



Etude et caractérisation avancées des procédés plasma pour les technologies sub - 0.1 μm

David Fuard

► To cite this version:

David Fuard. Etude et caractérisation avancées des procédés plasma pour les technologies sub - 0.1 μm . Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université d'Orléans, 2003. Français. NNT : . tel-00006610

HAL Id: tel-00006610

<https://theses.hal.science/tel-00006610>

Submitted on 29 Jul 2004

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.



THESE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Physique

Par : David FUARD

**“Etude et caractérisation avancées des procédés plasma
pour les technologies sub - 0.1 μm ”**

soutenue le : le 18 novembre 2003

MEMBRES DU JURY :

Pr. André Bouchoule	Université d'Orléans	Président du jury
Pr. Guy Turban	Université de Nantes	Rapporteur
Dr. Jean Paul Booth	CNRS - LPTP	Rapporteur
Dr. Ferdinand Bell	SIEMENS AG, Munich	
Dr. Daniel Henry	STMicroelectronics, Crolles	
Dr. Olivier Joubert	CNRS - LTM	Directeur de thèse
Pr. René-Louis Inglebert	UJF - Polytech Grenoble	co-Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire des Technologies de la Micro-électronique (LTM), appartenant au CNRS (UMR 5129), et je remercie très sincèrement M. Olivier Joubert de m'y avoir accueilli. Je me sens déjà coupable d'ingratitude après cette première phrase, si laconique, tant il est difficile de résumer les qualités scientifiques, humaines et d'encadrement d'Olivier, sur lesquelles je reviendrai. Elle cache aussi le fait que la thèse a débuté au cours de la création du laboratoire, sur le site du C.N.E.T Meylan (Centre National d'Etudes des Communications / France Telecom R&D), avant son emménagement sur le site du L.E.T.I (Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information / C.E.A Grenoble) six mois à un an plus tard. Il est enfin difficile de ramener la thèse à un simple travail alors qu'elle a été vécue comme une vraie formation par et à la recherche.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement M. André Bouchoule, Professeur émérite à l'Université d'Orléans, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen de ce travail de thèse. Je remercie tout aussi vivement M. Guy Turban, Professeur émérite à l'Université de Nantes, et M. Jean-Paul Booth, Directeur de Recherche au L.P.T.P de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau, d'avoir acceptés de bonnes grâces la charge de rapporteurs dans l'évaluation du travail présenté. Je suis aussi extrêmement reconnaissant à M. René-Louis Inglebert et Olivier, « co-encadrants » attentionnés, et à M. Daniel Henry et M. Ferdinand Bell, appartenant respectivement aux sociétés STMicroelectronics et Infineon Siemens AG, pour leur participation au jury. Qu'ils en soient tous très chaleureusement remerciés, à la fois pour leur lecture attentive et leurs commentaires.

Mes remerciements s'adressent finalement à toutes les personnes qui ont veillé au bon déroulement de cette thèse et/ou qui ont participé de près ou de loin à faire en sorte que cette période de doctorat soit si... tellement si... Mais tous les superlatifs ni suffiraient pas ! Oui, vraiment, une excellente expérience scientifique et humaine. Et que de personnes rencontrées !

Pour l'historique (et parce que c'est aussi le premier du L.T.M) : Tout a commencé sur le site du C.N.E.T Meylan (avec le stage de D.E.A en 1998) où deux bonnes étoiles, René-Louis et Olivier, m'ont choisi sans que je sois mis au courant ; j'ai seulement appris la nouvelle lorsque j'ai furieusement été convoqué au secrétariat de D.E.A pour signer mon contrat de stage, auquel il ne manquait que ma signature parmi toutes celles requises. « Comment ça ? La moindre des corrections aurait été d'envoyer un C.V. ! Vous postulez pour un stage et vous n'êtes pas au courant ? » « Non, vraiment. Je ne suis pas au courant. Je ne sais pas ce qu'est le C.N.E.T. Pouvez-vous m'expliquer ? ». L'étonnement passé, j'ai signé l'après-midi même. Avec la promesse de nouveaux champs d'exploration scientifique dans le domaine de la micro-électronique. Déménagement en urgence. Nouvelle vie grenobloise.

C'est au cours du stage de D.E.A qu'Olivier, alors membre d'une équipe mixte de recherche F.T / C.N.R.S, m'a initié au dépôt et à la gravure plasma. Je le remercie à nouveau pour sa disponibilité, sa patience, sa pertinence et sa rigueur scientifiques dans nos nombreuses discussions (où je compliquais les phénomènes physiques parfois exagérément !). Sa présence a vraiment été une chance, tant la qualité de l'encadrement fait partie intégrante de la réussite de ce travail.

Malgré les rumeurs et incertitudes grandissantes sur la poursuite d'une activité micro-électronique au C.N.E.T, je décide de poursuivre en doctorat sur la gravure plasma de matériaux "low-K". La confirmation rapide de l'arrêt des activités micro-électroniques du C.N.E.T incite Olivier à la création du L.T.M, qui sera basé au L.E.T.I sur le site du C.E.A Grenoble. Le début de ma thèse est retardé de trois mois, et mon contrat débutera à la création du L.T.M, début 1999. Cependant, le déménagement des équipements ne peut être effectué immédiatement du fait des thèses en cours. Je passe donc les six premiers mois de thèse à nouveau au C.N.E.T : Je tiens à remercier à nouveau Olivier, Pascal Czuprynski et Laurent Vallier pour leur disponibilité et leurs précieux conseils en spectroscopie de photo-électrons X. L'ensemble de ce séjour au C.N.E.T m'a permis aussi d'apprécier la gentillesse et la souplesse (pour l'utilisation de la salle blanche notamment) des acteurs du « module jaune ». J'exprime ainsi toute ma plus profonde gratitude à Alain Prola, Julian Cashmore, Béatrice Tormen, Pascal Cerruti, Marie-Laure Villani, Maryse Paoli, André Schiltz, Hugues Kéjikian, Jean-Marc Temerson et Marc Juhel pour leurs multiples aides et conseils sur l'ensemble des processus d'intégration (lithographie optique, dépôt, gravure plasma) et caractérisations physiques que j'ai utilisé à la fois en cours de stage et au début de la thèse. Pour compléter la période C.N.E.T, impossible de décrire ici la sympathique ambiance de travail et les nombreuses chaleureuses soirées passées avec l'ensemble des thésards présents. Je n'oublierai jamais tous ces précieux moments (comme par exemple cette soirée "couscous party" où l'on a fait un barbecue dehors, dans Froges, vêtus de djellabah... et début janvier). Encore merci pour tout ce que vous êtes à : Sandrine Four (spécialiste du Rock acrobatique), Damien Lenoble (allez Auxerre !), Thierry Devoivre (Gogo dancer de rêve), Latifa Desvoivres (notre cordon bleu marocain), Sébastien Jouan (il a pogne le Québécois, mon hostie !), Romain Gwoziecki (skieur italien, contrairement à ce que fait penser son nom), Benoît Vandelle (wouaf !), Xavier Avale (miaou.), Olivier Kermarrec (il a un chapeau rond), Pascal Ribot (tu la pointes ou tu tires peuchère ?), Marie-Pierre Samson (une autre amie du petit-déjeuner le vendredi matin), Emmanuel Josse (alias m*, pour des histoires très humm...), Olivier Touban (inoubliables promenades moto sur la côte californienne du côté de Santa Cruz) et la "Cie des guides de Meylan" (alias Pascal Cz., Pascal Ce. et René-Louis). (Je reprends mon souffle) Sans oublier : Hélène Plantier, Stephan Niel, Caroline Hernandez, Hélène Baudry, Jean Duport de Pontcharra, Laëtitia Palatini, Christophe Esclope, Tito Busani, Séverine Gally, Richard Planche, Marie Panabière, Maud Bidaud, Frédérique Chaudier, François Neuilly, Cédric Monget, Laurence Ailloud, Myriam Assous, Yves Campidelli, Valérie Girault, Brice Tavel, Stéphane Monfray et Alexandre Talbot.

Le deuxième semestre 99 sonne comme la conquête de l'ouest grenoblois, avec ma migration sur le site du CEA-Grenoble. Nouvel univers à s'approprier (les procédures d'utilisation des équipements et de préparation de lots sont beaucoup plus formelles qu'au CNET par exemple). Nouvelles personnes. Je suis seul à occuper le LTM en continu les trois premiers mois. Heureusement, je travaille très vite en étroite collaboration avec l'équipe gravure du LETI, à la fois pour la gravure oxyde et la gravure du SiLK™. Ici, je suis très reconnaissant à Pascale Berruyer, Michel Heitzmann, Myriam Assous et Roland Blanc pour m'avoir épaulé dans les débuts. Je les remercie pour leur aide, leur participation active à la fourniture de lots e-beam oxyde et SiLK (avec des diamètres de trous de contact descendant jusqu'à 50nm à l'époque !) et aussi pour les fréquentes discussions scientifiques et techniques. Je joins à mes remerciements Dominique Jourde et Gilles Grillot, que j'ai souvent sollicités pour la maintenance du parc de réacteurs dédiés gravure, ainsi que Christian Vizioz, Dominique Lafond et Roland Blanc pour l'utilisation des moyens de caractérisation (ellipsométrie, MEB, mesure de hauteur de marche). Cette collaboration s'étale sur un peu plus d'une année, en même temps que le montage progressif des plate-formes de recherche LTM (DPS, LAM 9100, nanoimprint, ...) dans l'environnement salle blanche PLATO (PLATEforme Technologique Ouverte) du LETI. Côté LTM, je remercie Johann Foucher, René-Louis Inglebert, Thierry Chevolleau et Gilles Cunge pour leurs aides et explications sur les analyses par spectrométrie de masse. Au cours de toute cette période, je demeure toujours encadré par Olivier et René-Louis. Le LTM grossit régulièrement, quitte progressivement l'apparence d'entité isolée pour prendre de plus en plus les allures d'un vrai laboratoire, grâce à l'opiniâtreté et aux judicieux choix d'orientation scientifique d'Olivier (qui y sacrifie énormément de temps sans abaisser sa disponibilité).

Fin 2000, ma candidature au CNRS est retenue. Je remercie une nouvelle fois vivement Olivier et Laurent pour l'avoir énergiquement défendue. J'opère donc un changement radical d'activité vers la simulation pour la lithographie optique (193 et 157nm)... sans qu'une phrase de ma thèse ne soit écrite. La rédaction (sérieuse j'entends) ne débute que courant 2002. Je remercie très chaleureusement Patrick Schiavone, qui a indirectement participé à me délier « les nœuds que je me fais au cerveau ». Depuis, le personnel du labo s'est bien étoffé. Je remercie ici tous ceux sans qui la sympathique ambiance au LTM ne serait pas ce qu'elle, et qui me rappelle beaucoup l'atmosphère que j'ai connue au CNET, avec dans l'ordre d'apparition :

- les présents de la 1ère heure, i.e. Olivier (un jour, tu battras Mike au « Laser Game »), Marceline Bonvalot (il me reste quelques yaourts maison, si si !), Laurent (le premier jeune qui a lancé la mode du scooter pour venir au labo), René-Louis (un autre jeune ravi en randonnée - très difficile à suivre et à arrêter une fois en route), et Patrick (d:\UV2litho\une_déjà_si_longue_histoire.m),
- suivis de : Cécile Gourgon (c'est un "sol" ? un "la" ?), Thierry Luciani (ou l'art de pratiquer l'informatique et le tango corse), Johann Foucher (Jojo star de la petite balle jaune, et de tout ce qui est physique ou parle de physique en général), Gilles Cunge (« A river runs through it »), Agnès Henry (une secrétaire qui adore pousser sa porte), Corinne Perret (mon double féminin), Bernard Péliissier (tu ne devrais pas trop faire confiance à ton frein de parking), Gilbert Vincent (un jeune professeur qui enseigne aussi outre-mer), Christophe Vallée (la première lettre de son prénom montre qu'il aime être entouré de BD)
- Peu de temps après arrive un premier peloton de thésards(es), roue dans roue, avec : Serdar Manakli (parfois complètement à l'ouest après une double expo), Alexandra Barberet (qui a participé autant que moi à l'interdiction du roller sur le site du CEA), Erwine Pargon (miss 100 000 volts, experte XPS - publications. Son plus beau cadeau de Noël fut des pompes turbo-moléculaires), Christophe Durand (vulgarisateur scientifique péruvien), Frédéric Lazzarino (cinq consonnes et trois voyelles), Martin Kogelschatz (Ich habe Deutsch gelernt,

aber...), Nicolas Possémé (qui rêve souvent de se réincarner en ours polaire lorsqu'il prend la pause dans un jacuzzi) et Vincent Farys (Solid-C™ n'est pas disponible pour le moment... Mais promis, je te le laisserai 5 min !)

- Ce groupe est poursuivi par quelques intercalés, recrutés par la suite : Maxime Besacier (un boulanger cycliste, ou vice-versa, ce qui lui permet beaucoup d'endurance quand il met la main à la pâte), Jean-Hervé Tortai (arrêtez tout de suite de lui dire que c'est un grand garçon), Thierry Chevolleau (l'autre goût bulgare), Thierry Baron (tu demandes encore, mais je te jure que je n'ai pas vu Jessica cet après midi ! Tu ne veux pas l'appeler ?) et Kévin Berton (jardinier exceptionnel, qui s'applique à faire fleurir des idées),
- et un deuxième peloton comprenant trois thésardes(s) et une secrétaire : Jessica Théry (Ah, passe voir Thierry, car il te cherche partout), Anne Le Gouil (gymnaste entomophobe), Michaël Helot (au fait, Mike, n'avais-tu pas promis de partir en ski de rando avec René-Louis ?), et Marielle Clot (Malou, riante patineuse artistique ardéchoise),
- qui est situé juste devant le peloton final, arrivé courant ou fin 2003, où l'on retrouve des représentants des équipes Nano-objets (Céline Ternon, David Peyrade, Jamal Tallal, Michaël Derivaz, Sébastien Decossas), lithographie (Anne-Laure Charley, Jérôme Thiault, Kofi Edee), et gravure (Carole Maurice, Frédéric Sidor, Gaël Borvon, Thibaut David, Masahito Mori).

Je n'oublie pas non plus notre équipe nationale de "Rugball" (qui se joue sur un terrain de type savane, mais très en pente, sans règles précises) comprenant aussi Laurent M., Stephan L., Patrick L., Jean-Christophe G., Olivier T., Jojo (nous, les joueurs) et Pierre-Olivier (le ballon, qu'il faut attraper et aplatis). Des bruits courts sur de fameuses troisièmes mi-temps dans les environs de Gières... mais par chance, aucun canal fiable et bien informé n'a pu révéler quoi que ce soit de précis jusqu'ici.

Mes remerciements s'adressent enfin à ma gentille famille, toujours de précieux soutien, car pour eux aussi la thèse n'a pas été de tout repos, notamment avec les travaux de rénovation de mon appartement. Je remercie également toutes les personnes involontairement oubliées dans la liste précédente. Encore merci. Et que la prodigieuse aventure continue...

Index des abréviations et sigles utilisés :

AR	facteur d'aspect des structures gravées (Aspect Ratio), $AR = \frac{\text{profondeur gravée}}{CD}$
ARC	Couche anti-reflet (Anti Reflective Coating)
ARDE	gravure plasma dépendante du facteur d'aspect (Aspect Ratio Dependent Etching)
a.u.	unité arbitraire (arbitrary unit)
Back End	étapes technologiques qui concernent la réalisation des interconnexions
Bow	déformation concave des flancs des structures au cours de la gravure plasma
CD	dimension critique des motifs (Critical Dimension) (il s'agit de la largeur des lignes, ou du diamètre des trous de contact)
C.N.T.P.	Conditions Normales de Température et de Pression ($1,013.10^5$ Pa & $273,15^\circ\text{K}$)
c.p.s.	coups par seconde
CVD	dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
DFA	Détection de Fin d'Attaque
DUV	ultra-violets lointains [$\lambda = 300$ à 100 nm] (Deep Ultra Violet)
EBL	lithographie par faisceaux d'électrons (E-Beam Lithography)
ECR	résonance cyclotronique (Electron Cyclotron Resonance)
ER	vitesse de gravure (Etch Rate)
Front End	étapes technologiques qui concernent la réalisation des dispositifs actifs
FWHM	largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)
HDP	plasma haute densité (High Density Plasma)
HM	masque dur (Hard Mask)
ICP	plasma produit par couplage inductif (Inductively Coupled Plasma)
Ion	cation (« ion négatif » sera toujours utilisé pour désigner un anion)
Low-K	terme générique des matériaux à faible permittivité diélectrique
M.E.B.	Microscopie Electronique à Balayage
MERIE	RIE avec confinement magnétique (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching)
OE	sur-gravure (OverEtch)
PECVD	dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced CVD)
PVD	dépôt par pulvérisation physique du matériau à déposer (Physical Vapor
RF	Radio-Fréquence
RIE	gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching)
RIE Lag	ralentissement de la gravure ionique réactive dans les structures gravées
sccm	$\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ dans les C.N.T.P. (Standard Cubic Centimeter per Minute)
TCP	Transformed Coupled Plasma (dénomination commerciale LAM)
TEOS	Tetra Ethyl Ortho Silane ($\text{Si}(\text{OH})_4$)
Tg	Température de transition vitreuse d'un matériau
XPS	spectroscopie de photo-électrons X (X-rays Photoelectrons Spectroscopy)

Conversion des unités utilisées en micro-électronique dans le système international :

Grandeur concernée	Unité couramment utilisée en micro-électronique	Unité du système international (S.I.)
	1 pouce	0,0254 m
	1 pied	0,3048 m
minute	min	mn
Pression	1 mTorr	0,13329 Pa
énergie des ions	1 eV	$1,6 \cdot 10^{-19}$ J
débits de gaz	1 sccm @ C.N.T.P.	$1,667 \cdot 10^{-8}$ m ³ .s ⁻¹
vitesse de gravure	1 sccm @ 3 mTorr & 273°K	$4,222 \cdot 10^{-3}$ m ³ .s ⁻¹
Densité	1 unit.cm ⁻³	10 ⁶ unit.m ⁻³
température électronique (k.T _e)	1 eV	11600°K

Index des symboles utilisés dans le manuscrit :

symbole	unité courante	définition
C_v	J.K ⁻¹	capacité calorifique d'un gaz
ϵ_0	F.m ⁻¹	permittivité du vide ($= \frac{1}{36\pi \cdot 10^9}$ S.I.)
ϵ_r	a.u.	constante diélectrique d'un matériau
ϵ	F.m ⁻¹	permittivité diélectrique d'un matériau, $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$
e		base des logarithmes népériens, $e \approx 2.7183$
ER	nm.min ⁻¹	vitesse de gravure (Etch Rate)
$\overline{E_c}$	EV	énergie cinétique moyenne des particules d'un gaz
E_i	EV	énergie cinétique des ions
f_{bias}	Hz	fréquence du générateur de polarisation RF du substrat
f_s	Hz	fréquence du générateur de polarisation RF de la source
f_{pe}	Hz	fréquence plasma électronique
f_{pi}	Hz	fréquence plasma ionique
γ		rendement de pulvérisation du substrat
h	J.s ⁻¹	constante de Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s ⁻¹ , $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$ J.s ⁻¹
I_i	A	courant ionique au niveau du substrat
I_e	A	courant électronique au niveau du substrat
J_e	m ² .s ⁻¹	densité de courant électronique
J_i	m ² .s ⁻¹	densité de courant ionique (ions positifs)
J_N	m ² .s ⁻¹	flux d'espèces neutres

Index des symboles utilisés dans le manuscrit :

symbole	unité courante	définition
k	J.K^{-1}	constante de Boltzmann, $k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
ℓ	m	libre parcours moyen
lg	m	largeur de gaine électrostatique
λ_{De}	m	longueur de Debye
m_e	kg	masse de l'électron au repos, $m_e = 9,1.10^{-31} \text{ kg}$
m_i	kg	masse d'un ion positif
N_A	mol^{-1}	nombre d'Avogadro (nombre de particules par mole), $N_A = 6,02.10^{23}$
n	cm^{-3}	densité volumique de particules
n_e	cm^{-3}	densité électronique
n_i	cm^{-3}	densité ionique
n_N	cm^{-3}	densité d'espèces neutres (excitées ou non)
n_-	cm^{-3}	densité des ions négatifs
P	mTorr	pression
P_s	W	puissance RF injectée dans l'antenne source
P_{bias}	W	puissance RF du générateur de polarisation du substrat
Φ_e	$\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	flux thermique des électrons dans le plasma
Φ_i	$\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	flux thermique des ions (cathions) dans le plasma
q	C	valeur absolue de charge électrostatique de l'électron, $q = 1,6.10^{-19} \text{ C}$
R	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	constante des gaz, $R = N_A.k = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Γ_e	$\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	flux électronique au voisinage d'une surface immergée dans un plasma
Γ_i	$\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	flux cationique au voisinage d'une surface immergée dans un plasma
Γ_N	$\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	flux des neutres au voisinage d'une surface immergée dans un plasma
T	$^{\circ}\text{K}$ ou $^{\circ}\text{C}$	température
T_0	$^{\circ}\text{K}$ ou $^{\circ}\text{C}$	température ambiante, $T_0 = 298,15^{\circ}\text{K}$
T_e	eV	température électronique
T_i	eV	température ionique
θ	a.u.	fraction de la surface couverte par l'adsorbat ($0 \leq \theta \leq 1$)
$\bar{v}$	$\text{m}.\text{s}^{-1}$	vitesse moyenne des particules d'un gaz
V_{dc}	V	tension de polarisation du substrat
V_f	V	potentiel flottant
V_g	V	tension de gaine électrostatique
V_s	V	potentiel à la surface du substrat
V_{RF}	V	amplitude de tension délivrée par le générateur de polarisation RF

Table des matières

Chapitre 1 Généralités	19
1.1 Que sont les interconnexions dans les circuits intégrés ?	19
1.1.1 Présentation, contextes technologiques	19
1.1.2 Terminologie et contraintes technologiques	21
1.1.2.1 Terminologie	21
1.1.2.2 Réalisation simplifiée d'une ligne ou d'un plot	22
1.1.2.3 Les interconnexions et la stratégie « damascène »	23
1.2 Introduction de nouveaux diélectriques intermétalliques	27
1.2.1 Bilan rapide sur les technologies actuelles et futures	27
1.2.2 Pourquoi les low-K ?	28
1.2.3 présentation des matériaux diélectriques candidats	30
1.2.4 Les difficultés et contraintes d'intégration du SiLK	36
1.3 Cadre et objectifs du travail de thèse	37
1.4 Notions, mécanismes et sources plasma utilisés	38
Chapitre 2 Dispositifs expérimentaux	41
2.1 Moyens expérimentaux pour la gravure oxyde	42
2.1.1 Réacteurs Plasma pour la gravure oxyde (CEA-LETI)	42
2.1.2 description des échantillons & moyens de caractérisation	44
2.1.2.1 Echantillons	44
2.1.2.2 Caractérisation des échantillons par Microscopie Electronique à Balayage (MEB, ou SEM : « Scanning Electron Microscopy »)	46
2.2 Moyens expérimentaux pour la gravure du SiLK	47
2.2.1 Plate-forme « PEGASE » présente au C.N.E.T.-Meylan	47
2.2.1.1 Présentation	47
2.2.1.2 Description des échantillons	49
2.2.1.3 Moyens de caractérisation in-situ	50

2.2.1.4	Moyens de caractérisation ex-situ	57
2.2.2	Plate-forme « DPS » du CNRS au CEA-LETI	58
2.2.2.1	Présentation des éléments constitutifs.....	58
2.2.2.2	Description des échantillons	60
2.2.2.3	Moyens de caractérisation in-situ.....	60
2.2.3	le réacteur Lam 9100 (CEA-LETI)	62
2.3	Bilan.....	63
Chapitre 3	La gravure de l'oxyde de silicium	65
3.1	Etat de l'art en gravure oxyde (SiO₂).....	65
3.1.1	La gravure oxyde dans les réacteurs RIE	66
3.1.1.1	Les premières chimies utilisées.....	66
3.1.1.2	Amélioration de la sélectivité	68
3.1.1.3	limites technologiques	68
3.1.2	Gravure oxyde HDP à faible pression (~mTorr)	69
3.1.3	Mécanismes généraux de gravure oxyde	72
3.1.3.1	Mécanismes de gravure aux interfaces plasma/Si et plasma/SiO ₂	72
3.1.3.2	Les trois régimes de gravure en plasma haute densité.....	74
3.1.4	Influences des paramètres plasma et CD sur les défauts de gravure.....	76
3.1.4.1	défauts de profils propres à la gravure oxyde	77
3.1.4.2	Caractéristiques du «RIE lag» rencontré en gravure oxyde	77
3.1.4.3	mise en évidence d'effets de charge électrostatique au cours de la gravure	82
3.2	Vérification expérimentale de l'importance de l'ARDE dans les trous de contact de diamètre inférieur à 200 nm	84
3.2.1	Procédés utilisés.....	84
3.2.2	Résultats obtenus & Discussion.....	85
3.2.2.1	Profondeur gravée en fonction du temps.....	85
3.2.2.2	Dépendance de la vitesse de gravure oxyde avec le facteur d'aspect	88
3.2.3	Conclusion	90
Chapitre 4	La gravure du "SiLK™"	91
4.1	Etat de l'art en gravure de polymères organiques.....	91
4.1.1	Les premiers pas.....	91
4.1.2	Comportement des matériaux organiques au cours de la gravure plasma.....	93
4.1.2.1	Rôle des propriétés visco-élastiques des résines et phénomène d'autodiffusion.....	93
4.1.2.2	Phénomène de la « graphitisation » des matériaux organiques.....	93
4.1.2.3	Exemple illustratif de gravure résine [142].....	94
4.1.3	Développement sec des résines par plasmas SO ₂ /O ₂	95
4.1.4	... et problèmes de corrosion rencontrés	97
4.2	Caractéristiques générales de la gravure du SiLK	98
4.2.1	Premières investigations en gravure SiLK.....	98
4.2.1.1	Cinétiques de gravure pleine tranche.....	98
4.2.1.2	Gravure des motifs CALG.....	102
4.2.1.3	Etude de la graphitisation du SiLK.....	105
4.2.1.4	Bilan partiel.....	118
4.2.2	La passivation du SiLK.....	119
4.2.2.1	Espèces ioniques présentes dans le plasma au cours de la gravure SiLK	119
4.2.2.2	Relation entre passivation des flancs SiLK et graphitisation	122
4.3	Bilan final	132

Chapitre 5 Mécanismes responsables du “bow”	133
5.1 Minimisation de l’amplitude du bow au cours de la gravure	134
5.1.1 échantillons utilisés et définition des mesures utilisées	134
5.1.2 Suivi des cinétiques de formation du bow en cours de procédé	135
5.1.2.1 Premières constatations expérimentales	136
5.1.2.2 Phénomènes de gravure intervenant dans l’augmentation du bow :	138
5.1.2.3 Phénomènes intervenant dans la limitation du bow	140
5.1.2.4 Explication du ralentissement de la vitesse de formation du bow après épuisement d’une source carbonée	141
5.1.2.5 Film de la formation du bow	142
5.1.2.6 Impact de l’ajout d’une nouvelle source de carbone sur la passivation	143
5.1.3 Cinétiques de gravure du SiLK dans les trous de contact à fort facteur d’aspect	144
5.2 Etude des mécanismes responsables de la formation du bow dans les trous de contact à fort facteur d’aspect	146
5.2.1 Explications possibles à partir d’études antérieures	146
5.2.2 Etude de l’origine de la formation du bow dans les contacts à fort facteur d’aspect	147
5.2.2.1 Rôle de la température transverse des ions dans la formation du bow	147
5.2.2.2 Rôle de la facette du masque dur	150
5.2.2.3 Rôle de la charge électrostatique du masque dans la formation du bow	152
5.3 Bilan	155
Chapitre 6 Conclusion & Perspectives	157
6.1 Conclusions sur le travail présenté	157
6.2 Développements industriels en parallèle de ce travail	159
6.3 Perspectives	160
Chapitre 7 Annexes	163
7.1 Principales propriétés physiques des plasmas basses pressions	163
7.1.1 Etat d’équilibre d’un gaz neutre	163
7.1.2 Cas des plasmas	164
7.1.2.1 Température électronique et ionique	165
7.1.2.2 Longueur de Debye	166
7.1.2.3 Fréquence plasma	167
7.1.2.4 Gaine électrostatique	168
7.2 Les mécanismes de gravure plasma	172
7.2.1 Gravure chimique	173
7.2.2 Gravure physique	177
7.2.3 Les six classes de mécanismes de gravure (rappel)	178
7.2.4 Déformations des profils induits par la gravure plasma	179
7.2.5 Modélisation de la gravure plasma : le modèle de Mayer & Barker	182
7.2.5.1 Première expression	182
7.2.5.2 Amélioration du modèle	183
7.2.5.3 interprétations physiques	185
7.3 Sources plasma couramment utilisées en microélectronique	185
7.3.1 Les sources plasma RIE	187
7.3.2 Les sources plasma Haute-Densité («High-Density Plasma»)	190
7.3.3 Sources Haute-Densité à couplage inductif	191
7.3.3.1 Sources à Couplage Inductif non résonnant, dites ICP	191
7.3.3.2 Sources à Couplage Inductif résonnant (« Helical Resonator »)	191

7.3.3.3	Sources Helicon	191
7.3.3.4	Sources plasma Haute-Densité par ondes guidées (« ECR »).....	192
7.4	Procédure de traitement des spectres.....	193
7.4.1	Général.....	193
7.4.2	Evaluation des contributions C1s provenant du SiLK après gravure N ₂ /O ₂	194

Introduction

Aux débuts de l'ère de la microélectronique, dans les années cinquante-soixante, peu de gens savaient quel serait l'avenir des « puces » dans notre univers quotidien. Exemple frappant : René Barjavel, dans Ravage (1943), n'entrevoit pas ce qui va commencer à révolutionner notre univers quotidien une trentaine d'années plus tard ; Trains hypersoniques, véhicules volants à propulsion nucléaire, murs holographiques, habitat robotisé et aseptisé, et autres machineries automatiques dominant dans son ouvrage. Mais pas une allusion ne transparaît sur les dispositifs de calcul, sur les systèmes intelligents, sur les consoles de jeux, sur l'électronique embarquée à bord de véhicules automobiles ou satellites spatiaux, sur les « autoroutes de l'information » (réseau internet) de la « toile » mondiale (*world wide web*), ou sur l'ordinateur avec lequel est rédigé ce mémoire de thèse par exemple. Peu de temps après, en 1948, Bardeen, Braittain et Shockley présentent l'effet transistor dans les semi-conducteurs qui sera à la base des microprocesseurs. [1] Depuis la production du premier transistor à base silicium par Texas Instruments® en 1954, la révolution high-tech est en marche, avec la prédiction par Moore [2] (président fondateur d'Intel®) du doublement de la densité d'intégration tous les trois ans. Cette folle course ne s'est pas démentie depuis, même si elle ne sera réellement sensible par le grand public que dans les années quatre-vingts. Aujourd'hui, il n'est toujours pas possible d'aller sur la lune pour les vacances, nos trains sont toujours sur roulettes, les comtoises normandes, bahuts, meubles anciens et maisons rustiques sont très recherchés... mais les objets communicants ont envahi notre univers. Nos voitures (toujours équipées de roues et de moteurs à explosion utilisant des énergies fossiles) sont bourrées d'électronique et de microélectronique (jusqu'à 40 à 50% du coût final d'un véhicule automobile) [3], les ordinateurs personnels et téléphones cellulaires sont omniprésents dans notre espace de travail, pour ne citer qu'un nombre restreint d'exemples d'application. Intel® prévoit une fréquence d'horloge du processeur à 10 GHz pour l'horizon 2007, ce qui permettra de produire des machines assurant la traduction simultanée des langues... Notre étonnement n'est sans doute pas fini. L'aube du troisième millénaire ne sera pas celle dépeinte par Barjavel, mais celle de la poursuite de la course à la densité d'intégration afin d'augmenter la puissance et les capacités de traitement informatique des systèmes communicants et « intelligents ».

Dans le cadre de cette réduction d'échelle, l'introduction au début des années 80 de la gravure plasma des matériaux [4] a permis de franchir la limite de résolution de la gravure humide (environ 2 μm) par son caractère fortement anisotrope. Cette gravure chimique sèche par plasma est basée sur la formation de produits de réaction volatils entre le substrat et le plasma, dont le principe a été énoncé en 1971 par Irving et al. [5]. L'utilisation croissante des plasmas en gravure s'est aussi

accompagnée d'un effort de recherche important afin de comprendre les interactions complexes plasma-surface. Sur ce point, les travaux publiés par Coburn & Winters [6] et par Mayer & Barker [7], qui mettent en évidence la synergie entre la gravure chimique plasma et le bombardement ionique, sont considérés comme pionniers dans l'obtention d'une gravure anisotrope dans le sens du bombardement ionique. Au départ, pour obtenir une gravure s'effectuant préférentiellement dans une direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon, les sources de gravure plasma RIE (« Reactive Ion Etching », décrites section 7.3.1) se sont rapidement imposés comme le meilleur moyen d'obtenir des profils de gravure anisotropes. Cependant, à la fin des années 80, ces sources RIE sont apparues limitées pour la gravure suffisamment rapide des structures de plus petites dimensions, du fait de leurs gaines collisionnelles et de leurs trop faibles densités ioniques. Pour satisfaire aux exigences technologiques et économiques, de nouvelles sources plasma haute densité (« HDP » de densité ionique $> 10^{11}$ ions.cm⁻³, décrites section 7.3.2), travaillant à faible pression (< 100 mTorr), ont été mises au point à la fin des années 80. L'amélioration supplémentaire apportée par le développement de ces sources est le découplage entre la création du plasma et la polarisation du substrat, qui permet un contrôle indépendant de la densité et de l'énergie des ions.

Afin d'augmenter les performances des dispositifs microélectroniques, chaque nouvelle génération technologique s'est appliquée à réduire les dimensions critiques des dispositifs actifs, et par conséquent celles des interconnexions reliant ces éléments actifs. Cette réduction d'échelle, appliquée aux éléments actifs et aux interconnexions, fut donc surtout obtenue par l'amélioration de la résolution des procédés de la lithographie optique (qui permettent de définir les masques de gravure des structures à graver), et non par l'utilisation de nouveaux matériaux d'interconnexions (emploi de l'oxyde de silicium pour l'isolant et de l'aluminium pour les interconnexions reliant les dispositifs actifs des microprocesseurs).[8] Cependant, pour les générations (largeur minimum des lignes de métal) 0.15 μ m et en-deçà, le temps critique d'interconnexion, proportionnel à la capacité parasite entre les lignes d'interconnexion et la résistance de ces mêmes lignes, devient prépondérant devant le temps de commutation des dispositifs actifs avec l'utilisation des matériaux conventionnels (Al & SiO₂).[9] Ainsi, les futures générations nécessitent, en plus de la réduction d'échelle des structures, une rupture technologique avec l'intégration de nouveaux matériaux pour les différents niveaux intermétalliques des circuits intégrés : soit l'intégration de nouveaux métaux moins résistifs et de nouveaux isolants à faible permittivité diélectrique communément appelés « low-K ». Expérimentalement, il a été constaté que la gravure anisotrope de ces low-K représente l'une des difficultés majeures de leur intégration dans les circuits intégrés, avec l'apparition d'un profil en forme de « bow » (gravure concave des flancs des structures), après gravure ; Cette anisotropie est en effet nécessaire pour garantir un meilleur remplissage métallique dans les étapes technologiques ultérieures.

L'objet du travail présenté ici intéresse la gravure d'un nouveau low-K pour la microélectronique : le SiLK™, polymère purement organique commercialisé par la société Dow Chemical®.

La partie préliminaire de ce manuscrit est constituée par la présentation des interconnexions dans les circuits intégrés et des différents low-K candidats possibles (regroupés en deux familles distinctes, avec les low-K étalés à la tournette et les low-K déposés par (PE)CVD). Les positionnement et choix du SiLK parmi ceux-ci sera précisé. Elle sera complétée par la définition des sources appropriées à la gravure du SiLK.

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de l'équipe gravure du LTM-CNRS sur le site du CNET Meylan au cours du premier semestre 1999, avant de se poursuivre sur la plate-forme PLATO du CEA-LETI au cours de l'année 2000. Les moyens expérimentaux à disposition seront décrits dans le Chapitre 2. Dans le troisième chapitre, les difficultés et enjeux propres à la gravure de l'oxyde de silicium seront présentés. Cette partie servira de base afin de montrer les mécanismes de gravure qui différencient l'intégration de l'oxyde de silicium et celle du SiLK. Elle permettra d'illustrer les

nouvelles difficultés d'intégration liées à la gravure du SiLK, qui seront introduites dans le quatrième chapitre, avec la présentation de la mise au point d'un procédé de gravure plasma du SiLK et l'étude de l'influence des paramètres plasma sur la réduction des déformations de profils de gravure en « bow ». Un soin particulier sera apporté à l'étude de l'interaction plasma-matériau au cours de la gravure, notamment pour son rôle dans la formation des couches de passivation sur les flancs des structures gravées, afin d'obtenir des structures gravées de manière anisotrope. Le cinquième chapitre abordera plus en détail les phénomènes responsables de la déflexion des ions dans les structures au cours de la gravure, qui produisent le bow (nécessitant la passivation des structures gravées, mentionnée ci-dessus). Une étude de l'influence séparée de la contribution de chaque phénomène, ainsi que l'utilisation d'un modèle électrostatique simple, permettront de déterminer quel phénomène physique est prépondérant dans cette déflexion ionique. Enfin, le sixième chapitre abordera les solutions actuelles et futures qui permettront de limiter l'influence de ces phénomènes.

Chapitre 1

Généralités

Ce travail de thèse concerne la gravure plasma de nouveaux matériaux à faible permittivité diélectrique (« low-K »), et plus particulièrement la gravure du SiLK pour les filières technologiques avancées de la micro-électronique (génération $0,1\,\mu\text{m}$ et inférieure). Dans ce chapitre, la présentation des interconnexions, de l'ensemble des termes propres à la micro-électronique, de l'intérêt de l'intégration des low-K et la position du SiLK parmi les matériaux à faible constante diélectrique candidats éclaire ce contexte technologique.

La présentation des notions plasma (utiles à la compréhension des phénomènes de gravure dans le cadre de cette thèse), des mécanismes de gravure plasma, des défauts de gravure et des sources utilisées en micro-électronique seront exposées en annexes, Chapitre 7. Ces éléments permettront de définir les types de sources les plus appropriées et les caractéristiques plasma propres à la gravure du SiLK.

1.1 Que sont les interconnexions dans les circuits intégrés ?

1.1.1 Présentation, contextes technologiques

Les éléments actifs (transistors, portes logiques, etc.) sont généralement fabriqués en premier sur la tranche de silicium lors de la fabrication d'un circuit intégré. Il est nécessaire d'interconnecter ces éléments actifs afin que le circuit intégré assure les fonctions logiques voulues. Ceci signifie aussi qu'il faut isoler les éléments actifs qui n'ont pas à être connectés au moyen de matériaux isolants. De manière pratique, les interconnexions sont constituées à partir du dépôt de matériau isolant qui est ensuite gravé pour y déposer un matériau conducteur. Ce dernier relie les éléments actifs,

comme représenté figure 1-1. Robert N. Noyce fut le premier à démontrer, en 1959, comment des transistors bipolaires pouvaient être connectés entre eux par un film d'aluminium.[10]

A partir de cette date, la réduction des dimensions critiques est restée le principal moyen d'augmenter les performances des circuits intégrés, car la vitesse de commutation des transistors CMOS base silicium est directement liée à leurs longueurs de grille. C'est aussi la solution économique qui présente généralement le plus faible coût de réalisation pour les industriels des semi-conducteurs, avec l'utilisation de procédés sur des matériaux connus pour plusieurs générations de circuits intégrés. Cette course à la densité d'intégration, jalonnée par la loi de Moore,[2] oblige aussi à réduire les dimensions caractéristiques des interconnexions. Ces interconnexions étaient au départ constituées d'un simple niveau de métal aluminium (Al) pour les premières générations de circuits intégrés. Lorsque la densité d'intégration a augmenté, l'aire occupée par les lignes d'interconnexions a rapidement dépassé celle occupée par les composants actifs. Et la réduction des cotes des composants n'engendrait plus aucune amélioration des performances, à moins d'implanter un réseau d'interconnexions sur plusieurs niveaux permettant de dépasser cette limitation. Nous parlons alors d'interconnexions multi-niveaux. Les lignes de connexions ont été déployées sur deux niveaux dès la fin des années 1970 afin de répondre à la complexité croissante des circuits intégrés. La figure 1-1 montre une coupe schématique d'une architecture CMOS à 6 niveaux de métal. Nous pouvons remarquer que les lignes d'interconnexion les plus fines se situent dans les niveaux intermétalliques dits « locaux », juste au-dessus des dispositifs actifs.

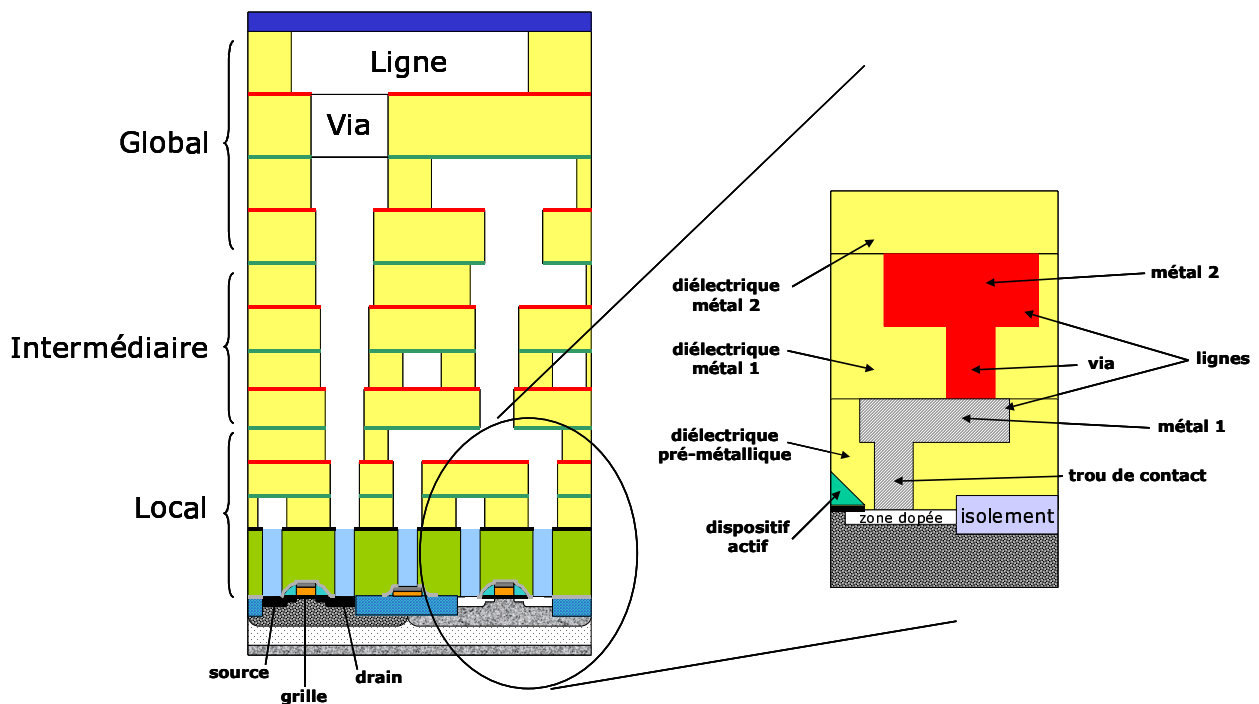


figure 1-1 – Coupe schématique d'une architecture CMOS à 6 niveaux de métal, descriptif des interconnexions métalliques au niveau local (à droite).

1.1.2 Terminologie et contraintes technologiques

Ce paragraphe définit la terminologie employée et les contraintes technologiques propres aux interconnexions. Il précise le cadre dans lequel s'inscrit l'étude de la gravure des matériaux à faible permittivité diélectrique.

1.1.2.1 Terminologie

Les interconnexions ne sont en réalité pas des lignes seules, mais un empilement de barres horizontales (les lignes, ou tranchées avant remplissage métallique) et de plots métalliques (les trous de contact ou les vias, avant remplissage métallique) comme l'illustre la figure 1-1 :

- Les trous de contact (ou « contacts ») sont les plots métalliques qui connectent les dispositifs actifs aux lignes immédiatement supérieures du niveau local. Ce sont eux qui font contact, comme leur nom l'indique, avec les points d'entrée et de sortie des dispositifs actifs (source, drain et grille pour le transistor CMOS). Il sont généralement réalisés en tungstène à cause de la faible température d'eutectique de l'aluminium avec le silicium (570°C) [11] et de la faible résistance de l'aluminium à l'électromigration (dopage des zones actives). Le tungstène est aussi très intéressant car il permet un meilleur remplissage des trous de contact de très petites dimensions, avec un meilleur comportement lors de l'étape de polissage mécano-chimique.
- Les « vias » sont les plots métalliques qui sont purement dédiés à la liaison entre deux lignes appartenant à deux niveaux métalliques voisins dans les interconnexions.
- Chaque niveau métallique est constitué de deux sous-niveaux. La figure 1-1, à droite, montre que le premier sous-niveau rassemble généralement uniquement des trous de contact (ou des « vias » à partir du niveau métal n°2) car le procédé photo-lithographique est optimisé pour leur obtention. De la même manière, le second sous-niveau ne rassemble que les lignes d'interconnexion juste au dessus du premier sous-niveau. - Nous verrons section 1.1.2.3 que lignes et vias peuvent être gravés en une fois avec la conservation de leurs 2 procédés photo-lithographiques spécifiques. - Le nombre d'empilement de ces niveaux métalliques est étroitement lié à la complexité des circuits intégrés. Le tableau 1.1 et le tableau 1.2 montrent qu'il augmente avec les générations de circuits intégrés.

Pratiquement, la figure 1-2 représente la coupe, analysée par microscope électronique en transmission, d'un dispositif intégrant 6 niveaux de métal (le premier niveau de métal est en tungstène (W) et les niveaux supérieurs en aluminium (Al)). Les zones brillantes sont caractéristiques des métaux réfractaires comme W, Ti et TiN : elles permettent de localiser clairement les barrières de diffusion et les couches d'arrêt à la gravure en TiN/Ti, les dépôts anti-réfléchifs (« Anti-Reflective Coating » ou « ARC » en TiN (qui permettent de limiter les réflexions parasites au cours de l'étape de photo-lithographie) ainsi que les niveaux tungstène (métal 1, trous de contact, Vias 1, 2 et 3).

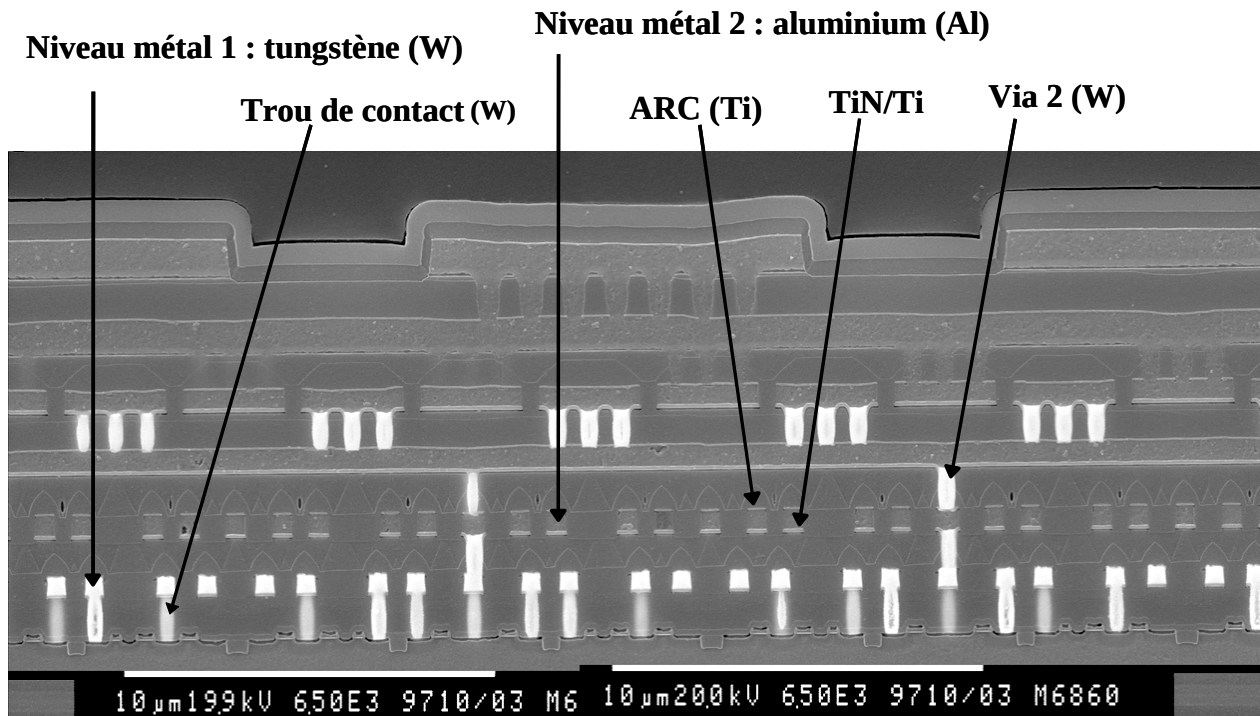


figure 1-2 – Photographie de coupe d’une architecture CMOS 0,25 μm à 6 niveaux de métal
(crédit photo Centre Commun CNET/STMicroelectronics).

1.1.2.2 Réalisation simplifiée d’une ligne ou d’un plot

Pour chaque sous-niveau (lignes ou plots) d’un niveau métallique, la réalisation effective des motifs en SiLK nécessite - dans l’approche la plus conventionnelle - les étapes de procédés suivantes, décrites sur la figure 1-3, soient :

- le dépôt d’un diélectrique (isolant), qui est recouvert d’un masque dur (et éventuellement d’une couche anti-réflexive, ou anti-reflet)
- l’étape de photo-lithographie : avec le dépôt d’une résine photo-sensible, qui est insolée par laser UV, puis développée
- le développement du masque dur et de la couche anti-réflexive, suivi du retrait de cette couche anti-réflexive et du masque résine
- la gravure du matériau diélectrique isolant, et le dépôt éventuel d’une couche barrière afin de limiter la migration du métal dans l’isolant
- le dépôt du métal par PVD, PECVD ou bain électrolytique
- l’aplanissement final par polissage mécano-chimique (ou « CMP »), où le masque dur sert de couche d’arrêt

Cet empilement d’une succession de lignes et de vias réclame un excellent repositionnement de la tranche silicium entre chaque sous-niveau. Sa réalisation demande de surcroît énormément d’étapes de réalisation, allongeant d’autant le temps de fabrication des circuits intégrés. L’utilisation de nouvelles architectures de gravure, par exemple au moyen des structures « Damascene » décrite ci-après, permet de réduire notablement ce temps de fabrication.

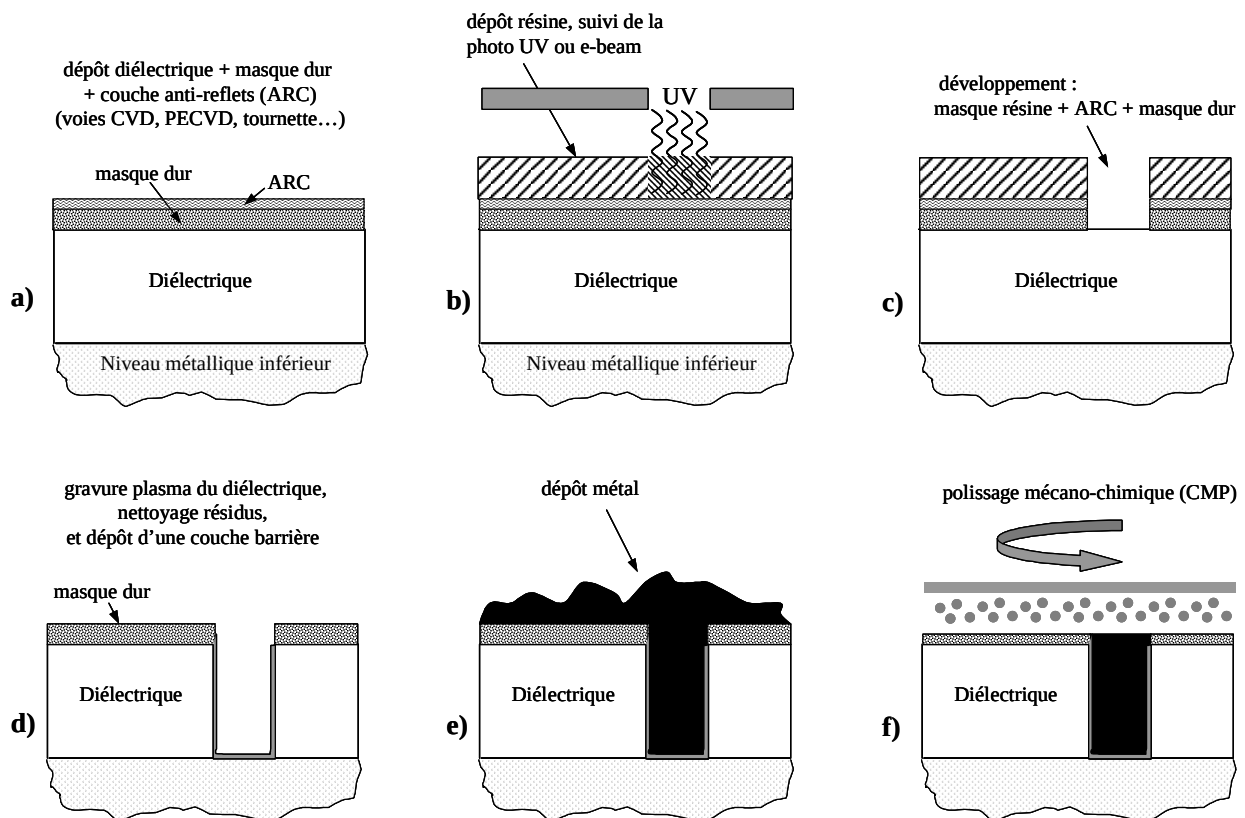


figure 1-3 - Schéma des étapes de procédés pour un niveau métallique donné.

1.1.2.3 Les interconnexions et la stratégie « damascène »

La spécificité de la gravure de type damascène réside dans le fait qu'elle ne comprend qu'une gravure du diélectrique, qu'un dépôt métal et qu'un aplanissement mécano-chimique (CMP) au lieu de deux pour la réalisation d'un niveau métallique. Les deux stratégies damascène les plus connues sont les stratégies « trench first » et « via first », qui correspondent respectivement à la gravure des lignes ou des vias dans la première phase du procédé de gravure. Ces stratégies ont principalement été introduites du fait d'une gravure quasi-impossible de métaux tels que le cuivre (nécessaire à la diminution du temps de propagation des signaux dans les interconnexions, car cette diminution constitue un verrou technologique pour les futures générations de circuits intégrés comme il sera exposé section 1.2.2 p. 28). Les différentes étapes de la gravure damascène, dans le cas de l'oxyde de silicium, sont détaillées figure 1-4 et décrites ci-dessous :

- le dépôt d'une couche d'arrêt en Si_3N_4 , suivi d'une étape photo-lithographique (photo 1, avec le dépôt d'une résine photo-sensible, son insolation UV, et son développement) afin de limiter la couche d'arrêt (conductrice) au dessus des lignes d'interconnexion du niveau métallique inférieur
- le dépôt de l'oxyde de silicium, ensuite recouvert d'une couche d'arrêt en Si_3N_4 (et d'une couche anti-réflexive éventuelle). Cette couche servira de masque dur pour la gravure des vias.

- c) - pour le procédé « trench first » :
l'utilisation d'une deuxième étape photo-lithographique (photo via), avec développement de la couche d'arrêt en Si_3N_4 précédente (qui servira de masque pour la gravure des vias). Un retrait du masque résine est ensuite effectué, suivi directement du dépôt de la seconde couche d'oxyde (sous-niveau des lignes). Une troisième étape photo-lithographique (photo ligne) permet de définir le masque de gravure correspondant aux lignes.
- pour le procédé « via first » :
la seconde couche d'oxyde (sous-niveau des lignes) est directement déposée sur la couche d'arrêt en Si_3N_4 précédente. Puis la deuxième étape photo-lithographique (photo via) est réalisée sur le dépôt oxyde du sous-niveau lignes. Elle permet la gravure de l'oxyde présent au dessus des vias, et le développement de la couche d'arrêt en Si_3N_4 qui servira de masque pour la gravure des vias. Enfin, à l'instar du procédé « trench first », une troisième étape photo-lithographique (photo ligne) permet de définir le masque de gravure correspondant aux lignes.
- d) la gravure des lignes et des vias en une seule étape de gravure.
Dans le cas « trench first », la gravure des lignes s'effectue avant celle des vias.
Pour l'option « via first », ces deux gravures s'effectuent au même moment. Cette procédure permet d'atteindre les couches Si_3N_4 de la photo vias et du fond des vias environ au même instant par le procédé de gravure oxyde. Il évite l'exposition prolongée du masque Si_3N_4 de la photo vias au bombardement ionique intense (caractéristique de la gravure oxyde), et son élargissement par érosion de la bordure du masque (création de facettes).
- e) le dépôt du métal dans la structure damascène en une seule étape, suivie de l'aplanissement final par polissage mécano-chimique (ou « CMP »)

Ces stratégies d'intégration au moyen de structures damascène sont actuellement très largement utilisées en milieu industriel. Elles posent cependant des problèmes accrus de contrôle dimensionnel, avec :

- dans le cas de la gravure oxyde de silicium :
la nécessité d'une bonne maîtrise de la sélectivité (par rapport aux couches d'arrêt) et des risques d'arrêt de gravure dans les structures à fort facteur d'aspect
- dans le cas de la gravure polymère organique (isolant SiLK) :
la nécessité d'une bonne maîtrise de l'anisotropie, qui est critique dans les structures à fort facteur d'aspect. La sélectivité du SiLK par rapport aux couches d'arrêt oxyde est quasi infinie et ne pose pas de problème. Le risque d'arrêt de gravure du SiLK quasi inexistant.

Le choix de la voie « via first » reste mieux adapté à la gravure oxyde, avec des contraintes de sélectivité moindre vis-à-vis de la couche d'arrêt Si_3N_4 . Les voies « via first » ou « trench first » pourront toutes deux être utilisées dans le cas de la gravure SiLK.[12]

Enfin, afin d'illustrer l'innovativité des technologues, il existe des solutions innovantes pour réduire encore les étapes de gravure damascène. La figure 1-5 montre par exemple la mise au point d'un procédé de gravure en temps fixe de l'isolant des structures damascène. Cette solution supprime le dépôt d'une couche d'arrêt intermédiaire entre la partie vias et la partie lignes des structures damascène, ainsi que son développement.

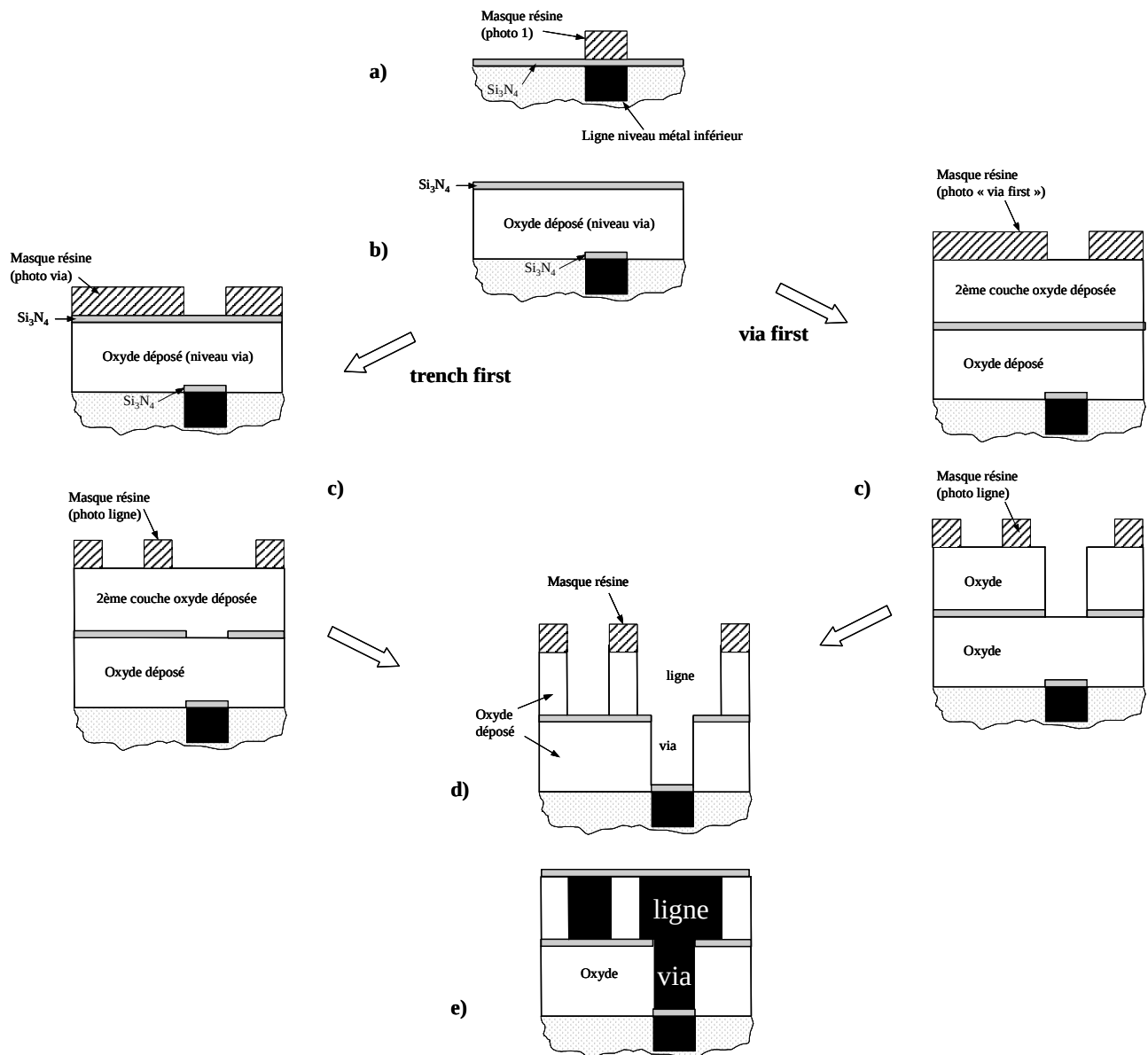


figure 1-4 - Schéma des étapes de procédés pour la gravure d'une structure Damascène standard (dite «trench first» à gauche, et «via first» à droite).

Ces procédés exigent en contrepartie une excellente maîtrise des vitesses de gravure et des défauts de profils induits par celle-ci, ainsi qu'une parfaite uniformité plasma du réacteur dans la zone de gravure concernée sur la tranche silicium : La figure 1-5 montre que le dépôt du diélectrique (sous-niveaux vias et lignes) se fait en une seule étape avant la photo via. Les vias sont ensuite partiellement gravés, en temps fixe, suivi par la photo ligne et la gravure simultanée des lignes et des vias. Les lignes et vias métalliques sont enfin réalisés par le remplissage métal des structures damascène, et l'aplanissement mécano-chimique final. La figure 1-5 résume l'ensemble des étapes nécessaires.

