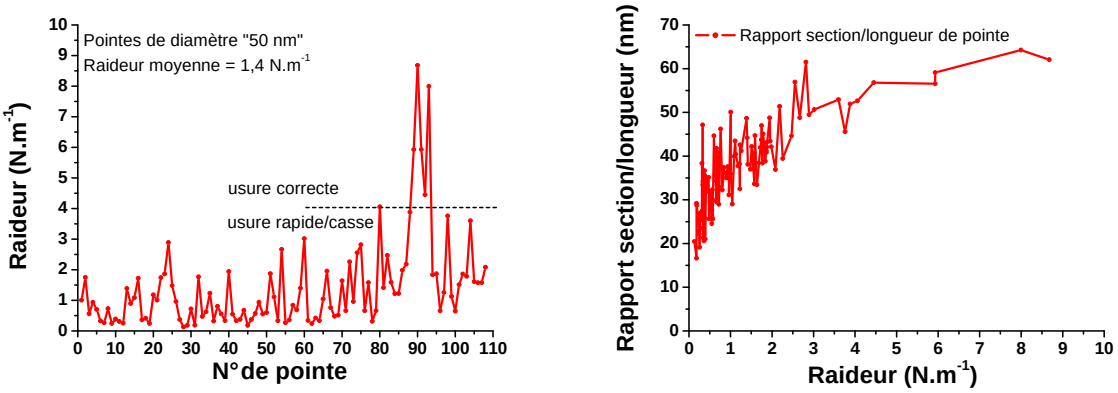


Figure 3.23 – (a) Statistique de la raideur des pointes de diamètre 50 nm et (b) mise en évidence de la corrélation entre le rapport section/longueur de pointe et raideur.

À la suite de ces travaux et de ceux menés par l'équipe du LTM, une collaboration avec le fournisseur de pointe à permis de définir de nouveaux paramètres pour les pointes. Des pointes de diamètre 60 nm ont ainsi été récemment fabriquées ; elles présentent une raideur supérieure aux pointes de diamètre 50 nm et semblent prometteuses pour palier les problèmes précédemment mentionnés. Néanmoins, la reproductibilité dans la fabrication des pointes est encore assez faible, et une étude complète avec ce type de pointe n'a pas pu être effectuée.

D'autres pointes, appelées « bipod », semblent également prometteuses. La partie sonde de la pointe est composé de deux aspérités (à droite et à gauche) très fines (rayon de courbure autour de 10 nm) et avec une raideur supérieure à $4\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{m}^{-1}$. En revanche, la mesure des rayons de courbure des aspérités manque de précision, ce qui rend difficile la qualification de la pointe, et leur fabrication manque également de reproductibilité.

La synthèse de ces différents paramètres déterminant pour la mesure de la rugosité de bord de ligne nous a conduit à déterminer un protocole expérimental détaillé dans la partie suivante.

3.2.3 Protocole expérimental

Afin de mener une étude rigoureuse, d'assurer une bonne reproductibilité des mesures, une usure de pointe raisonnable et une bonne précision sur la mesure de rugosité de bord de ligne, le protocole expérimental suivant a été défini :

– utilisation de pointes de diamètre 120 nm ;

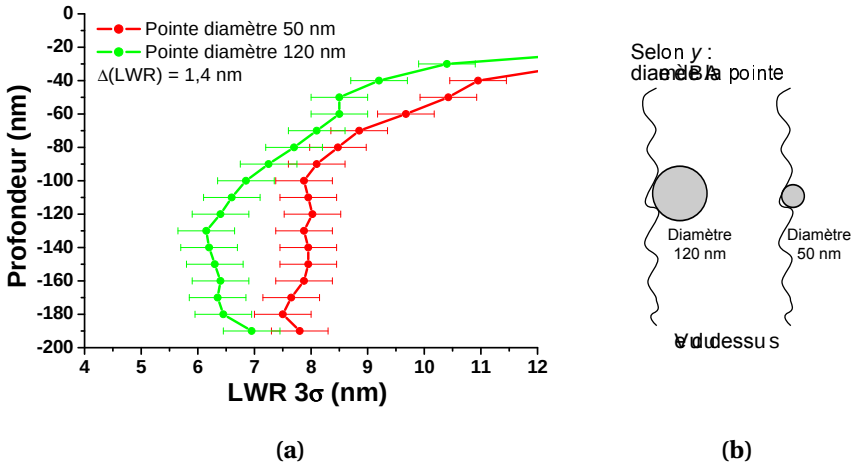


Figure 3.24 – (a) Mesures de LWR sur résine avec deux pointes de diamètre différent, effectuées dans la même structure ; (b) illustration de la différence de résolution en fonction du diamètre des pointes.

- variation inférieure à 1 nm sur le diamètre entre deux qualifications de la pointe ;
- rayon de courbure de la pointe inférieur à 20 nm ;
- 9 points de mesure dans le même site (au centre de la plaque dans une zone de 100 μm^2) ;
- première série de mesures sur la résine ;
- seconde série de mesures après gravure et nettoyage post-gravure.

Les pointes de diamètre 120 nm permettent de limiter les phénomènes d'usure, de collage et de casse de pointe. La répétition de la mesure sur 9 sites garantit de prendre en compte, dans la mesure de rugosité de bord de ligne, les fréquences spatiales inférieures à $1/2\,\mu m^{-1}$ (qui ne sont donc pas forcément prises en compte sur un balayage de 2 µm). La précision estimée sur la valeur de LWR, calculer à partir du nombre de mesures effectuées et de leur dispersion, est ainsi de $\pm\,0,5$ nm [Luè09]. Un écart entre deux mesures de rugosité de bord de ligne sera donc considéré significatif s'il est supérieur à 1,0 nm.

Des essais de séquençage des étapes de gravure ont été réalisés, mais la mise en place de ce type de mesure est difficile à cause de problèmes d'interaction pointe-surface. En effet, en fonction de la chimie de gravure, une usure de la pointe importante peut apparaître ou, à l'opposé, une prise de particule (qui se traduit par une augmentation du diamètre de la pointe). Pour ces raisons, le choix a été pris d'effectuer les mesures sur la résine, et après gravure complète et nettoyage de la

structure.

Le principe est donc de ne faire varier qu'un seul paramètre (chimie de gravure ou matériau) et de mesurer la variation de rugosité de bord de ligne. Ainsi, il est possible de mettre en évidence l'impact de ce paramètre sur la variation finale de rugosité de bord de ligne.

3.2.4 Expériences sur le transfert de rugosité de bord de ligne

3.2.4.1 Description des expériences

Les expériences sur le transfert de rugosité de bord de ligne ont été menées sur des structures Métal 1 en technologie 45 nm avec un masque en TiN. Des mesures avec un masque organique ont été entreprises mais une usure excessive et systématique des pointes n'a pas permis de poursuivre les expériences avec ce type de masque.

Le diamètre des pointes utilisées étant de 120 nm, une lithographie particulière a due être utilisée pour permettre le passage de la pointe dans les tranchées. Cette lithographie est réalisé avec une résine 248 nm. Les motifs utilisés pour les mesures sont des tranchées de 200 nm espacées de 300 nm. Les différentes expériences réalisées sont détaillées sur la figure 3.25 :

- la rugosité initiale de la résine est mesurée sur chaque plaque ;
- deux chimies d'ouvertures BARC différentes, avec et sans oxygène ;
- trois chimies d'ouverture du TiN ;
- trois TiN avec des contraintes résiduelles différentes ;
- deux chimies de gravure du low-k.

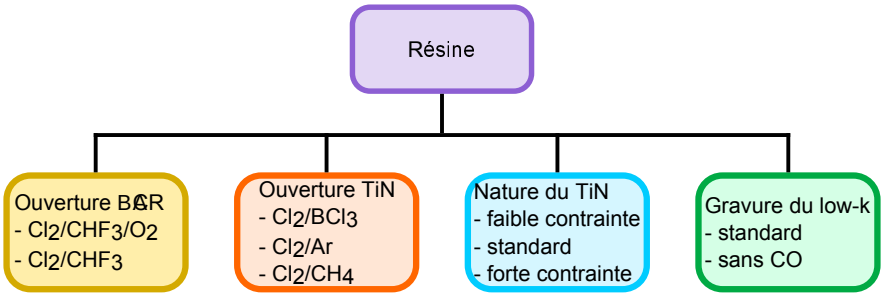


Figure 3.25 – Expériences menées sur la structure Métal 1 en technologie 45 nm.

Les chimies de gravure du BARC et du TiN sont optimisées pour répondre aux spécifications des technologies 45 nm. La chimie de gravure du low-k avec CO correspond à la gravure standard en production, la chimie sans CO (variante de la chimie standard) nécessite une adaptation du temps de gravure pour atteindre

une profondeur de gravure similaire (suivie par OES). Enfin, les trois types de TiN (TiN faible contrainte, standard et forte contrainte) présentent une texturation différente du fait de leur composition chimique différente et de leur caractère cristallin. L'impact du type de masque en nitrure de titane sur la rugosité de bord de ligne est donc abordé.

Ce plan d'expérience permet de déterminer l'impact d'un seul paramètre sur l'évolution de la rugosité de bord de ligne après la gravure complète de la structure et l'étape de nettoyage.

3.2.4.2 Résultats

Référence

Cette étude a débuté par la comparaison de deux plaques de référence identiques, gravées avec les recettes standards de production en technologie 45 nm :

- ouverture BARC : $Cl_2/CHF_3/O_2$;
- ouverture TiN : Cl_2/BCl_3 ;
- gravure des diélectriques standard : $Ar/O_2/CO/C_4F_8/N_2$.

La figure 3.26 montre les profils des structures avant et après gravure[c] et la mesure de LWR après gravure[d]. Sur le graphique de mesure du LWR, les points correspondant à la partie en pente au sommet de la résine et du masque en TiN ont été retirés ainsi que les points en fond de motifs, comme vu précédemment (cf. chapitre 2, section 2.2.5.4). L'augmentation de rugosité LWR en fonction de la hauteur de la résine ne correspond donc pas au facétage de la résine.

Les profils mesurés au niveau de la résine photosensible sont ré-entrant. La profondeur maximale mesurée de ce profil ré-entrant est de 4 nm, ce qui reste faible devant la largeur de la tranchée (200 nm). La mesure de LWR à 3σ est constante sur la partie verticale du profil puis augmente au niveau du surplomb. Cette augmentation de la rugosité de bord de ligne n'est pas liée à un artefact de mesure. La rugosité de bord de ligne de la résine présente une variation importante en fonction de la hauteur ; le calcul d'une rugosité moyenne (mathématique) ne présente donc pas d'intérêt au niveau de la résine. Néanmoins, la gravure conduit à une diminution de la rugosité de la structure visible graphiquement.

Au niveau la résine photosensible, les mesures de LWR à 3σ sur les deux plaques ont un écart inférieur à 0,5 nm et présentent la même répartition en fonction de la hauteur ; la reproductibilité de la technique de mesure est donc

c. Un nettoyage standard a été effectué systématiquement en fin de gravure pour toutes les expériences présentées dans cette partie.

d. Pour des raisons de clarté, les barres d'erreurs ne sont pas représentées sur ce graphique, l'incertitude de mesure est de ± 0,5 nm

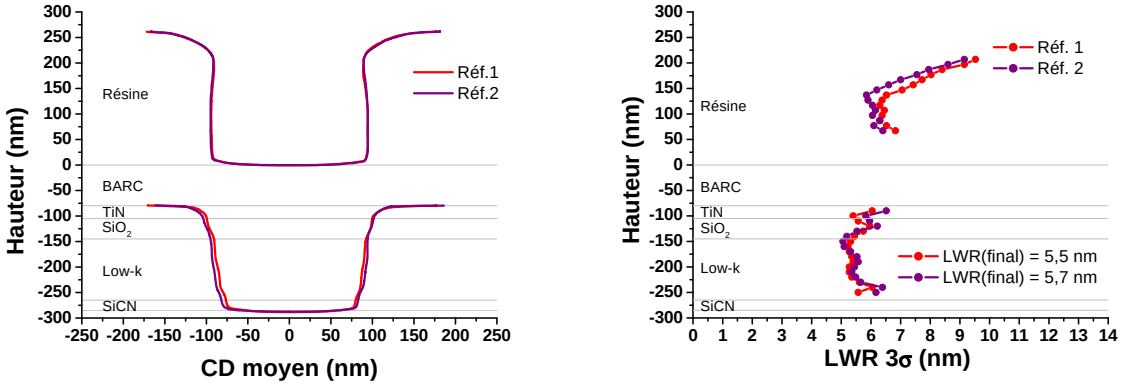


Figure 3.26 – (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine et après gravure et nettoyage sur deux plaques avec le même procédé de gravure de référence ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage.

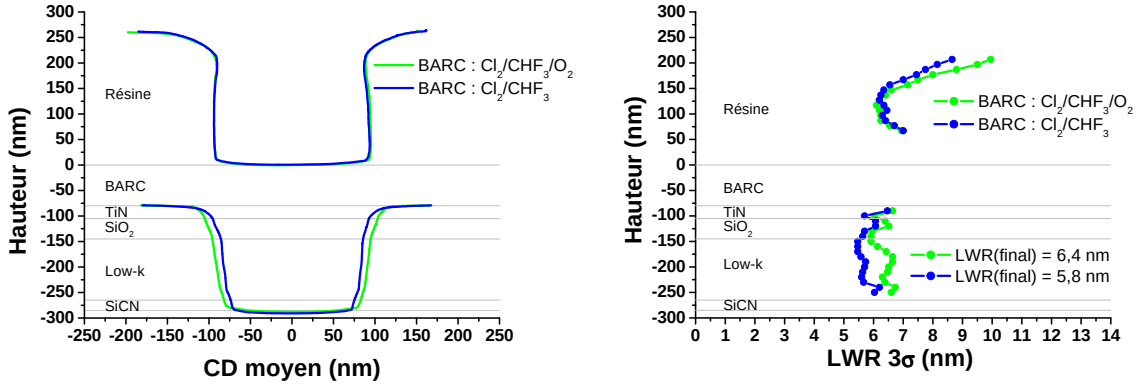
correcte. De même au niveau des mesures sur la structures gravée, l'écart est également inférieur à 0,5 nm et la forme générale de l'évolution de la rugosité de bord est identique pour les deux séries de mesures. La valeur moyenne de LWR à 3σ après gravure est respectivement de 5,5 et 5,7 nm.

Ouverture du BARC

La figure 3.27 montre l'évolution du profil et de la rugosité de bord de ligne pour deux chimies de gravure du BARC : en $Cl_2/CHF_3/O_2$ et Cl_2/CHF_3 (en conservant constants les autres paramètres).

Les profils après gravure présentent une forme similaire. Une variation du CD de la tranchée d'environ 15 nm est cependant observée. Cette variation provient de la différence de chimie de gravure : la chimie avec oxygène est moins polymérisante et se traduit par un élargissement de la tranchée par rapport à la chimie sans oxygène.

Les rugosités de bord de ligne mesurées après gravure des structures présentent une évolution similaire, au niveau de la forme générale, en fonction de la hauteur du motif. L'écart de rugosité de bord de ligne mesuré après gravure est de 0,6 nm. Cet écart n'est donc pas significatif au vu de la précision des mesures. Les procédés de gravure du BARC peuvent donc être considérés comme équivalent au niveau de la rugosité finale de bord de ligne.



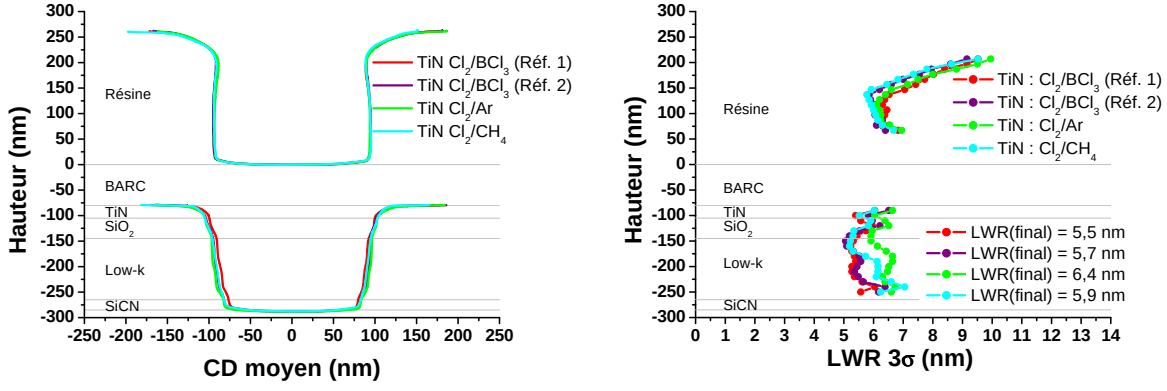
(a) **(b)**

Figure 3.27 – (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine et après gravure avec deux ouvertures BARC en $Cl_2/CHF_3/O_2$ et Cl_2/CHF_3 ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage.

Ouverture du TiN

La figure 3.28 donne l'évolution du profil et de la rugosité de bord de ligne pour trois chimies de gravure du masque en nitrure de titane : en Cl_2/BCl_3, Cl_2/Ar et Cl_2/CH_4.

Les profils obtenus après gravure sont similaires, démontrant l'équivalence des procédés au niveau du contrôle dimensionnel. L'écart maximal mesuré pour la rugosité de bord de ligne est de 0,9 nm. Cette variation n'est donc pas significative au vu de la précision des mesures de rugosité de bord de ligne, et les trois procédés peuvent donc être considérés équivalents.



(a) **(b)**

Figure 3.28 – (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine et après gravure avec trois ouvertures TiN en Cl_2/BCl_3, Cl_2/Ar et Cl_2/CH_4 ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage.

Contrainte résiduelle du TiN

La figure 3.29 compare les profils et l'évolution de rugosité de bord de ligne pour trois contraintes résiduelles du masque en nitrure de titane : faiblement contraint ($\sigma = -700$ MPa), standard ($\sigma = -1100$ MPa) et fortement contraint ($\sigma = -2200$ MPa).

Les profils des structures après gravures sont similaires ; la nature du nitrure de titane n'impacte donc pas le contrôle dimensionnel lors de la gravure (pour des tranchées de 200 nm de large). L'écart maximal mesuré pour la rugosité de bord de ligne est de 0,7 nm. La contrainte résiduelle du masque en nitrure de titane n'a donc pas d'impact sur la rugosité de bord de ligne mesurée après gravure complète de la structure.

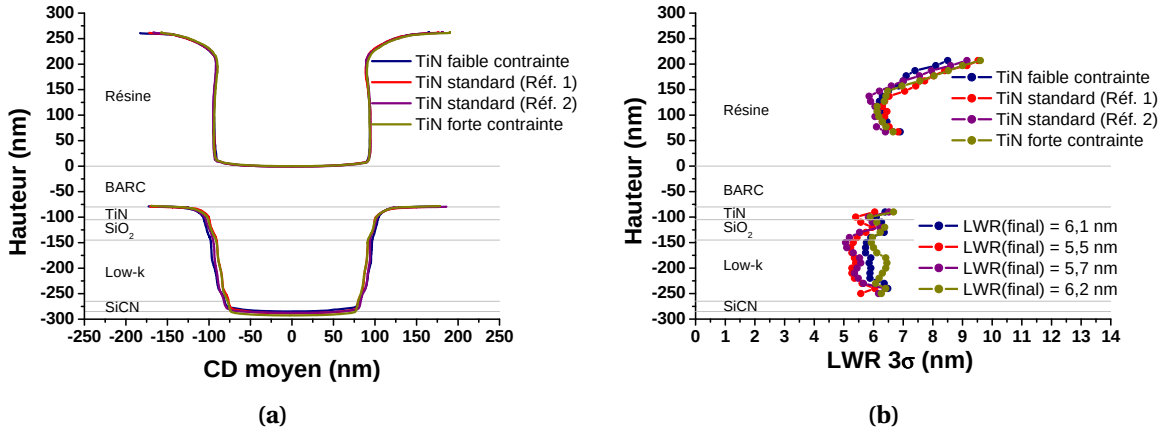
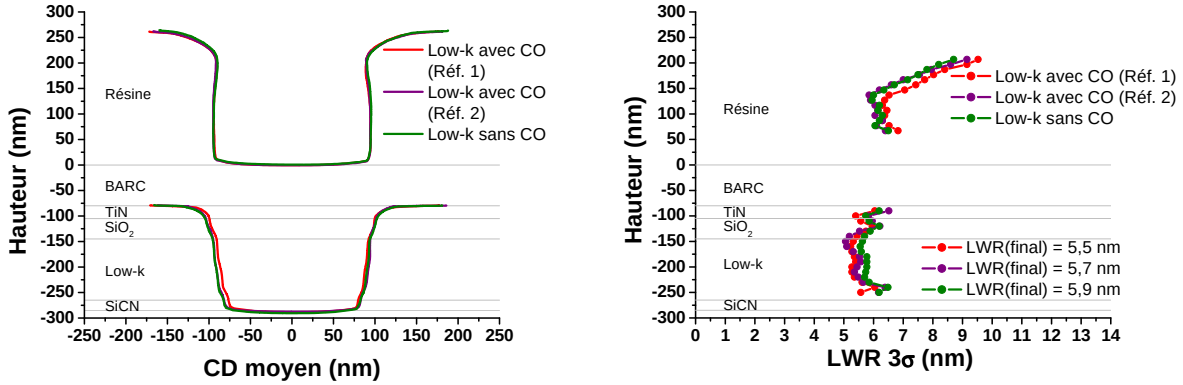


Figure 3.29 – (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine et après gravure pour différentes contraintes résiduelles du TiN (faiblement contraint, standard et fortement contraint) ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage.

Gravure du low-k

La figure 3.30 compare l'influence de la chimie de gravure du low-k sur la rugosité de bord de ligne : gravure en chimie $Ar/O_2/CO/C_4F_8/N_2$ (standard) et $Ar/O_2/C_4F_8/N_2$(sans CO).

Les profils des structures après gravures sont similaires ; le flux de CO dans la chimie de gravure du low-k a peu d'influence sur le contrôle dimensionnel lors de la gravure (variation de CD inférieure à 10 nm) ; l'influence sur la modification du matériau low-k n'a pas été abordée ici. L'écart maximal mesuré pour la rugosité de bord de ligne est de 0,4 nm. Les deux chimies de gravure du low-k n'influencent donc pas la rugosité de bord de ligne finale de la structure.



(a) **(b)**

Figure 3.30 – (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine et après gravure pour deux chimies : standard et sans CO ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage.

3.2.5 Discussion

La figure 3.31 présente la rugosité de bord de ligne à 3σ des structures après gravure et nettoyage. Comme nous l'avons vu précédemment, les différentes chimies de gravure et la nature du masque en nitrure de titane n'ont pas d'influence sur la rugosité de bord de ligne finale mesurée, au vu de la précision de la technique (donnée à $\pm 0,5$ nm). Une diminution de la rugosité est cependant systématiquement observée graphiquement entre la résine et la structure gravée.

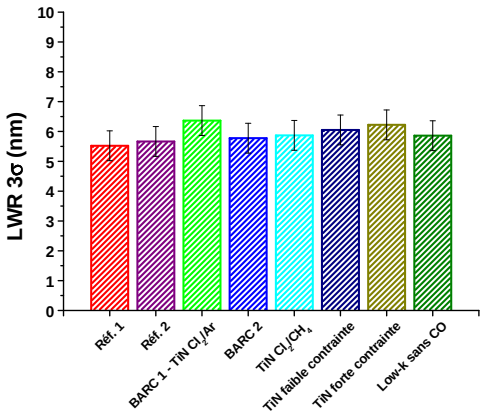


Figure 3.31 – Mesures de LWR après gravure et nettoyage pour différents paramètres.

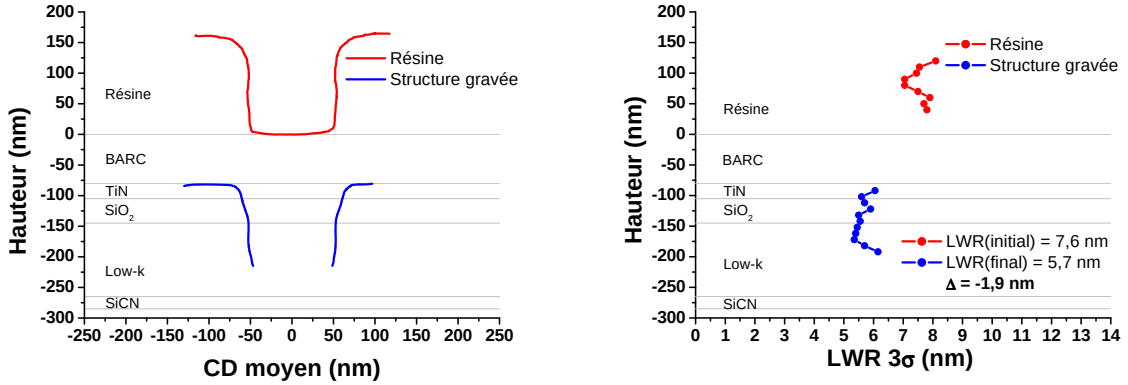
D'après ces résultats, les paramètres de gravure n'ont pas, ou peu, d'influence sur la rugosité finale de bord de ligne. Néanmoins, il est important de mentionner que les chimies de gravure utilisées au cours de ces expériences sont dérivées

de chimies de production et sont par conséquence optimisées pour obtenir des profils de gravure avec les spécifications d'une technologie 45 nm.

Plusieurs hypothèses peuvent donc être avancées quant au contrôle de la rugosité finale de bord de ligne :

- La rugosité de bord de ligne est contrôlée par la rugosité initiale de la résine après insolation : la rugosité initiale de la résine est identique au cours des expériences présentées et la rugosité finale également. Pour vérifier cette hypothèse il faudrait réaliser des expériences avec différentes résines afin de déterminer son influence sur la rugosité finale.
- La rugosité est limitée intrinsèquement par les matériaux : indépendamment de la rugosité initiale de la résine, il est possible que la rugosité soit limitée par les matériaux utilisés dans la structure. Pour valider cette hypothèse il serait intéressant de réaliser des expériences avec différentes résines, avec différents masque (notamment le masque organique mais ces expériences n'ont pas été possibles à cause de problèmes de consommation de pointe mentionné précédemment), et avec différents types de diélectriques (notamment pour voir l'influence de la porosité du matériau low-k sur la rugosité).
- La rugosité est contrôlée par le bombardement ionique lors des étapes de gravure [Yin06].
- La mesure de rugosité de bord de ligne est limitée par la précision de la technique : nous avons vu que les rugosité de bord de ligne finales mesurées sont comprises dans un intervalle compris entre 5,5 et 6,4 nm. D'autre part, nous avons mentionné la différence significative de mesure liée au diamètre de pointe utilisée. Avec une technique de mesure plus précise (diamètre de pointe plus faible et statistique plus importante), nous pouvons nous attendre à observer des différences significatives en fonction des différents paramètres. À partir d'échanges d'informations avec le fournisseur, de nouvelles pointes de diamètre 60 nm ont été élaborées et présentent des performances intéressantes en ce qui concerne la résistance à l'usure pour nos mesures.

La poursuite de ces travaux passe donc par l'utilisation de pointes de plus faible diamètre permettant d'améliorer la résolution des mesure et d'accéder à des largeurs de tranchées réduites, plus proches de celles des nœuds technologiques en production ou en développement. La figure 3.32 présente les résultats obtenus avec une pointe de diamètre 60 nm et de raideur supérieure à $4\,\mathrm{N\cdot m^{-1}}$. Une diminution de la rugosité significative de 1,9 nm entre la résine et la structure gravée est mesurée.



(a) **(b)**

Figure 3.32 – (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine (193 nm à immersion) et après gravure ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage. Mesures avec une pointe de diamètre 60 nm.

3.3 Conclusion et perspectives

Nous avons démontré au cours de ce chapitre que les stratégies de masques métalliques et organiques sont extensibles pour les prochains nœuds technologiques. Néanmoins chaque stratégie requiert un certain nombre de précautions.

Les déformations observées avec le masque métallique proviennent du flambage mécanique des structures. Ce flambage est intrinsèque au couple masque en nitrure de titane et matériau poreux dans le sens où ces déformations ont pour origine la relaxation de la contrainte résiduelle de compression du masque après dépôt et les faibles propriétés mécaniques des p-SiOCH. Elle n'est pas influencée par les différentes étapes de l'intégration. Cette approche peut être poursuivie pour les futures technologies en prenant soin d'élaborer un masque présentant une faible contrainte résiduelle de compression.

Les origines des déformations observées avec le masque organique sont différentes. Elle sont extrinsèques au matériau organique dans le sens où ces déformations apparaissent à la suite de modifications chimiques du matériau par les procédés d'intégration. Ces problèmes peuvent certainement être évités en utilisant un matériau contenant peu d'hydrogène ou en optimisant les procédés de gravure pour limiter la modification de ce dernier.

Des limitations quant à l'utilisation des masques organiques déposés par centrifugation ont été mises en évidence au niveau de la gravure. Nous avons observé que le matériau Si-ARC est fortement facété lors de la gravure de petites

dimensions rendant le contrôle dimensionnel difficile.

Le choix du masque de gravure pour les futures technologies est donc un compromis entre les avantages et les inconvénients des deux approches. L'approche masque métallique permet de s'affranchir d'une étape de retrait du masque par plasma ; le phénomène de flambage des lignes de diélectrique peut être éviter en prenant soin d'utiliser un masque faiblement contraint. En revanche, l'industrialisation de cette approche requiert l'utilisation d'un équipement de dépôt du masque métallique et d'un réacteur de gravure dédié pour sa gravure. L'approche avec un masque organique permet une industrialisation plus simple dans le sens où les dépôts du masque organique, de la couche Si-ARC et de la résine photosensible sont effectués dans un unique équipement de lithographie ; ces couches et les matériaux diélectriques sont ensuite gravés dans un unique réacteur de gravure. Par contre, il est nécessaire de développer un matériau organique résistant à la gravure pour éviter sa déformation et de développer un plasma de retrait du masque compatible avec les matériaux low-k, c'est-à-dire limitant au maximum les modifications de ces derniers.

Un autre aspect, non abordé au cours de cette thèse, concerne la fabrication des structures double-damascènes. Avec le masque métallique en nitrure de titane, STMicroelectronics a développé une approche permettant de réaliser la gravure des structures via + ligne en une seule étape ; avec un masque organique, la fabrication de structures double-damascènes nécessite deux étapes de gravure des diélectriques et deux étapes de retrait de masque organique, figure 3.33. Bien que les procédés de retrait du masque puissent être optimisés pour limiter la modification des matériau low-k, cette étape conduit nécessairement à une dégradation des propriétés des matériaux low-k et à une modification du profil des structures.

L'ensemble de ces données doit être prise en compte par les fabricants de circuits intégrés pour les futurs technologies. Jusqu'au nœud 45 nm la majorité des fabricants utilises l'approche masque organique. Cette tendance semble s'inverser puisque la plupart des fabricants (Intel, IBM, TSMC, etc.) passent au masque métallique en nitrure de titane pour les technologies 32 nm.

Il est cependant intéressant de noter que des solutions mixtes sont également en développement, avec par exemple l'utilisation d'un masque organique pour la gravure de l'empreinte du via, et l'utilisation d'un masque en nitrure de titane pour graver l'empreinte de la ligne.

L'étude exploratoire menée sur la thématique du transfert de rugosité de

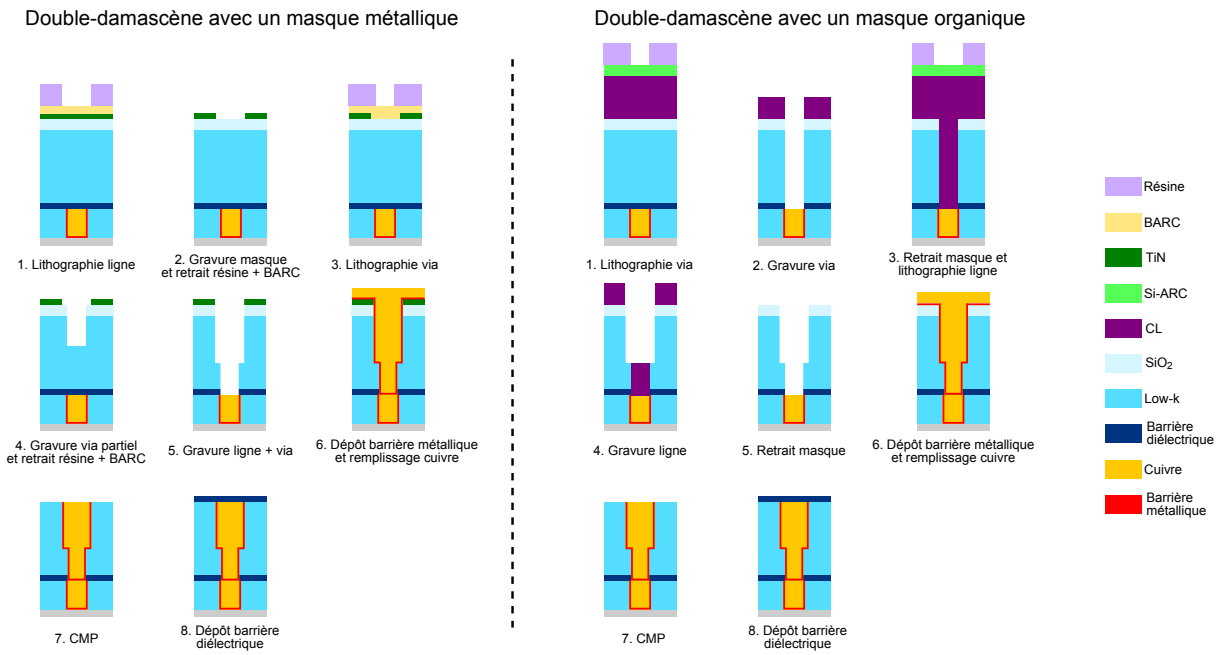


Figure 3.33 – Schéma de fabrication d'une structure double-damascène avec les deux types de masque.

bord de ligne à l'aide d'un CD-AFM pour les interconnexions a montré l'intérêt et les limites de cette technique. L'intérêt premier de cette technique est la capacité d'obtenir des informations sur toute la hauteur du motif contrairement au CD-SEM qui est la technique la plus répandue. Les limites sont liées à la difficulté de réaliser des statistiques sur un grand nombre de sites, les problèmes d'interaction pointe-surface sur certaines surfaces et la taille de la sonde utilisée limitant l'accès aux tranchées de très faibles dimensions. De cette étude nous avons mis en évidence que la variation de rugosité de bord de ligne entre la résine et la structure gravée n'était pas, ou peu, impactée par les procédés de gravure plasma utilisés.

De nombreuses questions quant aux moyens de limiter la rugosité de bord de ligne finale dans les structures d'interconnexions restent en suspens. À partir de nos observations et des études menées par le LTM au niveau des structures de grille, il semble intéressant d'orienter les recherches sur les formulations des résines photosensibles pour obtenir la rugosité initiale minimale après insolation, et sur les traitements résines (plasma, ou par voie chimique) permettant de diminuer la rugosité (les traitements résine par plasma ayant démontré une efficacité pour réduire la rugosité de bord de ligne finale des structures). Bien que les traitements actuels ou connus de la résine par des procédés plasma (par exemple en HBr) ne soient pas préconisés au niveau des interconnexions puisqu'ils entraînent une ré-

duction de la cote résine, des alternatives sont toujours envisageables. Il serait par exemple envisageable, au niveau du design, de réduire la dimension des tranchées pour permettre l'utilisation de procédés plasma sur la résine en obtenant au final le bon dimensionnel ou encore de développer un traitement n'ayant pas d'effet sur le dimensionnel de la résine.

Chapitre 4

Intégration d'un diélectrique hybride pour la fabrication des interconnexions

À partir de la technologie 45 nm, les diélectriques poreux ont été introduits dans les interconnexions dans le but de réduire la constante diélectrique des structures d'interconnexions. L'intégration de ces matériaux révèle de nombreux problèmes liés à leur porosité (cf. chapitre 1, section 1.4) :

- les propriétés des matériaux poreux sont dégradées par les plasmas de gravure [Sha02, Pos04b] ;
- les précurseurs de dépôt de la barrière métallique peuvent diffuser dans les matériaux poreux et dégrader leurs propriétés [Pos05a, Dar07a, Pos08] ;
- les composés du slurry de polissage mécano-chimique peuvent diffuser dans les matériaux poreux et dégradés leurs propriétés [Gal08, Cha08] ;
- la résistance mécanique des matériaux poreux est faible et peut conduire à des problèmes de tenue mécanique au cours des étapes de polissage mécano-chimique [Hoo05].

Une solution originale à l'intégration des matériaux diélectriques poreux est l'approche hybride. Cette approche consiste à intégrer le matériau sous sa forme hybride, c'est-à-dire contenant les porogènes, et de libérer les porogènes soit après la gravure, soit en fin d'intégration, figure 4.1. Cette intégration a été initialement développée par la société Rohm and Haas et le CEA/Leti sur des substrats de 200 mm avec des matériaux low-k déposés par centrifugation, et a démontré un bénéfice par rapport à l'intégration d'un matériau poreux [Jou05, Pfe06].

Ces deux schémas d'intégration présentent des avantages et des inconvénients. Dans le cas d'une libération des porogènes en fin d'intégration (après l'étape de CMP), les étapes de gravure et de métallisation sont réalisées sur le matériau non

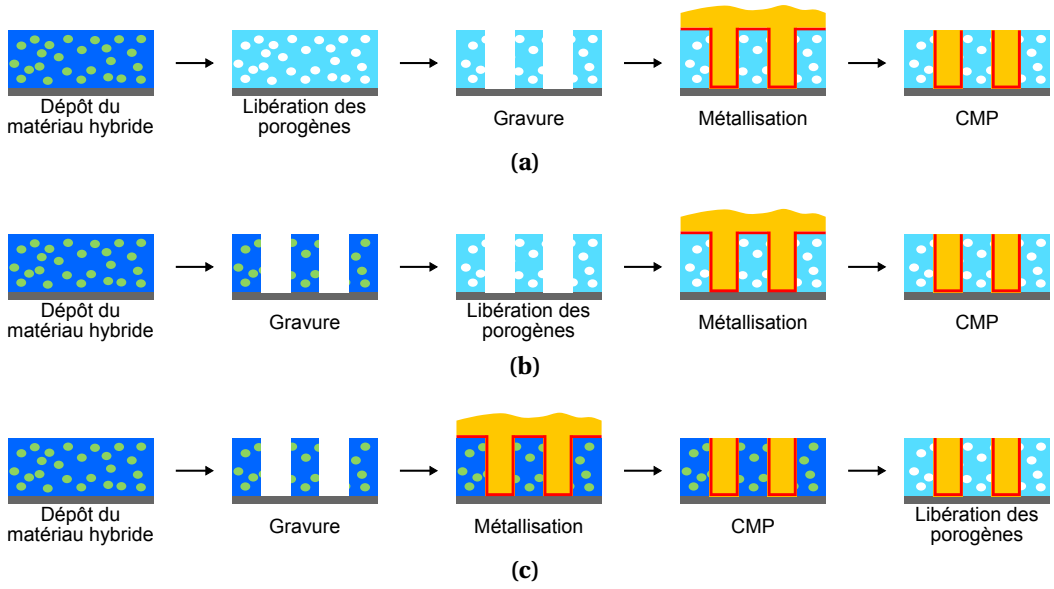


Figure 4.1 – Schémas d'intégration du matériau hybride : (a) approche conventionnelle avec le matériau poreux ; (c) avec libération des porogènes après gravure ; et (b) avec libération des porogènes en fin d'intégration .

poreux, limitant ainsi la modification du matériau par les plasmas de gravure et la diffusion des précurseurs de la barrière métallique. En revanche la libération des porogènes dans le matériau entraîne une diminution du volume du matériau (affaissement de 15 % pour le matériau p-SiOCH après retrait des porogènes dû à la réticulation de la matrice). Cette diminution du volume du matériau peut générer des contraintes mécaniques et conduire à des ruptures mécaniques ou des problèmes de délamination. D'autre part la possibilité de retirer les porogènes sous les lignes de cuivre dans le cas d'une intégration sur des niveaux double-damascènes n'est pas évidente.

Dans le cas d'une libération des porogènes après la gravure, on s'affranchit des problèmes de contraintes mécaniques, par contre il subsiste un risque de diffusion des précurseurs de la barrière métallique et de modification du matériau par l'étape de polissage mécano-chimique. Il faut toutefois que l'étape de retrait des porogènes soit efficace au travers de la couche de matériau modifié en surface par les traitements plasmas.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'intérêt de l'approche hybride comme alternative à l'intégration des diélectriques poreux en 300 mm et avec un matériau déposé par PECVD. Pour cela les deux schémas d'intégration du matériau hybride

sont étudiés [a]. Les avantages et inconvénients de chaque schéma sont détaillés et discutés par rapport au schéma classique d'intégration du matériau poreux. Ces développements ont été menés à partir de la technologie 45 nm de STMicroelectronics avec un masque en nitrure de titane.

4.1 Mécanismes de gravure du matériau hybride

Dans un premier temps, une étude des mécanismes de gravure du matériau hybride a été réalisée sur des plaques sans motif en comparant les gravures des matériaux hybride et poreux. Les résultats présentés pour le matériau poreux proviennent des études de R. Bouyssou au cours de ses travaux de thèse [Bou09].

Cette étude débute par la caractérisation des mécanismes de gravure en chimie fluorocarbonée.

Les compositions chimiques des matériaux poreux et hybride après dépôt, déterminées par XPS, sont présentées sur la figure 4.2. La présence des porogènes dans le matériau hybride est à l'origine de la forte concentration en carbone (50 %, comparé au 24 % dans le cas du matériau poreux). Ces analyses XPS sont en accord avec les mesures de T-FTIR et de MIR-FTIR, figure 4.3. La signature des porogènes dans le matériau hybride est observée sur les bandes d'absorption des vibrations des liaisons C−H dans un environnement CH_3 et CH_2, entre 2800 et 3000 cm^{-1}. Des détails supplémentaires sur ces spectres sont fournis au chapitre 2, section 2.2.1.3.

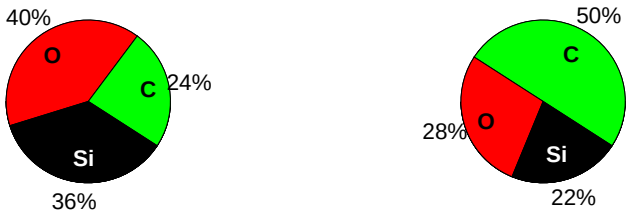


Figure 4.2 – Composition chimique déterminée par XPS des matériaux (a) p-SiOCH et (b) h-SiOCH.

a. Les matériaux SiOCH étudiés dans ce chapitre sont le BD2.35* et son homologue poreux le BD2.35

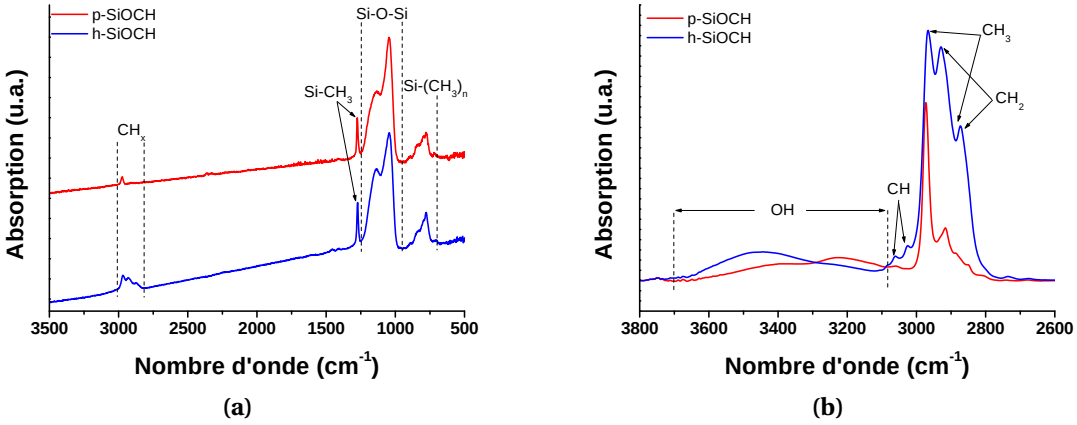


Figure 4.3 – Spectres (a) T-FTIR et (b) MIR-FTIR des matériaux p-SiOCH (BD2.35) et h-SiOCH (BD2.35*).

4.1.1 Gravure en chimie fluorocarbonée

Dans un premier temps, les mécanismes de gravure du matériau hybride sont déterminés à partir de chimies dérivées d'un procédé de gravure ligne standard en $Ar/CF_4/C_4F_8/N_2$ et 500 W de puissance sur les générateurs 2 et 27 MHz :

- 450 Ar/ 40 CF_4 (chimie fluorocarbonée) ;
- 450 Ar/ 20 CF_4/ 20 C_4F_8 (addition d'un gaz polymérisant) ;
- 450 Ar/ 20 CF_4/ 20 C_4F_8/ 130 N_2 (chimie notée POR pour *Process Of Record*).

Ces plaques n'ont pas subi de plasma de déclampage en argon afin de ne pas modifier la couche fluorocarbonée (FC) présente à la surface des matériaux sous l'effet du bombardement ionique (cf. chapitre 2, section 2.3.2.2).

La figure 4.4 présente les compositions de surface des matériaux poreux et hybride après gravure déterminées par XPS et les vitesses de gravure en fonction de la chimie.

À partir de ces données, deux régimes de gravure se distinguent pour la gravure des matériaux poreux et hybride en chimie fluorocarbonée. Pour les chimies de gravure en Ar/CF_4 et $Ar/CF_4/C_4F_8/N_2$, la vitesse de gravure du matériau h-SiOCH est divisée par un facteur deux par rapport au matériau p-SiOCH. Pour la chimie en $Ar/CF_4/C_4F_8$, les vitesses de gravure sont proches pour les deux matériaux.

Dans le cas des chimies de gravure en Ar/CF_4 et $Ar/CF_4/C_4F_8/N_2$, la diminution de la vitesse de gravure observée entre les deux matériaux peut s'expliquer principalement par le caractère dense du matériau hybride et la présence des porogènes dans ce dernier, favorisant la formation d'une couche fluorocarbonée épaisse.

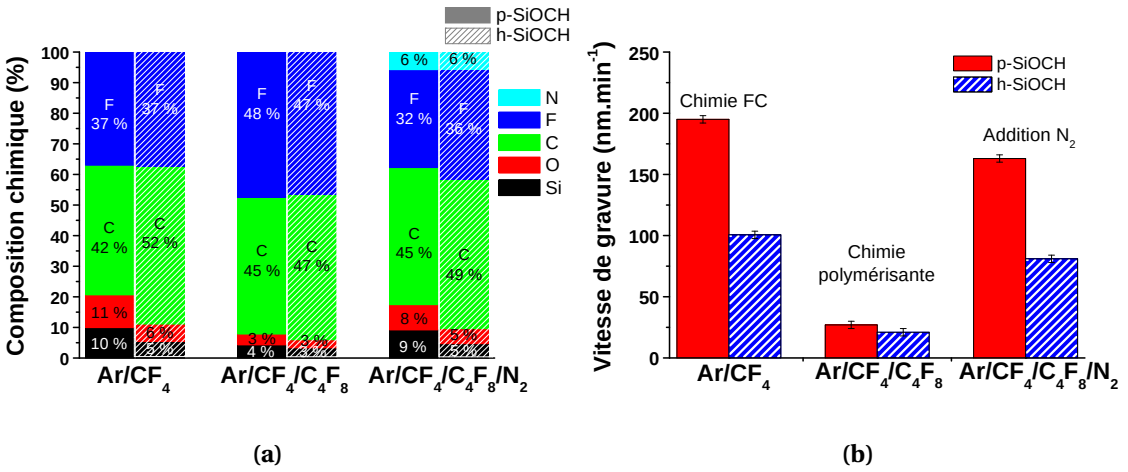


Figure 4.4 – (a) Composition chimique déterminée par XPS de la surface des matériaux poreux et hybride en fonction de la chimie de gravure et (b) vitesse de gravure correspondantes.

Sur les analyses XPS après gravure, la concentration en silicium et en oxygène, provenant des matériaux « en volume », est plus faible pour le matériau hybride que pour le matériau poreux. Cette variation de concentration en silicium et en oxygène à trois origines : la présence de porogènes dans le matériau hybride (augmentation de la quantité de carbone dans le matériau), une couche fluorocarbonée en surface plus riche en carbone sur le matériau hybride, et un libre parcours moyen des électrons plus grand dans le matériau poreux (profondeur analysée plus importante). Les liaisons C−H et C−C (énergie de liaison ≈ 285 eV dans le pic C1*s*) étant communes à la matrice des matériaux, à la couche fluorocarbonée et aux porogènes, il n'est pas possible de déterminer précisément la contribution de la couche fluorocarbonée par rapport à la contribution du matériau hybride et des porogènes.

La gravure en chimie $Ar/CF_4/C_4F_8$ correspond à un second régime. Les compositions chimiques de surface des deux matériaux sont proches, et les vitesses de gravure sont faibles et du même ordre de grandeur. La couche fluorocarbonée formée en surface est plus épaisse que pour les deux autres chimies de gravure (concentration en silicium et oxygène, provenant du « volume » des matériaux, plus faible). Cette couche fluorocarbonée épaisse conduit à des conditions de gravure proche du phénomène d'arrêt à la gravure (*etch stop* en anglais) et atténue la différence de densité est de composition des matériaux.

La vitesse de gravure des matériaux hybride et poreux est donc contrôlée par l'épaisseur et la composition de la couche fluorocarbonée formée en surface. Plus cette couche est épaisse plus la vitesse de gravure diminue. L'addition du gaz polymérisant C_4F_8 à la chimie de gravure en Ar/CF_4 favorise la formation d'une couche fluorocarbonée épaisse et entraîne une forte diminution de la vitesse de gravure [Sta99, Pos03]. L'addition d'azote modifie la physico-chimie du plasma en consommant les espèces CF_x pour former des espèces CNF_x volatiles ; la formation de la couche fluorocarbonée est limitée et la vitesse de gravure augmente [Nag03].

Ces mécanismes sont en accord avec les précédentes études menées sur un matériau hybride déposé par centrifugation [Eon07, Dar07a].

Des analyses FTIR en transmission (non présentées) ont été effectuées pour déterminer la modification des matériaux poreux et hybride après une gravure POR ($Ar/CF_4/C_4F_8/N_2$), pour des épaisseurs après gravure de 100 nm.

Pour quantifier cette modification, nous utilisons une mesure de la consommation en groupements méthyle en calculant le rapport des aires des pics $Si{-}CH_3/(Si{-}CH_3 + Si{-}O{-}Si)$ (pic d'absorption $Si{-}CH_3$ à 1275 cm^{-1} et bande d'absorption $Si{-}O{-}Si$ entre 950 et 1250 cm^{-1}) [Pos04b, Dar07a, Bou09] ; la présence des porogènes n'impacte pas cette mesure puisqu'on ne retrouve pas de vibration de liaisons $C{-}H$ non liées au silicium dans cette zone. En assimilant le matériau après gravure à un bi-couches composé d'une couche de matériau désertée en groupements méthyle en surface et d'une couche de matériau non modifié, il est possible d'estimer l'épaisseur de matériau modifié.

Les analyses T-FTIR ont révélé une consommation en carbone de 18 % pour le matériau poreux, correspondant à une épaisseur modifiée de matériau poreux de 18 nm (épaisseur après gravure de 100 nm) ; pour le matériau hybride la consommation en carbone est estimée à 5 % (donc dans l'incertitude de mesure de la technique) correspondant à une épaisseur de matériau modifié de 5 nm, figure 4.5. Les épaisseurs de couches modifiées sont maximisées par rapport au cas réel dans une structure intégrée à cause du bombardement ionique arrivant à la surface du matériau. Sur les flancs, R. Bouyssou à démontré que ces épaisseurs étaient beaucoup plus faibles [Bou09]. Néanmoins, cette différence d'épaisseur de couche modifiés démontre l'intérêt de l'approche hybride puisque celui-ci est moins modifié que le matériau poreux.

Connaissant les mécanismes de gravure en pleine plaque du matériau hybride, la gravure du matériau dans les structures d'interconnexions au niveau Métal 1 en technologie 45 nm a été développée. La figure 4.6 montre les profils de structures après gravure standard utilisée chez STMicroelectronics pour les technolo-

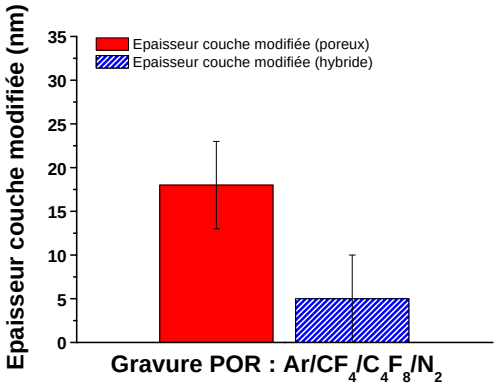
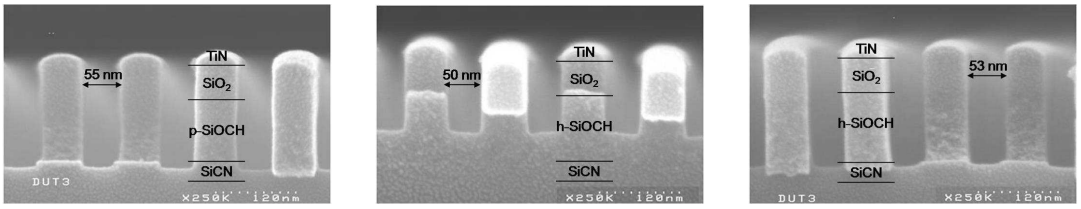


Figure 4.5 – Épaisseur de couche modifiée après gravure en $Ar/CF_4/C_4F_8/N_2$.

gies 45 nm en chimie $Ar/O_2/CO/C_4F_8/N_2$. La figure 4.6a correspond à la gravure standard du matériau poreux ; la figure 4.6b correspond à la même gravure (temps de gravure identique, profondeur de gravure divisée par deux environ) avec le matériau hybride. En adaptant le temps de gravure du matériau hybride, figure 4.6c, des profils similaires sont obtenus pour les deux matériaux, poreux et hybride.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 4.6 – Coupes observées au MEB après gravure (a) du matériau poreux, (b) du matériau hybride avec le même temps de gravure et (c) en adaptant le temps de gravure.

4.1.2 Traitements plasmas post-gravure

Des traitements plasmas post-gravure ont été développés dans le cadre de la thèse de R. Bouyssou pour limiter la croissance de cristaux de titane après les étapes de gravure (cf. chapitre 1, section 1.4.2.8) [Bou09, Pos09]. Ces problèmes de croissance de cristaux de titane sont indépendants du type de matériau diélectrique gravé, et sont par conséquent également présents dans le cas de l'approche hybride, figure 4.7. Les plasmas étudiés avec le matériau hybride sont les suivants :

- plasma CH_4/N_2/ 15 s ;
- plasma NH_3/ 30 s ;
- plasma O_2/ 30 s.

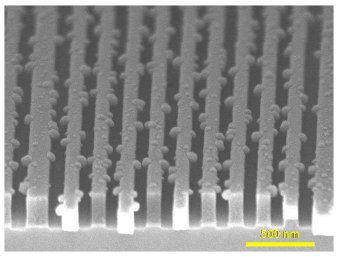


Figure 4.7 – Illustration de la formation de résidus après gravure du matériau hybride avec un masque en TiN et remise à l'air pendant 48 h.

Ces plasmas *in situ* sont appliqués après l'étape de gravure, dans le réacteur Flex45™. La figure 4.8a présente les analyses XPS des matériaux poreux et hybride après les plasmas de post-traitement (le procédé POR est rappelé à titre indicatif) ; la figure 4.8b donne les vitesse de gravure des post-traitements après gravure POR.

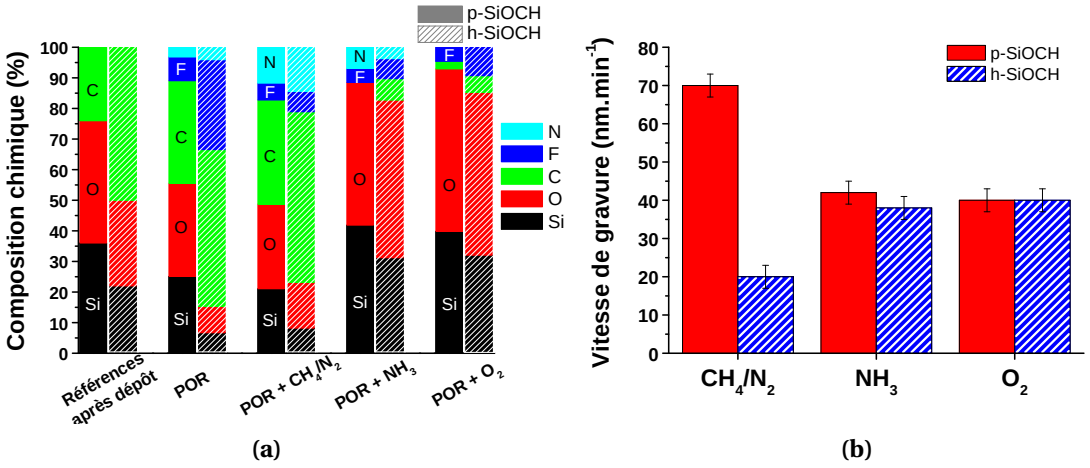


Figure 4.8 – (a) Composition chimique déterminée par XPS de la surface des matériaux poreux et hybride après gravure et plasmas de post-traitement et (b) vitesse de gravure des post-traitements, après gravure POR, des matériaux poreux et hybride.

Les plasmas de post-traitements conduisent systématiquement à une gravure des matériaux diélectrique en réinjectant, sous l'effet du bombardement, dans la phase gazeuse du plasma une partie du fluor présent en surface des matériau, mais également sur les parois du réacteur.