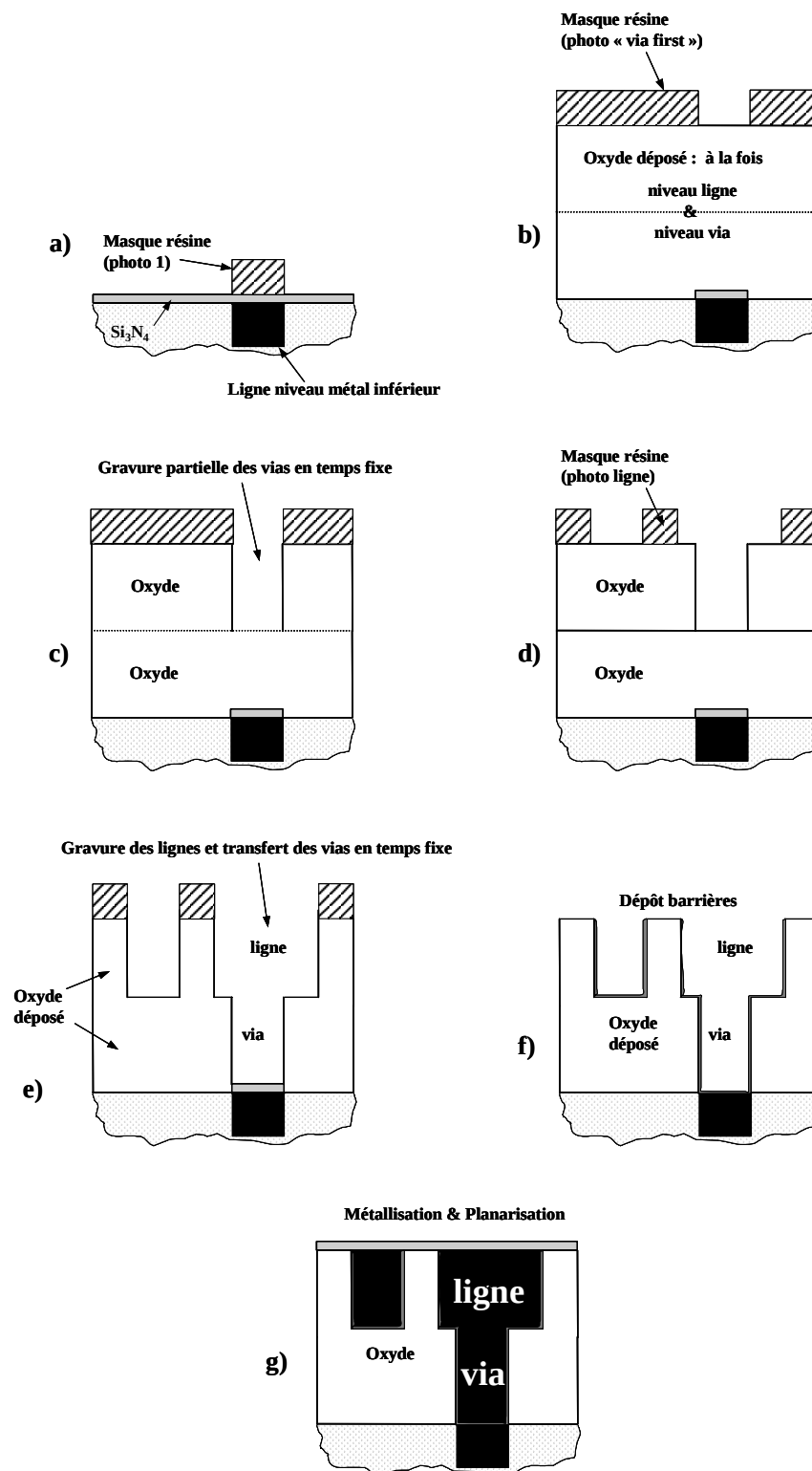


figure 1-5 - Schéma des étapes de procédés pour la gravure plus rapide d'une structure Damascène.

Pour compléter cette présentation de la réalisation des interconnexions, il reste à présenter les nouveaux matériaux low-K possibles et les raisons de leur intégration dans les futures générations de circuits intégrés.

1.2 Introduction de nouveaux diélectriques intermétalliques

1.2.1 Bilan rapide sur les technologies actuelles et futures

Les prévisions des fabricants dans le domaine des semi-conducteurs, pour les circuits-intégrés de pointe, sont résumées dans le tableau 1.1.[13] Jusqu'à la génération 0.25 μm (largeur minimale des lignes métalliques d'interconnexion), une « simple » réduction d'échelle appliquée aux matériaux d'interconnexion historiques (isolant en oxyde de silicium & conducteur en aluminium) a accompagné l'augmentation de la densité d'intégration des dispositifs actifs. Pour les générations en deçà de 0.25 μm , le tableau 1.1 montre que la constante diélectrique de l'isolant intermétallique doit diminuer avec les générations de micro-processeurs. L'oxyde de silicium ne pourra donc plus être utilisé pour les puces à hautes performances. IBM a été le premier, en l'an 2000, à intégrer expérimentalement cuivre et SiLK dans un système d'interconnexions multi-niveaux.[14]

1997	1999	2001	2002	2003	2005	2008	2011
Génération (demi-pas de lignes d'interconnexion d'une mémoire DRAM, correspond aussi à la largeur minimum des lignes d'interconnexion métal) (nm)							
250	180	150	130	120	100	70	50
Longueur de grille (nm)							
180	140	100	85	80	65	45	32-30
Fonctions logiques par puce (millions de transistors)							
50	110	220	300	450	900	2500	7000
Nombre de niveaux métalliques							
6	6-7	7	7-8	8	8-9	9	9-10
Constante diélectrique de l'isolant intermétallique							
4-4,4	3,5-4	2,7-3,5	2,7-3,5	2,2-2,7	1,6-2,2	1,5	<1,5

tableau 1.1 - paramètres technologiques généraux pour les futures générations de circuits intégrés de pointe (ITRS roadmap).

	1997	1999	2001	2002	2003	2005	2008	2011
Génération (largeur minimum des lignes de métal) (nm)								
	250	180	150	130	120	100	70	50
Facteur d'aspect (général)								
Ligne métal	1,8	1,8	2	2,1	2,2	2,4	2,7	3
Via	2,2	2,2	2,4	2,5	2,5	2,7	2,9	3,2
Contact	5,5	6,3	7	7,5	8	9	10,5	12
Facteur d'aspect dual damascene au niveau local								
(Al)	2	2	2,1	2,1	2,2	-	-	-
(Cu)	-	-	1,4	1,5	1,5	1,6	1,6	1,9
Facteur d'aspect dual damascene au niveau intermédiaire								
(Al)	2	2,2	2,4	2,5	2,6	-	-	-
ligne/via (Cu)	-	2/2,1	2,2/2,1	2,2/2,1	2,2/2,2	2,4/2,2	2,5/2,3	2,7/2,4
Facteur d'aspect dual damascene au niveau global								
(Al)	1,8	2	2,2	2,3	2,4	-	-	-
ligne/via (Cu)	-	2,2/2,4	2,4/2,7	2,5/2,7	2,6/2,8	2,7/2,8	2,8/2,9	2,9/3

tableau 1.2 - paramètres technologiques des interconnexions pour les futures générations de circuits intégrés de pointe (ITRS roadmap).

1.2.2 Pourquoi les low-K ?

Jusqu'à la génération 0,25 μm , les phénomènes capacitifs entre lignes voisines et la résistance des lignes d'interconnexion interviennent de manière négligeable dans le temps de fonctionnement des circuits intégrés.[15] Ces phénomènes ne sont plus négligeables pour les générations suivantes et doivent être minimisés afin de préserver l'intérêt de l'augmentation des performances des dispositifs actifs.[16] Par exemple, Mararka [17] et Ting et Seidel [18] avaient prédit la nécessité d'une constante diélectrique de 2 pour la génération 0.18 μm afin de limiter la dégradation de la propagation du signal. Plus récemment, le tableau 1.1 et le tableau 1.2 indiquent de manière plus réaliste quelles devront être les spécifications des matériaux d'interconnexion et les dimensions critiques pour les futures générations de circuits intégrés, avec notamment une constante diélectrique de l'isolant comprise entre 2.7 et 3.5 dans les interconnexions. La figure 1-6 montre, pour les générations 0.25 μm et plus petites, que le temps retard τ induit par l'utilisation du couple conducteur/isolant aluminium/oxyde de silicium devient prépondérant avec la densité d'intégration. Le remplacement du couple aluminium/oxyde par le couple cuivre/low-K permet de diminuer considérablement ce temps retard.

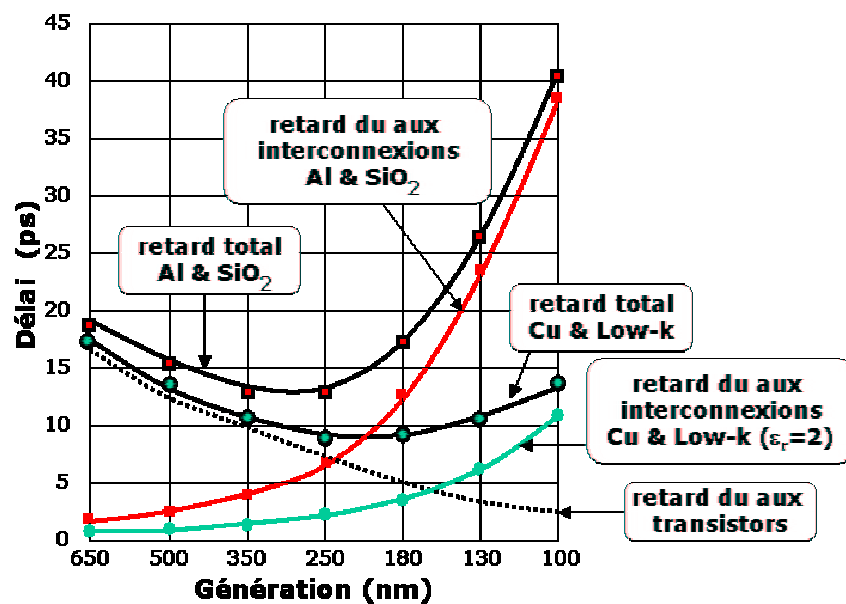


figure 1-6 - Tracé du temps de commutation avec le retard du aux interconnexions et le retard du au temps de basculement des transistors, en fonction de la génération considérée pour une architecture de circuit donnée.

Les raisons physiques de l'intégration de nouveaux matériaux peuvent être appréhendées par le calcul simplifié du temps critique d'interconnexion $\tau = RC$, où R et C correspondent respectivement, au premier ordre, à la résistance des lignes métal et à la capacité entre ces lignes sur représentation schématique de la figure 1-7.

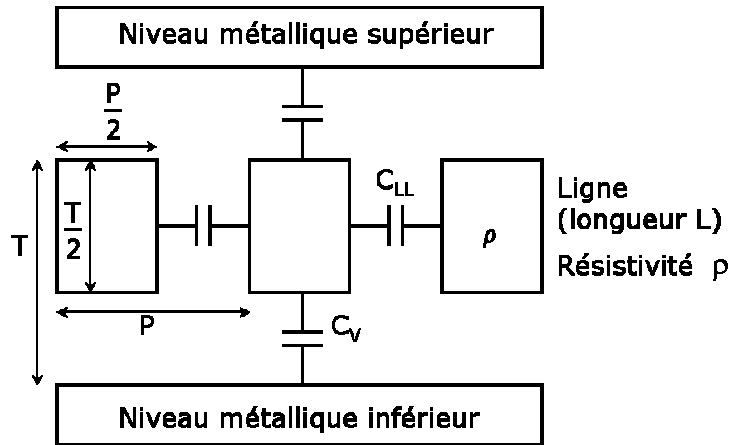


figure 1-7 - Diagramme schématique des interactions capacitatives dans un système d'interconnexion.

$\tau = RC$ est dû à la fois à l'augmentation de la capacité C entre lignes (de longueur L) lorsque celles-ci se rapprochent (figure 1-7), et à la fois à l'augmentation de la résistance R des lignes (de résistivité ρ) au passage du courant lorsque leurs sections $\frac{P.T}{4}$ diminuent :

$$\begin{cases} R = \rho \cdot \frac{4L}{P.T} \\ C = 2.(C_{LL} + C_V) = 2\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \left(\frac{L.T}{P} + \frac{L.P}{T} \right) \end{cases}$$

Les formules précédentes nous indiquent qu'il faut à la fois diminuer la résistivité ρ des lignes métalliques et la constante diélectrique ϵ_r (le « K » de low-K) du matériau présent entre ces lignes.[19] Les réticences des industriels à l'intégration immédiate de matériaux totalement nouveaux dans les filières technologiques les ont d'abord conduits à se tourner vers la diminution de la constante diélectrique des oxydes de silicium et à l'étude de l'intégration du cuivre dans les niveaux locaux des circuits intégrés pour la génération 0.18 μm . Ces changements ont donc consisté en premier lieu à l'utilisation d'oxyde de silicium dopés (H, F) dont la gravure est très voisine de celle de l'oxyde de silicium. Des études de compatibilité entre les oxydes dopés et le cuivre ont complété ce travail.

En parallèle, la recherche plus avancée sur l'intégration de nouveaux diélectriques low-K s'est intensifiée, car leur introduction nécessite la maîtrise de nombreux paramètres d'intégration, listés tableau 1.3, en plus des problèmes de gravure rencontrés (objets de ce travail de thèse).

spécifications électriques	spécifications chimiques	spécifications mécaniques	spécifications thermiques
Principales (les plus critiques à obtenir)			
faible constante diélectrique faible courant de fuite	faible absorption d'humidité faible solubilité dans l'eau non corrosif pour les lignes	bonne adhésion faible tension d'interface faible dilatation thermique	grande T_g forte stabilité thermique
Secondaires			
non biréfringence fiabilité	sélectivité de gravure bonne résistance chimique pureté longue durée de vie inoffensif pour la planète	dureté uniformité d'épaisseur faible dilatation fort module d'Young	faible perte en masse forte conductivité thermique

tableau 1.3 - Spécifications requises pour les matériaux servant aux interconnexions.

Le paragraphe suivant va exposer l'ensemble des matériaux métalliques et low-K possibles. Le remplacement des matériaux actuels, associé à une conception optimisée comme l'emploi de structures de type damascène, permet d'améliorer les performances des dispositifs :

Les conducteurs couramment utilisés sont l'aluminium ($\rho_{Al} = 2,7 \mu\Omega.cm$), le tungstène ($\rho_W = 6 \mu\Omega.cm$) et le molybdène ($\rho_{Mo} \approx 10 \mu\Omega.cm$). D'autres conducteurs, comme le Cuivre (Cu) l'argent (Ag) et l'or (Au), sont par nature de meilleurs conducteurs électriques. Leurs résistivités sont respectivement : $\rho_{Cu} = 1,67 \mu\Omega.cm$, $\rho_{Ag} = 1,59 \mu\Omega.cm$ et $\rho_{Au} = 2,35 \mu\Omega.cm$. Ces matériaux sont donc potentiellement intéressants en tant que conducteurs dans les interconnexions. L'argent ne peut cependant pas être utilisé à cause de son instabilité sous champ électrique. L'or est quant à lui rarement utilisé car sa gravure sèche est quasiment impossible. Le cuivre reste actuellement le meilleur candidat de remplacement de l'aluminium. Il pose cependant des problèmes de contamination qui imposent de sévères contraintes d'intégration, avec la nécessité de dépôt de barrières TiN ou Ti dans les structures gravées afin de bloquer la diffusion du cuivre. La gravure du cuivre demeure aussi très difficile à réaliser, et les structures damascène sont généralement remplies de cuivre par voie électrolytique avant polissage mécano-chimique (voir figure 1-4).

Au final, le choix du cuivre comme matériau conducteur est nettement identifié pour les futures générations de circuits intégrés. Son intégration permet de diminuer le temps d'interconnexion de 35%. Pour les diélectriques, la liste est au contraire nettement plus étendue et les études d'intégration concernent donc des matériaux aux constantes diélectriques variables.

1.2.3 présentation des matériaux diélectriques candidats

Pour trouver des matériaux dont la constante diélectrique est plus faible que celle de l'oxyde de silicium, l'équation de Clausius-Mosotti $\frac{\rho_m}{3\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^k N_i \alpha_i \right) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ (avec ρ_m densité du matériau, α_i et

N_i la polarisabilité et la densité atomique des atome i) nous indique que deux leviers sont possibles :

il faut que la polarisabilité (les α_i des atomes constitutifs du matériau) du low-K soit faible, et que la densité atomique ρ_m du matériau soit faible. Les matériaux choisis devront présenter ces deux caractéristiques de la manière la plus marquée possible, tout en restant compatibles avec les spécifications requises (tableau 1.3) pour leur intégration. La figure 1-8 rassemble un aperçu simplifié des classes de matériaux low-K possibles, qui constituent autant de voies à explorer.

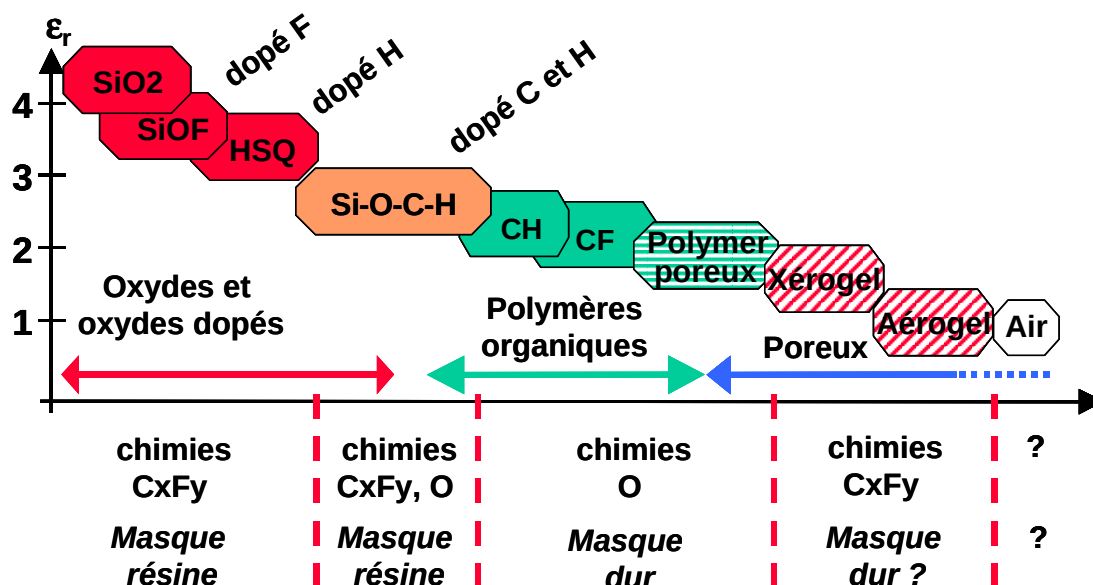


figure 1-8 - Les différents low-K et leurs caractéristiques sommaires de gravure plasma

Le tableau 1.4 présente les caractéristiques physiques correspondant aux spécifications les plus importantes du tableau 1.3, pour l'ensemble des nouveaux matériaux low-K possibles. Ces matériaux sont communément regroupés en deux familles : celle des low-K étalés à la tournette et celle des low-K déposés par (PE)CVD.

	type matériau	chimie gravure	k	dépôt	Tg
oxydes dopés F	SiO_2F	CxFy based	3,5–3	PECVD + CVD + tournette	500°C
Silesiquoxane HSQ + MSQ	SiO_2H	CxFy based	3,5-2,9	tournette	>500°C
Polyimide	CNH	O_2 based	3,6-3,3		350°C
Polymères F PTFE	CF_x	O_2 based	2,5-1,9	PECVD	200-350°C
SiOCH	SiOCH	$\text{CxFy} + \text{O}_2$	3-2,4	PECVD	350°C
Polymères hydrocarbonés	CH	O_2 based	3-2,4	tournette	400-450°C
Xérogels	SiO_2	CxFy based	2,5-1,3	tournette	>500°C
Aérogels	SiO_2	CxFy based	< 1,1	tournette	>500°C
« Air Bridge »	-	?	1	?	-
Polymères poreux	CH, SiOCH	O_2 based	2	PECVD	id.

tableau 1.4 - Propriétés physiques principales des matériaux utilisés pour les interconnexions.

Les low-K à base d'oxyde de silicium

Dans un premier temps, pour des contraintes de transferts technologiques rapides vers la production industrielle, la recherche & développement s'est d'abord portée sur des low-K dont la gravure est très proche de celle de l'oxyde. Les oxydes dopés au fluor, principalement déposé par CVD et PECVD, sont apparus comme les meilleurs candidats.[20,21] Le fluor agit à deux niveaux :

- il réduit d'une part les polarisabilités ionique (avec une liaison O-F plus covalente) et électronique (avec une plus faible masse atomique) de l'entité SiOF. L'oxyde dopé F devient moins polarisable et sa constante diélectrique est diminuée d'autant.
- il modifie d'autre part la configuration atomique dans la matrice du matériau, avec une conséquente diminution de la liaison Si-F et un allongement des liaisons Si-O du fait que les électrons des orbitales moléculaires sont plus attirés vers O-Si-F par la forte électro-négativité de F.[22] Les oxydes dopés F présentent en conséquence des densités supérieures par rapport aux oxydes « traditionnels », ce qui va dans le sens d'une augmentation de leurs constantes diélectriques

Le cumul de ces deux éléments contradictoires aboutit malgré tout à la diminution de la constante diélectrique de l'oxyde dopé lorsque la concentration de fluor augmente, avec une diminution de la polarisabilité prépondérante sur l'augmentation de la densité. Cette constante diélectrique diminue quasi linéairement de 4 à 3 avec une concentration atomique de fluor croissant de 1 à 10% incorporés dans l'oxyde.[23]

Le principal désavantage de ce low-K est que la diminution de la constante diélectrique reste faible (de 4 à 3 au lieu de 4 à 4.4 pour un oxyde non dopé, cf. tableau 1.4), même s'il a été largement utilisé pour les générations 0.18 μm . Il peut alors être tentant d'augmenter la concentration atomique de fluor incorporé dans l'oxyde afin de diminuer sa constante diélectrique. Or il a été démontré que l'absorption de l'humidité par le matériau augmente exponentiellement avec la concentration de fluor lorsque plus de 4% de fluor est incorporé à l'oxyde ($\epsilon_r = 3,3$), ce qui constitue un problème à double titre :[23]

- La constante diélectrique augmente en effet dès que l'oxyde dopé est mis en contact de l'humidité de l'atmosphère ambiante au delà de cette concentration. Ceci aboutit à l'augmentation de la constante diélectrique globale, car l'eau est extrêmement polarisable et possède une forte constante diélectrique ($\epsilon_r = 83$).
- De plus, cette humidité absorbée génère des acides HF, en réagissant avec le fluor au cours des recuits d'intégration, et aboutit à la corrosion des lignes métal.[24]

D'autres oxydes dopés, dénommés « Silsesquioxane » (« SQ »), ont aussi été développés, afin de contourner les problèmes de corrosion et d'affinité aqueuse liés à la présence du fluor. Il s'agit d'oxydes à faible permittivité diélectrique dopés avec des groupements hydrogène (« HSQ ») ou méthyle (« MSQ »). Cette classe de matériaux utilise plutôt un dépôt en solution à la tournette (étalement du matériau par force centrifuge sur la tranche silicium en rotation, avec une étape d'évaporation des solvants et recuits). Leur élaboration est basée sur la création de volumes libres à partir de la cassure des liaisons Si-O-Si et la greffe de 2 H ou 2 CH₃. Contrairement aux oxydes dopés F, le but est ici de diminuer la constante diélectrique en diminuant la densité (vides libérés avec $\epsilon_r = 1$) au lieu de diminuer la polarisabilité de l'oxyde. Les matériaux industrialisables présentent des permittivités diélectriques autour de 3,4. Ils présentent de très bonnes stabilités thermiques (> 500°C) [25], mais leur principal inconvénient demeure que leur constante diélectrique reste encore trop élevée pour une intégration industrielle vraiment intéressante par rapport aux oxydes dopés au fluor.

Les low-K « organo-siliceux »

Une autre voie consiste à introduire des éléments carbonés (de polarisabilités ionique, électronique et dipolaire plus faibles) dans l'oxyde de silicium afin d'abaisser sa constante diélectrique. Cette solution est à l'origine de toute une nouvelle classe de low-K dénommés « Si-O-C-H ».[26,27,28] Ils sont généralement déposés par PECVD, ne possèdent pas les problèmes de corrosion vus précédemment (sauf emploi d'une chimie de gravure halogénée ou soufrée, cf. section 4.1.4) et présentent des constantes diélectriques comprises entre 3.2 et 2.4, plus faibles que les oxydes dopés F ou H.[29,30] Ces low-K possèdent des caractéristiques de gravure assez proches de celles des low-K purement organiques, exposées ci-après, mais présentent une sélectivité de gravure moindre (présence de Si) et une constante diélectrique supérieure à ces derniers. De plus, la présence de silicium nécessite parfois l'utilisation de chimies fluoro-carbonées, qui peuvent à leur tour induire de la corrosion dans les étapes technologiques ultérieures si le fluor n'est pas totalement éliminé de la matrice du matériau. Ces low-K « organo-siliceux » font malgré tout l'objet, en vue de leur intégration, de recherches toutes aussi intensives que les low-K purement organiques, grâce notamment à leur facilité de dépôt PECVD et aux modifications aisées de leurs propriétés avec les paramètres plasma du procédé de dépôt.

Les low-K purement organiques

Le choix de matériaux purement organiques permet encore de diminuer la polarisabilité du low-K, et donc la permittivité de celui-ci. Il s'agit de la classe de low-K qui a fait l'objet du plus intense développement jusqu'à présent. En conséquence, de nombreux candidats sont possibles :

Les low-K organiques présentant les plus faibles constantes diélectriques sont les polymères fluorés, déposés par CVD ou PECVD. Pour cette catégorie, les plus connus sont les polystyrènes (avec une stabilité thermique faible - $T_g = 170^\circ\text{C}$), les dépôts C:F_x ,[31] les polynaphtalènes dopés F et les téflons (qui possèdent de très bonnes stabilités thermiques).[32,33] Ils se distinguent tous par de très faibles constantes diélectriques, comprises entre 2,5 et 1.9.[34] Leur adhésion est cependant faible et un promoteur d'adhérence (de plus forte constante diélectrique) est nécessaire au cours de leur intégration, ce qui réduit une partie de leurs avantages liés à leur faible constante diélectrique.[23] Ils possèdent de surcroît une assez forte tendance à absorber de l'humidité en cours de procédé, susceptible, comme dans le cas des oxydes de silicium dopés F, de réagir avec le fluor de leur matrice et d'engendrer la corrosion du métal déposé au cours des étapes technologiques ultérieures.[35]

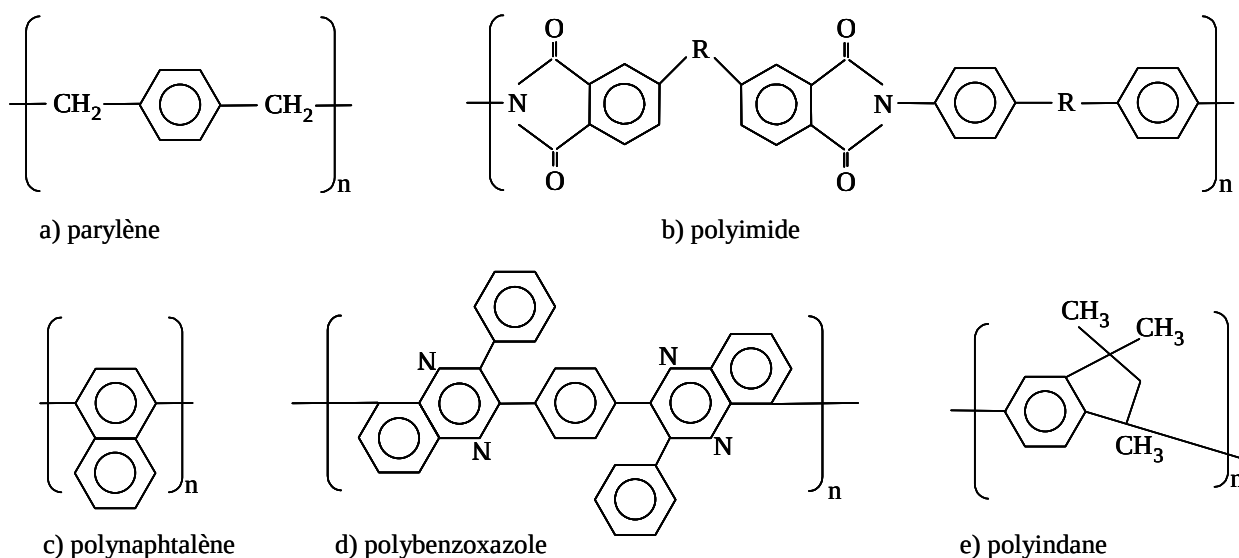


figure 1-9 – Structures de quelques polymères organiques à faible permittivité diélectrique.

L'alternative des polymères organiques ne comprenant pas d'éléments halogénés permet à la fois de s'affranchir des problèmes de corrosion et d'améliorer leur adhésion. Ces low-K présentent cependant une constante diélectrique plus importante, comme dans les cas des parylènes ($\epsilon_r = 2,6$), des polyimides ($\epsilon_r = 3,3$) ou des polynaphtalènes ($\epsilon_r = 2,4$). Ces polymères, représentés figure 1-9, constituent les éléments les plus courants de cette classe de low-K :

Pour le parylène, figure 1-9a, la présence de simples liaisons C-C dans la chaîne carbonée lui confère une trop faible stabilité thermique, avec la rupture de ces liaisons dès 390°C.[36]

A l'opposé, si les simples liaisons C-C sont évitées, des polymères tels que le polynaphtalène, représenté figure 1-9c, présente une très forte stabilité thermique (dégradation au dessus de 570°C sous N₂), mais ne sont solubles dans aucun solvant, d'où leur difficulté d'intégration directement par CVD sur tranche silicium.

Entre ces deux candidats, le polyimide ($T_g = 350^\circ\text{C}$, stable jusqu'à environ 500°C sous N₂) représente un compromis et possède l'avantage de pouvoir être déposé à la tournette.[37] Cependant, même si les polarisabilités ionique (liaisons covalentes) et électronique (C,H) du polyimide restent très faibles, le polymère est polaire à cause de la dissymétrie du monomère, comme il est possible de le voir figure 1-9b. Ceci explique la forte tendance de ce polymère à absorber l'humidité ambiante, ce qui dégrade d'autant la constante diélectrique finale.[35] Le polyimide se caractérise enfin par des propriétés anisotropes critiques du fait de la tendance à l'orientation de la chaîne polymère dans un plan parallèle à la tranche de silicium au cours du dépôt en couche mince (Ce sont les liaisons covalentes dans ce plan et liaisons de Van der Waals perpendiculairement à ce plan qui sont à l'origine des anisotropies diélectrique et d'expansion thermique).[38]

Au final, un bon moyen de réduire la constante diélectrique des polymères organiques est donc d'introduire une symétrie polaire et de favoriser des matériaux isotropes, tout en choisissant des polymères ne présentant pas de simple liaisons C-C et pouvant être étalés à la tournette. Les deux classes qui répondent à ces caractéristiques sont les polymères « hétéroaromatiques » (comme le polybenzoxazole représenté figure 1-9d) et les polymères purement hydrocarbure (comme le polyindane représenté figure 1-9e). Leurs constantes diélectriques sont voisines de 2,6, leurs stabilités thermiques très bonnes ($T_g = 450^\circ\text{C}$), et leurs structures non polaires leur permettent d'être très peu sensibles à l'absorption d'humidité.

Le SiLK, polymère organique purement hydrocarbure formé par un réseau de groupements aromatiques, fait partie de cette dernière catégorie. Ses propriétés électriques et mécaniques sont isotropes, sa constante diélectrique vaut $\epsilon_r = 2,65$, sa température de transition vitreuse s'élève à 490°C, et sa prise d'humidité est très faible (inférieure à 0,25% de sa masse quand il est plongé dans une atmosphère à 80% d'humidité à température et pression ambiante).[39] Sa formulation exacte est protégée par la société Dow Chemical. Les formules présentées figure 1-9d et figure 1-9e donnent une idée du type de monomère qui forme la matrice du SiLK.

Les low-K nanoporeux et « vide »

Enfin, pour l'obtention des permittivités diélectriques les plus faibles, la mise au point de matériaux « nanoporeux » à base de silice constitue la voie ultime... ou presque avec la solution « Air bridge », où le low-K est remplacé par de l'air. Mais les conditions de réalisation technologique sont encore loin d'être atteintes pour cette dernière possibilité, avec des problèmes de retrait matériau entre les lignes d'interconnexions et de tenue mécanique du circuit intégré notamment.

Les nanoporeux peuvent être classifiés en deux groupes : les « Xérogels » et les « Aérogels ».[40]

Les premiers diffèrent des seconds par leur taux de porosité (respectivement 50 à 90% contre plus de 95 à 99%) et par leur mode de fabrication finale. Les gels pour « Xérogels » sont déposés par voie sol-gel, suivi d'une évaporation des solvants.[41] La gélification est permise par le reste de solvant

avec des réactions de type $\equiv \text{SiOH} + \text{HOSi} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv + \text{H}_2\text{O}$ qui assurent la création des liaisons mécaniques de la structure du nanoporeux.[23,42] L'étape finale consiste alors à évaporer l'humidité et les solvants restants.

Pour la fabrication des « aérogels », la gélification est menée avant l'évaporation des solvants. Cette évaporation est effectuée sous haute pression, en phase supercritique, ce qui évite l'effondrement de la structure au cours de l'évaporation et permet d'obtenir des taux de porosité supérieurs à 99%.[43,44]

Ces low-K représentent sans doute l'une des meilleures solutions d'intégration, combinant à la fois les plus faibles constantes diélectriques atteignables et la meilleure stabilité thermique. Le seul problème est que l'intégration nécessite des tailles de pores de dimensions significativement inférieures aux dimensions critiques, auquel s'ajoute les possibilités de diffusion d'humidité ou de produits de gravure avec dépôt dans le réseau poreux de la matrice du nanoporeux (les pores sont interconnectés dans les « aérogels »). La surface interne du nanoporeux peut être rendue hydrophobe avec le remplacement des sites hydroxydes par des groupes méthyles.[45,46] La métallisation nécessiterait enfin certainement l'emploi de couches barrières particulières à la diffusion, ou bien la mise au point de dépôt de nanoporeux avec des surfaces exemptes de pores ouverts.

Nous pouvons aussi préciser ici qu'il existe quelques polymères poreux de type Si-O-C-H [47] ou organiques, dont une formulation de SiLK nanoporeux.[48] Le désavantage de ces matériaux est qu'ils cumulent à la fois les inconvénients propres aux nanoporeux, avec la diffusion de produits de réactions dans le réseau de pores, et l'inconvénient d'un seuil de gravure ionique réactive plus faible que leurs homologues non poreux (à l'origine de la possibilité de formation du bow en cours de gravure), sans pour autant afficher des constantes diélectriques énormément améliorées, puisque leurs taux de porosité ne peuvent pas dépasser 50%.

Choix dans le cadre de la thèse

Comme il a été vu, le temps de basculement des dispositifs actifs est le principal facteur limitant la vitesse de fonctionnement des circuits intégrés jusqu'aux générations technologiques 0.25-0.18 μm . L'amélioration des performances des circuits intégrés était donc surtout dépendante des progrès en miniaturisation des dispositifs actifs. Pour les générations 0.15 μm et au delà, c'est le temps de propagation des signaux dans les interconnexions (entre ces dispositifs actifs) qui devient prépondérant dans le temps de fonctionnement global des puces. De nouvelles difficultés technologiques s'ajoutent alors, avec la nécessité d'intégrer de nouveaux matériaux : moins résistifs pour le conducteur, et à plus faible permittivité diélectrique pour l'isolant, afin de réduire le temps de propagation $t = R.C$ des signaux dans les interconnexions. Le choix parmi les conducteurs possibles est réduit, avec trois candidats envisageables : l'argent, l'or et le cuivre. Du côté des matériaux isolants possibles, le choix est beaucoup plus vaste, comme il vient d'être vu au § 1.2.3 précédent, avec quelques 150 candidats low-K répartis en deux grandes familles : avec d'un côté les low-K déposés à la tournette (produit commercial fini associé à un solvant), et de l'autre ceux déposés par (PE)CVD (à partir de précurseurs gazeux généraux, principalement à base de méthylsilanes $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$).

IBM (qui a très souvent été à l'origine de procédés révolutionnaires en micro-électronique, comme l'utilisation de plots de contact en tungstène ou la mise au point de la CMP) fut le premier à annoncer, en septembre 1997, le choix du cuivre pour ses futures générations de circuits intégrés. Ce choix intervient d'abord parce que la décision est plus facile à prendre que dans le cas de l'isolant, et pour les raisons précisées à la fin de la section 1.2.2 (IBM produira ses premiers circuits intégrés Cu + SiO_2 pour la génération 0.22 μm au cours de l'année 1998). A partir de cette annonce, la maîtrise rapide de l'intégration du cuivre focalise les efforts de recherche sur le choix de l'isolant présentant le meilleur potentiel d'intégration. Début 1998, IBM (aussi l'un des principaux fabricants

de circuits intégrés) voulait rapidement prendre une décision avant la concurrence. Mais à cette époque, la recherche sur les procédés low-K PECVD n'étaient pas suffisamment avancée, tandis que les procédés à la tournette étaient au point, même si ces derniers apparaissaient plus compliqués et plus chers qu'une solution PECVD. Comme pour le cuivre, IBM surprend à nouveau en annonçant, en avril 1998, son choix d'intégrer un low-K étalé à la tournette : le SiLK™, polymère purement organique commercialisé par la société Dow Chemical, pour ses futures générations de circuits. Ce choix s'appuie sur les critères prépondérants suivants : une stabilité thermique jusqu'à 450°C, une permittivité diélectrique inférieure à 3, une bonne adhésion, une bonne compatibilité chimique avec les autres composés chimiques du circuit, une gravure plasma facile et une bonne disponibilité commerciale. IBM lance un plan initial d'investissement de 2.5 milliards de dollars à Burlington VT, pour la production de puces Cu + SiLK™ de génération 0.13µm à l'horizon mi-2001. De son côté, Dow Chemical prévoit de prendre 30 à 40% du marché des low-Ks avec son SiLK™.

C'est dans ce contexte que l'étude de l'intégration du SiLK est décidée au sein du GRESSI (consortium de recherche alliant le CEA-LETI et le C.N.E.T. Meylan). Parallèlement, le démarrage de ce travail de thèse est décidé au LTM-CNRS, avec une étude plus spécifiquement centrée sur la compréhension des mécanismes de gravure plasma des low-K organiques. Cette étude complétait l'approche plus technologique des équipes du CEA-LETI, qui visaient directement l'intégration du SiLK dans les filières industrielles. Ces deux types d'études sont justifiés par les difficultés nouvelles d'intégration posées par le SiLK, et développées ci-dessous.

1.2.4 Les difficultés et contraintes d'intégration du SiLK

Les points les plus critiques liés à l'intégration du SiLK restent le remplissage par le cuivre des trous (ou lignes) gravés dans le diélectrique, et les problèmes d'interface entre le cuivre et le low-K, avec la migration du cuivre dans le SiLK ou la corrosion du cuivre par des résidus de gravure halogénés ou soufrés issus d'étapes technologiques ultérieures. Si les problèmes d'interface peuvent être résolus par le dépôt de couches barrières, le dépôt du cuivre, conforme, réclame une excellente anisotropie des structures dans lesquelles il est déposé ; Tout "bow" à l'issue de la gravure risque de se traduire par la formation d'un vide au centre des vias cuivre, par suite du bouchage par dépôt du sommet du contact avant qu'il ne soit totalement rempli au centre. La figure 1-10 montre le résultat de formation de vides au voisinage du centre des vias, après recuit (formation du vide par minimisation des énergies de surface pendant ce recuit destiné à homogénéiser le dépôt). De tels défauts sont rédhibitoires pour la résistance électrique des vias et doivent absolument être évités.

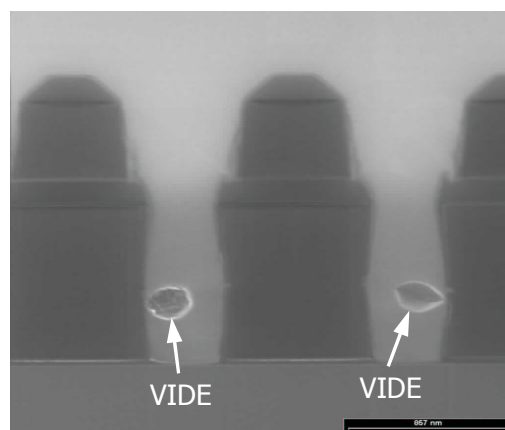


figure 1-10 - Exemple de formation de vide au centre des vias cuivre d'une structure damascène, après recuit. (Crédit photographie CEA-LETI)

Existe-t-il un moyen de s'affranchir des problèmes de gravure anisotrope ?

Une gravure en pente faciliterait le remplissage cuivre des structures gravées. Elle pourrait être une solution technique, mais elle n'est pas acceptable car elle réduirait les performances des circuits intégrés. En effet, des interconnexions métalliques en pente augmenteraient la résistivité à la base des vias et les capacités parasites entre motifs voisins au sommet des structures pour une densité d'intégration donnée. Ceci accroîtrait d'autant le temps retard RC du aux interconnexions, qui est justement ce qui doit être minimisé pour les nouvelles générations.

Une autre solution pourrait consister en la gravure d'une couche oxyde sacrificielle (dont l'anisotropie de gravure est mieux contrôlée), suivie d'un remplissage cuivre, d'un retrait oxyde et d'un dépôt low-K final. Mais cette solution nécessite beaucoup trop d'étapes technologiques pour pouvoir être compatible avec les temps de procédés industriels acceptables.

Le seul chemin acceptable pour le remplissage cuivre demeure le contrôle de l'anisotropie de gravure, qui reste un point clef de l'intégration finale Cu + low-K.

Contrôle dimensionnel des structures gravées

La diminution voulue des dimensions critiques (avec l'augmentation des densités d'intégration) implique la maîtrise croissante de la dispersion des défauts de profils au cours de la gravure ; Pratiquement, il est constaté que cette diminution ne s'accompagne pas de la réduction des dimensions des défauts de profils de gravure (dans le cas de la gravure SiLK par exemple, la figure 5-6 montre que l'amplitude de bow reste constante quelle que soit la taille des dimensions critiques des contacts). Ces derniers représentent donc une part de plus en plus importante de la dimension critique des motifs lorsque celle-ci diminue. Ceci augmente aussi le risque de formation d'un vide au centre des vias lors du dépôt cuivre.

La présente thèse se propose donc d'étudier l'origine de ces défauts et les solutions permettant de les minimiser, comme détaillé ci-après.

1.3 Cadre et objectifs du travail de thèse

Nous avons précisé dans l'introduction que les problèmes d'anisotropie (bow) sont les plus critiques lors de la gravure de contacts à fort facteur d'aspect (rapport hauteur sur largeur des structures gravées). La question est de savoir quelle peut être l'origine des déformations de profils et comment est-il possible de les minimiser pour les futures générations, notamment dans le cas de matériaux à faible seuil de gravure ionique réactive comme le SiLK. Le présent travail se focalise donc sur l'étude des problèmes d'anisotropie rencontrés lors de gravure de contacts à fort facteur d'aspect (>5), et sur les solutions possibles à y apporter.

L'étude des mécanismes responsables des déformations des profils (en vue de leur minimisation) passera d'abord par la compréhension des phénomènes physiques intervenant au cours de la gravure polymère, soient :

- le comportement physico-chimique du matériau soumis au plasma de gravure, et son rôle dans la passivation des flancs des structures
- l'analyse des espèces présentes dans la phase gazeuse du plasma au cours de la gravure, et de leurs rôles dans l'anisotropie de gravure
- l'analyse des surfaces des structures après gravure, afin de détecter les relations entre chimie de gravure, bombardement ionique, modification de la surface du SiLK et passivation éventuelle des flancs

Ces mécanismes de gravure seront comparés à ceux de l'oxyde de silicium dans le cas des contacts à fort facteur d'aspect, pour comprendre la rupture technologique entre gravure oxyde et gravure low-K organiques et identifier les points clefs de l'intégration du SiLK par rapport à l'oxyde.

Cette étude des mécanismes de gravure sera complétée par l'étude de la distorsion des trajectoires des ions dans les structures gravées (responsable de défauts d'anisotropie de gravure), et de l'importance des phénomènes associés à ces distorsions.

Par ailleurs, toutes les études plus centrées sur le développement de procédés plasma industriels, adaptés aux outils de gravure disponibles, comme le contrôle dimensionnel après gravure, la reproductibilité tranche à tranche, l'utilisation du procédé de gravure pour l'élaboration d'un circuit intégré, ou les tests de fiabilité finaux par exemple, ne seront pas abordés ici ; Elles concernaient, dans la coopération entre le CEA-LETI et le LTM-CNRS, une approche technologique plus avale des études d'intégration du SiLK et ont été menées par les équipes du CEA-LETI.

1.4 Notions, mécanismes et sources plasma utilisés

Les notions plasma, qui servent de base à la compréhension des mécanismes de gravure, sont plus amplement développées section 7.1 (p. 163). Elles permettent par exemple de savoir si les conditions plasma utilisées peuvent entraîner l'obtention d'une gaine collisionnelle ou non, et jouer un rôle dans l'anisotropie. Nous ferons aussi appel à ces notions dans le Chapitre 5 afin d'expliquer physiquement les phénomènes régnant à l'intérieur d'une structure gravée, et évaluer le libre parcours moyen des espèces dans les contacts ou appréhender la portée de la charge électrostatique du masque sur les ions entrant dans ces contacts (longueur de Debye) par exemple.

Les mécanismes fondamentaux régissant la gravure oxyde et la gravure des polymères organiques sont aussi importants à connaître, afin d'identifier les caractères propres à chacun (seuil de gravure en énergie, formation de résidus volatils, nécessité d'une couche de passivation, etc.). Les détails sur les mécanismes de gravure plasma qui concernent le domaine de la microélectronique sont regroupés en annexes, section 7.2 (p. 172). Au cours de cette étude, les seuls mécanismes de gravure qui concernent la gravure oxyde et la gravure du SiLK sont : la gravure ionique réactive (formation de produits de gravure volatils ou non, où la désorption et la formation de ces produits sont assistées par l'énergie de bombardement ionique, et où les ions participent également chimiquement à la gravure en devenant des neutres réactifs à l'approche de la surface gravée) et la pulvérisation physique (éjection par bombardement physique des atomes de la surface soumise à celui-ci).

Les défauts de gravure rencontrés au cours de cette étude, dont la correction ou la minimisation sont un des objectifs de ce travail, sont regroupés sur la figure 7-6. Il s'agit des phénomènes :

- d' **"ARDE"** ou **"Aspect Ratio Dependent Etching"**, qui correspond à la dépendance de la vitesse de gravure avec le facteur d'aspect (AR) de la structure à graver. Ce terme a été introduit pour traduire la plus faible vitesse de gravure en fonction de l'augmentation du rapport profondeur/largeur des structures, et non pas seulement en fonction de la seule dimension absolue des structures considérées. Cet effet est caractéristique d'une gravure limitée par le flux des espèces neutres réactives dans les structures ; la vitesse de gravure est alors fortement corrélée à l'angle solide de collection de ces espèces neutres et donc fortement dépendante du facteur d'aspect des structures.

- d' **“undercut”**, qui correspond à une gravure du matériau sous le masque dur, due à la gravure chimique isotrope du matériau par les espèces neutres présentes dans la phase gazeuse du plasma. Ce phénomène peut être ralenti par la diminution de la pression partielle des radicaux uniquement chimiquement réactifs.
- de **“facetting”**, qui correspond à une érosion du bord du masque, qui s'amplifie par rapport à la gravure verticale du masque (flux ionique en incidence normale), du fait d'un rendement de pulvérisation ionique supérieur à 45° qu'en incidence normale par rapport à la surface du masque. Cette génération d'une facette sur le masque peut entraîner à la fois la déformation des flancs des motifs, par réflexion spéculaire ou non des espèces sur la facette du masque de gravure, et la diminution de la dimension critique (CD) des motifs.
- et de **“bowing”**, qui signifie une gravure concave des flancs des structures, généralement répartie sur l'ensemble de la hauteur des flancs des motifs. L'origine de ce phénomène sera largement discuté au Chapitre 5 (p. 133).

L'ensemble des défauts de gravure plasma sont détaillés section 7.2.4 p. 179.

La gravure de l'oxyde et du SiLK sont toutes les deux des gravures ioniques réactives, comme nous le verrons section 4.2.1.1. Elles diffèrent “seulement” par le fait que les seuils de pulvérisation de ces deux matériaux sont très différents, i.e. important pour l'oxyde et très faible pour le SiLK (cf. tableau 4.1). Comme nous l'avons déjà précisé, cette présente étude se situe à la charnière entre ces deux types de gravure. Il en résulte que les phénomènes de passivation, les phénomènes de dépendance de gravure avec le facteur d'aspect des structures (ARDE) ou l'apparition du bow dans les structures gravées sont très différents pour ces deux matériaux. Nous verrons Chapitre 3 et Chapitre 4 que cette seule différence entraîne d'énormes conséquences sur les caractéristiques de gravure.

Les caractéristiques de gravure définies précédemment et les objectifs visés par notre étude (à savoir l'étude de la continuité des effets « RIE lag » pour les petites dimensions de contacts en gravure oxyde, et l'étude des mécanismes de gravure plasma du SiLK) permettent enfin la détermination des sources plasma les plus appropriées - Les détails des différents types de sources couramment utilisées en microélectronique sont exposés section 7.3 (p.185). - :

- Pour la gravure de l'oxyde, l'étude des problèmes d'ARDE propres aux systèmes HDP dans des structures de dimensions critiques inférieures à 200 nm nous amène logiquement à l'emploi d'une source HDP (Nous verrons section 7.3 que la nécessité d'augmenter les cinétiques de gravure et d'augmenter l'anisotropie ionique pour la gravure oxyde, avec une gaine non collisionnelle, a été à l'origine du développement de ces sources). Ceci exclut l'emploi d'une source de type RIE, et notre choix s'est porté sur la source HDP Centura 5300, dédiée à la gravure oxyde, présente au sein du CEA-LETi, décrite section 2.1.1.
- Pour la gravure du SiLK, son faible seuil de gravure ionique réactive nécessite de contrôler l'énergie des ions indépendamment de la puissance injectée dans la source, avec des énergies ioniques plus faibles que dans le cas de la gravure oxyde. La gravure SiLK nous impose aussi de travailler avec un flux ionique le plus anisotrope possible (perpendiculairement au substrat gravé). L'utilisation d'une source plasma haute densité, dédiée à la gravure du poly-silicium (avec des énergies de bombardement ionique plus faibles que dans le cas de la gravure oxyde), est donc là encore toute indiquée pour ce type de gravure puisque la gaine d'une source RIE est plus collisionnelle que celle d'une source HDP. En réalité, trois types de sources HDP seront utilisées pour l'étude de la gravure du SiLK : il s'agit, de la source

Hélicon de la plate-forme « PEGASE » présente au C.N.E.T. Meylan, et de la source HDP de la plate-forme « DPS 5200 » et de la source LAM TCP 9100 toutes deux installées sur la plate-forme technologique PLATO du CEA-LETi.

Toutes ces sources plasma et tous les moyens de caractérisation employés au cours de la présente étude sont décrits dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les systèmes HDP sont les réacteurs plasma les plus adaptés pour comparer et étudier les mécanismes de gravure oxyde et SiLK ; ils possèdent d'une part l'avantage d'un contrôle indépendant de l'excitation du plasma et de l'énergie des ions, ce qui permet d'obtenir à la fois une forte densité plasma (nécessaire pour une gravure rapide de l'oxyde) et des énergies ioniques modérées (nécessaires pour la gravure du SiLK). D'autre part, ces sources travaillent à plus faible pression que les systèmes RIE, avec une gaine non collisionnelle qui garantit une gravure plus anisotrope des structures dont la dimension critique est de l'ordre du dixième de micron.

La compréhension des mécanismes de gravure passe aussi par le choix de moyens de caractérisation adaptés permettant une bonne connaissance à la fois des mécanismes aux interfaces matériaux/plasma et des espèces chimiques qui réagissent avec le substrat :

Pour l'analyse de la surface des matériaux, nous avons privilégié les techniques de caractérisation in-situ ou quasi in-situ, afin de préserver l'échantillon d'une remise à l'air qui modifie la composition de la surface de l'échantillon par oxydation. Dans ce cadre, les techniques sont obligatoirement non destructives, après transfert du substrat sous vide (ou atmosphère neutre) vers des chambres d'analyse (également sous vide ou atmosphère neutre). Ces techniques reposent essentiellement sur l'ellipsométrie,[49] la scattérométrie, la spectrométrie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X, la spectroscopie de photo-électrons X, la RBS, ou la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) par exemple. [50,51,52] Pour l'étude qui nous intéresse, l'ellipsométrie et l'XPS demeurent les deux techniques les plus adaptées, car elles autorisent respectivement un suivi de la gravure en cours de procédé et une analyse in-situ de la composition de la surface des structures gravées (nous verrons section 2.2.1.3 que l'analyse XPS, dont la chambre d'analyse est greffée sur la plate-forme de gravure utilisée, permet l'analyse séparée des contributions provenant du fond, des flancs et du sommet des structures).

Pour l'analyse morphologique des profils après gravure, l'observation directe en coupe par Microscope Electronique à Balayage, après clivage, est la technique destructrice la plus couramment utilisée en microélectronique. Elle sera largement utilisée ici.

L'analyse de la phase gazeuse du plasma repose actuellement soit sur la caractérisation optique de cette phase, soit sur la spectrométrie de masse. Les techniques les plus utilisées à l'heure actuelle restent la spectrométrie d'émission optique, la fluorescence induite par laser (LIF) [53] et les mesures d'absorption. La technique de spectroscopie d'émission optique est l'une des techniques les plus simples à mettre en œuvre pour analyser la phase gazeuse d'un plasma. Elle est cependant fortement dépendante de la nature du gaz et des nombreux paramètres qui contrôlent la décharge, ce qui peut conduire à une mauvaise estimation de la concentration des espèces. Coburn et Chen ont introduit la technique d'actinométrie,[54] qui consiste à ajouter une faible quantité de gaz rare dans la phase gazeuse. La présence du gaz actinométrique permet ainsi de s'affranchir des variations de la température électronique et de calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans le plasma. Mais cette technique reste valide uniquement dans certaines conditions.[55,56,57] La LIF et l'absorption présentent l'avantage de ne pas être perturbatrices du plasma, et surtout de fournir un signal proportionnel à la concentration de l'espèce détectée indépendamment des conditions plasma (mais le nombre d'espèces détectables est limité par le fait que les transitions électroniques induites ne doivent pas être dissociatives et doivent être accessibles aux lasers utilisés).[58] L'absorption est une technique quantitative en absolu, contrairement à la LIF qui ne permet que des mesures quantitatives en relatif. Mais la LIF possède l'avantage d'offrir une bonne résolution spatiale, et reste plus sensible que les techniques d'absorption. Par ailleurs, la spectrométrie de masse choisie pour notre étude est a priori la technique la plus complète, qui permet de quantifier toutes les espèces (ions ou neutres) présentes dans le plasma.[59]

2.1 Moyens expérimentaux pour la gravure oxyde

2.1.1 Réacteurs Plasma pour la gravure oxyde (CEA-LETI)

La source utilisée dans cette étude, représentée figure 2-1, est une source industrielle de type Haute Densité de dénomination commerciale « HDP Centura 5300 », produite par Applied Materials®, et conçue pour traiter des tranches de silicium de 200 mm de diamètre. Elle remplit les spécifications industrielles de la gravure SiO_2 pour une vitesse de gravure et une sélectivité SiO_2/Si élevées.

Cette source travaille à forte puissance d'excitation (3000 W, à 13,56 MHz), et est donc capable de générer des plasmas très denses, typiquement de l'ordre de quelques 10^{12} ions. cm^{-3} . Les gaz disponibles sont : Ar, C_2F_6 , CHF_3 , C_4F_8 , et O_2 . La pression dans la chambre n'est pas asservie, mais est commandée par l'ouverture manuelle d'une vanne papillon. La pression dépend donc du flux et de la nature des gaz du procédé de gravure. La figure 2-2 présente, à titre d'exemple dans le cas où le flux de précurseurs est de 35 sccm de C_2F_6 , les variations de pression dans la chambre en fonction du pourcentage d'ouverture de la vanne. Dans le cas du procédé standard de gravure, avec 35 sccm de C_2F_6 , la pression de travail de 4 mTorr est obtenue avec une ouverture de 50% de la vanne papillon.

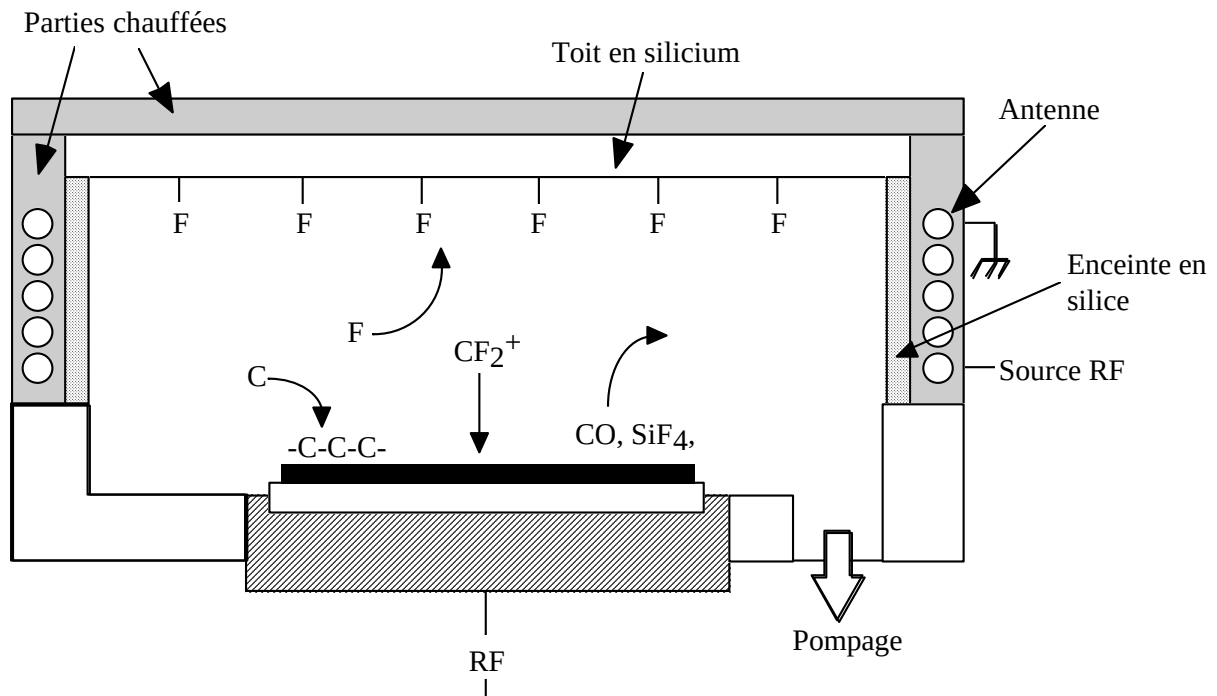


figure 2-1 - Vue en coupe de la source haute densité HDP Centura 5300 dédiée à la gravure oxyde.

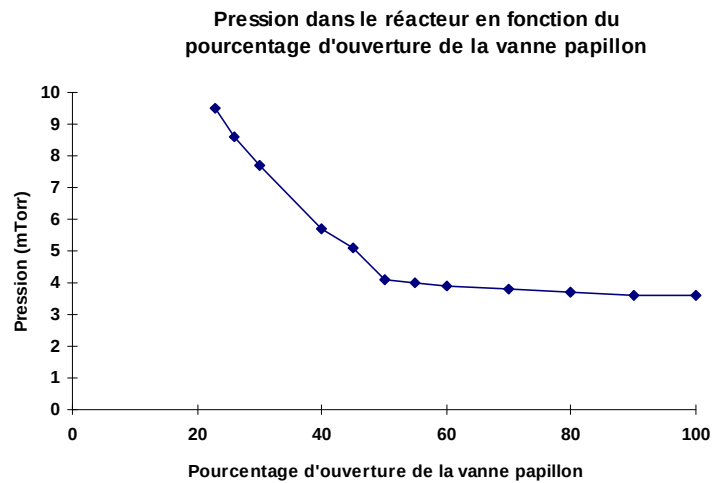


figure 2-2 - pression de travail en fonction de l'ouverture de la vanne papillon dans la Centura 5300, pour 35 sccm de C_2F_6 .

Le substrat est polarisable à l'aide d'une alimentation RF de fréquence 13,56 MHz, avec une puissance délivrée allant jusqu'à 3000 W qui autorise une énergie de bombardement ionique élevée. Les parois du réacteur sont maintenues à 500°K pour limiter le dépôt de polymères, tandis que le substrat est refroidi à 300°K par circulation d'hélium. La particularité de cette source réside dans la présence d'un 'toit' en silicium, chauffé à 280°C, qui est utilisé pour 'pomper' le fluor atomique présent dans la phase gazeuse (gravure chimique du silicium par le fluor atomique). Cependant, la présence éventuelle d'une couche de contamination (dépôt d'une couche fluorocarbonée en cours de procédé de gravure oxyde) à la surface de ce toit peut entraîner une dérive du procédé plasma en fonction du temps. Cette surface a donc été régulièrement contrôlée et nettoyée au cours de la campagne d'expériences en gravure oxyde.

2.1.2 description des échantillons & moyens de caractérisation

2.1.2.1 Echantillons

Les échantillons utilisés pour les études de gravure SiO_2 sont compatibles avec les filières technologiques CMOS avancées, non seulement en terme de matériaux, mais également en terme de dimensions critiques agressives (CD descendant jusqu'à 75nm) avec l'utilisation de substrats de 200 mm de diamètre. Deux procédés photolithographiques étaient disponibles pour définir ces dimensions critiques, avec l'utilisation d'une photolithographie DUV standard à 248 nm pour l'obtention de structures de 200 à 350 nm de large, et l'utilisation d'une photolithographie e-beam (par faisceau d'électrons) qui autorise l'obtention de dimensions critiques jusqu'à 50-75 nm de large, bien inférieures à celles obtenues au moyen de la photolithographie DUV à 248 nm.

Pour cette dernière, seuls les masques « CALG » ou « XPS » sont utilisés (représentés figure 2-3a) : Le masque XPS diffère du masque CALG par la présence d'une zone XPS avec des zones structures analysables par XPS plus variées que sur le masque CALG. La résine utilisée dans ce cas est la résine positive 'DUV 5' commercialisée par la société Shipley, qui est optimisée pour la lithographie à 248 nm.

La définition de motifs par photolithographie e-beam emploie la résine positive 'NEB 22' commercialisée par la société Sumitomo, qui est optimisée pour l'insolation par faisceau d'électrons. En réalité, une première photo CALG DUV à 248 nm est réalisée avant de faire l'insolation e-beam : la figure 2-3 montre qu'il existe une zone réservée sur le masque CALG afin de poursuivre l'isolation de la résine avec une insolation « e-beam » après l'insolation DUV à 248 nm. Ces deux procédés photo-lithographiques sont donc successivement utilisés pour insoler la même résine NEB 22 déposée. La première photo DUV permet de conserver un taux d'ouverture moyen de 10% sur l'ensemble de la tranche échantillon, afin de s'affranchir de l'effet de « macro-loading ».

Les mêmes masques et les mêmes résines seront employés pour la réalisation des échantillons SiLK.