Le plasma de post-traitement en CH_4/N_2 forme en surface des matériaux diélectriques une couche composée de carbone, fluor et azote. Cette couche est plus épaisse sur le matériau hybride que sur le matériau poreux (concentration en silicium et en oxygène plus faible pour le matériau hybride). Cette différence provient de la présence des porogènes dans le matériau hybride. La différence de vitesse

de gravure peut être attribuée à la composition chimique de surface des matériau après gravure POR. En effet, la couche fluorocarbonée formée en surface du matériau hybride est plus épaisse après la gravure POR. Ainsi le plasma de CH_4/N_2 consomme en partie cette couche. Comme cette couche est plus faible sur le matériau poreux, elle est plus rapidement consommée et une partie du matériau poreux est également consommée. Dans le cas du matériau hybride, la couche fluorocarbonée de surface plus épaisse agit comme une couche de protection et limite donc la consommation du matériau diélectrique. Les vitesses moyennes de gravure données sur la figure 4.8b sont exprimées en $nm \cdot min^{-1}$ mais ne sont pas linéaires en fonction du temps de procédés puisqu'elles dépendent de l'état de surface des matériaux et des parois du réacteur.

Le plasma en NH_3 consomme la majeure partie de la couche fluorocarbonée présente après la gravure POR et consomme une grande partie du carbone présent dans les matériaux. La surface des deux matériaux, après plasma de NH_3, est de type SiO_x avec une faible quantité de d'azote et de fluor ($< 10\,\%$). Une faible quantité de carbone est toujours présente à la surface du matériau hybride (7 %).

Le plasma de post-traitement en O_2 consomme également la couche fluorocarbonée formée à la surface des matériaux, ainsi que la majeure partie du carbone présent dans les matériaux. La surface des matériaux après plasma de O_2 est de type SiO_x avec une faible quantité de fluor et de carbone.

Les analyses FTIR en transmission permettent d'estimer l'épaisseur de la couche modifiée par les plasmas, en calculant la consommation en carbone dans les matériaux. Les résultats sont donnés sur la figure 4.9. Quel que soit le post-traitement appliqué, l'épaisseur de la couche modifiée est plus grande pour le matériau poreux. Le caractère poreux du matériau conduit donc à une modification plus profonde par les plasmas de post-traitement.

Les effets des procédés plasmas sur les porogènes du matériau hybride ont été analysés par MIR-FTIR, car cette technique est plus sensible dans la région où se trouve la signature des porogènes. Les épaisseurs de matériau après gravure sont de 100 nm environ. La figure 4.10 montrent que les liaisons C−H dans les environnements CH_3 et CH_2 des porogènes dans le matériau hybride n'ont pas été affectés par les différents traitements.

Ces analyses sont complétées par des mesures d'ellipsométrie porosimétrique (EP) afin de déterminer les modifications en volume et en surface du matériau hybride. En effet, la technique d'ellipsométrie porosimétrique permet de remonter à la porosité du matériau dans le cas où le solvant diffusent dans le matériau. Ce-

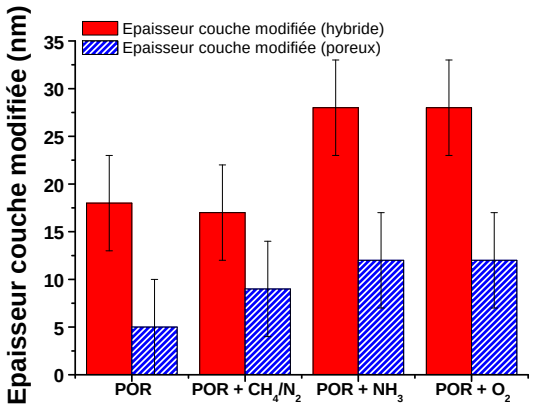


Figure 4.9 – Épaisseur de couche modifiée après gravure et plasma de post-traitement estimées par T-FTIR.

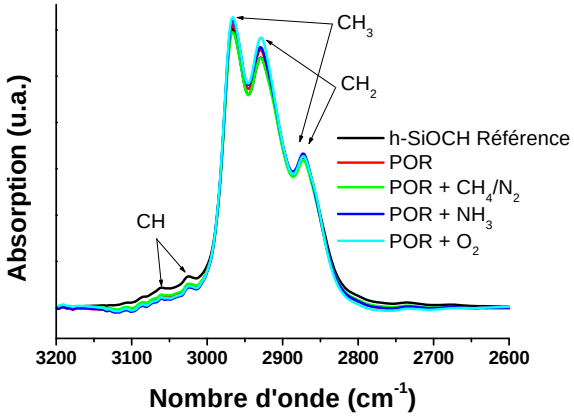


Figure 4.10 – Spectres MIR-FTIR du matériau hybride après gravure et plasma de post-traitement dans la région 2600–3200 cm^{-1}.

pendant cette diffusion du solvant peut-être limitée, voire bloquée, par une surface dense, et des différences peuvent apparaître suivant la taille du solvant.

Ces analyses EP, figure 4.11, montrent que les procédés plasmas modifient le matériau hybride en surface mais pas en volume. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 4.1 :

– la porosité du matériau après procédés plasma, et mesurée avec le méthanol, est identique à celle du matériau de référence (autours de 7 %), excepté pour le post-traitement en O_2 où la surface bloque la diffusion des deux précurseurs ;
– le toluène (plus volumineux que le méthanol), diffuse peu dans les matériaux après les procédés plasma ;
– quel que soit le procédé plasma, un retard à la désorption du toluène (mo-

lécule plus volumineuse que le méthanol) est mesuré, ce que l'on peut attribuer à une modification de la surface du matériau.

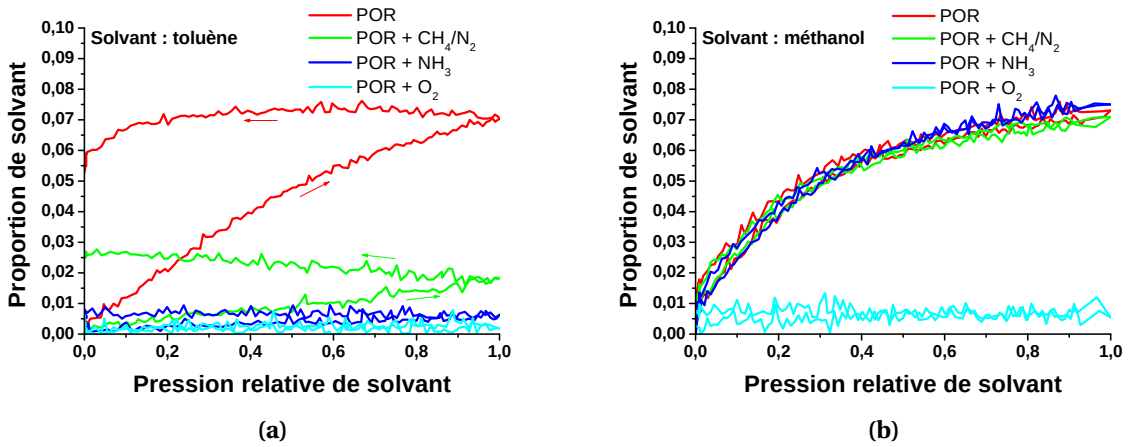


Figure 4.11 – Spectres d'absorption et désorption (a) du toluène et (b) du méthanol pour le matériau hybride après procédés plasmas.

Tableau 4.1 – Porosité ouverte mesurée par EP pour le matériau hybride après gravure et plasma de post-traitement.

	Solvant	**Porosité ouverte (%)**
Hybride (Référence)	toluène	9
Hybride (Référence)	méthanol	7,1
POR	toluène	7 (obstruée)
POR	méthanol	7,3
POR + CH_4/N_2	toluène	1,8 (obstruée)
POR + CH_4/N_2	méthanol	7,1
POR + NH_3	toluène	0,6 (obstruée)
POR + NH_3	méthanol	7,5
POR + O_2	toluène	0,18 (obstruée)
POR + O_2	méthanol	0,5 (obstruée)

Pour le matériau poreux après procédés plasma, la porosité mesurée reste inchangée avec une valeur autour de 27–28 %. Une couche plus dense en surface est également formée par les traitements et entraîne un retard à la désorption des solvants [Bou09].

Le comportement des deux matériaux, poreux et hybride, est donc similaire. Une seule différence apparaît avec le post-traitement en O_2 pour lequel la surface bloque la diffusion des solvants dans le cas du matériau hybride.

Ces analyses révèlent une modification de la surface du matériau hybride après les procédés plasma. Cette modification peut correspondre à une densification de la surface du matériau. Des analyses de réflectivité des rayons X (XRR), effectuées

sur le matériau poreux uniquement, ont confirmé l'hypothèse d'une couche de surface densifiée [Bou09]. Il est donc raisonnable d'attribuer le retard à la désorption pour le matériau hybride à une couche de surface densifiée également.

Il est donc nécessaire de vérifier si cette couche modifiée en surface, qui limite voire bloque la diffusion du toluène, empêche la libération des porogènes.

Les différentes analyses présentées montrent donc que le matériau hybride est moins sensible aux modifications par les procédés plasmas que le matériau poreux. Après les traitements plasmas, la surface des deux types de matériaux est modifiée, mais les propriétés en volume du matériau reste inchangée (excepté pour le matériau hybride après plasma de O_2 où la porosité du matériau n'est plus accessible en EP).

4.2 Intégration du matériau hybride avec libération de porogènes après gravure

L'intérêt d'une approche hybride avec libération des porogènes après gravure est donc de limiter la modification du matériau au cours des procédés de gravure. De plus, cette approche permet de s'affranchir des problèmes de délamination ou de rupture liés au rétrécissement du matériau lors de l'étape de retrait des porogènes, contrairement à l'approche avec retrait de porogènes après métallisation.

Cette approche nécessite donc de vérifier l'efficacité du retrait des porogènes sur le matériau après gravure. En effet, dans le cas de structures intégrées, les porogènes ne peuvent « s'évacuer » par le haut puisque le matériau hybride est recouvert de la couche de SiO_2 de protection et du masque en TiN. D'autre part, les modifications de surface du matériau hybride observées peuvent limiter l'efficacité du retrait des porogènes par les flancs des structures.

Dans un premier temps l'efficacité du retrait des porogènes en pleine plaque est évalué. Les résultats obtenus permettront ensuite d'évaluer l'efficacité de la libération des porogènes sur des structures intégrées.

4.2.1 Efficacité du retrait des porogènes après gravure

Une libération des porogènes par le procédé standard de recuit assisté par rayonnement UV[b] a été effectuée sur les matériaux en pleine plaque après plas-

b. Procédé noté TTh-UV dans les graphiques pour Traitement Thermique assisté par rayonnement UV.

mas (cf. chapitre 2, section 2.1.1). Les analyses T-FTIR, figure 4.12, montrent que les porogènes ne sont pas retirés efficacement. En effet, la signature des porogènes dans la région 2600–3200 cm^{-1} est toujours présente quels que soient les procédés plasma utilisés.

Des mesures d'épaisseurs après l'étape de retrait des porogènes n'ont pas révélé de changement d'épaisseur significatif ce qui confirme l'inefficacité du retrait des porogènes après les procédés plasma.

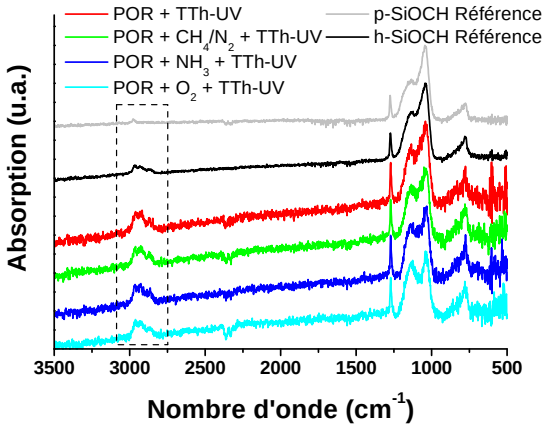


Figure 4.12 – Spectres T-FTIR des matériaux hybride et poreux de références et du matériau hybride après gravure et plasmas de post-traitement.

4.2.2 Efficacité du retrait des porogènes après gravure et attaque HF

La couche modifiée en surface du matériau hybride semble responsable de l'inefficacité du retrait de porogènes après gravure. Afin de valider cette hypothèse, les plaques après gravure plasma et post-traitement ont été soumises à une attaque HF (acide fluorhydrique, 1 % pendant 30 s), dans le but de consommer cette couche modifiée en surface [c] [Le05]. Ces plaques ont ensuite subi une étape de retrait des porogènes par recuit assisté par rayonnement UV.

Pour déterminer l'efficacité du retrait des porogènes, la variation d'épaisseur et la variation d'indice optique des matériaux, déterminées par ellipsométrie, ont été utilisées [Ber03b, Ber03a]. En effet, la variation d'épaisseur du matériau hybride au matériau poreux sous l'effet du recuit assisté thermiquement (15 %) et la variation d'indice optique (1,45 pour le matériau hybride et 1,33 pour le matériau poreux)

c. Les paramètres de concentration de la solution HF et du temps de traitement n'ont pas été abordés ici.

sont connus, et fournissent donc une indication significative sur l'efficacité du retrait des porogènes.

La figure 4.13 montre les variations d'épaisseur et d'indice optique du matériau hybride après les procédés plasma, l'attaque HF et le retrait de porogènes (recuit thermique assisté par UV).

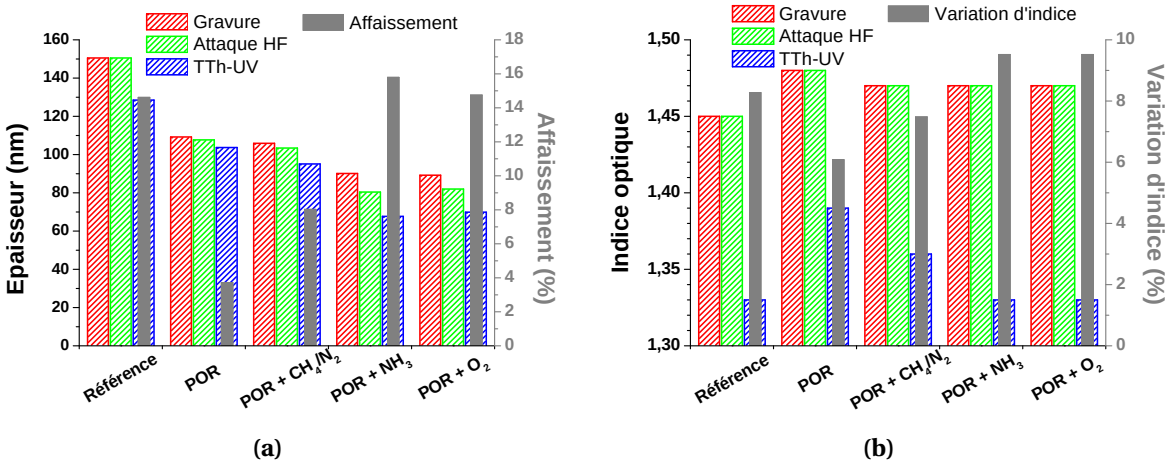


Figure 4.13 – (a) Épaisseur et (b) indice optique du matériau hybride après procédés plasma, attaque HF et recuit thermique assisté par UV.

D'après la figure 4.13a, l'attaque HF consomme une partie de la couche modifiée en surface du matériau. L'épaisseur de matériau consommé diffère suivant les traitements plasmas ; cette différence de vitesse d'attaque est dépendante de la composition chimique de surface du matériau après les traitements plasmas (cf. figure 4.8a) :

- après les plasmas POR et POR + CH_4/N_2, la surface du matériau hybride est majoritairement composée d'une couche de type $C_xF_yN_z$ qui est peu sensible à l'attaque HF ;
- après les plasmas post-traitement NH_3 et O_2, la surface du matériau hybride est composée d'une couche de type SiO_x avec du carbone, du fluor et de l'azote en faible quantité ; cette couche est rapidement consommée par l'attaque HF.

Les mesures d'épaisseurs et d'indices optiques montrent que le retrait de cette couche modifiée en surface permet de libérer les porogènes. Pour les plasmas POR et POR + CH_4/N_2, et après attaque HF, la variation d'épaisseur et d'indice optique est plus faible que pour le matériau hybride de référence après libération des porogènes : affaissement de 4 et 8 % respectivement pour les deux procédés plasma contre 15 % pour le matériau de référence ; et un indice optique de 1,39 et 1,36 res-

pectivement contre 1,33 pour le matériau poreux de référence. Ces observations montrent donc que le retrait de porogènes après plasma POR et attaque HF, et plasma POR + CH_4/N_2 et attaque HF, n'est que partiel. Il est cependant plus efficace pour le matériau ayant subi le post-traitement en CH_4/N_2.

En revanche, pour les plasmas POR + NH_3 et POR + O_2, et après attaque HF, la variation d'épaisseur et d'indice optique est quasiment identique à celle du matériau hybride de référence après libération des porogènes : affaissement de 16 et 15 % respectivement pour les deux procédés plasma, et un indice optique de 1,33 pour les deux matériaux. Le retrait de porogènes après plasmas POR + NH_3 et attaque HF, et POR + O_2 et attaque HF, est donc complet.

Le retrait des porogènes est donc efficace après les post-traitements NH_3 et O_2, et l'attaque HF. Les analyses XPS de la surface des matériaux après procédés plasma, attaque HF et retrait des porogènes sont présentés sur la figure 4.14.

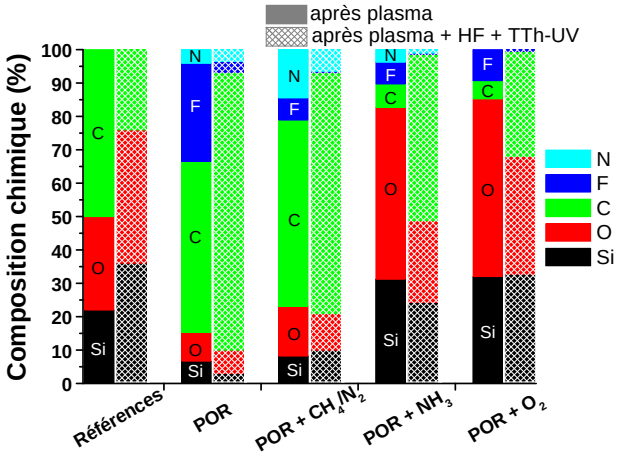


Figure 4.14 – Composition chimique déterminée par XPS du matériau hybride après procédés plasma, attaque HF et libération de porogènes.

Ces analyses sont cohérentes avec les mesures précédentes de variation d'épaisseur et d'indice optique. En effet, avec les plasmas POR et POR + CH_4/N_2, et après attaque HF et retrait des porogènes, la surface du matériau est majoritairement composée de carbone (83 et 72 %) correspondant à la grande quantité de carbone du matériau hybride et à la « remontée » des porogènes dans le matériau lors de la libération.

Pour le plasma POR + NH_3, et après attaque HF et retrait des porogènes, la surface du matériau est de type SiOC avec une quantité de carbone importante de 51,5 %. Cette composition chimique est proche de celle du matériau hybride de référence, mais la variation d'épaisseur et d'indice optique suggère que la forte quantité de carbone en surface provienne également d'une « remontée » des poro-

gènes lors de l'étape de retrait des porogènes.

Pour le plasma POR + O_2, et après attaque HF et retrait des porogènes, la surface du matériau est proche de celle du matériau poreux de référence (Si 33 %, O 35 %, C 31,5 %, F 0,5 % après libération des porogènes, et Si 36 %, O 40 %, C 24 % pour le matériau poreux de référence). La quantité de carbone est tout de même plus élevée de 10 %, également attribuable à la « remontée » des porogènes lors de la libération.

Les analyses MIR-FTIR, figure 4.15, confirment en partie ces observations. Pour le matériau hybride ayant subi le plasma POR, l'attaque HF et le retrait de porogènes, une quantité non négligeable de liaisons C−H dans un environnement CH_2 sont présentes dans le matériau. Ces liaisons montrent qu'une partie seulement des porogènes sont retirés du matériau puisque cette quantité est plus faible que dans le matériau hybride de référence mais plus élevée que dans le matériau poreux.

Dans le cas du matériau hybride après plasma POR + CH_4/N_2, attaque HF et retrait des porogènes, le spectre est identique à celui du matériau poreux au niveau des vibrations des liaisons C−H dans un environnement CH_2 et CH_3. L'interprétation de ce spectre est donc difficile puisque l'on pourrait s'attendre, au vu des résultats de variation d'épaisseur et d'indice optique, à observer une signature partielle des porogènes, entre celle du matériau poreux de référence et celle du matériau ayant subi le plasma POR seul, l'attaque HF et le retrait de porogènes. Les analyses XPS ont montré que la surface du matériau est majoritairement composée de carbone (72 %). Une interprétation possible serait donc que la majorité des porogènes sont retirés (d'où l'absence de signature sur le spectre MIR-FTIR) mais qu'une partie reste en surface du matériau. Cette quantité limitée de porogènes dans la proche surface du matériau apporterait une contribution négligeable au spectre MIR-FTIR.

Pour les matériaux ayant subi la gravure POR et les post-traitements en NH_3 et O_2 suivi de l'attaque HF et du retrait de porogènes, les spectres sont identiques à celui du matériau poreux de référence. Ces analyses sont donc en accord avec les mesures précédentes de variation d'épaisseur et d'indice optique.

Des mesures d'ellipsométrie porosimétrique ont ensuite été effectuées sur ces plaques. La figure 4.16 présente les spectres d'absorption-désorption du toluène et du méthanol. L'ensemble des résultats est synthétisé dans le tableau 4.2.

Les analyses EP sur le matériau hybride avec gravure POR, attaque HF et retrait des porogènes montrent une porosité ouverte de 24 %, légèrement inférieure à la porosité du matériau poreux de référence (27 %). Le retrait des porogènes ne

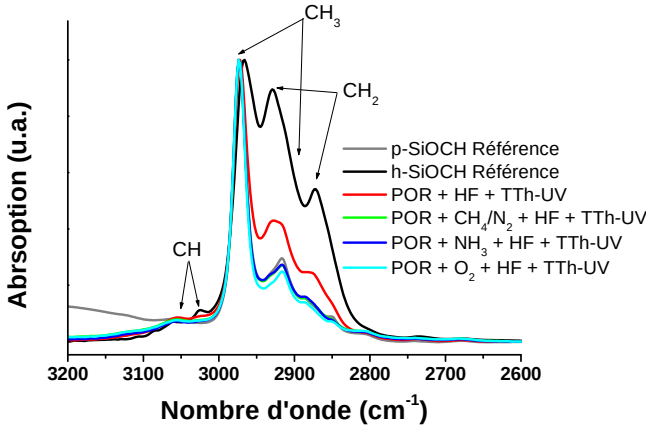


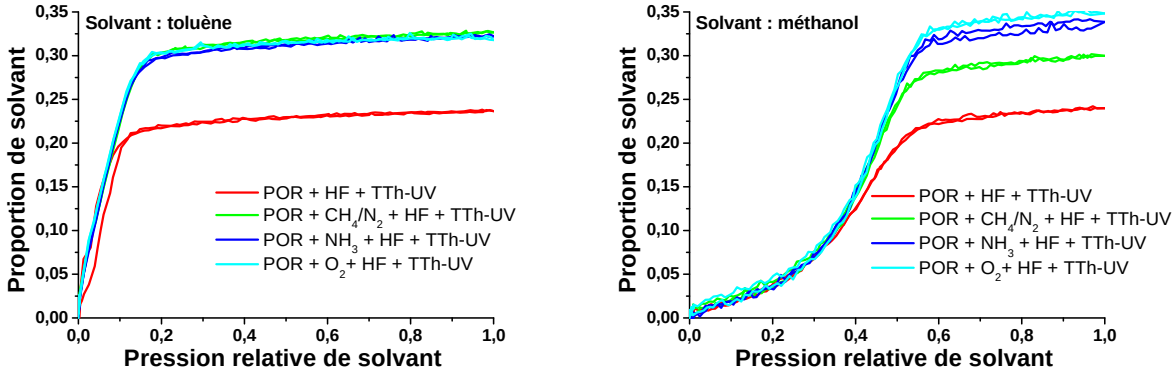
Figure 4.15 – Spectres MIR-FTIR du matériau hybride après procédés plasma, attaque HF et retrait des porogènes dans la région 2600–3200 cm^{-1}.

semble donc pas totalement complet dans ce cas.

Les trois matériaux ayant subi la gravure POR, un post-traitement (CH_4/N_2, NH_3 et O_2), l'attaque HF et le retrait des porogènes, ont tous une porosité supérieure à celle du matériau poreux de référence. Dans le cas du post-traitement en CH_4/N_2 la porosité moyenne mesurée (moyenne des deux solvants) est de 31 % environ. Dans le cas des post-traitements en NH_3 et O_2 cette porosité moyenne est de 33 % environ. Ces résultats montrent donc que les post-traitements améliorent l'efficacité du retrait des porogènes après attaque HF.

Pour expliquer une porosité finale mesurée supérieure à la porosité du matériau poreux de référence deux hypothèses sont envisageables :

- Les épaisseurs des matériaux avant le retrait des porogènes sont respectivement de 108, 103, 80 et 82 nm pour les gravures POR, POR + CH_4/N_2, POR + NH_3 et POR + O_2. Or le temps du procédé de retrait des porogènes est fixe à 12 min, et correspond au temps nécessaire pour passer d'une épaisseur de matériau hybride de 150 à 128 nm (procédé de retrait des porogènes standard). Cette épaisseur plus faible des matériaux avant le procédé de retrait des porogènes peut expliquer la porosité plus grande mesurée puisque le temps du procédé de retrait des porogènes ramené au volume de matériau est plus grand.
- les matériaux ont été exposés à des plasmas dans lesquels des rayonnements UV sont générés (notamment des V-UV pour *Vacuum UltraViolet* de longueur d'onde comprise entre 200 et 100 nm). Ces UV peuvent conduire à une réticulation partielle de la matrice SiOCH du matériau qui se traduit par une porosité plus élevée après le procédé de retrait des porogènes.



(a) **(b)**

Figure 4.16 – Spectres d'absorption et désorption (a) du toluène et (b) du méthanol du matériau hybride après procédés plasmas, attaque HF et recuit thermique assisté par UV.

Tableau 4.2 – Porosité ouverte mesurée par EP pour le matériau hybride après gravure, plasma de post-traitement, attaque HF et retrait des porogènes.

	Solvant	**Porosité ouverte (%)**
Poreux (Référence)	toluène	27,4
Poreux (Référence)	méthanol	26,3
POR + HF + TTh-UV	toluène	23,7
POR + HF + TTh-UV	méthanol	24,0
POR + CH_4/N_2 + HF + TTh-UV	toluène	32,7
POR + CH_4/N_2 + HF + TTh-UV	méthanol	30,0
POR + NH_3 + HF + TTh-UV	toluène	32,2
POR + NH_3 + HF + TTh-UV	méthanol	33,9
POR + O_2 + HF + TTh-UV	toluène	31,8
POR + O_2 + HF + TTh-UV	méthanol	34,8

En résumé, dans le cas d'une intégration du matériau hybride avec libération des porogènes après gravure, les post-traitements en NH_3 et O_2, combinés à un traitement HF après plasma, sont les plus appropriés pour obtenir un retrait des porogènes efficaces. La figure 4.17 schématise le comportement du matériau hybride face aux plasmas, au traitement HF et au retrait de porogènes.

4.2.3 Retrait des porogènes dans les structures intégrées

Les expériences présentées précédemment ont été effectuées sur des pleines plaques. L'effet des plasmas sur le matériau en pleine plaque ou sur les flancs est différent, notamment à cause du bombardement ionique limité sur les flancs des structures par rapport au cas d'une pleine plaque. De plus, dans le cas d'une structure réelle, un masque en nitrure de titane et une couche d'oxyde de silicium sont

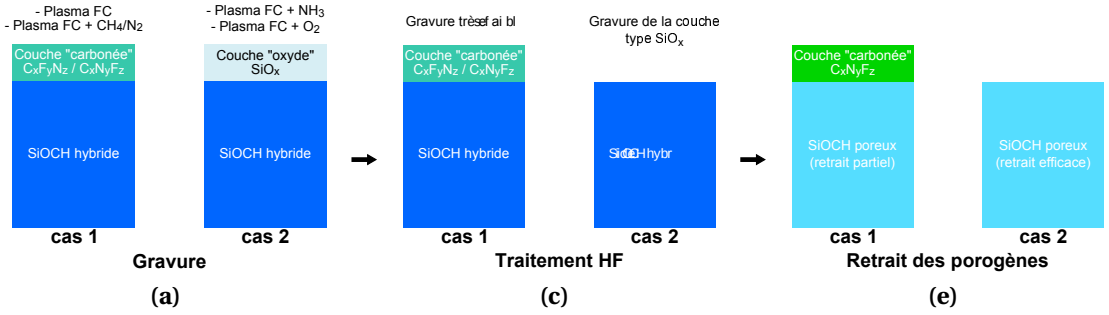


Figure 4.17 – Schéma de l'évolution de la surface du matériau hybride au cours des étapes de (a) gravure, (c) traitement HF et (e) retrait des porogènes (cas 1 : gravure FC ou FC + CH_4/N_2 ; cas 2 : gravure FC + NH_3 ou FC + O_2).

déposés sur le matériau hybride. Les études précédentes sont donc représentatives du fond des tranchées dans le cas d'une intégration sur plusieurs niveaux de métal. Il est donc nécessaire de valider les résultats obtenus en pleine plaque sur des structures réelles.

Pour cela, des structures réelles en technologie 45 nm ont été gravées. Ces plaques ont été exposées à des post-traitements *in situ* (CH_4/N_2, NH_3 et O_2) puis ont subi un nettoyage humide post-gravure standard en acide fluorhydrique + acide glycolique (la concentration en HF et le temps d'immersion sont différents de ceux utilisés en pleine plaque).

Pour déterminer l'efficacité du procédé de retrait des porogènes, des lignes de diélectrique de 500 nm de large ont été observées par CD-AFM avant et après retrait des porogènes (des largeurs de lignes plus faibles n'étant pas accessibles par CD-AFM avec le type de masque utilisé pour ces expériences). Les profils obtenus sont présentés sur la figure 4.18.

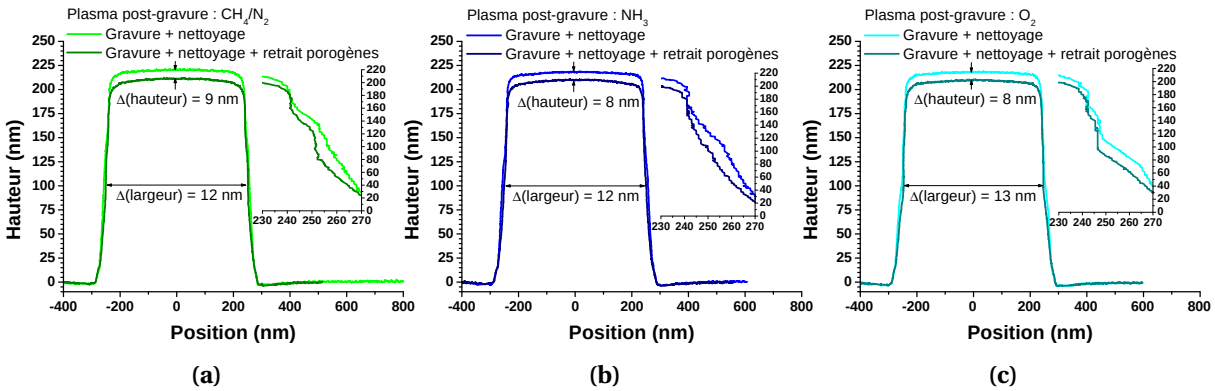


Figure 4.18 – Profils mesurés par CD-AFM avant et après retrait des porogènes sur des structures après plasma POR, post-traitement en (a) CH_4/N_2, (b) NH_3 et (c) O_2, suivi du nettoyage humide.

Pour les trois post-traitements, une variation de la hauteur (8–9 nm) et de la largeur (12–13 nm) des lignes de diélectrique est observée. Le procédé de retrait des porogènes a donc un impact sur le matériau hybride (il est raisonnable d'attribuer les variations au matériau hybride uniquement, le masque en TiN, la couche de SiO_2 et la couche de SiCN n'étant pas impactés par le procédé de recuit assisté thermiquement).

La variation d'épaisseur lors du procédé de libération des porogènes est de 15 % ce qui correspond à une variation du volume du matériau de 15 % également en pleine plaque. Les résultats obtenus par mesure de profil au CD-AFM révèlent une variation du volume de matériau de 8 % pour les trois post-traitements. La variation de volume est donc plus faible que dans le cas du matériau de référence en pleine plaque, mais néanmoins présente, révélant un effet du procédé de retrait des porogènes.

Pour savoir si cette modification du volume du matériau se traduit par l'apparition d'une porosité, les structures ont été caractérisées par ellipsométrie porosimétrique, figure 4.19. Ces caractérisations ne permettent pas de remonter à un taux de porosité mais révèlent le caractère non-poreux (signature ellipsométrique constante) ou poreux (signature ellipsométrique variable avec la pression partielle de solvant) des structures.

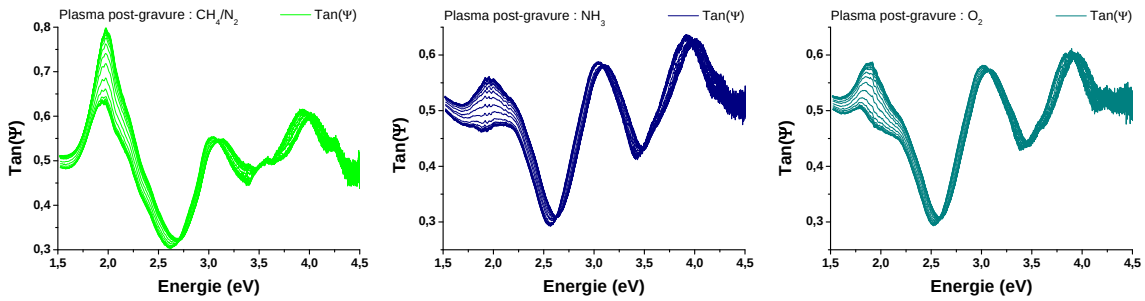


Figure 4.19 – Caractérisation EP des tranchées dans le matériau hybride après retrait des porogènes pour différentes pression de partielles de solvant. Post-traitement en (a) CH_4/N_2, (b) NH_3 et (c) O_2 après la gravure plasma POR suivi par le nettoyage humide.

Les spectres ellipsométriques montrent qu'après libération des porogènes les signatures ellipsométriques varient avec la pression partielle de solvant dans la chambre. Ces résultats confirment le caractère poreux du matériau après traitement. Néanmoins, cette technique ne permet pas de quantifier l'efficacité du retrait des porogènes et ne permet donc pas de remonter à la porosité du matériau final.

4.2.4 Bilan sur l'approche hybride avec libération des porogènes après gravure

Au cours de l'intégration classique, les matériaux poreux sont soumis à des plasmas de gravure conduisant à une dégradation de leurs propriétés. Plus la porosité de ces matériaux est grande, plus ils sont sensibles à une modification par les procédés plasma. L'intérêt de l'approche hybride avec libération de porogènes après gravure est donc d'effectuer les étapes de gravure plasma avec un matériau dense.

Au cours de cette étude nous avons mis en évidence que le matériau hybride est moins dégradé par les procédés de gravure en pleine plaque que son homologue poreux. Bien que les effets des modifications par les plasmas sur les flancs des tranchées soient limités par rapport au effets en pleine plaques (assimilable au fond des tranchées), il est raisonnable de supposer que les modifications sur les flancs seraient également limitées avec le matériau hybride.

La question du retrait des porogènes avec l'approche hybride a été abordée sur le matériau en plein plaque. Ayant choisi une intégration avec un masque en nitrure de titane, l'utilité des post-traitements pour limiter la croissance de résidus post-gravure et relâcher la contrainte d'enchaînement entre les étapes de gravure et de nettoyage est toujours valable. Nous avons donc choisi de déterminer les effets des post-traitements sur le matériau hybride et leur influence sur l'efficacité du retrait des porogènes. Les résultats montrent que la nature de la surface du matériau hybride après gravure conditionne l'efficacité du retrait des porogènes. Dans le cas de l'intégration du matériau poreux, le choix du post-traitement adéquate a été déterminé d'une part par la compatibilité avec le matériau poreux, et d'autre part par l'efficacité à limiter la croissance de résidus, ce qui a conduit à l'implémentation du post-traitement en CH_4/N_2, présentant la meilleure compatibilité [Bou09]. Dans le cas de l'intégration hybride avec retrait des porogènes après gravure, le choix du post-traitement à utiliser est orienté par les propriétés de surface du matériau hybride après plasma puisque les trois post-traitements sont compatibles. En effet, nous avons mis en évidence que la libération des porogènes est limitée par la couche modifiée en surface du matériau hybride. Les post-traitements, correspondant à la dernière étape de gravure plasma vue par le matériau, modifient la surface de celui-ci. Cette couche de surface modifiée doit ensuite être retirée pour permettre un retrait efficace des porogènes, ce que nous avons fait avec une attaque chimique en acide fluorhydrique. Le choix du post-traitement est donc conditionné par sa capacité à former une couche modifiée en surface, après gravure en chimie fluorocarbonée, facilement consommée par

l'attaque HF. C'est pour cela que les post-traitements en NH_3 et O_2, formant en surface du matériau une couche de type SiO_x, consommable par attaque HF, sont recommandés pour cette approche.

Les perspectives pour la poursuite de l'étude de l'approche hybride avec libération des porogènes après gravure, sont de caractériser plus finement les propriétés du matériau sur les flancs de gravure et d'effectuer des tests électriques. Actuellement les matériaux low-k poreux intégrés en production ont des permittivités autours de 2,3–2,5 pour les technologies 45 et 32 nm. Le fait que les matériaux poreux soient actuellement intégrés montre que cette intégration n'est pas encore critique. Cependant, les largeurs des lignes de diélectriques diminuant, le pourcentage relatif de matériau modifié augmente et cette approche hybride pourrait être prometteuse pour des matériaux avec une porosité plus élevée que ceux actuellement intégrés. Elle serait également intéressante pour le cas des structures double-damascènes puisqu'on s'affranchit ainsi des problème de libération des porogènes sous les lignes de cuivre.

La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'approche hybride avec libération de porogènes après métallisation, qui cumule théoriquement l'avantage de graver un matériau « dense », et de le garder « dense » au cours des étapes de dépôt de la barrière métallique, du remplissage cuivre et du polissage mécano-chimique.

4.3 Intégration du matériau hybride avec libération de porogènes après métallisation

Nous avons mis en évidence précédemment que les étapes de gravure ne modifient pas ou peu le matériau hybride. Les étapes sur lesquelles nous nous focalisons dans cette partie sont le polissage mécano-chimique (CMP) et la libération des porogènes après cette étape.

Nous devons en effet, pour valider l'intérêt de cette approche, vérifier que l'étape de CMP ne modifie pas le matériau hybride, que l'étape de retrait des porogènes permet d'obtenir un matériau poreux non modifié et que l'affaissement du matériau pendant la libération n'est pas incompatible avec l'intégration. L'impact du retrait de porogènes sur le cuivre sera également évalué.

4.3.1 Polissage mécano-chimique sur le matériau hybride

Nous évaluons ici l'impact du polissage mécano-chimique avec arrêt sur le matériau hybride dénommé direct-CMP [d]. La modification des matériaux est suivie par MIR-FTIR et par la mesure de la constante diélectrique des matériaux (mesure par la technique de sonde de mercure : caractérisation de la capacité de l'empilement mercure/SiOCH/silicium).

Une étape de CMP a été réalisée en pleine plaque sur un matériau poreux et sur un matériau hybride. Ensuite l'étape de retrait des porogènes a été effectuée sur le matériau hybride. La figure 4.20 présente les analyses MIR-FTIR et la figure 4.21 les résultats de mesure de la constante diélectrique des matériaux.

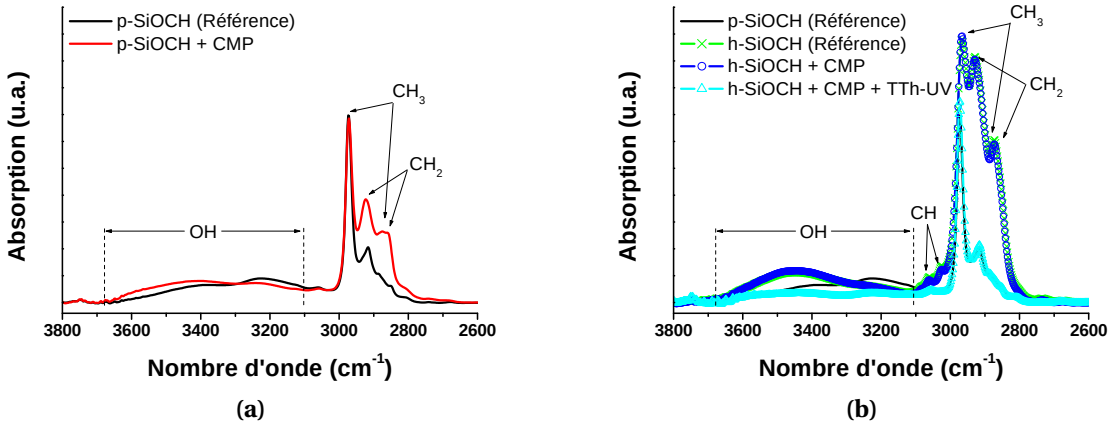


Figure 4.20 – Spectres MIR-FTIR (a) des matériaux poreux avant et après CMP ; et (b) des matériaux hybrides avant et après CMP, et après retrait des porogènes.

Les analyses MIR-FTIR mettent en évidence une augmentation de la quantité de liaisons $-CH_2$ dans le matériau poreux lors de l'étape de polissage mécano-chimique, figure 4.20a. Ce phénomène est connu, et provient de la diffusion d'une partie de la chimie de CMP dans le matériau poreux [Gal08, Cha08]. En effet, la chimie de polissage mécano-chimique est composée de particules abrasives et également d'agents surfactants, composés de chaînes carbonées avec un groupement hydrophile et un groupement hydrophobe, dont le rôle est d'améliorer la mouillabilité du matériau poreux. Ces surfactants peuvent donc diffuser dans le matériau poreux en augmentant ainsi la quantité de liaisons $-CH_2$ dans le matériau, comme schématisé sur la figure 4.22. Cette augmentation de la quantité des liaisons $-CH_2$ dans le matériau poreux cause une augmentation de la constante diélectrique de

d. La direct-CMP consiste à arrêter le polissage sur le matériau low-k, donc en retirant complètement la couche de SiO_2 ou de *capping* déposée à sa surface.

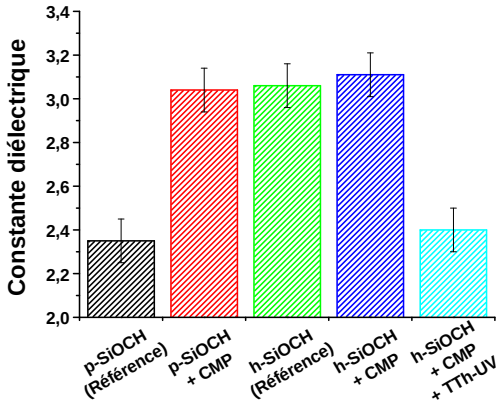


Figure 4.21 – Constante diélectrique des matériaux poreux et hybride après CMP et retrait des porogènes.

ce dernier, d'une valeur de 2,35 à 3,0 environ, figure 4.21. Dans le cas d'une intégration classique du matériau poreux, ce problème est évité (cf. chapitre 1, section 1.4.5) :

- soit par le polissage mécano-chimique qui est stoppé dans la couche de SiO_2 protègeant le low-k ;
- soit par une couche intermédiaire de type SiOCH dense qui est placée entre le low-k et le SiO_2, et la CMP est stoppée dans cette couche.

Dans les deux cas, le matériau poreux n'est pas exposé directement au polissage. En revanche, la constante diélectrique globale du système augmente à cause de la présence de matériau SiO_2 ou du SiOCH dense. Nous pouvons également préciser, que dans le cas d'un empilement p-SiOCH/SiO_2, un plasma d'hélium est utilisé avant le dépôt du SiO_2 pour obtenir une bonne adhésion ; ce plasma a pour effet de densifier la surface du matériau p-SiOCH. Toute la thématique de la direct-CMP, dans ce cas, est de savoir à quel niveau il faut s'arrêter : à la surface du matériau p-SiOCH, dans la partie modifiée ou dans le matériau poreux non modifié.

Enfin, notons qu'il est également possible de réduire la quantité de liaisons $-CH_2$ dans le cas d'une direct-CMP sur le matériau poreux en appliquant un recuit assisté par UV [Cha08].

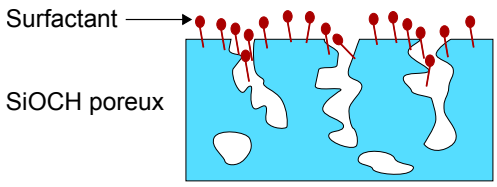


Figure 4.22 – Représentation schématique de la diffusion des surfactants dans le matériau poreux.

Pour le matériau hybride, les analyses MIR-FTIR ne montrent pas de modification du matériau après l'étape de polissage mécano-chimique. Cette observation est confirmée par la mesure de la constante diélectrique qui ne révèle pas d'augmentation, figure 4.21.

Après l'étape de retrait des porogènes sur le matériau hybride, le spectre MIR-FTIR du matériau est identique à celui du matériau poreux de référence. La quantité de liaisons −OH (provenant de silanols ou d'eau condensée dans les pores) est plus faible que pour le matériau poreux de référence. De plus, la constante diélectrique du matériau après retrait des porogènes est quasiment identique à celle du matériau poreux de référence avec une valeur de 2,4. Ces observations confirment donc l'intérêt de l'approche hybride avec libération de porogène après la métallisation, puisqu'il est possible de réaliser une étape de direct-CMP sans modifier les propriétés du matériau hybride et d'obtenir après retrait des porogènes un matériau avec une constante diélectrique identique à celle du matériau poreux de référence.

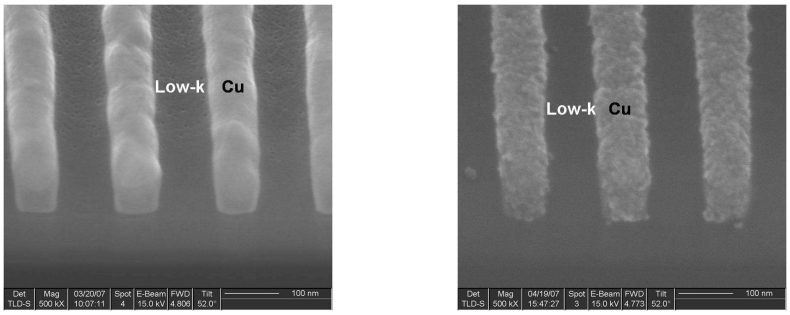
Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de l'étape de retrait des porogènes sur le cuivre des lignes conductrices et la tenue mécanique des structures.

4.3.2 Retrait des porogènes

L'étape de retrait standard des porogènes est réalisée à 400 °C et assistée par un rayonnement UV. Dans le cas de l'approche hybride avec libération des porogènes en fin d'intégration, le cuivre est exposé directement au recuit assisté par UV. Nous devons donc vérifier que ce procédé est compatible avec le cuivre des lignes conductrices et que l'affaissement du matériau hybride lors de cette étape n'entraîne pas de problème de tenue mécanique de la structure.

Dans un premier temps, l'impact du retrait des porogènes a été évalué sur une structure Métal 1 après l'étape de polissage mécano-chimique. La figure 4.23 montre les lignes de cuivre observées au MEB avant et après libération des porogènes. Après l'étape de retrait des porogènes, le cuivre apparaît fortement corrodé. Cette corrosion est attribuée à l'étape de retrait des porogènes. Cette étape est effectuée dans la plateforme de dépôt du matériau SiOCH. La chambre de recuit est maintenue sous vide primaire. Pendant l'étape de recuit assisté par UV, les lignes de cuivre sont directement exposé à l'atmosphère de la chambre. Comme cette chambre est maintenue sous un vide primaire, des traces d'oxygènes sont toujours

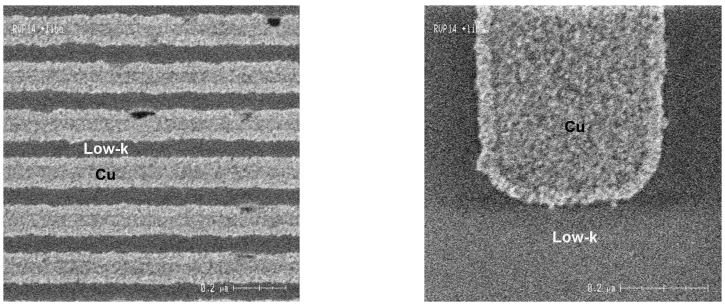
présentes à l'intérieure de la chambre (la chambre est nettoyée par de l'ozone (O_3), ce qui justifie la présence d'oxygène). L'effet combiné d'une température de substrat de 400 °C, d'un vide primaire avec des traces d'oxygène et du rayonnement UV favorise donc la corrosion du cuivre.



(a) **(b)**

Figure 4.23 – Images MEB d'une structure Métal 1 (a) après CMP et (b) après libération des porogènes (400 °C, 12 min).

Cette corrosion du cuivre est incompatible avec une intégration puisqu'elle dégrade les propriétés du cuivre. Pour pallier à cette dégradation du cuivre, une purge de plusieurs minutes en hélium a été effectuée dans la chambre de recuit avant le passage de la plaque afin d'éliminer au maximum l'oxygène résiduel de la chambre. La figure 4.24 montre l'image au CD-SEM de lignes de cuivre après l'étape de recuit assisté par UV. Comme dans le cas précédent sans purge en hélium, les lignes de cuivre sont corrodées.



(a) **(b)**

Figure 4.24 – Images au CD-SEM de lignes de cuivre après retrait des porogènes, avec purge en hélium avant le procédé.

Nous voyons donc que le procédé classique de retrait des porogènes ne peut pas être appliqué tel quel sur les structures avec le cuivre à nu. Différentes méthodes de protection des lignes de cuivre ont donc été testées [e].

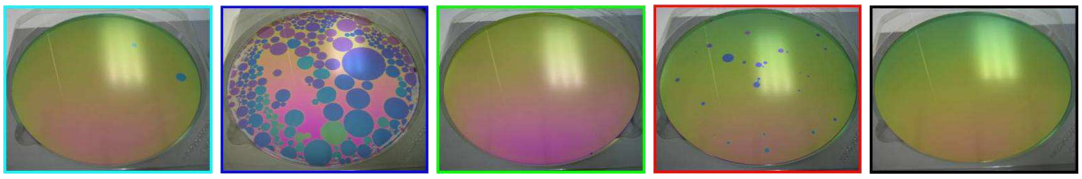
e. Nous n'avons pas d'équipement travaillant sous un vide secondaire avec une source UV pour

Dans un premier temps nous avons évalué la possibilité de retirer les porogènes au travers d'une couche de diélectrique protectrice (pour la protection des lignes de cuivre). Pour cela les couches minces de diélectrique ont été déposées sur le matériau hybride en pleine plaque. Les matériaux ont été choisis pour être compatible avec une intégration complète sur plusieurs niveaux de métal. Les couches de matériau diélectrique évaluées sont présentées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 – Matériaux évaluer pour la protection des lignes de cuivre.

Matériau	épaisseur
SiO_2	40 nm
SiN	40 nm
SiCN	40 nm
SiCN	20 nm
SiCN	10 nm

Le procédé de retrait des porogènes à ensuite été appliqué. La figure 4.25 présente les photos des plaques 300 mm après ce traitement. L'efficacité de celui-ci a été évalué par mesure de FTIR en transmission, figure 4.26.



(a) **(b)** **(c)** **(d)** **(e)**

Figure 4.25 – Photos du matériau hybride après retrait des porogènes (400 °C, 5 min) au travers d'une couche de protection : (a) SiO_2 40 nm, (b) SiN 40 nm, (c) SiCN 40 nm, (d) SiCN 20 nm et (e) SiCN 10 nm.

Sur certaines plaques, après libération porogènes, des cloques apparaissent. L'origine de ces cloques provient de la « remontée » des porogènes pendant le procédé et qui conduit à un arrachement local du matériau utilisé pour la protection. Ce phénomène n'apparaît pas sur toutes les plaques, mais il est incompatible avec une intégration. Le temps de procédé a été fixé à 5 min (contre 12 nm normalement) justement pour pouvoir suivre l'évolution de la surface des plaques. Les analyses T-FTIR, figure 4.26, dans la région des liaisons CH_x permettent de suivre la dégradation des porogènes. Une diminution de la signature des porogènes n'est observée que sur les plaques où des cloques apparaissent (la majorité des porogènes sont retirés pendant les premières minutes du traitement sur des plaques standards, donc la signature quasi-constante des porogènes n'est pas un

expérimenter le procédé de retrait des porogènes.

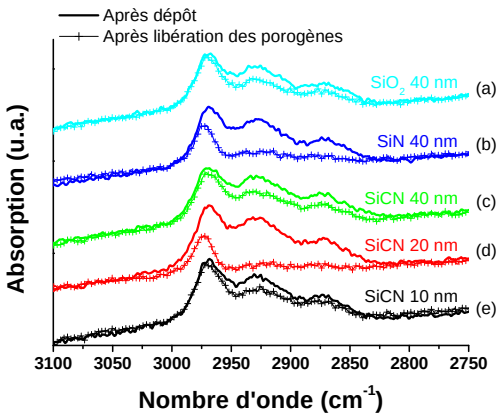


Figure 4.26 – Spectres T-FTIR du matériau hybride avec différentes couches de protection, et après libération des porogènes (400 °C, 5 min).

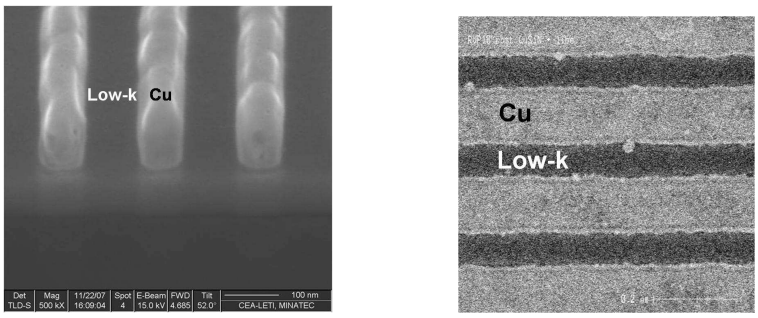
effet dû au temps d'exposition plus faible [Zen07]). Le retrait de porogènes au travers des couches de protection n'est donc pas intégral puisque soit il conduit à la formation de cloques en surface soit il n'est pas efficace [f].

Le retrait des porogènes n'étant pas possible au travers des couches de protection présentées précédemment, nous avons évalué la possibilité de protéger uniquement les lignes de cuivre par un dépôt sélectif. Nous avons à notre disposition deux types de dépôts sélectifs, c'est-à-dire qui ne se dépose que sur les lignes de cuivre : le dépôt de barrière auto-positionnée en CoWP et le dépôt de barrière auto-positionnée en CuSiN [Dec07, Bai08, Chh06]. Ces dépôts ont été initialement développés pour améliorer la résistance du cuivre à l'électromigration. Le premier dépôt de CoWP est effectué par voie électrochimique. Le second dépôt de CuSiN est effectué en trois étapes : un traitement plasma réducteur (NH_3 ou H_2) élimine l'oxyde natif présent à la surface du cuivre, la surface du cuivre est siliciurée par un dépôt CVD sélectif (la décomposition des précurseurs n'a lieu que sur le cuivre) en utilisant un précurseur à base de silicium (SiH_4 ou $SiH(CH_3)_3$) puis un traitement plasma en NH_3 pour former un alliage de type CuSiN/SiN en surface du cuivre.

La figure 4.27 montre la surface du cuivre après retrait des porogènes avec les deux types de barrières auto-positionnées présentées précédemment. Grâce à ces dépôts, le cuivre est protégé pendant l'étape de retrait des porogènes et la surface du cuivre n'est pas corrodée par le procédé.

Le dépôt de barrière auto-positionnée permet donc de protéger le cuivre pendant l'étape de libération des porogènes. Il nous faut maintenant vérifier que

f. Ces résultats peuvent sembler attendus puisque nous avons montré que la libérations des porogènes n'est pas efficace après différents plasmas. Chronologiquement ces résultats ont été obtenus avant de débuter la thématique sur le retrait des porogènes après gravure.



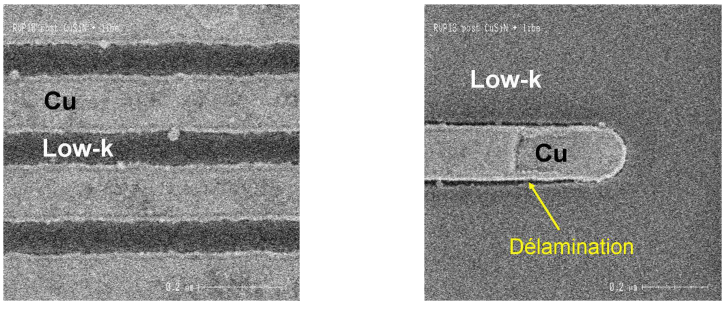
(a) **(b)**

Figure 4.27 – Images des lignes de cuivre après retrait des porogènes : (a) avec dépôt CoWP et (b) avec dépôt CuSiN.

l'affaissement du matériau lors du retrait des porogènes est compatible avec une intégration.

La figure 4.28 présente des images CD-SEM après libération des porogènes sur des structures au niveau Métal 2 avec barrière auto-positionnée en CuSiN. Dans les structures denses (réseau de lignes de cuivre parallèle, figure 4.28a) aucune délamination n'est observée. En revanche, on observe une délamination d'une ligne de cuivre isolée (figure 4.28b). Cette différence provient de la contraction plus faible du volume de matériau diélectrique dans les zones denses.

La variation d'épaisseur de diélectrique attendue pour une telle structure est de 60 nm environ. Cette variation d'épaisseur du matériau hybride lors du retrait de porogènes conduit à l'apparition de contraintes et se traduisent par une délamination au niveau de l'interface barrière en TaN/Ta et diélectrique.



(a) **(b)**

Figure 4.28 – Observations au CD-SEM de lignes de cuivre après l'étape de retrait des porogènes sur une structure Métal 2 avec barrière auto-positonnée en CuSiN : (a) dans une zone dense et (a) pour une ligne de cuivre isolée ; dans ce cas une délamination apparaît au niveau de l'interface barrière métallique et diélectrique.