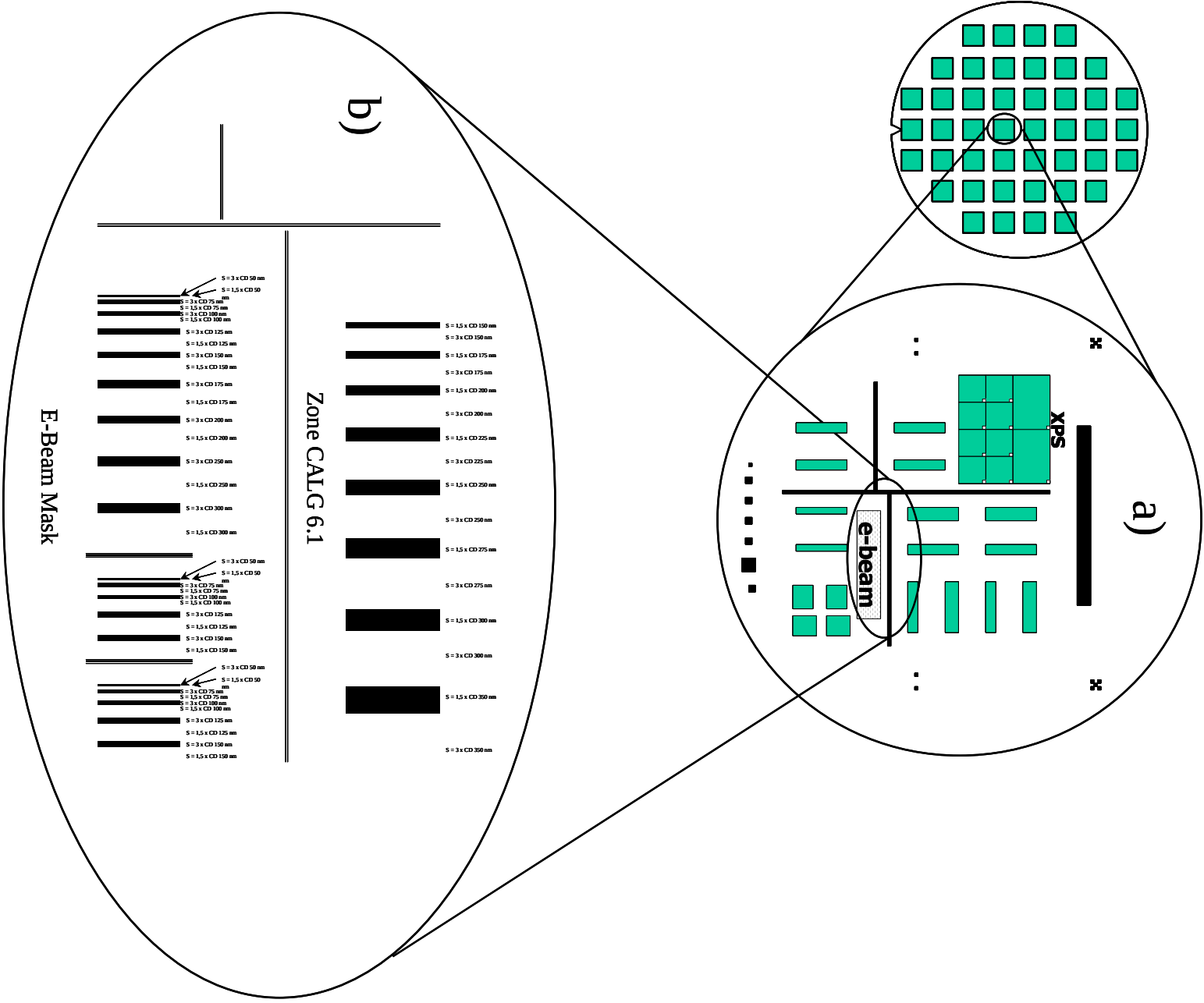


figure 2-3 – masques utilisés pour les échantillons oxyde : a) CALG, b) e-beam.

Les échantillons oxyde, représentés figure 2-4, sont représentatifs des niveaux « contacts ». Deux épaisseurs d'oxyde de silicium sont disponibles : 0.7 μm et 1.0 μm . Dans les deux cas les trous débouchent sur du silicium cristallin. L'empilement standard est donc :

- masques résines positives de 0.6 μm d'épaisseur :
soit DUV 5 obtenu par lithographie DUV à 248 nm, soit NEB 22 obtenu par lithographie e-beam
Dans les deux cas, les masques finaux présentent un taux d'ouverture de 10% (90% de la surface de la tranche est recouverte par la résine développée).
- oxyde de silicium : 0.7 μm ou 1.0 μm (dépôt oxyde non dopé USG (« Undoped Silica Glass »))
- substrat silicium

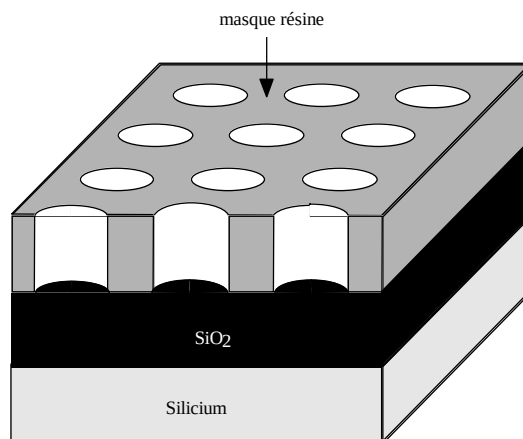


figure 2-4 – Schéma des échantillons SiO_2 produits sur le site CEA-PLATO (avant la gravure oxyde)

La microscopie électronique à balayage sera la seule technique d'analyse utilisée au cours de cette étude, pour la caractérisation des profils de gravure.

2.1.2.2 Caractérisation des échantillons par Microscopie Electronique à Balayage (MEB, ou SEM : « Scanning Electron Microscopy »)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la technique d'imagerie de surface la plus fréquemment utilisée pour observer des structures de taille sub-micronique. C'est un moyen rapide et efficace pour étudier la morphologie de l'échantillon analysé. Elle donne des informations sur les dimensions des structures observées et les épaisseurs des différentes couches de l'échantillon.

Cette technique d'analyse possède un plus fort grandissement (jusqu'à 150 000) et une plus forte profondeur de champ que la microscopie optique, avec l'obtention d'une résolution latérale de l'ordre du nm. Des observations réalisées en vue de dessus ou en section (après clivage) sont possibles : la première sert à analyser la surface de l'échantillon alors que la seconde renseigne sur la morphologie des profils, après gravure.

- Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage consiste en une source émettrice d'un faisceau d'électrons, qui sont fortement accélérés (jusqu'à une énergie de 40 keV dans notre cas). Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et balaye la surface à observer : les électrons secondaires de faible énergie, résultant des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé, sont émis à partir de la surface (seuls les électrons proches de la surface peuvent s'échapper de l'échantillon à cause de leur faible énergie). L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires en fonction des paramètres de balayage

permet de reconstituer une image essentiellement topographique de la surface de l'échantillon. - Dans notre cas, tous les échantillons sont isolants (l'oxyde, comme le SiLK) et une métallisation de la surface observée a systématiquement été appliquée (dépôt d'une couche d'argent-palladium de quelques angströms par PVD) pour permettre l'écoulement des charges et la stabilisation de l'image au cours de l'acquisition.

2.2 Moyens expérimentaux pour la gravure du SiLK

2.2.1 Plate-forme « PEGASE » présente au C.N.E.T.-Meylan

Cette plate-forme a été le principal outil de gravure et d'analyse XPS des structures, la plate-forme DPS décrite section 2.2.2 ayant surtout servi aux analyses par spectrométrie de masse.

2.2.1.1 Présentation

La plate-forme de gravure est constituée de cinq chambres représentées figure 2-5 :

- un sas dédié au chargement et déchargement des tranches silicium de 200 mm de diamètre, situé dans une salle blanche de classe 10 (moins de 10 particules de diamètre supérieur à $0,5\text{ }\mu\text{m}$ par volume cubique d'un pied de côté). Le vide y est maintenu par une pompe primaire, avec une pression légèrement inférieure au mTorr.
- une chambre de transfert sous vide secondaire (10^{-6} Torr, obtenu par un pompage turbomoléculaire de débit de 400 l.s^{-1}) permet le transport des tranches stockées dans le sas de chargement vers le réacteur ou la chambre d'analyse, ou bien du réacteur vers la chambre d'analyse, au moyen d'un robot piloté par ordinateur.
- une chambre de gravure (source de type Hélicon) : dédiée normalement à la gravure de la grille, et qui sera utilisée ici pour la gravure SiLK.
- une deuxième chambre de gravure (Electrotech) pour la gravure des métaux, non décrite ici car non utilisée au cours de ce travail.
- une chambre d'analyse de surface par XPS, reliée directement aux réacteurs plasma par la chambre de transfert sous vide secondaire. Ceci permet des caractérisations quasi in-situ sans exposition de l'échantillon à une atmosphère oxydante, ce qui constitue un atout primordial pour les études des surfaces des structures directement après gravure.

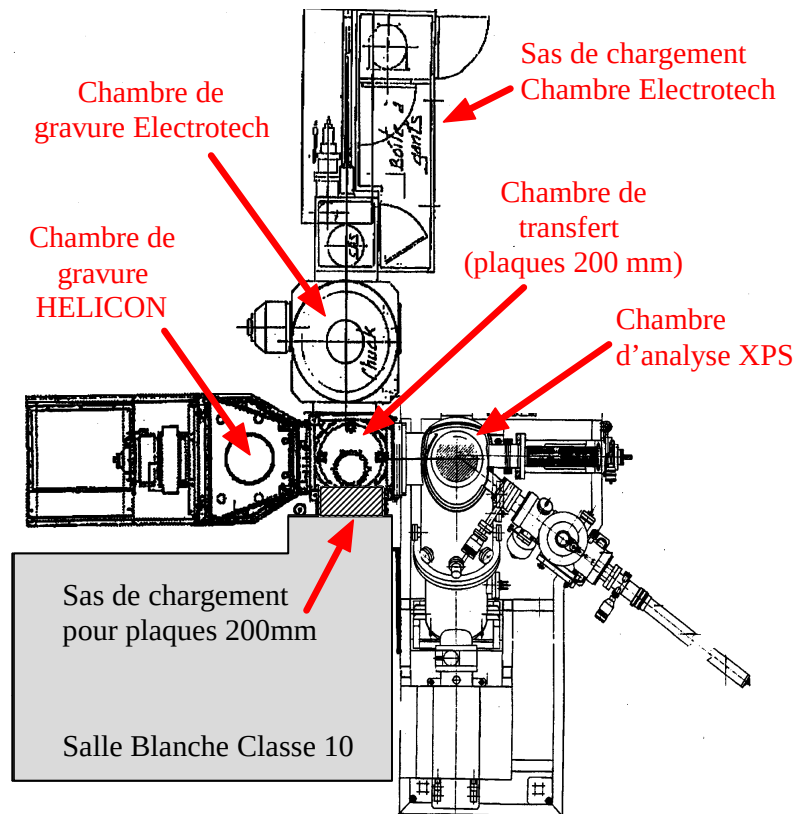


figure 2-5 - Schéma de la plate-forme de gravure « PEGASE »

La source Hélicon utilisée dans ce travail, représentée figure 2-6 et dont le fonctionnement est décrit section 7.3.3.3, a été fabriquée par les laboratoires Lucas ©.[60] Le plasma y est généré par l'action d'un champ magnétique constitué de deux composantes :

- un champ magnétique axial B_0 constant (environ 50 Gauss), généré par deux solénoïdes S_1 et S_2 externes en position de Helmholtz. Le champ magnétique est ajustable par pilotage du courant dans ces deux solénoïdes.
- un champ alternatif radial B_{rf} créé par une antenne à deux brins extérieure à l'enceinte diélectrique contenant le plasma (tube en quartz), dont le principe a été proposé par Boswell.[61] Cette dernière est alimentée par un générateur R.F. à 13.56 MHz, d'une puissance maximale de 2.5 kW

La densité ionique mesurée dans la région de diffusion est de l'ordre de 10^{12} ions/cm³ quand la puissance injectée dans la source est de 2,5 kW. L'impédance électrique du plasma, qui varie en fonction de la pression, des gaz utilisés et de leurs débits, est couplée à une boîte d'accord automatique à impédance variable, contrôlée par ordinateur. Ceci permet de régler l'impédance de l'ensemble à environ 50 Ohms et de diminuer la puissance réfléchie par la source.

Le plasma créé dans la source diffuse dans la chambre de diffusion où il est confiné par deux solénoïdes S_3 et S_4 . Le porte substrat, quand à lui, est polarisé indépendamment de la source grâce à un générateur R.F. à 13.56 MHz, dont la puissance maximale est de 600 W. Ce générateur développe des tensions de polarisation du substrat variant de 0 à 300 V sur le substrat, et permet

un bon contrôle de l'énergie des ions. Le pompage de la chambre est assuré par deux pompes turbo-moléculaires Alcatel (de 900 l.s^{-1}) assistées d'une pompe primaire mécanique. Dans ces conditions, le vide limite obtenu est de $5 \cdot 10^{-7}$ Torr. Une vanne, située en amont des 2 pompes turbo moléculaires et pilotée à l'aide d'une jauge de type Baratron, permet de réguler la pression de la décharge entre 10^{-3} et 10^{-1} Torr.

Dans notre étude, les pressions de travail typiques sont de quelques mTorr afin de préserver le caractère non- collisionnel de la gaine et améliorer ainsi l'anisotropie de gravure. Les gaz utilisés dans cette source au cours de notre étude sont : Ar, He, O_2 , O_2/He (20/80%), H_2 , N_2 . La température du porte-substrat est contrôlée par une circulation d'Hélium située entre la face arrière du porte substrat et l'échantillon. Cependant, ce refroidissement était insuffisant pour des temps de procédé supérieurs à 30 s, d'où la nécessité de graver l'échantillon SiLK par étapes d'une trentaine de secondes afin de ne pas dépasser la température de transition vitreuse du SiLK (comme illustré section 4.1.2).

La chambre d'analyse XPS sera décrite ci-après, section 2.2.1.3.

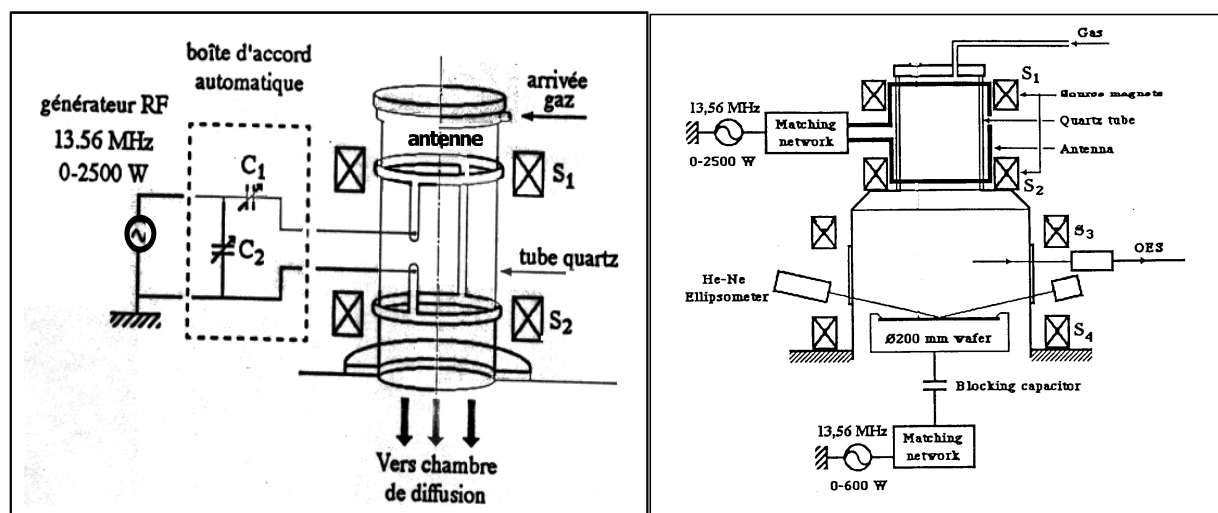


figure 2-6 - Schéma de la source Hélicon Lucas (à gauche) et de l'ensemble de la chambre (à droite)

2.2.1.2 Description des échantillons

Les empilements technologiques des échantillons SiLK sont semblables aux échantillons oxyde au niveau des masques utilisés (cf. figure 2-3). L'empilement standard est constitué de :

- masque résine de $0,6 \mu\text{m}$ (résines DUV 5 ou e-beam NEB 22 vues section 2.1.2)
- masque oxyde de $0,15 \mu\text{m}$ (dépôt TEOS par PECVD à 400°C)
- dépôt SiLK de $0,7 \mu\text{m}$ ou $1,0 \mu\text{m}$ d'épaisseur
- substrat silicium

Afin d'évaluer le rôle de la présence ou non de la résine dans la passivation des flancs, des échantillons sans ou avec retrait (« stripping ») du masque résine ont été réalisés. Ce procédé de retrait sélectif de la résine par rapport au SiLK a été mis au point au CEA-LETI au moyen d'un traitement liquide par EKC 510. L'EKC 510, développé par la firme EKC, est une solution aqueuse contenant de l'hydroxylamine et de l'hydroxycholine qui ont respectivement pour rôle l'oxydoréduction des polymères et le nettoyage du cuivre. Durant ce traitement, les tranches sont

immergées dans un bain chauffé à 50°C, puis les tranches sont rincées et séchées par étuvage à 150°C pendant 15 min.[62]

Enfin, il faut préciser que le réacteur hélicon utilisé était originellement dédié à la gravure de grilles en poly-silicium, en parallèle de la gravure des matériaux organiques. Ceci nécessitait donc un nettoyage par plasma d'oxygène avant la gravure grille, afin d'éviter toute présence de produits carbonés lors de cette gravure (car la présence de carbone dans le plasma est critique pour l'arrêt de gravure sur l'oxyde de grille). Pour la gravure du SiLK, nous nous sommes appliqués à faire tout le contraire en conditionnant les parois du réacteur au moyen de la gravure d'une tranche recouverte d'1µm de résine DUV5 avant toute gravure du SiLK : le but était de déposer une couche de résidus de gravure carbonés sur les parois du réacteur. Ce conditionnement a toujours été appliqué après nettoyage par plasma d'oxygène.

2.2.1.3 Moyens de caractérisation in-situ

La chambre d'analyse de surface par spectroscopie de photo-électrons X

La technique XPS consiste à analyser en énergie les électrons émis par un matériau irradié par un rayonnement électromagnétique X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques de cœur et de valence. L'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique d'un atome (cela permet ainsi son identification et la mesure de sa concentration), et renseigne aussi sur son environnement chimique (bien que la perturbation due à la liaison chimique soit dans ce cas plus faible que sur les niveaux de valence).

La conservation d'énergie permet d'écrire :

$$h\nu = E_l + E_{c(vide)}$$

$$\text{avec } E_{c(vide)} + \phi_{éch} + \phi_{ch} = E_{c(sp)} + \phi_{sp}$$

(« ajustement » des niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre)

où :

$h\nu$ est l'énergie du flux de photons X mono-énergétiques

E_l , l'énergie de liaison du photo-électron émis avec le niveau de Fermi pris comme référence

$E_{c(vide)}$, son énergie cinétique dans le matériau, ou dans le vide en prenant le niveau de Fermi de l'échantillon comme référence de potentiel

$E_{c(sp)}$, son énergie cinétique mesurée dans le spectromètre

ϕ_{sp} , le travail de sortie de l'analyseur en énergie

$\phi_{éch}$, le travail de sortie de l'échantillon

ϕ_{ch} , le travail supplémentaire de sortie de l'échantillon dû à la charge électrostatique de la surface de celui-ci.

Comme $\phi_{sp} - \phi_{éch} < 0.1 \text{ eV}$ [8,52,163] et que l'erreur sur les mesures des énergies de liaison est d'au moins 0.1 eV, la conservation de l'énergie peut s'écrire $h\nu = E_l + E_{c(sp)} - \phi_{ch}$. Elle permet d'identifier les éléments présents (valeurs des E_l) dans la couche analysée à partir de la mesure de l'énergie cinétique des photo-électrons émis. Nous verrons au Chapitre 4 que la présence d'un travail supplémentaire de sortie dû à la charge électrostatique de la surface de l'échantillon est un élément important à prendre en compte lorsque les matériaux étudiés sont isolants comme dans le cas du SiLK, puisque ϕ_{ch} peut atteindre plusieurs eV.

L'énergie de liaison d'un niveau de cœur renseigne aussi sur l'environnement chimique grâce aux modifications des énergies de niveaux de cœur induites par cet environnement : Cette perturbation est le résultat de la modification de potentiel subie par les électrons de cœur, et est exprimée par la variation de l'énergie de liaison $\Delta E_l = E_{l(mes)} - E_{l(ref)} = \Delta\epsilon + \Delta E_R + \Delta E_F$ par rapport à l'énergie de liaison de référence $E_{l(ref)}$ (où : $\Delta\epsilon$ représente l'énergie du déplacement chimique causé par la différence d'électronégativité entre l'atome considéré (χ_A) et les atomes voisins (χ_V) - avec $\text{sgn}(\Delta\epsilon) = \text{sgn}(\chi_V - \chi_A)$ -, ΔE_R l'énergie de relaxation liée à la réorganisation des orbitales atomiques de l'atome ionisé, et ΔE_F l'énergie de déplacement du niveau de Fermi).

Dans le cas de la gravure du SiLK, si l'on s'intéresse aux pics carbone C1s, O est plus électronégatif que N, lui-même plus électronégatif que C : il en résulte que $\Delta\epsilon > 0$ avec $\Delta E_R + \Delta E_F$ négligeable devant $\Delta\epsilon$, et un déplacement apparent de l'énergie de liaison vers les plus fortes énergies de liaison est constaté par rapport à l'énergie de liaison de référence de la liaison C-C ($E_{l(mes)} > E_{l(ref)}$). Ce déplacement est logiquement plus important dans le cas d'une liaison avec O qu'avec N.

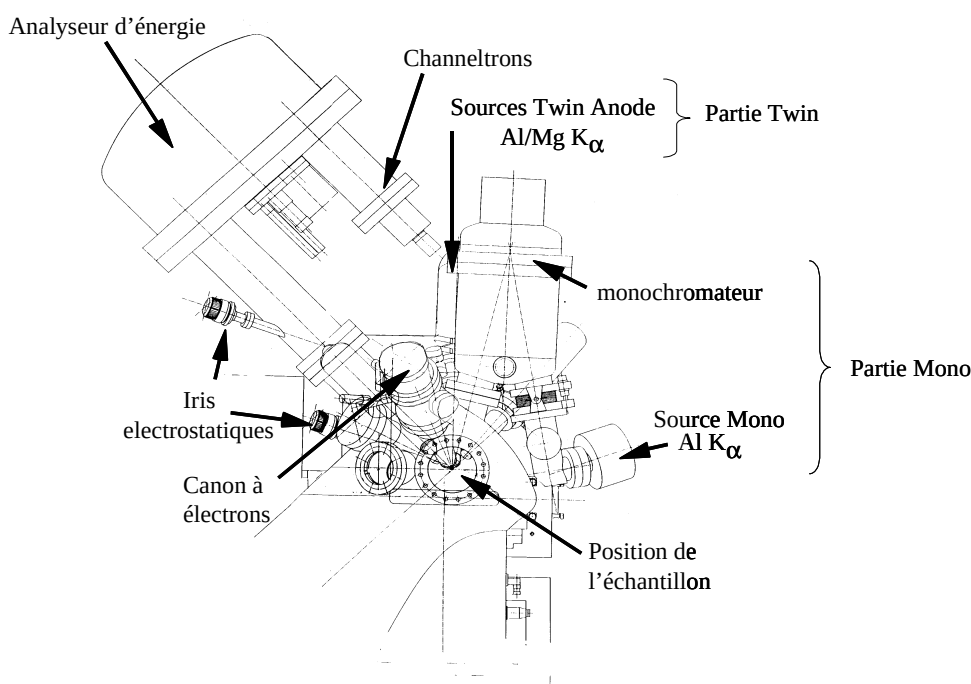


figure 2-7 - la chambre d'analyse XPS MECA 2000

La chambre d'analyse présentée figure 2-7 est équipée d'un spectromètre de photo-électrons X (Fisons Surface systems ESCALAB 220i) et d'un canon à électrons (VG modèle 41). La chambre (fabriquée par Meca 2000) est pompée par une pompe ionique d'une capacité de 300 l/s, et une pompe à sublimation de titane refroidie par eau qui maintient la chambre sous ultravide à une pression de base de 10^{-10} Torr. Une autre pompe ionique (Varian, d'une capacité de 8 l/s) est

localisée entre la source Mono AlK_{α} et le monochromateur. La pression durant les analyses XPS demeure constante et se situe autour de 5.10^{-10} Torr. La chambre permet le transfert et l'analyse des tranches de silicium de 200 mm de diamètre.

Deux sources de rayons X peuvent être utilisées indépendamment :

- Une source non-monochromatique, où l'anode est constituée d'une anode standard double, dite « Twin anode », en aluminium et en magnésium. Elle permet de travailler avec l'une ou l'autre source de rayons X (AlK_{α} à 1486,6 eV, ou MgK_{α} à 1253,6 eV) non-monochromatiques.
- Une source monochromatique, avec une anode en aluminium, dite 'Mono anode'. Ici, le faisceau de rayons X monochromatique est obtenu par réflexion sur un miroir de Bragg.

Dans ce travail, nous avons uniquement utilisé les deux sources aluminium disponibles.

La résolution en énergie d'une source AlK_{α} est estimée en utilisant un échantillon d'argent. La résolution est définie comme la largeur à mi-hauteur (ou 'Full Width at Half Maximum', FWHM) du pic Ag 3d 5/2 : soit 0,8 eV avec une sensibilité (définie en coups par seconde (cps)) d'environ 350 000 cps pour la source non monochromatique. La résolution en énergie du pic Ag 3d 5/2, en utilisant la source monochromatique AlK_{α} , est meilleure que 0,4 eV, avec une sensibilité de 25 000 cps pour une résolution spatiale (voir plus bas) de 250 μm .

La taille de la zone analysée est déterminée par une série de lentilles électrostatiques contrôlées par ordinateur et d'iris contrôlés mécaniquement. La résolution spatiale, pour des petites zones analysées, est définie comme la distance de déplacement d'une lame d'argent pour laquelle l'intensité du pic Ag 3d 5/2 passe de 20% à 80% de sa valeur maximum. En fonction de l'ouverture des iris et des tensions appliquées aux lentilles électrostatiques, des résolutions spatiales de l'ordre de 150 μm (Ag 3d 5/2 : sensibilité : 5 000 cps, FWHM : 0.8 eV) ou 60 μm (Ag 3d 5/2 : sensibilité 5 000 cps et FWHM : 1.4 eV) peuvent être obtenues avec la source non monochromatique.

La source monochromatique AlK_{α} quant à elle, peut fonctionner suivant plusieurs modes de résolutions spatiales : 1 000, 250, 150 et 60 μm . En fonction de la taille du faisceau X, la sensibilité décroît rapidement : de 25 000 cps à 250 μm de résolution spatiale (Ag 3d 5/2 : FWHM de 0,5 eV) jusqu'à 1 000 cps à 60 μm de résolution spatiale (Ag 3d 5/2 : FWHM de 0,5 eV). Le diamètre du faisceau de rayons X au niveau de échantillon est d'environ 0,5 cm en utilisant les sources non monochromatiques AlK_{α} et MgK_{α} alors qu'il est de moins de 1 mm pour la source monochromatique AlK_{α} travaillant à 1 000 μm de résolution spatiale. Les zones XPS ont été définies sur le masque XPS pour pouvoir travailler à une résolution spatiale de 1000 μm en mode « Mono », ce qui permet une analyse avec la sensibilité maximale.

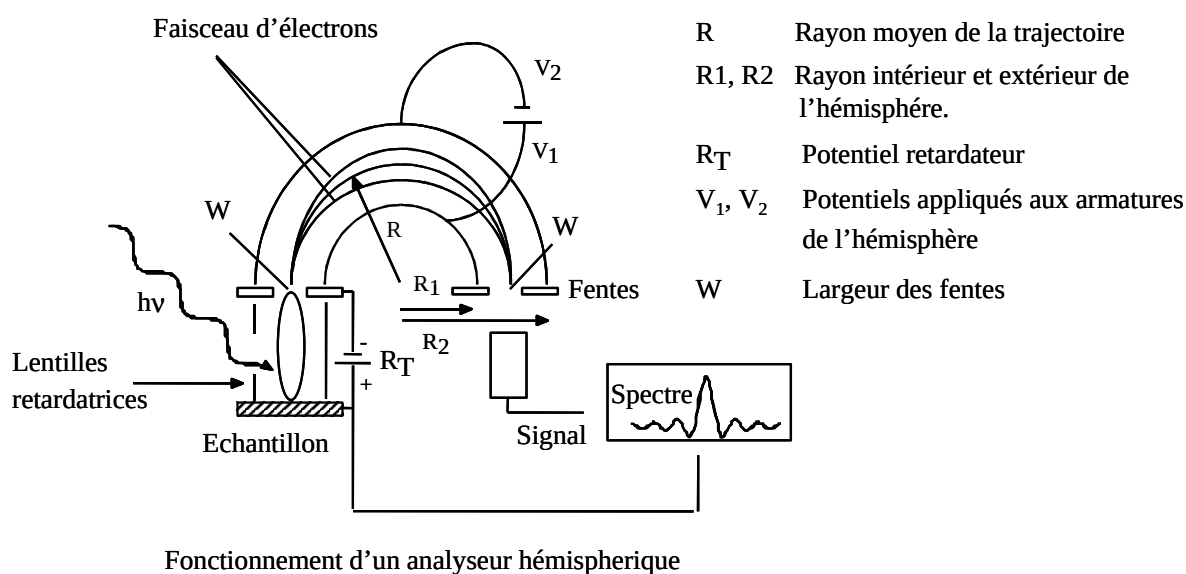


figure 2-8 - mode de fonctionnement d'un analyseur en énergie hémisphérique

L'analyseur en énergie des électrons est un hémisphère de 150 mm de rayon moyen. La figure 2-8 résume le principe de fonctionnement de ce type d'analyseur : le détecteur est en général un multiplicateur d'électrons (de type Channeltron) placé après la fente de sortie de l'analyseur. Dans ce système, six Channeltrons permettent de détecter les photo-électrons, à tour de rôle (écart d'environ 1 eV entre chaque channeltron), en mode spectroscopique. Le balayage en énergie est obtenu par l'application d'un potentiel retardateur R_T entre l'échantillon et la fente d'entrée de l'hémisphère, qui est maintenu à 20 V.

Un canon à électrons de faible énergie (inférieure à 80 eV), fournissant jusqu'à 70 mA de courant à la surface de l'échantillon, est aussi installé sur la chambre d'analyse. Ce canon permet, en ne chargeant que les zones isolantes, de séparer les contributions provenant des zones isolantes et conductrices.

Après gravure, les tranches sont transférées via la chambre de transfert dans la chambre d'analyse. La tranche est placée sur trois plots dans la partie basse de la chambre d'analyse. Elle est amenée ensuite dans le plan focal de l'analyseur d'énergie et de la source de rayons-X. L'échantillon peut alors être déplacé dans le plan horizontal x,y et pivoter autour d'un axe vertical. Une caméra CCD est alignée avec le point focal du faisceau X afin de visualiser la zone à analyser.

Masque XPS et procédure d'analyse.

L'objectif principal de cette installation est avant tout de caractériser chimiquement les surfaces exposées à un plasma de gravure. La caractérisation des espèces chimiques présentes sur toutes les surfaces des structures gravées, permet en effet d'accéder à des informations sur les mécanismes de gravure. Une méthode expérimentale, appelée « analyse topographique chimique » a été développée afin de séparer les contributions provenant des flancs, des fonds et des sommets des structures.[63] Plusieurs techniques sont combinées pour permettre de réaliser une telle analyse topographique chimique des surfaces des structures. Dans un premier temps, le masque XPS a été spécifiquement dessiné pour ces analyses XPS. Ce masque est un assemblage de plusieurs zones régulières de tranchées, de trous, de zones ouvertes substrat et de zones ouvertes résine. L'aire de chaque zone est d'au moins 1.5 mm², ce qui permet de focaliser le faisceau de rayons X de la

source monochromatique dans une zone précise. Le signal enregistré est une moyenne statistique caractéristique des photo-électrons émis par l'ensemble des structures identiques présentes dans la zone visée. Ce signal représente la somme des contributions provenant des flancs, des fonds et des sommets des structures. Une vingtaine de zones différentes sont présentes sur ce masque :

- des zones de tranchées pour lesquelles la largeur des lignes est égale à l'espace entre chaque ligne (zone 'lignes = espaces' encore autrement appelées 'L:S=1:1' ou 'L/S=1'), avec des largeurs de lignes de 0.50, 0.80, 1.10, 1.40 et 1.70 μm
- des zones de tranchées 'lignes/espaces variables' constituées de lignes de 0.50 μm et d'espaces de 0.50, 0.65, 0.80, 0.95, 1.10, 1.25, 1.40, 1.55 et 1.70 μm .
- des zones de trous, dans lesquelles chaque trou est espacé de ses voisins d'une distance égale au diamètre du trou (0.35, 0.50, 0.65, 0.80, 0.95, 1.10, 1.25 et 1.55 μm).

Avant chaque analyse, les profils et les épaisseurs de résine après gravure sont mesurés au MEB sur un échantillon témoin 200 mm. Cette procédure permet la sélection de la zone adéquate sur le masque XPS (zone 'lignes/espaces' adaptée) qui correspond, en fonction de la profondeur maximale des structures après gravure, à la surface de flanc analysée la plus grande possible dans les structures en mode perpendiculaire, sans qu'il y ait apparition de contributions provenant du fond des structures (cf. figure 2-9).

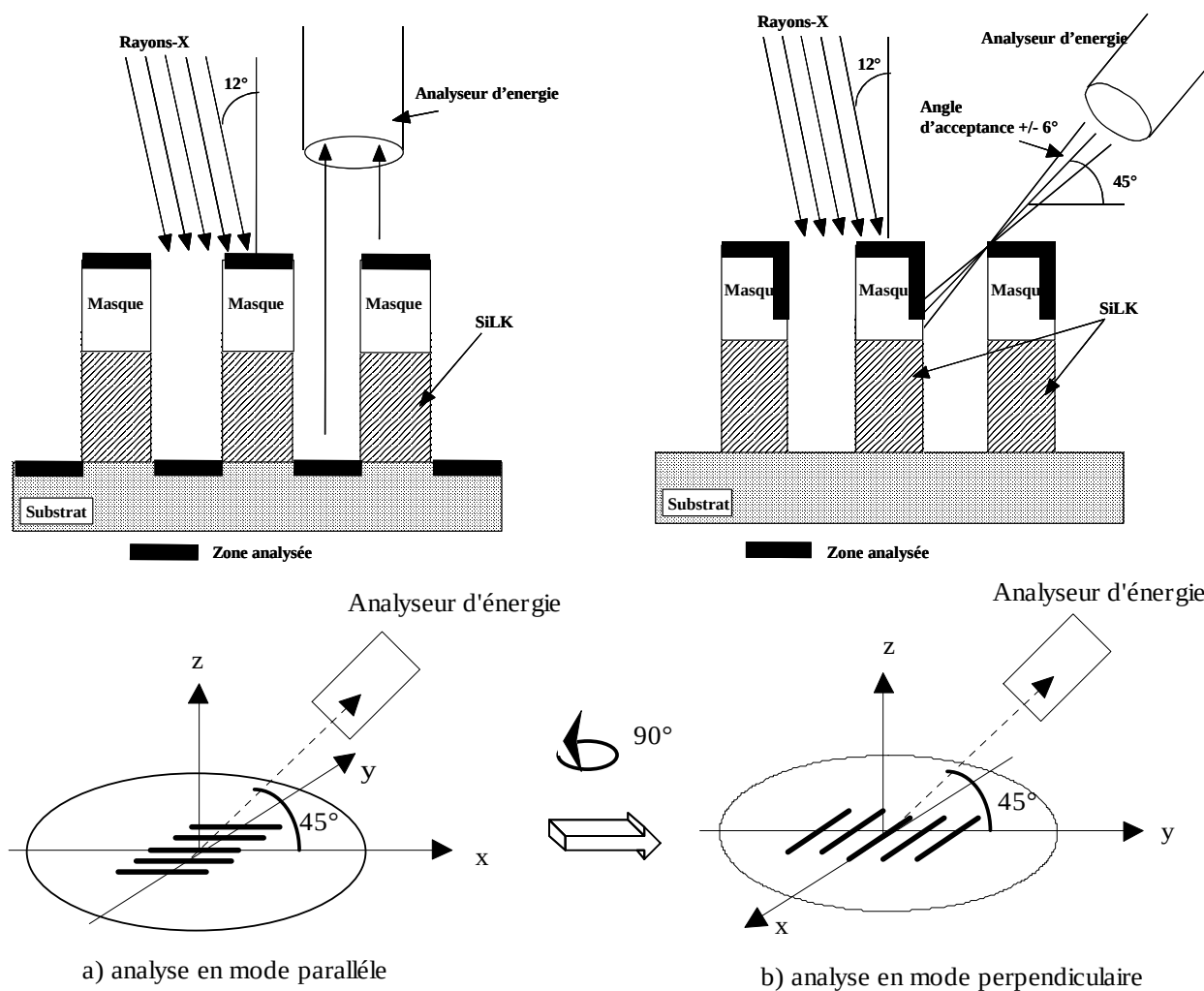


figure 2-9 - analyses XPS en mode a) parallèle et b) perpendiculaire

Le dépôt des espèces issues du plasma n'étant pas directionnel (les espèces neutres se déposent notamment sur toutes les surfaces), il faut, une fois la zone d'analyse choisie, séparer les contributions provenant des différentes parties de la structure. Une partie de l'ambiguïté liée à l'origine du signal peut être levée grâce aux propriétés géométriques de notre système. La figure 2-9 montre comment le système utilisé rend possible l'analyse de la portion désirée des structures, i.e. fonds + sommets des structures en mode parallèle sur la figure 2-9a, et flancs + sommets des structures en mode perpendiculaire sur la figure 2-9b :

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

- le mode 'parallèle' représenté figure 2-9 a, dans lequel les tranchées sont parallèles au plan de l'analyseur. Seuls les fonds et les sommets des tranchées sont analysés dans ce mode.
- le mode 'perpendiculaire' représenté figure 2-9 b, dans lequel les tranchées sont perpendiculaires au plan de l'analyseur. Ici, seuls les flancs et les sommets de tranchées sont analysés. La hauteur de flanc analysé peut être réglée à partir du choix de la zone XPS analysée, car cette hauteur dépend de l'ombrage des photo-électrons émis par les structures voisines, et donc de l'espacement entre les structures comme il est possible de le voir sur la figure 2-9 b.

En utilisant l'effet d'ombrage des photo-électrons et la rotation de la tranche, une partie de l'ambiguïté provenant de l'origine du signal est levée ; les contributions des fonds et des sommets des structures peuvent être séparées des contributions provenant des flancs et des sommets. Si les fonds, flancs et sommets sont de nature différentes, cette technique purement géométrique est même suffisante pour isoler les contributions des différentes surfaces des structures. Dans le cas contraire, la détermination précise de l'origine du signal issu des flancs, sommets et fonds des structures nécessite l'utilisation d'une technique de séparation des signaux de ces différentes contributions par une charge électrostatique différente des sommets par rapport aux flancs ou fonds des structures. C'est à ce niveau qu'intervient le canon à électrons permettant de charger les surfaces isolantes :

Dans le cas d'une surface isolante soumise à un flux de rayons-X, l'équation $h\nu = E_l + E_{c(vide)}$ vue section 2.2.1.3 devient :

$$E_{liaison} = h\nu - E_{cinétique} - \phi_{charge}$$

où ϕ_{charge} tient compte du potentiel électrostatique créé à la surface du matériau isolant par l'émission des photo-électrons. La présence d'une charge positive à la surface de l'isolant crée une barrière de potentiel pour les photo-électrons émis et l'énergie cinétique mesurée est donc diminuée. On parle alors d'effet de charge ("charging effect") positif.[64]

De façon à parfaitement séparer les contributions provenant des zones isolantes et conductrices, le substrat peut également être artificiellement chargé à l'aide d'un canon à électrons ("flood gun") émettant des électrons de faible énergie en incidence relativement rasante. [65] (L'angle d'incidence du canon à électrons est de 30° (figure 2-10) et l'angle azimutal avec le plan méridien d'analyse de 70°.) Le mode parallèle (axe du canon à électrons situé à 20° de la normale aux flancs des tranchées dans un plan horizontal, soit quasi perpendiculairement aux flancs) induit le bombardement électronique du sommet des structures et du haut des flancs (environ 0.6 µm pour un espacement de 1 µm entre les lignes), alors que le mode perpendiculaire induit le bombardement électronique du sommet des structures, de la totalité des flancs et d'une partie du

fond des structures.

Dans le cas d'une étude topographique chimique XPS où les flancs sont conducteurs et le masque isolant, l'origine des contributions peut ainsi être facilement déterminée par simple comparaison des spectres avec et sans bombardement électronique. Ce bombardement électronique permet l'accumulation d'une charge électrostatique négative sur le masque oxyde jusqu'à un régime d'équilibre entre charge et fuite de charges. Cette charge induit à son tour une augmentation de l'énergie cinétique des photo-électrons issus des surfaces isolantes, et donc une diminution de l'énergie de liaison apparente des spectres associés à la surface chargée, contrairement aux zones conductrices qui sont insensibles à l'effet de charge. En combinant les techniques géométriques précédentes et l'effet de charge, il est alors possible de complètement séparer les contributions provenant des différentes surfaces constituant la structure.[66]

Pour l'étude qui nous intéresse, tous les matériaux analysés, que ce soit le SiLK ou le masque oxyde, sont isolants. Et une séparation des contributions provenant des flancs et des sommets, par exemple, n'est plus possible. Nous verrons section 4.2.2.2 que la position du substrat requière un réglage plus subtil que le mode perpendiculaire classique. Car, à l'instar du masque, les flancs sont arrosés d'électrons et aucune différenciation n'est possible entre ces deux surfaces dans la configuration standard.

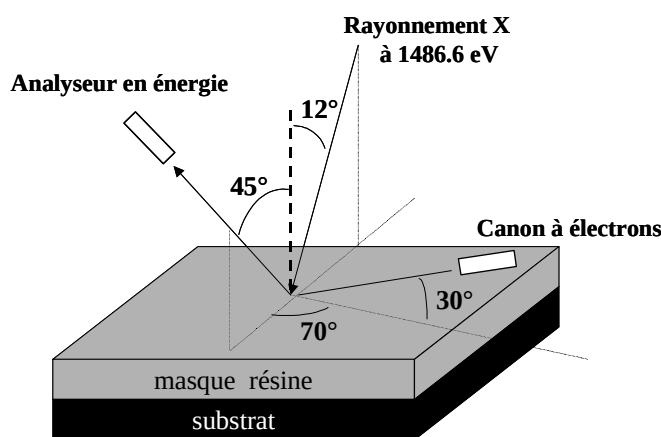


figure 2-10 - configuration du système d'analyse XPS

Après avoir séparé ces différentes contributions, l'aire des pics est approchée par un programme informatique de déconvolution (procédure détaillée section 7.4) en fonction des différentes composantes du pic (comme dans le cas du doublet $\text{Si}2p_{1/2}$ et $\text{Si}2p_{3/2}$ du niveau 2p de silicium par exemple). Ces composantes sont répertoriées dans la littérature par énergie de liaison et par largeur à mi-hauteur, caractéristiques intrinsèques du niveau électronique sondé. Pour obtenir des mesures quantitatives, les aires expérimentales de chaque pic sont divisées par le facteur de Scofield de l'élément atomique correspondant. Ce facteur est assimilé à une section efficace relative d'émission des photo-électrons et dépend de la nature de l'élément considéré et de la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (le facteur de Scofield de référence est celui du niveau 1s du carbone, qui vaut 1).[67] Une fois ces opérations effectuées, les aires normalisées des pics sont alors représentatives de la concentration des éléments présents sur les surfaces analysées. Leurs compositions sont déduites en tenant compte de l'ensemble des espèces détectées sur ces surfaces analysées, et en supposant la somme des concentrations des différents éléments détectés dans le film analysé égale 100%. L'hydrogène ne fait pas partie de ces compositions, car il n'est pas détectable par XPS du fait que le seul électron de son niveau de cœur est partagé dans la liaison moléculaire.

La principale source d'erreur de quantification provient des facteurs théoriques de Scofield utilisés.

Des quantifications réelles nécessitent la détermination précise de ces facteurs pour notre système expérimental. Comme nous ne nous intéressons qu'aux variations relatives de concentrations des différentes espèces pour un même échantillon, nous avons utilisé les facteurs théoriques les plus communément utilisés.[67] L'erreur de mesure du système peut être estimée à 10% (cette valeur a été déterminée en mesurant et en comparant les intensités du pic fluor F1s dans différentes zones résines de taille identique exposées à un plasma fluorocarboné)[8].

La profondeur sondée est quant à elle dépendante du libre parcours moyen des photoélectrons émis dans les couches analysées. Le libre parcours moyen (ou longueur d'échappement) est dépendant de l'énergie cinétique du photoélectron émis ainsi que la densité du matériau qu'il doit traverser. (Remarque : l'épaisseur sondée par XPS dépend ainsi de l'élément analysé, car la longueur d'échappement des photo-électrons issus de cet élément est proportionnelle à la racine carrée de leurs énergies cinétiques. En utilisant la méthode de correction avec facteurs de Scofield, cette décroissance du signal XPS due à la longueur d'échappement est contrebalancée par la fonction de transmission de l'instrument, qui est inversement proportionnelle à la racine carrée des énergies cinétiques. Ainsi, les signaux XPS provenant de deux éléments différents sont corrigés comme s'ils provenaient d'une même épaisseur sondée, même si la réalité est différente, ce qui permet d'obtenir la composition chimique d'une couche d'épaisseur donnée lorsque les concentrations sont homogènes dans la couche analysée. L'ensemble de ces fonctions sont prises en charge au cours de la décomposition spectrale.)

Dans le cas d'un dépôt de résidus de gravure SiLK d'épaisseur d_s sur le masque oxyde, l'intensité mesurée provenant de l'oxyde est donnée par :

$$I_{SiO_2}(\theta) = I_{SiO_2}^{\infty} \left[-e^{-d/\lambda_s(E_{SiO_2})\cos(\theta)} \right]_{d=d_s}^{d=+\infty} = I_{SiO_2}^{\infty}(\theta) \cdot e^{-d_s/\lambda_s(E_{SiO_2})\cos(\theta)}$$

où $I_{SiO_2}^{\infty}(\theta)$ est l'intensité provenant d'un substrat oxyde vierge, $\lambda_s(E_{SiO_2})$ le libre parcours moyen d'un photoélectron d'énergie E_{SiO_2} issu de l'oxyde à travers la couche de résidus carbonés d'épaisseur d_s , d la profondeur à laquelle est émis le photo-électron, et θ représente l'angle entre l'analyseur en énergie et la normale à l'échantillon. De la relation précédente, nous en déduisons que l'épaisseur maximale sondée par XPS est d'environ $3\lambda_s \cos(\theta)$, puisque 95% du signal provient d'une profondeur inférieure ou égale à cette épaisseur. L'ensemble des longueurs d'échappement des matériaux peut être trouvé dans la littérature.[68]

L'ellipsométrie

Un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase, de marque « UVISEL » commercialisé par ISA Jobin-Yvon, est aussi installé sur la chambre de gravure, comme le montre la figure 2-6. Il travaille dans une large gamme de longueurs d'onde allant de l'ultra violet (250 nm) au visible (800 nm), soit une énergie équivalente de 5 à 1.5 eV. Il est placé à un angle de 72°4 par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Dans l'étude de la gravure du SiLK, l'ellipsomètre a uniquement servi au contrôle des cinétiques de gravure, et n'a donc été utilisé qu'en mode mono-longueur d'onde, à 1.96 eV, qui représente l'énergie standard (longueur d'onde de 632.8 nm) des ellipsomètres He-Ne.

2.2.1.4 Moyens de caractérisation ex-situ

Les profils de gravure seront observés par microscopie électronique, qui a été décrite précédemment, à la fin de la section 2.1.2 (p. 44).

2.2.2 Plate-forme « DPS » du CNRS au CEA-LETI

2.2.2.1 Présentation des éléments constitutifs

Le bâti de gravure DPS 5200, commercialisé par la société Applied Materials, est constitué à l'origine :

- d'un sas de chargement : permettant de charger et décharger jusqu'à 25 tranches de silicium de 200 mm de diamètre (2 sas disponibles)
- d'une chambre de transfert : constituée d'un bras robotisé permettant le transfert des tranches d'une chambre à une autre. Le vide dans le sas de chargement et la chambre de transfert, au voisinage du mTorr, est assuré par une pompe primaire.
- d'un orienteur de substrat : équipé d'un laser permettant le repérage de l'encoche des tranches silicium. Il permet l'introduction de celles-ci dans la chambre de gravure toujours suivant la même orientation.
- d'une chambre de gravure : équipée d'une source ICP réservée à la gravure grille polysilicium. Le réacteur plasma de la DPS 5200, [69,70] représenté figure 2-11, est un réacteur plasma haute densité (10^{11} - 10^{12} ions.cm⁻³) [71] muni de deux générateurs radiofréquences : un à la fréquence de 12.56 Mhz pour la création du plasma via un couplage inductif, qui permet de contrôler la valeur du flux ionique bombardant le substrat, et le second à la fréquence de 13.56 Mhz, couplé de manière capacitive au substrat, qui permet de contrôler l'énergie des ions bombardant ce dernier. Les puissances maximales délivrées par ces deux générateurs sont respectivement de 2000 W et 190 W. A l'instar de la source Hélicon « Pegase », le générateur source a été conçu de façon à fonctionner avec une impédance adaptée au plasma généré, par l'intermédiaire d'une boîte d'accord automatique. Les générateurs de puissance RF de la source et du substrat sont de fréquences différentes afin d'éviter tous phénomènes d'interférences, car ces deux sources sont physiquement placées à une dizaine de centimètres l'une de l'autre (configuration plus critique que celle de l'hélicon de la plate-forme « Pegase », où les deux zones de générations RF sont beaucoup plus éloignées l'une de l'autre par la présence de la chambre de diffusion).

Le substrat est maintenu par un porte-substrat électrostatique à une température de 50°C par contact avec ce dernier. Le contrôle en température est obtenu par circulation d'un liquide thermostaté dans le porte-substrat, et les transferts d'énergie entre le porte-substrat et l'échantillon sont assurés par un film d'hélium.[72]

Le vide dans le réacteur est assuré par l'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire (1000 l/s), qui fournit un vide secondaire limite de quelques $7.5 \cdot 10^{-5}$ mTorr. La puissance de ces groupes de pompage permet de travailler avec des débits gazeux élevés, ce qui augmente les vitesses de gravure tout en maintenant des pressions de travail adaptées à la gravure. Le contrôle de la pression est permis par une vanne papillon asservie automatiquement, afin de conserver une pression constante dans le réacteur en cours de procédé. Enfin, les mélanges gazeux injectés dans le réacteur sont assurés à l'aide des contrôleurs de débit massique, et les gaz disponibles sont : Cl₂, HBr, O₂, N₂, He-O₂, CF₄, SF₆ et Ar.

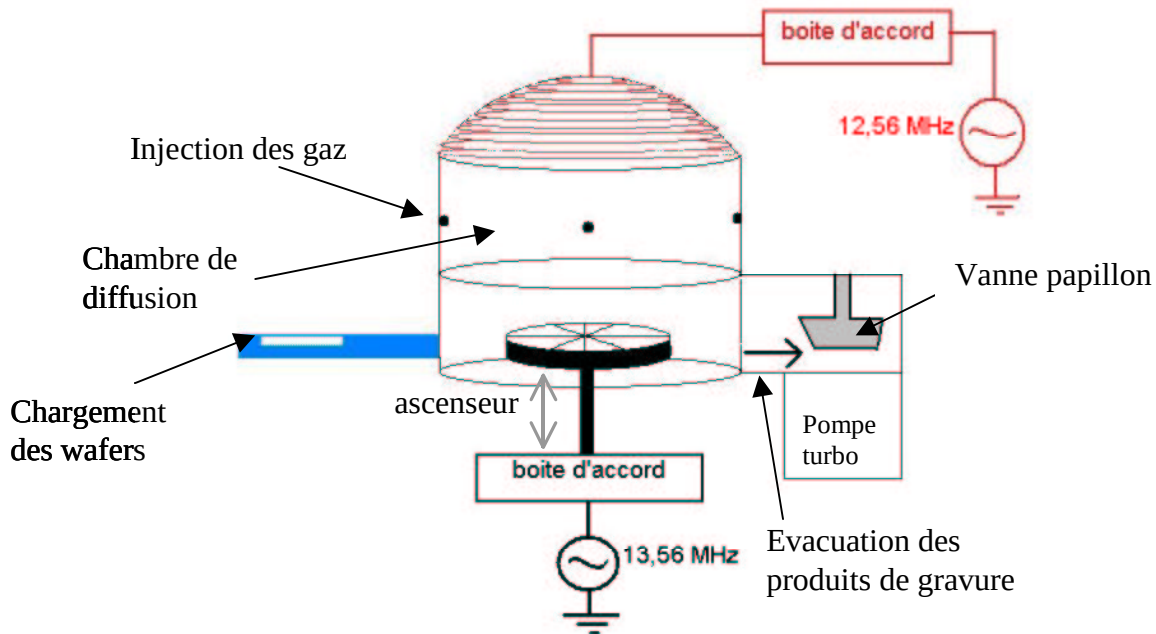


figure 2-11 – Schéma de la source plasma HDP de la DPS 5200.

La source hélicon de la plate-forme « Pegase » étant expérimentale, la volonté a été d'assembler, sur le site CEA-PLATO, une plate-forme alliant à la fois un bâti de gravure industriel et les outils de diagnostic performants présents sur la précédente plate-forme « Pegase », afin d'étudier les mécanismes de gravure dans une source industrielle courante. Ceci a abouti à l'assemblage d'une plate-forme expérimentale ressemblant à la plate-forme « Pegase ». Le bâti DPS 5200 initial a donc été modifié pour recevoir, à l'instar de la plate-forme « Pegase », les outils de diagnostics suivants :

- la chambre d'analyse XPS « Meca 2000 » équipée du spectromètre de photo-électrons X « Fisons Surface systems ESCALAB 220i », déjà décrite section 2.2.1.3, et reliée à la chambre de transfert du bâti DPS 5200 par une seconde chambre robotisée maintenue à 10^{-4} Torr
- un ellipsomètre de marque « UVISEL MWL » commercialisé par ISA Jobin-Yvon, qui possède des caractéristiques proches de celles décrites à la fin de la section 2.2.1.3 pour le « UVISEL ».
- un spectromètre de masse « Analytical EQP » commercialisé par la société Hiden, décrit section 2.2.2.3.

Le montage d'une sonde ionique est aussi possible en lieu et place du spectromètre de masse.

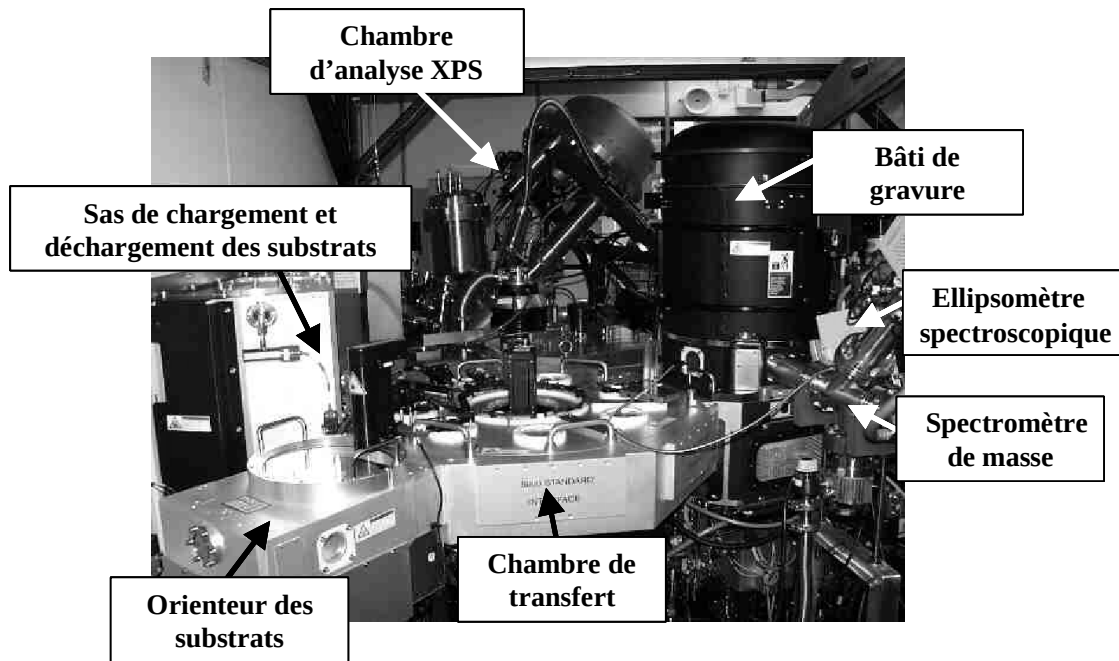


figure 2-12 – Photographie de la plate-forme DPS

2.2.2.2 Description des échantillons

Les empilements utilisés pour les échantillons SiLK sont identiques à ceux décrits section 2.2.1.2 (p. 49) : Les motifs sont définis au moyen du masque CALG et d'une lithographie standard DUV 5 à 248 nm, précédemment présentés section 2.1.2.

2.2.2.3 Moyens de caractérisation in-situ

Comme il vient d'être dit, la plate-forme « DPS 5200 » possèdent les techniques d'analyses, par ellipsométrie in-situ et par XPS quasi in-situ, de l'ancienne plate-forme « Pegase » (déjà exposées section 2.2.1.3). A ces deux techniques d'analyse de surface s'ajoute la spectrométrie de masse pour une analyse de la composition de la phase gazeuse du plasma :

Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est un outil de diagnostic des plasmas froids largement utilisé dans les laboratoires de recherches et les entreprises, car elle permet de détecter toutes les espèces présentes dans le plasma (ions ou neutres, avec une plage en masses détectables pouvant couramment aller jusqu'à 400 u.m.a.), et est relativement facile à mettre en œuvre. De plus, le suivi d'espèces au cours de la gravure peut être envisageable. Il existe différents types de spectromètres de masse : le spectromètre magnétique, le spectromètre à temps de vol et le spectromètre quadripolaire, tous basés sur le tri des ions en fonction de leurs rapports $\frac{m}{q}$ (avec m la masse de l'espèce chimique considérée et q la charge de cette espèce chimique).

Depuis le début des années 90, la majorité des études plasma par spectrométrie de masse a été réalisée en utilisant des spectromètres de masse quadripolaires (« QMS »), décrits à la fin des années 50 par Paul et al.[73,74]. Le modèle utilisé au cours de notre étude, schématisé figure 2-13, est de ce dernier type, de dénomination « HAL-EQP 500 », commercialisé par la société Hiden. Les espèces du plasma sont collectées par un orifice d'entrée de 100 μm de diamètre et l'intérieur du

spectromètre est maintenu à environ 2.10^{-3} mTorr par une pompe turbo-moléculaire de 60 l.s^{-1} . La tête d'extraction est maintenue à un potentiel de -6 V pour favoriser la collecte des ions.[75] Les ions sont filtrés en énergie par un analyseur électrostatique à 45° avant d'être séparés en masse par le quadripôle.

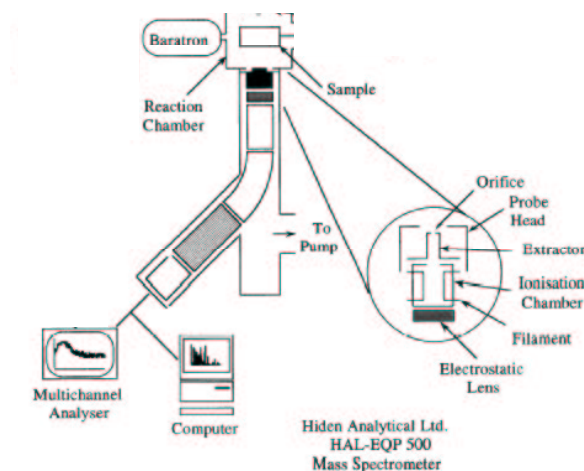


figure 2-13 - Schéma du spectromètre de masse «Hiden Analytical HAL-EQP 500 ». [75]

Le filtre quadripolaire est constitué de quatre électrodes cylindriques placées au sommet d'un carré. Elles sont polarisées par superposition d'un potentiel continu U et alternatif $V \sin(\omega t)$ haute fréquence (ω de 1 à 2 MHz) comme il est indiqué figure 2-14. Les barres en vis-à-vis définissent les plans X et Y, où les potentiels appliqués sont respectivement $U - V \cos(\omega t)$ et $-(U - V \cos(\omega t))$. Le plan X se comporte comme un filtre passe haut en masse : le potentiel alternatif n'a que peu d'influence sur les ions lourds à cause de leurs grandes inerties, et leurs trajectoires restent stables alors que les ions les plus légers suivent le potentiel constant et sont perdus. Le plan Y se comporte lui comme un filtre passe-bas : les ions les plus légers ont leur trajectoire stabilisée par le champ alternatif alors que les ions lourds sont perdus. Ainsi, la combinaison de ces deux plans permet de réaliser un filtre passe-bande en masse, et un choix judicieux des paramètres U , V et ω aboutit à n'autoriser le passage qu'aux espèces de masse m donnée, les autres espèces se neutralisant alors sur les électrodes.[76].

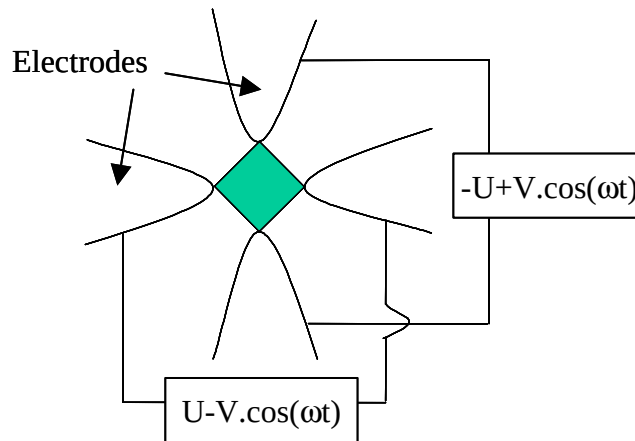


figure 2-14 - Coupe des électrodes d'un quadripôle et connexions électriques

Le spectromètre de masse peut aussi être utilisé pour analyser les neutres, après ionisation de ces derniers par un faisceau d'électrons dans la « cage à ions » (cf. figure ci-dessous). L'étude des neutres étant beaucoup plus délicate en quantification, nous n'avons pas étudié ces derniers dans nos expérimentations ; l'étude des ions seuls nous apportant déjà des réponses sur la composition de la phase gazeuse en cours de gravure.

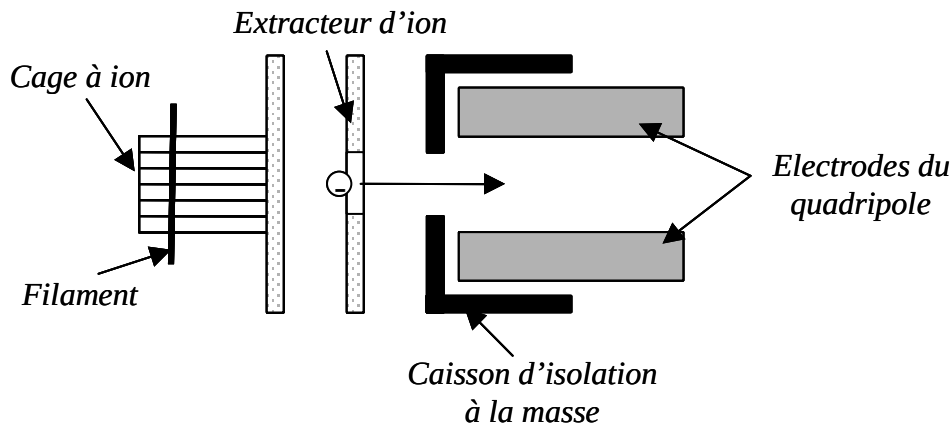


figure 2-15 - Schéma de la source d'ions de la tête d'extraction du HAL-EQP 500

Par ailleurs les moyens de caractérisation ex-situ sont identiques à ceux vus section 2.2.1.4.

2.2.3 le réacteur Lam 9100 (CEA-LETI)

Comme la DPS 5200 et la source Hélicon « Pegase », ce réacteur est un système haute-densité, de dénomination commerciale « TCP Lam 9100 », dédié à la gravure poly-silicium. Ce réacteur, implanté dans la salle blanche du CEA-LETI, a été utilisé pour la gravure de trous de contact de dimensions diminuant jusqu'à 75 nm (lithographie e-beam), dans le cadre d'une collaboration avec le LETI sur l'étude des mécanismes de gravure du SiLK pour de très petites dimensions critiques. Les caractéristiques intrinsèques de ce réacteur sont voisines de celles de la DPS 5200, avec une puissance source et une puissance de polarisation du substrat valant respectivement 1500 W et 250 W maximum. La pression de travail est comprise entre 5 et 10 mTorr. Les gaz disponibles sont : Cl_2 , HBr , O_2 , N_2 , He-O_2 , CF_4 , SF_6 , CH_4 et Ar.

La principale différence par rapport au réacteur HDP d'Applied Materials réside dans la configuration de l'antenne source, avec un couplage à plat au dessus de l'enceinte pour le système Lam (figure 2-16 à droite), au lieu d'un couplage autour de l'enceinte pour le système DPS (figure 2-16 à gauche).

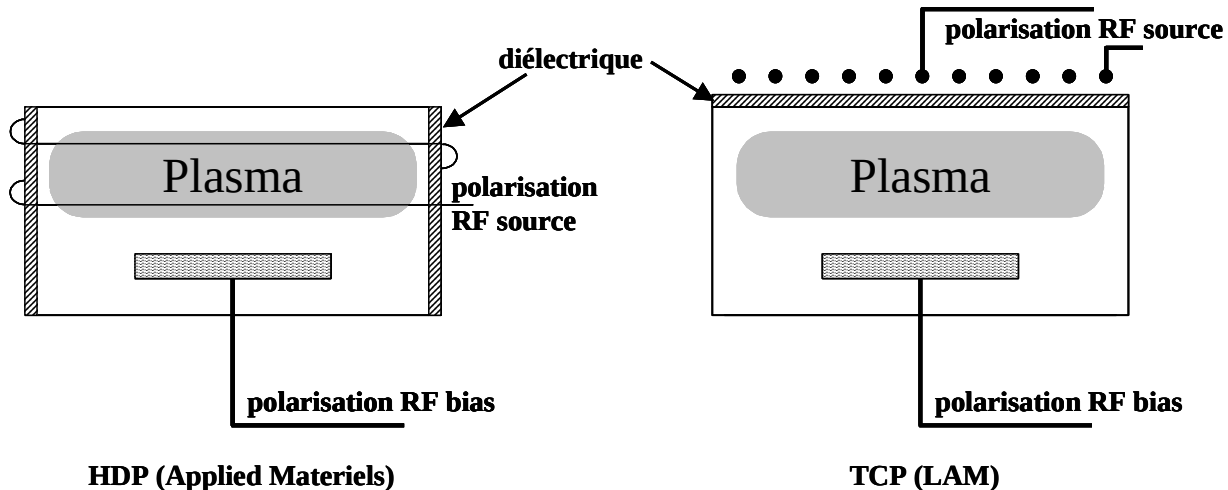


figure 2-16 – Schémas simplifiés des sources hautes densités, avec leur configuration et leur dénomination commerciale : « HDP » à gauche et « TCP » à droite.

Les empilements utilisés pour les échantillons SiLK sont identiques à ceux décrits section 2.2.1.2 (p. 49), et les moyens de caractérisation ex-situ sont les mêmes que ceux présentés section 2.1.2 (p. 44).

2.3 Bilan

Le choix de sources plasma haute densité, à la fois pour la gravure oxyde et la gravure SiLK, reste le mieux adapté afin d'étudier les défauts de gravure et leurs mécanismes de formation ; ces sources permettent de travailler avec des gaines non collisionnelles, des énergies de bombardement ionique découplées de la génération du plasma et des cinétiques de gravure élevées, avec des résultats transposables aux réacteurs qui sont utilisés dans l'industrie micro-électronique.

Les échantillons utilisés permettent, avec la définition de motifs par lithographie e-beam, d'étudier la déformation des profils de gravure des structures pour les plus petites d'entre elles ($CD < 0.1 \mu m$), là où ces déformations sont les plus critiques dans les étapes d'intégration ultérieures.

Enfin, les moyens de caractérisation sont adaptés aux études de modifications de surface, d'évolution des profils et d'évolution de la composition de la phase gazeuse du plasma au cours de la gravure, avec l'emploi respectif de la technique XPS, de la microscopie électronique à balayage et de la spectrométrie de masse.

L'ensemble de ces trois éléments vont permettre maintenant les présentations des caractères propres à la gravure plasma oxyde (Chapitre 3) et à la gravure SiLK (Chapitre 4). Ces présentations vont exposer tout ce qui oppose ces deux types de gravure, et donc la rupture technologique que représente l'intégration de nouveaux matériaux isolants tels que le SiLK.

Chapitre 3

La gravure de l'oxyde de silicium

Le travail expérimental se limite ici à une étude de la gravure de trous de contact de petits diamètres (inférieurs à 200 nm) : le but principal de cette partie est de vérifier la validité des lois d'ARDEⁱ pour la gravure de ces contacts de petits diamètres. Comme point de départ de cette vérification, ce chapitre rassemble surtout les résultats d'études antérieures (contacts de diamètres plus importants, compris entre 1 μm et 0.25 μm), afin d'exposer les caractéristiques générales de la gravure oxyde. Ces dernières serviront par ailleurs de base à la comparaison entre la gravure de l'oxyde de silicium et la gravure des polymères organiques tel que le SiLK.

3.1 Etat de l'art en gravure oxyde (SiO_2)

L'oxyde de silicium reste le diélectrique le plus utilisé dans les interconnexions et dans la fabrication de masque optique pour les photo-répétiteurs utilisés en lithographie optique. Cette partie va présenter les grandes lignes de la gravure plasma de l'oxyde de silicium (qui sera aussi abusivement appelé «oxyde» dans la suite de ce manuscrit). De plus amples détails sur les mécanismes de gravure plasma de l'oxyde de silicium seront apportés dans la discussion du Chapitre 3.

La gravure de trous de contact à fort facteur d'aspect reste une des étapes les plus difficiles en microélectronique silicium : les chimies employées sont complexes et les mécanismes de gravure encore mal compris. Les spécifications industrielles, rassemblées dans le tableau 3.1,[77] si elles demeurent identiques quelles que soient les dimensions critiques, exigent un contrôle accru des conditions de procédé lorsque ces dimensions critiques diminuent.

ⁱ dépendance de la vitesse de gravure avec le facteur d'aspect ($\text{AR} = [\text{profondeur gravée} / \text{dimension critique}]$) de la structure à graver.

Il est donc nécessaire de mieux comprendre les mécanismes de gravure du SiO_2 , et en particulier les mécanismes de gravure au fond des trous de contact. La partie expérimentale de cette étude montre que les mécanismes de gravure publiés dans des études antérieures [86,124] (pour des dimensions critiques (CD^i) diminuant jusqu'à 200 nm et des facteurs d'aspect compris entre 2 à 5) restent valides pour des dimensions critiques sub-0.1 μm (CD jusqu'à 75 nm et facteur d'aspect jusqu'à 10).

Spécifications industrielles	But
vitesse de gravure	$\sim 1 \mu\text{m} / \text{min}$
non uniformité de gravure (3σ) (microloading)	$< 10\%$
sélectivité de gravure SiO_2/Si	$> 40:1$
sélectivité de gravure résine/ Si	$> 12:1$
sélectivité de gravure $\text{TiSi}_2, \text{WSi}_2/\text{Si}$	$> 30:1$
sélectivité de gravure $\text{TiN}, \text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$	$> 30:1$
profils de gravure	$89^\circ < < 90^\circ$
ARDE (Open area / AR = 4:1)	$< 10\%$
tolérance de variation CD	$< 10\%$

tableau 3.1 - Quelques caractéristiques principales pour la gravure oxyde en mode plasma basse et haute densité.

3.1.1 La gravure oxyde dans les réacteurs RIE

3.1.1.1 Les premières chimies utilisées

A l'origine, la gravure de l'oxyde a été réalisée au moyen de gaz contenant des halogènes, qui favorisent la gravure du silicium présent dans l'oxyde, avec la formation de produits de gravure volatiles tels que SiCl_x ou SiF_x notamment. Comme seuls les plasmas à base de fluor gravent suffisamment vite l'oxyde, des gaz tels que CF_4 , SF_6 ou NF_3 ont naturellement été utilisés. Si une bonne sélectivité entre SiO_2 et Si (ou SiO_2 et TiN par exemple) n'est pas nécessaire, SF_6 , NF_3 , CF_4 ou CF_4/O_2 sont les gaz adéquats. De plus, les études antérieures montrent que le bombardement ionique joue un rôle majeur dans la gravure de l'oxyde. La figure 3-1 indique par exemple que la chimie de gravure n'est pas le facteur dominant la vitesse de gravure comparativement à l'énergie des ions.[78] Le fait que la gravure du SiO_2 ne soit pas purement chimique, mais très fortement assistée par le bombardement ionique du plasma, est le point clef qui permet d'obtenir des flancs de gravure verticaux (excellente anisotropie de gravure). Grâce à cette propriété, les flancs des motifs ne peuvent que difficilement être creusés par gravure chimique ou par un faible bombardement ionique latéral, et la gravure latérale est souvent négligeable pour les dimensions critiques usuelles ($> 0,15 \mu\text{m}$).

ⁱ CD pour « Critical dimension » : c'est la dimension critique des structures gravées : soit la largeur des lignes métalliques (ou tranchées gravées avant remplissage métallique), soit le diamètre des trous de contact gravés.

Cependant, les problèmes de sélectivité de gravure entre SiO_2 et Si se sont très vite posés dans la réalisation de circuits intégrés pour les deux raisons suivantes :

- la gravure de l'oxyde par le fluor atomique reste significativement inférieure à celle du silicium dans les réacteurs RIE (la figure 3-2 montre qu'elle est environ quelques dizaines de fois inférieure à celle du silicium pour une température de procédé comprise entre 200 et 500°K). [79]
- De plus, les vitesses de procédés requises nécessitent l'utilisation de fortes énergies de bombardement ionique, qui peuvent atteindre plusieurs centaines d'eV dans les réacteurs RIE : il en découle que l'arrêt de la gravure sur une couche sous-jacente de l'échantillon, de composition chimique différente par rapport au matériau initialement gravé, est encore plus problématique du fait de l'importance de la pulvérisation physique (cf. figure 1-1).

Pour ces deux raisons, obtenir des sélectivités de gravure adéquates entre SiO_2 et Si (ou entre SiO_2 et Si_3N_4 par exemple) reste l'une des principales difficultés de la gravure oxyde dans ce type de réacteur.

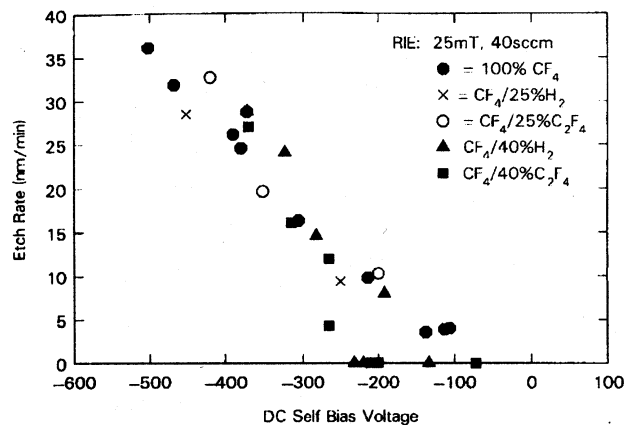


figure 3-1 - Dépendance de la vitesse de gravure en fonction de l'énergie des ions et de la chimie utilisée dans un réacteur RIE. [78]

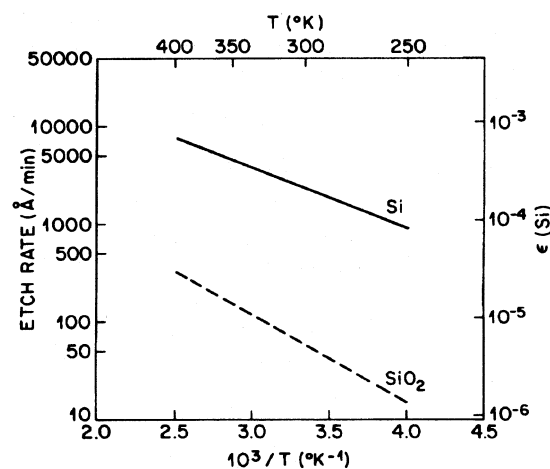


figure 3-2 - Vitesses de gravure de l'oxyde et du silicium par le fluor atomique en fonction de la température de procédé. [79]

3.1.1.2 Amélioration de la sélectivité

Pour obtenir une bonne sélectivité de gravure SiO_2/Si , la seule solution pratique consiste, au cours de la gravure, à déposer une couche protectrice sur la surface du silicium à préserver, afin de limiter au maximum sa gravure. Pour limiter la consommation du silicium par le fluor, le premier levier a donc été de réduire la présence du fluor atomique dans le plasma par l'emploi de chimies fluoro-carbonées plus pauvres en fluor. Cette idée, à l'actif de R. A. Heinecke, a été concrétisée par l'ajout d'hydrogène à la chimie CF_4 , qui permet à la fois : [80,81]

- de diminuer la présence de fluor par recombinaison et formation de HF , en phase gazeuse et sur le substrat
- de former un film fluorocarboné épais à la surface du substrat silicium, ce qui réduit notablement sa vitesse de gravure, et augmente encore la sélectivité de gravure SiO_2/Si

Ainsi, les premières chimies appauvries en fluor, basées sur l'emploi de CHF_3 ou CF_4/H_2 , agissent en même temps sur deux mécanismes de limitation de la consommation du substrat Si en fin de gravure. Ces deux mécanismes parallèles sont à la base de l'obtention de la sélectivité de gravure SiO_2/Si et seront détaillés dans le paragraphe 3.1.3.1 p. 72. Actuellement, les procédés de gravure oxyde dans une source de type RIE utilisent couramment des mélanges du type $\text{C}_4\text{F}_8/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$, qui donnent des vitesses de gravure SiO_2 de l'ordre de 5000 Å/min et des sélectivités de gravure SiO_2/Si supérieures à 50.

3.1.1.3 limites technologiques

La gravure anisotrope de structures oxyde sub-microniques à l'aide de réacteurs RIE n'a pas posé de problèmes de contrôle dimensionnel jusqu'au début des années 90. Par la suite, la densité d'intégration augmentant avec les générations de circuits intégrés, la gravure de structures avec des diamètres de l'ordre du demi-micron et avec des facteurs d'aspect (AR) compris entre 2 et 4 a été nécessaire. A cette époque, l'importance des effets «RIE lag»ⁱ et ARDE, détaillés section 7.2.4 (p. 179), est devenue critique [82] et les vitesses de gravure dans les structures à fort AR étaient beaucoup trop faibles pour assurer le contrôle dimensionnel de l'ensemble des motifs à graver. La question de l'origine de ces phénomènes s'est alors posée.

L'angle solide de collection des neutres étant plus faible dans les structures à fort AR, les neutres ne peuvent pas être rendus responsables d'une quelconque augmentation de vitesse de dépôt qui ralentirait la gravure de l'oxyde au fond des motifs. Ainsi, la diminution de cette vitesse de gravure avec le facteur d'aspect ne peut être imputée qu'aux diminutions de l'énergie ou du nombre d'ions collectés au fond des structures. Deux mécanismes ont été avancés pour expliquer ce phénomène :

- la présence d'une différence de charge électrostatique entre le sommet et le fond des structures, due à une variation de flux électronique, plus faible au fond qu'au sommet des motifs (ce point sera plus amplement développé au Chapitre 5)
- la distribution angulaire des ions n'est plus parfaitement anisotrope lorsque la gaine devient collisionnelle, en particulier à haute pression (au voisinage du Torr et au delà pour les réacteurs RIE)

De ces deux points, le premier demeure toujours largement discuté [172] et semble être une limitation intrinsèque très difficile à contourner.

ⁱ terme générique désignant toutes les décroissances de vitesses de gravure liées aux plus petites tailles de structures à graver. Cet acronyme regroupe l'ARDE et les effets conjugués ou non de la largeur et de la profondeur des structures gravées sur la vitesse de gravure.

Pour le second point, la considération des valeurs des paramètres plasma RIE usuelles ($n_{e_0} = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $kT_e = 3 \text{ eV}$ et $P = 1 \text{ Torr}$) donne une longueur de gaine l_g d'environ 0,5 mm, et un libre parcours moyen $\ell \approx 0,2 \text{ mm}$ inférieur à l_g (section 7.1.2.4 p. 168). La gaine est donc collisionnelle, ce qui conduit à une distribution des ions plus isotrope. Comme pour les électrons, le flux ionique est alors plus faible au fond des structures à fort AR qu'au sommet. Des études complémentaires par plasma micro-ondes démontrent que la gravure à faible pression (3 mTorr) de structures de différents AR ne présente pas d'effets « RIE lag » significatifs, contrairement à des pressions de travail plus fortes (2 Torr et 50 mTorr), où la vitesse de gravure de lignes de profondeur identique est fortement dépendante de leur AR.[83] Par la suite, le développement de sources haute-densité, qui travaillent à plus faible pression, a fait l'objet de développements intensifs pour la gravure oxyde submicronique. En parallèle, certaines sources RIE à plus forte densité comme les sources MERIE (notamment celles commercialisées par TEL) ont été développées : elles permettent d'obtenir des profils de gravure compatibles avec les technologies 0,1 μm . Bien que ces sources possèdent des vitesses de gravure moins importantes que les sources haute densité (environ 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ contre 1 $\mu\text{m}/\text{min}$), elles évitent les problèmes propres aux sources haute densité, comme les arrêts de gravure dans les trous de contact à fort AR par exemple (§ 3.1.4.1 p. 77), et représentent donc actuellement les sources les plus adaptées à la gravure oxyde en milieu industriel.

3.1.2 Gravure oxyde HDP à faible pression ($\sim \text{mTorr}$)

Les plasmas de type RIE, qui présentent de faibles taux de dissociation, génèrent d'assez faibles concentrations de fluor atomique, qui sont aisément contrôlables par l'adjonction d'hydrogène dans la chimie de gravure (cf. section 3.1.1.2). Elles présentent donc naturellement de bonnes sélectivités de gravure vis-à-vis du masque résine ou du substrat silicium. Le passage à une gravure haute densité, s'il évite d'avoir une gaine collisionnelle, augmente cependant considérablement le rapport ions/neutres (avec des taux de dissociation proches de 100%, comme décrit figure 7-9 p. 187). Les conséquences sont :

- une augmentation de la proportion de fluor atomique dans la phase gazeuse
- une diminution de la tendance à la polymérisation sur silicium du fait de la plus faible pression (où les ions jouent un rôle primordial dans la croissance du film fluorocarboné, comme nous le verrons § 3.1.3.1)
- une forte augmentation de la densité ionique qui tend naturellement à diminuer la sélectivité SiO_2/Si .

Il en résulte une forte diminution de la sélectivité de gravure Si-SiO_2 . D'autant que, à l'instar des réacteurs RIE, la gravure oxyde dans les systèmes HDP nécessite des énergies de bombardement ionique de plusieurs centaines d'eV, et l'ajustement de la tension de polarisation du substrat n'est pas un paramètre utilisable pour l'augmentation de cette sélectivité. Enfin, en plus de la gravure des traditionnels contacts grille/source/drain CMOS représentés figure 3-3 à gauche, l'utilisation de structures plus complexes à graver, comme les structures auto-alignées (1er niveau métal) (figure 3-3, à droite) et damascène (2ème niveau métal et supérieur, cf. figure 1-4 p. 25), obligent le développement de procédés présentant une plus forte sélectivité de gravure.

L'amélioration de la sélectivité de gravure a donc été à nouveau l'une des principales difficultés de la gravure oxyde pour les systèmes HDP, avec l'utilisation nécessaire de gaz fortement polymérisants pour retrouver des valeurs de sélectivité suffisantes.

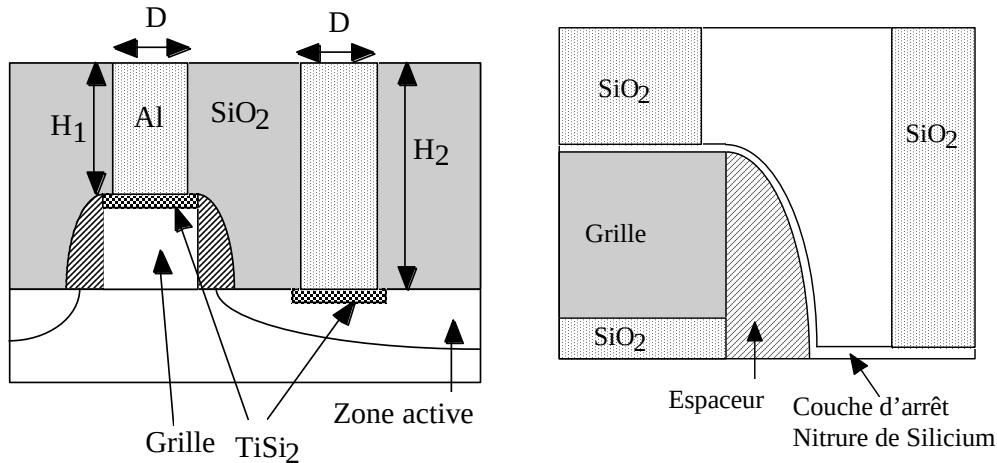


figure 3-3 - Trous de contact dans un dispositif CMOS conventionnel (à gauche) et gravure d'une structure «auto-alignée» dans un premier dépôt oxyde (à droite).

Deux paramètres permettent d'augmenter la sélectivité de gravure de l'oxyde par rapport au silicium :

- l'augmentation de l'épaisseur du polymère qui se forme sur Si, tout en diminuant l'épaisseur de celui qui pourrait se former sur SiO₂
- et l'augmentation du rapport entre les flux de réactants gravant le SiO₂ et ceux gravant le silicium.

La première solution n'est pas viable d'un point de vue technologique si elle est poussée à l'extrême. En effet, le polymère se déposant partout dans le réacteur de gravure, il peut apparaître au cours du temps une dérive des procédés de gravure et des pollutions de la chambre.[84,85] Dans la pratique, les réacteurs de gravure HDP oxyde possèdent des parois chauffées, entre 200 et 300°C, afin de limiter les dépôts sur celles-ci (cf. figure 2-1 p. 43).

Pour un procédé donné, il existe par ailleurs plusieurs possibilités permettant d'augmenter l'épaisseur du polymère déposé sur le Si :

- la diminution de l'énergie des ions arrivant sur le substrat
- la sélection d'un mélange de gaz fluorocarbonés plus polymérisant. En effet, comme la vitesse de dépôt du polymère dépend de la nature des précurseurs C_xF_y, chaque gaz a une capacité à polymériser spécifique dans une source plasma haute densité : les paramètres tels que le rapport Fluor/Carbone (F/C), le seuil de dissociation en énergie, et la section efficace de dissociation de la molécule mère jouent un rôle primordial dans la capacité des précurseurs à polymériser. Une détermination expérimentale simple de cette capacité d'un gaz à polymériser, dans une source HDP donnée, consiste pratiquement à mesurer la vitesse de dépôt sur Si sans appliquer de polarisation au substrat. Ainsi, par exemple, Joubert et al montre, tableau 3.2, que CHF₃ polymérise moins que C₃F₆, et lui-même moins que C₂F₄. [86]

L'ajout d'H₂ permet aussi d'accroître la polymérisation dans certaines conditions.[87]

La figure 3-4 [88] montre bien l'influence de ces deux possibilités avec le passage d'un régime de dépôt à un régime de gravure à la fois lorsque l'énergie de bombardement des ions (liée à la puissance de polarisation du substrat) et le rapport F/C de la molécule mère augmentent. La capacité d'un gaz fluorocarboné à polymériser a donc une influence directe sur son aptitude à graver SiO₂ sélectivement par rapport à Si.

Il ne faut cependant pas oublier que la composition de ce polymère joue aussi un rôle important sur la gravure : la deuxième solution consiste donc à adapter le rapport F/C afin d'obtenir à la fois une bonne sélectivité vis à vis du silicium et une vitesse de gravure élevée de l'oxyde. Il est alors à priori intéressant que :

- le polymère déposé à la surface du silicium soit pauvre en fluor, puisque le fluor grave spontanément le silicium. Une bonne sélectivité vis à vis du silicium nécessite donc l'utilisation de chimies fluorocarbonées permettant de déposer un polymère présentant un rapport F/C le plus faible possible.
- la somme des précurseurs réagissant avec SiO_2 soit la plus proche possible des rapports stoéchiométriques de la somme des réactions de gravure SiO_2

mélange gazeux	vitesse de dépôt (nm/min)	magnitude RIE lag (AR=3)	AR contact pour lequel la gravure s'arrête
CHF_3	140	10%	3
C_3F_6	230	30%	1.6
C_2F_4	280	45%	1.2
$\text{C}_2\text{F}_4/15\% \text{H}_2$	330	-	0,8

tableau 3.2 - Capacité à polymériser de différents mélanges gazeux :
mesure de la vitesse de dépôt sur Si sans appliquer de polarisation au substrat
(Conditions opératoires du plasma : source ECR 2.45 GHz, $P_s = 1000 \text{ W}$, $P = 1 \text{ mTorr}$,
40 sccm de flux gazeux).[86]

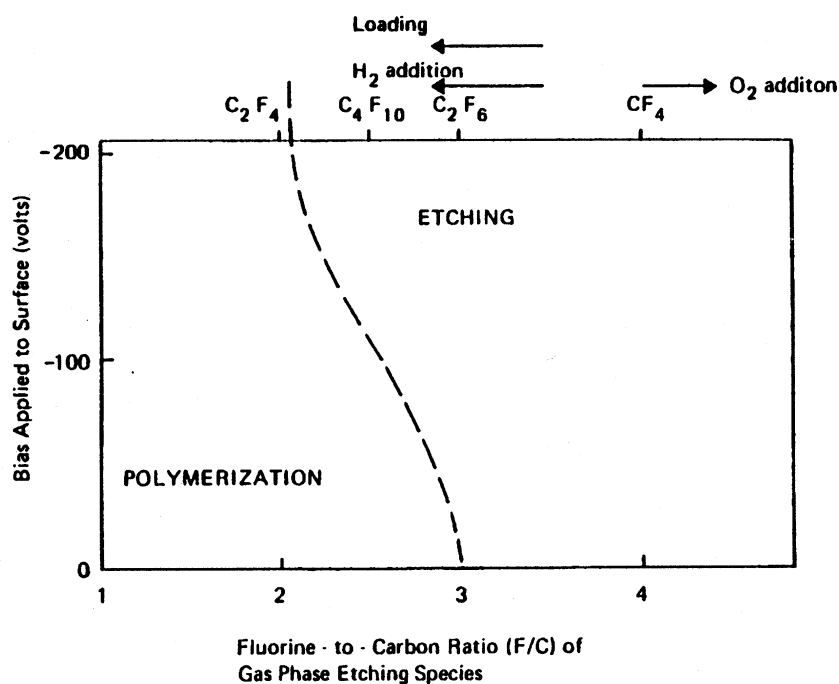


figure 3-4 - Effet du rapport F/C du mélange gazeux et de la polarisation du substrat sur la gravure de Si par le fluor. [88]

L'introduction de surfaces de silicium chauffées au sommet de la chambre plasma («toit du réacteur», cf. figure 2-1 p. 43) permet aussi de «pomper» le fluor atomique du plasma, responsable de la gravure silicium sans pour autant diminuer les radicaux CF_x qui permettent de graver SiO_2 . Nous verrons, section 3.1.3.1, comment la diminution du fluor atomique augmente la polymérisation (oligomérisation en phase gazeuse) et permet d'ajuster le rapport F/C.

Actuellement, les procédés HDP utilisent couramment des mélanges à base de C_2F_6 , donnant des vitesses de gravure de l'ordre de $1\mu\text{m}/\text{min}$. De par sa nature très polymérisante, une sélectivité supérieure à 50 est obtenue par croissance d'un polymère quand la surface du silicium est atteinte.

3.1.3 Mécanismes généraux de gravure oxyde

3.1.3.1 Mécanismes de gravure aux interfaces plasma/Si et plasma/ SiO_2

Pour aborder plus en détail les mécanismes de gravure qui influencent plus particulièrement la sélectivité, il est intéressant de présenter les corrélations à l'origine de la présence ou non du dépôt d'un film fluorocarboné. Il s'agit de savoir quels sont les principaux précurseurs à l'origine de ce dépôt, et quels sont les mécanismes qui les produisent ou inhibent leur production.

Pour les précurseurs, un large consensus se dégage sur la très forte corrélation entre la présence de radicaux CF_x , et plus particulièrement CF_2 , dans la phase gazeuse et le dépôt d'un polymère épais à la surface d'un substrat Si.[89,90,91,92,93,94,95,96] En ce qui concerne la production de ces précurseurs, des études par fluorescence induite par laser (LIF) et spectrométrie de masse montrent que si de grandes quantités de radicaux CF_x sont produites par la réflexion d'ions CF_x^+ neutralisés ou dissociés sur la surface de l'échantillon, les réactions catalytiques de destruction des radicaux CF_x sur les flancs du réacteur sont souvent le mécanisme dominant de destruction de ces radicaux.[97,98,99,100,101] Ces études montrent aussi que quand la concentration en fluor atomique est grande, les radicaux sont éliminés par recombinaison. A l'inverse, quand cette concentration est faible (comme pour C_2F_6 par exemple), l'élimination des radicaux par recombinaison devient plus faible, les concentrations des radicaux CF et CF_2 augmentent (surtout pour CF_2) et le nombre de réactions d'oligomérisation augmentent, induisant la formation de gros polymères C_xF_y ($x>9$) qui sont les principaux précurseurs à l'origine du dépôt sur la tranche. Ainsi, CF_2 participe moins à la formation du dépôt polymère proprement dit qu'à la formation de gros polymères C_xF_y dans le plasma, où il est une espèce-clef. Il a été vérifié en outre que le temps de vie du radical CF_2 devient extrêmement long dans les plasmas très polymérisants, ce qui implique que sa probabilité de réaction sur les flancs du réacteur et sur la surface de l'échantillon devient très faible. Cela conforte l'idée que CF_2 ne s'incorpore pas directement au film déposé sur le substrat, mais participe à la création de polymères en phase gazeuse.[102,103,104]

Par ailleurs, lorsque les ions de faibles énergies sont refoulés, par des grilles chargées positivement ou par des arrangements d'aimants par exemple (afin de ne laisser que les neutres atteindre le substrat), la vitesse de dépôt est ralentie, voire stoppée.[105,106,107] Ceci montre que si les ions fortement énergétiques permettent d'éviter le dépôt de polymères C_xF_y , les ions de plus faibles énergies jouent un rôle essentiel dans la création de ce dépôt.

Enfin, le type de matériau et la température des parois du réacteur jouent des rôles très importants sur la concentration de radicaux CF_x dans le plasma (la concentration en CF_2 peut augmenter de deux ordres de grandeur avec des parois chauffées à plus de 200°C par rapport à un réacteur à la température ambiante) et donc sur la gravure (diminution de cette vitesse).[108,109]

Mécanismes de gravure aux interfaces plasma/ SiO_2

Les réactions de gravure dépendent de la présence d'un dépôt fluorocarboné à la surface de l'oxyde, comme il sera vu au section 3.1.3.2. Ainsi, en l'absence de dépôt, comme dans le cas de la gravure RIE, la surface SiO_2 est continuellement disponible pour former des espèces volatiles telles que SiF_2 , SiF_4 , SiOF_2 , CO , CO_2 ou COF_2 , qui, faiblement liées à la surface, désorbent facilement.[110]

Dans l'autre cas, en présence d'un polymère à la surface de SiO_2 , celui-ci est formé par l'équilibre entre dépôt à partir du flux de radicaux C_xF_y et gravure par bombardement ionique qui tend à éroder et à libérer les espèces réactives dans la phase gazeuse. Au départ, les radicaux C_xF_y qui parviennent à se fixer sur les sites réactifs créés par le bombardement ionique à la surface de l'oxyde, vont s'adsorber et former un dépôt avec les nouveaux radicaux incidents. Soumis à un flux constant d'ions énergétiques, il est couramment proposé que le transfert de fluor vers l'oxyde de silicium s'effectue ensuite à partir des radicaux CF_x présents dans le film déposé par la réaction $\text{SiO}_2 + \text{CF}_x \rightleftharpoons \text{SiO}_x\text{F}_y + \text{CF}_y$, ($x > y$). Ce modèle, représenté figure 3-5 a, prédit donc l'existence d'une couche SiO_xF_y à l'interface entre l'oxyde et le polymère. Cette couche a été mise en évidence par analyse XPS et son épaisseur moyenne est évaluée à environ 10 Å.[111,112] L'oxygène présent dans l'oxyde est quant à lui éliminé de la surface par des réactions avec le carbone des radicaux CF_x . [113] Enfin, les ions du plasma ont un rôle direct sur la composition chimique du polymère déposé à la surface de l'oxyde. En effet, le taux de fluor dans le polymère est fortement dépendant de l'énergie du bombardement ionique, et cette énergie est élevée, moins le polymère contient de fluor.[114,115,116]

Dans les deux cas, la gravure est fortement assistée par le bombardement ionique, nécessaire à la rupture des liaisons covalentes Si-O. Les liaisons pendantes créées dans l'oxyde sont alors autant de sites réactionnels que les radicaux CF_x vont convertir en groupement SiF_x .

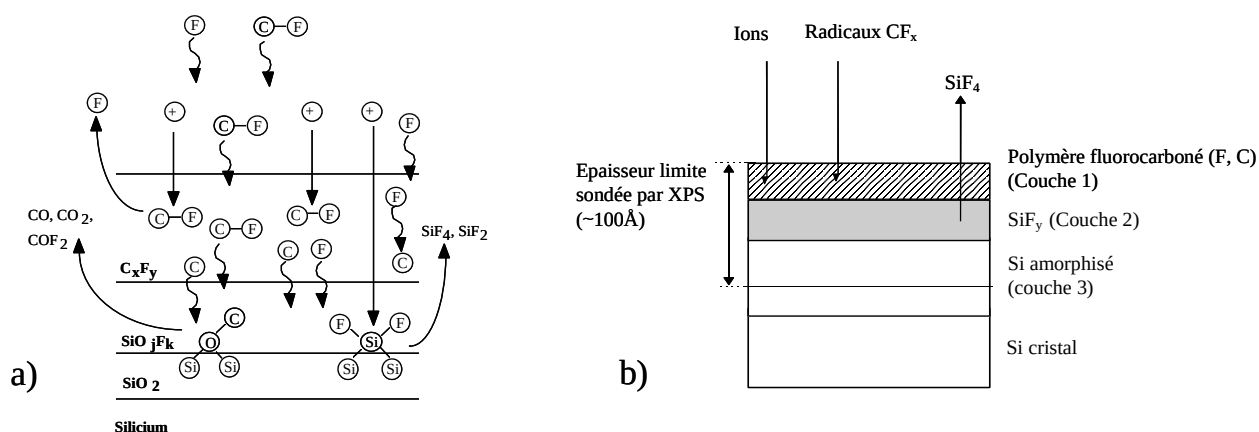


figure 3-5 - mécanisme de gravure en plasma fluorocarboné à la surface :
a) de l'oxyde de silicium, b) du silicium.

Mécanismes de gravure aux interfaces plasma/Si

Lorsque la gravure oxyde dans les trous de contact ou dans les tranchées est terminée, le plasma débouche sur le substrat silicium (ces mécanismes s'appliquent aussi aux couches barrières SiN ou Si₃N₄ par exemple). A ce moment, la source d'oxygène provenant de la gravure de SiO₂ n'existe plus. Un polymère se forme donc puisque le carbone, issu des précurseurs CF_x, n'est plus consommé via la formation de produits volatils tels que CO ou CO₂. A l'instar de la gravure oxyde, les interactions entre la couche de polymère fluorocarboné et le substrat silicium peuvent se décrire par un système en plusieurs couches représenté figure 3-5 b (fin de la gravure oxyde).[117] En régime stationnaire, des études XPS ont montré qu'une couche (couche n°2, figure 3-5 b) d'échange de type SiF_y (environ 10 Å) se forme entre un film fluorocarboné (couche n°1) et la surface amorphisée du silicium (couche n°3).[118,119,120] Le rôle de la première couche est important puisque c'est elle qui va régler la vitesse de gravure du silicium et donc la sélectivité SiO₂/Si. Plus cette couche est riche en fluor (rapport F/C élevé), plus la gravure du silicium du substrat est importante, car la couche de passivation protégeant le silicium agit aussi comme un «réservoir» de fluor dont la libération et la diffusion vers l'interface Si amorphe (entre la couche n°2 et n°3) augmente avec l'énergie de bombardement ionique.[117,121]

En résumé, pour graver le silicium du substrat, les atomes de fluor doivent diffuser à travers la couche de polymère :

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

Bien entendu, l'épaisseur de cette couche dépend de la chimie de gravure utilisée ainsi que des conditions plasma, comme nous l'avons déjà vu, et une bonne sélectivité de gravure SiO₂/Si passe par une couche 1 la plus épaisse et la moins riche en fluor possible.

3.1.3.2 Les trois régimes de gravure en plasma haute densité

Le contrôle indépendant de l'énergie des ions et de la puissance injectée dans la source a permis, dans les systèmes HDP, de mettre en évidence trois régimes de gravure différents, représenté figure 3-6, en fonction de la tension de polarisation V_{dc} appliquée au substrat :

1. le régime de dépôt (V_{dc} inférieure au seuil de gravure ionique réactive V_{th}) : la vitesse de dépôt du polymère est supérieure à sa vitesse de gravure. L'énergie du bombardement ionique est insuffisante pour empêcher la croissance d'un film fluorocarboné épais. Il n'y a alors pas de gravure possible de l'oxyde, car une fraction trop importante de l'énergie des ions est dissipée dans le film pendant leur traversée de ce dernier, et les ions ne peuvent pas casser les liaisons Si-O afin de créer des sites réactionnels. Des mesures de vitesse de dépôt pour des chimies de gravure CF₄ et CHF₃ ont montré que cette vitesse de dépôt est proportionnelle au courant ionique arrivant sur le substrat. [105] V_{th} dépend de la chimie utilisée et augmente avec la capacité du gaz à polymériser.
2. le régime de suppression de dépôt (V_{th} < V_{dc} < V_{sp} = seuil de pulvérisation) : il y a compétition entre la gravure et le dépôt du polymère. Une fine couche de polymère fluorocarboné est présente à la surface de l'oxyde et ralentit la vitesse de gravure. Rueger et al ont ainsi montré qu'il existe une très forte corrélation entre l'inverse de l'épaisseur du film fluorocarboné déposé sur l'oxyde et la vitesse de gravure de celui-ci, comme illustré figure 3-7.[122] Physiquement, à partir de V_{dc} > V_{th}, des sites réactionnels commencent à être créés à la surface de l'oxyde et la vitesse de gravure oxyde est à peu près inversement proportionnelle à l'épaisseur du film C_xF_y. Ceci confirme la prédominance du bombardement ionique dans la gravure oxyde.[123]

3. le régime de gravure ($V_{sp} < V_{dc}$) : la vitesse d'érosion du polymère est supérieure à sa vitesse de dépôt car le bombardement ionique est suffisamment énergétique pour empêcher la croissance d'un film fluorocarboné. Il y a saturation de la gravure ionique réactive de l'oxyde avec le flux des radicaux C_xF_y . A la composante de gravure ionique réactive s'ajoute une composante de pulvérisation pour $V_{dc} > V_{sp}$. Dans ce cas, la vitesse de gravure de l'oxyde, extrêmement dépendante du bombardement ionique, augmente proportionnellement avec le courant ionique et la racine carrée de l'énergie cinétique des ions, comme représenté figure 3-8 (gauche). Il faut cependant noter que pour des pressions de travail inférieures à 5mTorr (cf. figure 3-8, à droite), le rendement de gravure diminue avec l'augmentation du courant ionique du fait de la fragmentation des ions CF_x^+ en ions de plus faibles masses, qui sont moins énergétiques et donc moins efficaces pour la gravure oxyde.[119]

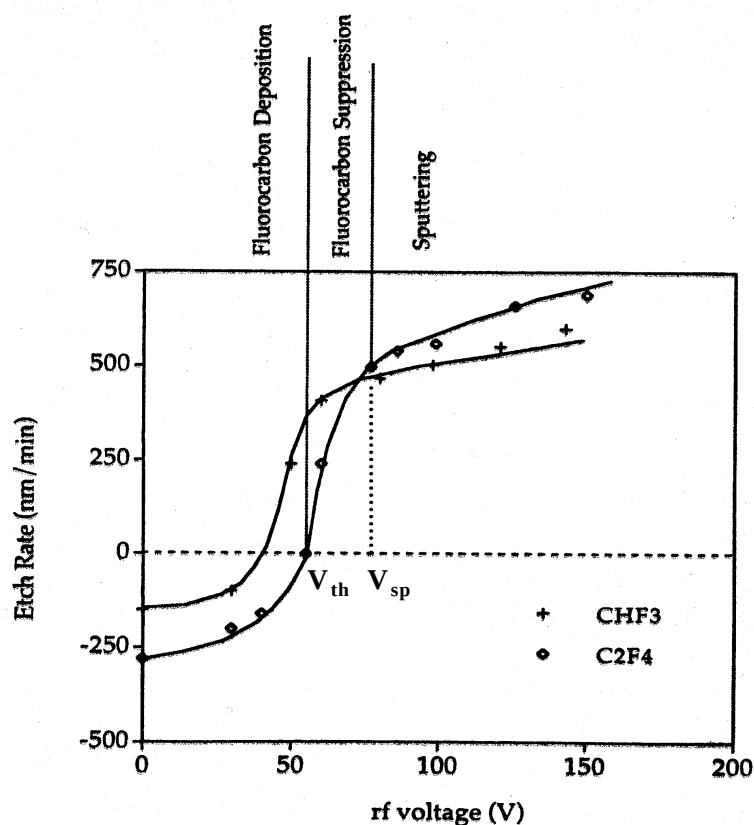


figure 3-6 - Dépendance de la vitesse de gravure SiO_2 avec la tension de polarisation du substrat.
 a) régime de dépôt ($V < V_{th}$), b) régime de suppression de dépôt ($V_{th} < V < V_{sp}$), c) régime de gravure ($V_{sp} < V$). [119]

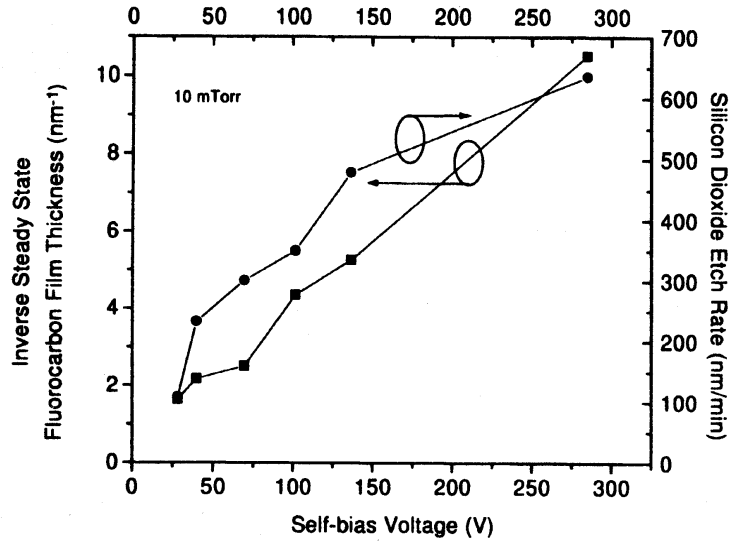


figure 3-7 - Corrélation entre la vitesse de gravure de l'oxyde et l'inverse de l'épaisseur du film fluorocarboné présent à sa surface, au cours du régime de suppression de dépôt. [122]

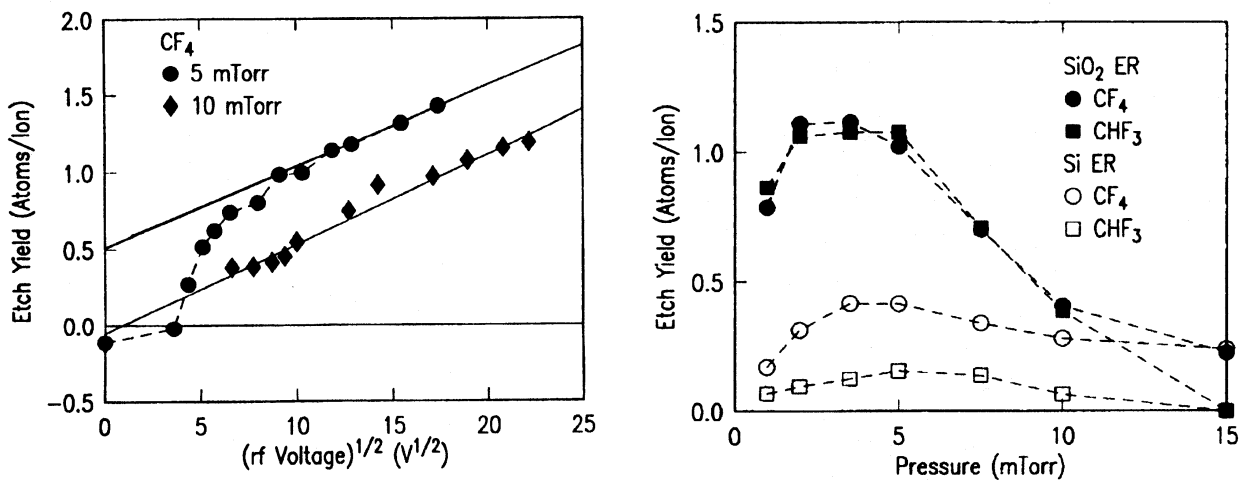


figure 3-8 - Rendement de gravure de l'oxyde en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions (à gauche), et de la pression de travail (à droite). [119]

3.1.4 Influences des paramètres plasma et CD sur les défauts de gravure

Dans les paragraphes précédents, les caractéristiques générales de la gravure oxyde, obtenues par gravure d'échantillons pleine tranche, ont été abordées. Les mécanismes propres à la gravure de structures oxyde vont maintenant être développés, tout en s'appuyant sur les caractéristiques vues précédemment. Dans le cadre de cette étude, la validité de ces mécanismes sera vérifiée pour des contacts à très fort facteur de forme et pour des dimensions critiques inférieures à 100 nm.

3.1.4.1 défauts de profils propres à la gravure oxyde

La gravure oxyde étant très fortement assistée par le bombardement ionique, la gravure des flancs des structures n'est pas possible tant que l'énergie latérale des ions est inférieure à V_{th} (voir section 3.1.3.2). Ainsi, pour les générations technologiques supérieures à 0,15 μm , cette énergie n'a jamais été suffisante pour induire des défauts de profils tels que l'« undercut »ⁱ, le « bowing » ou « bow »ⁱⁱ ou le « facetting »ⁱⁱⁱ, qui correspondent à des défauts ayant pour origine la déflexion des ions sur les flancs des motifs (voir section 7.2.4 p. 179). Ces défauts ne représentent donc pas un problème pour le contrôle des profils de gravure oxyde. Les principaux défauts rencontrés restent le « micro-trenching »^{iv} et les problèmes de « RIE lag ». Le « trenching »^v, qui présente une profondeur de gravure typiquement de 10% supérieure en bordure des structures par rapport à la profondeur gravée au centre des structures, ne constitue absolument pas un problème si la sélectivité de gravure est appropriée entre SiO_2 et le matériau sous-jacent (dans structures damascènes ou auto-alignées par exemple). Les problèmes de « RIE lag » et d'arrêt de gravure oxyde dans les structures à fort facteur d'aspect restent ainsi les points critiques de la gravure oxyde. Dans ce domaine, les travaux de Joubert et al., développés ci-dessous, sont les plus significatifs.[86,124]

3.1.4.2 Caractéristiques du « RIE lag » rencontré en gravure oxyde

Joubert étudie l'influence de quatre paramètres sur la vitesse de gravure des structures oxyde. Il s'agit :

- de la chimie de gravure
- de la dimension critique du motif et du type de structure
- de la tension de polarisation du substrat (énergie des ions)
- de la pression de travail (modification de la densité de courant ionique)

En ce qui concerne l'influence de la chimie de gravure, la figure 3-9a (chimie C_3F_6), la figure 3-9b (chimie C_2F_4) et la figure 3-9c (chimie $\text{C}_2\text{F}_4/15\% \text{H}_2$) montrent que :

1. la profondeur gravée est d'autant plus faible que la dimension critique des motifs est faible (figure 3-9 a, b et c)
2. la vitesse de gravure diminue avec le temps de gravure (ou la profondeur gravée) (figure 3-9 d)

ⁱ gravure du matériau sous le masque dur, due à la gravure chimique réactive du matériau par les espèces neutres présentes dans la phase gazeuse du plasma.

ⁱⁱ gravure concave des flancs des structures, généralement répartie sur l'ensemble de la hauteur des flancs des motifs.

ⁱⁱⁱ érosion du bord du masque, qui s'amplifie par rapport à la gravure verticale du masque (flux ionique en incidence normale), du fait d'un rendement de pulvérisation ionique supérieur à 45° qu'en incidence normale par rapport à la surface du masque. La facette du masque peut entraîner à la fois la déformation des flancs des motifs, par réflexion spéculaire ou non des espèces sur cette facette du masque de gravure, et la perte de la dimension critique (CD) des motifs gravés.

^{iv} gravure préférentielle du fond des structures, au pied des flancs et dans le prolongement de ceux-ci.

^v id. « micro-trenching »

3. pour une dimension donnée, l'arrêt de la gravure se produit à une profondeur plus faible quand la chimie est plus polymérisante (cf. tableau 3.2 p. 71)

(Les résultats de la figure 3-9 ont été obtenus en utilisant un réacteur micro-ondes de type ECR fonctionnant à 2.45 GHz, avec les conditions standard de puissance injectée dans la source $P_s = 1000$ W et de puissance de polarisation du substrat $P_{bias} = 100$ W pour les trois chimies de gravure utilisées.)

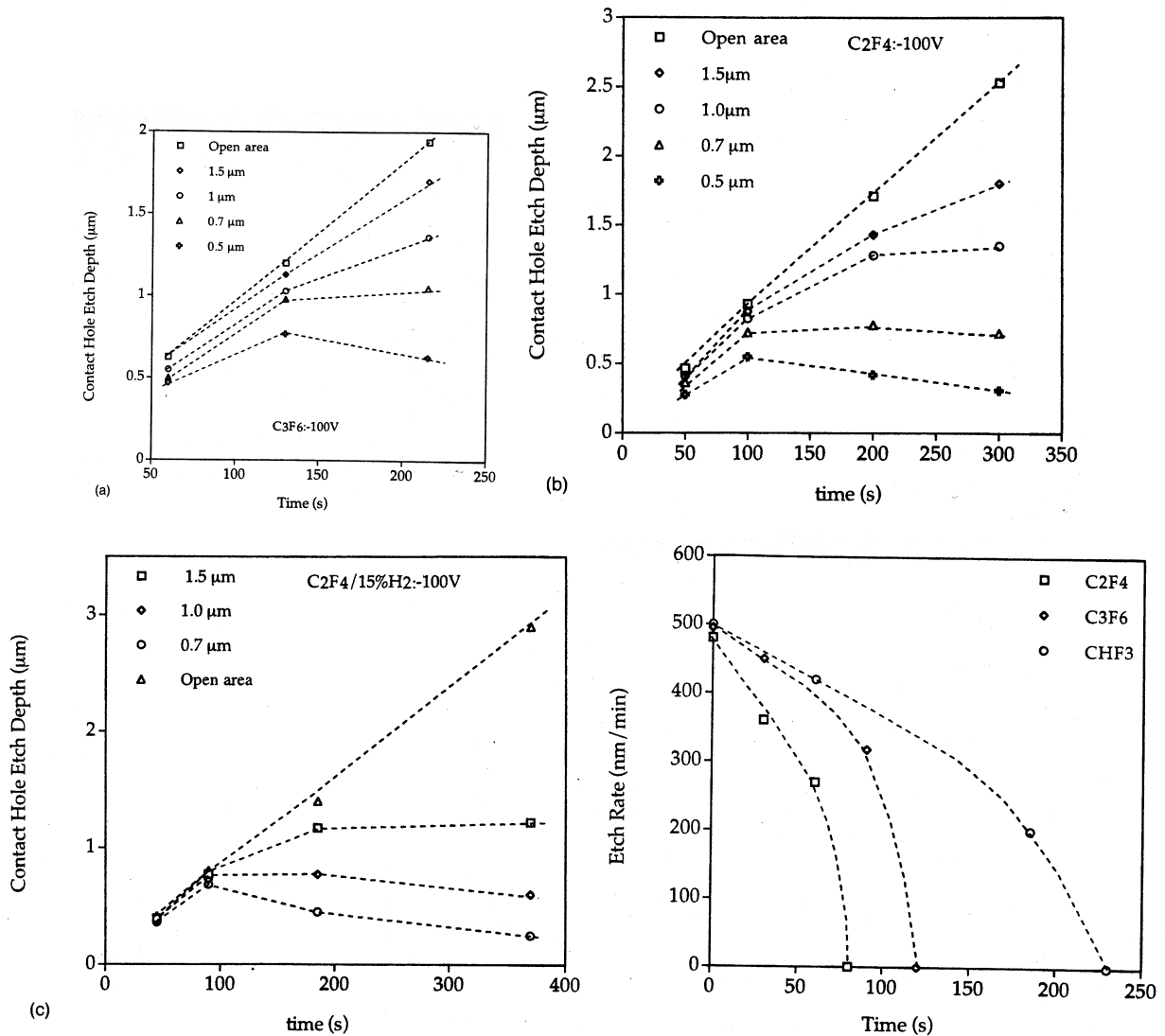


figure 3-9 - Profondeur gravée en fonction du temps de gravure pour différentes dimensions critiques de trous de contact : a) chimie C₃F₆, b) chimie C₂F₄, et c) chimie C₂F₄/15% H₂ ;

en bas à droite : Vitesse de gravure en fonction du temps de gravure pour ces différentes chimies en considérant un trou de contact de 0.5 μm. [124]

La figure 3-10 montre de manière plus explicite la diminution de la vitesse de gravure avec la dimension des structures, en fonction du temps de gravure, et montre directement le rôle critique de la dimension des motifs. (Les résultats de la figure 3-10 ont été obtenus en utilisant le même réacteur ECR que précédemment (figure 3-9), avec les conditions standard 50 sccm C_3F_6 , $P_s = 1000 \text{ W}$ et $P_{\text{bias}} = 100 \text{ W}$.)

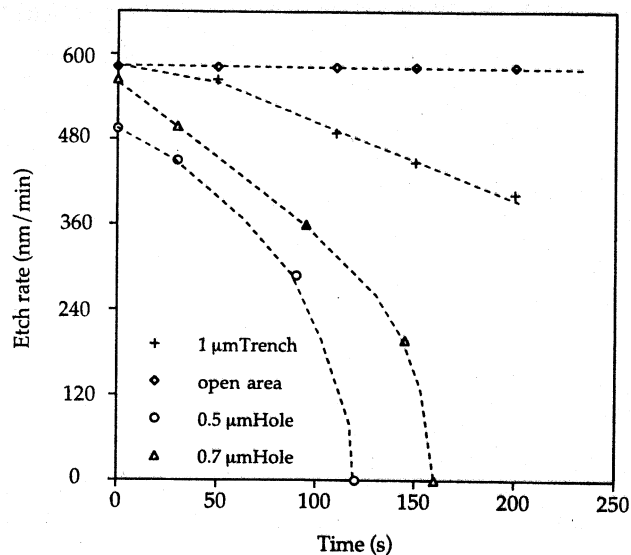


figure 3-10 - Vitesse de gravure en fonction du temps, pour différentes dimensions de structures (Conditions opératoires du plasma : $P_s = 1000 \text{ W}$, $P_{\text{bias}} = 100 \text{ W}$, 50 sccm C_3F_6). [124]

D'autre part, en ce qui concerne le rôle des ions, la figure 3-11 a) et la figure 3-11 b) montrent respectivement qu'une augmentation de la tension de polarisation du substrat (c'est-à-dire une augmentation de l'énergie des ions) et qu'une diminution de la pression de travail diminuent l'effet «RIE lag». Pour le rôle de la pression, il faut préciser que la vitesse de dépôt est très voisine pour les deux pressions considérées (110 nm/min à 1 mTorr et 100 nm/min à 5 mTorr), alors que le courant ionique diminue de 60% pour une pression de 5 mTorr par rapport à une pression de 1 mTorr. Ainsi, une augmentation de la pression de travail diminue fortement le courant ionique sur le substrat, ce qui conduit à une augmentation notable de l'amplitude du «RIE lag», avec par exemple un ralentissement de la vitesse de gravure quatre fois plus important à 5 mTorr qu'à 1 mTorr pour un facteur d'aspect de 2 considéré. Il est aussi à noter figure 3-11 b) que les effets «RIE lag» sont plus importants pour les trous de contact que pour les tranchées, avec un quasi doublement du ralentissement de la vitesse de gravure dans les trous de contact par rapport aux tranchées.

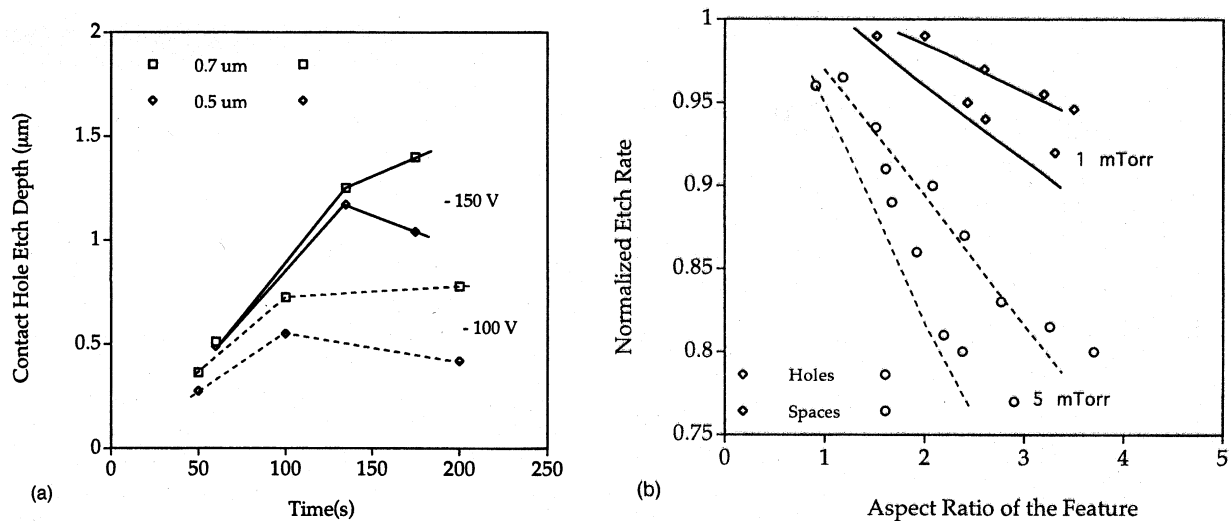


figure 3-11 - a) Profondeur oxyde gravée en fonction du temps de gravure, pour différentes dimensions critiques de trous de contact et pour deux tensions d'aupolarisation distinctes (chimie C_2F_4 avec $P_s = 1000$ W) [86] ;

b) Vitesse de gravure normalisée à la vitesse la plus élevée en fonction du temps, pour deux pressions de travail distinctes (1 et 5 mTorr) (tranchées gravées avec chimie $CHF_3/15\% H_2$ et $P_s = 1000$ W). [124]

Enfin, nous observons que la vitesse de gravure diminue à la fois avec la profondeur et avec la dimension critique des structures gravées. Qu'en est-il alors de l'évolution de ces vitesses en fonction des facteurs d'aspect ? La représentation, figure 3-12, figure 3-13a et figure 3-13b de la vitesse de gravure en fonction du facteur d'aspect, pour différentes largeurs de tranchées et différents temps de gravure, montre que quelle que soit la largeur des tranchées et quel que soit le temps de gravure, la vitesse de gravure dans les structures dépend du facteur d'aspect (et non de la dimension critique) pour une chimie et des conditions plasma données. [86, 124] Ceci démontre bien que les défauts de «RIE lag» en gravure oxyde sont en fait des défauts d'«ARDE» (qui est un cas particulier de «RIE lag», cf. section 7.2.4 p. 179).[125]

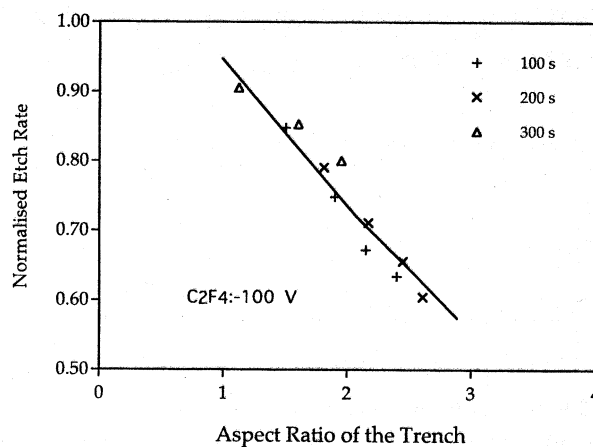


figure 3-12 - Vitesse de gravure en fonction du facteur d'aspect, pour différentes dimensions de tranchées et différents temps de gravure (50sccm C_2F_4 , $P_s = 1000$ W et $P_{bias} = 100$ W). [124]

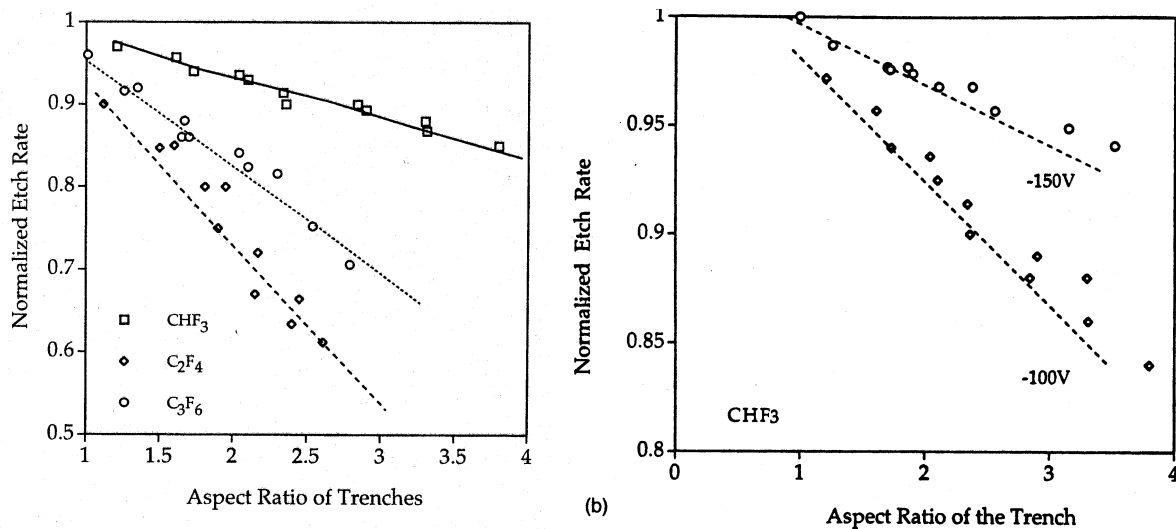


figure 3-13 - Vitesse de gravure en fonction du facteur d'aspect des tranchées :

a) pour différentes chimies (50 sccm, $P_s = 1000 \text{ W}$ et $P_{\text{bias}} = 100 \text{ W}$) [124] ;

b) pour différentes tensions de polarisation du substrat (50 sccm, CHF_3 , $P_s = 1000 \text{ W}$ et $P_{\text{bias}} = 100 \text{ W}$). [86]

En conclusion de cette étude bibliographique, un très fort «ARDE» est observé quand des chimies très polymérisantes sont employées. Celui-ci semble bien corrélé aux vitesses de dépôt qui ont été mesurées sur pleine tranche (listée tableau 3.2). Il semble donc démontré que le phénomène d'«ARDE» dépend fortement de l'épaisseur du dépôt dans les structures gravées : plus la chimie est polymérisante plus le seuil V_{th} entre le régime de dépôt et le régime de suppression de dépôt est élevé, comme vu figure 3-6, et moins la profondeur gravée est importante avant l'arrêt de la gravure oxyde. Ceci est d'ailleurs confirmé en abaissant volontairement la capacité de polymérisation de la chimie de gravure par ajout d'oxygène. Par exemple, à partir des mesures de vitesse de gravure en fonction du facteur d'aspect, présentées figure 3-14, Joubert et al. démontre aussi qu'un mélange $\text{C}_2\text{F}_4/5\% \text{ O}_2$ permet de fortement diminuer, voire de supprimer, l'ARDE. De plus, puisque les phénomènes d'«ARDE» et de dépôt sont liés dans les structures à fort facteur d'aspect, les rôles du courant ionique et de l'énergie cinétique des ions apparaissent logiques ; une augmentation de la densité et de l'énergie cinétique des ions permet de passer d'un régime de dépôt à un régime de suppression de dépôt. Au final, il reste à comprendre la forte dépendance de la vitesse de gravure avec la profondeur gravée. Les questions qui restent à éclaircir sont :

- l'origine de ce phénomène,
- comment le passage d'un régime de gravure à un régime de suppression de dépôt, et finalement à un régime de dépôt, est-il possible en fonction du facteur de forme,
- et pourquoi ce phénomène est-il plus marqué dans les trous de contacts que dans les tranchées.