L'affaissement du diélectrique et la délamination ont été observés par profilométrie. La figure 4.29 montre les résultats obtenus sur une structure Métal 2 avec une barrière auto-positionnée en CuSiN. La différence de hauteur entre le sommet d'une ligne de cuivre et le low-k, avant et après la libération des porogènes, nous permet de remonter à la variation d'épaisseur du low-k. Les mesures de profilométrie montrent que l'épaisseur du matériau diélectrique varie de 60 nm environ au cours de l'étape de libération des porogènes (dans une zone isolée et pour une épaisseur initiale de matériau hybride de 390 nm). Cette variation d'épaisseur correspond à celle obtenue en pleine plaque pour une épaisseur de matériau similaire. Cette variation d'épaisseur fait apparaître des délaminations au niveau des interfaces barrière en TaN/Ta et diélectrique autour d'une ligne de cuivre isolée.

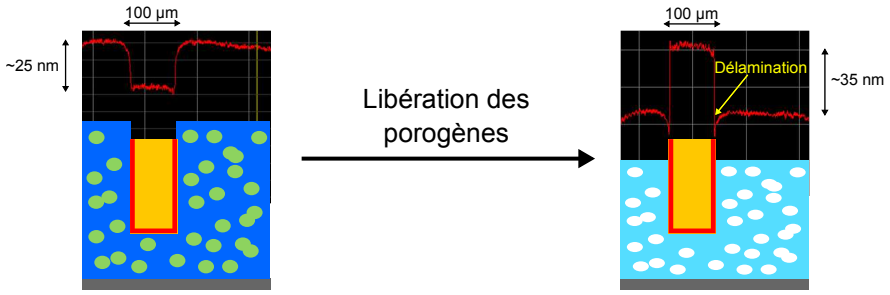


Figure 4.29 – Profilométrie au niveau d'une ligne de cuivre de 100 µm avant et après libération des porogènes sur une structure Métal 2.

La problématique de l'affaissement du matériau est un point déterminant pour la réussite de l'approche hybride avec libération des porogènes en fin d'intégration. Au niveau du Métal 1, correspondant à une structure avec des lignes uniquement, la variation d'épaisseur du low-k est relativement faible (environ 20 nm en technologie 45 nm). En revanche pour les structures des niveaux de métal supérieurs, comprenant un niveau de lignes et un niveau de vias (donc épaisseur totale deux fois plus grande au minimum), la variation d'épaisseur pour une technologie 45 nm est comprise entre 40 et 60 nm et peut donc causer des délaminations au niveau des lignes de cuivre. Pour palier ce problème, deux solutions sont envisageables :

- Au niveau de l'étape de CMP, il est possible en adaptant le slurry d'obtenir des vitesses d'attaque du matériau hybride et du cuivre différentes. Ainsi il est envisageable d'utiliser une chimie de polissage mécano-chimique favorisant l'attaque du cuivre afin de compenser la variation d'épaisseur du matériau hybride lors de l'étape de CMP.
- Le recuit thermique assisté par rayonnement UV conduit à un affaissement du matériau low-k de l'ordre de 15 %. En utilisant un recuit thermique uniquement (450 °C pendant 6 à 8 h), le variation d'épaisseur du matériau

n'est que 5 % car ce type de recuit réticule moins la matrice du matériau [Zen08b, Gou08]. Ainsi, la variation d'épaisseur du matériau hybride est inférieure à 10 nm au niveau Métal 1 et comprise entre 15 et 20 nm pour les niveaux supérieurs de métal. L'inconvénient du recuit thermique seul reste le temps de procédé beaucoup plus long, 6 à 8 h, contre 12 à 20 min pour le recuit assisté par rayonnement UV et des propriétés mécaniques plus faibles.

4.3.3 Caractérisations électriques

À partir de ces résultats, un lot électrique a été réalisé dans le but de valider la faisabilité de cette approche hybride pour un niveau Métal 1, avec trois niveaux de métal supplémentaires avec matériau poreux pour permettre de faire les tests électriques. Le terme de « faisabilité » est important car il ne s'agit pas ici de comparer précisément, au niveau électrique, l'approche hybride de l'approche classique, ce qui nécessiterait un développement plus poussé pour obtenir des largeurs de lignes de dimensions parfaitement équivalentes, une uniformité de gravure du même ordre de grandeur que pour les lots en production, de respecter précisément les temps d'enchaînement entre deux étapes consécutives, d'optimiser chaque étape, etc.

Pour évaluer cette approche, différents schémas d'intégration ont été réalisés en technologie 45 nm sur le premier niveau de métal, pour permettre de positionner l'approche hybride par rapport au schéma d'intégration classique du matériau poreux :

- **Poreux-Réf.** : schéma d'intégration classique du matériau diélectrique poreux avec un dépôt de barrière auto-positionné appelé TSA après l'étape de polissage mécano-chimique (formation d'une couche en surface de type CuSiN à partir de molécule de trisylilamine), et qui constitue notre point de référence (actuellement en cours d'évaluation à STMicroelectronics pour les prochaines technologies) [LF09] ;
- **Poreux** : schéma d'intégration classique du matériau diélectrique poreux avec un dépôt de barrière auto-positionné CuSiN sur le cuivre après l'étape de polissage mécano-chimique [Chh06] ;
- **Hybride + TTh** : schéma d'intégration du matériau hybride avec dépôt de barrière auto-positionnée CuSiN sur le cuivre après l'étape de polissage mécano-chimique et un retrait des porogènes par voie thermique uniquement (recuit à 450 °C pendant 6 h) ;
- **Hybride + TTh-UV** : schéma d'intégration du matériau hybride avec dépôt de barrière auto-positionnée CuSiN sur le cuivre après l'étape de polissage

mécano-chimique et un retrait des porogènes standard thermique assisté par rayonnement UV (400 °C pendant 12 min).

Les étapes de polissage mécano-chimique ont été effectuées sur le site du CEA/Leti avec le support de F. Nemouchi et F. Gaillard (CEA/Leti).

Les caractéristiques électriques sont détaillées dans les parties suivantes[g].

4.3.3.1 Rendement

Les premières caractéristiques électriques détaillées concernent le rendement de chaque plaque. Deux paramètres sont observés : les ouvertures (*open* en anglais), lorsque la résistance d'une ligne de cuivre (serpentin sur 2 mm^2) dépasse un seuil traduisant une ouverture dans les lignes de cuivre, figure 4.30a ; et les courts-circuits (*short* en anglais) lorsque le courant de fuite entre deux peignes inter-digités dépasse un seuil, figure 4.30b.

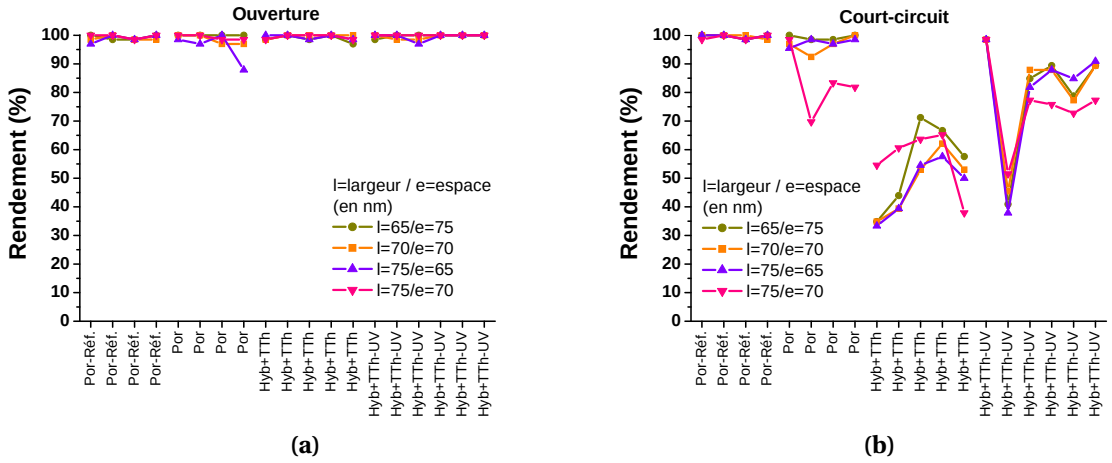


Figure 4.30 – Rendement : (a) des ouvertures de ligne et (b) des courts-circuits pour différentes tailles de structures (dans les deux cas, un rendement de 100 % signifie qu'il n'y a pas d'ouverture/court-circuit).

Les résultats au niveau du rendement des ouvertures montrent que dans l'ensemble le lot électrique est bon, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de problème majeure de remplissage des lignes de cuivre.

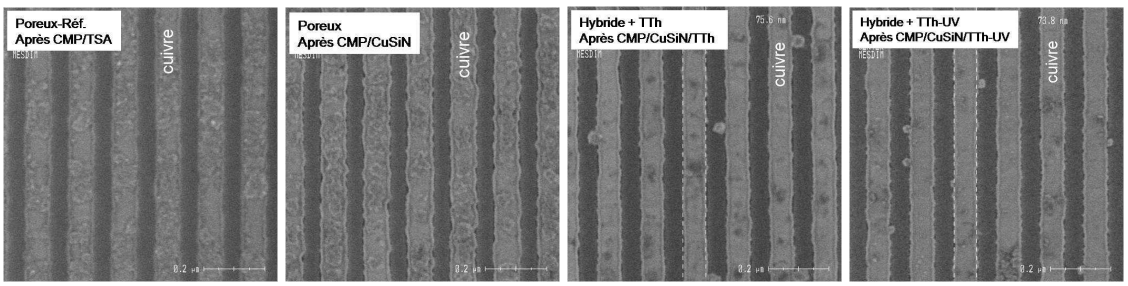
Au niveau de courts-circuits, les plaques de référence avec le matériaux poreux (Poreux-Réf.) ont un rendement proche de 100 %. Les plaques avec le matériaux

g. Le lecteur sera probablement intrigué par l'utilisation du procédé TSA sur les plaques de référence. En réalité, au moment de réaliser ce lot électrique, nous avons eu le choix entre les deux procédés TSA et CuSiN ; comme nous avions testé le dépôt de barrière auto-positionné CuSiN nous avons choisi de continuer avec celui-ci, et nous avons utilisé le procédé TSA sur une partie des plaques de matériau poreux pour comparer les deux types de dépôts. Nous verrons plus loin que le choix du dépôt CuSiN n'était pas forcément le plus judicieux...

poreux et le procédés CuSiN (Poreux) ont un rendement légèrement plus faible que les plaques de référence.

En revanche, les plaques hybrides avec traitement thermique (Hybride + TTh) sont fortement impactées (rendement autour de 50 %), ce qui signifie qu'il y a un fort courant de fuite entre les lignes de cuivre sur ces plaques. Les plaques hybrides avec traitement thermique assisté par UV (Hybride + TTh-UV) présentent un rendement au niveau des court-circuits relativement élevé (autour de 80 %) démontrant l'intérêt du recuit thermique assisté par UV pour cette approche comparé au recuit thermique seul.

La figure 4.31 montre les lignes de cuivre au niveau Métal 1 après libération des porogènes et avant l'étape de dépôt SiCN du niveau supérieur. La présence de particules entre les lignes de cuivre est certainement la cause principale des courts-circuits sur les plaques avec intégration du matériau hybride. Ces particules peuvent provenir soit des lignes de cuivre lors des traitements de recuit (thermique et thermique assisté par UV), soit du polissage mécano-chimique (identique à celui utilisé pour l'intégration standard avec matériau poreux), soit d'un temps d'attente entre métallisation est polissage trop important.



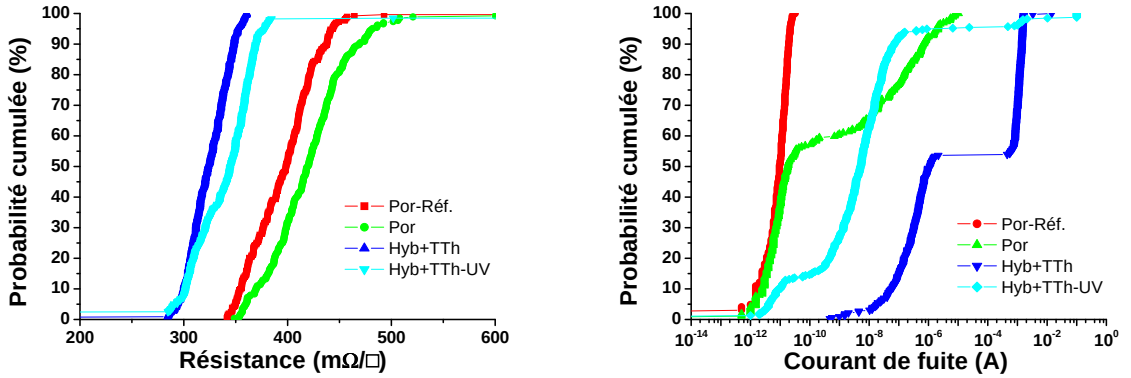
(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Figure 4.31 – Images en vue de dessus des lignes de cuivre au niveau Métal 1 avant dépôt du SiCN : (a) Poreux-Réf., (b) Poreux, (c) Hyrbide + TTh et (d) Hyrbide + TTh-UV.

Les plaques de référence (matériau poreux et procédé TSA, Poreux-Réf.) ont un rendement proche de 100 % au niveau des courts-circuits, meilleur que celui des plaques de matériau poreux avec procédé CuSiN (Por.) ce qui indique que le procédé de siliciuration-nitruration CuSiN), dégrade les propriétés des matériaux diélectriques (information confirmée en interne).

4.3.3.2 Résistance, courant de fuite et produit RC

Les figures 4.32 et 4.33 présentent les mesures de résistance, de courant de fuite et de capacité de couplage en fonction de la résistance d'une ligne de cuivre [h]. Ces paramètres dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des matériaux (permittivité et résistivité), et de la géométrie des structures qui fluctuent sur une plaque, et d'une plaque à l'autre.



(a) (b)

Figure 4.32 – (a) Résistance des lignes de cuivre et (b) courant de fuite entre deux lignes de cuivre (structures définies à 70 nm de largeur et 70 nm d'espace.

La figure 4.32a montre la résistance de lignes de cuivre en fonction de l'intégration choisie. Les plaques hybrides présentent une résistance plus faible que les plaques avec le matériau poreux. De manière similaire, la figure 4.32b présente les mesures de courant de fuite en fonction de l'intégration (c'est à partir de ces données que sont calculés les rendements en court-circuit). Les plaques avec le matériau poreux présentent des courants de fuite plus faible que les plaques hybrides.

Ces deux figures semblent donc indiquer que les variations au niveau de la résistance des lignes et des courants de fuites ont une origine géométrique puisque la résistance des lignes avec l'intégration du matériau poreux est plus forte (inversement proportionnelle à la largeur de la ligne de cuivre, la longueur étant constante sur les structures de test), et que les courants de fuite sont plus faibles (inversement proportionnelle à la distance entre deux lignes de cuivre).

La distinction entre les effets géométriques et les effets liés aux propriétés des

h. La probabilité cumulée (en %) correspond au pourcentage de dispositifs testés ayant une valeur (de résistance ou de courant de fuite) inférieure à la valeur lue en abscisse.

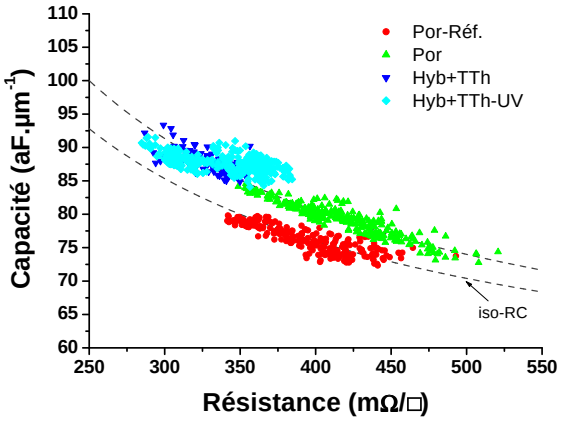


Figure 4.33 – Capacité de couplage entre deux peignes espacés de 70 nm en fonction de la résistance d'un serpentin de 70 nm de largeur.

matériaux est possible en traçant la capacité de couplage inter-ligne en fonction de la résistance des lignes, figure 4.33. En effet, si les points de coordonnées (C,R) sont dispersés, mais suivent une courbe iso-RC telle que $R \times C = constante$, alors la dispersion n'est due qu'à une fluctuation des dimensions des interconnexions (effets géométriques). Le passage d'une iso-RC à une autre correspond donc à une variation des propriétés des matériaux. Sur la figure 4.33, tous les points sont sur une même iso-RC sauf ceux de l'intégration du matériau poreux de référence (Poreux-Réf.) Pour une même valeur de résistance de l'intégration de référence (Poreux-Réf.), la capacité latérale de l'intégration avec CuSiN (Poreux, avec proécédé TSA) augmente, ce qui signifie que le traitement CuSiN modifie le diélectrique entre les lignes de cuivre (*a priori* en surface du diélectrique).

Pour les deux intégrations hybrides, les points se situent sur la même iso-RC que l'intégration du poreux (Poreux), ce qui signifie que les variations sont purement géométriques (à confirmer par des coupes au microscope électronique en transmission).

Ces premiers résultats électriques sont donc très encourageants puisqu'ils permettent de valider la faisabilité de l'approche hybride avec libération des porogènes en fin d'intégration[i]. Bien que ces résultats ne mettent pas en évidence d'amélioration au niveau du produit RC par rapport à l'intégration du matériau poreux, ils ne démontrent pas de dégradation. Les deux stratégies de retraits des

i. Lors de la réalisation de ce lot, la plupart des temps critiques d'enchaînement entre deux étapes ont été dépassés (traitements des plaques sur les sites du CEA/Leti et de STMicroelectronics), et les procédés de gravure (uniformité bord-centre) et de polissage mécano-chimique n'ont pas été optimisés au niveau de ceux de l'intégration standard du matériau poreux.

porogènes — thermique et thermique assisté par UV — apparaissent au niveau du produit RC comme équivalentes. Cependant, les rendements obtenus avec le retrait de porogènes par recuit thermique assisté par UV sont plus élevés, mais il est difficile d'avancer ici des hypothèses pour expliquer cette différence (effet du recuit sur le cuivre / le diélectrique). Des études complémentaires doivent être menées pour répondre à ces questions.

4.3.4 Bilan sur l'approche hybride avec libération des porogènes après métallisation

L'approche hybride avec retrait des porogènes en fin d'intégration constitue une véritable alternative pour les futurs technologies par rapport à l'approche conventionnelle d'intégration d'un matériau poreux. Nous avons mis en évidence que le matériau hybride était moins sensible aux procédés plasmas que son homologue poreux. Au niveau de l'étape de métallisation (dépôt de la barrière et du cuivre), des résultats précédents, obtenus avec un matériau déposé par centrifugation, ont montré un intérêt fort de cette approche pour limiter la diffusion des précurseurs de la barrière [Jou05]. D'autre part, nous avons mis en évidence la possibilité de réaliser une étape de direct-CMP sur le matériau hybride (polissage avec arrêt sur le low-k) sans modifier les caractéristiques du matériau après retrait des porogènes. Les solutions actuelles afin de limiter la modification du matériau poreux par l'étape de polissage mécano-chimique consistent soit à arrêter le polissage dans la couche de SiO_2 de protection, soit à introduire un matériau low-k dense (SiOCH) pour bloquer la diffusion de la chimie, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité intégrée de la structure.

Les deux points critiques, mis en évidence au cours de cette étude, sont d'une part la dégradation de la surface du cuivre et d'autre part l'affaissement du matériau hybride lors de l'étape de retrait des porogènes (thermique ou thermique assisté par UV). La dégradation de la surface du cuivre peut être limitée en utilisant un dépôt de barrière auto-positionnée comme couche protectrice (CoWP, CuSiN, ou un dépôt similaire à partir du précurseur TSA, puisque ce dernier a montré des limites au niveau du courant de fuite une fois intégré[j]). Il serait tout de même intéressant d'évaluer l'impact du procédé de retrait des porogènes sur le cuivre sous vide secondaire, ce qui n'a pu être effectué au cours de ces travaux[k].

j. Le traitement TSA dont le principe de dépôt est similaire pourrait être une solution envisageable, mais nous n'avons pas eu l'occasion de le tester.

k. Notons que ce type de problème a déjà été rencontré par les équipes du CEA/Leti lors d'une

L'affaissement du matériau au cours de l'étape de retrait des porogènes n'est *a priori* pas critique pour le premier niveau de métal au vue de la faible épaisseur de matériau low-k, mais le devient pour les niveaux suivants où la variation d'épaisseur du matériau peut conduire à des ruptures d'adhésion au niveau de l'interface barrière métallique et low-k. Ce problème pourrait être limité en utilisant une chimie de polissage mécano-chimique avec une vitesse d'attaque plus élevé sur le cuivre que le low-k dans le but de compenser une partie de la variation d'épaisseur de matériau diélectrique. Une autre solution possible consiste à appliquer un recuit uniquement thermique pour le retrait des porogènes, ce qui limite l'affaissement du matériau, mais au prix d'un temps de procédé beaucoup plus long, difficilement compatible avec les exigences de rentabilité en microélectronique. La meilleure solution pour palier ce problème serait d'intégrer un matériau ne s'affaissant pas pendant le retrait des porogènes.

Enfin, l'obtention de premiers résultats électriques au niveau Métal 1, avec un matériau déposé par PECVD et pour une technologie 45 nm, confirme le potentiel de cette approche. Il serait intéressant pour la poursuite de ces travaux de comparer les deux approches conventionnelle et hybride pour des matériaux présentant une porosité supérieure.

étude similaire sur un matériau déposé par centrifugation ; la solution retenue était l'utilisation d'un four fonctionnant sous vide secondaire.

Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude des problématiques liées au procédés d'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions. Plus particulièrement, ces recherches ont été focalisées sur les thématiques de la stratégie de masquage (masque métallique ou organique) pour la gravure des interconnexions, de l'intégrité mécanique des structures au cours des étapes de gravure, et de l'évolution de la rugosité de bord de ligne pendant ces mêmes étapes. Enfin, un schéma d'intégration alternatif utilisant un matériau hybride (matrice SiOCH et porogènes) au cours des différents procédés de fabrication a été développé et caractérisé.

Actuellement, deux types de masque sont utilisés pour le transfert des motifs de la résine photosensible dans les matériaux diélectriques pour les technologies CMOS avancées : les masques métalliques en nitrure de titane et les masques organiques à base de matériau carboné.

Le masque métallique en nitrure de titane est actuellement la voie choisie par STMicroelectronics pour la fabrication des interconnexions. Dans un premier temps, la gravure du premier niveau de métal en technologie 45 nm a été développée avec un masque organique déposé par centrifugation. Ces développements au niveau des étapes de gravure ont permis d'obtenir des profils de structures gravées identiques pour les deux approches. Par ailleurs, le masque organique doit être retiré après l'étape de gravure. Ainsi, l'intérêt d'utiliser une chimie de retrait du masque avec un plasma post-décharge avec des chimies réductrices (afin de limiter les modifications du matériau SiOCH poreux) a été mis en évidence.

Dans un second temps, les principales limitations de ces stratégies de masquage ont été évaluées.

La présence du masque en nitrure de titane conduit, après gravure, à la formation de résidus organométalliques (à base de titane). La croissance de ces résidus peut être limitée, voire bloquée en utilisant des plasmas de post-traitement adaptés. D'autre part, il peut apparaître un phénomène de flambage des structures après gravure. Ce phénomène a pour origine la relaxation de la contrainte

résiduelle de compression du masque en nitrure de titane. À partir de simulations et d'expériences, les paramètres déterminants, permettant d'éviter le flambage des structures, ont été évalués. Les facteurs limitant le flambage des structures sont :

- une faible contrainte résiduelle de compression du masque ;
- un fort module d'élasticité des diélectriques.
- une épaisseur de masque faible.

Ainsi des paramètres technologiques favorables ont pu être déterminés pour permettre d'étendre l'utilisation du masque en nitrure de titane aux futures technologies (32 et 28 nm) sans risque de flambage des structures d'interconnexions : diminution de la contrainte du masque par rapport à la technologie 45 nm et réduction de l'épaisseur de 25 à 15 nm.

Le masque organique est quant à lui, intrinsèquement compatible avec les matériaux diélectriques principalement à cause de son mode de dépôt (centrifugation) et sa nature chimique (matériau carboné). En revanche, une étape supplémentaire de retrait du masque après gravure est nécessaire par rapport au masque métallique, qui est lui retiré lors de l'étape de polissage mécano-chimique. Cette étape de retrait du masque est critique puisqu'elle conduit nécessairement à une modification supplémentaire du matériau SiOCH poreux, bien que cette modification puisse être fortement limitée en choisissant un plasma de retrait adapté. Au niveau de l'extension de cette stratégie de masquage, il a été observé, pour des dimensions inférieures à 50 nm, des déformations de profils importantes dues au facétage du masque (moins résistant à la gravure que le masque en nitrure de titane), et à la déformation du masque (« pattern collapse »), attribuée à de faibles propriétés mécaniques du matériau organique et une modification de sa composition chimique par les plasmas de gravure.

L'analyse des résultats obtenus avec les deux types de masque — métallique et organique — semble indiquer un meilleur potentiel du masque métallique en nitrure de titane pour répondre aux exigences de la gravure des interconnexions pour les futures technologies. Néanmoins, le choix de la stratégie reste un compromis entre les avantages et inconvénients des deux approches, et des solutions utilisant les deux types d'approche, notamment pour le cas de la fabrication des structures double-damascènes, peuvent permettre de tirer parti des deux stratégies et ainsi répondre aux exigences de la gravure en terme de compatibilité des matériaux et de contrôle dimensionnel.

L'étude exploratoire menée sur la thématique du transfert de rugosité de bord de ligne à l'aide d'un CD-AFM pour les interconnexions a montré l'intérêt et les limites de cette technique. Les résultats obtenus ont mis en évidence que la varia-

tion de rugosité de bord de ligne entre la résine et la structure gravée n'était pas, ou peu, impactée par les procédés de gravure plasma utilisés.

La capacité du CD-AFM à fournir des informations en fonction de la hauteur démontre donc un potentiel fort de cette technique. En revanche, cette technique se heurte à des limites intrinsèques liées aux problèmes d'interaction pointe-surface et de taille de la sonde. Ainsi la réalisation d'étude statistiques est difficile à mettre en œuvre, de même que l'accès à des tranchées de très faibles dimensions (inférieure à une centaine de nanomètres). Ainsi, l'utilisation du CD-AFM en complément du CD-SEM permettrait un compromis entre avantage et inconvénient de ces deux techniques.

Le second volet de ces travaux de thèse portait sur le développement d'une alternative à l'intégration des matériaux SiOCH poreux, appelée approche hybride, avec un matériau diélectrique déposé par PECVD sur des substrats 300 mm. Dans cette approche hybride, deux schémas d'intégration ont été évalués :

– avec retrait des porogènes après gravure ;
– avec retrait des porogènes après polissage mécano-chimique.

Il a été montré que le matériau hybride (matrice SiOCH + porogènes) était moins sensible aux modifications induites par les plasmas de gravure en pleine plaque que son homologue poreux, démontrant ainsi l'intérêt potentiel de l'approche hybride. L'approche avec retrait des porogènes après gravure présente l'avantage, par rapport à un retrait des porogènes après polissage mécano-chimique, de s'affranchir de la problématique de la tenue mécanique de la structure (délamination au niveau des lignes de cuivre), liée à l'affaissement du matériau lors du retrait des porogènes. L'efficacité du retrait des porogènes est dépendante de l'état de surface du matériau. La présence d'une couche modifiée en surface après gravure a été mise en évidence, bloquant en partie la diffusion des porogènes lors de leur retrait. Pour favoriser le retrait des porogènes après la gravure plasma, une attaque chimique par acide fluorhydrique a été utilisée. La consommation de matériau par cette attaque chimique dépend de la surface du matériau après gravure plasma. Les plasmas de post-traitement en chimie ammoniaque (NH_3) et oxygène (O_2) permettent de former en surface du matériau hybride une couche de type SiO_x gravée par l'acide fluorhydrique et permettant une libération efficace des porogènes du matériau.

L'approche hybride avec retrait des porogènes après l'étape de polissage mécano-chimique permet théoriquement de s'affranchir de la plupart des problématiques de l'intégration des matériaux poreux. En effet, dans ce schéma les différentes étapes d'intégration sont effectuées avec un matériau « dense », limi-

tant les modifications par les étapes de gravure (comme dans le cas du retrait des porogènes après gravure), nettoyage, métallisation et polissage mécano-chimique. Nos études ont montré une amélioration notable au niveau de l'étape de polissage mécano-chimique avec arrêt dans le matériau diélectrique SiOCH hybride par rapport au matériau SiOCH poreux. Les premiers résultats électriques obtenus avec cette approche sont encourageants puisqu'ils sont proches de ceux obtenus dans des conditions similaires avec un matériau poreux dont l'intégration est plus mature.

Ces travaux de thèse ont donc permis de mettre en évidence les limitations des deux types de masques utilisés pour la gravure des diélectrique dans les interconnexions avancées. La poursuite de ces travaux passe par une analyse plus fine des mécanismes de gravure des matériaux dans des structures de dimensions plus réduites afin d'évaluer l'extensibilité de ces approches avec des budgets résine toujours plus faibles, et de caractériser avec précision les mécanismes permettant de limiter la rugosité de bord de ligne des structures après gravure.