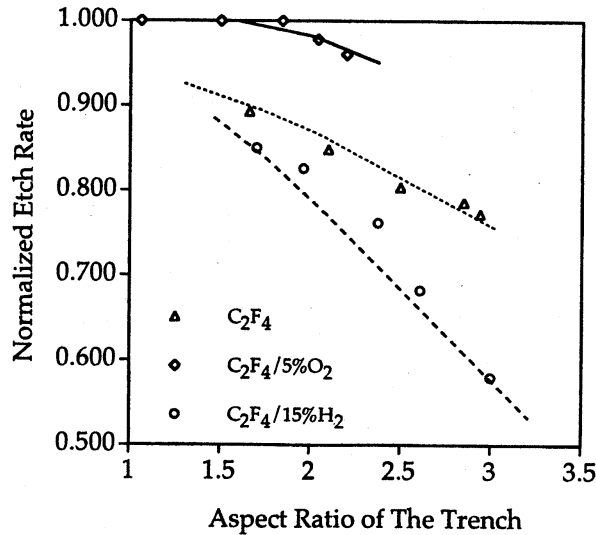


figure 3-14 - Vitesse de gravure normalisée à la vitesse de gravure mesurée la plus importante, en fonction du facteur d'aspect pour les chimies de gravure C_2F_4 , $C_2F_4+5\%O_2$, $C_2F_4+15\%H_2$ (tranchées gravées avec $P_s = 1000$ W et $P_{bias} = 100$ W). [124]

3.1.4.3 mise en évidence d'effets de charge électrostatique au cours de la gravure

Si nous nous reportons à ce qui a été vu section 3.1.3.2 (p. 74) sur les 3 régimes de gravure, le passage d'un régime de gravure à un régime de suppression de dépôt, puis à un régime de dépôt, ne peut être dû qu'à la diminution de densité de puissance des ions quand le facteur de forme des structures augmente. - En effet, les caractéristiques de gravure (densité ionique notamment) mesurées sur pleine tranche recouverte oxyde doivent au premier ordre être les mêmes lorsque les substrats présentent de la topographie, puisque les ions ont une trajectoire très proche de la normale au substrat. De plus, le flux des neutres est plus faible au fond des structures (angle solide de collection plus réduit), d'où un dépôt théoriquement plus faible. Quelles sont alors les raisons du ralentissement de la vitesse de gravure ou/et de la diminution de courant ionique dans les structures gravées, et pourquoi le phénomène est-il plus marqué dans les contacts que dans les tranchées ? Plusieurs mécanismes sont avancés pour expliquer à la fois la réduction du flux d'ions et le ralentissement des ions dans les structures :

- la réduction du flux ionique au fond des structures peut être attribuée à la déflexion des ions vers le masque en résine et vers les flancs des structures oxyde, à cause des charges électrostatiques négatives qui s'accumulent sur ces flancs [126] ou sur le masque [127,128]. L'accumulation de charges négatives au sommet des structures et de charges positives au fond des structures se produit aux premiers instants de la gravure (du fait des distributions isotrope des électrons et anisotrope des ions). Une redistribution du potentiel s'établit ensuite rapidement jusqu'à un régime stationnaire de différence de charge, par équilibre entre l'écoulement des charges des zones négatives vers les zones positives (condition de neutralité) et la charge de ces mêmes zones.
- le ralentissement des ions dans les structures est expliqué par la différence de potentiel entre le sommet et le fond des motifs. L'ensemble des phénomènes de charge sont attribués au premier ordre à la différence de distribution directionnelle entre les ions et les électrons ; le flux électronique et le flux ionique étant respectivement isotrope et anisotrope, le fond des motifs se charge positivement (ombrage des électrons par les bords

du masque d'autant plus important que le facteur d'aspect des structures augmente), alors que le bord du masque résine et le sommet des structures se chargent négativement (flux électronique supérieur au flux ionique, cf. figure 3-15).[129,130,131] Ceci peut expliquer pourquoi les phénomènes de charge sont plus importants dans les contacts que dans les tranchées, car les contacts présentent une longueur de bordure de masque supérieure à celle des tranchées par rapport au volume de matériau à y graver (ou surface de matériau à graver exposée au plasma).

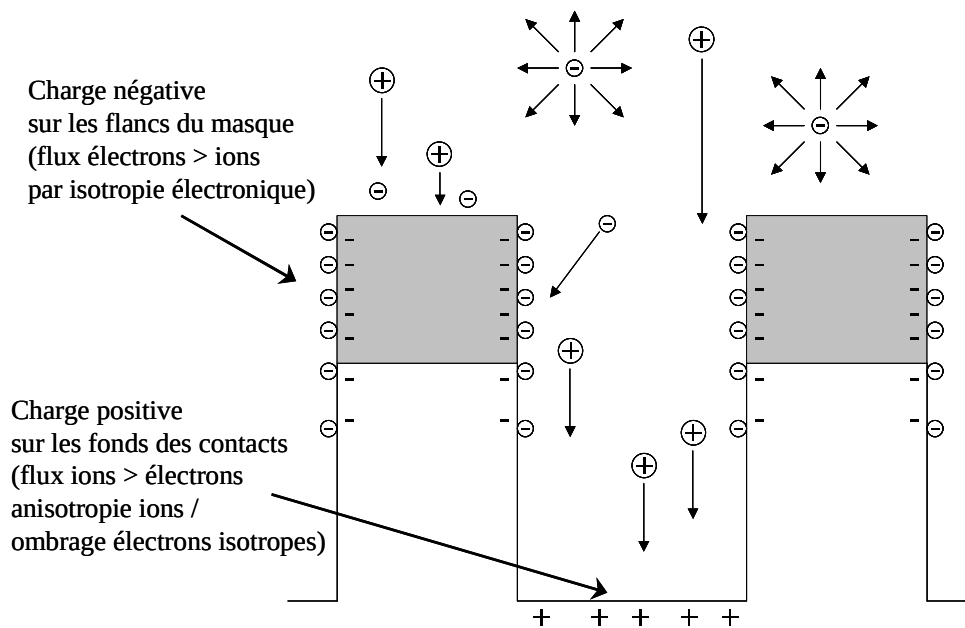


figure 3-15 - Schéma de l'établissement des charges électrostatiques dans les structures totalement isolantes (SiLK masqué oxyde) au cours de la gravure.

Pour conforter ces hypothèses, plusieurs études démontrent expérimentalement que les effets de charge jouent un rôle important dans la réduction du courant ionique et de l'énergie cinétique des ions au fond des structures gravées. Par exemple, Kurihara & Sekine proposent, au moyen d'un spectromètre de masse, de mesurer le courant ionique après la traversée des ions au travers d'une plaque oxyde percée de capillaires.[132] La figure 3-16 démontre qu'une forte réduction du courant ionique est détectée lorsque le facteur d'aspect des capillaires augmente. Par contre, la réduction du courant ionique est nettement plus faible en fonction du facteur d'aspect si la tranche oxyde est recouverte de cuivre, démontrant ainsi que d'importants effets de charge au sommet des motifs induisent une déflexion des ions et donc une réduction du courant ionique dans la structure. Des résultats similaires sont obtenus si un plasma d'oxygène est utilisé pour ne pas former de couche isolante (qui pourrait correspondre à un masque résine) sur la surface de la tranche.

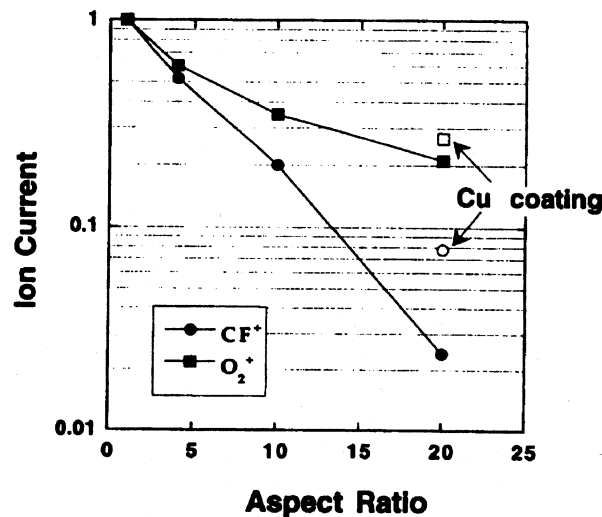


figure 3-16 - Représentation du courant ionique normalisé des ions CF^+ et O_2^+ (mesuré par spectromètre de masse) en fonction du facteur d'aspect des trous. [132]

Pour citer un autre exemple, Ikegami et al. ont montré qu'il est possible de graver des trous de contact oxyde à plus fort facteur d'aspect lorsqu'un masque conducteur en silicium est utilisé, prouvant que l'amplitude des effets de charge joue sans doute un rôle dans l'arrêt de la gravure (effet ARDE).[111]

Cependant, la réalité de ces phénomènes de charge est encore discutée, et une partie du présent travail de thèse a été d'évaluer l'importance de ces phénomènes dans la déformation des profils de gravure des contacts à fort facteur d'aspect. Les origines de ces déflexions ioniques dans les structures au cours de la gravure plasma seront développées dans le Chapitre 5.

3.2 Vérification expérimentale de l'importance de l'ARDE dans les trous de contact de diamètre inférieur à 200 nm

3.2.1 Procédés utilisés

Un procédé de gravure contact dans le réacteur de gravure Centura 5300 avait déjà été optimisé par l'équipe gravure du CEA-LETI. Le procédé de gravure optimisé est le suivant :

- Puissance injectée dans la source : $P_s = 2900 \text{ W}$
- Pression de travail : $P = 4 \pm 1 \text{ mTorr}$ (50% d'ouverture de la vanne papillon)
- Flux de gaz précurseurs : 35 sccm C_2F_6
- Température de substrat : $T = 20^\circ\text{C}$
- Puissance de polarisation du substrat : $P_{\text{bias}} = 1500 \text{ W}$

Cette étude s'est appuyée sur ce procédé en faisant varier l'énergie de bombardement ionique (puissance de polarisation substrat), qui représente le paramètre plasma le plus important dans les mécanismes de gravure dans les trous de contact à fort facteur d'aspect. Des mesures par

microscopie électronique (MEB) ont permis l'évaluation de la profondeur gravée après gravure partielle, en temps fixe, de trous de contact de dimensions variables. Ce suivi a aussi permis d'évaluer les vitesses de gravure de l'oxyde dans la Centura 5300, et de vérifier de la validité des mécanismes de gravure oxyde pour des contacts dont les dimensions sont comprises entre 50 et 200 nm. Il faut enfin préciser que la mesure des facteurs d'aspect des contacts tient compte de l'épaisseur du masque résine restant après gravure.

3.2.2 Résultats obtenus & Discussion

Les résultats de mesures sont exposés de la même manière que la section 3.1.3. Les éléments-clef illustrant les mécanismes de gravure présentés dans l'historique (section 3.1.3), sont donc :

- la profondeur gravée en fonction du temps, pour différentes tailles de contacts et pour différentes conditions de polarisation du substrat (cf. figure 3-9)
- la dépendance des vitesses de gravure de l'oxyde avec le facteur d'aspect des contacts, pour différentes conditions de polarisation du substrat (cf. figure 3-13)

Ceci doit permettre de vérifier si les mécanismes de ralentissement et d'arrêt de la gravure oxyde (passage par les trois régimes de gravure, vu section 3.1.3.2) dans les contacts de faibles dimensions considérés sont les mêmes quel que soit le facteur d'aspect, ou bien si ce comportement est plus marqué pour des contacts de très petites dimensions.

3.2.2.1 Profondeur gravée en fonction du temps

La figure 3-17, la figure 3-18 et la figure 3-19 présentent les profondeurs gravées obtenues avec l'utilisation des conditions plasma utilisant le procédé décrit précédemment, pour trois tensions de polarisation du substrat différentes.

Le graphique de la figure 3-17 montre qu'à 1500 W de puissance de polarisation du substrat, le bombardement ionique est suffisant pour éviter une transition du régime de gravure vers un régime de suppression de dépôt, car les vitesses de gravure sont quasi identiques quelles que soient les tailles des contacts considérées. La gravure se poursuit donc dans l'épaisseur de la couche oxyde avec des effets « RIE lag » faibles.

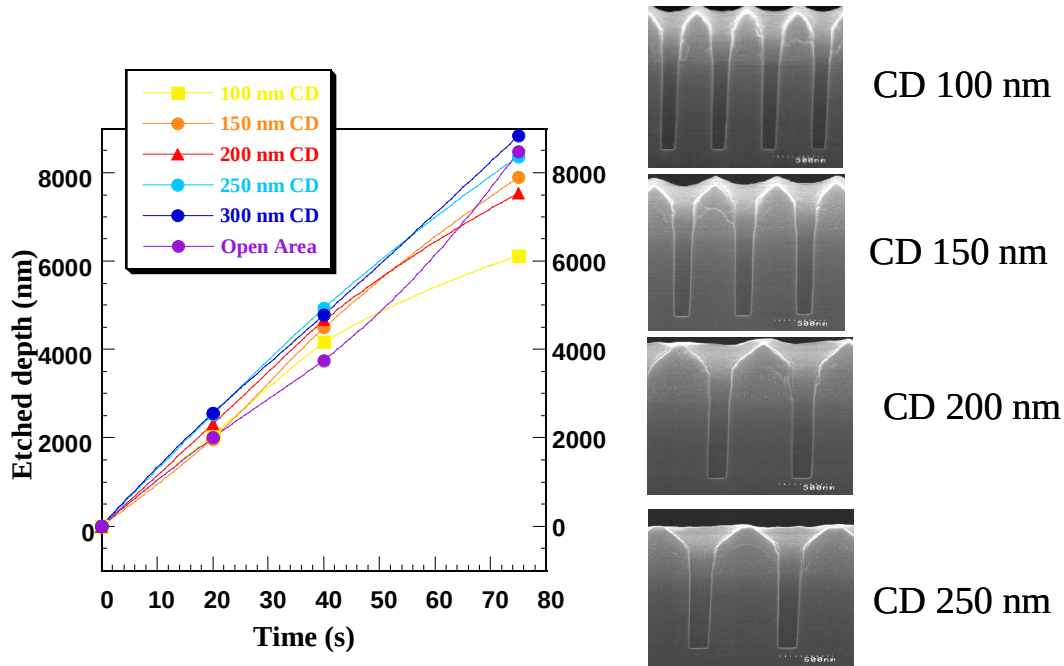


figure 3-17 – Tracé de la profondeur gravée en fonction du temps de gravure, pour des trous de contact de différents diamètres ($P_{\text{bias}} = 1500 \text{ W}$).

Pour une puissance de polarisation du substrat de 1250 W , nous pouvons voir figure 3-18 que le régime de gravure des contacts de 50 et 100 nm bascule vers un régime de suppression de dépôt dès les premières secondes de gravure, et ce jusqu'à 50 s de gravure, avec des vitesses de gravure pouvant être trois fois inférieures aux vitesses de gravure des contacts de diamètres (ou CD) supérieurs ou égaux à 150 nm (qui eux restent dans un régime de gravure). Ceci peut s'expliquer par des phénomènes de charge électrostatique critiques dès les premières secondes de gravure pour ces dimensions de contacts (cf. sections 3.1.4.2 et 3.1.4.3). Par la suite, entre 50 et 75 s de gravure, nous pouvons remarquer que, non seulement les contacts de 50 et 100 nm de CD, mais aussi les contacts de dimensions inférieures ou égales à 200 nm subissent une transition vers un régime de dépôt. Il peut paraître étonnant que le dépôt soit d'autant plus important que le diamètre des trous de contact est grand, mais il ne faut pas oublier que, comme nous pouvons le voir sur les photos de la figure 3-18, les facteurs d'aspect atteints pour les CD 150 et 200 nm sont alors environ identiques à ceux atteints pour le CD 50 et 100 nm (puisque la gravure des CD 150 et 200 nm y est 3 fois plus rapide entre 0 et 50 s). Or, nous avons vu section 3.1.3.1 que le dépôt est fortement assisté par les ions à faible énergie cinétique, et le facteur d'aspect reste très important pour les trous de contact de CD 150 et 200 nm par rapport aux contacts de CD compris entre 50 et 100 nm moins profondément gravés : dans ce cas, la vitesse de dépôt des espèces fluorocarbonées au fond des contacts est la même que pour les autres contacts, mais c'est la plus faible diminution du facteur d'aspect dans les contacts plus profonds qui explique une plus grande vitesse de dépôt.

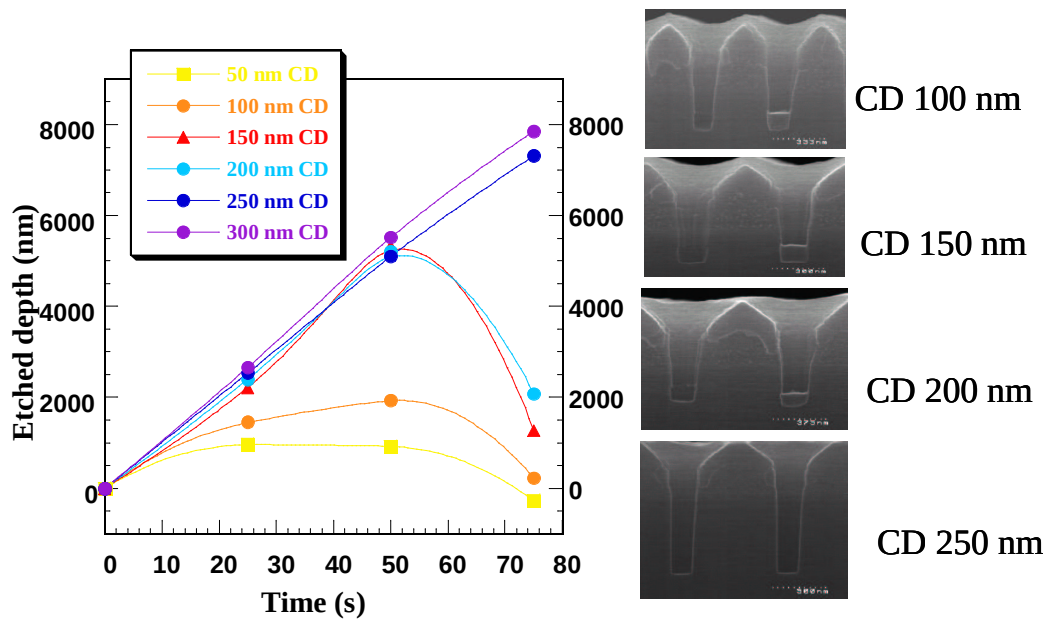


figure 3-18 - Tracé de la profondeur gravée en fonction du temps de gravure, pour des trous de contact de différents diamètres ($P_{\text{bias}} = 1250 \text{ W}$).

Enfin, la figure 3-19 montre qu'à 1000 W de puissance de polarisation du substrat, les phénomènes de transition de la gravure vers des régimes de suppression de dépôt et de dépôt se produisent lorsque la profondeur gravée est plus petite par rapport à $P_{\text{bias}} = 1250 \text{ W}$. Les basculements vers des régimes de suppression de dépôt et de dépôt se produisent donc pour des facteurs d'aspect inférieurs par rapport à $P_{\text{bias}} = 1250 \text{ W}$. L'analyse des mécanismes responsables est identique à celle faite précédemment.

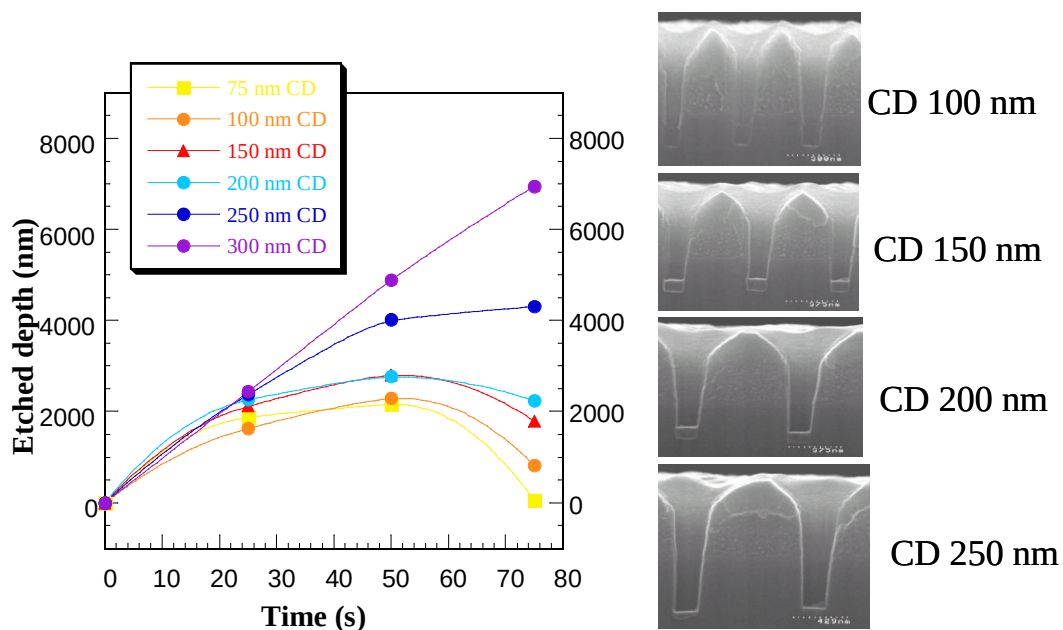


figure 3-19 - Tracé de la profondeur gravée en fonction du temps de gravure, pour des trous de contact de différents diamètres ($P_{\text{bias}} = 1000 \text{ W}$).

A ce stade, nous pouvons conclure que les phénomènes d'arrêt de gravure sont d'autant plus importants que la puissance de polarisation du substrat diminue. En outre, plus les diamètres des contacts sont petits, plus les vitesses de gravure ralentissent rapidement au cours du temps. Le comportement de gravure oxyde dans des trous de contact de diamètres inférieurs à 200 nm est en accord avec ce qui a été présenté section 3.1.4.2, pour des contacts de diamètre compris entre 0,5 et 1 μm . Il est observé que les phénomènes d'arrêt et de ralentissement de gravure augmentent à la fois avec la diminution de la puissance de polarisation du substrat et avec la diminution du diamètre des contacts.

Cependant, ces représentations ne permettent pas de vérifier dans quelle mesure le comportement de gravure peut être différent dans les contacts les plus étroits ($< 200\text{ nm}$) par rapport au comportement constaté pour les contacts de diamètre compris entre 0,5 et 1 μm figure 3-9 et figure 3-10. Il reste à étudier si le facteur d'aspect constitue le paramètre essentiel de ces phénomènes.

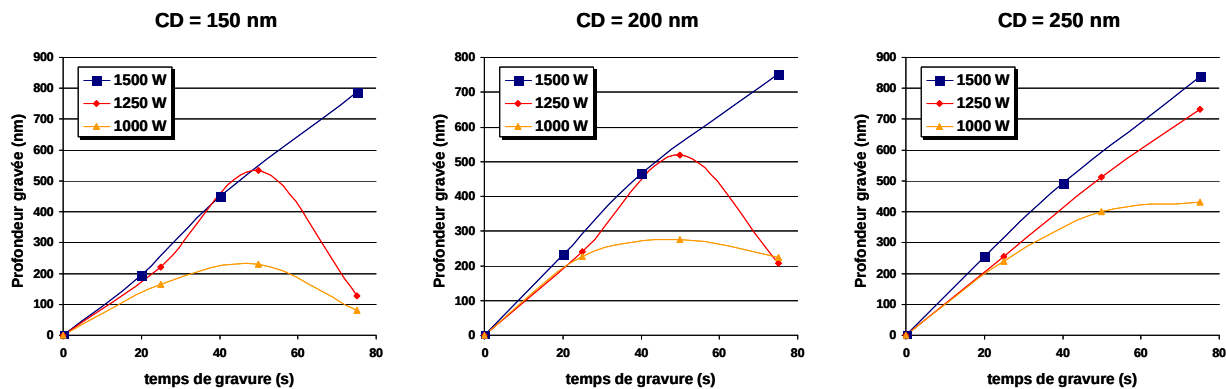


figure 3-20 - Tracé de la profondeur gravée en fonction du temps de gravure, pour des diamètres de contact de 150, 200 et 250 nm, avec différentes puissances de polarisation du substrat.

3.2.2.2 Dépendance de la vitesse de gravure oxyde avec le facteur d'aspect

La figure 3-21 rassemble les vitesses de gravure de l'oxyde au fond des contacts en fonction de leurs facteurs d'aspect (avec trois durées de gravure différentes : 25, 50 et 75 s), pour des puissances de polarisation du substrat de 1500, 1250 et 1000 W. Ces trois figures montrent que la vitesse de gravure reste principalement dépendante du facteur d'aspect. Ainsi, l'importance du facteur d'aspect dans les phénomènes d'ARDE, constatée pour des dimensions de contact comprises entre 0,5 et 1 μm , reste l'élément déterminant pour les trous de contact de diamètre compris entre 250 et 75 nm (au moins).

Pour compléter cette étude, la figure 3-22 regroupe, sous forme de régressions linéaires, les différents résultats expérimentaux de vitesse de gravure en fonction du facteur d'aspect pour les trois puissances de polarisation du substrat représentées figure 3-21. (La forte dispersion des valeurs de mesure, constatée par exemple dans le cas d'une puissance $P_{\text{bias}} = 1500\text{ W}$ (à droite sur la figure 3-21), est sans doute due au défaut de répétabilité de la valeur réelle de la puissance source par rapport à la valeur affichée. Il reste que, même si ce problème existait, les résultats donnent une

tendance qui peut être jugée correcte si la perturbation de la puissance source reste aléatoire sur le nombre d'expériences réalisées (> 10), les autres paramètres plasma n'étant pas modifiés par ailleurs.). La représentation de la figure 3-22 montre que la diminution de la puissance de polarisation accentue la dépendance de la vitesse de gravure avec le facteur d'aspect, comme nous l'avons déjà montré avec la figure 3-13 section 3.1.4.2. Ce qui a été constaté pour des dimensions 0,5 μm reste vrai pour des dimensions supérieures à 0,1 μm .

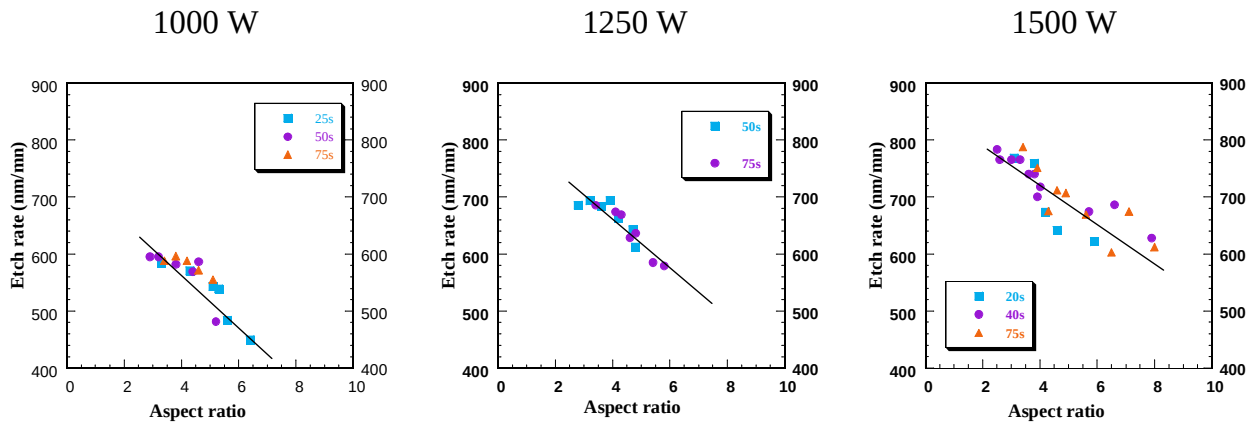


figure 3-21 - Tracé de la vitesse de gravure en fonction du facteur d'aspect "instantané" des structures, pour différentes puissances de polarisation du substrat

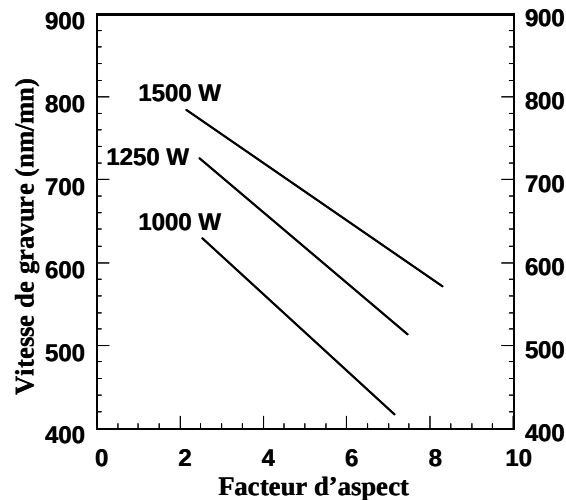


figure 3-22 - superposition de la régression des tracés de vitesses de gravure de la figure précédente, en fonction du facteur d'aspect "instantané" des structures.

3.2.3 Conclusion

Nous avons vérifié que les comportements et mécanismes de gravure exposés par Joubert et al [86, 124] sont applicables jusqu'aux dimensions critiques 0,1 μm . La vitesse de gravure oxyde dépend fortement du facteur d'aspect des structures pour l'ensemble des dimensions comprises entre 250 et 75 nm traitées, ce qui confirme que l'ARDE est véritablement le phénomène caractéristique de la gravure oxyde.

Des études antérieures [131, 132, 133] montrent que les effets d'ARDE peuvent être attribués aux phénomènes de charge électrostatique dans les structures (où toutes les surfaces exposées au plasma, du masque résine à l'oxyde, sont isolantes). Pour illustrer ces phénomènes, Hwang et Giapis ont montré que des conditions expérimentales permettent des gravures oxyde à très fort facteur d'aspect, si l'établissement de courants de surface sur les flancs est favorisé dès que la différence de potentiel entre le sommet et le fond des motifs atteint un seuil critique.[133]

Nous verrons cependant au Chapitre 5 que, dans le cas particulier de la formation du bow, l'importance de ces phénomènes de charge est encore largement discutée. Le but de ce chapitre sera donc d'évaluer leur importance dans le cas de la gravure SiLK.

L'ensemble des caractéristiques propres à la gravure oxyde seront comparées à celles de la gravure SiLK dans le Chapitre 4.

Chapitre 4

La gravure du “ SiLK™ ”

4.1 Etat de l’art en gravure de polymères organiques

Les travaux sur la gravure plasma des résines organiques photosensibles sont ceux qui se rapprochent le plus de la gravure plasma du SiLK. Dans ce domaine, les matériaux les plus voisins du SiLK, et les plus courants dans les applications micro-électroniques, sont les résines photosensibles utilisées comme masque de gravure. Ces résines sont gravées en utilisant des plasmas à base d’oxygène. La gravure de ces matériaux est à la fois de type chimique réactive et ionique réactive (cf. section 7.2.1).

4.1.1 Les premiers pas

Au tout début de la production des circuits intégrés, les résines photosensibles étaient enlevées au moyen de solvants (étape dénommée «resist stripping»). Ces derniers perdirent rapidement leur intérêt dans les années 80 face au retrait de la résine par plasma d’oxygène («plasma ashing»). Ce retrait était alors effectué sous plasma d’oxygène sans polarisation de l’échantillon (retrait isotrope), et seul l’oxygène atomique réagissait avec la résine pour conduire à la formation de produits volatils du type CO, CO₂ ou H₂O. Cependant, l’énergie d’activation de la réaction de gravure (en l’absence de bombardement ionique) étant de 11.8 kcal/mol en plasma d’O₂ pur, une température de procédé de 180 à 230°C était nécessaire. Pour limiter le budget thermique du procédé, l’ajout d’une faible quantité de fluor à l’oxygène (typiquement 10% de CF₄, C₂F₆ ou SF₆ compris dans le mélange) permet d’abaisser l’énergie d’activation du «plasma ashing» à environ 5,75 kcal/mol. Le fluor joue ici deux rôles :

1. il permet une plus grande production d’oxygène atomique dans le mélange gazeux lorsqu’il est associé à un plasma d’oxygène pur
2. le fluor crée des sites d’adsorption sur les molécules de résine en réagissant avec l’hydrogène de celle-ci (formation de HF volatil), permettant ainsi la fixation de l’oxygène

atomique qui présente une forte affinité avec les liaisons pendantes du carbone. Ce phénomène est d'ailleurs responsable du clivage et de la «combustion» des chaînes polymère.

L'utilisation d'une faible énergie de bombardement ionique (d'énergie égale au potentiel flottant dans un réacteur plasma haute densité) permet à la fois d'abaisser l'énergie d'activation de la réaction ($< 0,5$ kcal/mol) et d'apporter l'énergie nécessaire à la gravure ionique réactive de la résine.[134] Les plasmas SF_6/O_2 ont été largement utilisés pour graver les résines. Des vitesses de gravure importantes, de l'ordre du micron par minute, peuvent ainsi être atteintes avec un mélange 10% SF_6 /90% O_2 par exemple.[135]

Enfin, l'adsorption de l'oxygène à la surface de la résine au cours de la gravure en plasma d'oxygène est de type mono-couche, [136] contrairement à la gravure du silicium par un mélange gazeux à base de fluor où l'adsorption est multicouche (typiquement autour de 5 couches atomiques) entre le silicium et le plasma de gravure.[137] Il est donc probable que la gravure des matériaux purement organiques par plasma oxygénés se produise principalement au niveau de la dernière couche atomique de la surface. Il en résulte que les problèmes d'arrêt de gravure par croissance d'un film passivant et de «RIE lag» ne doivent pas être des éléments critiques comme lors de la gravure de l'oxyde de silicium. Contrairement à la gravure de l'oxyde, qui présente un seuil de gravure (ionique réactive) élevé en énergie, tous les défauts de profils liés à la gravure latérale des structures («bowing», «undercut» et «facetting») sont alors les éléments critiques pour la gravure des matériaux qui présentent un très faible seuil de gravure ionique réactive (comme c'est le cas pour les polymères organiques). En conséquence, les caractéristiques principales qui opposent la gravure des matériaux organiques à celles de l'oxyde de silicium sont les suivantes, regroupées dans le tableau ci-dessous :

Matériaux	SiLK	SiO_2
chimie de gravure principale	O_2	C_xF_y
seuil de pulvérisation	< 10 eV	40 – 50 eV
arrêt de gravure	non	critique pour fort AR
RIE lag	non	oui (critique)
bowing	oui (critique)	non
undercut	oui	non
bow induit par facetting	oui	non
passivation	nécessaire	non
sélectivité	quasi infinie avec masque dur oxyde	fort facetting du masque résine avec le bombardement ionique

tableau 4.1 - Comparaison des caractéristiques de gravure du SiLK et du SiO_2 .

En résumé du tableau ci-dessus :

Pour la gravure oxyde, la forte énergie de bombardement ionique requise est responsable des problèmes d'arrêt de gravure dans les contacts à fort AR, mais avantage le maintien de profils de gravure anisotropes au cours de celle-ci.

Pour la gravure SiLK, au contraire de la gravure oxyde, la faible énergie de bombardement ionique nécessaire à la gravure est responsable de la déformation des profils de gravure, mais avantage la gravure de structures à fort AR.

Pour compléter ce bilan, il faut préciser que les études se sont surtout centrées dans un premier temps sur l'analyse des paramètres plasma responsables des mécanismes de gravure des résines.[138,139,140,141,142] Les modifications des propriétés physiques et chimiques de ces

résines, ainsi que le rôle de l'interaction plasma/résines, influent aussi sur les cinétiques de gravure. Ces derniers aspects sont présentés maintenant dans le paragraphe suivant.

4.1.2 Comportement des matériaux organiques au cours de la gravure plasma

4.1.2.1 Rôle des propriétés visco-élastiques des résines et phénomène d'autodiffusion

Tout polymère possède une propriété intrinsèque de changement d'état : sa température de transition vitreuse T_g , au-delà de laquelle il devient quasi-liquide. Lorsqu'un polymère est soumis au bombardement ionique, il subit une élévation de température en surface, malgré le refroidissement du porte-substrat. Ainsi, le bombardement ionique stimule la mobilité des monomères constituant la résine, jusqu'à les rendre libres d'évoluer les uns par rapport aux autres lorsque la température du polymère est supérieure à T_g . [143] Ce phénomène, connu sous le nom d'« auto-diffusion », [144,145] s'accompagne d'une brusque diminution de la viscosité du polymère pour $T > T_g$, avec une augmentation brutale de la réactivité chimique de ce dernier (et des cinétiques de gravure) par une mobilité accrue des chaînes carbonées dans le film polymère. [146]

Il est aussi connu que plus les chaînes du polymère sont longues et massives (augmentation de la masse molaire), plus la température de transition vitreuse T_g du polymère est élevée et sa viscosité importante (même au-delà de T_g). Le SiLK est dans ce cas, avec une T_g de 450°C. Au cours de cette étude, nous nous placerons toujours dans des conditions de gravure du SiLK où la température de procédé est inférieure à T_g .

4.1.2.2 Phénomène de la « graphitisation » des matériaux organiques

Lorsque un matériau organique est soumis à un plasma dont la composante de gravure chimique est faible et/ou à une énergie de bombardement ionique intense, il est possible d'observer une forte dégradation physique du matériau organique. Par exemple, des dégradations de résine sont obtenues en les soumettant à un plasma d'argon, où seule la composante d'énergie de bombardement ionique intervient, car ce dernier induit un fort bombardement ionique tout en restant totalement neutre chimiquement par rapport à la résine. [147] La dégradation de la résine est caractérisée par une modification de sa composition en surface (modification des chaînes carbonées par déplacements atomiques). Cette dégradation a été décrite par Bachman & Vasile comme une « graphitisation » de la résine : [148]

- Elle se traduit par l'appauvrissement en oxygène et en hydrogène de la surface de la résine, et aboutit à la formation d'une matrice carbonée amorphe en surface, capable de s'étendre en profondeur sur plusieurs centaines d'angströms.
- Le terme « graphitisation » provient du fait que l'analyse XPS de la surface montre un déplacement du pic correspondant aux liaisons C-C ou C-H (285 eV) du polymère d'origine vers l'énergie de la liaison C-C propre au graphite mono-cristallin (de 283.5 à 284 eV), comme représenté figure 4-1. Cette graphitisation s'accompagne d'une désorption préférentielle de l'hydrogène contenu dans le polymère (la spectrométrie d'émission permet d'observer une concentration d'hydrogène très importante au cours des premières secondes de gravure de la résine après dépôt par rapport au moment où la résine est graphitée, non représenté ici).

Dans le cadre de ce travail, l'utilisation du terme « graphitisation » appliqué au SiLK correspond au même phénomène.

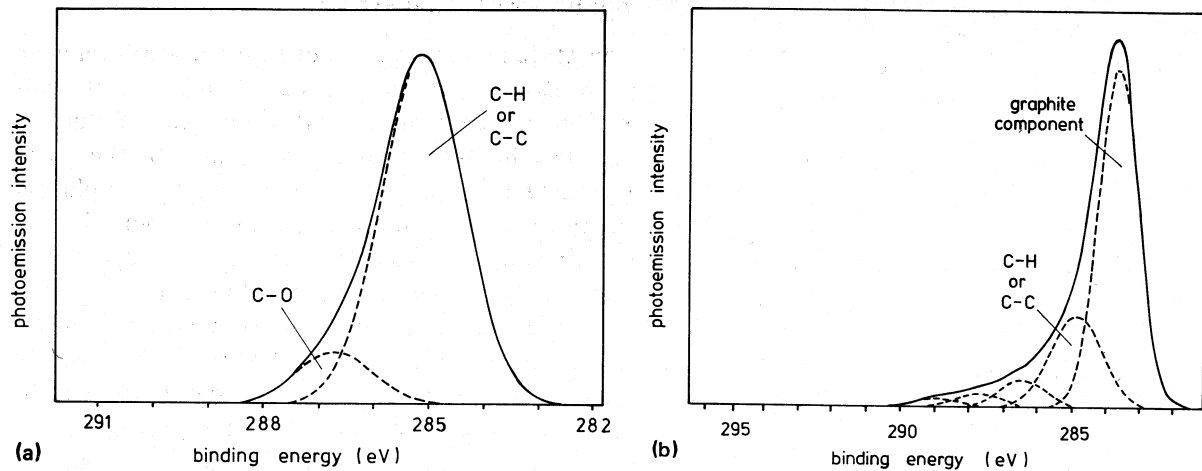


figure 4-1 - Enregistrement XPS du pic C1s de la résine HPR 204 : a) avant traitement plasma, b) après plasma argon.[147]

4.1.2.3 Exemple illustratif de gravure résine [142]

L'exemple d'étude le plus illustratif a été publié par Joubert et al, avec une étude consacrée à la gravure de résine organique (HPR 204 de Hunt Chemical) dans un réacteur ECR opérant à 700W de puissance source et une pression de 0.1mTorr, à partir des deux gaz O_2 et N_2O . Afin d'illustrer le cumul possible des phénomènes présentés ci-dessus, l'étude porte d'abord sur l'analyse des cinétiques de gravure pour $T < T_g$ en fonction de l'énergie des ions, comme reporté figure 4-2. Avec ces deux gaz, pour une énergie ionique inférieure à 100 eV, les cinétiques de gravure se comportent à l'instar de ce qui a été vu à la section précédente, avec une vitesse de gravure moindre pour N_2O du fait d'une pression partielle d'oxygène atomique 2 à 3 fois inférieure pour ce plasma de gravure. Dès que l'énergie ionique est supérieure à 100 eV, le procédé de gravure en N_2O bascule vers un régime de graphitisation de la surface du matériau qui devient prépondérant devant la gravure chimique. Ceci s'accompagne d'une chute de la vitesse de gravure du matériau. Pour le procédé en O_2 pur, la superposition d'une gravure chimique et physique se poursuit. Enfin, si l'énergie du bombardement ionique augmente encore, ou si un échauffement du substrat intervient lors de la poursuite de la gravure de telle sorte que la température du matériau soit supérieure à T_g , alors le phénomène d'autodiffusion s'amorce et la vitesse de gravure augmente. Pour le procédé N_2O , les parties «graphitées» sont alors remplacées à la surface par d'autres monomères, qui sont «graphités» à leur tour. La diminution de la viscosité du polymère aboutit ainsi à la graphitisation en profondeur de la couche de polymère déposé (dégradation totale de la résine).[149]

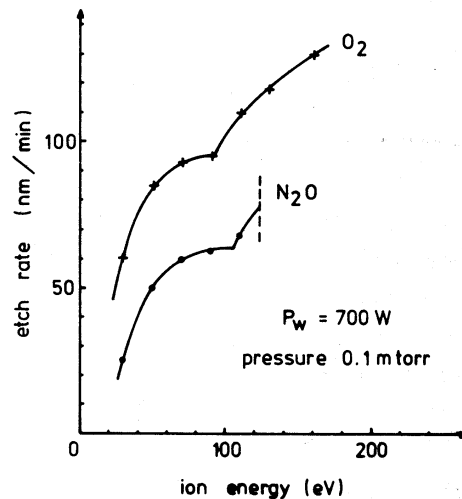


figure 4-2 - cinétiques de gravure de la résine HPR 204 en fonction de l'énergie des ions ($P = 0,1 \text{ mTorr}$).[142]

4.1.3 Développement sec des résines par plasmas SO₂/O₂

Concernant l'obtention de profils de gravure anisotropes, des solutions existent pour assurer la passivation des flancs des nouveaux matériaux diélectriques à faible seuil de gravure tels que le SiLK :

Une première solution consiste à utiliser un porte-substrat cryogénique, comme cela est décrit à la section 7.2.3 p. 178, mais leur industrialisation est trop complexe sur le plan pratique.

Une deuxième solution consiste à ajouter un agent passivant dans la chimie de gravure. Ce composé participe uniquement à la formation d'une couche de passivation au cours de la gravure plasma, qui résiste alors au bombardement ionique dans les zones faiblement soumises au flux ionique, notamment les flancs des structures comme l'illustre la figure 4-3.

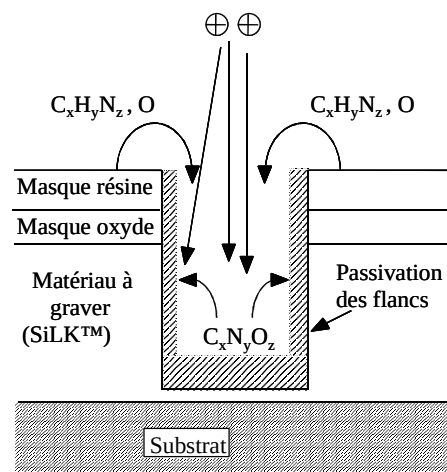


figure 4-3 - Exemple de mécanisme de passivation des flancs.

L'exemple de chimie passivante la plus connue, intéressant la gravure des matériaux organiques, est la chimie SO_2/O_2 utilisée dans les procédés multi-couches résine à imagerie de surface : dans ce cas, la réalisation d'un masque résine épais est obtenue par transfert anisotrope en chimie SO_2/O_2 d'un masque fin, obtenu par imagerie de surface dans une résine conventionnelle.[150] Les analyses XPS du fond et des flancs des structures gravées, montrent qu'un film passivant de disulfure de carbone très résistant à la gravure est ensuite soit déposé soit formé sur les flancs des structures. La figure 4-4 montre qu'une très bonne anisotropie de gravure peut être obtenue dans ces conditions.[151]

D'autres auteurs ont aussi montré que l'utilisation de chlore ou de fluor par exemple améliore notablement les profils de gravure des matériaux low-K organiques.[152,153] De même, le bow est fortement réduit au cours de la gravure des xérogels à base oxyde par l'utilisation d'un plasma fluorocarbonés.[154]

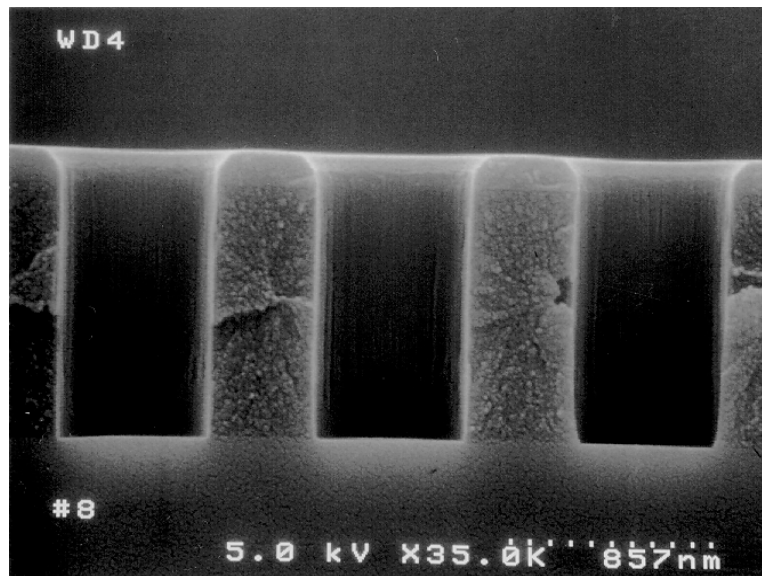
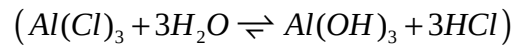


figure 4-4 - Exemple de gravure polymère en chimie SO_2/O_2 .

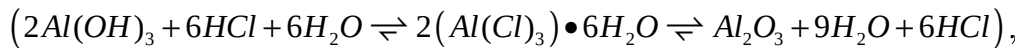
Malheureusement, les nouveaux diélectriques sont poreux, contrairement à l'oxyde (où la non-porosité permet une élimination aisée des polymères fluoro-carbonés déposés sur les surfaces des structures, au moyen d'une simple étape de procédé en plasma d'oxygène après gravure). Ces nouveaux diélectriques peuvent donc retenir d'importantes quantités d'agents corrosifs après gravure tels que les halogènes ou le soufre. Les problèmes de corrosion qui peuvent se produire dans les étapes ultérieures d'intégration (métallisation notamment) font que ces chimies à base d'halogènes ou de soufre sont finalement à proscrire pour l'obtention de profils de gravure anisotropes.

4.1.4 ... et problèmes de corrosion rencontrés

Les problèmes de corrosion constituent un des handicap majeurs de la métallisation lorsque cette dernière est effectuée après l'emploi de chimies de gravure halogénées (chlore et fluor notamment) ou soufrées. La corrosion est destructive pour les circuits intégrés puisqu'elle se traduit à la fois par des coupures de lignes et par des court-circuits, qui représentent des dégradations irréversibles. La corrosion de l'aluminium, par exemple, est bien connue et se produit à la sortie des bûts de gravure, lorsque les composés chlorés réagissent avec l'humidité présente dans l'air ambiant pour produire de l'acide chlorhydrique par hydrolyse suivant l'équation :



Une fois l'acide chlorhydrique présent, la réaction auto-entretenu de corrosion produit de l'alumine suivant l'équation :



et aboutit à la destruction des interconnexions, comme illustré figure 4-5.[8]

Il faut aussi préciser que la présence de masque résine contribue grandement au problème de corrosion en absorbant une grande quantité d'espèces halogénées ou soufrées durant les procédés de gravure. Les études sur le développement de masques résines bicouches à imagerie de surface, au moyen de chimies SO_2/O_2 , montrent que si celles-ci permettent d'obtenir des anisotropies de gravure excellentes,[155] de grandes quantités de soufre sont déposées sur les flancs de la résine au cours de la passivation et peuvent induire une forte corrosion des interconnexions dans les étapes de métallisation ultérieures. Le SiLK, qui est un matériau poreux, finalement proche des résines utilisées en photolithographie, est bien entendu capable d'absorber de grandes quantités de résidus halogénés ou soufrés au cours de la gravure. Ainsi, même si des traitements anti-corrosion semblent être efficaces en surface des couches de passivation présentes sur les flancs des structures en aluminium (inspection par analyse XPS),[156] de tels traitements demeurent à la fois lourds à mettre en place et difficilement applicables avec des matériaux poreux tels que le SiLK. Dans le cadre de l'étude présente, aucune chimie halogénée ou soufrée n'est utilisée, et des gaz de gravure tels que N_2 , O_2 , CH_4 et H_2 ont été choisis pour leur neutralité vis-à-vis des problèmes de corrosion. Ce choix correspond aux spécifications d'intégration du SiLK dans les applications industrielles. [12,157]

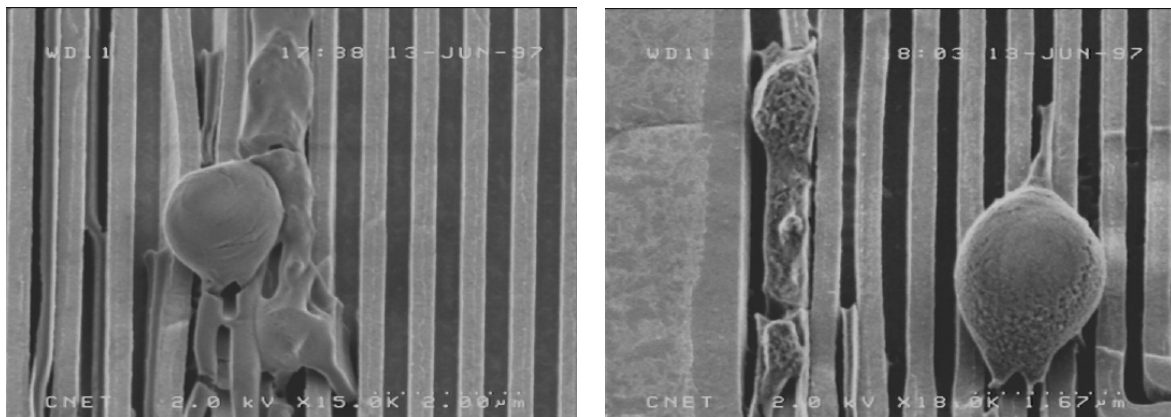


figure 4-5 - Exemples de dégradations de lignes d'aluminium engendrées par la corrosion. [8]

4.2 Caractéristiques générales de la gravure du SiLK

Nous avons vu que les contraintes d'intégration imposent l'utilisation de gaz n'engendrant pas de corrosion par formation d'acide au contact de l'humidité de l'air. L'étude de la gravure du SiLK a été principalement menée au C.N.E.T. Meylan (sauf pour l'étude par spectrométrie de masse), à l'aide de la plate-forme « Pegase » décrite section 2.2.1, p. 47. Les gaz disponibles pour la réalisation de cette gravure étaient : N_2 , O_2 , Ar et H_2 .

La première étape a consisté à savoir si la gravure du SiLK présentait des caractéristiques très voisines de celles de la gravure du polyimide (un autre low-K, vu section 4.1.2).[136,142,147,149] Ainsi, des études similaires aux études présentées section 4.1.2 ont d'abord été menées pour connaître les cinétiques de gravure et savoir si le SiLK est sujet à la graphitisation sous fort bombardement ionique. Ce travail a été réalisé, dans la source Hélicon, à la fois avec des tranches silicium de 200 mm de diamètre recouvertes uniquement de SiLK (SiLK déposé pleine tranche sans masque de gravure), et avec des échantillons comprenant un dépôt SiLK masqué (masque CALG oxyde (cf. descriptifs 2.1.2.1, p. 44), en laissant la résine qui a servi au développement du masque dur au sommet de l'oxyde).

4.2.1 Premières investigations en gravure SiLK

4.2.1.1 Cinétiques de gravure pleine tranche

Les études de gravure pleine tranche constituent une première approche simple des mécanismes de gravure du SiLK. La figure 4-6, la figure 4-7 et la figure 4-8 représentent les résultats de mesures des cinétiques de gravure avec les trois chimies de gravure suivantes :

- 20 sccm O_2
- 20 sccm N_2
- 70 sccm Ar

Le choix de ces chimies correspond, dans l'ordre où elles sont présentées, à des gravures où l'importance de la composante physique de gravure augmente. Les conditions de procédé de base employées dans la source Hélicon sont : une puissance source de 1500 W, une pression de 2 mTorr, et une température de 20°C. Le potentiel de gaine au potentiel flottant, détaillé section 7.1.2.3 (p. 167), est estimé ici entre 15 et 20 eV (avec une température électronique T_e voisine de 3-4 eV et des masses ioniques m_i comprises entre 28 (N_2) et 40 u.m.a. (Ar)). Les mesures des vitesses de gravure sont effectuées en temps réel par ellipsométrie.

Pour la gravure en argon pur, la comparaison figure 4-6 montre que la gravure suit une loi de pulvérisation physique en $(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{i_{th}}}) \cdot J_i$, et plus exactement une loi de pulvérisation proche de $J_i \cdot \sqrt{E_i}$ dès les plus faibles énergies de bombardement ionique. Ceci nous indique d'une part que le seuil de pulvérisation du SiLK est quasi nul, avec $E_{i_{th}(SiLK)} \cong 0$. Dans ce cas, la gravure du SiLK résulte uniquement de la pulvérisation, avec une loi de pulvérisation égale à $J_i \cdot \sqrt{E_i}$ au premier ordre.

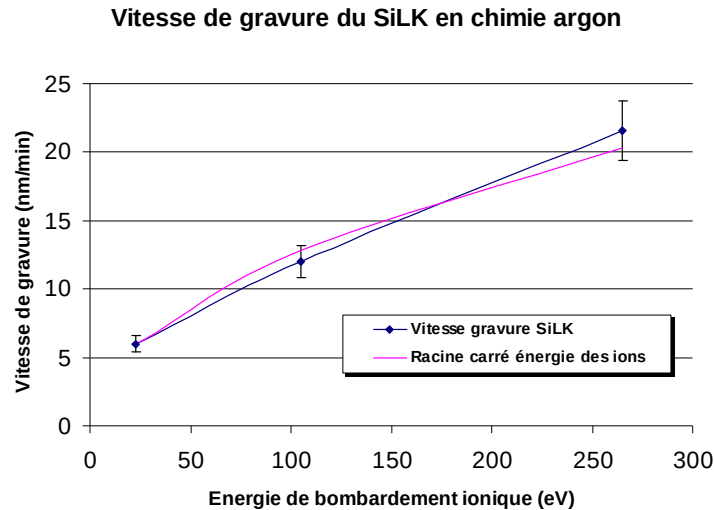


figure 4-6 - Vitesse de gravure du SiLK en argon pur en fonction de l'énergie des ions, et comparaison avec la loi de pulvérisation en racine de cette énergie.

Pour la gravure en azote pur, nous voyons sur la comparaison de la figure 4-7, à droite, que la gravure ne suit plus exactement une loi de pulvérisation physique en $J_i \cdot \sqrt{E_i}$, mais devient ionique réactive. Les résultats reportés figure 4-7 montrent que la gravure azote est plus assistée par le bombardement ionique : le passage à un régime ionique réactif indique aussi que les produits de gravure (de type C_xN_y , à priori) doivent être beaucoup moins volatils que dans le cas de la gravure oxygène décrite ci-après.

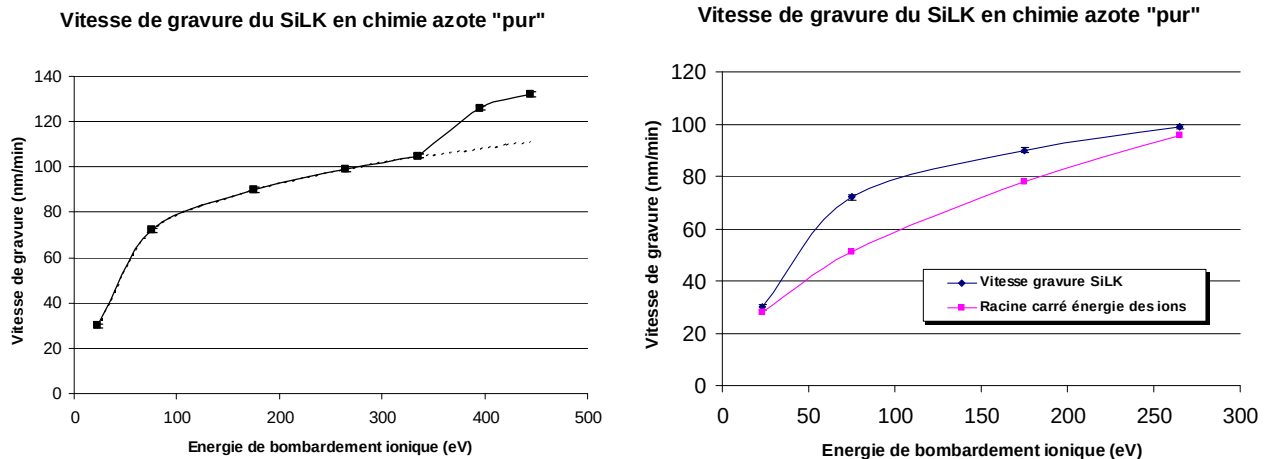


figure 4-7 - Vitesse de gravure du SiLK en azote pur en fonction de l'énergie des ions : vitesse de gravure seule à gauche, et comparaison de cette vitesse avec la loi de pulvérisation en racine de cette énergie à droite.

Pour la gravure en oxygène pur, nous pouvons voir figure 4-8 que cette gravure n'est absolument pas physique, puisqu'elle ne suit pas une loi en $(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{i_{th}}}) \cdot J_i$, mais s'apparente plutôt à une gravure ionique réactive. Ici encore, à l'instar de la gravure azote, comme le potentiel le plus faible accessible est le potentiel flottant, il n'est pas possible de savoir si une gravure spontanée se produit

uniquement avec des neutres réactifs ou si la gravure se produit à partir d'un seuil en énergie de bombardement ionique (inférieur au potentiel flottant). La seule précision que nous pouvons apporter est que cette gravure spontanée, si elle existe, est sans doute voisine de 20 Å.s^{-1} par extrapolation. Dans ce cas, cette gravure spontanée est déjà très importante, et il est donc tout à fait probable que cette gravure spontanée induise alors une sévère déformation de profils et nécessite une passivation des flancs en cours de gravure. Nous pouvons aussi remarquer que pour l'énergie maximale possible des ions (440-450 eV à 600 W de puissance de polarisation du substrat), le point où le régime de pulvérisation s'ajoute au régime de gravure réactive n'est pas observé comme dans le cas de la gravure en azote pur illustré figure 4-7. Ce dernier point nous indique déjà que la gravure en oxygène pur possède une forte connotation chimique, avec majoritairement la formation de produits de gravure très volatils (du type CO, COH ou CO₂).

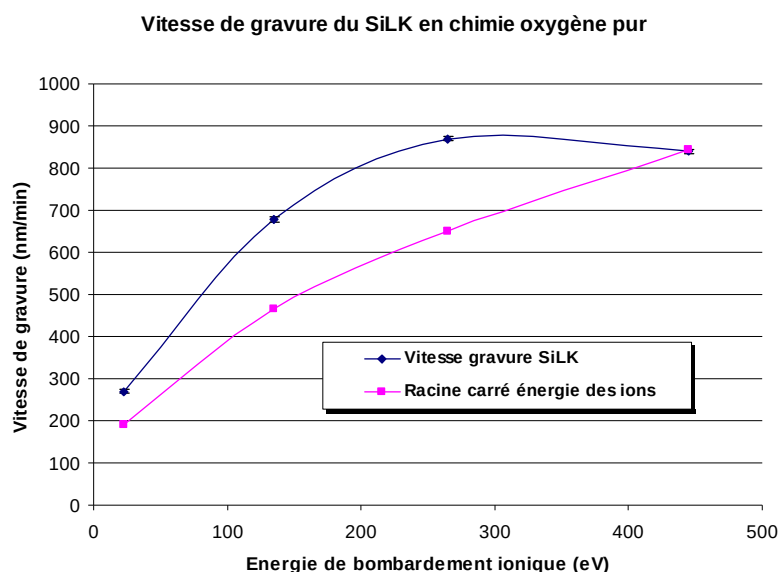


figure 4-8 – Vitesse de gravure du SiLK en oxygène pur en fonction de l'énergie des ions et comparaison avec la loi de pulvérisation en racine de cette énergie.