Des résultats intéressants ont été obtenus avec les deux approches hybrides présentées. Pour le moment, les matériaux poreux sont encore intégrables avec des permittivités relatives de 2,3 à 2,5 ; mais l'approche hybride, bien que nécessitant de revisiter les schémas d'intégration, pourrait être une solution à plus long terme pour poursuivre la réduction de la permittivité des matériaux intégrés et l'intégration de matériaux plus poreux. Les points importants sur lesquels il est nécessaire de se focaliser pour la poursuite de ces approches sont la caractérisation des matériaux après retrait des porogènes, les moyens de protéger efficacement les lignes de cuivre lors des recuits de libération, et enfin les moyens de limiter l'affaissement des matériaux au cours de cette étape.

Bibliographie

[Alo05] J. C. Alonso, X. M. Díaz-Bucio, L. Pichardo, E. andRodríguez-Fernández, and A. Ortiz, *On the contributions of the electronic polarizability and porosity to the reduction of the refractive index of SiOF films deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, vol. 474(1–2), pp. 294–300 (2005). [DOI: 10.1016/j.tsf.2004.08.078].

[Arn02] V. Arnal, J. Torres, J.-P. Reynard, P. Gayet, C. Vérove, M. Guillermet, and P. Spinelli, *Optimization of CVD dielectric process to achieve reliable ultra low-k air gaps*. Microelectron. Eng., vol. 60(1–2), pp. 143–148 (2002). [DOI: 10.1016/S0167-9317(01)00590-1].

[Arn03] L. Arnaud, T. Berger, and G. Reimbold, *Evidence of grain-boundary versus interface diffusion in electromigration experiments in copper damascene interconnects*. J. Appl. Phys., vol. 93(1), pp. 192–204 (2003). [DOI: 10.1063/1.1527711].

[Bac07] R. Bachelot, *Nanophotolithographie en champ proche*. Techniques de l'ingénieur. Nanostructures, (NM 556) (2007).

[Bai08] F. Bailly, *Limites imposées par les procédés de gravure plasma lors de la réalisation d'une structure double damascène : rugosité en fond de ligne des diélectriques poreux et intégration des barrières auto-positionnées*. Thèse de doctorat, Université de Nantes (2008).

[Bak02] M. R. Baklanov and K. P. Mogilnikov, *Non-destructive characterisation of porous low-k dielectric films*. Microelectron. Eng., vol. 64(1–4), pp. 335–349 (2002). [DOI: 10.1016/S0167-9317(02)00807-9].

[Bak06] M. R. Baklanov and K. Maex, *Porous low dielectric constant materials for microelectronics*. Phil. Trans. R. Soc. A, vol. 364(1838), pp. 201–215 (2006). [DOI: 10.1098/rsta.2005.1679].

[Ban95] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Silsesquioxanes*. Chem. Rev., vol. 95(5), pp. 1409–1430 (1995). [DOI: 10.1021/cr00037a012].

[Ber03a] F. Bernoux, J. P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J. H. Lecat, P. Boher, and J. L. Stehle, *Ellipsométrie. Instrumentation et applications*. Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle, (R 6491) (2003).

[Ber03b] F. Bernoux, J. P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J. H. Lecat, P. Boher, and J. L. Stehle, *Ellipsométrie. Théorie*. Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle, (R 6490) (2003).

[Bes04] W. F. A. Besling, V. Arnal, J. R. Guillaumond, C. Guedj, M. Broekaart, L. L. Chapelon, A. Farcy, L. Arnaud, and J. Torres, *Integration of ALD TaN barriers in porous low-k interconnect for the 45 nm node and beyond; solution to relax electron scattering effect*. In Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International, pp. 325–328 (2004). [DOI: 10.1109/IEDM.2004.1419146].

[Bin86] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett., vol. 56(9), pp. 930–933 (1986). [DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930].

[Bla69] J. R. Black, *Electromigration failure modes in aluminum metallization for semiconductor devices*. Proceedings of the IEEE, vol. 57(9), pp. 1587–1594 (1969).

[Bog00] K. H. A. Bogart, F. P. Klemens, M. V. Malyshev, J. I. Colonell, V. M. Donnelly, J. T. C. Lee, and J. M. Lane, *Mask charging and profile evolution during chlorine plasma etching of silicon*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 18(1), pp. 197–206 (2000). [DOI: 10.1116/1.582157].

[Bou09] R. Bouyssou, *Traitements plasmas post gravure pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions en microélectronique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2009).

[Bra04] A. E. Braun, *Dielectric etch faces material, process choices*. Semicond. Int., (6) (2004).

[Bri83] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley & Sons (1983).

[Bru06] G. Brunoldi, K. J. Kozaczek, B. Gittleman, and T. Marangon, *Impact of narrow trench geometries on copper film crystallography*. Microelectron. Eng., vol. 83(11–12), pp. 2208–2212 (2006). [DOI: 10.1016/j.mee.2006.10.005].

[Cal03] J. M. Calvert and M. K. Gallagher, *A new approach to ultralow-k dielectrics*. Semicond. Inter., vol. 26(12), pp. 56–60 (2003).

[Car08] V. Carreau, *Contrôle microstructural du cuivre aux dimensions nanométriques : application à la maîtrise de la résistivité des interconnexions en microélectronique*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble (2008).

[Cha02] T. C. Chang, Y. S. Mor, P. T. Liu, T. M. Tsai, C. W. Chen, Y. J. Mei, and S. M. Sze, *Recovering dielectric loss of low dielectric constant organic siloxane during the photoresist removal process*. J. Electrochem. Soc., vol. 149(8), pp. F81–F84 (2002). [DOI: 10.1149/1.1485776].

[Cha06] L. L. Chapelon, J. Vitiello, D. Neira, J. Torres, J. C. Royer, D. Barbier, F. Naudin, G. Tas, P. Mukundhan, and J. Clerico, *Measuring the Young's modulus of ultralow-k materials with the non destructive picosecond ultrasonic method*. Microelectron. Eng., vol. 83(11–12), pp. 2346–2350 (2006). [DOI: 10.1016/j.mee.2006.10.033].

[Cha07] H. Chaabouni, L. L. Chapelon, M. Aimadeddine, J. Vitiello, A. Farcy, R. Delsol, P. Brun, D. Fossati, V. Arnal, T. Chevolleau *et al.*, *Sidewall restoration of porous ultra low-k dielectrics for sub-45 nm technology nodes*. Microelectron. Eng., vol. 84(11), pp. 2595–2599 (2007). [DOI: 10.1016/j.mee.2007.05.029].

[Cha08] H. Chaabouni, G. Imbert, L. L. Chapelon, D. Fossati, C. Licitra, T. Chevolleau, O. Joubert, and P. Ancey, *Dielectric recoveries on direct CMP damaged SiOC:H ultra low k materials*. In Advanced Metallization Conference (AMC) (2008).

[Che01] C.-H. Chen, Y.-K. Fang, C.-S. Lin, C.-W. Yang, and J.-C. Hsieh, *A novel multilevel interconnect scheme with air as low K inter-metal dielectric for ultradeep submicron application*. Solid-State Electron., vol. 45(1), pp. 199–203 (2001). [DOI: 10.1016/S0038-1101(00)00192-1].

[Che08a] F. Chen, J. R. Lloyd, K. Chanda, R. Achanta, O. Bravo, A. Strong, P. S. McLaughlin, M. Shinosky, S. Sankaran, E. Gebreselasie *et al.*, *Line edge roughness and spacing effect on low-k TDDB characteristics*. In International Reliability and Physics Symposium Proceedings (2008).

[Che08b] T. Chevolleau, T. David, N. Possémé, M. Darnon, F. Bailly, R. Bouyssou, J. Ducoté, D. Eon, L. Vallier, and O. Joubert, *Plasma challenges of porous SiOCH patterning for advanced interconnect technological nodes*. In American Vacuum Society (AVS) (2008).

[Chh06] S. Chhun, *Étude des propriétés et de l'intégration de barrières auto-positionnées sur cuivre formées par des procédés de siliciuration et de dépôts auto-catalytiques dans les interconnexions des circuits intégrés microélectroniques des générations 45 nm*. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2006).

[Cho07] S.-J. Choi, *Novel spin-on hard mask with Si-containing bottom antireflective coating for nanolithography*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 25(3), pp. 868–872 (2007). [DOI: 10.1116/1.2732740].

[Cob79a] J. W. Coburn and H. F. Winters, *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching*. J. Appl. Phys., vol. 50(5), pp. 3189–3196 (1979). [DOI: 10.1063/1.326355].

[Cob79b] J. W. Coburn and H. F. Winters, *Plasma etching—A discussion of mechanisms*. J. Vac. Sci. Technol., vol. 16(2), pp. 391–403 (1979). [DOI: 10.1116/1.569958].

[Czu98] 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, vol. 16(3), pp. 1051–1058 (1998). 10.1116/1.590008.

[d'A92] R. d'Agostino, F. Fracassi, and C. Pacifico, *Dry etching of Ti in chlorine containing feeds*. J. Appl. Phys., vol. 72(9), pp. 4351–4357 (1992). [DOI: 10.1063/1.352199].

[Daa07] R. Daamen, P. H. L. Bancken, V. H. Nguyen, A. Humbert, G. J. A. M. Verheijden, and R. J. O. M. Hoofman, *The evolution of multi-level air gap integration towards 32 nm node interconnects*. Microelectron. Eng., vol. 84(9–10), pp. 2177–2183 (2007). [DOI: 10.1016/j.mee.2007.04.119].

[Dal93] T. J. Dalton, J. C. Arnold, H. H. Sawin, S. Swan, and D. Corliss, *Microtrench formation in polysilicon plasma etching over thin gate oxide*. J. Electrochem. Soc., vol. 140(8), pp. 2395–2401 (1993). [DOI: 10.1149/1.2220831].

[Dal00] M. Dalibart and L. Servant, *Spectroscopie dans l'infrarouge*. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, (P 2845) (2000).

[Dar06] M. Darnon, T. Chevolleau, D. Eon, L. Vallier, J. Torres, and O. Joubert, *Etching characteristics of TiN used as hard mask in dielectric etch process*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 24(5), pp. 2262–2270 (2006). [DOI: 10.1116/1.2338048].

[Dar07a] M. Darnon, *Les procédés par plasmas impliqués dans l'intégration des matériaux SiOCH poreux pour les interconnexions en microélectronique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2007).

[Dar07b] M. Darnon, T. Chevolleau, O. Joubert, S. Maitrejean, J. C. Barbe, and J. Torres, *Undulation of sub-100 nm porous dielectric structures: A mechanical analysis*. Appl. Phys. Lett., vol. 91(19), p. 194 103 (2007). [DOI: 10.1063/1.2805774].

[Dav96] K. M. Davis and M. Tomozawa, *An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses*. J. Non-Cryst. Solids, vol. 201(3), pp. 177–198 (1996). [DOI: 10.1016/0022-3093(95)00631-1].

[Dav06] T. David, D. Perret, M. Darnon, D. Eon, F. Bailly, T. Chevolleau, D. Louis, G. Passemard, and O. Joubert, *Low-k patterning using a tri-layer resist approach*. In Material for Advanced Metallization (MAM) (2006).

[Dav08] T. David, *Communication interne* (2008).

[DB99] S. Delmas-Bendhia, F. Caignet, E. Sicard, and M. Roca, *On-chip sampling in CMOS integrated circuits*. IEEE Trans. Electromagn. Compat., vol. 41(4), pp. 403–406 (1999). [DOI: 10.1109/15.809837].

[Dec07] T. Decorps, *Barrières métalliques auto-alignées déposées par voie electroless pour la fabrication des interconnexions au nœud 32 nm : étude électrochimique, propriétés physico-chimiques et enjeux technologiques*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble (2007).

[Det03] X. Detter, R. Palla, I. Thomas-Boutherin, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and L. Vallier, *Impact of chemistry on profile control of resist masked silicon gates etched in high density halogen-based plasmas*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 21(5), pp. 2174–2183 (2003). [DOI: 10.1116/1.1612932].

[Duc98a] T. M. Duc, *Analyse de surface par ESCA. Analyse élémentaire et applications*. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, (P 2626) (1998).

[Duc98b] T. M. Duc, *Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation*. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, (P 2625) (1998).

[Eon07] D. Eon, M. Darnon, T. Chevolleau, T. David, L. Vallier, and O. Joubert, *Etch mechanisms of hybrid low-k material (SiOCH with porogen) in fluorocarbon based plasma*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 25(3), pp. 715–720 (2007). [DOI: 10.1116/1.2723756].

[Erc09] P. Ercius, L. M. Gignac, C. K. Hu, and D. A. Muller, *Three-dimensional measurement of line edge roughness in copper wires using electron tomography*. Microsc. Microanal., vol. 15(3), pp. 244–250 (2009). [DOI: 10.1017/S143192760909028X].

[Fab06] A.-L. Fabre, J. Foucher, M. Poulingue, P. Fabre, and G. Sundaram, *Landing energy influence on CD-SEM measurement precision and accuracy*. In Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XX (SPIE), vol. 6152, p. 61524J (SPIE, 2006). [DOI: 10.1117/12.660267].

[Fay02] M. Fayolle, J. Torres, G. Passemard, F. Fusalba, G. Fanget, D. Louis, M. Assous, O. Louveau, M. Rivoire, K. Haxaire *et al.*, *Integration of Cu/SiOC in Cu dual damascene interconnect for 0.1-*µm*technology*. Microelectron. Eng., vol. 64(1–4), pp. 35–42 (2002). [DOI: 10.1016/S0167-9317(02)00769-4].

[Fou00] R. Fournié and R. Coelho, *Diélectriques : Bases théoriques*. Techniques de l'ingénieur. Génie électrique, (D 2300) (2000).

[Fua01a] 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. B, vol. 19(6), pp. 2223–2230 (2001). [DOI: 10.1116/1.1420492].

[Fua01b] D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, and M. Bonvalot, *High density plasma etching of low k dielectric polymers in oxygen-based chemistries*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 19(2), pp. 447–455 (2001). [DOI: 10.1116/1.1358856].

[Gai06] F. Gaillard, J. de Pontcharra, L. G. Gosset, P. Lyan, D. Bouchu, R. Daamen, O. Louveau, P. Besson, G. Passemard, and J. Torres, *Chemical etching solutions for air gap formation using a sacrificial oxide/polymer approach*. Microelectron. Eng., vol. 83(11–12), pp. 2309–2313 (2006). [DOI: 10.1016/j.mee.2006.10.021].

[Gal08] S. Gall, C. Euvrard, S. Petitdidier, and M. Rivoire, *Investigation of copper CMP induced porous low-k film degradation for 45 nm technology and beyond*. In International conference on Chemical-Mechanical Polish, CMP-MIC (2008).

[Ger07] C. Gerbelot, *Caractérisation des modifications des diélectriques après les procédés plasma (gravure et traitement)*. Rapport de master, Polytech'Grenoble (2007).

[Gia02] K. P. Giapis, G. S. Hwang, and O. Joubert, *The role of mask charging in profile evolution and gate oxide degradation*. Microelectron. Eng., vol. 61–62, pp. 835–847 (2002). [DOI: 10.1016/S0167-9317(02)00459-8].

[Gol04] D. L. Goldfarb, A. P. Mahorowala, G. M. Gallatin, K. E. Petrillo, K. Temple, M. Angelopoulos, S. Rasgon, H. H. Sawin, S. D. Allen, M. C. Lawson *et al.*, *Effect of thin-film imaging on line edge roughness transfer to underlayers during etch processes*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 22, p. 647 (2004).

[Gos03] L. G. Gosset, V. Arnal, P. Brun, M. Broekaart, C. Monget, N. Casanova, M. Rivoire, J. C. Oberlin, and J. Torres, *Integration of SiOC air gaps in copper interconnects*. Microelectron. Eng., vol. 70(2–4), pp. 274–279 (2003). [DOI: 10.1016/S0167-9317(03)00438-6].

[Gos05] L. G. Gosset, A. Farcy, J. de Pontcharra, P. Lyan, R. Daamen, G. J. A. M. Verheijden, V. Arnal, F. Gaillard, D. Bouchu, P. H. L. Bancken *et al.*, *Advanced Cu interconnects using air gaps*. Microelectron. Eng., vol. 82(3–4), pp. 321–332 (2005). [DOI: 10.1016/j.mee.2005.07.014].

[Gou00] A. Goullet, C. Vallée, A. Granier, and G. Turban, *Optical spectroscopic analyses of OH incorporation into SiO_2 films deposited from O_2/tetraethoxysilane plasmas*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 18(5), pp. 2452–2458 (2000). [DOI: 10.1116/1.1287152].

[Gou07] O. Gourhant, V. Jousseaume, L. Favennec, A. Zenasni, P. Maury, L. Mage, P. Gonon, and G. Vincent, *Extendibility of the PECVD porogen approach for ULK materials*. In Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 990, pp. 45–50 (2007).

[Gou08] O. Gourhant, *Élaboration et caractérisation de matériaux à très faible constante diélectrique de type a−SiOCH élaborés par PECVD : application aux interconnexions des circuits intégrés*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2008).

[Gra09] R. Gras, *Intégration de cavités d'air et de barrières auto-positionnées dans des architectures alternatives d'interconnexions en microélectronique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2009).

[Gri99] A. Grill and V. Patel, *Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from tetramethylsilane*. J. Appl. Phys., vol. 85(6), pp. 3314–3318 (1999). [DOI: 10.1063/1.369677].

[Gri03] A. Grill and D. A. Neumayer, *Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization*. J. Appl. Phys., vol. 94(10), pp. 6697–6707 (2003). [DOI: 10.1063/1.1618358].

[Gue04] J. P. Gueneau de Mussy, O. Richard, G. Beyer, and K. Maex, *Selective sidewall air-gap integration for deep submicrometer interconnects*. Electrochem. Solid-State Lett., vol. 7(11), pp. G286–G289 (2004). [DOI: 10.1149/1.1808094].

[Han01] L. M. Han, J.-S. Pan, S.-M. 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*. J. Electrochem. Soc., vol. 148(7), pp. F148–F153 (2001). [DOI: 10.1149/1.1375797].

[Har89] M. A. Hartney, D. W. Hess, and D. S. Soane, *Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 7(1), pp. 1–13 (1989). [DOI: 10.1116/1.584440].

[Hat06] B. D. Hatton, K. Landskron, W. J. Hunks, M. R. Bennett, D. Shukaris, D. D. Perovic, and G. A. Ozin, *Materials chemistry for low-k materials*. Mater. Today, vol. 9(3), pp. 22–31 (2006). [DOI: 10.1016/S1369-7021(06)71387-6].

[Hau06] P. H. Haumesser, S. Maîtrejean, A. Roule, and G. Passemard, *Copper deposition: challenges at 32nm*. Semicond. Fabtech, vol. 29, pp. 108–114 (2006).

[Hoo05] R. J. O. M. Hoofman, G. J. A. M. Verheijden, J. Michelon, F. Iacopi, Y. Travaly, M. R. Baklanov, Z. Tökei, and G. P. Beyer, *Challenges in the implementation of low-k dielectrics in the back-end of line*. Microelectron. Eng., vol. 80, pp. 337–344 (2005). [DOI: 10.1016/j.mee.2005.04.088].

[Hoo06] R. J. O. M. Hoofman, R. Caluwaerts, J. Michelon, P. H. Bernabé, J. P. G. de Mussy, C. Bruynseraede, J. M. Lee, S. List, P. H. L. Bancken, and G. Beyer, *Self-aligned multi-level air gap integration*. Microelectron. Eng., vol. 83(11–12), pp. 2150–2154 (2006). [DOI: 10.1016/j.mee.2006.09.025].

[How91] B. J. Howard and C. Steinbrüchel, *Reactive ion etching of copper in $SiCl_4$-based plasmas*. Appl. Phys. Lett., vol. 59(8), pp. 914–916 (1991). [DOI: 10.1063/1.106299].

[HR04] C. S. Hau-Riege, *An introduction to Cu electromigration*. Microelectron. Reliab., vol. 44(2), pp. 195–205 (2004). [DOI: 10.1016/j.microrel.2003.10.020].

[Hsu06] Y. L. Hsu, Y. K. Fang, Y. T. Chiang, S. F. Chen, C. Y. Lin, T. H. Chou, and S. H. Chang, *Failure mechanism of electromigration in via sidewall for copper dual damascene interconnection*. J. Electrochem. Soc., vol. 153(8), pp. G782–G786 (2006). [DOI: 10.1149/1.2209588].

[Hul99] R. Hull, *Properties of crystalline silicon* (Institution of Electrical Engineers, 1999).

[IBM07] *IBM airgap microprocessor* (2007). `http://www-03.ibm.com/press/us/en/photos.wss`, consultée le 19/10/2009.

[ITR09] *ITRS, International Technology Roadmap for Semiconductor* (2009). `http://www.itrs.net/`.

[Jan00] C. Janowiak, S. Ellingboe, and I. Morey, *Etching of organic low dielectric constant material SiLK™ on the Lam Research Corporation 4520XLE™*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 18(4), pp. 1859–1863 (2000). [DOI: 10.1116/1.582436].

[Jou05] V. Jousseaume, M. Assous, A. Zenasni, S. Maitrejean, B. Remiat, P. Leduc, H. Trouve, C. Le Cornec, M. Fayolle, A. Roule *et al.*, *Cu/ULK (k=2.0) integration for 45 nm node and below using an improved hybrid material with conventional BEOL processing and a late porogen removal*. In IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC), pp. 60–62 (2005).

[Jou07] V. Jousseaume, L. Favennec, A. Zenasni, and O. Gourhant, *Porous ultra low k deposited by PECVD: From deposition to material properties*. Surf. Coat. Technol., vol. 201(22–23), pp. 9248–9251 (2007). [DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.04.105].

[Jou09] V. Jousseaume, G. Rolland, D. Babonneau, and J. P. Simon, *Influence of polymer porogens on the porosity and mechanical properties of spin coated Ultra Low k dielectrics*. Thin Solid Films, vol. 517(15), pp. 4413–4418 (2009). [DOI: 10.1016/j.tsf.2009.02.084].

[Kam07] H. Kampé, O. Hubert, D. David, and P. Martin, *Extraction d'inductances parasites et re-simulation pour circuits intégrés RF*. In MajeSTIC, 2, pp. 87–94 (Schedae, 2007).

[Kim85] M. Kimizuka and K. Hirata, *Pattern profile control of polysilicon plasma etching*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 3(1), pp. 16–19 (1985). [DOI: 10.1116/1.583203].

[Kim00] 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), pp. 1216–1219 (2000). [DOI: 10.1116/1.582328].

[Koh00] P. A. Kohl, D. M. Bhusari, M. Wedlake, C. Case, F. P. Klemens, J. Miner, B.-C. Lee, R. J. Gutmann, and R. Shick, *Air-gaps in 0.3* μm*electrical interconnections*. IEEE Electron Device Lett., vol. 21(12), pp. 557–559 (2000). [DOI: 10.1109/55.887464].

[Kum06] R. Kumar, T. K. S. Wong, B. R. Murthy, Y. H. Wang, and N. Balasubramanian, *Effects of plasma treatments on ultralow-k dielectric film and Ta barrier properties in Cu damascene processing*. J. Electrochem. Soc., vol. 153(5), pp. G420–G427 (2006). [DOI: 10.1149/1.2180707].

[Lan03] M. W. Lane, E. G. Liniger, and J. R. Lloyd, *Relationship between interfacial adhesion and electromigration in Cu metallization*. J. Appl. Phys., vol. 93(3), pp. 1417–1421 (2003). [DOI: 10.1063/1.1532942].

[Le05] Q. T. Le, M. R. Baklanov, E. Kesters, A. Azioune, H. Struyf, W. Boullart, J.-J. Pireaux, and S. Vanhaelemeersch, *Removal of plasma-modified low-k layer using dilute HF: influence of concentration*. Electrochem. Solid-State Lett., vol. 8(7), pp. F21–F24 (2005). [DOI: 10.1149/1.1928234].

[Lee97] S.-K. Lee, S.-S. Chun, C. Hwang, and W.-J. Lee, *Reactive ion etching mechanism of copper film in chlorine-based electron cyclotron resonance plasma*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 36(Part 1, No. 1A), pp. 50–55 (1997). [DOI: 10.1143/JJAP.36.50].

[Leh80] H. W. Lehmann and R. Widmer, *Dry etching for pattern transfer*. J. Vac. Sci. Technol., vol. 17(5), pp. 1177–1183 (1980). [DOI: 10.1116/1.570635].

[Leu06] L. H. A. Leunissen, W. Zhang, W. Wu, and S. H. Brongersma, *Impact of line edge roughness on copper interconnects*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 24(4), pp. 1859–1862 (2006). [DOI: 10.1116/1.2217974].

[LF09] Y. Le Friec, W. Ye, V. Zubkov, G. Conti, M. Y. Shek, L.-Q. Xia, D. R. Witty, S. Chhun, L. Arnaud, E. Petitprez *et al.*, *Electro-migration improvement for 40nm and below through diffusion barrier interface engineering*. In Advanced Metallization Conference (AMC) (2009).

[Lic08] C. Licitra, F. Bertin, M. Darnon, T. Chevolleau, C. Guedj, S. Cetre, H. Fontaine, A. Zenasni, and L. L. Chapelon, *Evaluation of ellipsometric porosimetry for in-line characterization of ultra low-k dielectrics*. Phys. Status Solidi C, vol. 5(5), pp. 1278–1288 (2008). [DOI: 10.1002/pssc.200777776].

[Lie05] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing* (Wiley-Blackwell, 2005).

[Lin99] M. Lin, C. Y. Chang, T. Y. Huang, and M.-L. Lin, *A multilevel interconnect technology with intrametal air gap for high-performance 0.25-*μm*-and-beyond devices manufacturing*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 38(Part 1, No. 11), pp. 6240–6246 (1999). [DOI: 10.1143/JJAP.38.6240].

[Liu07] J. Liu, W. Kim, J. Bao, H. Shi, W. Baek, and P. S. Ho, *Restoration and pore sealing of plasma damaged porous organosilicate low k dielectrics with phenyl containing agents*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 25(3), pp. 906–912 (2007). [DOI: 10.1116/1.2738489].

[Lou04] O. Louveau, C. Bourlot, A. Marfoure, I. Kalinovski, J. Su, G. Hills, and D. Louis, *Dry ashing process evaluation for porous ULK films*. Microelectron. Eng., vol. 73–74, pp. 351–356 (2004). [DOI: 10.1016/j.mee.2004.02.066].

[Luè09] O. Luère, *Analyse des différentes stratégies de procédés de gravure grille métal – high k pour les nœuds technologiques 45 nm et 32 nm*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2009).

[Mae03] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanovitskaya, *Low dielectric constant materials for microelectronics*. J. Appl. Phys., vol. 93, pp. 8793–8841 (2003). [DOI: 10.1063/1.1567460].

[Mai04a] G. Maier, *The search for low-ε and ultra-low-ε dielectrics: how far can you get with polymers? Part 1: Background*. IEEE Electr. Insul. Mag., vol. 20(2), pp. 6–17 (2004). [DOI: 10.1109/MEI.2004.1283257].

[Mai04b] G. Maier, *The search for low-ε and ultra-low-ε dielectrics: how far can you get with polymers? Part 2: materials, structures, properties*. IEEE Electr. Insul. Mag., vol. 20(3), pp. 6–24 (2004). [DOI: 10.1109/MEI.2004.1307082].

[Maî06] S. Maîtrejean, R. Gers, T. Mourier, A. Toffoli, and G. Passemard, *Experimental measurements of electron scattering parameters in Cu narrow lines*. Microelectron. Eng., vol. 83(11–12), pp. 2396–2401 (2006). [DOI: 10.1016/j.mee.2006.10.044].

[Mar94] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe, *Method for imaging sidewalls by atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett., vol. 64(19), pp. 2498–2500 (1994). [DOI: 10.1063/1.111578].

[Mat] `http://www.matweb.com/`, consultée le 03/05/2010.

[MEM] `http://www.memsnet.org/`, consultée le 03/05/2010.

[Moo65] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics, vol. 38(8) (1965).

[Mou92] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN (1992).

[Mur93] S. P. Murarka, J. Steigerwald, and R. J. Gutmann, *Inlaid copper multilevel interconnections using planarization by chemical-mechanical polishing*. MRS Bull., vol. 18(6), pp. 46–51 (1993).

[Mur05] R. Murthy, Y. W. Chen, A. Krishnamoorthy, and X. T. Chen, *SiLK™ etch optimization and electrical characterization for 0.13* µm *interconnects*. Microelectron. Reliab., vol. 45(3–4), pp. 507–516 (2005). [DOI: 10.1016/j.microrel.2004.06.005].

[Nag03] H. Nagai, Y. Maeda, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto, *Effects of oxygen and nitrogen atoms on SiOCH film etching in ultrahigh-frequency plasma*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 42, pp. L326–L328 (2003). [DOI: 10.1143/JJAP.42.L326].

[Nog05] J. Noguchi, *Dominant factors in TDDB degradation of Cu interconnects*. IEEE Trans. Electron Devices, vol. 52(8), pp. 1743–1750 (2005). [DOI: 10.1109/TED.2005.851849].