En bilan, dans le cas de la gravure du SiLK, nous avons constaté qu'il existe une très forte corrélation entre l'augmentation de la composante physique (bascullement d'un régime ionique réactif vers un régime de pulvérisation physique), l'abaissement du seuil de pulvérisation physique, la diminution de la vitesse de gravure et la plus grande formation de produits de gravure non volatils liés à une chimie de gravure donnée. Nous avons de plus identifié les éléments suivants :

- le SiLK a un seuil de pulvérisation très faible, voire inexistant (figure 4-6)
- la présence d'oxygène dans la chimie de gravure permet d'augmenter notablement les cinétiques de gravure, avec la formation de produits de gravure volatils (figure 4-8)
- l'oxygène peut être responsable de la déformation des profils, du fait de l'existence d'une gravure spontanée du SiLK par l'oxygène
- la présence d'azote semble permettre de former des produits de gravure non volatils, avec de vitesses de gravure plus faibles qu'en oxygène

Pour compléter cette partie, les mesures des cinétiques de gravure du SiLK en fonction des mélanges N_2-H_2 et N_2-O_2 sont reportées respectivement figure 4-9 et figure 4-10. Les conditions de procédé plasma employées dans la source Hélicon conduisant aux profils de gravure les plus anisotropes (pour les structures CALG) sont : 1500 W de puissance source, 300 W de puissance de polarisation du substrat, une pression de 2 mTorr et une température $T = 20^\circ C$, avec un flux total du mélange gazeux injecté dans la source Hélicon maintenu entre 40 et 50 sccm. Comme le flux maximum d'azote est de 20 sccm, les mélanges N_2/O_2 contenant les plus faibles pourcentages en oxygène ($< 50\%$ d'oxygène dans le mélange) sont obtenus par l'utilisation de mélanges 80% He / 20% O_2 au lieu d'oxygène pur. Ce sont ces conditions qui sont utilisées pour la mesure des cinétiques de gravure en fonction des mélanges N_2-H_2 et N_2-O_2 .

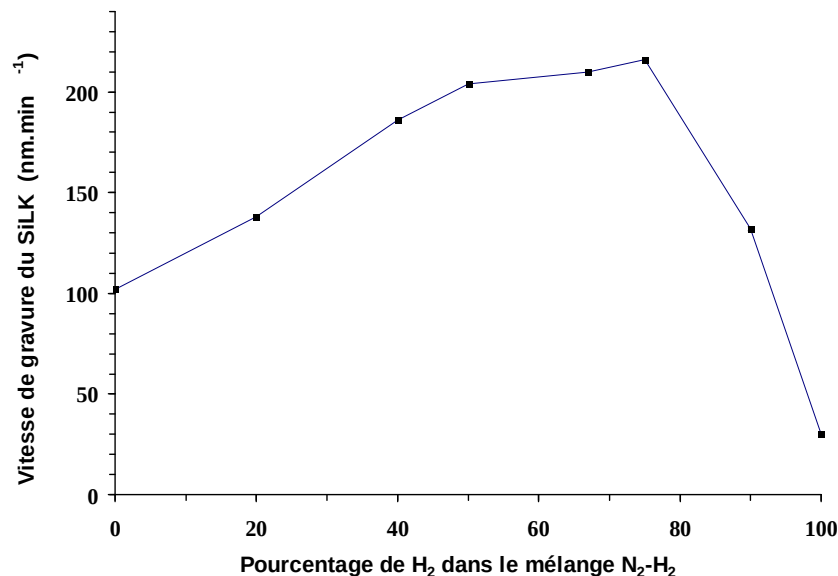


figure 4-9 – Vitesse de gravure du SiLK en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange H_2/N_2 ($P_s = 1500$ W, $P_{bias} = 300$ W, $T = 20^\circ C$, $P = 2$ mTorr).

Sur la figure 4-9, nous voyons que les vitesses de gravure sont maximales pour 60 à 80% d'hydrogène dans le mélange H_2/N_2 , mais que ces vitesses restent assez faibles avec un maximum de seulement $0.2 \mu m \cdot min^{-1}$.

Pour le mélange O_2/N_2 , la figure 4-10 montre que la présence de seulement 20% d'oxygène permet déjà de multiplier environ par 4 ($0.4 \mu m \cdot min^{-1}$) la vitesse de gravure du SiLK par rapport à l'azote pur ($0.1 \mu m \cdot min^{-1}$). Par la suite, augmenter la proportion d'oxygène dans le mélange induit une augmentation plus faible des cinétiques de gravure, qui atteignent $0.7 \mu m \cdot min^{-1}$ pour 80% d' O_2 dans le mélange. De même, l'introduction de seulement 20% d'azote dans le mélange O_2/N_2 fait chuter la vitesse de gravure de 0.9 à $0.7 \mu m \cdot min^{-1}$ par rapport à une chimie de gravure purement oxygène. Ces résultats [158] sont similaires à ceux rapportés par d'autres équipes de recherche.[159,160]. (Les deux hypothèses (à vérifier) pouvant respectivement expliquer ces deux comportements sont la forte accélération de la vitesse de gravure par formation de produits de gravure volatils avec l'addition d'oxygène, et la modification de la portion de surface accessible à l'oxygène par la présence de résidus de gravure qui ralentissent la vitesse de gravure du SiLK avec l'addition d'azote.)

Nous disposons maintenant d'une première approche des mécanismes de gravure SiLK lors de l'utilisation d'une chimie de gravure à base N_2/O_2 , soit :

- le SiLK a un seuil de pulvérisation très faible

- la présence d'oxygène dans la chimie de gravure permet d'augmenter notablement les cinétiques de gravure (avec sans doute la formation de produits de gravure volatils)
- l'oxygène peut être responsable de la déformation des profils du fait de sa capacité à réagir spontanément avec le SiLK
- les cinétiques de gravure en chimie H_2/N_2 ne sont pas suffisantes en vue d'une application industrielle
- les chimies de gravure à base N_2/O_2 sont celles qui offrent les meilleures cinétiques de gravure, se rapprochant le plus des cinétiques requises dans les applications industrielles

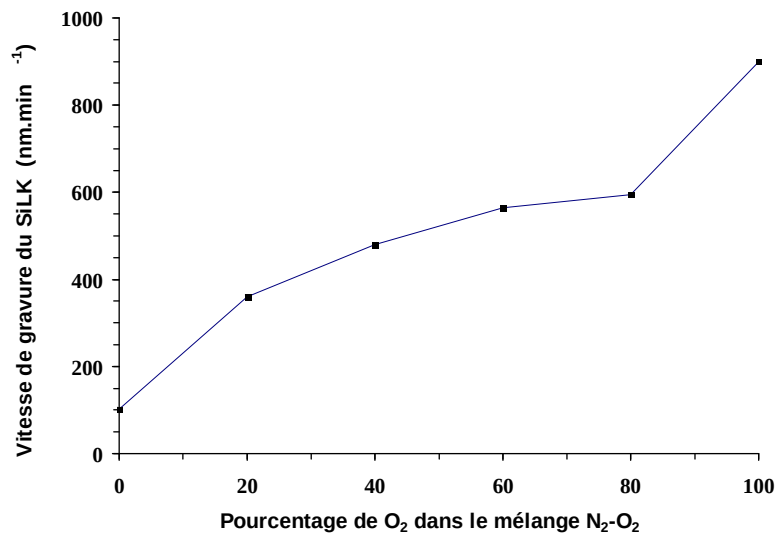


figure 4-10 - Vitesse de gravure du SiLK en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange O_2/N_2 ($P_s = 1500\text{ W}$, $P_{bias} = 300\text{ W}$, $T = 20^\circ C$, $P = 2\text{ mTorr}$).

Pour approfondir les mécanismes de gravure dans les structures, il reste à étudier quel est le rôle de la chimie de gravure sur les déformations de profils, et quel est le rôle de la modification de la surface du matériau (« graphitisation » du SiLK, vue section 4.1.2.2) sur la passivation des flancs des structures au cours de la gravure :

4.2.1.2 Gravure des motifs CALG

Le procédé de base, utilisé précédemment dans la source hélicon, a été mis au point par gravure d'achantillons SiLK masqués CALG, décrits section 2.2.1.2 p. 49, en faisant varier les paramètres puissance source P_s , puissance de polarisation du substrat P_{bias} , pression P et chimies de gravure. Les profils de gravure les plus anisotropes sont obtenus avec $P_s = 1500\text{ W}$, $P_{bias} = 300\text{ W}$, $P = 2\text{ mTorr}$, et la température du substrat minimum, soit $T = 20^\circ C$. Par ailleurs, si les chimies à base d'argon permettent la graphitisation du SiLK, elles entraînent une érosion trop importante des bords des motifs gravés et ne seront pas développées ici.

Pour appréhender les profils de gravure dans les contacts, la figure 4-11, la figure 4-12 et la figure 4-13 permettent de visualiser directement les rôles de la puissance de polarisation du substrat et de la chimie utilisée. La figure 4-13 permet aussi de visualiser le film de l'évolution des profils au cours de la gravure :

1°) La figure 4-11 montre qu'une puissance de polarisation du substrat insuffisante ne grave pas assez vite le fond des structures, ce qui conduit à un rapport gravure latérale / gravure verticale trop important et à une plus forte déformation des profils.

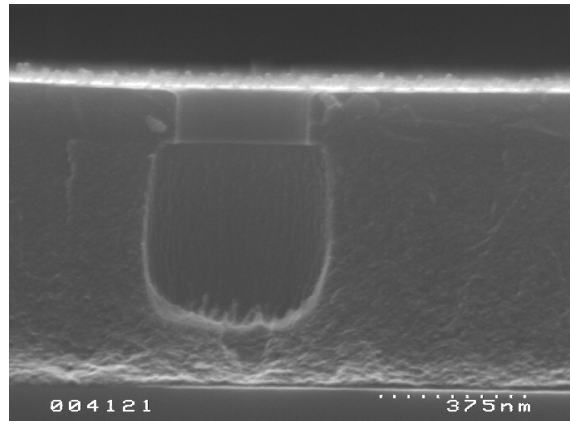


figure 4-11 – Exemple de gravure à faible bias en chimie N_2/H_2 ($V_{dc} = 90$ eV)
(Hélicon : $P_s = 1500$ W, $P_{bias} = 50$ W, $P = 2$ mTorr, 40 sccm H_2 , 20 sccm N_2)

2°) La figure 4-12 montre qu'une chimie trop riche en oxygène, si elle augmente les cinétiques de gravure verticale, conduit à une déformation des profils qui apparaît plus importante à partir de 40% d'oxygène dans le mélange N_2-O_2 .

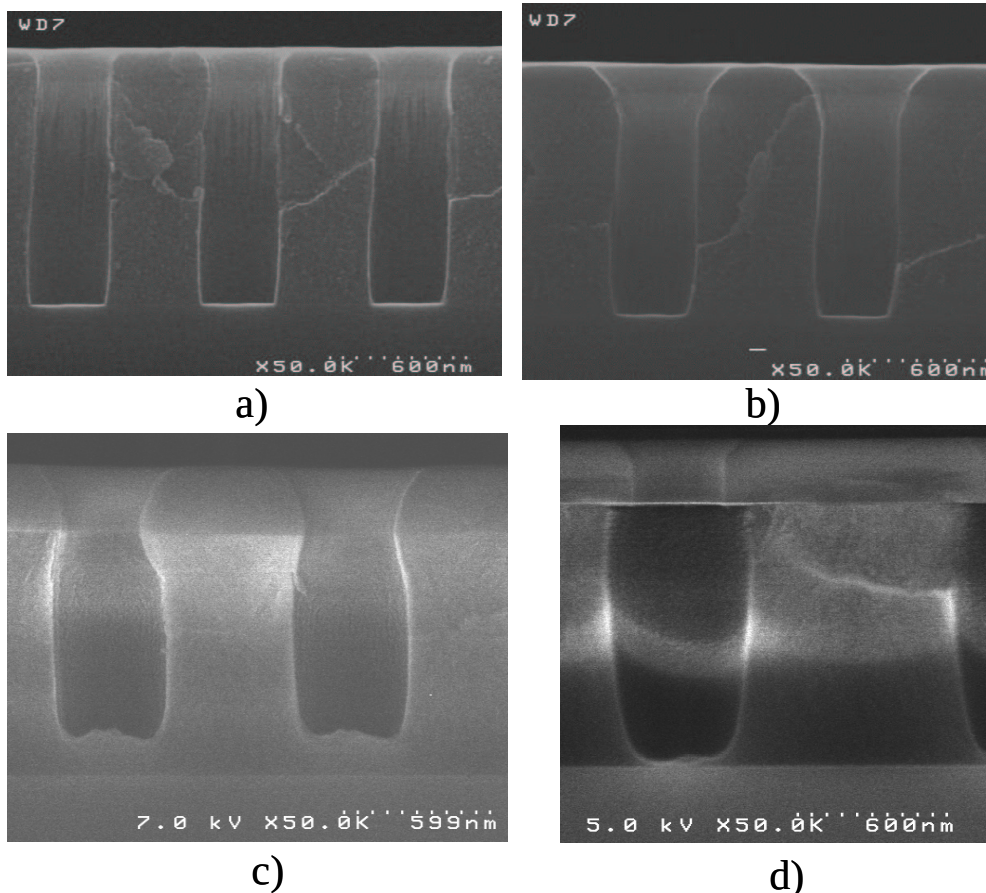


figure 4-12 – Evolution des profils de gravure en fonction de la chimie utilisée (conditions de procédé standard) avec : a) 100% N_2 , b) 80% N_2 – 20% O_2 , c) 60% N_2 – 40% O_2 , d) 100% O_2 .

3°) Enfin, la figure 4-13 présente une gravure des structures par étapes. Nous observons que la gravure reste tout d'abord anisotrope jusqu'à la fin de la gravure du masque résine (figure 4-13.a). A ce stade, le facteur d'aspect est rester environ constant. Par la suite, lorsque la gravure se poursuit en l'absence du masque résine, la figure 4-13.b montre que le bow commence à se former : dans ce cas, la proportion de produits organiques exposée au plasma de gravure n'est plus que de 10% (taux de couverture correspondant à la surface des fonds des contacts SiLK rapportée à la surface totale de la tranche exposée au plasma), comparée aux 100% (fonds contacts SiLK + masque résine) du cas précédent. Il en résulte que la source de carbone disponible, qui reste le constituant de base de tous les résidus pouvant participer à la passivation des flancs, est nettement réduite. De plus, l'oxygène du plasma n'étant plus 'pompe' par ce masque résine, il sera d'autant plus disponible pour la gravure du SiLK, y compris les flancs des motifs. La figure 4-13c correspond enfin à une observation en sur-gravure, juste après la fin de la gravure SiLK des motifs. Ici, plus aucun produit carboné peut être à l'origine de la production de résidus de gravure volatils, ou consommer l'oxygène de la phase gazeuse : le bow est alors nettement accentué comme il est possible de le constater sur la photographie de droite.

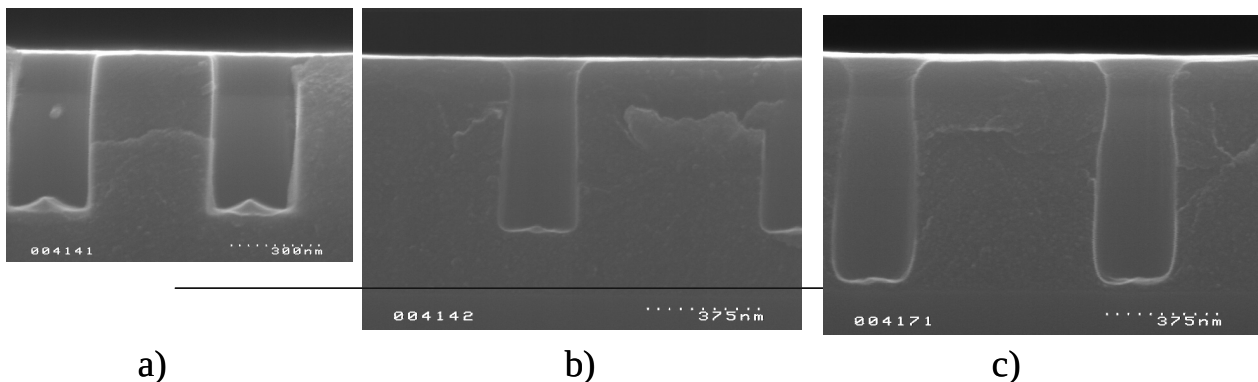


figure 4-13 – Photographie de l'évolution du profil de gravure en fonction du temps de gravure (le fond et le sommet des structures sont alignés sur les mêmes niveaux) : a) juste après la fin de la gravure du masque résine, b) entre la fin de la gravure de la résine et la fin de la gravure SiLK, et c) à la fin de la gravure du SiLK (dans DPS : $P_s = 1000$ W, $P_{bias} = 195$ W, $P = 5$ mTorr, 5 sccm O_2 , 20 sccm N_2).

En conclusion de cette partie observation MEB, nous constatons que l'obtention des profils de gravure les plus anisotropes est liée à :

- une énergie de bombardement ionique suffisante (> 100 eV),
- l'utilisation d'une chimie de gravure N_2-O_2 appauvrie en oxygène ($< 40\%$),
- et la présence d'un masque résine (qui représente à la fois une surface où l'oxygène de la phase gazeuse est fortement consommé en cours de procédé et une source de carbone à l'origine de la production de résidus de gravure carbonés).

Ce dernier point, découvert à partir des observations par microscopie électronique, montre qu'une source de carbone est un élément important pour la passivation et la réduction du bow, et qu'il peut donc être intéressant d'utiliser de nouvelles sources de carbone, comme il sera discuté Chapitre 5.

4.2.1.3 Etude de la graphitisation du SiLK.

Pour cette étude, ce sont les analyses XPS de la surface du SiLK, après traitement plasma, qui permettent de savoir s'il se produit le phénomène de « graphitisation » du matériau comme dans le cas du polyimide exposé section 4.1.2.2. Avant d'étudier cette graphitisation pour la chimie N_2/O_2 (chimie de base pour la gravure des motifs CALG), il est intéressant de regarder quelle est la signature XPS (en mode « Twin » $Al_{K\alpha}$) caractéristique du pic carbone C1s du SiLK avant traitement plasma, et son évolution après plasma Ar ($P_s = 1500$ W, $P_{bias} = 300$ W, $P = 2$ mTorr, 70 sccm Ar, $T = 20^\circ C$) où le SiLK est soumis à un fort bombardement ionique (pulvérisation purement physique vue figure 4-6). Cette démarche est similaire à celle décrite dans le cas du polyimide, exposé section 4.1.2 :

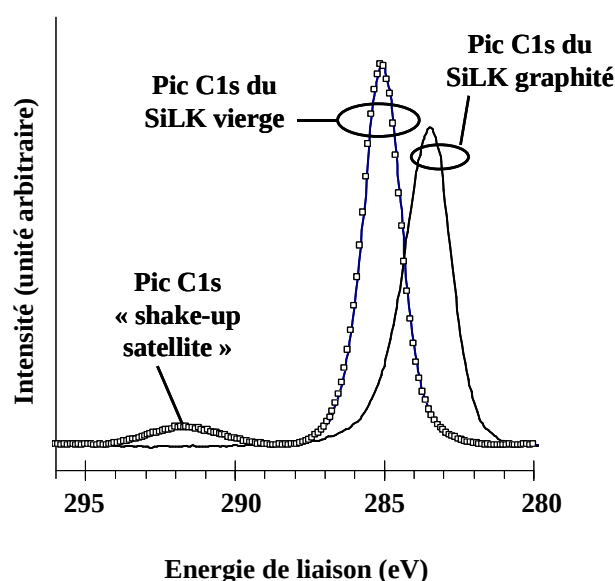


figure 4-14 – Superposition des spectres XPS C1s du carbone (enregistrés en mode « Twin » $Al_{K\alpha}$) sur échantillon SiLK avant traitement plasma (trait+marques) et après gravure en argon pur (trait continu).

La figure 4-14 montre la superposition de ces deux signatures, avec les pics C1s du SiLK vierge et C1s du SiLK après gravure Ar, respectivement localisés à 285.6 eV et 283.5 eV. Nous pouvons constater que :

- dans des conditions de gravure physique, le SiLK est sujet à la graphitisation sous fort bombardement ionique.
- pour le SiLK vierge, le pic principal est accompagné d'un pic C1s secondaire dit « Shake-Up Satellite », normalement localisé à 291.5 ± 0.5 eV, qui correspond à la présence de groupements aromatiques dans la matrice du SiLK.ⁱ Ce pic disparaît lorsque le SiLK est soumis au plasma d'argon, indiquant une forte dégradation de la surface, qui doit alors s'apparenter plutôt à une couche de carbone amorphe comme dans le cas du polyimide. La disparition de ce pic peut donc aussi être une indication de la graphitisation de la surface du SiLK. De plus, les suivis de procédés de gravure en émission optique (calés sur l'émission de

ⁱ Ce pic a pour origine par la relaxation des électrons de valence des deux orbitales moléculaires saturées $b_{1\pi}$ et $a_{2\pi}$ vers l'orbitale inoccupée $b_{2\pi}^*$ (transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de 6 à 7 eV), ce qui se traduit par une perte de 6 à 7 eV sur l'énergie cinétique des photo-électrons éjectés de la surface du SiLK, donc à un décalage de 6 à 7 eV vers les plus fortes énergies de liaison sur le spectre C1s correspondant.

l'hydrogène) indiquent une forte déshydrogénation de la surface de la matrice en début de gravure en plasma d'argon pur.

- enfin, il existe un décalage entre la position en énergie de liaison du pic C1s du SiLK vierge (localisée à 285.6 eV) et celle du pic C1s d'un polymère organique purement hydrocarboné, localisée à 285.0 eV. [161] Or un tel décalage n'est pas constaté dans le cas du SiLK analysé après gravure en plasma d'argon, où le pic C1s du SiLK est localisé à 283.5 eV, [147] comme dans le cas d'un polymère organique graphité après gravure Ar.

Pour expliquer cette différence, nous savons d'autre part qu'en mode « Twin », la zone analysée est largement plus petite que la zone irradiée. La zone analysée se situe donc à l'intérieure d'une zone présentant un défaut de charge électrostatique, provoqué par l'émission des photo-électrons, qui a tendance à se charger positivement avant l'établissement de courants de surface stabilisant la différence de charge entre zone irradiée X et non irradiée. L'existence de ce défaut de charges négatives constitue une barrière de potentiel supplémentaire pour les photo-électrons émis, qui ont alors une énergie cinétique plus faible et donc une énergie de liaison apparente décalée vers les énergies de liaison plus grandes.

Sur la figure 4-14, nous voyons que le pic C1s après gravure Ar est situé à 283.5 eV, et comme le décalage en énergie ne peut se produire que vers les énergies de liaison plus grandes, l'enregistrement de ce pic, correctement positionné à 283.5 eV, montre que :

- le pic C1s après gravure Ar correspond bien à la signature du carbone graphité,
- l'épaisseur de la couche SiLK graphitée est au moins supérieure à l'épaisseur analysée par XPS ($3\lambda_c \cdot \cos(\theta) = 75 \text{ Å}$),

- la couche graphitée ne se charge pas négativement, ce qui indique qu'elle est plutôt conductrice électriquement.

Pour le pic C1s du SiLK vierge, nous savons que la matrice du SiLK est uniquement composée de liaisons C-C ou C-H, avec la présence de groupements aromatiques. La signature XPS du pic C1s principal doit donc normalement se situer à 285.0 eV, et la signature du pic aromatique C1s secondaire (« Shake-Up Satellite ») doit normalement être localisée à 291.5 ± 0.5 eV. Or ces deux pics sont environ décalés de 0.5 ± 0.2 eV vers les plus fortes énergies de liaison, ce qui indique qu'un défaut de charge électrostatique localisé sur la zone analysée existe uniquement dans le cas où le SiLK n'est pas graphité en surface.

Pour illustrer ces phénomènes de charge sur les zones analysées, l'enregistrement du spectre précédent (sur SiLK vierge, donc non graphité et plutôt isolant, avec un écoulement de charges négatives de la zone non irradiée X vers la zone irradiée égalant le flux de photo-électrons émis à partir de cette zone pour une différence de potentiel donnée) en mode « Mono » $\text{Al}_{K\alpha}$, est représenté figure 4-15 : dans ce cas, la zone SiLK analysée est environ de la même taille que la zone irradiée par le spot X (contrairement au mode « Twin » où la zone analysée est largement plus petite que la zone irradiée), et la présence de différences de charge à l'intérieur même de la zone analysée conduit à une déformation du spectre C1s, qui ne peut alors être utilisé pour sa décomposition spectrale. La charge électrostatique positive du SiLK en bordure de zone analysée est en effet plus faible qu'au centre de la zone irradiée X, ce qui se traduit par un travail de sortie des photoélectrons moins important à cet endroit. L'énergie cinétique est ainsi plus forte et l'énergie de liaison apparente plus faible, d'où l'apparition d'une déformation du pic C1s vers les plus faibles énergies de liaison, comme illustré figure 4-15. Toutes les décompositions spectrales de pics seront donc obligatoirement menées à partir d'enregistrements en mode « Twin » pour les surfaces SiLK non graphitées dans le cas des études pleine tranches. Dans le cas de l'étude en mode « Mono » des substrats SiLK avec motifs, les échantillons sont forcément gravés (le SiLK n'est plus vierge de traitement plasma), et possèdent sans doute une couche graphitée conductrice : une telle déformation du spectre n'est alors pas constatée.

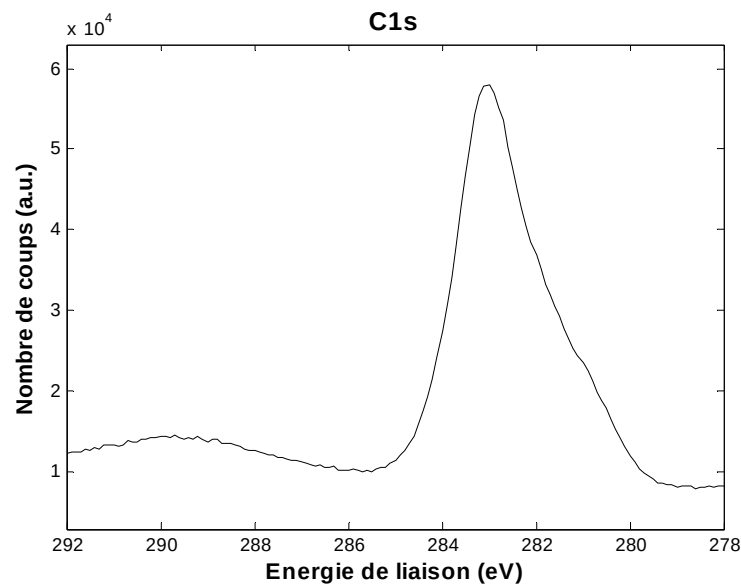


figure 4-15 - Spectre XPS C1s du SiLK vierge, enregistré sur échantillon SiLK non masqué, en mode « Mono » $Al_{K\alpha}$

Evaluation de la position des pics C1s pour la décomposition spectrale et calcul du pourcentage de carbone de type « graphite » dans la couche analysée par XPS :

Au final, nous venons de voir que le SiLK peut être graphité si une chimie à forte composante de pulvérisation comme l'argon est utilisée. Pour évaluer le pourcentage de SiLK graphité, nous pouvons retenir deux pics carbone pour la décomposition spectrale de C1s : le pic C-C graphite à 283.5 eV et le pic C-C ou C-H de la matrice SiLK à 285 eV. Comme la décomposition spectrale du pic C1s se complique notablement lorsque une chimie de gravure N_2/O_2 est utilisée, l'évaluation du pourcentage de SiLK graphité dans la surface analysée est moins évident. Une première approche consiste alors à considérer la position des pics C1s :

Comme la position du pic C1s enregistré en mode « twin » dépend de la graphitisation du SiLK, et que le déplacement par effet de charge électrostatique de la position du pic C1s non graphité vers les plus fortes énergies de liaison va dans le sens d'une meilleure discrimination entre SiLK graphité et non graphité, une simple superposition de l'ensemble des pics C1s enregistrés pour une concentration croissante d'oxygène dans le mélange N_2/O_2 doit pouvoir donner une indication sur l'état de graphitisation du matériau dans ces diverses conditions. La figure 4-16 montre qu'en effet, un déplacement de la position du pic C1s vers les plus fortes énergies de liaison (C1s du SiLK non graphité) est observé lorsque la concentration en oxygène du mélange N_2/O_2 augmente. Nous pouvons aussi remarquer que la position du pic C1s du SiLK après gravure, au moyen d'un mélange 20% O_2 / 80% N_2 , située à 284.1 eV, est très proche de la position C1s du SiLK purement graphité. Alors que la position du pic C1s du SiLK après gravure avec un mélange 80% O_2 / 20% N_2 , située à 285.0 eV, est très proche de la position C1s du SiLK non graphité. Nous pouvons donc déjà dire qu'il est certain que la gravure azote induit une graphitisation du SiLK tandis que la gravure oxygène ne l'induit apparemment pas. Comme les ions O_2^+ et O^+ sont plus lourds que les ions N_2^+ et N^+ , leur énergie de bombardement ionique est à priori tout aussi capable d'induire la graphitisation du SiLK. Il est possible que la non détection d'une couche graphitée soit due à sa gravure après sa formation, du fait des cinétiques de gravure élevées et de la formation de résidus de gravure volatils, propres à la gravure oxygène.

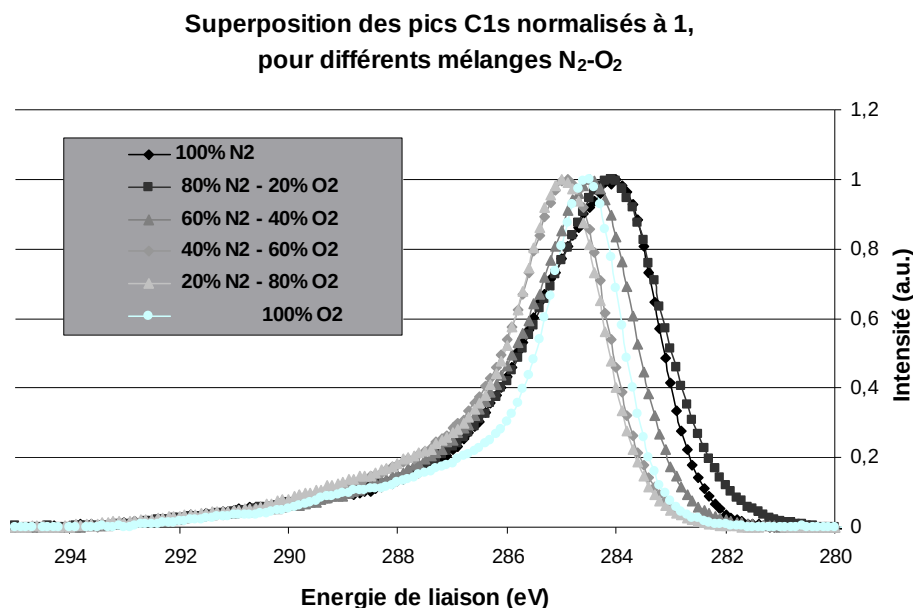


figure 4-16 – Superposition des spectres C1s du SiLK pour : a) 0%, b) 20%, c) 40%, d) 60%, e) 80%, et f) 100% d’oxygène dans le mélange N₂/O₂ ($P_s = 1500$ W, $P_{bias} = 300$ W, $P = 2$ mTorr, 50 sccm de flux total, $T = 20^\circ\text{C}$)

Possibilité de calibrer la position des pics par d’autres pics tels que O1s ou N1s :

Pour répondre à cette question, l’ensemble des positions des pics C1s, O1s et N1s correspondant aux différents mélanges N₂/O₂ sont répertoriés dans le tableau 4.2. Les représentations des enregistrements XPS de l’ensemble de ces pics sont rassemblées sur la figure 4-17.

Pourcentage d’O ₂ dans N ₂ /O ₂	C1s (eV)	N1s (eV)	O1s (eV)
0%	284,0	398,0	532,1
20%	284,1	398,5	532,5
40%	284,5	399,0	533,1
60%	284,9	399,5	533,2
80%	285,0	400,0	533,4
100%	285,1	-	533,4

tableau 4.2 – Position des pics C1s, N1s et O1s du SiLK pour différentes concentrations d’oxygène dans le mélange N₂/O₂ (enregistrement en mode « twin » AlK α , $P_s = 1500$ W, $P_{bias} = 300$ W, $P = 2$ mTorr, 50 sccm de flux total, $T = 20^\circ\text{C}$)

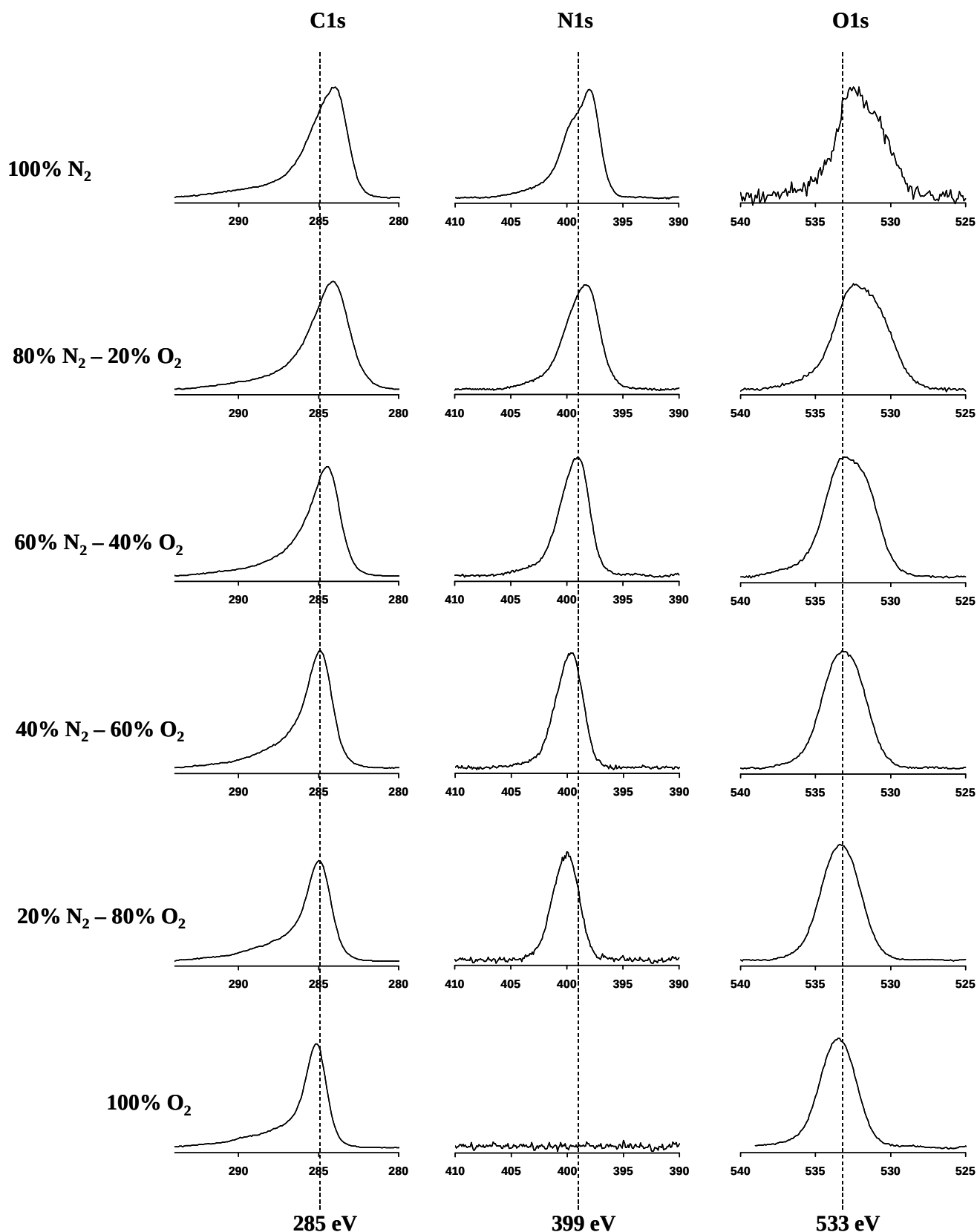


figure 4-17 – Représentation des pics $C1s$, $N1s$ et $O1s$ du SiLK pour différents mélanges N_2/O_2 (enregistrement en mode « twin » $Al_{K\alpha}$, $P_s = 1500$ W, $P_{bias} = 300$ W, $P = 2$ mTorr, 50 sccm de flux total, $T = 20^\circ C$)

Les positions des pics C1s enregistrées en mode « twin » $Al_{K\alpha}$ sont normalement directement bien positionnées, car le grand nombre d'électrons secondaires présents dans ce mode permet d'éviter l'apparition de charges localisées sur la zone SiLK analysée. La simple représentation figure 4-18, à gauche, des positions des pics C1s telles qu'enregistrées en mode « twin » $Al_{K\alpha}$, permet de bien visualiser l'augmentation du taux de graphitisation du SiLK en fonction de la concentration en azote du mélange N_2/O_2 , avec une évolution de la position du pic C1s vers le pic graphite à 283.5 eV.

Il existe aussi la possibilité de calibrer la position des pics C1s à partir des positions O1s et N1s d'origine, respectivement fixées à 533 eV et 400 eV (pour un environnement organique) [162,163]. Mais la figure 4-18, à droite, montre que cette méthode conduit à un résultat aléatoire sur la position finale du pic C1s dans le cas du SiLK, avec une graphitisation qui est soit constante si nous nous basons sur une position fixe de O1s, soit plus importante avec l'augmentation de la concentration d'oxygène dans le mélange N_2/O_2 si nous nous basons sur une position fixe de N1s ! Le fait qu'il ne soit pas possible de se baser sur un pic autre que le carbone pour étalonner la position de ce dernier, est sûrement dû à une évolution subtile de l'environnement chimique de O et N à la surface de la matrice SiLK lorsque la composition des mélanges gazeux change, et il n'est alors pas possible de se baser sur les pics O1s et N1s pour calibrer la position de C1s.

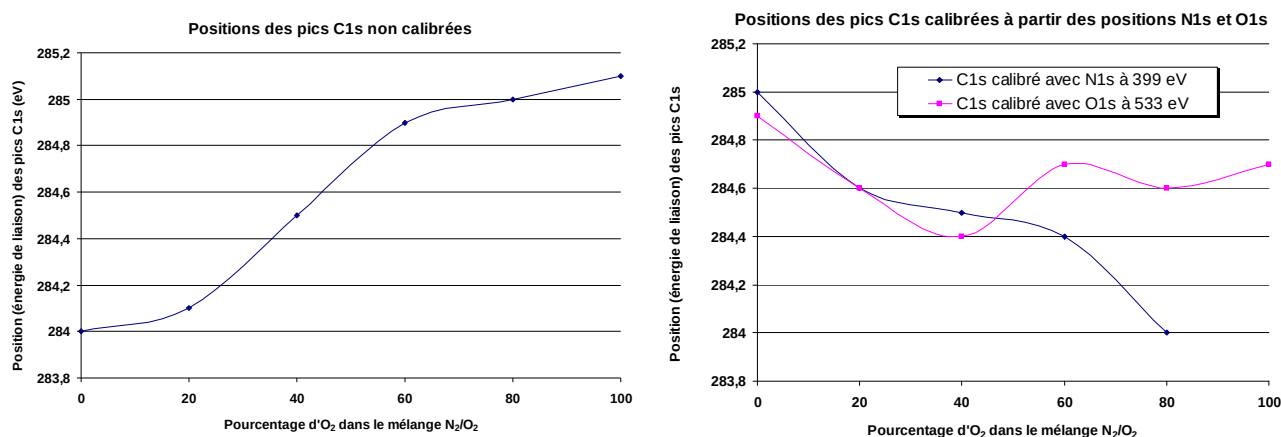


figure 4-18 – Positions des pics C1s du SiLK pour différents mélanges N_2/O_2 : telles qu'enregistrées à gauche, et obtenues par calibration sur O1s et N1s fixes à droite.

Procédure de décomposition spectrale utilisée :

A ce stade, nous savons que les pics C1s des échantillons gravés en mélange N_2/O_2 doivent être décomposés en tenant compte à la fois du carbone de type graphite et de type non graphite. Nous savons aussi que les pics C1s doivent être utilisés tels qu'enregistrés en mode « twin » $Al_{K\alpha}$. La procédure de décomposition spectrale doit en plus tenir compte de l'ensemble des liaisons chimiques possibles dans la couche SiLK analysée ($3\lambda\cos\theta = 75 \text{ \AA}$), soit l'ensemble des liaisons de type C-N et C-O, comme il est possible de le voir sur la figure 4-19 : Ces liaisons induisent des décalages déjà répertoriés dans la littérature [164] : une liaison C-O induit un décalage du pic C1s de $1.4 \pm 0.1 \text{ eV}$ et une liaison C-N induit un décalage du pic C1s de $0.8 \pm 0.1 \text{ eV}$ vers les plus grandes énergies de liaison. Il est alors facile de se rendre compte que la décomposition spectrale se complique énormément dans le cas du SiLK, avec trois décalages différents pour les liaisons carbone-oxygène (liaisons C-O, C=O, O-C-O et O-C=O) et les liaisons carbone-azote, auxquelles il faut ajouter toutes les combinaisons carbone-azote-oxygène possibles et la liaison C-C, sans oublier qu'il y a coexistence de deux types de carbone (graphite et non graphite) dans la couche SiLK.

analysée par XPS. L'évaluation des contributions C1s provenant du SiLK graphité dans le spectre C1s total semble à première vue très problématique de par la nature même du matériau analysé :

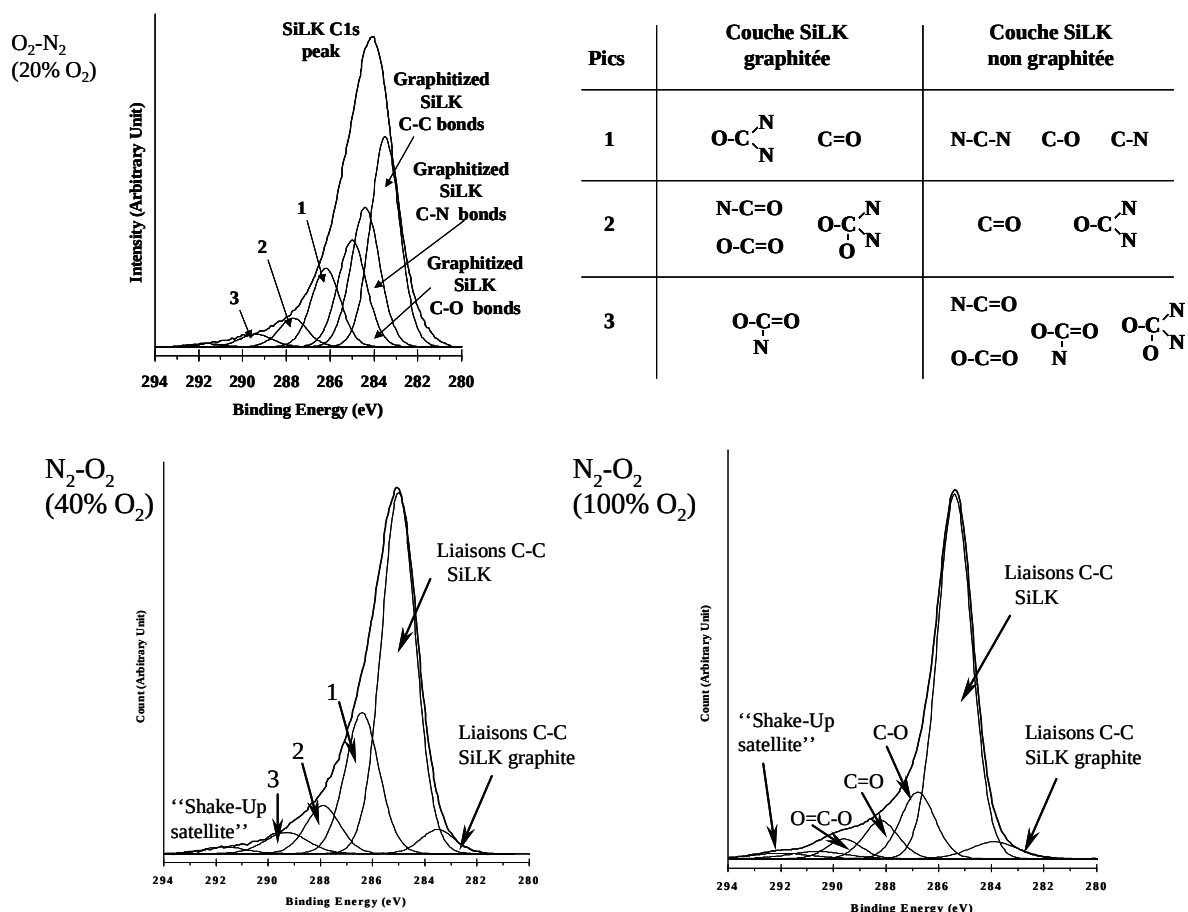


figure 4-19 – Exemple illustratif de décomposition spectrale du pic C1s, après gravure en chimie N_2/O_2 comprenant 20% O_2 , 40% O_2 et 100% O_2 (avec le procédé de gravure standard 1500 W source, 300 W bias, 50 sccm de flux total, 2 mTorr, 20°C)

Pour limiter le nombre de pics intervenant dans la décomposition spectrale de C1s, il apparaît nécessaire de faire des approximations raisonnables, en négligeant la contribution des pics les plus complexes. Dans la décomposition spectrale de C1s, illustrée figure 4-19, nous avons conservé les premières liaisons C-C, C-N et C-O, avec C graphite ou non, représentées par les trois pics suivants :

- C-C graphite situé à 283.5 eV
- C-N graphite situé à 284.4 eV
- C-O graphite et C-C non graphite situés à 285 eV

Eléments	Liaisons	Energie de liaison (eV)	Facteur de Scofield
C1s	C-C	285	1
N1s	C-N	399	1.71
O1s	C-O	533	2.93
doublet Si2p	Si-O	104	0.82

tableau 4.3 – Energies de liaison et facteurs de Scofield des éléments détectés sur le SiLK après gravure en chimie N₂/O₂.

Nous y avons ajouté trois autres pics associés aux liaisons carbone-azote-oxygène les plus complexes (pics #1 #2 et #3, situés respectivement à 286.5, 287.9 et 289.4 eV. Les liaisons concernées sont indiquées en haut à droite de la figure 4-19), et le pic « shake-up satellite » situé à 291.5 eV. La procédure de décomposition spectrale (décrite section 7.4, p. 193) se base finalement sur ces 7 positions de pics : ces positions sont toutes liées entre elles (les écarts entre chaque contribution sont maintenus fixes pendant le fit) et seule la position de l'ensemble admet un degré de liberté en énergie de liaison lors de la déconvolution. Les largeurs à mi-hauteur des 5 premiers pics sont fixées à 1.6 eV, tandis que celles du 6^{ème} pic (#3) et du pic « shake-up satellite » sont fixées à 2 eV pour tenir respectivement compte de la variété des liaisons englobées par le pic #3 et de la largeur naturelle du pic aromatique. Enfin, le rapport gaussien/lorentzien des pics est fixé arbitrairement à 0.3, et l'aire de chaque pic (C1s, O1s, N1s) est corrigée par son facteur de Scofield (dont la liste est reportée tableau 4.3). Les résultats de déconvolution, pour les différents mélanges N₂/O₂, sont regroupés dans les tableaux ci-après.

Les résultats de ces deux précédents tableaux sont respectivement résumés sur la figure 4-20 et la figure 4-21.

pics de la décomposition de C1s	Position (eV)	0% O ₂	20% O ₂	40% O ₂	60% O ₂	80% O ₂	100% O ₂
C-C graphite	283.5	40.1%	34.8%	2.6%	3.2%	2.8%	1.8%
C-N graphite	284.4	30.4%	21.9%	-	-	-	-
C-C non graphite et C-O graphite	285.0	10.5%	20.4%	60.9%	64.6%	65.2%	68.3%
#1 et C-O	286.5	9.2%	12.8%	22.0%	18.7%	16.6%	14.1%
#2 et C=O	287.9	5.2%	5.9%	8.2%	7.3%	7.5%	8.1%
#3	289.4	4.6%	3.0%	4.6%	5.1%	6.3%	6.2%
aromatique	291.5	0.0%	1.2%	1.7%	1.1%	1.6%	1.6%

tableau 4.4 – Pourcentages atomiques des différentes composantes de C1s pour différents mélanges N₂/O₂.

	0% O ₂	20% O ₂	40% O ₂	60% O ₂	80% O ₂	100% O ₂
Aire corrigée N1s	67251	51462	32690	17193	7778	0
Aire corrigée O1s	4027	12526	23413	35836	47099	48123
Aire corrigée C1s	225350	230700	230700	228500	232500	211100
N1s / (N1s+O1s)	94%	80%	58%	32%	14%	0%
O1s / (N1s+O1s)	6%	20%	42%	68%	86%	100%
(N1s+O1s) / (C1s+ N1s+O1s)	24%	22%	20%	19%	19%	19%

tableau 4.5 – Aires (en cps.eV) corrigées des pics N1s et O1s, pour différents mélanges N₂/O₂.

Evaluation du taux de graphitisation du SiLK en fonction de la chimie N₂/O₂ :

Les résultats de la décomposition spectrale de C1s tableau 4.4 donnent une dichotomie claire du taux de graphitisation du SiLK en fonction de la chimie de gravure utilisée : le SiLK gravé ne présente quasi plus de graphitisation en surface à partir de 40% d'oxygène dans la phase gazeuse du plasma. Pour 0 et 20% d'oxygène dans la phase gazeuse, le taux de graphitisation, au moins supérieur à 55% (somme des pics graphite C-C et C-N), indique que la graphitisation du matériau est importante avec ces chimies. Le calcul de l'évaluation des contributions C1s provenant du SiLK graphité dans le spectre C1s total est détaillé en annexes section 7.4.2. L'ensemble des résultats obtenus sont reportés sur la figure 4-20.

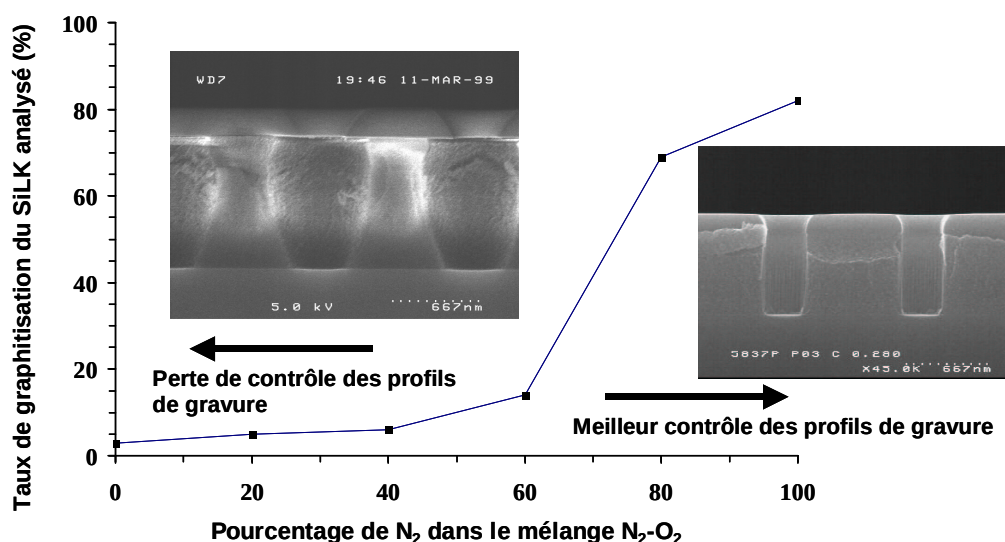


figure 4-20 – Taux de SiLK graphité dans l'épaisseur sondée par XPS, en fonction de la concentration d'azote dans le mélange N₂/O₂ ($P_s = 1500$ W, $P_{bias} = 300$ W, $P = 2$ mTorr, 50 sccm de flux total, $T = 20^\circ\text{C}$).

Evaluation du taux de graphitisation du SiLK en fonction de la puissance de polarisation du substrat

A l’instar des résultats précédents (qui sont fonction de la chimie de gravure N₂/O₂ employée), les résultats (tableau 4.6) de la décomposition spectrale de C1s en fonction de la puissance de polarisation du substrat (utilisation du plasma N₂/H₂ standard sans oxygène) indique clairement qu’un bombardement ionique plus énergétique induit une graphitisation accrue de la surface du SiLK en cours de procédé. Ainsi, pour des valeurs d’énergies de bombardement ionique inférieures à 60 eV (P_{bias} inférieure à 50 W), le taux de graphitisation du SiLK dans la couche analysée par XPS est inférieur à 10%. Ce taux augmente avec l’énergie de bombardement ionique et devient significatif à partir de 160 eV ($P_{\text{bias}} = 200$ W). L’ensemble des résultats obtenus sont reportés sur la figure 4-21. Le calcul du taux de graphitisation est obtenu dans ce cas (il n’y a plus d’oxygène dans le mélange gazeux) par le rapport (somme des aires des pics C-C + C-N uniquement graphites) / (somme des aires des pics C-N et C-C).

pics de la décomposition de C1s	Position (eV)	Potentiel flottant	50 W	200 W	300 W
C-C graphite	283.5	4.7%	2.8%	41.6%	46.2%
C-N graphite	284.4	- %	6.9%	27.4%	24.7%
C-C	285.0	42.8%	40.1%	13.0%	11.3%
C-N	285.9	25.7%	17.3%	7.5%	6.3%
#1	286.8	13.8%	20.8%	6.5%	5.8%
#2 et #3	288.5	11.8%	9.0%	3.9%	5.7%
aromatique	291.5	1.3%	5.5%	0.0%	0.0%

tableau 4.6 - Pourcentages atomiques des différentes composantes de C1s en gravure azote ($P_s = 1500$ W, $P = 2$ mTorr, 20 sccm N₂, $T = 20^\circ\text{C}$), pour différentes puissances de polarisation du substrat .

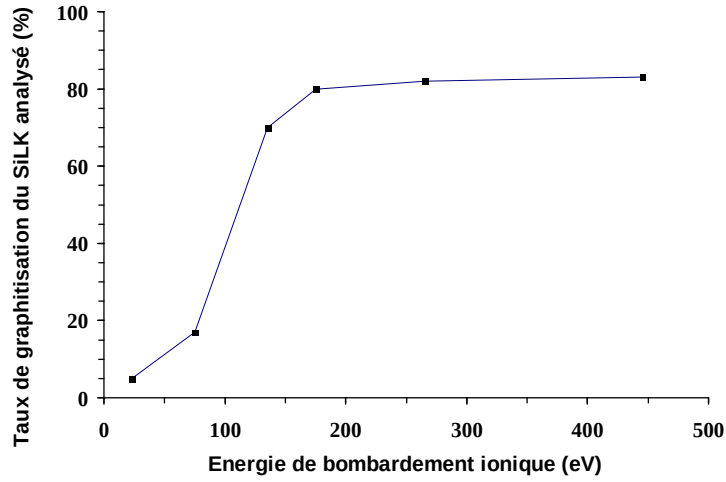


figure 4-21 - Taux de SiLK graphité dans l'épaisseur sondée par XPS en fonction de la puissance de polarisation du substrat ($P_s = 1500$ W, $P = 2$ mTorr, 20 sccm N_2 , $T = 20^\circ C$).

Estimation de l'épaisseur de SiLK graphité en fonction du taux de graphitisation du SiLK dans la couche analysée par XPS :

Le taux de graphitisation de la surface de SiLK après gravure N_2/O_2 , permet de remonter à l'évaluation de l'épaisseur de SiLK graphité présente à la surface du SiLK vierge.

Pour accéder à cette valeur d'épaisseur, la méthode employée est identique à celle vue pour l'évaluation de l'épaisseur du dépôt de résidus de gravure SiLK présent à la surface du masque oxyde, exposée section 2.2.1.3, p.53. Ici, nous considérons simplement une couche de SiLK graphité à la surface du SiLK vierge, avec $I_G(\theta)$ et $I_S(\theta)$ les intensités provenant respectivement de la couche graphitée et du substrat SiLK. Ces intensités s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 - \quad I_G(\theta) &= I_G^\infty(\theta) \cdot \left[-e^{-d/\lambda_s \cos(\theta)} \right]_{d=0}^{d=d_G} = I_G^\infty(\theta) \cdot \left(1 - e^{-d_G/\lambda_s \cos(\theta)} \right) \text{ pour la couche de SiLK graphité,} \\
 - \quad \text{et } I_S(\theta) &= I_S^\infty(\theta) \cdot \left[-e^{-d/\lambda_s \cos(\theta)} \right]_{d=d_G}^{d=+\infty} = I_S^\infty(\theta) \cdot e^{-d_G/\lambda_s \cos(\theta)} \text{ pour le SiLK vierge sous-jacent,}
 \end{aligned}$$

avec $\theta = 45^\circ$ l'angle entre l'analyseur et la normale à la surface sondée par XPS, d_G l'épaisseur de SiLK graphité, λ_s la longueur d'échappement des photoélectrons X à travers une couche de SiLK graphité ou non (35 Å dans les deux cas, pour un photo-électron issu du niveau 1s du carbone) [68], $I_G(\theta)$ l'intensité mesurée (sur l'échantillon) du carbone C1s du SiLK graphité présent, rapportée à l'intensité mesurée C1s d'un échantillon de SiLK totalement graphité $I_G^\infty(\theta)$, et $I_S(\theta)$ l'intensité C1s du carbone du SiLK vierge rapportée à l'intensité C1s d'un échantillon de SiLK juste après dépôt $I_S^\infty(\theta)$.

La division des deux expressions précédentes entre elles donne $d_G = \lambda_s \cos(\theta) \ln \left(1 + \frac{I_G(\theta)}{I_G^\infty(\theta)} \cdot \frac{I_s^\infty(\theta)}{I_s(\theta)} \right)$. L'intégration des pics C1s dans le cas du SiLK vierge, dans le

cas purement graphite (gravure sous plasma argon) et dans le cas d'une gravure en chimie N₂/O₂ nous donne $I_G^\infty(\theta) \simeq I_s^\infty(\theta) \simeq I^\infty(\theta)$ à 2% près. Nous avons alors

$d_G = \lambda_s \cos(\theta) \ln \left(1 + \frac{I_G(\theta)}{I_G^\infty(\theta)} \cdot \frac{I_s^\infty(\theta)}{I_s(\theta)} \right)$, avec $\frac{I_G(\theta)}{I^\infty(\theta)}$ le pourcentage de SiLK graphité et $\frac{I_s(\theta)}{I^\infty(\theta)}$ le pourcentage de SiLK vierge du substrat, détectés par analyse XPS de la surface après gravure.

Pour le calcul de l'incertitude, si le pourcentage de SiLK graphité $\frac{I_G(\theta)}{I^\infty(\theta)}$ est noté G, alors

$$\frac{I_s(\theta)}{I^\infty(\theta)} = (1-G), \quad d_G = \lambda_s \cos(\theta) \ln \left(1 + \frac{G}{1-G} \right) \text{ et :}$$

$$\Delta d_G = \lambda_s \cos(\theta) \cdot \frac{1}{1-G} \Delta G \text{ avec } \Delta G = 10\% \text{ de } G \text{ pour le cas surface SiLK peu graphitée.}$$

Les résultats des estimations d'épaisseur de la couche de SiLK graphité, en fonction de la chimie N₂/O₂ de gravure utilisée, sont rassemblés dans le tableau ci-après :

Chimie utilisée	Pourcentage de SiLK graphité	Epaisseur de la couche graphité
100% N ₂	82±2%	42±4 Å
80% N ₂ - 20% O ₂	69±3%	29±4 Å
60% N ₂ - 40% O ₂	5.2±0.6%	1.3±0.2 Å
40% N ₂ - 60% O ₂	6.4±0.7%	1.6±0.2 Å
20% N ₂ - 80% O ₂	5.6±0.6%	1.4±0.2 Å
100% O ₂	3.5±0.5%	0.9±0.2 Å

tableau 4.7 – Estimation de l'épaisseur de la couche de SiLK graphité, en fonction de la chimie N₂/O₂ de gravure utilisée (P_s = 1500 W, P_{bias} = 300 W, P = 2 mTorr, 50 sccm de flux total, T = 20°C).

Nous remarquons ainsi, avec cette fois des mesures quantitatives de l'épaisseur de la couche de SiLK graphité présente à la surface du SiLK après gravure N₂/O₂, que l'épaisseur de SiLK graphité est conséquente pour une chimie purement azote ou pour 80% d'azote dans le mélange N₂/O₂, avec respectivement une épaisseur de 42±3 Å et 29±3 Å de SiLK graphité. Dans ces deux cas, la graphitisation du matériau se propage donc sur une épaisseur équivalente à plusieurs couches atomiques ; les cinétiques de gravure sont inférieures à la vitesse de formation de cette graphitisation à la surface de la matrice SiLK.

Au contraire, pour 40% d'oxygène et plus dans le mélange gazeux, l'épaisseur de cette couche est inférieure ou égale à une mono-couche atomique. Ceci indique que si formation d'une couche de type graphite il y a, cette dernière est gravée dès sa formation, interdisant de fait la propagation du front de graphitisation dans la matrice du SiLK.

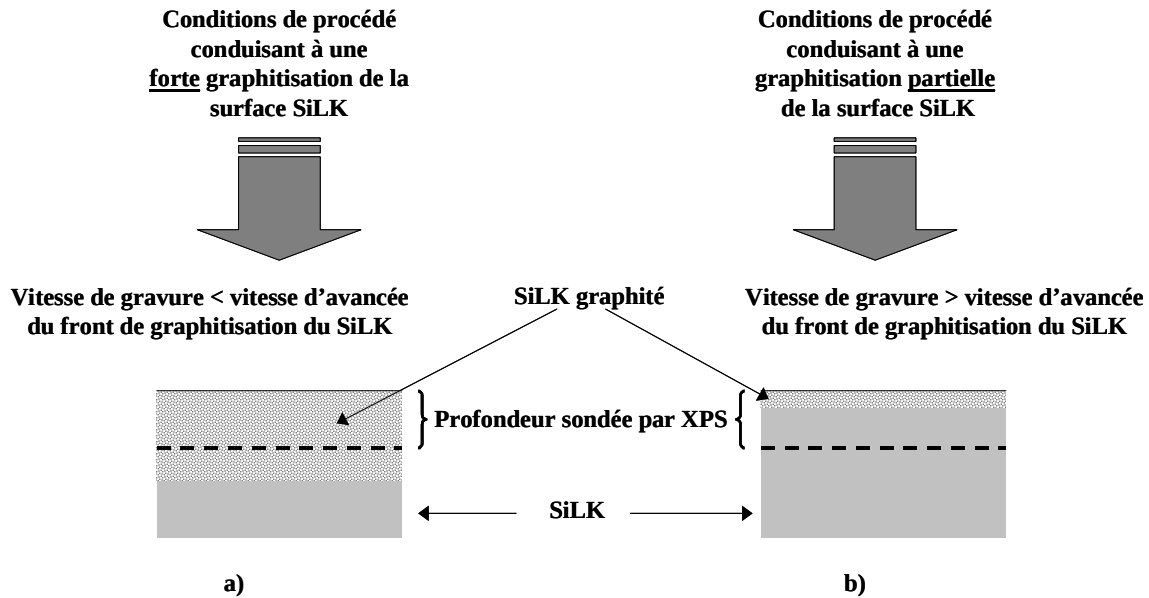


figure 4-22 – Schéma des surfaces SiLK exposées au plasma de gravure, lorsque les conditions plasma conduisent à une graphitisation du SiLK : a) en profondeur (plusieurs couches atomiques), b) limitée à la surface (une couche atomique)

Ainsi, nous pouvons voir que la graphitisation, si elle est dépendante du bombardement ionique comme il a été vu figure 4-21 dans le cas d'une chimie azote « pur », dépend aussi des cinétiques de gravure ; de plus lentes formations de résidus de gravure et de plus faibles rendements de pulvérisation de ces produits (le rendement diminue avec le coefficient de collage et la non-volatilité des produits de réaction) ralentissent la gravure de la couche graphitée et conduisent à une propagation de la graphitisation dans la matrice du matériau. Nous pouvons donc dire que graphitisation et cinétiques de gravure sont tout aussi intimement liées que graphitisation et énergies de bombardement ionique.