[Oeh94] G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, and M. Haverlag, *Fluorocarbon high-density plasmas. I. Fluorocarbon film deposition and etching using CF_4 and CHF_3*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 12(2), pp. 323–332 (1994). [DOI: 10.1116/1.578876].

[Pan99] T. Panagopoulos and D. J. Economou, *Plasma sheath model and ion energy distribution for all radio frequencies*. J. Appl. Phys., vol. 85(7), pp. 3435–3443 (1999). [DOI: 10.1063/1.369701].

[Paq06] H. Paqueton and J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage : principe et équipement*. Techniques de l'ingénieur. Mesures – Analyses, (P 865) (2006).

[Par04] E. Pargon, *Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimensions déca-nanométriques : Application au transistor CMOS ultime*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2004).

[Par08] E. Pargon, M. Martin, J. Thiault, O. Joubert, J. Foucher, and T. Lill, *Linewidth roughness transfer measured by critical dimension atomic force microscopy during plasma patterning of polysilicon gate transistors*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 26(3), pp. 1011–1020 (2008). [DOI: 10.1116/1.2917071].

[Par09] E. Pargon, M. Martin, K. Menguelti, L. Azarnouche, J. Foucher, and O. Joubert, *Plasma impact on 193 nm photoresist linewidth roughness: role of plasma vacuum ultraviolet light*. Appl. Phys. Lett., vol. 94, p. 103 111 (2009). [DOI: 10.1063/1.3094128].

[Pas97] G. Passemard, P. Fugier, P. Noel, F. Pires, and O. Demolliens, *Study of fluorine stability in fluoro-silicate glass and effects on dielectric properties*. Microelectron. Eng., vol. 33(1–4), pp. 335–342 (1997). [DOI: 10.1016/S0167-9317(96)00062-7].

[Pfe06] K. H. Pfeifer, E. R. Engbrecht, and M. K. Gallagher, *Late-porogen removal integration for ultra low-k_{eff} IMDs*. Solid State Technol., vol. 49(6), p. 59 (2006).

[Pos03] N. Possémé, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, and P. Mangiagalli, *Etching mechanisms of low-k SiOCH and selectivity to SiCH and SiO_2 in fluorocarbon based plasmas*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 21(6), pp. 2432–2440 (2003). [DOI: 10.1116/1.1627337].

[Pos04a] N. Possémé, T. David, T. Chevolleau, L. Vallier, P. Meininger, O. Louveau, M. Fayolle, and O. Joubert, *New ash challenges for porous low-k integration: trade-off between sidewall film modification and increase in k value*. In Proceedings of the International Symposium on Dry Process (DPS), vol. 4, pp. 217–222 (2004).

[Pos04b] N. Possémé, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, and N. Rochat, *Etching of porous SiOCH materials in fluorocarbon-based plasmas*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 22(6), pp. 2772–2784 (2004). [DOI: 10.1116/1.1815316].

[Pos05a] N. Possémé, T. David, T. Chevolleau, and O. Joubert, *A novel low-damage methane-based plasma ash chemistry (CH_4/Ar): limiting metal barrier diffusion into porous low-k materials*. Electrochem. Solid-State Lett., vol. 8(5), pp. G112–G114 (2005). [DOI: 10.1149/1.1887199].

[Pos05b] N. Possémé, *Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2005).

[Pos08] N. Possémé, T. Chevolleau, T. David, M. Darnon, J. P. Barnes, O. Louveau, C. Licitra, D. Jalabert, H. Feldis, M. Fayolle *et al.*, *Efficiency of reducing and oxidizing ash plasmas in preventing metallic barrier diffusion into porous SiOCH*. Microelectron. Eng., vol. 85(8), pp. 1842 – 1849 (2008). [DOI: 10.1016/j.mee.2008.05.028].

[Pos09] N. Possémé, R. Bouyssou, T. Chevolleau, T. David, V. Arnal, S. Chhun, C. Monget, E. Richard, D. Galpin, J. Guillan *et al.*, *In situ post etching treatment as a solution to improve defect density for porous low-k integration using metallic hard masks*. In IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC) (2009).

[Réb08] D. Rébiscoul, N. Lopez, L. Broussous, D. Louis, and G. Passemard, *Impact of organic acid and gas bubbling on copper and copper oxide etch-rates in diluted HF solution*. Solid State Phenom., vol. 134, p. 333 (2008). [DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.134.333].

[Rev05] P. Revol, D. Perret, F. Bertin, F. Fusalba, V. Rouessac, A. Chabli, G. Passemard, and A. Ayral, *Porosimetry measurements on low dielectric constant—thin layers by coupling spectroscopic ellipsometry and solvent adsorption-desorption*. J. Porous Mater., vol. 12(2), pp. 113–121 (2005). [DOI: 10.1007/s10934-005-6768-9].

[Roc00] N. Rochat, M. Olivier, A. Chabli, F. Conne, G. Lefeuvre, and C. Boll-Burdet, *Multiple internal reflection infrared spectroscopy using two-prism coupling geometry: A convenient way for quantitative study of organic contamination on silicon wafers*. Appl. Phys. Lett., vol. 77(14), pp. 2249–2251 (2000). [DOI: 10.1063/1.1314885].

[Rue97] N. R. Rueger, J. J. Beulens, M. Schaepkens, M. F. Doemling, J. M. Mirza, T. E. F. M. Standaert, and G. S. Oehrlein, *Role of steady state fluorocarbon films in the etching of silicon dioxide using CHF_3 in an inductively coupled plasma reactor*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 15(4), pp. 1881–1889 (1997). [DOI: 10.1116/1.580655].

[SAC07] K. Sidi Ali Cherif, *Matériaux à faible permittivité en interaction avec une solution : caractérisation par spectroscopie d'impédance et fonctionnalisation de surface*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble (2007).

[Sak07] I. Sakai, J. Abe, H. Hayashi, Y. Taniguchi, H. Kato, Y. Onishi, and T. Ohiwa, *Sub-55 nm etch process using stacked-mask process*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 46(7A), pp. 4286–4288 (2007). [DOI: 10.1143/JJAP.46.4286].

[Sch83] G. C. Schwartz and P. M. Schaible, *Reactive Ion Etching of Copper Films*. J. Electrochem. Soc., vol. 130(8), pp. 1777–1779 (1983). [DOI: 10.1149/1.2120092].

[Sco76] J. H. Scofield, *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., vol. 8(2), pp. 129–137 (1976). [DOI: 10.1016/0368-2048(76)80015-1].

[SD93] Y. Shacham-Diamand, A. Dedhia, D. Hoffstetter, and W. G. Oldham, *Copper transport in thermal SiO_2*. J. Electrochem. Soc., vol. 140(8), pp. 2427–2432 (1993). [DOI: 10.1149/1.2220837].

[Sei08] Y. Seino, K. Kobayashi, K. Sho, H. Kato, S. Miyoshi, K. Kikutani, J. Abe, H. Hayashi, T. Ohiwa, Y. Oonishi *et al.*, *Sub-45nm resist process using stacked-mask process*. In Advances in Resist Materials and Processing Technology XXV (SPIE), vol. 6923, p. 69232O (SPIE, 2008). [DOI: 10.1117/12.771840].

[Sha02] 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, vol. 20(5), pp. 1923–1928 (2002). [DOI: 10.1116/1.1502699].

[Sha04] D. Shamiryan, T. Abell, F. Iacopi, and K. Maex, *Low-k dielectric materials*. Mater. Today, vol. 7(1), pp. 34–39 (2004). [DOI: 10.1016/S1369-7021(04)00053-7].

[Sko00] T. Skotniki, *Transistor MOS et sa technologie de fabrication*. Techniques de l'ingénieur. Génie électronique, (E 2430) (2000).

[Sod09] E. Soda, N. Oda, S. Ito, S. Kondo, S. Saito, and S. Samukawa, *Reduction effect of line edge roughness on time-dependent dielectric breakdown lifetime of Cu/low-k interconnects by using CF_3I etching*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 27(2), pp. 649–653 (2009). [DOI: 10.1116/1.3100268].

[Spe86] J. E. Spencer, R. A. Borel, and A. Hoff, *High rate photoresist stripping in an oxygen afterglow*. J. Electrochem. Soc., vol. 133(9), pp. 1922–1925 (1986). [DOI: 10.1149/1.2109050].

[SR98] L. Shon-Roy, A. Wiesnoski, and R. Zorich, *Advanced Semiconductor Fabrication Handbook*. Integrated Circuit Engineering Corporation, Scottsdale, AZ (1998).

[Sta99] 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. A, vol. 17(3), pp. 741–748 (1999). [DOI: 10.1116/1.581643].

[Ste04] W. Steinhögl, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Traving, and M. Engelhardt, *Impact of line edge roughness on the resistivity of nanometer-scale interconnects*. Microelectron. Eng., vol. 76(1–4), pp. 126–130 (2004). [DOI: 10.1016/j.mee.2004.07.005].

[Ste05] W. Steinhöegl, G. Schindler, and M. Engelhardt, *Unraveling the mysteries behind size effects in metallization systems*. Semiconductor International, vol. 5(1) (2005).

[Sti05] A. Stich, Z. Gabric, and W. Pamler, *Potential of air gap technology by selective ozone/TEOS deposition: Effects of air gap geometry on the dielectric constant*. Microelectron. Eng., vol. 82(3–4), pp. 362–367 (2005). [DOI: 10.1016/j.mee.2005.07.017].

[Stu07] M. Stucchi, M. Bamal, and K. Maex, *Impact of line-edge roughness on resistance and capacitance of scaled interconnects*. Microelectron. Eng., vol. 84(11), pp. 2733–2737 (2007). [DOI: 10.1016/j.mee.2007.05.038].

[The00] T. N. Theis, *The future of interconnection technology*. IBM J. Res. Develop., vol. 44(3), pp. 379–390 (2000).

[Thi05] J. Thiault, J. Foucher, J. H. Tortai, O. Joubert, S. Landis, and S. Pauliac, *Line edge roughness characterization with a three-dimensional atomic force microscope: Transfer during gate patterning processes*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 23(6), pp. 3075–3079 (2005). [DOI: 10.1116/1.2101789].

[Thi07] J. Thiault, *Étude par microscopie à force atomique en trois dimensions de l'évolution de la rugosité de bord de ligne lors de la fabrication d'une grille de transistor MOS*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2007).

[Tol03] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, and V. A. Skryshevsky, *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films* (Wiley-Interscience, 2003).

[Ton03] J. Tonotani, T. Iwamoto, F. Sato, K. Hattori, S. Ohmi, and H. Iwai, *Dry etching characteristics of TiN film using Ar/CHF_3, Ar/Cl_2, and Ar/BCl_3 gas chemistries in an inductively coupled plasma*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 21, p. 2163 (2003). [DOI: 10.1116/1.1612517].

[Tre98] H. Treichel, G. Ruhl, P. Ansmann, R. Würl, C. Müller, and M. Dietlmeier, *Low dielectric constant materials for interlayer dielectric*. Microelectron. Eng., vol. 40(1), pp. 1–19 (1998). [DOI: 10.1016/S0167-9317(97)00185-8].

[Vil09] M. Vilmay, D. Roy, C. Monget, F. Volpi, and J. M. Chaix, *Copper-line topology impact on the reliability of SiOCH low-k for the 45 nm technology node and beyond*. IEEE Trans. Device Mater. Reliab., vol. 9(2) (2009). [DOI: 10.1109/TDMR.2009.2020089].

[Vil10] M. Vilmay, *Fiabilité des diélectriques intermétalliques à faible permittivité pour les technologies avancées de la microélectronique*. Thèse de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble (2010).

[Yam00a] N. Yamada and T. Takahashi, *Methylsiloxane spin-on-glass films for low dielectric constant interlayer dielectrics*. J. Electrochem. Soc., vol. 147(4), pp. 1477–1480 (2000). [DOI: 10.1149/1.1393381].

[Yam00b] K. Yamashita and S. Odanaka, *Interconnect scaling scenario using a chip level interconnect model*. IEEE Trans. Electron Devices, vol. 47(1), pp. 90–96 (2000). [DOI: 10.1109/16.817572].

[Yin06] Y. Yin, S. Rasgon, and H. H. Sawin, *Investigation of surface roughening of low-k films during etching using fluorocarbon plasma beams*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 24(5), pp. 2360–2371 (2006). [DOI: 10.1116/1.2338044].

[Yin09] Y. Yin, J. C. Arnold, K. Zin, C. Chu, Y. Feurprier, Y. Mignot, M. Sankarapandian, J. Chen, and X. Liu, *Materials interactions as a challenge for BEOL RIE at 22 nm node and beyond*. In American Vacuum Society (AVS) (2009).

[Zen03] A. Zenasni, P. Raynaud, S. Sahli, S. Rebiai, and Y. Segui, *Investigation on the origin of dielectric constant evolution in films deposited from organosilicon molecules in microwave DECR plasma reactor*. Surf. Coat. Technol., vol. 174–175, pp. 162–165 (2003). [DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00538-3].

[Zen07] A. Zenasni, V. Jousseaume, P. Holliger, L. Favennec, O. Gourhant, P. Maury, and G. Gerbaud, *The role of ultraviolet radiation during ultralow k films curing: Strengthening mechanisms and sacrificial porogen removal*. J. Appl. Phys., vol. 102(9), p. 094 107 (2007). [DOI: 10.1063/1.2805451].

[Zen08a] A. Zenasni, V. Jousseaume, O. Gourhant, L. Favennec, and P. Maury, *Porosity generation using hydrogen plasma assisted thermal curing for ultra low k material*. Microelectron. Eng., vol. 85(10), pp. 2102–2104 (2008). [DOI: 10.1016/j.mee.2008.04.044].

[Zen08b] A. Zenasni, B. Remiat, C. Waldfried, C. Le Cornec, V. Jousseaume, and G. Passemard, *Thermal furnace and Ultraviolet assisted curing impact on SiOCH spin-on ultra low dielectric constant materials*. Thin Solid Films, vol. 516(6), pp. 1097–1103 (2008). [DOI: 10.1016/j.tsf.2007.05.010].

[Zha01] D. Zhang and M. J. Kushner, *Investigations of surface reactions during C_2F_6 plasma etching of SiO_2 with equipment and feature scale models*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 19(2), pp. 524–538 (2001). [DOI: 10.1116/1.1349728].

Liste des publications

- **J. Ducoté** et T. David, *Intégration d'un matériau diélectrique hybride pour la fabrication d'interconnexions*. Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM), Bordeaux, France (2008).
- **J. Ducoté**, T. David, N. Possémé, T. Chevolleau, S. Gall, A. Zenasni, V. Jousseaume, R.-L. Inglebert, C. Vérove and O. Joubert, *Comparison between hybrid and porous dielectric material (SiOCH) integration strategies for interconnect technologies*. American Vacuum Society (AVS), Boston, MA, USA (2008).
- T. Chevolleau, T. David, N. Possémé, M. Darnon, F. Bailly, R. Bouyssou, **J. Ducoté**, L. Vallier and O. Joubert, *Plasma etching challenges for porous SiOCH integration in advanced interconnect levels*, International Symposium on Dry Process (DPS), Tokyo, Japan (2008).
- **J. Ducoté**, T. David, N. Possémé, T. Chevolleau, C. Vérove, J.-C. Barbé, R.-L. Inglebert and O. Joubert, *Patterning of porous SiOCH : metallic and organic hard masks strategies*. Workshop on Plasma Etch and Strip in Microelectronics (PESM), Leuven, Belgium (2009).
- **J. Ducoté**, T. David, N. Possémé, T. Chevolleau, C. Vérove, J.-C. Barbé, R.-L. Inglebert and O. Joubert, *Patterning of porous SiOCH : metallic and organic hard masks strategies*. Materials for Advanced Metallization (MAM), Grenoble, France (2009).
- **J. Ducoté**, T. David, N. Possémé, T. Chevolleau, F. Bailly, A. Ostrovsky, M. Guillermet, C. Vérove, J.-C. Barbé, R.-L. Inglebert and O. Joubert, *Wiggling of porous dielectric lines for advanced technological node : from simulation to experiment*. International Symposium on Dry Process (DPS), Busan, Korea (2009).
- **J. Ducoté**, T. David, N. Possémé, T. Chevolleau, A. Ostrovsky, M. Guillermet, F. Bailly, E. Pargon, R.-L. Inglebert, C. Vérove and O. Joubert, *Profile distortion during advanced interconnects patterning : impact of masking strategy*. American Vacuum Society (AVS), San Jose, CA, USA (2009).
- M. Darnon, T. Chevolleau, T. David, N. Possémé, **J. Ducoté**, C. Licitra, L. Vallier, O. Joubert and J. Torres, *Modifications of dielectric films induced by plasma ashing processes : hybrid versus porous SiOCH materials*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 26(6), pp. 1964–1970 (2008). [DOI: 10.1116/1.3006021].

Glossaire

AFM	*Atomic Force Microscope*, microscope à force atomique
ALD	*Atomic Layer Deposition*, dépôt de couche atomique
BARC	*Bottom Anti-Reflective Coating*, couche anti-reflet
BEOL	*Back-End Of Line*, étapes de fabrication des interconnexions
CD	*Critical Dimension*, dimension critique des motifs
CD-AFM	*Critical Dimension Atomic Force Microscope*, microscope à force atomique en 3 dimensions
CD-SEM	*Critical Dimension Scanning Electron Microscopy*, microscope électronique en vue de dessus
CL	*Carbon Layer*, masque organique
CMP	*Chemical-Mechanical Polishing*, polissage mécano-chimique
CVD	*Chemical Vapor Deposition*, dépôt chimique en phase vapeur
EP	*Ellipsometric Porosimetry*, ellipsométrie porosimétrique ou porosimétrie ellipsométrique
ESCA	*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique, voir XPS
FEOL	*Front-End Of Line*, étapes de fabrication des dispositifs actifs
FTIR	*Fourier Transform InfraRed*, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
LER	*Line Edge Roughness*, écart type à 3σ de la distance entre le bord d'une ligne et sa position moyenne
LWR	*Line Width Roughness*, écart type à 3σ de la largeur d'une ligne
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MIR-FTIR	*Multiple Internal Reflection FTIR*, FTIR en réflexions internes multiples
MOCVD	*Metal-Organic CVD*, dépôt CVD à partir de précurseurs organo-métalliques
MOS	*Metal Oxide Semiconductor*, métal oxyde semi-conducteur
OES	*Optical Emission Spectroscopy*, spectroscopie d'émission optique
PECVD	*Plasma Enhanced CVD*, dépôt CVD assisté par plasma
PVD	*Physical Vapor Deposition*, dépôt par pulvérisation physique
SAB	*Self Aligned Barrier*, barrière auto-positionnée
Si-ARC	*Silicon-ARC*, couche anti-reflet contenant du silicium
TDDB	*Time-Dependent Dielectric Breakdown*, temps de vie moyen avant claquage du diélectrique
T-FTIR	*Transmission-FTIR*, FTIR en transmission
u.a.	unité arbitraire
XPS	*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, spectroscopie de photoélectron X

Annexe A

Contraintes dans les couches minces

Les contraintes dans les couches minces se classent en deux catégories : les contraintes extrinsèques (σ_{ext}) dues à une sollicitation externe et les contraintes intrinsèques (σ_{int}) spécifiques aux matériaux. La contrainte résiduelle peut s'écrire comme la somme de ces deux composantes, équation A.1. Notons que si les contraintes deviennent trop importantes, elles peuvent provoquer une rupture de l'adhérence de la couche mince sur le substrat, thématique non abordée dans cette annexe.

$$\sigma_{rés} = \sigma_{ext} + \sigma_{int} \tag{A.1}$$

Contraintes extrinsèques

Les contraintes extrinsèques sont essentiellement d'origine thermique. Elles sont dues à la différence des coefficients de dilatation thermique de la couche mince (α_{cm}) et du substrat (α_s).

Dans la partie qui suit les hypothèses sont les suivantes :

- la couche est isotrope ;
- les coefficients de dilatation thermique sont isotropes et constant sur la plage de température considérée ;
- les déformations de flexion sont négligeables (le rayon de courbure du système est très grand devant les épaisseurs de couche mince et du substrat) ;
- les matériaux sont parfaitement adhérents.

La loi de Hooke fournit une relation entre la contrainte et la déformation d'un solide :

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu\boldsymbol{\varepsilon} + \lambda\ \mathrm{Tr}(\boldsymbol{\varepsilon})\ \mathbf{I} \tag{A.2}$$

où $\boldsymbol{\sigma}$ est le tenseur des contraintes, $\boldsymbol{\varepsilon}$ le tenseur des déformations et $\mathbf{I}$ le tenseur

unité. Les paramètres λ et μ sont le premier et second coefficient de Lamé, qui s'expriment en fonction du module d'Young E_Y et du coefficient de Poisson ν du matériau dans le cas d'un matériau homogène isotrope :

$$\frac{1}{E_Y} = \frac{\lambda + \mu}{\mu(3\lambda + 2\mu)} \tag{A.3}$$

$$\text{et} \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \tag{A.4}$$

Dans le cas des couches minces, la surface est libre ; nous sommes donc dans le cas de contraintes biaxiales ou planes. Pour un matériau homogène et isotrope, nous pouvons écrire la relation entre contraintes planes et déformations planes d'après l'équation A.2 :

$$\sigma = (2\mu + \lambda)\varepsilon + \lambda\varepsilon \tag{A.5}$$

La déformation et la dilatation thermique dans le plan sont reliées par l'équation :

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T \tag{A.6}$$

où ΔT est la variation de température de la couche.

À l'interface entre le substrat et la couche mince, la déformation différentielle est donnée par :

$$\varepsilon = (\alpha_s - \alpha_{cm}) \cdot \Delta T \tag{A.7}$$

Dans le cas général d'une couche mince déposée sur un substrat, la déformation plastique du substrat peut être négligée (cas de substrats épais devant la couche mince), et la contrainte résiduelle thermique biaxiale induite dans la couche mince par la liaison couche-substrat devient :

$$\sigma_{cm} = \frac{E_{Ycm}}{1 - \nu_{cm}} \cdot (\alpha_s - \alpha_{cm}) \cdot (T_{mes} - T_{dép}) \tag{A.8}$$

où E_{Ycm} est le module d'Young de la couche, ν_{cm} son coefficient de Poisson, T_{mes} est la température à laquelle on effectue la mesure de contrainte et $T_{dép}$ est la température de dépôt de la couche.

La figure A.1 schématise la déformation due au dépôt d'une couche mince sur un substrat. Le cas présenté, $\alpha_{cm} < \alpha_s$ et $T_{mes} < T_{dép}$ se traduit par une contrainte en compression de la couche mince déposée sur le substrat, $\sigma < 0$, ce qui correspond à une courbure convexe du système couche-substrat. Dans le cas contraire, $\sigma > 0$, la courbure du système couche-substrat serait concave.

Parmi les autres sources de contraintes extrinsèques possibles, citons par

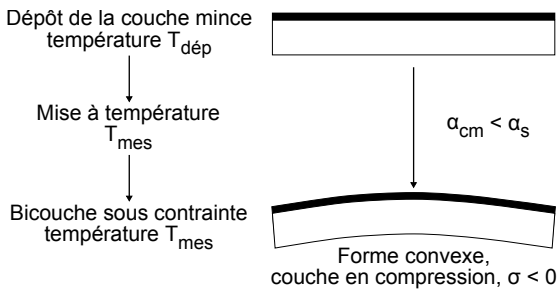


Figure A.1 – Illustration des contraintes thermiques générées pendant l'élaboration d'une couche mince.

exemple, l'application d'un champ électrique ou magnétique sur la couche. Ces contraintes résiduelles résultantes peuvent être élevées dans le cas des matériaux piézo-électriques ou ferromagnétiques.

Contraintes intrinsèques

Les contraintes intrinsèques sont dues aux procédés d'élaboration de la couche mince et apparaissent lors de la croissance. Elles peuvent avoir diverses origines :

- incorporation d'impuretés dans la couche mince ;
- réactions chimiques (oxydation, hydrogénation, incorporation d'eau, etc.) ;
- variation des paramètres de procédé durant l'élaboration (température, puissance, etc.) ;
- mode de croissance de la couche mince.

Dans le cas général de l'élaboration des couches minces, les matériaux présentes des contraintes résiduelles dues à la fois aux contraintes intrinsèques et extrinsèques.

Annexe B

Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique (OES, *optical emission spectroscopy*) est un diagnostic du plasma simple à mettre en œuvre et non perturbateur. Son principe repose sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma et qui permet d'identifier les espèces radiatives présentes dans la phase gazeuse. La désexcitation radiative des espèces excitées X^* du plasma produit un photon d'énergie $h\nu$ selon le processus $X^* \rightarrow X + h\nu$. La fréquence ν du photon émis dépend du niveau d'excitation de la molécule émettrice. Il est donc possible d'identifier les espèces excitées du plasma par l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma.

Cette technique est classiquement utilisée pour le contrôle des procédés de gravure en suivant une raie d'émission du matériau à graver ou une combinaison de plusieurs raies (du matériau gravé et du matériau sous-jacent). Une diminution de l'intensité de cette raie d'émission est alors représentative d'une diminution de la quantité de produits de gravure dans le plasma, et donc de la fin de la gravure du matériau. La figure B.1 illustre l'intérêt de l'OES : lors de la gravure en chimie CF_4/O_2 du matériau Si-ARC (composition : Si 25 %, O 40 % et C 35 % déterminée par XPS), des molécules de CO se forment dans la phase gazeuse du plasma, correspondant à des sous-produits de la gravure du Si-ARC. La diminution de l'intensité de la raie CO à 483 nm indique la fin de la gravure du matériau Si-ARC.

Sur le réacteur de gravure Lam Flex45™ (décrit au chapitre 2, section 2.3.2), la lumière émise par le plasma est collectée via une fibre optique et passe par un réseau interne au spectromètre pour être diffractée. Après être injectée dans un système de miroirs, la lumière diffractée est détectée par une barrette CCD, montée à l'intérieur du spectromètre. Les 2048 pixels de la barrette CCD couvrent ainsi

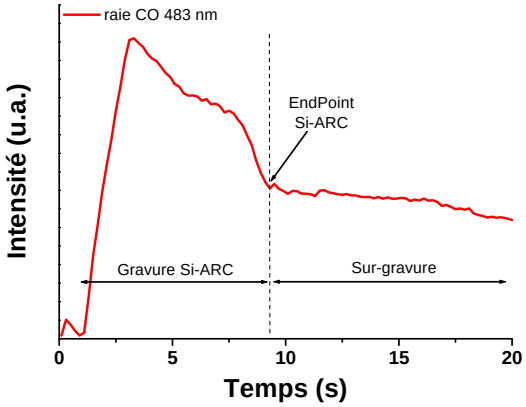


Figure B.1 – Raie CO (483 nm) issue de l'émission optique du plasma pendant la gravure du Si-ARC en chimie CF_4/O_2.

simultanément toute la gamme spectrale de 200 à 900 nm avec une résolution optique de 2 nm.

Annexe C

Microscopie électronique à balayage

L'observation morphologique des structures, en coupe ou en vue de dessus, est effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB, et CD-SEM pour *Critical Dimension Scanning Electron Microscopy* dans le cas des vues de dessus).

Principe

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est le suivant [Paq06] : une source émet un faisceau d'électrons qui sont fortement accélérés (jusqu'à 30 keV sur notre équipement MEB et jusqu'à 800 V sur le CD-SEM). 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 en fonction des paramètres de balayage permet de reconstituer une image morphologique de la surface de l'échantillon.

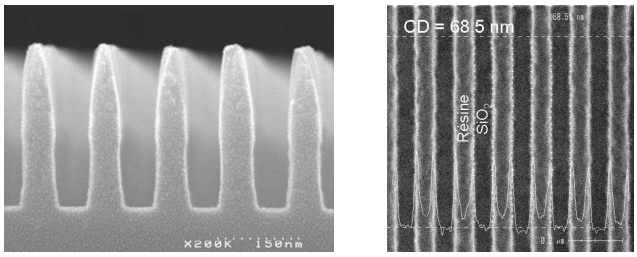
En microélectronique, deux catégories de microscope électronique sont utilisés : les MEB classiques, qui permettent de faire des observations en coupe de petits échantillons, et des CD-SEM (*Critical Dimension Scanning Electron Microscopy*), qui sont des MEB en vue de dessus, très utilisés en production pour des inspections multi-sites.

Le MEB utilisé au cours de ces travaux est un Hitachi S5000. Il permet d'observer des échantillons de dimension maximale 5×3 mm. Comme les matériaux analysés sont généralement des isolants, une métallisation or/palladium de quelques nanomètres est effectuée par pulvérisation et la tension d'accélération

des électrons est fixée à 5 kV pour limiter la dégradation des matériaux. En effet, dans le cas des matériaux poreux isolants, un affaissement du matériau dû à un effet de charge est rapidement observé (après quelques secondes) ; le travail à basse tension (5 kV au lieu de 30 kV en utilisation standard) est un bon compromis entre la résolution et l'effet de charge des matériaux. La précision des mesures avec cet équipement est estimée à ± 5 nm.

Un CD-SEM Hitachi HGC4000 a également été utilisé au cours de ces travaux. Cet équipement permet d'observer des plaques 300 mm. Les tensions de travail sont comprises entre 300 et 800 V suivant le matériau exposé au faisceau (faible tension pour les isolants, forte tension pour les conducteurs). À l'aide d'algorithmes de contraste d'image il est possible de mesurer les CD de lignes, tranchées ou de via. Cette technique est non-destructive et ne nécessite pas de préparation particulière (les plaques ne sont pas métallisées).