Afin de confirmer cette idée, il suffit de mesurer les vitesses de gravure dans les deux cas où la surface SiLK est totalement graphitée ou totalement non graphitée, à partir d'une même chimie de gravure.

Cinétiques de gravure du SiLK graphité

Les cinétiques de gravure du SiLK graphité peuvent être comparées à celles du SiLK qui n'a subi aucun traitement plasma préalable. Pour l'obtention d'échantillons SiLK graphités, nous avons soumis des échantillons SiLK à un plasma d'argon (70 sccm Ar, $P_s = 1500$ W, $P_{bias} = 300$ W, $T = 20^\circ\text{C}$, $P = 2$ mTorr) pendant 20 s, avant de les graver avec une chimie d'azote pur (20 sccm, $P_s = 1500$ W, $T = 20^\circ\text{C}$, $P = 2$ mTorr) et des puissances de polarisation du substrat comprises entre 10 et 50 W. Le choix de cette chimie et de faibles puissances de polarisation du substrat s'explique par la durée minimale nécessaire à la mesure de cette vitesse par ellipsométrie ; l'utilisation d'oxygène ou de puissances de polarisation du substrat supérieures induit une gravure de la couche de SiLK graphité trop rapide pour pouvoir faire cette mesure avec une précision suffisante.

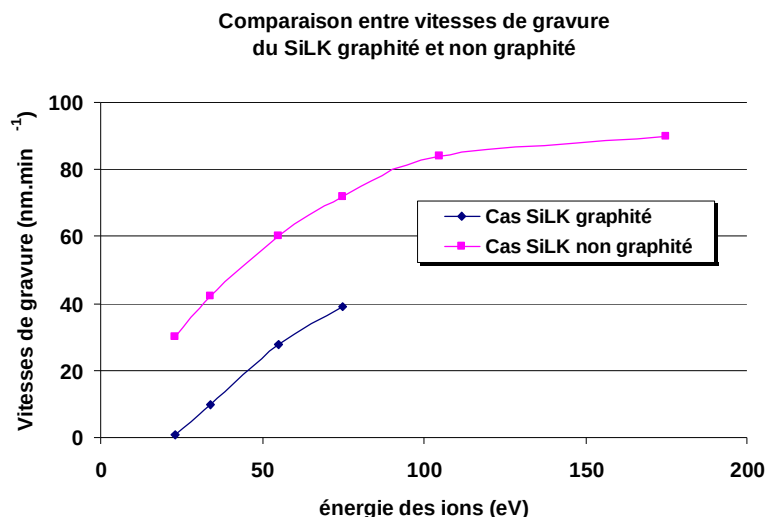


figure 4-23 – Comparaison des vitesses de gravure du SiLK graphité et non graphité en chimie azote (20 sccm, $P_s = 1500$ W, $T = 20^\circ\text{C}$, $P = 2$ mTorr) en fonction de l'énergie des ions.

La figure 4-23 montre bien que les cinétiques de gravure du SiLK graphité sont 2 à 4 fois inférieures à celles du SiLK vierge, ce qui confirme que la graphitisation du matériau ralentit aussi sa vitesse de gravure. La graphitisation se caractérise aussi par un appauvrissement en hydrogène de la matrice SiLK (hydrogène massivement désorbé par le bombardement ionique dès les premiers instants de la gravure). Ceci peut expliquer en partie la résistance plus forte de cette couche de SiLK graphité à la gravure, avec sans doute la formation de résidus de gravure encore moins volatils à partir du SiLK graphité.

4.2.1.4 Bilan partiel

Par étapes, nous avons mené des investigations sur le comportement du SiLK à la gravure. Au moyen de l'ellipsométrie, d'analyses XPS pleine tranche et de la microscopie électronique, nous disposons d'un ensemble d'expériences qui conduisent à des résultats concordants :

- en chimie N_2/O_2 , la diminution des cinétiques de gravure va de paire avec la propagation de la graphitisation dans la matrice SiLK à partir de la surface bombardée
- de même, la graphitisation du SiLK et l'énergie de bombardement ionique sont intimement liées
- une plus forte concentration d'oxygène, associée à une plus forte probabilité de gravure spontanée, s'accompagne d'une plus forte déformation des profils de gravure
- la présence d'un masque résine, autre source de résidus de gravure carbonés, améliore l'anisotropie finale des profils de gravure

L'ensemble de ces constatations expérimentales atteste que la graphitisation et la production de résidus de gravure non volatils sont liées, et que ces phénomènes sont intimement liés à l'utilisation d'une forte énergie de bombardement ionique et d'une chimie de gravure suffisamment pauvre en oxygène (< 40% O_2 dans N_2/O_2). Ainsi, pour compléter cette première partie d'étude, il reste à vérifier qu'il y a à la fois effectivement production de résidus de gravure non volatils et passivation

des flancs au cours de la gravure du SiLK, lorsque des conditions de procédé induisant la graphitisation sont employées. Les études les plus pertinentes qui permettent ces vérifications sont :

- l'étude des espèces présentes dans la phase gazeuse du plasma au cours de la gravure par spectrométrie de masse,
- et l'étude topographique chimique de la surface des flancs des motifs par XPS

4.2.2 La passivation du SiLK

4.2.2.1 Espèces ioniques présentes dans le plasma au cours de la gravure SiLK

Cette partie de l'étude, qui concerne la connaissance des espèces présentes dans la phase gazeuse du plasma, a surtout été menée pour préciser la nature des espèces présentes dans le plasma, et pour donner les tendances de leur évolution au cours de la gravure du SiLK en chimie N_2/O_2 .

L'approche a ici été de mesurer par spectrométrie de masse la concentration des ions plutôt que celle des neutres ; cette dernière informe plus sur la réelle concentration des résidus de gravure présents dans la phase gazeuse, mais présente deux problèmes majeurs :

1. l'étude des neutres nécessite la connaissance de leurs sections efficaces d'ionisation dans la chambre d'ionisation du spectromètre, de leurs coefficients de transmission spécifiques à travers l'orifice d'extraction du quadrupole, et surtout des spectres de fragmentation des neutres dans la chambre d'ionisation du spectromètre.[165] Quand les espèces analysées dans le cas de la gravure du SiLK peuvent être au minimum des chaînes carbonées allant de 1 à 5 carbones, les espèces en C_2 et C_3 peuvent provenir de la dissociation d'au moins quatre résidus carbonés, sans compter la présence de l'hydrogène qui multiplie encore le nombre d'espèces sources pouvant être à l'origine de l'espèce analysée ! Ainsi, l'étude qualitative et quantitative des neutres, qui conduit nécessairement à une étude fine soit par la méthode des spectres de fragmentation, soit par la méthode d'ionisation près du seuil, représente à elle seule une étude complexe où quasiment tout reste à faire.
2. un échantillon de SiLK déposé sur l'ensemble d'une tranche 200 mm se grave en 2 à 3 min, et au regard du coût de l'échantillon et du nombre de tranches disponibles (environ une heure de procédé au total), il n'est donc pas possible de mener une étude longue par spectrométrie de masse sur le SiLK dans le cadre de cette thèse.

Du fait de ces deux contraintes, nous nous sommes limités à l'étude des ions en fonction de la composition du mélange N_2/O_2 et de l'énergie de bombardement ionique utilisées, avec les conditions standard de gravure SiLK suivantes dans la source DPS 5200 : $P_s = 500$ Ws, $P = 5$ mTorr, et 50 sccm de flux gazeux total.

Afin de s'affranchir du coefficient de transmission spécifique à chaque espèce, les comparaisons entre espèces n'ont pas été menées, mais concernent uniquement le suivi relatif de chaque espèce considérée en fonction de la chimie de gravure et du bombardement ionique utilisés. De plus, aucune mesure quantitative n'est possible par la mesure de la concentration ionique des résidus de gravure carbonés, car cette mesure intervient à la fin d'une succession d'interactions (recombinaisons, sections efficaces d'ionisation dans la source plasma, coefficients de collage sur les parois du réacteur, etc. qui diffèrent avec l'espèce considérée) entre le moment où les résidus de gravure sont effectivement présents au voisinage de la surface du SiLK et le moment où leur quantification finale sous forme d'ions est effectuée dans le spectromètre.

La méthode utilisée ici consistera donc en un premier enregistrement d'un spectre en masse (à une énergie de collection fixée à l'avance) pour repérer les ions de la phase gazeuse détectés par le spectromètre. - Au delà de 60 u.m.a., le spectre en masse est noyé dans le bruit de fond, et la détection d'ions plus lourds n'est plus possible, soit du fait de leur concentration trop faible sous

forme ionique (neutralisation de par leur plus faible libre parcours moyen ou section efficace de dissociation plus forte dans la source plasma par exemple), soit du fait de leur concentration effectivement faible. - Les ions majoritaires et les principales espèces suivies (représentatives de résidus de gravure non volatils du SiLK) sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

ions	masse
N_2^+ , CO^+	28 u.m.a.
NO^+	30 u.m.a.
O_2^+	32 u.m.a.
CH^+	13 u.m.a.
C_2^+	24 u.m.a.
CNH^+ , C_2H_3^+	27 u.m.a.
C_2N^+ , C_3H_2^+	38 u.m.a.
CO_2^+ , CONH_2^+	44 u.m.a.
C_2N_2^+ , C_3NH_2^+ , C_3O^+ , C_4H_4^+	52 u.m.a.

tableau 4.8 – Liste des ions suivis par spectrométrie de masse

Un enregistrement du spectre en énergie de chaque espèce choisie est ensuite réalisé pour évaluer le nombre d'ions détectés pour chaque espèce, puis ce nombre est calibré à partir de la mesure du nombre d'ions d'une ou plusieurs espèces majoritaires (N_2^+ , N^+ , NO^+ , O^+) qui représentent plus de 75% du nombre total d'ions détectés. Nous obtenons ainsi le pourcentage d'ions détectés à 10% près pour chaque espèce suivie dans chacune des expériences de gravure menées en fonction de la chimie ou de l'énergie de bombardement ionique utilisées. C'est uniquement ce pourcentage relatif qui sera à la base du suivi de la concentration normalisée de chacune des espèces en fonction de la chimie ou de l'énergie de bombardement ionique utilisées. L'ensemble des résultats obtenus sont reportés sur la figure 4-24 et la figure 4-25, qui représentent le suivi (par exemple) des espèces de masses 24 (C_2^+), 38 (C_2N^+ , C_3H_2^+), 44 (CO_2^+ , CONH_2^+) et 52 u.m.a. (C_2N_2^+ , C_3NH_2^+ , C_3O^+ , C_4H_4^+) en fonction respectivement de la chimie de gravure N_2/O_2 et de l'énergie de bombardement ionique utilisées.

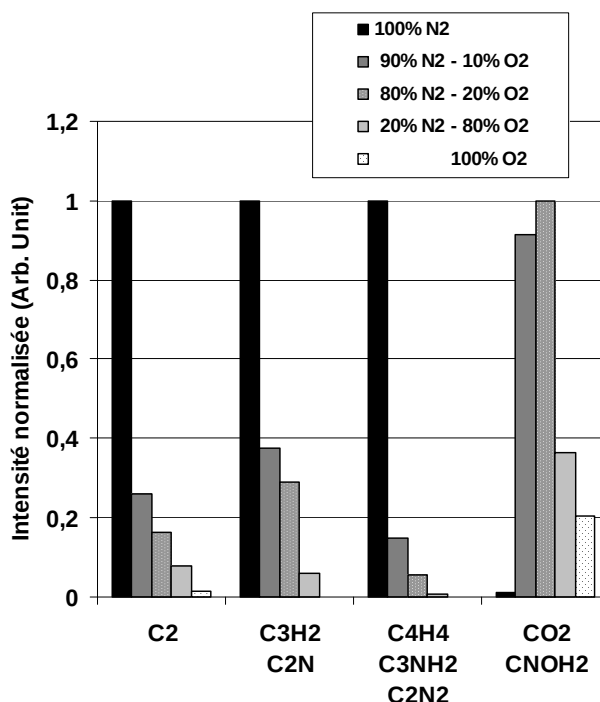


figure 4-24 – suivi de différentes espèces en fonction des chimies N₂/O₂ utilisées.
(Les contributions les plus importantes en fonction de la chimie sont normalisées à 1, pour chaque espèce, avec les conditions plasma standard dans DPS 5200).

Sur la figure 4-25 est aussi représentée la racine carrée normalisée à 1 de l'énergie des ions en fonction de la puissance de polarisation du substrat. Nous pouvons voir que les concentrations des espèces de masses 38 (C₂N⁺, C₃H₂⁺) et 52 u.m.a. (C₂N₂⁺, C₃NH₂⁺, C₃O⁺, C₄H₄⁺) (qui sont des ions correspondant à des espèces carbonées essentiellement constituées de carbones et d'azote) sont corrélées à la loi de pulvérisation physique (de l'adsorbat) du SiLK vue section 4.2.1.1. Ces espèces sont donc présentes dans la phase gazeuse principalement grâce au bombardement ionique de la surface du SiLK. Ceci confirme le fait que les espèces de masses 38 et 52 u.m.a. sont très peu volatiles et donc susceptibles de participer à la passivation des flancs au cours de la gravure.

Au contraire, pour le CO₂ (44 u.m.a.), la figure 4-25 montre que sa concentration dans la phase gazeuse est beaucoup moins influencée par le bombardement ionique, avec une intensité relative qui reste importante au potentiel flottant (à peine deux fois moins importante au flottant qu'à une puissance de polarisation du substrat de 200 W), ce qui souligne la volatilité supérieure de CO₂ par rapport aux espèces précédentes.

Sur la figure 4-24, le suivi de l'évolution de la concentration relative des espèces peu volatiles de masses 24, 38, et 52 u.m.a. (de type C_xN_yH_z) montre que cette concentration diminue fortement avec l'augmentation de la proportion d'oxygène dans le mélange N₂/O₂, ce qui n'est pas le cas de CO₂ (44 u.m.a.) beaucoup plus volatil. Ceci indique que l'enrichissement du mélange N₂/O₂ en oxygène diminue la présence des seules espèces qui peuvent être à l'origine d'un dépôt de résidus de gravure pour la passivation des flancs des motifs SiLK.

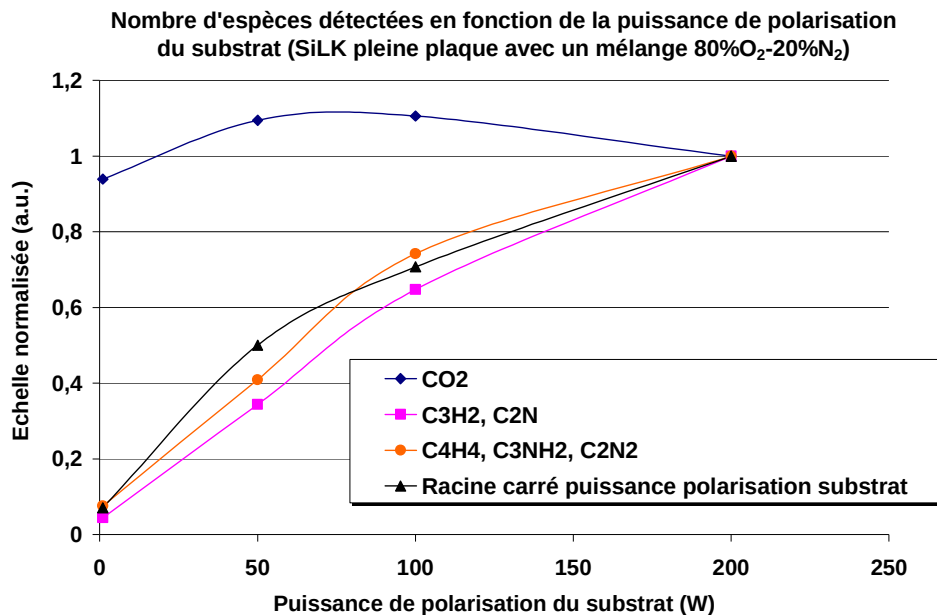


figure 4-25 - suivi de différentes espèces en fonction de la puissance de polarisation du substrat. (dans réacteur DPS 5200 avec 1500W de puissance source, 50sccm de flux total de précurseurs pour un mélange 80% O₂ - 20% N₂)

4.2.2.2 Relation entre passivation des flancs SiLK et graphitisation

Les paragraphes précédents ont montré la forte corrélation qui existe entre la présence de résidus de gravure non volatils, la graphitisation du SiLK et l'obtention de profils de gravure plus anisotropes. Ainsi, il a été vu que, pour une énergie de bombardement ionique suffisante, l'emploi d'une chimie appauvrie en oxygène augmente à la fois l'épaisseur de la graphitisation présente à la surface du SiLK, induit la présence de résidus de gravure carbonés peu volatils, et favorise l'obtention de profils de gravure où le bow est minimisé (cf. figure 4-20).

Jusqu'ici, l'étude XPS a concerné l'étude de la surface du SiLK après gravure sur de larges surfaces d'échantillon (étude pleine tranche sur une surface de l'ordre du centimètre carré, mode « large area »), mais aucune analyse de structures SiLK gravées n'a été exposée en plus de l'observation des motifs masqués CALG. Cette dernière partie vient donc en complément de toutes les précédentes, avec une analyse XPS directe des flancs des motifs après gravure. Il s'agit de savoir si l'analyse XPS des flancs permet de mettre en évidence la relation entre la présence ou non d'une couche de passivation et la chimie N₂/O₂ utilisée, et de voir si la présence d'une éventuelle couche de passivation est corrélée à une graphitisation du SiLK au fond des structures gravées.

Pour cette partie d'étude, nous disposons de seulement cinq tranches SiLK masquées oxyde (masque XPS décrit section 2.2.1.3, p. 53). Le choix a été fait de mener une étude uniquement sur le rôle de la chimie avec trois mélanges N₂/O₂, comprenant 0, 20 et 40% d'oxygène. Ces cas, où la graphitisation de la surface est alternativement importante (environ 50 Å, cf. tableau 4.7 p. 116) avec l'absence et la présence d'oxygène dans les deux premiers cas (0 et 20% O₂), puis faible dans le dernier cas (40% O₂), permettront d'analyser la corrélation entre cette graphitisation et la passivation des flancs des structures gravées.

Les échantillons ont été gravés dans la source Hélicon de la plate-forme « Pegase » du C.N.E.T. avant analyse topographique chimique par XPS. Il ont été ensuite observés en coupe par microscopie électronique afin de vérifier les profils de gravure. La recette de gravure utilisée est

celle, standard, déjà décrite section 4.2.1.1, i.e. 1500 W de puissance injectée dans la source, une puissance de polarisation du substrat de 300 W, une pression de procédé de 2 mTorr dans la chambre et un flux total de 50 ± 10 sccm de mélange gazeux. Pour le cas du mélange 100% N₂, la gravure en azote pur est trop lente et n'a jamais permis d'obtenir des profils de gravure suffisamment anisotropes pour être analysables par la méthode topographique chimique (les profils obtenus étaient comparables à celui de la figure 4-11). Pour pallier à ces difficultés, l'échantillon a été gravé en azote dit « pur » avec un mélange gazeux 40 sccm H₂ – 20 sccm N₂ ; l'hydrogène seul a une masse trop faible pour une gravure significative du SiLK, avec une vitesse de gravure (dans les conditions standard) inférieure à 40 nm.min⁻¹. Enfin, pour assurer la présence de SiLK au fond des structures (permettant une analyse du fond des lignes), tout en conservant une large surface de flancs analysable, l'ensemble des échantillons sont gravés en temps fixe, avec un arrêt volontaire du procédé de gravure lorsque la profondeur gravée correspond à 90% de l'épaisseur de SiLK déposé (soit 0.9 µm sur 1 µm).

La méthode d'analyse topographique chimique va permettre d'apporter des informations d'au moins deux ordres :

1. connaître la nature du SiLK présent à la surface des flancs
2. séparer les contributions azote, carbone et oxygène provenant du fond, des flancs et des sommets des motifs gravés, afin de donner la composition des surfaces analysées

Dans les zones XPS utilisables, le choix de la zone d'analyse correspond aux lignes 0.8 µm espacées 0.8 µm. Elle correspond à la plus grande proportion de flancs analysable possible en mode perpendiculaire, sans superposition avec une contribution provenant du fond des structures, par rapport à l'épaisseur de SiLK sur nos échantillons. Le choix d'une analyse dans les lignes plutôt que dans les contacts vient du fait que, contrairement au cas de l'oxyde, l'ensemble des structures analysées sont isolantes et se chargent toutes de manière quasi identique. Ceci rend l'analyse topographique chimique, déjà difficile dans les lignes, absolument impossible dans les contacts où les contributions provenant des différentes surfaces ne peuvent être séparées par le canon à électrons.

Utilisation d'une nouvelle configuration pour la séparation de la contribution provenant des flancs et du sommet des motifs :

Jusqu'à présent, les structures étudiées par analyse topographique chimique comportaient toujours des flancs ou des fonds de motifs conducteurs lors de l'étude de la passivation en gravures polysilicium ou aluminium [8,63], avec des masques de gravure isolants. Ces empilements permettaient l'utilisation du canon à électrons de la chambre d'analyse XPS en incidence rasante, afin de créer une différence de charge électrostatique négative sur les parties masque isolantes des motifs, contrairement aux surfaces conductrices du matériau gravé. Une telle configuration permet effectivement de bien séparer les contributions provenant du fond ou des flancs (conducteurs) des contributions provenant du sommet (masque isolant oxyde ou résine) lorsque le canon à électrons de la chambre d'analyse XPS est employé (« flood on »). La figure 4-26 présente par exemple l'étude en « mode parallèle » (analyseur dans un plan parallèle aux plans définis par les lignes et la normale à l'échantillon, cf. figure 2-9 p. 54, à gauche) : nous voyons en haut à droite que lorsque le canon est éteint, il n'y a pas de discrimination possible entre le matériau 1 (matériau gravé) et le matériau 2 (masque résine). A l'inverse, l'utilisation du canon à électrons charge négativement le masque résine sans charger le matériau conducteur, ce qui permet de diminuer artificiellement le travail de sortie des photoélectrons issus du matériau isolant, et donc de diminuer leurs énergies de liaisons apparentes (énergies cinétiques supérieures au cas conducteur) : il en résulte que la présence d'une espèce atomique provenant de structures gravées peut être différenciée suivant qu'elle provient du masque ou du fond (ou flancs, en mode perpendiculaire), comme il est possible de le voir sur la figure 4-26 en bas à droite. [8]

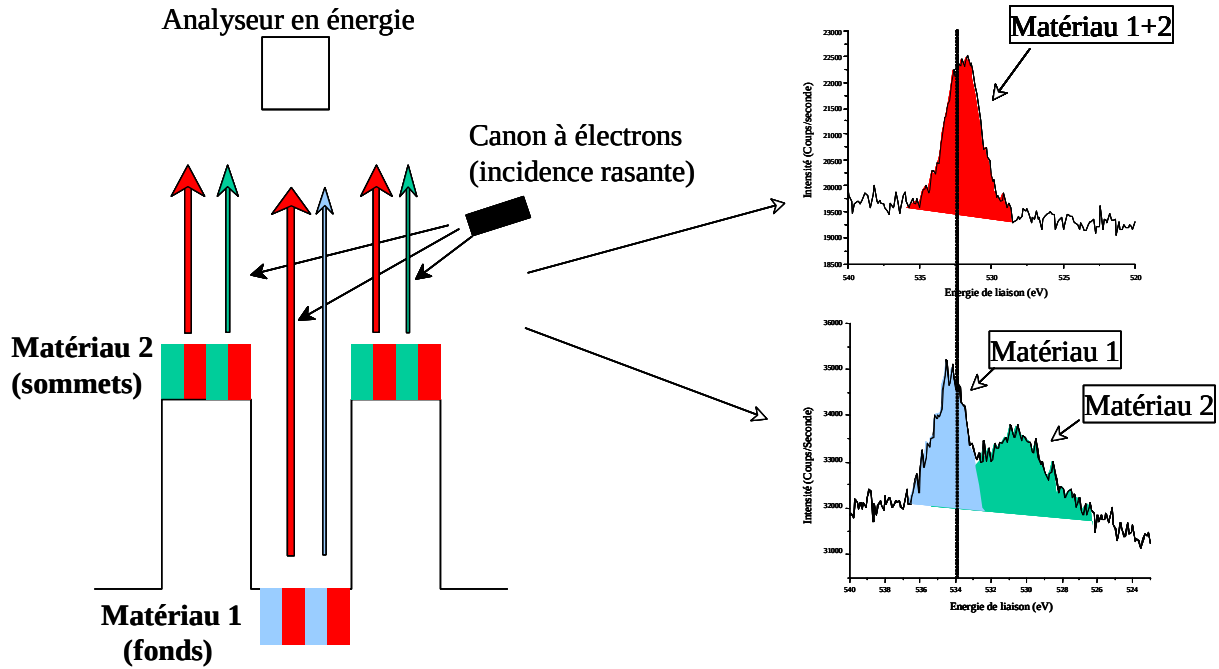


figure 4-26 – Analyse XPS de lignes (conducteur avec masque isolant) en mode perpendiculaire sans le canon à électrons (spectre en haut) et avec le canon à électrons (spectre du bas).

L'originalité de la présente étude de motifs SiLK réside dans le fait que la totalité des surfaces des structures analysées sont isolantes. Ainsi, en mode perpendiculaire et avec le canon à électrons, dans le cas de l'échantillon masqué XPS gravé en azote « pur » (sans O_2 , avec 20 sccm N_2 + 40 sccm H_2), aucune discrimination entre le carbone provenant des flancs et des sommets des motifs n'est possible. Ce problème, qui ne s'était jamais posé auparavant avec l'analyse de flancs conducteurs, vient du fait que les flancs analysés sont soumis, à l'instar des sommets des motifs, directement au flux d'électrons du canon. Il a été précisé figure 2-10 (p. 56) que l'angle azimutal (parallèle à l'horizontale) entre le canon à électron et le plan d'analyse est d'environ 70° , avec une configuration classique représentée figure 4-27. Pour l'analyse du SiLK, la séparation des contributions provenant des flancs et des sommets nécessite donc de limiter la charge électrostatique des flancs analysés en adoptant un nouveau type de configuration. Le canon à électrons, solidaire de la chambre d'analyse XPS, ne pouvant être déplacé, seule une rotation de la tranche autour de son axe de plus de 20° permet cette limitation de charge.

D'autre part, il ne faut pas oublier qu'une telle rotation augmente la hauteur d'analyse des flancs, avec le risque de finir par analyser une partie du fond des motifs. Ici, avec une analyse à 45° par rapport à la normale à la tranche, la hauteur de flanc analysée (longueur correspondant à l'intersection entre le plan d'analyse et la surface d'un flanc) égale la longueur correspondant à l'intersection entre le plan d'analyse et la surface d'un fond de motif, soit $0.8\mu m$ en mode perpendiculaire. Par une considération géométrique simple (Thalès), une rotation d'un angle α de la tranche par rapport au mode perpendiculaire donne une hauteur de flanc analysée égale à $\frac{0.8\mu m}{\cos(\alpha)}$. (De plus, l'angle d'incidence de l'analyseur avec la surface des flancs vaut alors

$\arcsin\left(\frac{1}{\sqrt{2 + \tan^2(\alpha)}}\right)$). Si nous ne voulons pas analyser le fond des motifs, cette hauteur analysée

doit impérativement être inférieure à la hauteur du masque plus la hauteur de SiLK gravé ($0.15\mu m + 90\%$ de $1\mu m$), soit $\alpha < 40^\circ$. Dans les conditions réelles, une facette du masque dur

oxyde d'environ $0.05\ \mu\text{m}$ apparaît au cours de la gravure, ce qui donne $\alpha < 35^\circ$.

Nous voyons donc que l'angle de rotation optimal de la tranche se situe entre 20 et 35° , et la figure 4-27 à droite confirme qu'une rotation de 30° permet de séparer les contributions provenant des flancs et des fonds des structures gravées. Par la suite, l'analyse des structures en mode « perpendiculaire » s'effectuera toujours avec cette rotation de 30° par rapport au mode perpendiculaire usuel.

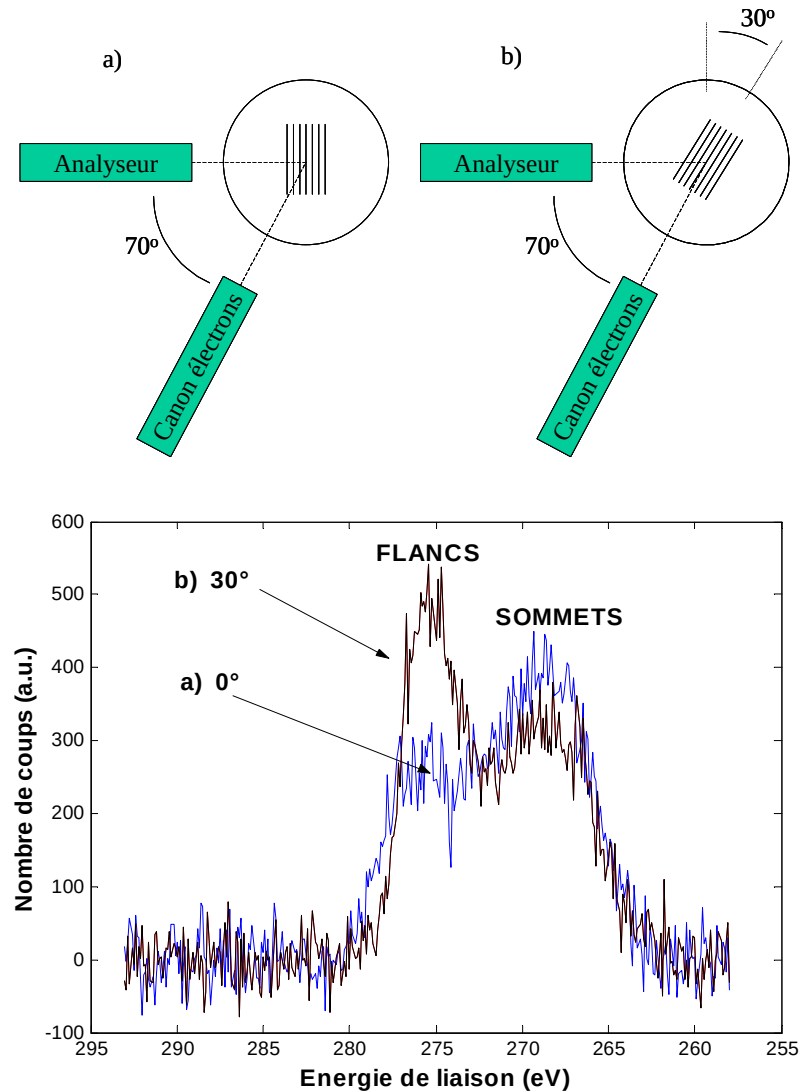


figure 4-27 – Spectre XPS C1s enregistrés à partir de lignes $0.8\ \mu\text{m}$ avec le canon à électrons : a) dans la configuration perpendiculaire normale, b) avec différents angles de rotation par rapport à la configuration perpendiculaire normale.

Obtention des résultats :

Pour l'étude de la relation entre passivation des flancs et graphitisation du SiLK dans les structures, les spectres C1s, N1s, O1s et Si2p sont enregistrés à la fois en mode parallèle et perpendiculaire, avec et sans canon à électrons, pour les trois concentrations d'oxygène déjà utilisées lors de l'étude pleine tranche (0, 20 et 40% dans le mélange de gravure $\text{N}_2\text{-O}_2$). Les enregistrements de spectres XPS pourront être réalisés en mode « Mono » lorsque la chimie utilisée est graphitisante, c'est-à-dire pour 0 et 20% d'oxygène présent dans le mélange de gravure $\text{N}_2\text{-O}_2$, car le dépôt de résidus de gravure de type graphite C_xN_y plutôt conducteurs sur les structures permet d'éviter l'apparition d'une charge positive sur les flancs (due à l'éjection des photoélectrons X). Pour le cas d'une chimie

non graphitisante (40% d'oxygène et plus présents dans le mélange de gravure N_2-O_2), le dépôt de résidus de gravure de type graphite C_xN_y conducteurs sur les structures n'intervient plus : L'utilisation du mode « twin » sur de petites surfaces (2 mm^2 au lieu de 1 mm^2 en mode « mono ») devient alors nécessaire afin d'éviter les phénomènes de charges localisées, illustrés figure 4-15, qui déforment le spectre XPS enregistré et ne permettent pas l'évaluation du taux de graphitisation du SiLK.

Les analyses topographiques chimiques des motifs après gravure vont nous renseigner d'une part sur la nature du SiLK au fond et sur les flancs des structures. Cette première partie s'effectue par une analyse sans canon à électrons, respectivement en modes parallèle et perpendiculaire. Comme pour l'étude pleine tranche, c'est la position du pic C1s et la décomposition spectrale de celui-ci qui nous renseignent sur la graphitisation du SiLK sur la surface analysée. Elles vont d'autre part nous renseigner sur la composition chimique des flancs, fonds et sommets des structures, par la séparation des contributions carbone, azote et oxygène provenant de ces différentes surfaces au moyen du canon à électrons : la figure 4-28 montre par exemple, pour le cas de la gravure sans oxygène dans la phase gazeuse (en azote « pur »), l'enregistrement en mode « Mono » $Al_{K\alpha}$ du pic C1s sur les trois zones considérées au cours de cette étude :

- les lignes $0.8\text{ }\mu\text{m}$ espacées $0.8\text{ }\mu\text{m}$ (analysées en mode parallèle (figure 4-28 a) pour l'analyse des fonds + sommets, et en mode perpendiculaire (figure 4-28 b) pour l'analyse des flancs + sommets des structures gravées),
- une zone ouverte masque oxyde (figure 4-28 c),
- et une zone ouverte substrat SiLK (figure 4-28 d).

Pour chacune de ces quatre analyses, les spectres enregistrés sans le canon à électrons sont mis en regard des spectres acquis avec le canon à électrons. Les surfaces irradiées électroniquement par le canon à électrons présentent un décalage vers les plus faibles énergies de liaison de l'ordre de 10 à 20 eV, comme il est possible de le voir figure 4-28 pour les spectres de gauche (« flood gun on »). Nous voyons que ce décalage intervient aussi, mais dans une moindre mesure, pour les surfaces non exposées au canon à électrons, du fait que l'ensemble des structures sont plutôt isolantes avec un faible écoulement de charges. Le décalage restant entre les contributions carbone des fonds et sommets (figure 4-28 a) ou des flancs et sommets (figure 4-28 b), de l'ordre de 5 à 10 eV, permet de quantifier les contributions C1s, N1s, O1s et Si2p provenant de chaque surface des motifs, par intégration des pics liés à chacune d'entre elles et correction par son facteur de Scofield spécifique.

De la même manière que représenté figure 4-28, les contributions du carbone, de l'azote, de l'oxygène et du silicium sont quantifiées pour toutes les surfaces des structures et toutes les conditions de gravure utilisées. Les résultats de ces quantifications, après gravure au moyen des trois chimies N_2/O_2 précisées précédemment, sont rassemblés dans le tableau 4.10, le tableau 4.11 et le tableau 4.12.

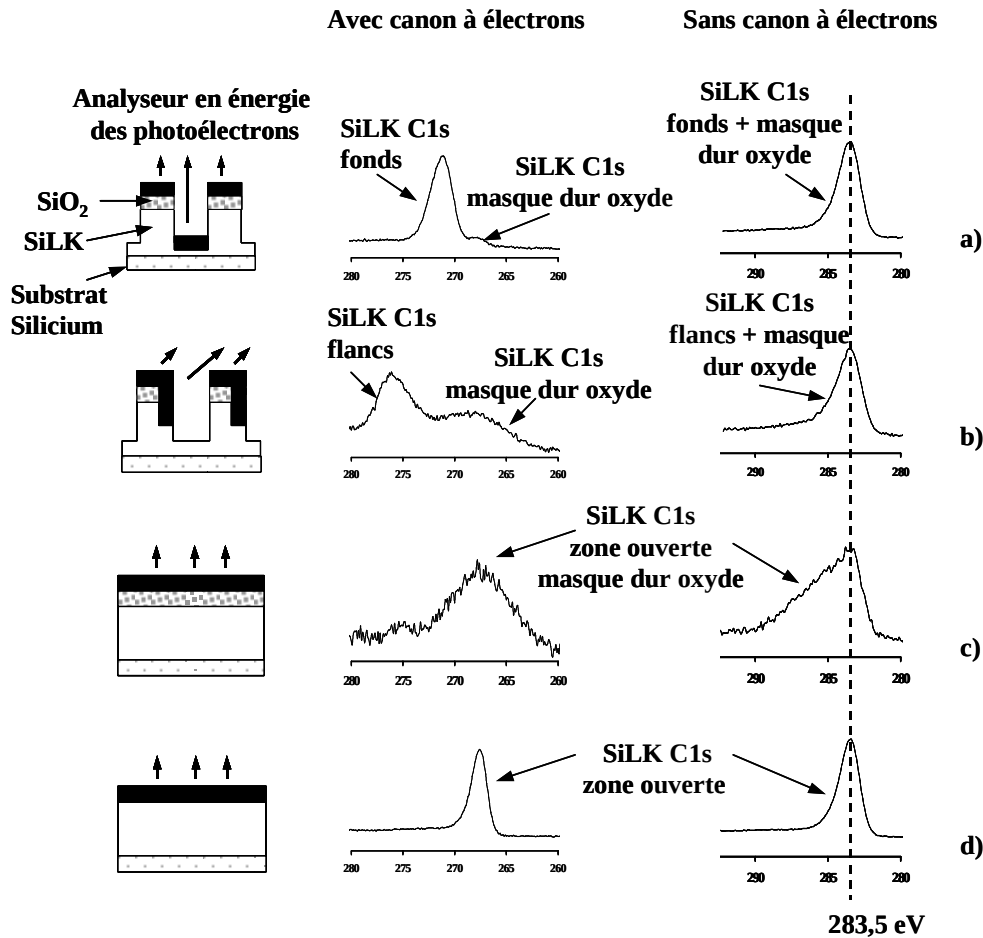


figure 4-28 – Spectres XPS C1s enregistrés en : a) mode parallèle (sommets + fonds), b) mode perpendiculaire (sommets + flancs), c) zone ouverte masque oxyde, d) zone ouverte substrat SiLK, après gravure des structures au moyen d’une chimie “100%” azote ($P_s = 1500$ W, $P_{bias} = 300$ W, $P = 2$ mTorr, 20 sccm N_2 / 40 sccm H_2 , $T = 20^\circ C$).

Discussion :

Pour connaître la nature, graphitée ou non, du SiLK présent sur les flancs des structures, la figure 4-29 rassemble l’ensemble des pics C1s enregistrés sans le canon à électrons, sur tous les types de surface accessibles sur le masque XPS (substrat SiLK, masque oxyde, fonds + sommets, flancs + sommets), au moyen des trois chimies N_2/O_2 (comprenant 0, 20 et 40% d’oxygène dans le mélange gazeux). Pour chacune de ces trois chimies de gravure, les positions des pics C1s enregistrés sur le masque XPS peuvent être calibrées en énergie de liaison à partir de l’écart entre la position du pic C1s enregistré sur la zone substrat SiLK du masque XPS (cf. figure 2-3, p. 45) et la position des pics C1s des enregistrements en mode « twin » vus précédemment section 4.2.1.3 sur la figure 4-18, p. 110. Ceci ne sera fait que pour l’analyse XPS des structures après gravure avec la chimie contenant 40% d’oxygène, car une forte différence de charge existe entre un enregistrement en mode « twin » et en mode « mono » lorsque le SiLK n’est pas de type graphite en surface et devient plutôt isolant. Pour les deux autres chimies, contenant 0 et 20% d’oxygène dans le mélange N_2/O_2 , aucune différence de charge n’existe entre un enregistrement en mode « twin » et un mode « mono », ce qui confirme la présence d’une surface SiLK graphitée conductrice après gravure. Aucune calibration en énergie n’est requise pour ces deux dernières chimies.

Mélange gazeux	Pourcentage de SiLK graphité		
	40% N ₂ -60% H ₂	80% N ₂ -20% O ₂	60% N ₂ -40% O ₂
zone ouverte SiLK (pleine tranche)	83±2%	73±2%	14±2%
zone ouverte SiLK (masque XPS)	98±2%	86±2%	17±2%
fonds des structures SiLK	91±2%	84±2%	15±2%
flancs des structures SiLK	96±2%	83±2%	17±2%

tableau 4.9 - Pourcentage de SiLK graphité présent sur les différentes surfaces analysées, en fonction des trois concentrations d'oxygène (0%, 20% et 40%) employées pour la gravure des structures XPS en chimie N₂/O₂.

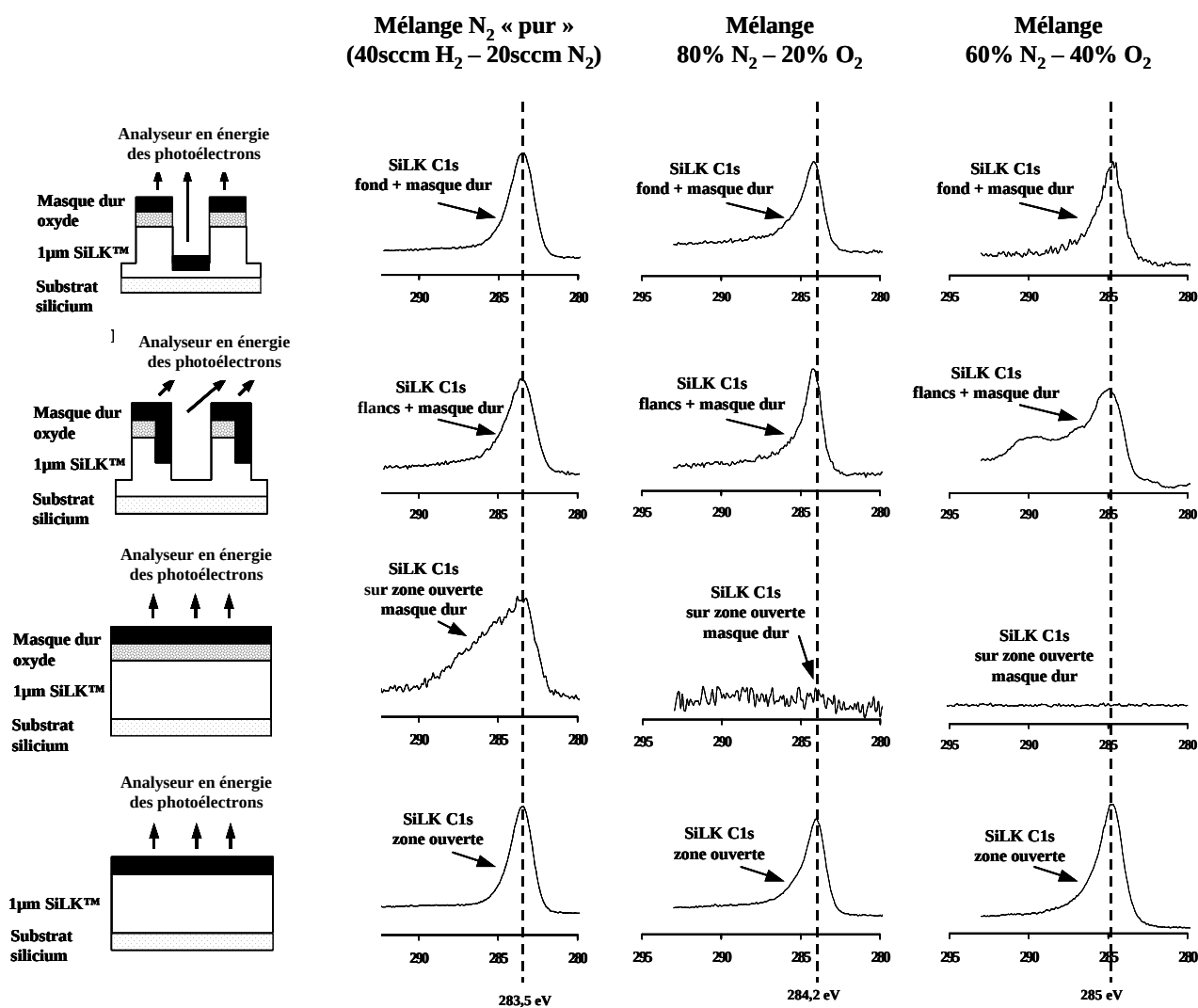


figure 4-29 - Récapitulatif des spectres XPS C1s enregistrés sans le canon à électrons, avec les trois mélanges N₂/O₂ (0%, 20% et 40% d'oxygène) employés pour la gravure des structures XPS ($P_s = 1500$ W, $P_{\text{bias}} = 300$ W, $P = 2$ mTorr, 40-50 sccm de flux total, $T = 20^\circ\text{C}$).

Tout d'abord, nous pouvons voir sur la figure 4-29 que, dans le cas de la chimie de gravure sans oxygène, l'ensemble des pics C1s provenant des flancs, fonds, sommets masque oxyde et substrat zone ouverte SiLK sont situés à 283.5 ± 0.1 eV. De plus, la composition en carbone graphite de la couche analysée par XPS sur ce masque, reportée tableau 4.9, peut nous renseigner sur l'épaisseur de dépôt de résidus de gravure à partir d'un calcul identique à celui mené pour les estimations d'épaisseurs de SiLK graphité du tableau 4.7. L'épaisseur du dépôt de résidus de gravure présent sur le masque dur, de nature carbone clairement graphite, est ainsi de 20 ± 5 Å. Nous pouvons aussi remarquer que la contribution du carbone des sommets des lignes pour les enregistrements C1s des fonds + sommets et C1s des flancs + sommets représentent moins d'un quart des pics C1s totaux pour ces deux configurations. Les positions de ces deux pics restent donc principalement liées à la nature du SiLK présent sur le fond et les flancs des structures, où la position C1s du SiLK sont situés à 283.5 eV. L'épaisseur de la couche carbone graphite sur ces deux dernières surfaces est respectivement de 59 ± 6 Å et 80 ± 12 Å, à partir des pourcentages de SiLK graphité trouvés et reportés tableau 4.9 (calcul d'épaisseur SiLK graphité idem à celui du tableau 4.7). Ceci nous indique que toutes les surfaces SiLK des structures sont graphitées, avec un dépôt de résidus de gravure graphités sur le masque dur oxyde et sur les flancs des lignes. Enfin, pour l'enregistrement du pic C1s sur la surface ouverte masque dur oxyde, nous constatons que le dépôt sur les surfaces directement exposées au plasma de gravure intervient même sous fort bombardement ionique, démontrant la forte non volatilité et le fort coefficient de collage des résidus de gravure SiLK. Pour la nature chimique de ce dépôt, la décomposition spectrale du pic C1s enregistré sur le masque oxyde (figure 4-29) et la composition de la couche analysée par XPS sur cette surface est indiquée dans le tableau 4.10, avec un dépôt de résidus de gravure comprenant environ 18% de carbone et 32% d'azote, de composition proche de CN_2 .

Zone analysée	C1s	N1s	O1s	Si2p
zone ouverte SiLK	91.2%	8.8%	-	-
zone ouverte masque dur oxyde	17.8%	32.3%	35.2%	14.7%
zone ligne = espace = $0.8 \mu\text{m}$ (L:S=1:1)				
fond des structures SiLK (mode parallèle)	60.8%	5.7%	-	-
sommets du masque dur oxyde	2.4%	7.5%	14.9%	8.8%
zone ligne = espace = $0.8 \mu\text{m}$ (L:S=1:1)				
flancs des structures SiLK (mode perpendiculaire)	27.1%	1.6%	-	-
flancs et sommets du masque dur oxyde	5.3%	19.2%	23.9%	10.5%

tableau 4.10 – Composition chimique des surfaces des structures après gravure en chimie $\text{H}_2\text{-N}_2$ (67% H_2 - 33% N_2).

Pour la chimie de gravure contenant 20% d'oxygène, les positions des pics C1s sont situées à des énergies de liaison de 284.0 ± 0.1 eV, ce qui indique la nature plutôt graphitée du SiLK présent au fond et sur les flancs des structures, mais avec des contributions SiLK non graphite sans doute supérieures à celles qui sont constatées dans le cas de la chimie azote « pur ». L'épaisseur de la

couche graphite présente sur le fond et les flancs des structures est de 50 ± 10 Å (cf. tableau 4.9). Ceci indique que pour cette chimie, l'épaisseur de SiLK graphité sur le fond et les flancs des structures a diminué, avec respectivement une augmentation de la vitesse de gravure de cette couche sur le fond des structures par l'oxygène du mélange gazeux et un plus faible dépôt de résidus de gravure SiLK sur les flancs. Sur le masque dur oxyde, le dépôt de résidus de gravure n'est quasiment plus détectable (0.2% du signal C1s total, cf. tableau 4.11), même s'il a encore lieu, comme il est possible de le voir sur la figure 4-29 et sur le tableau 4.11 où est reportée la composition chimique de la couche analysée par XPS sur la zone ouverte masque oxyde.

Enfin, pour la chimie de gravure contenant 40% d'oxygène, la position d'origine des pics C1s enregistrés se situe à 284.2 ± 0.1 eV sur toutes les surfaces des structures (y compris la zone ouverte SiLK), alors qu'un enregistrement en mode « twin » sur zone ouverte SiLK indique une position en énergie de liaison de 285.0 ± 0.1 eV pour le pic C1s. Ainsi toutes les positions sont corrigées de 0.8 eV vers les plus fortes énergies de liaison à 285.0 ± 0.1 eV sur la figure 4-29 (L'origine de cette charge négative de la zone analysée en mode « mono » peut être explicable par un niveau d'émission d'électrons secondaires localement plus important par rapport à un enregistrement en mode « twin »). Nous retrouvons, au fond des structures SiLK gravées, la nature non graphitée du SiLK telle qu'elle a été vue pour la gravure SiLK pleine tranche sur substrat silicium, avec une épaisseur de SiLK graphité superficielle inférieure à 5 Å. En parallèle, le carbone n'est plus du tout détecté sur la zone ouverte masque dur oxyde. Il n'est quasiment plus détecté non plus de résidus de gravure SiLK graphite sur les flancs des structures, montrant ainsi la forte corrélation entre production de résidus de gravure SiLK non volatils et passivation des flancs par ces mêmes résidus de gravure carbonés.

Zone analysée	C1s	N1s	O1s	Si2p
zone ouverte SiLK	79.6%	14.4%	6.1%	-
zone ouverte masque dur oxyde	0.6%	7.5%	53%	38.9%
zone ligne = espace = 0.8 µm (L:S=1:1)				
fond des structures SiLK (mode parallèle)	51.5%	10.1%	4.5%	-
sommets du masque dur oxyde	0.2%	1.7%	18.4%	13.6%
zone ligne = espace = 0.8 µm (L:S=1:1)				
flancs des structures SiLK (mode perpendiculaire)	46.7%	8.2%	-	-
flancs et sommets du masque dur oxyde	0.1%	3.9%	24.3%	16.6%

tableau 4.11 - Composition chimique des surfaces des structures après gravure en chimie N₂-O₂ (80%N₂ - 20%O₂).

De plus, nous pouvons remarquer sur l'enregistrement C1s du carbone en mode perpendiculaire, figure 4-29, qu'une contribution carbone située à 290 eV s'ajoute au pic C1s localisé à 285 eV provenant des flancs des structures. Cette contribution provient sans doute du faible dépôt de résidus de gravure présent sur les flancs du masque oxyde. Le fait qu'elle ne soit plus confondue avec celle de la couche de carbone analysée provenant des flancs SiLK des structures peut être expliqué par le fait que le dépôt des résidus de gravure SiLK sur le masque oxyde n'est plus d'une épaisseur suffisante pour écouler les charges présentes sur le masque oxyde.

Zone analysée	C1s	N1s	O1s	Si2p
zone ouverte SiLK	83.5%	9.3%	7.2%	-
zone ouverte masque dur oxyde	-	1.4%	56.8%	41.9%
zone ligne = espace = 0.8 μm (L:S=1:1) fond des structures SiLK (mode parallèle)	46.9%	4.6%	2.3%	-
sommets du masque dur oxyde	-	1.6%	23.6%	17.3%
zone ligne = espace = 0.8 μm (L:S=1:1) flancs des structures SiLK (mode perpendiculaire)	18.7%	2.1%	< 1%	-
flancs et sommets du masque dur oxyde	2.3%	1.9%	44.7%	29.4%

tableau 4.12 - Composition chimique des surfaces des structures après gravure en chimie $\text{N}_2\text{-O}_2$ (60% N_2 - 40% O_2).

Afin de compléter l'étude en analyse topographique chimique, nous pouvons remarquer les faits suivants : sur le tableau 4.10, l'analyse de la surface du masque dur en chimie dépourvue d'oxygène indique que le masque dur oxyde est moins perturbé par le bombardement ionique N_2^+ et N^+ (rapport O/Si proche de 2, avec un dépôt de résidus de gravure évitant l'exposition directe du masque au bombardement ionique) que dans le cas d'une chimie de gravure utilisant 20% d'oxygène, tableau 4.11. De plus, l'azote détecté reste quasi uniquement lié au carbone ; aucun double pic n'est constaté sur le pic N1s de l'azote enregistré sur le masque dur oxyde après gravure en chimie purement azote. Ceci montre donc que la composition du dépôt de résidus de gravure carboné sur le masque dur oxyde est proche de CN_2 , comme il a déjà été précisé dans le paragraphe précédent. Ce dépôt de résidus carbonés diminue fortement avec la présence de 20% d'oxygène dans le mélange N_2/O_2 (seules des traces de carbone sont détectées sur la zone ouverte masque dur) pour disparaître avec une chimie de gravure comprenant 40% d'oxygène. Pour la chimie azote « pur », le tableau 4.10 indique aussi que le dépôt intervient sur toutes les surfaces des structures, i.e. flancs et sommets des structures.

D'autre part, le tableau 4.10, le tableau 4.11 et le tableau 4.12 montrent que, si la graphitisation du fond des motifs est voisine de celle des zones ouvertes SiLK comme vu précédemment, il en est de même pour la composition chimique de ces deux surfaces analysées, pour toutes les chimies de gravure utilisées.

Enfin, l'analyse de la composition chimique du SiLK graphite présent sur les flancs des motifs après gravure en N_2/H_2 nous indique que cette couche de passivation comprend un taux d'azote plus faible que le dépôt de résidus de gravure SiLK présent sur le masque dur (directement soumis au bombardement des espèces azote du plasma). Il est à noter qu'aucune contribution oxygène n'est détectée dans cette couche de passivation présente sur les flancs, sauf dans le cas de la chimie de gravure contenant 40% d'oxygène dans le mélange N_2/O_2 . Pour cette dernière chimie de gravure, la concentration d'azote présente sur la surface des flancs des motifs est environ deux fois moins importante qu'avec l'utilisation de la chimie 20% O_2 /80% N_2 , indiquant là aussi qu'un plus faible taux de graphitisation du SiLK détecté sur les flancs ($17\pm 2\%$) s'accompagne d'une plus faible passivation de ceux-ci par les résidus de gravure.

4.3 Bilan final

Cette première étude a permis de dégager les principales caractéristiques des mécanismes de gravure du SiLK en chimie N_2/O_2 . Ces caractéristiques de gravure sont généralisables à l'ensemble des polymères organiques potentiellement intégrables comme isolant dans les niveaux intermétalliques des circuits intégrés. Nous avons montré que :

1. le SiLK possède un seuil de gravure ionique réactive très faible, inférieur à l'énergie de bombardement ionique du potentiel flottant, ce qui en fait un matériau très sensible à la gravure latérale par les espèces réactives du plasma. La « graphitisation » du SiLK apparaît avec les utilisations d'un fort bombardement ionique et d'une chimie appauvrie en oxygène (moins de 40% d'oxygène dans le mélange N_2/O_2)
2. cette graphitisation du SiLK est aussi à la base de la passivation des flancs ; Lorsqu'une forte graphitisation de la surface du SiLK existe, il a été constaté une forte corrélation entre :
 - la formation et la présence de résidus de gravure de type C_xN_y peu volatils dans la phase gazeuse du plasma
 - l'obtention de profils de gravure plus anisotropes
 - la présence concomitante d'une couche SiLK graphitée sur les flancs, fonds et sommets des structures gravées
 - une augmentation de l'épaisseur de la couche de passivation SiLK graphite avec l'appauvrissement de la concentration en oxygène du mélange N_2/O_2 .

Il a aussi été vu que la concentration de ces résidus de gravure dans la phase gazeuse suit une loi de pulvérisation physique. De plus, l'azote détecté est quasi uniquement lié au carbone et aucune contribution oxygène n'est détectée dans la couche de passivation (l'oxygène formant des résidus de gravure volatils avec le carbone qui ne peuvent se déposer sur les flancs), ce qui va dans le sens de la formation d'une couche de passivation à partir de résidus de gravure peu volatils. Enfin, les cinétiques de gravure du SiLK graphité sont deux à trois fois plus faibles que celles du SiLK. Tout ceci explique que, lorsque des conditions graphitisantes sont utilisées, les cinétiques de gravure du SiLK sont plus faibles, avec parallèlement l'obtention d'une meilleure passivation des flancs et le dépôt d'une couche de passivation SiLK graphité plus résistante à la gravure latérale.

A l'opposé, l'enrichissement du mélange N_2/O_2 en oxygène (40% et plus) diminue fortement la présence des résidus de gravure non volatils qui sont à l'origine de la passivation des flancs des structures ; Cet enrichissement augmente notablement les cinétiques de gravure, avec la formation de produits de gravure volatils de type CO, CO_2 , et la couche de SiLK graphité est gravée dès sa formation, limitant la pulvérisation de résidus de gravure SiLK graphite. Le dépôt de résidus graphite ne peut donc avoir lieu et n'est quasiment plus détecté sur les flancs. La gravure s'accompagne alors d'une plus forte déformation des profils des structures. Ces conditions de gravure non graphitisantes ne peuvent plus permettre la passivation des flancs et l'obtention de profils anisotropes.

Ces études sur les mécanismes de gravure SiLK ont aussi permis d'exposer la rupture technologique entre la gravure du SiLK et la gravure oxyde : Là où la gravure oxyde ne nécessitait pas de passivation des flancs, du fait de son fort seuil de gravure ionique réactive, la gravure latérale des flancs SiLK apparaît comme un problème majeur. Par contre, les problèmes d'ARDE et d'arrêt de gravure, propres à la gravure oxyde, ne sont plus cruciaux pour la gravure du SiLK du fait de son très faible seuil de gravure ionique réactive et de sa chimie de gravure non polymérisante.

Ce chapitre s'est donc limité aux solutions (passivation) qui permettent de traiter les conséquences du bow. Le prochain chapitre va s'attacher à remonter aux causes de la formation de ce bow, avec l'identification du/des mécanismes responsables de celui-ci.

Chapitre 5

Mécanismes responsables du “ bow ”

Le chapitre précédent a abordé l'étude des modifications structurales et chimiques du matériau SiLK lors de sa gravure plasma. Ces études avaient pour finalité la compréhension des mécanismes de passivation des flancs des structures par le dépôt de résidus de gravure carbonés.

Ce chapitre complète l'étude de la passivation des flancs à partir de l'évolution de la formation du bow en fonction du temps de gravure et de la chimie utilisée. L'impact d'autres sources de carbone provenant soit d'un matériau déposé sur l'échantillon (comme le masque résine), soit du plasma (par l'ajout de CH_4 par exemple) sera étudié. D'autre part, l'identification des causes à l'origine de la formation du bow est abordée afin de déterminer quel est le phénomène prépondérant dans sa formation, parmi les trois phénomènes avancés dans la littérature pouvant être potentiellement responsables de son apparition :

- la température transverse des ions (composante de vitesse perpendiculaire à la surface des flancs des structures, ou parallèle à la tranche silicium)
- la déflexion des ions sur la facette du masque, quand celle-ci apparaît au cours de la gravure
- la déflexion des ions induite par les charges électrostatiques présentes sur les surfaces des structures

Pour ces trois cas, il s'agit d'une gravure des flancs des motifs par des ions dont la trajectoire n'est pas perpendiculaire à la tranche, ou par des ions déviés de leur trajectoire perpendiculaire à la surface de la tranche, qui arrivent en incidence rasante sur les flancs des structures. Les solutions potentielles qui permettent de minimiser la ou les causes de la formation du bow seront aussi abordées.

5.1 Minimisation de l’amplitude du bow au cours de la gravure

5.1.1 échantillons utilisés et définition des mesures utilisées

Les structures gravées au cours de cette étude sont des trous de contact obtenus par lithographie e-beam ; Ces structures présentent le plus fort facteur d’aspect et sont celles dans lesquelles le bow est le plus accentué comparativement aux tranchées. Le descriptif de l’empilement technologique utilisé est décrit section 2.2.1.2, p. 49. Dans le cas général, la résine présente sur le masque dur n’est pas retirée par un procédé de retrait sélectif avant gravure du SiLK (cf. section 2.2.2.2), sauf dans le cas où l’influence de la résine sur la formation du bow est spécifiquement étudiée. L’ensemble des expériences ont été menées en partenariat avec l’équipe gravure du CEA-LETI.

Les échantillons ont été gravés dans la LAM 9100, décrite section 2.2.3, et dans la DPS 5200, décrite section 2.2.2.1. Dans le cas de l’utilisation de la LAM 9100, les conditions plasma standard sont : 1250 W de puissance injectée dans la source, 250 W de puissance de polarisation du substrat, 25 sccm N₂, 5 sccm O₂, une température de substrat régulée à 20°C, et une pression de travail de 7 mTorr. Lorsque du méthane est ajouté à la chimie de gravure, les conditions de gravure restent identiques aux précédentes, avec un mélange 35 sccm N₂, 5 sccm O₂ et 10 sccm CH₄. Pour la DPS 5200, le procédé de gravure standard est : 1000 W de puissance injectée dans la source, 250 W de puissance de polarisation du substrat, 20 sccm N₂, 5 sccm O₂, une température de substrat régulée à 20°C, et une pression de travail de 5 mTorr. Toutes ces conditions de gravure correspondent aux conditions donnant les meilleurs profils de gravure avec chacun des réacteurs utilisés.

Pour évaluer l’amplitude de bow en cours de procédé, les échantillons sont gravés partiellement, avec des temps de procédé fixes croissants, avant observation en coupe par microscopie électronique.

Les dimensions critiques (mesures « CD ») utilisées pour caractériser l’évolution du bow au cours de la gravure, sont reportées à la figure 5-1, où :

- « CD Top » est le diamètre du trou de contact au niveau du masque dur oxyde,
- « CD Bow » est le diamètre du trou de contact au niveau où l’amplitude du bow est maximale,
- « ED » (« ED », pour Etched Depth) est la mesure de la profondeur gravée à partir de l’interface SiLK – masque oxyde,
- et « Bow position » est la position de l’amplitude maximale du bow par rapport au fond du trou de contact.

Pour l’ensemble de ces distances, l’incertitude de mesure est de 5 nm.