La figure C.1a montre une image en coupe d'un niveau d'interconnexions après gravure observée au MEB, et la figure C.1b montre une image en vue de dessus, observée au CD-SEM, de la résine photosensible dans une zone dense en technologie 45 nm.



(a) **(b)**

Figure C.1 – (a) Vue en coupe au MEB d'un niveau de métal après gravure et (b) vue de dessus au CD-SEM de la résine photosensible après lithographie avec la mesure de CD par contraste d'image.

Technique de décoration

La technique de décoration est utilisée pour mettre en évidence les modifications des matériaux low-k induites par les gravures par plasma [Le05].

Le principe de la technique consiste à encapsuler l'échantillon dans un polymère (dans notre cas une résine), puis cliver l'échantillon et ensuite réaliser une révélation à l'acide fluorhydrique (HF). La vitesse d'attaque du matériau low-k mo-

difié par une solution d'HF est supérieure à celle du matériau non modifié. Ainsi, il se forme des cavités là où le matériau est modifié. La vitesse d'attaque du matériau modifié est dépendante de la concentration de la solution. La protocole utilisé au cours de ces travaux est le suivant :

1. encapsulation de l'échantillon dans un polymère et durcissement par recuit thermique ;
2. clivage de l'échantillon ;
3. immersion dans une solution d'HF dilué (HF 1 % pendant 30 s au cours de nos expériences) ;
4. métallisation pour observation au MEB.

La figure C.2 montre le schéma de principe de cette technique.

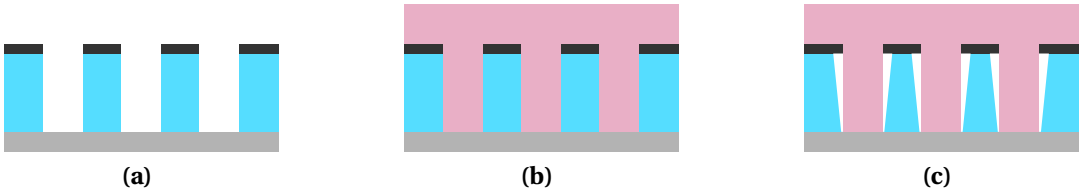


Figure C.2 – Schéma de principe de la technique de décoration : (a) coupe classique, (b) avec encapsulation et (c) technique de décoration.

Liste des figures

1.1 (a) Coupe schématique et (b) coupe observée au microscope électronique à balayage (MEB) d'un circuit intégré (STMicroelectronics). 6
1.2 Schéma de principe d'un transistor MOS. 8
1.3 Illustration des contributions des composants actifs et passifs au temps de retard global du circuit en fonction de la génération technologique, pour une architecture de circuit donnée, d'après [Bak06]. 8
1.4 Modèle RLCG des interconnexions et modèle simplifié RC. 9
1.5 Les principaux mécanismes de polarisation : électronique, ionique et dipolaire. 13
1.6 Les possibilités pour réduire la constante diélectrique k d'un matériau. . . . 15
1.7 Représentation schématique de la structure d'un matériau SiOCH. 17
1.8 Schéma de principe de l'approche porogène. 17
1.9 Évolution des matériaux diélectriques intégrés dans les interconnexions par STMicroelectronics. 18
1.10 (a) Coupe observée au MEB d'une chaîne de vias M1–M2 avec cavités d'air après intégration du M3 (CEA/Leti–STMicroelectronics), et (b) vue en coupe d'un microprocesseur avec air gap localisé (IBM). 19
1.11 Comparaison des procédés cloisonné et damascène. 20
1.12 Empilements des masques (a) métallique et (b) organique ; les épaisseurs des différents matériaux sont à l'échelle. 23
1.13 Schéma de la réalisation d'une structure damascène avec un masque métallique en TiN. 24
1.14 Schéma de la réalisation d'une structure damascène avec un masque organique. 25
1.15 Déformations des profils observables après la gravure de tranchées. 26
1.16 Schéma d'une structure double-damascène. 30
1.17 Images observées au MEB de la surface de matériaux p-SiOCH (k = 2,5), après 300 nm de gravure dans un environnement : (a) oxyde de silicium et (b) nitrure de titane [Bai08]. 31
1.18 Image observée au MEB du flambage de lignes de diélectrique poreux avec un masque en TiN. 31
1.19 Coupe observée au MEB illustrant le phénomène de « pattern collapse » lors de la gravure d'un diélectrique avec un masque organique. 33
1.20 (a) Formation de cristaux après gravure d'un diélectrique avec un masque en TiN et 24 h de remise à l'air ; (b) défaut générant un mauvais remplissage dans une ligne et (c) dans un via [Pos09]. 34
1.21 Problématique du dépôt de la couche d'accroche de cuivre par PVD. 36

1.22 (a) Réflexion et diffusion des électrons aux joints de grains et aux flancs de lignes. (b) Évolution de la résistivité du cuivre en fonction de la largeur de ligne [ITR09]. 37
1.23 Principe du dispositif de polissage mécano-chimique. 38
1.24 Illustration d'une configuration de la rugosité où le champ électrique est localement plus élevé. 40
1.25 Schéma d'une diffusion lacunaire d'un atome de cuivre sous un flux d'électrons. 41
1.26 Exemples de cavités dues à l'électromigration : (a) une ouverture de circuit et (b) un court-circuit. 41
1.27 Différentes microstructures possibles pour des lignes de cuivre. 41
1.28 Schémas de principe d'intégration du matériau hybride : (a) approche conventionnelle avec le matériau poreux ; (b) avec libération des porogènes en fin d'intégration ; et (c) avec libération des porogènes après gravure. . . . 42

2.1 Représentation des différents précurseurs utilisés pour le dépôt des diélectriques. 46
2.2 Représentation schématique du procédé de dépôt PECVD. 46
2.3 Simulation de la réflectivité du substrat en fonction des épaisseurs des matériaux CL et Si-ARC. 48
2.4 Schéma de principe des deux configurations utilisées pour la spectroscopie infrarouge : transmission et MIR. 49
2.5 Modes de vibration : exemple des vibrations localisées du groupement CH_2 d'une molécule. 50
2.6 Spectres (a) T-FTIR et (b) MIR-FTIR des matériaux SiOCH poreux et hybride. 52
2.7 (a) Porosité et (b) rayon des pores du matériau SiOCH poreux. 55
2.8 (a) Porosité et (b) rayon des pores du matériau SiOCH hybride. 55
2.9 Schéma de principe de l'XPS. 58
2.10 Spectres XPS larges (a) du matériau SiOCH poreux et (b) du matériau SiOCH hybride. 61
2.11 Spectre XPS du niveau de cœur C1s du h-SiOCH après gravure en chimie Ar/CF_4 ; le spectre a été repositionné en prenant comme référence le pic O1s à 533,5 eV. 62
2.12 Schéma de l'effet du type de contrainte sur la courbure de la plaque. 63
2.13 (a) Composition chimique du TiN en fonction de l'angle d'émission de photoélectron et (b) contrainte résiduelle du TiN en fonction de l'épaisseur du dépôt pour des paramètres de dépôt identiques. 65
2.14 Schéma de principe de l'AFM. 66
2.15 (a) Illustration de la limitation de l'AFM classique pour imager une surface verticale ; (b) le CD-AFM permet, avec sa pointe évasée et un asservissement en x et z, d'imager le flanc d'une structure. 67
2.16 Schéma de principe de la mesure avec le CD-AFM. 68
2.17 Courbes de résonance d'une pointe de l'oscillateur libre en interaction avec une surface ($f_0 = 300$ kHz). 69
2.18 Reconstruction d'une image en trois dimensions d'une tranchée et illustration du mode de balayage. 70
2.19 (a) Image MEB d'une pointe évasée en silicium de diamètre 70 nm et (b) définitions des paramètres géométriques sur une pointe de diamètre 100 nm. . 70

2.20 Schéma indiquant la résolution spatiale du CD-AFM suivant les différentes directions. . . . 71
2.21 Représentation schématique du LWR et du LER. . . . 72
2.22 (a) Image CD-AFM illustrant la dérive aléatoire du porte-substrat ; illustrations (b) de la zone d'ombre en fond de motif dû au rayon de courbure de la pointe et aux oscillations et (c) de l'imprécision de la mesure de CD due à la pente au sommet du motif et à l'incertitude sur la position verticale de la pointe. . . . 73
2.23 (a) Profil d'une tranchée après gravure d'un niveau de métal et (b) mesures de LWR en fonction de la profondeur de la tranchée. . . . 73
2.24 Schéma des étapes de gravure du BARC et du TiN et du retrait résine et BARC (technologie 45 nm). . . . 75
2.25 Images au MEB (a) de la résine photosensible après insolation, (b) du masque en TiN après gravure du BARC et du TiN et (c) du masque en TiN après stripping et nettoyage (images STMicroelectronics). . . . 75
2.26 Représentation schématique du réacteur de gravure Flex45™ (image Lam). 76
2.27 Fonction de distribution en énergie des ions en fonction de la fréquence d'excitation du plasma [Pan99]. . . . 77
2.28 Représentation schématique du réacteur de gravure Shibaura RPA™ (image Shibaura). . . . 81
2.29 (a) Empilement utilisé pour la gravure avec un masque organique et (b) vue en coupe des motifs définis dans la résine observée au MEB. . . . 82
2.30 Gravure du Si-ARC : (a) 150 CF_4/ 800 W(27 MHz) ; (b) 150 CF_4/ 10 O_2/ 800 W(27 MHz) ; (c) 150 CF_4/ 10 O_2/ 200 W(2 MHz)/ 800 W(27 MHz), pour un temps de gravure de 20 s. . . . 83
2.31 Vitesse de gravure de la résine et du Si-ARC et sélectivité Si-ARC/résine en fonction du plasma utilisé. . . . 85
2.32 Transfert de tranchées de la résine photosensible dans le matériau Si-ARC avec le procédé optimisé. . . . 85
2.33 Trace de l'émission optique du plasma pendant la gravure du Si-ARC : 150 CF_4/ 10 O_2/ 150 mTorr/ 800 W(27 MHz). . . . 86
2.34 Image MEB du masque organique d'épaisseur 250 nm gravé en chimie NH_3 dans un réacteur eMax™ [Dar07a]. . . . 87
2.35 Gravure du masque organique à 400 NH_3/ 800 W(60 MHz)/ 30 s : (a) 50 mTorr ; (b) 150 mTorr et (c) 250 mTorr. . . . 88
2.36 Évolution de la vitesse de gravure du masque organique en fonction de la pression du réacteur de gravure dans les conditions de gravure suivantes : 400 NH_3/ 800 W(60 MHz). . . . 88
2.37 Gravures du masque organique à 400 NH_3/ 150 mTorr/ 30 s : (a) 800 W(60 MHz) et (b) 800 W(27 MHz). . . . 89
2.38 Transfert de tranchées de la résine photosensible dans le masque organique avec les procédés de gravure optimisés. . . . 90
2.39 Trace de l'émission optique du plasma pendant la gravure du CL : 400 NH_3/ 150 mTorr/ 800 W(27 MHz). . . . 90
2.40 Schéma des étapes de gravure des diélectriques (technologie 45 nm). . . . 91
2.41 Gravure d'une structure Métal 1 en technologie 45 nm avec un masque en TiN : (a) gravure du SiO_2 ; (b) gravure du low-k et (c) gravure du SiCN (images STMicroelectronics). . . . 91

2.42 Profils obtenus par CD-AFM après gravure de la couche barrière en SiCN pour deux low-k de porosité différente : SiOCH dense 8 % et p-SiOCH 25 %. 92
2.43 (a) Formation de cristaux après gravure d'un diélectrique avec un masque en TiN et 24 h de remise à l'air ; (b) défaut générant un mauvais remplissage dans une ligne et (c) dans un via [Pos09]. 93
2.44 Gravure des couches de SiO_2 et low-k : (a) avec le masque organique et (b) avec le masque en TiN. 94
2.45 Gravure du matériau low-k en fonction de l'environnement : (a) schéma de l'expérience et (b) analyse de surface des coupons de p-SiOCH par XPS. . . . 94
2.46 Gravure des couches de SiO_2 et low-k : (a) avec le masque organique et un temps de gravure du low-k de 47 s ; (b) avec le masque organique et un temps de gravure du low-k de 75 s et (c) avec le masque en TiN. 96
2.47 Transfert de tranchées de la résine photosensible dans les diélectriques avec un masque organique et les procédés de gravure optimisés. 96
2.48 Comparaison des profils : (a) après gravure partielle du low-k ; (b) après retrait du masque organique en plasma de NH_3 et (c) illustration des résidus présents aux sommets des motifs. 97
2.49 Évolution de la constante diélectrique du p-SiOCH ($k_{initial}$ = 2,5) en fonction du flux d'O_2 dans le plasma downstream. 99
2.50 Comparaison des profils : (a) après gravure complète de la structure ; (b) après retrait du masque organique en plasma downstream de $He/H_2/O_2$ et (c) illustration des résidus présents aux sommets des motifs. 99
2.51 Images en vue de dessus : (a) de la résine ; (b) après gravure Si-ARC/CL ; (c) après gravure complète de la structure ; (d) et après retrait du masque organique. 100
2.52 Transfert de tranchées de la résine photosensible dans les diélectriques et après retrait du masque organique avec les procédés de gravure optimisés. . 100
2.53 Coupes observées au MEB des structures après gravure sans retrait du masque : (a), (b), (c) ; et (d) comparaison avant-après décoration. Coupes observées au MEB après gravure et retrait du masque organique : (e), (f), (g) ; et (h) comparaison avant-après décoration. 101

3.1 Vues au MEB : (a) du phénomène de « wiggling » avec le masque en TiN et (b) du phénomène de « pattern collapse » avec le masque organique. 104
3.2 Ondulation des lignes de matériau poreux ou hybride en fonction de la largeur et de la hauteur des lignes [Dar07a]. 105
3.3 Modèle de déformation des lignes de matériau organique pendant la gravure par plasma fluorocarboné [Sei08]. 107
3.4 Structures simulées avant et après le calcul des déformations (cas d'une structure Métal 1 en technologie 45 nm avec un masque en TiN). 109
3.5 (a) Structure simulée (technologie 45 nm) et (b) cartographie 2D du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et de la contrainte résiduelle du TiN. 110
3.6 (a) Structure simulée (technologie 45 nm) et (b) cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique, de la contrainte résiduelle du TiN et de son épaisseur. 111
3.7 (a) Structure simulée (technologie 45 nm) et (b) cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et de l'épaisseur de SiOCH poreux ($\sigma_{TiN} = -2000$ MPa). 112

3.8 (a) Structure simulée (technologie 45 nm) et (b) cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et du module d'Young du matériau low-k ($\sigma_{TiN} = -2000$ MPa). 112
3.9 (a) Structure simulée (technologie 45 nm) avec le masque organique (150 nm correspondant à l'épaisseur après gravure) et (b) cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et de la contrainte résiduelle du masque organique. 113
3.10 Image en vue de dessus du masque en TiN après une sur-dose lors de l'exposition de la résine et une sur-gravure : (a) zone aux dimensions relâchées ; (b) largeur minimale mesurée et (c) zone ou les lignes ne sont plus continues. 115
3.11 Évolution du CD ligne après ouverture du Si-ARC et du CL en fonction du flux d'O_2 dans la chimie de gravure du Si-ARC : (a) variation du CD et (b) variation moyenne du CD entre la résine et le masque organique gravé. . 116
3.12 Images en vue de dessus : (a) de la résine ; (b) de l'empilement Si-ARC/CL après gravure ; et (c) vue en coupe observée au MEB après gravure (chimie 150 CF_4 / 32 O_2). 116
3.13 Images en vue de dessus : (a) de la résine ; (c) après gravure Si-ARC/CL ; (c) après gravure du TiN ; (d) et après retrait du masque organique. 117
3.14 Vues en coupe et avec une inclinaison de 30° des structures gravées avec les masques en TiN faible et forte contrainte pour différentes largeurs de lignes de diélectrique. 119
3.15 (a) Structure simulée et (b) cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et de la contrainte résiduelle du TiN ; les valeurs expérimentales sont placées en bleu sur la graphique. 120
3.16 Vues en coupe et avec une inclinaison de 30° des structures gravées avec le masque organique pour différentes largeurs de lignes de diélectrique. 121
3.17 (a) Image MEB du masque organique après gravure, et illustration du « pattern collapse » du masque organique (b) après dépôt d'une couche fluorocarbonée sur le masque et (c) après gravure partielle des diélectriques en chimie fluorocarbonée. 121
3.18 (a) Structures simulées (technologies 32 et 28 nm) et cartographie du flambage en fonction de la largeur de ligne de diélectrique et de la contrainte résiduelle du TiN. Les points de fonctionnement des deux technologies sont placés en bleu sur la graphique. 123
3.19 Évolution du temps médian à la défaillance en fonction de l'espacement moyen entre les lignes de cuivre et en fonction de l'écart-type de la dispersion d'espacement (données simulées), E = 4 MV·cm^{-1}, d'après [Vil10, Vil09]. 125
3.20 Illustration de la consommation de pointes de diamètre 50 nm en fonction des matériaux scannés. 127
3.21 Schéma de la déformation d'une pointe pendant l'étape de retrait pour deux pointes de raideur différente. 128
3.22 (a) Profil d'une tranchée avant extraction du profil de la pointe avec deux pointes de raideur différente ; et (b) mesures de LWR en fonction de la profondeur de la tranchée (calcul sur un balayage complet de 2 µm). 129
3.23 (a) Statistique de la raideur des pointes de diamètre 50 nm et (b) mise en évidence de la corrélation entre le rapport section/longueur de pointe et raideur. 130

3.24 (a) Mesures de LWR sur résine avec deux pointes de diamètre différent, effectuées dans la même structure ; (b) illustration de la différence de résolution en fonction du diamètre des pointes. 131
3.25 Expériences menées sur la structure Métal 1 en technologie 45 nm. 132
3.26 (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine et après gravure et nettoyage sur deux plaques avec le même procédé de gravure de référence ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage. . . . 134
3.27 (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine et après gravure avec deux ouvertures BARC en $Cl_2/CHF_3/O_2$ et Cl_2/CHF_3 ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage. 135
3.28 (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine et après gravure avec trois ouvertures TiN en Cl_2/BCl_3, Cl_2/Ar et Cl_2/CH_4 ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage. 135
3.29 (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine et après gravure pour différentes contraintes résiduelles du TiN (faiblement contraint, standard et fortement contraint) ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage. 136
3.30 (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine et après gravure pour deux chimies : standard et sans CO ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage. 137
3.31 Mesures de LWR après gravure et nettoyage pour différents paramètres. . . . 137
3.32 (a) Profil d'une tranchée au niveau de la résine (193 nm à immersion) et après gravure ; et (b) évolution du LWR entre la résine et la structure après gravure et nettoyage. Mesures avec une pointe de diamètre 60 nm. 139
3.33 Schéma de fabrication d'une structure double-damascène avec les deux types de masque. 141

4.1 Schémas d'intégration du matériau hybride : (a) approche conventionnelle avec le matériau poreux ; (c) avec libération des porogènes après gravure ; et (b) avec libération des porogènes en fin d'intégration 144
4.2 Composition chimique déterminée par XPS des matériaux (a) p-SiOCH et (b) h-SiOCH. 145
4.3 Spectres (a) T-FTIR et (b) MIR-FTIR des matériaux p-SiOCH (BD2.35) et h-SiOCH (BD2.35*). 146
4.4 (a) Composition chimique déterminée par XPS de la surface des matériaux poreux et hybride en fonction de la chimie de gravure et (b) vitesse de gravure correspondantes. 147
4.5 Épaisseur de couche modifiée après gravure en $Ar/CF_4/C_4F_8/N_2$. 149
4.6 Coupes observées au MEB après gravure (a) du matériau poreux, (b) du matériau hybride avec le même temps de gravure et (c) en adaptant le temps de gravure. 149
4.7 Illustration de la formation de résidus après gravure du matériau hybride avec un masque en TiN et remise à l'air pendant 48 h. 150
4.8 (a) Composition chimique déterminée par XPS de la surface des matériaux poreux et hybride après gravure et plasmas de post-traitement et (b) vitesse de gravure des post-traitements, après gravure POR, des matériaux poreux et hybride. 150
4.9 Épaisseur de couche modifiée après gravure et plasma de post-traitement estimées par T-FTIR. 152

4.10 Spectres MIR-FTIR du matériau hybride après gravure et plasma de post-traitement dans la région 2600–3200 cm^{-1}. 152
4.11 Spectres d'absorption et désorption (a) du toluène et (b) du méthanol pour le matériau hybride après procédés plasmas. 153
4.12 Spectres T-FTIR des matériaux hybride et poreux de références et du matériau hybride après gravure et plasmas de post-traitement. 155
4.13 (a) Épaisseur et (b) indice optique du matériau hybride après procédés plasma, attaque HF et recuit thermique assisté par UV. 156
4.14 Composition chimique déterminée par XPS du matériau hybride après procédés plasma, attaque HF et libération de porogènes. 157
4.15 Spectres MIR-FTIR du matériau hybride après procédés plasma, attaque HF et retrait des porogènes dans la région 2600–3200 cm^{-1}. 159
4.16 Spectres d'absorption et désorption (a) du toluène et (b) du méthanol du matériau hybride après procédés plasmas, attaque HF et recuit thermique assisté par UV. 160
4.17 Schéma de l'évolution de la surface du matériau hybride au cours des étapes de (a) gravure, (c) traitement HF et (e) retrait des porogènes (cas 1 : gravure FC ou FC + CH_4/N_2 ; cas 2 : gravure FC + NH_3 ou FC + O_2). 161
4.18 Profils mesurés par CD-AFM avant et après retrait des porogènes sur des structures après plasma POR, post-traitement en (a) CH_4/N_2, (b) NH_3 et (c) O_2, suivi du nettoyage humide. 161
4.19 Caractérisation EP des tranchées dans le matériau hybride après retrait des porogènes pour différentes pression de partielles de solvant. Post-traitement en (a) CH_4/N_2, (b) NH_3 et (c) O_2 après la gravure plasma POR suivi par le nettoyage humide. 162
4.20 Spectres MIR-FTIR (a) des matériaux poreux avant et après CMP ; et (b) des matériaux hybrides avant et après CMP, et après retrait des porogènes. . . . 165
4.21 Constante diélectrique des matériaux poreux et hybride après CMP et retrait des porogènes. 166
4.22 Représentation schématique de la diffusion des surfactants dans le matériau poreux. 166
4.23 Images MEB d'une structure Métal 1 (a) après CMP et (b) après libération des porogènes (400 °C, 12 min). 168
4.24 Images au CD-SEM de lignes de cuivre après retrait des porogènes, avec purge en hélium avant le procédé. 168
4.25 Photos du matériau hybride après retrait des porogènes (400 °C, 5 min) au travers d'une couche de protection : (a) SiO_2 40 nm, (b) SiN 40 nm, (c) SiCN 40 nm, (d) SiCN 20 nm et (e) SiCN 10 nm. 169
4.26 Spectres T-FTIR du matériau hybride avec différentes couches de protection, et après libération des porogènes (400 °C, 5 min). 170
4.27 Images des lignes de cuivre après retrait des porogènes : (a) avec dépôt CoWP et (b) avec dépôt CuSiN. 171
4.28 Observations au CD-SEM de lignes de cuivre après l'étape de retrait des porogènes sur une structure Métal 2 avec barrière auto-positonnée en CuSiN : (a) dans une zone dense et (a) pour une ligne de cuivre isolée ; dans ce cas une délamination apparaît au niveau de l'interface barrière métallique et diélectrique. 171
4.29 Profilométrie au niveau d'une ligne de cuivre de 100 µm avant et après libération des porogènes sur une structure Métal 2. 172

4.30 Rendement : (a) des ouvertures de ligne et (b) des courts-circuits pour différentes tailles de structures (dans les deux cas, un rendement de 100 % signifie qu'il n'y a pas d'ouverture/court-circuit). 174
4.31 Images en vue de dessus des lignes de cuivre au niveau Métal 1 avant dépôt du SiCN : (a) Poreux-Réf., (b) Poreux, (c) Hyrbide + TTh et (d) Hyrbide + TTh-UV. 175
4.32 (a) Résistance des lignes de cuivre et (b) courant de fuite entre deux lignes de cuivre (structures définies à 70 nm de largeur et 70 nm d'espace. 176
4.33 Capacité de couplage entre deux peignes espacés de 70 nm en fonction de la résistance d'un serpentin de 70 nm de largeur. 177

A.1 Illustration des contraintes thermiques générées pendant l'élaboration d'une couche mince. 203

B.1 Raie CO (483 nm) issue de l'émission optique du plasma pendant la gravure du Si-ARC en chimie CF_4/O_2. 206

C.1 (a) Vue en coupe au MEB d'un niveau de métal après gravure et (b) vue de dessus au CD-SEM de la résine photosensible après lithographie avec la mesure de CD par contraste d'image. 208
C.2 Schéma de principe de la technique de décoration : (a) coupe classique, (b) avec encapsulation et (c) technique de décoration. 209

Liste des tableaux

1.1 Principales caractéristiques des interconnexions pour une technologie 45 nm. 7
1.2 Principales caractéristiques de l'intégration avec les deux types de masques. 24
1.3 Synthèse des enjeux de l'étape de gravure. 34

2.1 Composition de la surface des matériaux p-SiOCH et h-SiOCH déterminée par XPS. 61
2.2 Module d'Young (E_Y, données internes et extraits de la littérature) et contrainte résiduelle (σ, mesurées) des différents matériaux après dépôt. . . 64

3.1 Module d'Young (E_Y, données internes et extraits de la littérature) et contrainte résiduelle (σ, mesurées) des différents matériaux après dépôt. . . 108

4.1 Porosité ouverte mesurée par EP pour le matériau hybride après gravure et plasma de post-traitement. 153
4.2 Porosité ouverte mesurée par EP pour le matériau hybride après gravure, plasma de post-traitement, attaque HF et retrait des porogènes. 160
4.3 Matériaux évaluer pour la protection des lignes de cuivre. 169

Limites de l'intégration des masques de gravure et d'un matériau diélectrique hybride pour la fabrication des interconnexions en microélectronique

À partir des nœuds technologiques 45 nm, les lignes métalliques des interconnexions des composants microélectroniques sont isolées entre elles par des matériaux diélectriques à faible permittivité (SiOCH poreux). Ces matériaux poreux sont sensibles aux procédés de fabrication et leur dégradation doit être minimisée afin de conserver de bonnes performances électriques et mécaniques. De plus, la réduction des dimensions des lignes métalliques se traduit par une augmentation de la résistivité du cuivre. Pour limiter cette dernière, des travaux sont menés sur la métallurgie et le contrôle de la rugosité des lignes de cuivre.

Ce travail se focalise sur deux limites rencontrées lors de la fabrication de structures d'interconnexions : d'une part lors du transfert par gravure plasma de motifs à partir d'un masque métallique ou organique dans les matériaux SiOCH poreux, et d'autre part lors de l'intégration d'un matériau SiOCH hybride, rendu poreux soit après l'étape de gravure ou de métallisation des tranchées.

En particulier, il est mis en évidence que les masques de gravure peuvent entraîner une déformation des profils au cours des procédés de gravure plasma des structures sous l'effet de la relaxation de contraintes mécaniques pour les masques métalliques ou de la modification de leur composition pour les masques organiques. Une étude préliminaire, sur le transfert de la rugosité de bord de ligne (LWR) pendant l'étape de gravure, menée à l'aide d'un CD-AFM, est présentée.

L'intérêt de l'intégration du matériau SiOCH sous sa forme hybride pour répondre à la problématique de la dégradation des SiOCH poreux par les procédés impliqués lors de la fabrication des niveaux d'interconnexions est démontré.

Mots-clés : microélectronique, intégration, interconnexions, plasma, gravure, SiOCH, matériau hybride, porogènes, masque, rugosité, LWR, CD-AFM.

Integration limits of etching masks and hybrid dielectric material for interconnects fabrication in microelectronic

From 45 nm technological node, metallic interconnect lines of microelectronic circuits are isolated by low-k materials (porous SiOCH). These porous materials are sensitive to fabrication processes and their degradation must be minimized to keep good electrical and mechanical performances. Moreover, the dimension shrinkage of metallic lines leads to an increase of copper resistivity. To limit it, works are performed on the metallurgy and on the control of line roughness of copper.

This work focuses on two limits encountered during fabrication of interconnects: on one hand during pattern transfer by plasma etching from a metallic or organic mask into SiOCH materials, and one the other hand during SiOCH hybrid material integration, made porous after the etching or metallization of trenches steps.

Particularly, it is pointed out that etching masks can lead to profile distortions due to the effect of mechanical stress relaxation for metallic masks or modification of their composition for organic masks. A preliminary study of line width roughness transfer during etching, with CD-AFM measurements, is presented.

The interest of SiOCH hybrid material integration to solve some problematics of porous SiOCH degradation induced by fabrication processes is demonstrated.

Keywords: microelectronic, integration, interconnects, plasma, etching, SiOCH, hybrid material, porogen, mask, roughness, LWR, CD-AFM.