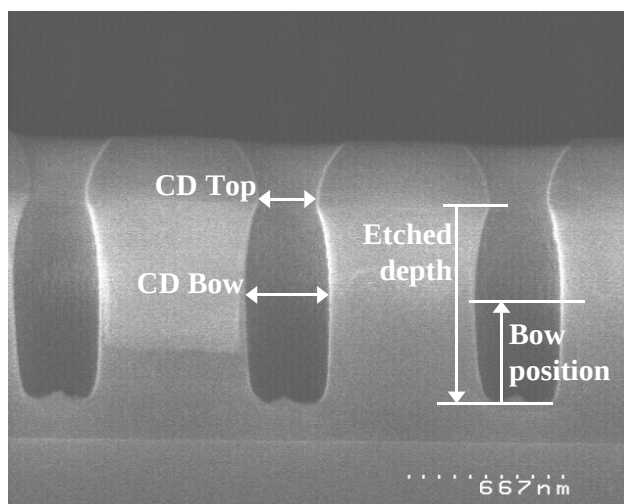


figure 5-1 – Vue en coupe, par microscopie électronique à balayage, de trous de contact après gravure partielle, avec le report des principaux paramètres de mesures utilisés pour la caractérisation de l'évolution du bow.

5.1.2 Suivi des cinétiques de formation du bow en cours de procédé

Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre, l'étude qui va suivre vient en complément de ce qui a été vu Chapitre 4 sur les mécanismes de graphitisation du SiLK. Nous savons qu'il existe une forte corrélation entre :

- l'utilisation d'une chimie de gravure présentant une forte composante de gravure physique (20% O₂ et moins dans le mélange N₂/O₂),
- le phénomène de graphitisation du SiLK,
- la présence de résidus de gravure peu volatils de type C_xN_yH_z dans la phase gazeuse du plasma,
- une couche de passivation plus épaisse formée par le dépôt de ces résidus de gravure,
- et l'obtention de profils de gravure anisotropes où le phénomène de bow est minimisé.

Ainsi, la graphitisation de la surface du SiLK, dont l'épaisseur résulte d'une compétition entre l'établissement de la graphitisation elle-même à la surface par impact du bombardement ionique (composante physique de la gravure) et la gravure de cette couche par formation de produits de gravure volatils (composante chimique de la gravure), permet l'obtention d'une surface SiLK appauvrie en hydrogène et principalement constituée de carbone et d'azote au fond des structures. Nous avons déjà dit que cette modification de la surface SiLK est à la base de la formation de résidus de gravure peu volatils, qui sont pulvérisés dans la phase gazeuse par le bombardement ionique.

De plus, comme la surface des flancs des motifs n'est pas directement soumise à ces fortes énergies de bombardement ionique (de l'ordre de quelques centaines d'eV), nous avons conclu que les couches analysées par XPS (de l'ordre de 50 Å ou plus) présentes sur les flancs des structures ne peuvent provenir que du dépôt des résidus de gravure, soit directement par pulvérisation à partir du fond des motifs, soit par dépôt à partir de la phase gazeuse du plasma.

Enfin, précisons que la résine présente au sommet des structures, qui est aussi un polymère hydrocarboné sujet à la graphitisation (cf. section 4.1.2.2 p. 93), subit à peu près les mêmes

dégradations que le SiLK en cours de gravure. A l'instar de la gravure du SiLK, le bombardement ionique permet la pulvérisation dans la phase gazeuse de grandes quantités de résidus de gravure carbonés peu volatils (la résine recouvrant 90% de la surface de la tranche exposée au plasma de gravure). Ceux-ci contribuent à la passivation par dépôt isotrope à partir de la phase gazeuse du plasma.

Les études précédentes ont concerné uniquement la relation entre passivation et graphitisation. Elles permettaient la réduction du bow sans identifier les causes qui sont à l'origine de ce phénomène. Afin de compléter ce manque, l'étude des cinétiques de formation et de morphologie du bow en cours de gravure représente un moyen simple pour une première compréhension des mécanismes de formation du bow.

5.1.2.1 Premières constatations expérimentales

Par exemple, la figure 5-2 représente l'évolution de l'amplitude du bow (égale à « CD Bow » moins « CD Top ») en fonction du temps de gravure, pour des dimensions critiques de trous de contact (« CD Top ») comprises entre 100 et 200 nm (Remarque : pour les contacts de 50 et 75 nm, l'amplitude de bow correspond au pas du réseau de trous de contact, ce qui entraîne de fait la destruction des structures, qui ne sont alors pas mesurables). Les instants où se produisent la fin de la gravure du masque résine et la fin de gravure du SiLK présent au fond des contacts sont aussi reportés sur la figure 5-2, à gauche. Sur cette figure, nous observons que :

- la fin de la gravure de la résine entraîne une augmentation de l'amplitude de bow plus prononcée qu'entre 0 et 60 s de gravure (où la résine est encore présente sur le masque oxyde),
- puis la formation du bow semble ralentir entre la fin de la gravure résine (à 90 s) et la fin de la gravure SiLK (à 130 s).
- A la fin de la gravure SiLK, une seconde forte augmentation de l'amplitude de bow se produit,
- suivie à nouveau par une quasi stabilisation de l'amplitude du bow pendant la surgravure (au-delà de 130 s), après que le fond des structures soit atteint.

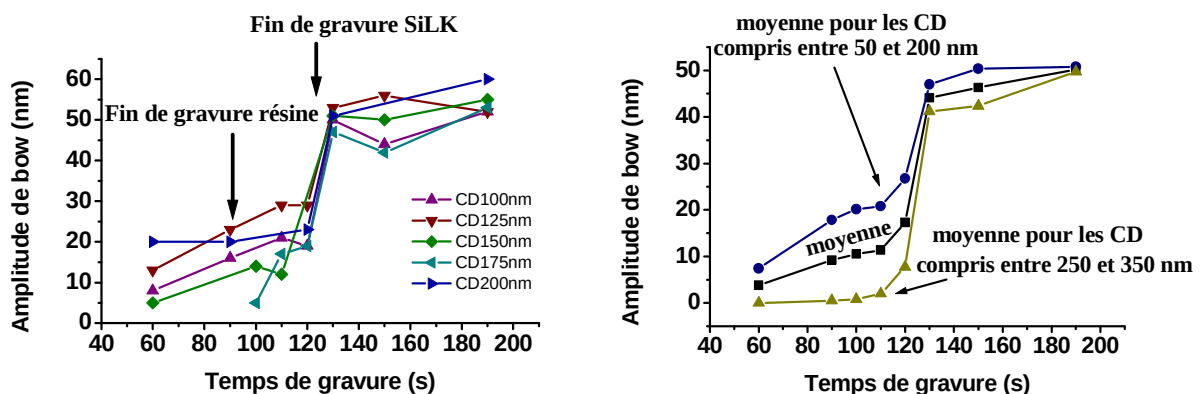


figure 5-2 – Amplitude de bow en fonction du temps de gravure dans la LAM 9100 (procédé de gravure contact standard en chimie N_2/O_2)

La représentation de la dérivée de l'amplitude du bow en fonction du temps, figure 5-3, montre de façon plus explicite qu'il se produit deux accélérations de la vitesse de formation du bow au cours de la gravure des trous de contact. Ces deux accélérations se situent à la fin de la gravure résine et à la fin de la gravure du SiLK, et sont toutes deux également suivies d'un ralentissement de la formation du bow.

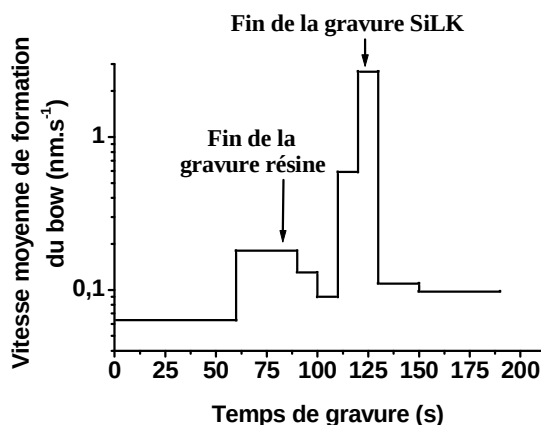


figure 5-3 – Vitesse de formation du bow en fonction du temps de gravure dans la LAM 9100 (procédé de gravure contact standard sans méthane ajouté au mélange gazeux)

Les mesures expérimentales montrent par conséquent au moins deux phénomènes particuliers :

- l'accélération de la formation du bow lorsqu'une source de carbone s'épuise (résine au bout de 90 s puis SiLK au bout de 120 s de gravure avec le procédé de gravure contact en chimie N_2/O_2),
- et le ralentissement de la formation du bow après l'accélération liée à l'épuisement d'une source de carbone (entre 90 et 110 s après la fin de la gravure du masque résine, et au delà de 130 s après la fin de la gravure du SiLK).

Pour le premier point, les résultats de ces mesures, figure 5-2, montrent qu'il se produit une très forte augmentation de l'amplitude du bow au moment de la fin de la gravure SiLK, avec un doublement rapide de cette amplitude (passage de 20 à 50 nm d'amplitude de bow pour les contacts de diamètres inférieurs à 200 nm) lorsque le procédé bascule en régime de sur-gravure. La figure 5-2 montre aussi que l'accélération de formation du bow est nettement moins marquée lors de la fin de la gravure du masque résine (à 90 s de gravure), avec une augmentation de l'amplitude de bow de l'ordre de 5 à 10 nm pour les contacts de diamètres inférieurs à 200 nm. Le fait que la formation du bow soit beaucoup plus importante à la fin de la gravure SiLK qu'à la fin de la gravure du masque résine nous indique que le déséquilibre dépôt (d'une couche de passivation) / gravure est nettement plus important à la fin de la gravure SiLK. Cependant, le second point ne va pas dans le sens d'un maintien de la vitesse de formation du bow après l'épuisement d'une source de carbone (résine au sommet ou SiLK au fond des structures), alors que les contributions au dépôt et à la gravure devraient être stables.

De plus, si à première vue le dépôt de produits carbonés provenant de la résine et du SiLK semblent jouer le rôle principal dans la limitation de la formation du bow, comment expliquer la

plus forte augmentation de la vitesse de formation du bow à la fin de la gravure SiLK par rapport à la fin de la gravure résine, alors que le fond des structures ne représente que 10% de la surface de l'échantillon exposée au plasma (à comparer aux 90% de la surface de l'échantillon recouverte de résine). Il n'est donc pas possible d'écarter l'hypothèse d'un phénomène augmentant l'importance de la gravure des flancs dans le déséquilibre dépôt/gravure, sans une analyse fine des phénomènes qui peuvent conduire à une augmentation de cette déformation des profils à la fin de la gravure résine et SiLK. Pour expliquer si les mécanismes de formation du bow sont soit dus à une forte augmentation de la gravure, soit dus à une forte diminution du dépôt, il reste donc à identifier quelles sont les raisons qui conduisent à cette plus forte augmentation du bow à la fin de la gravure SiLK, et quelles sont les raisons qui entraînent un ralentissement de la formation du bow aux moments où les contributions dépôt/gravure devraient être stationnaires. Afin de répondre à ces deux questions, les sections suivantes présentent une discussion critique des phénomènes observés, à partir des mesures expérimentales. Cette discussion cherche « simplement » à préciser si c'est plutôt l'augmentation de la gravure ou la diminution du dépôt qui joue un rôle principal dans l'évolution du bow.

5.1.2.2 Phénomènes de gravure intervenant dans l'augmentation du bow :

Une forte augmentation du bow à la fin de la gravure SiLK (à 120s sur la figure 5-3) peut principalement être attribuée soit :

1. à la modification de la répartition des charges électrostatiques dans les structures
2. au fort facteur d'aspect atteint en fin de gravure SiLK
3. à des phénomènes de microloading (cf. section 7.2.4 p. 179)
4. à la réflexion d'espèces réactives sur le substrat silicium du fond des structures après la fin de la gravure SiLK

Pour la première explication possible, il apparaît normal que le fait de déboucher sur la surface conductrice du substrat silicium puisse produire un brutal changement de la répartition des charges électrostatiques dans les motifs, avec une diminution de la charge positive présente au fond des structures, et donc entraîne une plus faible déflexion des ions vers les flancs. Mais ceci ne va pas dans le sens d'une accélération de la composante gravure, et ne peut donc pas participer à l'augmentation de la formation du bow.

Pour la deuxième explication possible, la figure 5-3 montre que la vitesse de formation du bow est lente (inférieure à 0.1 nm.s^{-1}) et que cette vitesse ralentit en fonction du temps, tandis que le facteur d'aspect augmente en fonction du temps après la fin de la gravure du masque résine. De plus, la brutale accélération de formation du bow en fin de gravure SiLK se produit alors que le facteur d'aspect n'augmente plus, comme le montre le passage e sur la figure 5-4, et l'augmentation du facteur d'aspect ne peut être rendu responsable de l'augmentation de la formation du bow (au travers du rôle qu'il peut jouer par exemple dans les phénomènes de déflexion des ions par les charges électrostatiques présentes dans les structures si ces phénomènes existent). La forte augmentation de l'amplitude de bow à la fin de la gravure SiLK ne peut donc pas non plus être imputée au fort facteur d'aspect atteint

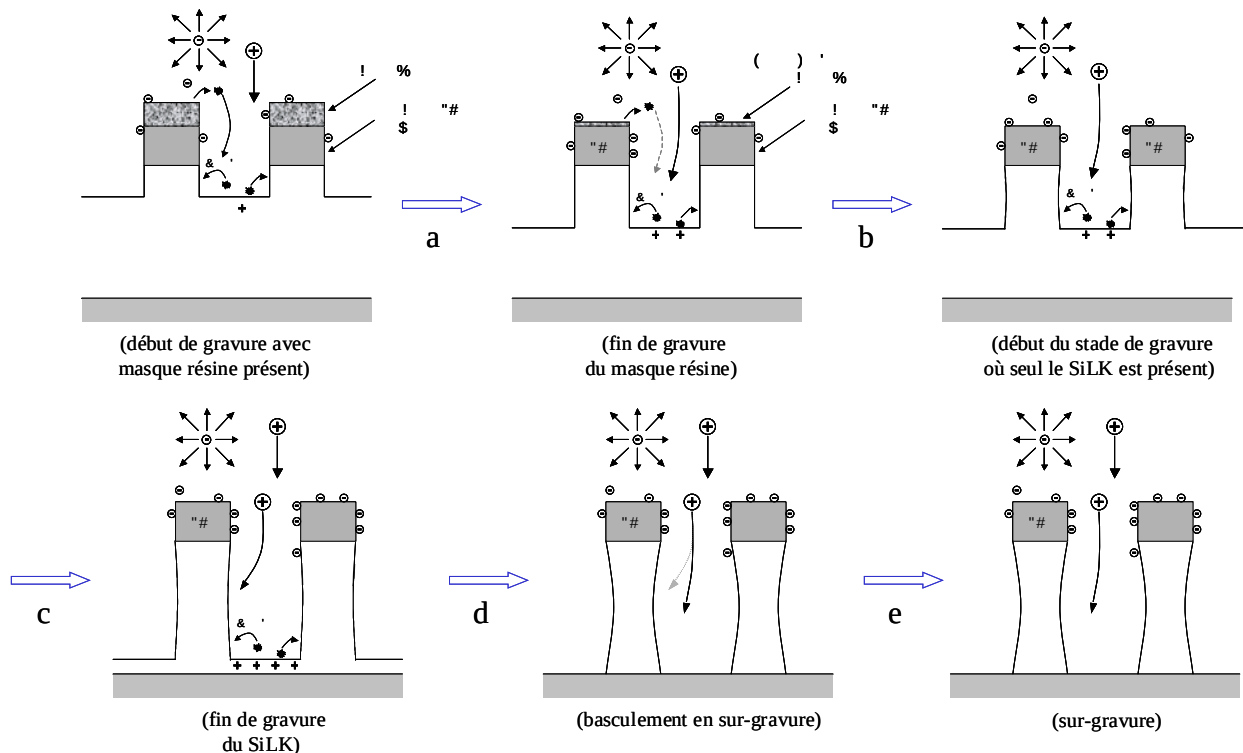


figure 5-4 – illustration de différentes étapes de la gravure des structures SiLK :

- a) au cours de la présence du masque résine (entre 0 et 60s de gravure sur la figure 5.3)
- b) à la fin de la gravure du masque résine (entre 60s et 90s de procédé)
- c) au cours de la gravure du SiLK sans masque résine (entre 90s et 110s de procédé)
- d) à la fin de la gravure du SiLK au fond des structures (entre 110s et 130s de procédé)
- e) au cours de la sur-gravure, lorsque le SiLK n'est plus présent au fond des structures (entre 130s et 180s de procédé).

Pour la troisième possibilité (microloading), la disparition les unes après les autres des sources de carbone participant à la passivation devrait produire une augmentation, ou au pis un maintien, de la vitesse de formation du bow, sans ralentissement. Or la figure 5-3 montre un très fort ralentissement de la vitesse de formation du bow après la fin de la gravure de la résine (passage c sur la figure 5-4) et du SiLK (passage e sur la figure 5-4). Les phénomènes de microloading ne peuvent donc pas non plus expliquer ce qui est observé.

Pour la dernière possibilité, la réflexion d'espèces réactives sur le silicium, si elle a lieu, doit normalement intervenir toujours de la même manière après la fin de la gravure du SiLK (passage e sur la figure 5-4). Cette réflexion devrait donc dans cette hypothèse toujours induire la même vitesse de gravure des flancs. Or la vitesse de formation du bow après la fin de cette gravure SiLK décroît très rapidement, de plus d'un ordre de grandeur (passage de plus de 1 nm.s^{-1} à 0.1 nm.s^{-1} vers 130 s de gravure). La réflexion d'espèces réactives sur le silicium vers les flancs, à la fin de la gravure SiLK, ne peut donc pas être un phénomène majoritairement responsable d'une forte accentuation du bow.

Pour ce qui est de l'augmentation du bow à la fin de la gravure résine, les explications sont les mêmes que les deuxième et troisième explications décrites pour la fin de la gravure SiLK, avec un très faible changement du facteur de forme au moment de la première accélération de la formation du bow, à 75 s de gravure sur la figure 5-3. Le passage d'un masque de résine graphitée (pour les conditions plasma N_2/O_2 utilisées), relativement conducteur, à un masque oxyde isolant peut être suspecté d'augmenter la présence de charges électrostatiques au sommet des structures, ce qui

pourrait expliquer la première accélération de la formation du bow, mais qui n'explique pas son ralentissement au bout de 100 s de gravure.

Ainsi, aucun phénomène ne peut être potentiellement principalement responsable d'une forte augmentation de la gravure latérale des structures, et expliquer une augmentation de la vitesse de formation du bow. Ce paragraphe montre au final que seule la diminution du dépôt d'espèces passivantes sur les flancs des structures explique l'augmentation de la vitesse de formation du bow.

5.1.2.3 Phénomènes intervenant dans la limitation du bow

La figure 5-3 montre que le déséquilibre dépôt-gravure conduit à une variation de la vitesse de formation du bow d'environ 0.15 nm.s^{-1} à la fin de la gravure du masque résine, alors que la vitesse de gravure peut être considérée constante, ou au pis augmentant (augmentation de la charge électrostatique du masque oxyde, dans le cas où ces phénomènes de charge seraient importants, avec le passage à un masque oxyde isolant). Nous pouvons donc dire que la contribution du masque résine à la vitesse de dépôt d'une couche de passivation sur les flancs est de 0.15 nm.s^{-1} maximum.

De même, la figure 5-3 montre que le déséquilibre dépôt-gravure conduit à une variation de la vitesse de formation du bow d'environ 2 nm.s^{-1} à la fin de la gravure SiLK, alors que la vitesse de gravure peut être considérée constante, ou au pis diminuant (neutralisation (au potentiel du substrat silicium) du fond des structures avec l'atterrissage de la gravure sur le fond conducteur silicium, dans le cas où ces phénomènes de charge sont importants). Nous pouvons donc dire que la contribution de la pulvérisation de produits de gravure SiLK à la vitesse de dépôt d'une couche de passivation sur les flancs est de 2 nm.s^{-1} minimum.

Ainsi, cette dernière source de carbone joue un rôle beaucoup plus important dans le dépôt d'une couche de passivation que la présence d'un masque résine sur le masque dur oxyde. Reste à expliquer pourquoi 90% de la surface de l'échantillon recouvert de résine organique, soit un réservoir en produits carbonés d'un ordre de grandeur plus important que le SiLK (les 10% d'ouverture restants), contribuent à une vitesse de dépôt d'une couche de passivation d'un ordre de grandeur inférieur au SiLK.

Les hypothèses expliquant que le dépôt de résidus carbonés à partir du masque résine est moins important que le dépôt de résidus carbonés à partir du fond des trous de contact, peuvent être à la fois : 1°) la très forte différence entre les angles solides de collection de produits de gravure par les flancs suivant ces deux sources, et 2°) la possible transformation ou disparition des produits de gravure de la résine dans le plasma (évacuation par pompage de la chambre de gravure, dépôt dans la chambre, recombinaison en produits carbonés plus volatils, etc.). Il existe surtout 2 ordres de grandeur entre les angles solides de collection, par les flancs, des produits carbonés provenant de la pulvérisation du fond des contacts comparativement à ceux provenant de la phase gazeuse.

Cependant, même si cette contribution du masque n'est pas majoritaire, l'absence de masque résine peut réellement devenir critique pour des contacts de dimensions critiques inférieures à 100 nm, comme le montre la figure 5-5 pour des contacts de 75 nm de diamètre ; En effet, lorsque le diamètre du contact considéré diminue, la surface des flancs à passiver diminue proportionnellement au rayon tandis que la surface SiLK au fond des structures diminue proportionnellement au carré de ce rayon. Ceci rend le rôle joué par la passivation à partir des résidus de gravure du masque résine d'autant plus important. Ainsi, quand la gravure (ici menée dans la DPS 5200) est stoppée juste avant la fin de la gravure du masque résine (échantillon comprenant un masque résine, figure 5-5a), aucune déformation de profil n'est observée. Si maintenant la gravure des mêmes trous de contact est menée sans masque résine en début de gravure, avec un arrêt volontaire de gravure pour la même profondeur gravée que dans le cas de la figure 5-5a, les profils de gravure observés figure 5-5b présentent une nette gravure latérale (soit bow tout en haut du contact, soit undercut) sous le masque dur oxyde. La figure 5-2 de droite montre aussi que pour des trous de contact de plus faibles dimensions (inférieures à 200 nm de

diamètre), la formation du bow est plus importante. Ces exemples illustrent la nécessité de combiner plusieurs sources de carbone participant à la passivation pour l'obtention d'une gravure plus anisotrope des structures.

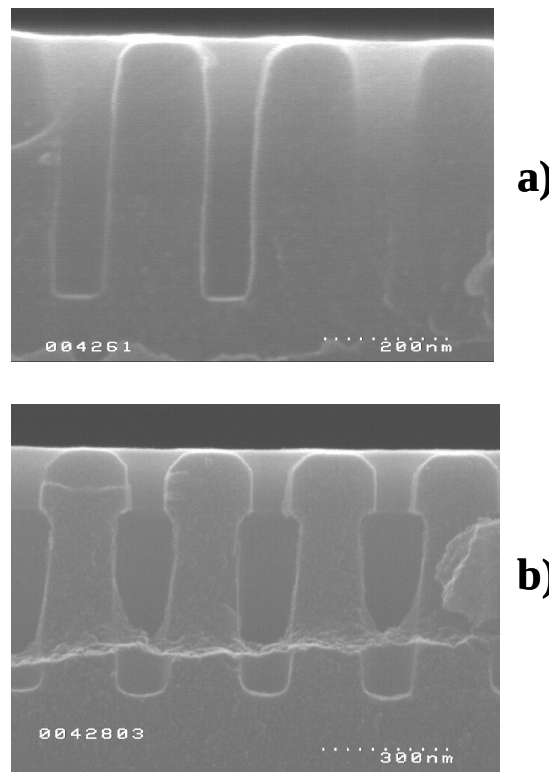


figure 5-5 – Vue en coupe de trous de contact de 75 nm de diamètre gravés avec la chimie standard utilisée dans la DPS 5200. La gravure est volontairement arrêtée à une profondeur de gravure identique : a) avec masque résine présent au départ de la gravure, juste avant la fin de la gravure du masque résine (0.9 μm de résine présent au départ de la gravure), et b) dans le cas où le masque résine est enlevé avant gravure.

5.1.2.4 Explication du ralentissement de la vitesse de formation du bow après épuisement d'une source carbonée

Pour le ralentissement de la gravure après épuisement d'une source de carbone, ni le microloading (qui doit diminuer le dépôt et augmenter le déséquilibre entre dépôt et gravure au cours de la gravure), ni l'augmentation du facteur d'aspect entre la fin de la gravure du masque résine et la fin de la gravure SiLK, ni la réflexion d'espèces sur le fond des structures peuvent expliquer ce ralentissement. La modification de répartition de charges électrostatiques dans les structures n'explique pas non plus le ralentissement de la gravure à la fin de la gravure SiLK et résine, car l'augmentation des charges avec le facteur d'aspect entre 90 et 110 s, et la non modification de l'état de charge et du facteur d'aspect après la fin de la gravure SiLK sont contraires à la diminution de la vitesse de formation du bow entre 90 et 110 s et après 130 s sur la figure 5-3.

L'explication du ralentissement de la gravure après épuisement d'une source de carbone semble surtout être liée à l'existence d'une compétition entre gravure et dépôt, avec une vitesse de dépôt constante et une diminution de la gravure latérale avec la diminution de la part du flux ionique (défléchi vers les flancs) participant à la formation du bow lorsque ce dernier s'accroît au cours de la gravure. L'origine de cette déflexion des ions (ou température ionique transverse) de leur trajectoire (idéalement normale au substrat) sera discutée section 5.2.

5.1.2.5 Film de la formation du bow

Le film de l'évolution de cette compétition entre gravure et dépôt semble être le suivant :

- entre le début et 60 s de procédé (passage a sur la figure 5-4), il y a un déséquilibre environ constant sur les flancs entre dépôt de résidus carbonés et gravure par les ions. A ce stade, les phénomènes d'ombrage des neutres par les motifs voisins et de charge électrostatique peuvent être considérés constants, car la nature des surfaces exposées au plasma est identique et le facteur d'aspect n'est pas modifié (gravure du masque résine et du SiLK à la même vitesse). Le flux et l'angle de déflexion des ions arrivant sur les flancs sont constants, ainsi que le flux des résidus de gravure arrivant sur les flancs des structures. La vitesse de formation du bow correspond à la différence entre la vitesse de gravure des flancs et la vitesse de dépôt de résidus carbonés sur les flancs, qui sont constantes au premier ordre.
- entre 60 et 90 s (passage b sur la figure 5-4), la fin de la gravure du masque résine se produit, et seul le SiLK présent au fond des structures peut être à l'origine de la production des résidus carbonés. La suppression d'une source de carbone crée momentanément une accélération de la gravure des flancs (accélération du déséquilibre entre gravure et dépôt du fait de la diminution de la vitesse de dépôt d'espèces carbonées sur les flancs). Il est aussi possible que le passage d'un masque résine graphitée à un masque oxyde, relativement plus isolant, augmente la charge électrostatique négative localisée au sommet des structures, qui accentue alors la déflexion des ions vers les flancs et augmente finalement aussi la vitesse de gravure des flancs. La figure 5-3 montre que la vitesse de formation du bow est multipliée par 3 par rapport à la période de gravure précédente.
- entre 90 et 110 s (passage c sur la figure 5-4), la nature des surfaces exposées au plasma et la vitesse de dépôt des produits de gravure carbonés sont à nouveau constantes au premier ordre car le facteur d'aspect est peu modifié (variation de 400-450 à 550-600 nm de la profondeur de gravure). Il est remarquable de constater ici que la vitesse de formation du bow diminue au cours de cette période (la différence entre vitesse de gravure et vitesse de passivation des flancs diminue). Cette diminution est imputée à une diminution de la densité d'ions pouvant participer à la gravure des flancs au fur et à mesure que le bow s'accroît, où seuls les ions les plus défléchis par rapport à la normale au substrat peuvent participer à cette gravure.
- entre 110 et 130 s (passage d sur la figure 5-4), la fin de la gravure SiLK intervient, avec la suppression de la dernière source de carbone disponible pour la passivation des flancs. A l'instar de la fin de la gravure du masque résine, la vitesse de dépôt chute (et s'annule ici), ce qui accélère le déséquilibre entre dépôt et gravure sur les flancs. Comme il a été vu au début de la section 0 que le dépôt sur les flancs est principalement originaire d'une pulvérisation directe de produits carbonés du fond des structures, la figure 5-3 montre que la fin de la gravure du SiLK induit une forte et brutale augmentation de la vitesse de formation du bow, supérieure d'un ordre de grandeur à l'augmentation constatée à la fin de la gravure de la résine. Les deux paliers entre 110 et 120s et entre 120 et 130 s sont expliqués par la non uniformité de gravure des structures sur l'ensemble de la tranche.
- entre 130 et 180 s (passage e sur la figure 5-4), après la fin de la gravure SiLK, la nature des surfaces exposées au plasma et la vitesse de dépôt des résidus carbonés sont à nouveau constantes, avec exactement le même facteur d'aspect des structures et la quasi absence de dépôt de résidus carbonés. La figure 5-3 montre que la vitesse de formation du bow diminue au cours de cette période, comme entre 90 et 110 s, après la fin de la gravure résine. Cette diminution est là aussi imputée à la plus faible densité d'ions pouvant participer à la gravure des flancs au fur et à mesure que le bow s'accroît, où seuls les ions les plus défléchis par rapport à la normale au substrat participent à cette gravure.

5.1.2.6 Impact de l'ajout d'une nouvelle source de carbone sur la passivation

Afin d'évaluer l'impact de l'ajout de CH_4 à la chimie N_2/O_2 sur l'évolution du bow, la figure 5-6 représente l'évolution de l'amplitude du bow en fonction du temps de gravure pour des trous de contact de diamètres compris entre 50 et 200 nm, dans les mêmes conditions plasma de gravure que les résultats reportés figure 5-2, hormis l'utilisation d'un mélange gazeux 35 sccm N_2 / 5 sccm O_2 / 10 sccm CH_4 . Les instants où se produisent la fin de la gravure du masque résine et la fin de la gravure du SiLK sont reportés sur la figure 5-6. Cette dernière montre une décroissance significative du bow après la fin de la gravure SiLK (180 s de gravure) par rapport à l'emploi d'une chimie sans méthane, avec une amplitude de bow environ deux fois moindre (25 nm au lieu de 50) pour les contacts de 50 et 75 nm, de diamètre quatre fois moindre (12 nm au lieu de 50) pour les contacts de 100 et 75 nm, et de diamètre dix fois moindre pour les contacts de plus de 150 nm de diamètre. Ainsi, une diminution significative de l'amplitude de bow est observée avec l'ajout de CH_4 dans le mélange N_2/O_2 , et le carbone présent dans le plasma semble largement contribuer à la passivation des flancs.

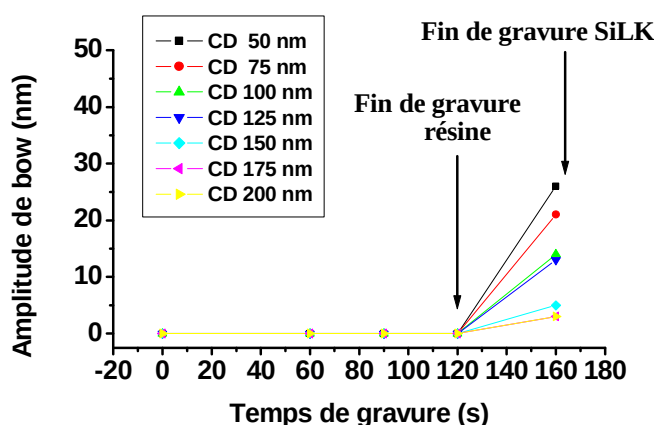


figure 5-6 – Amplitude de bow en fonction du temps de gravure dans la LAM 9100 (procédé de gravure contact standard en chimie $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4$)

En réalité, l'addition de CH_4 dans la phase gazeuse, comme troisième source de produits carbonés, peut participer à la passivation à la fois de manière directe et indirecte : elle permet sans doute l'apport de résidus carbonés à la fois sur les surfaces SiLK et résine, en plus d'un dépôt de résidus carbonés directement à partir de la phase gazeuse. Cet apport limite la consommation de la résine sur le masque et la consommation du SiLK au fond des structures, avec le retardement à 120 s et 160 s des moments où se produisent la fin de la gravure résine et SiLK (cf. figure 5-6), par rapport à une chimie de gravure dépourvue de méthane où elles se produisent à 90 et 130 s (cf. figure 5-2) : nous pouvons voir que le masque résine est maintenu pendant 75% du temps de gravure en chimie $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4$, alors que la fin de gravure du masque résine intervient au bout de 70% de temps de gravure avec l'utilisation de la chimie dépourvue de méthane. L'addition de CH_4 diminue donc à la fois les vitesses de gravure du SiLK et de la résine, et augmente la sélectivité de gravure SiLK / masque résine. Le méthane participe ainsi à la conservation du « réservoir de carbone » constitué par le masque résine, et la figure 5-6 montre que la formation du bow est empêchée par le dépôt de résidus carbonés supplémentaires directement sur les flancs et les fonds des structures jusqu'à la fin de la gravure du masque résine. Après la fin de la gravure du masque résine, le SiLK et le méthane sont les seules sources de carbone disponibles pour la passivation. Le méthane ajouté dans la phase gazeuse continue à contribuer à la passivation des flancs à la fois par dépôt de résidus carbonés à partir de la phase gazeuse, et par l'apport de produits carbonés sur la surface

SiLK au fond des motifs. Ces éléments permettent de ralentir la formation du bow après la fin de la gravure résine par rapport à une chimie de gravure sans CH_4 .

La figure 5-7 ci-dessous résume les différents chemins possibles pour la passivation des flancs en cours de gravure.

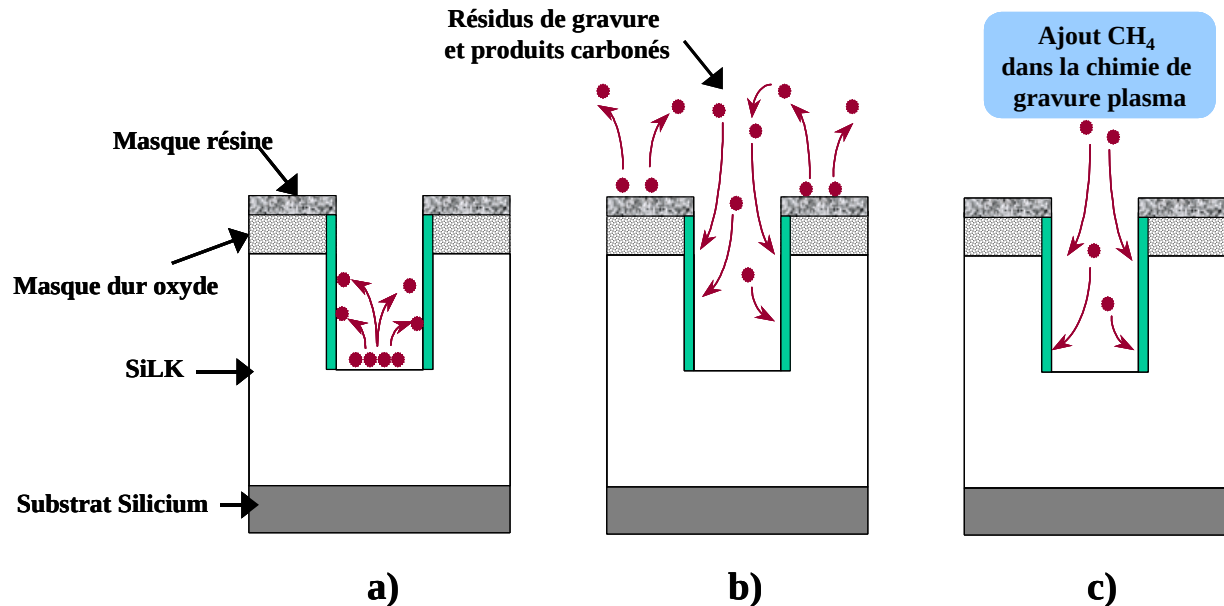


figure 5-7 – Schémas des différentes possibilités de passivation possibles à partir des sources de carbone disponibles, soit dépôt : a) directement par pulvérisation des résidus de gravure SiLK présents au fond des structures, b) à partir de la pulvérisation de résidus de gravure du masque résine, c) à partir des éléments carbonés peu volatils de la phase gazeuse.

5.1.3 Cinétiques de gravure du SiLK dans les trous de contact à fort facteur d'aspect

Ces études vont permettre de caractériser l'évolution des vitesses de gravure de contacts SiLK en fonction du temps de gravure pour différentes tailles de contacts, à l'instar de ce qui a été fait avec l'oxyde section 3.1.4, p. 76. Ces études ont été menées dans la source de gravure LAM 9100, au moyen de la chimie de gravure standard N_2/O_2 indiquée section 5.1.1, p. 134. Les valeurs de dimensions critiques reportées ici sont obtenues au moyen de la microscopie électronique, par la mesure des dimensions caractéristiques (indiquées figure 5-1) des contacts après gravure.

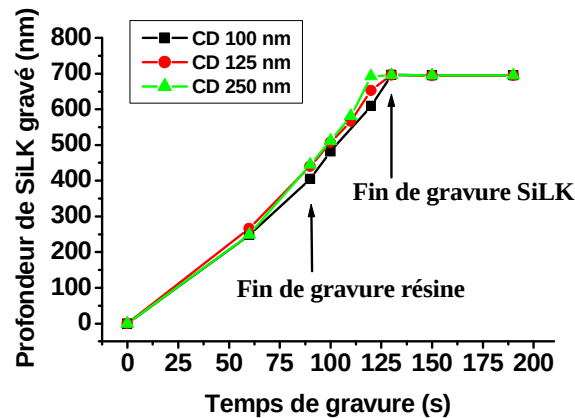


figure 5-8 – Profondeur de SiLK gravée en fonction du temps, pour différentes tailles (CD) de contacts et avec la chimie de gravure standard N_2/O_2 utilisée dans la source LAM 9100. Les incertitudes sur les mesures sont de 5 nm.

La figure 5-8 représente la profondeur de SiLK gravée en fonction du temps pour des dimensions critiques de contact comprises entre 100 et 250 nm. Ce résultat montre que la profondeur gravée est constante en fonction du temps de gravure, quel que soit le diamètre des contacts considérés. Par conséquent, la vitesse de gravure du SiLK dans les contacts est indépendante de la dimension des contacts, et donc indépendante du facteur d'aspect de ces derniers, contrairement à ce qui a été vu dans le cas de la gravure oxyde. Ceci tient au fait que le seuil de gravure ionique réactive du SiLK est très faible (< 10 eV) par rapport au seuil de gravure ionique réactive de l'oxyde (40 à 50 eV), et un ralentissement des ions dans les structures affecte peu la gravure du SiLK, car l'énergie de bombardement ionique reste largement supérieure à ce seuil.

L'absence d'utilisation de chimies polymérisantes, alliée à un seuil de gravure ionique réactive faible, fait que le SiLK ne se caractérise ni par une gravure dépendante du facteur d'aspect des structures ni par des arrêts de gravure, contrairement à la gravure oxyde. La figure 5-8 montre même que la vitesse de gravure s'accélère après la fin de la gravure du masque résine. Cette accélération indique que la gravure de la résine induit un ralentissement de la gravure du SiLK tant que celle-ci est présente sur le masque dur oxyde, sans doute à la fois par le pompage des espèces oxygène de la phase gazeuse (la résine recouvre 90% de la face de la tranche exposée au plasma) et par la production de résidus de gravure carbonés qui ralentissent la gravure du SiLK.

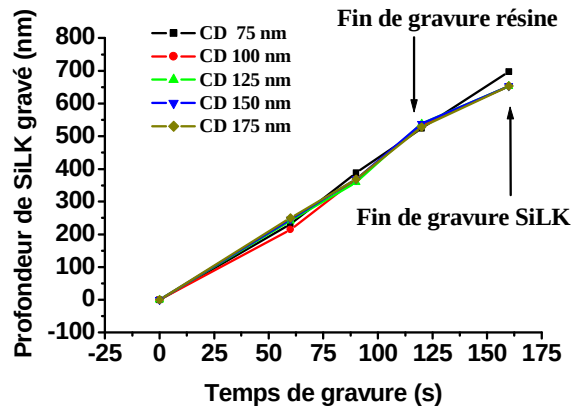


figure 5-9 - Profondeur de SiLK gravée en fonction du temps, pour différentes tailles (CD) de contacts et avec la chimie de gravure standard $N_2/O_2/CH_4$ utilisée dans la source LAM 9100.

La figure 5-9 montre que des résultats similaires sont obtenus pour une gravure du SiLK au moyen de la chimie $N_2/O_2/CH_4$, avec une vitesse de gravure indépendante du diamètre des contacts (de 75 à 175 nm). Les mêmes ordres de grandeurs reportés sont la constatation expérimentale que le méthane ne joue que très peu de rôle sur la vitesse de gravure verticale du SiLK.

5.2 Etude des mécanismes responsables de la formation du bow dans les trous de contact à fort facteur d'aspect

5.2.1 Explications possibles à partir d'études antérieures

Il est admis que les ions, dont la trajectoire dans les structures n'est pas normale au substrat gravé, jouent un rôle important dans la gravure des flancs des structures en général. Les ions sont aussi majoritairement responsables des déformations de profils en forme de bow dans le cas du SiLK. Plusieurs explications sont avancées pour l'origine de la déviation de la trajectoire des ions dans les structures :

La présence de charges électrostatiques sur les sommets, les flancs et les fonds des structures, dont la répartition diffère du fait de l'isotropie de la trajectoire des électrons et de l'anisotropie de celle des ions, ont été citées dans de très nombreuses études pour expliquer la déviation des ions.[126,127,166,167,168] Les travaux de K. Giapis et G. Hwang d'une part,[169] et de D. Graves et al d'autre part,[170] représentent les études les plus connues : elles expliquent notamment l'établissement de fort potentiels (jusqu'à une centaine de volts) au cours de la sur-gravure entre le masque résine et l'oxyde de grille à partir d'expériences et de simulations sur la gravure du silicium par le chlore. Par ailleurs, en gravure oxyde, Schaepkens et Oehrlein ont montré expérimentalement que la charge négative présente sur les flancs augmente l'amplitude du « micro-trenching » (cf. section 7.2.4, p. 179).[171] La preuve est apportée par l'utilisation d'un très faible champ magnétique, qui permet de dévier les électrons sans pratiquement dévier les ions, ce qui aboutit à charger les flancs des tranchées oxyde de façon asymétrique : il est constaté que les ions sont défléchis vers les flancs chargés négativement (avec formation de micro-trenching de plus forte

amplitude de ce côté du fond des tranchées) alors que le champ magnétique tendait plutôt à dévier ces ions légèrement à l'opposé des flancs chargés négativement par les électrons. D'autres études ont attribué le phénomène d'arrêt de gravure oxyde dans les structures à fort facteur d'aspect à ce différentiel de charge électrostatique, où il a été proposé que ces phénomènes de charge entre sommets et fonds réduisaient la densité de puissance des ions (densité fois énergie des ions) au fond des structures et feraient progressivement passer le régime de gravure à un régime de suppression de dépôt, puis à un régime de dépôt.[86,124]

Cette explication des mécanismes de déflexion des ions, basée sur l'établissement de charges électrostatiques sur le masque et le fond des structures, a été récemment controversée par Bogard et al. :[172] leur étude montre, à partir d'expériences menées avec un masque dur alternativement conducteur (Si ou W) et non conducteur (oxyde), que la charge du masque n'est pas la cause prépondérante de la déviation des ions et de la formation du micro-trenching en gravure silicium par plasma chloré. Ici, la déformation des profils est majoritairement attribuée aux conditions de procédés telles que la puissance de polarisation du substrat ou la pression de travail.

Dans le cadre de l'étude des mécanismes de gravure du SiLK, la minimisation du bow requière l'identification du phénomène principalement responsable de la déflexion des ions sur les flancs. Afin d'identifier ce phénomène, la section suivante se propose d'étudier l'impact possible des trois phénomènes connus pouvant être à l'origine du bow, à savoir :

- la température transverse des ions,
- la présence d'une facette sur le bord du masque dur oxyde,
- l'existence d'une charge électrostatique sur le masque avec de forts potentiels électriques dans les structures gravées.

5.2.2 Etude de l'origine de la formation du bow dans les contacts à fort facteur d'aspect

Le problème discuté dans cette section est d'évaluer l'importance effective des différents phénomènes responsables de la déflexion des ions dans les structures gravées.

Une approche possible restait de s'appuyer sur une modélisation, mais elle demeure difficile à mettre en place rapidement tant l'approche des phénomènes plasma est complexe (avec des considérations aussi variées que la quantification des espèces présentes, le taux de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence, le coefficient de collage des espèces non volatiles, l'origine exacte de ces espèces et la quantification de leurs concentrations, les recombinaisons en phase gazeuse, etc.). Elle demeure aussi dangereuse car l'exactitude d'un modèle complexe doit obligatoirement aller de paire avec l'exactitude des paramètres introduits dans ce modèle... Et cette exactitude est impossible en pratique, quand on songe par exemple à la quantification précise des espèces carbonées provenant du fond des contacts.

Notre approche a donc été de partir de l'hypothèse que chaque phénomène était, à tour de rôle, l'unique cause de la formation du bow. Puis nous avons comparé les résultats attendus aux mesures expérimentales obtenues à partir d'observations au microscope électronique à balayage (qui représente l'instrument de caractérisation des structures gravées le plus adapté à cette partie d'étude).

5.2.2.1 Rôle de la température transverse des ions dans la formation du bow

Les ions qui arrivent sur le substrat présentent naturellement deux composantes de vitesse : l'une normale au substrat (énergie de l'ordre de la centaine d'eV), et l'autre parallèle au substrat (énergie de l'ordre de quelques eV). Nous avons aussi vu, section 4.2.1.1 (p. 98), que le seuil de gravure

ionique réactive du SiLK est inférieur au potentiel flottant, et ce quelle que soit la chimie N₂/O₂ utilisée. Même si la loi de gravure ionique ou chimique réactive du SiLK en fonction de l'angle d'incidence des ions n'est pas connue, supposons ici que la dispersion en énergie des ions parallèlement au substrat soit la seule cause responsable de la formation du bow dans les trous de contact (hypothèse de départ). Le but est alors de savoir quelle serait la conséquence de cette hypothèse sur la formation du bow.

Plusieurs auteurs ont mesuré ou évalué la température transverse maximale des ions $T_{i,t}$, dans des réacteurs de gravure aux caractéristiques (configuration technique et procédé plasma utilisés) très voisines de celles des réacteurs DPS 5200 et LAM 9100 utilisés au cours de cette étude.[169,173,174,175,176] Dans toutes ces études, la température ionique transverse maximale est toujours comprise entre 0.1 et 0.5 eV. Dans le cas d'une gaine non collisionnelle (condition vérifiée pour les conditions utilisées ici, cf. section 4.2.1.1), l'angle maximum de la fonction de distribution des ions peut alors être calculé au moyen de considérations purement géométriques, par le rapport entre la température transverse des ions $T_{i,t}$ (exprimée en eV) et l'énergie de bombardement ionique correspondant au potentiel de gaine E_{sh} . Cet angle s'écrit :

$$\theta_{IAD} = \arctan \sqrt{\frac{T_{i,t}}{E_{sh}}}, \text{ avec } T_{i,t} = 0.3 \pm 0.2 \text{ eV et } E_{sh} = 120 \pm 10 \text{ eV dans le réacteur LAM 9100, soit}$$

$$\theta_{IAD} = 2.9 \pm 1.1 \text{ eV.}^i$$

D'autre part, le facteur d'aspect maximum des structures gravées vaut 11.3, si l'on considère la hauteur totale maximum à 850 nm dans le contact (700 nm de SiLK + 150 nm de masque dur oxyde) et la plus petite taille de contact ouvert à 75 nm de diamètre. L'angle maximum (par rapport à la normale à la tranche), à partir duquel intervient un ombrage des ions les plus déviés de leur trajectoire normale par le bord du masque dur opposé au flanc de gravure, est égal à $\arctan(1/11.3) = 5^\circ$.

En première approximation, il est déjà possible de constater deux faits :

- quelle que soit l'unité de surface considérée sur les flancs des contacts, cette surface reçoit à peu près le même flux ionique (à plus ou moins 10% suivant un calcul rigoureux, voir paragraphe suivant), car l'angle solide maximum de collection de la totalité des ions, déterminé par la température transverse maximale de ces ions (angle maximum à 2.9° de la normale au substrat), est inférieur à l'angle solide minimal de collection déterminé par les bords de masque (5° au fond du plus petit contact).
- la figure 5-8 montre que la profondeur gravée en fonction du temps de gravure est identique quel que soit le diamètre des contacts. Ainsi, tous les trous de contact sont gravés à la même vitesse ($\pm 5\%$).

La conséquence de ces deux constatations est que : toutes unités de surface situées à une profondeur donnée sur les flancs collectent un flux ionique équivalent en intensité, en nature et en durée, quel que soit le diamètre du contact considéré. Les mêmes causes devant produire les mêmes effets, il devrait donc être observé un bow à la même hauteur par rapport au fond des trous de contact quel que soit le diamètre de ces derniers, si la dispersion en énergie des ions parallèlement au substrat est la seule cause à l'origine de la formation du bow. Or la figure 5-10 montre expérimentalement que la position où l'amplitude du bow est maximale varie entre 20% et

$$i_{\text{avec}} \Delta \theta_{IAD} = \left| \frac{\partial \theta_{IAD}}{\partial T_{i,t}} \right| \Delta T_{i,t} + \left| \frac{\partial \theta_{IAD}}{\partial E_{sh}} \right| \Delta E_{sh} = \left(\frac{1}{1 + \frac{T_{i,t}}{E_{sh}}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{T_{i,t}}{E_{sh}}}} \right) \cdot \left(\frac{\Delta T_{i,t}}{E_{sh}} + \frac{T_{i,t} \cdot \Delta E_{sh}}{E_{sh}^2} \right)$$

80% de la profondeur gravée suivant le diamètre des trous de contact considérés. Ceci démontre donc que la température transverse des ions n'est pas la cause principale de la formation du bow.

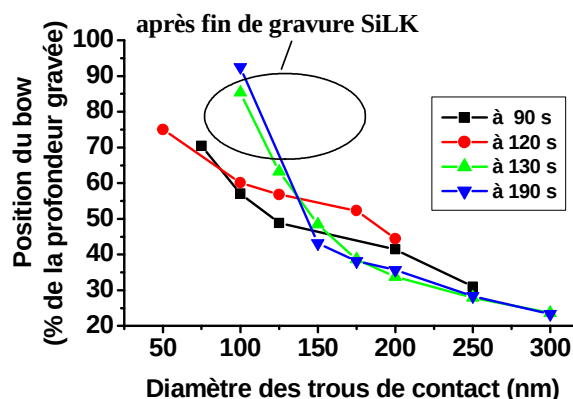


figure 5-10 - Position du bow en fonction du diamètre (CD) des contacts, pour différents temps de gravure, avec l'utilisation de la chimie standard N_2/O_2 dans la LAM 9100.

Le calcul rigoureux du flux ionique reçu en une surface des flancs est reporté sur la figure du tableau 5.1 : l'angle solide des ions collectés par une unité de surface des flancs est l'intersection de l'angle solide défini par l'ouverture du trou de contact et de l'angle solide défini par la température transverse des ions. Il existe un faible masquage du flux ionique par les bords du masque, qui varie en fonction du diamètre des contacts et de la profondeur où l'on se situe dans ces contacts. Le tableau 5.1 rassemble les résultats de calcul des angles solides (aussi représenté en pourcentage en prenant comme référence le plus grand angle solide de la sélection, soit à une hauteur correspondant au premier tiers de la profondeur maximale, pour un contact de 225 nm de diamètre). Ces calculs montrent que l'angle solide de collection des ions diminue de manière continue, à la fois lorsque le diamètre des contacts considérés diminue et lorsque l'unité de surface considérée est plus profonde dans le contact, sans jamais représenter une diminution d'angle solide supérieure à 25% par rapport à l'angle solide le plus grand. Ainsi, si la dispersion en énergie des ions parallèlement au substrat était la seule cause responsable de la formation du bow, le bow devrait logiquement toujours se situer au voisinage du sommet des contacts, avec une amplitude accentuée dans le cas des contacts de plus grands diamètres. Ces deux faits sont respectivement contredits par la figure 5-10, avec une position d'amplitude maximale de bow non constante en fonction du diamètre des contacts considérés, et par la figure 5-2, avec une amplitude de bow qui apparaît en moyenne plus importante pour les contacts de plus petits diamètres. Ceci démontre encore que la température transverse des ions n'est pas la cause principale de formation du bow.

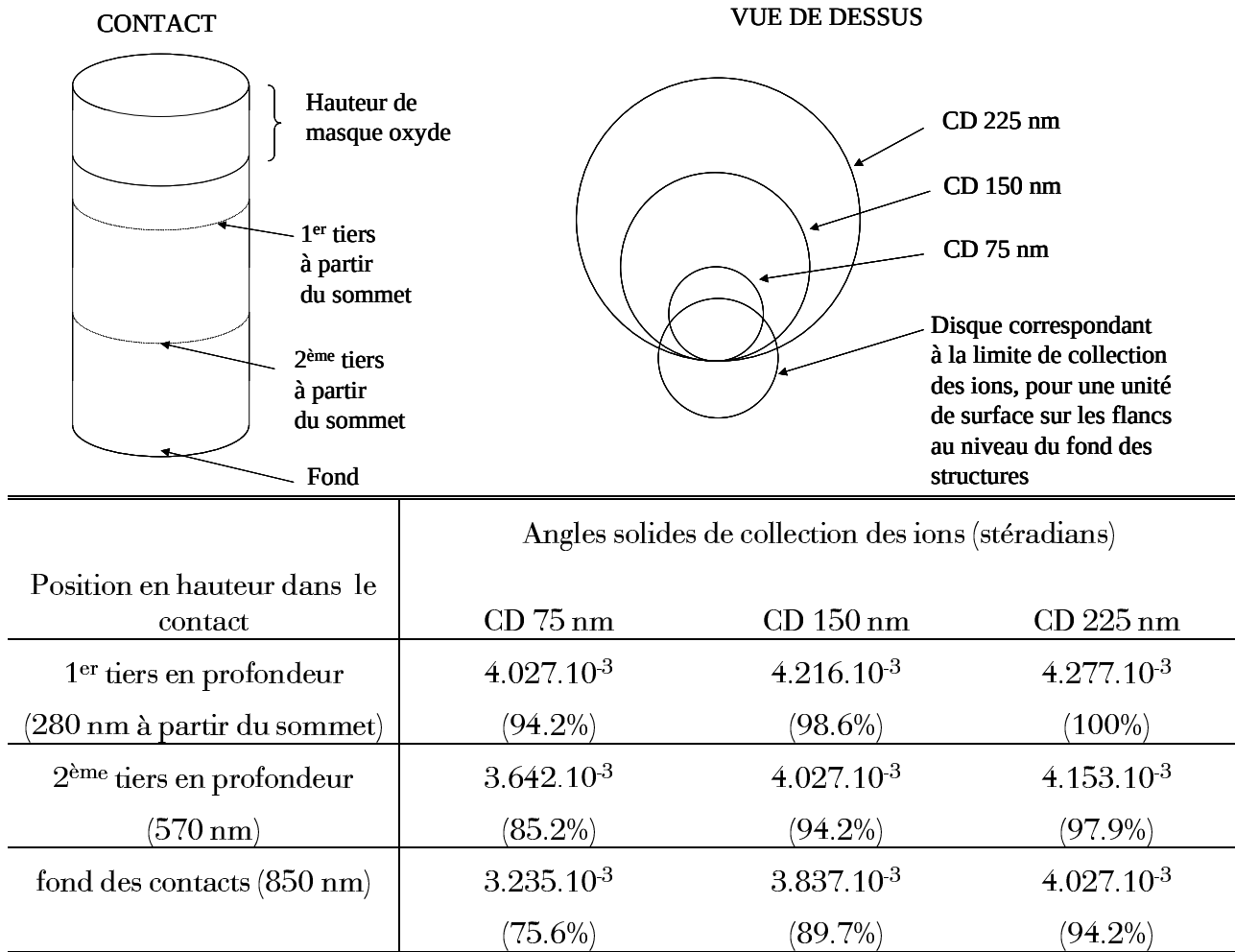


tableau 5.1 – Angles solides maximum de collection des ions, en fonction de trois diamètres de contact différents (75, 150 et 225 nm) et de trois profondeurs différentes dans les contacts.

5.2.2.2 Rôle de la facette du masque dur

La deuxième cause, susceptible de contribuer à la déflexion des ions sur les flancs des motifs au cours de la gravure plasma, est la réflexion des ions sur les facettes des bords du masque dur. Ces facettes sont produites par le bombardement ionique de forte énergie, qui entraîne une érosion à 45° par rapport à la normale au substrat des bords saillants du masque oxyde (cf. section 7.2.4 p. 179). La facette se développe plus rapidement que l'érosion verticale du masque, car le rendement de pulvérisation de l'oxyde, à une énergie de bombardement ionique donnée, est supérieur pour des ions arrivant avec 45° d'incidence sur une surface (la facette) que pour des ions arrivant en incidence normale (la partie non facettée du masque dur).

Les déformations de profils engendrées par la réflexion des ions (qui se neutralisent alors) sur les facettes sont un défaut bien connu [12,157,177], qui peut être limité en modérant l'énergie des ions. Pour préciser la nature de la réflexion des ions sur les facettes du masque dur, Graves et al ont aussi montré que la réflexion des ions sur une surface n'est jamais purement spéculaire, avec l'existence de réflexions à des angles inférieurs aux angles d'incidence : [178] le phénomène physique de la réflexion des ions sur les facettes est d'ailleurs difficile à traiter de manière théorique, car il consiste en une subtile combinaison entre des interactions électrostatiques ions-bord masque dur (effet de pointe) et la réflexion des ions neutralisés (sur la facette du masque). Les

observations empiriques montrent ainsi que la déformation des profils, induite par un masque dur facetté se trouve en réalité entre 1°) l'intersection entre le plan des facettes et les flancs des motifs, et 2°) le sommet des structures, comme illustré sur la figure 5-11.

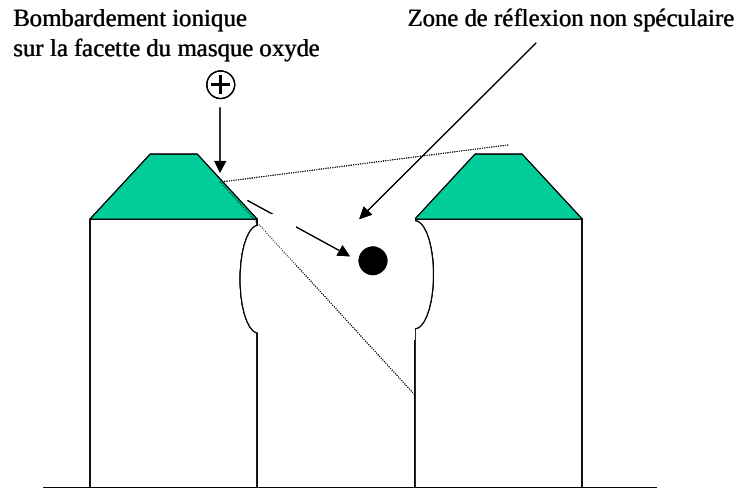


figure 5-11 – Représentation schématique de la formation d'un bow par réflexion sur la facette du masque dur oxyde.

L'influence de la présence d'une facette sur le masque dur oxyde a ici été évaluée de deux manières différentes : D'une part, la gravure a été arrêtée juste après la fin de la gravure du SiLK, figure 5-12 à gauche, avec le procédé N_2/O_2 dans la LAM 9100. D'autre part, la figure 5-12 à droite montre un masque dur très facetté, du fait d'une exposition volontairement longue en sur-gravure, après la fin de la gravure du SiLK, au plasma N_2/O_2 précédent. La figure 5-12 à gauche montre clairement que le bow, visible environ à mi-hauteur de la profondeur gravée, ne peut être attribué à la facette du masque oxyde du fait que 1°) la zone facettée est de faible étendue, et que 2°) le bow se situe largement en dessous de la zone de réflexion non spéculaire des ions sur les facettes. Par contre, la figure 5-12 de droite montre que des conditions plasma induisant une forte facette du masque dur entraîne un déplacement du bow vers le sommet des flancs SiLK.

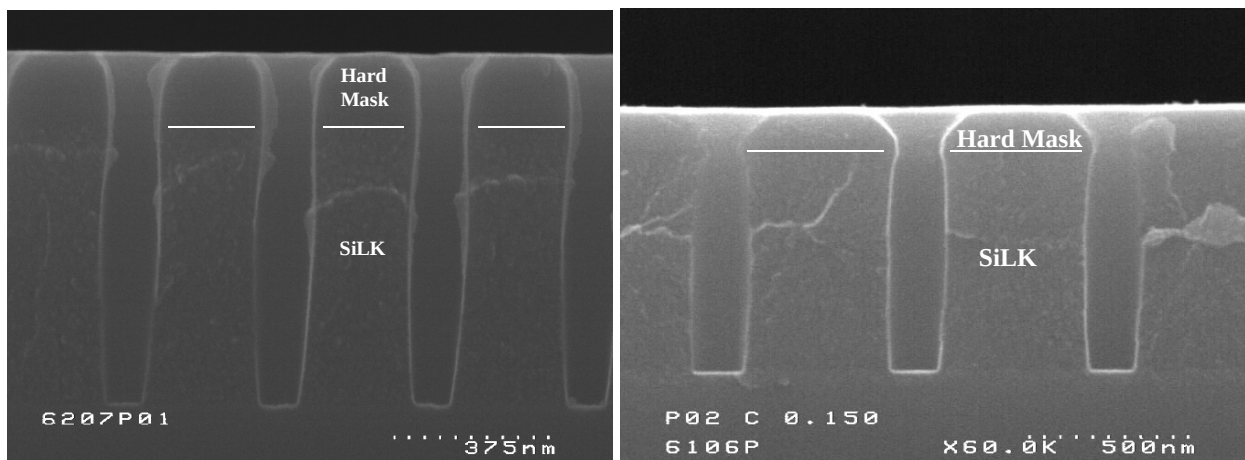


figure 5-12 – Vue en coupe, par microscopie électronique à balayage de contacts de 125 nm de diamètre juste après la fin de gravure SiLK (à gauche) et de contacts de 150 nm après une longue exposition en sur-gravure au plasma N_2/O_2 (à droite). (chimie standard N_2/O_2 dans le réacteur LAM 9100)

Il apparaît donc que la facette du masque dur est un phénomène potentiellement responsable du bow. Dans la suite de l'étude, nous nous sommes placés dans des conditions n'induisant pas (ou très peu) de facette sur le masque dur, ceci afin de dissocier ce phénomène du phénomène réellement responsable de la déformation des flancs des contacts SiLK.

5.2.2.3 Rôle de la charge électrostatique du masque dans la formation du bow

La dernière cause pouvant jouer un rôle important dans la formation du bow est la charge électrostatique du masque, qui a été présentée section 5.2.1 dans le cas de la gravure silicium, et qui est la cause la plus largement avancée pour expliquer la déflexion des ions sur les flancs des structures. [170,179,180,181,182] Or il a déjà été vu que les phénomènes de température transverse ionique et de facettes du masque dur oxyde ne sont pas les phénomènes principaux à l'origine de la formation du bow. Donc la charge électrostatique du masque, qui demeure le seul phénomène connu pouvant être majoritairement à l'origine de la formation du bow, apparaît comme le dernier phénomène pouvant expliquer la déflexion des ions sur les flancs. Pour confirmer cette hypothèse, nous allons bâtir un modèle simple qui doit permettre d'expliquer le rôle majoritaire joué par les charges électrostatiques présentes dans les structures.

Dans notre cas, le SiLK est plutôt isolant, contrairement au silicium, et une charge électrostatique positive peut alors apparaître au fond des structures au cours de la gravure. Cette charge tend à repousser les ions, avec un effet qui accentue à priori la déflexion des ions vers les flancs et s'ajoute à l'effet produit par le masque chargé négativement. La figure 5-13 expose l'établissement de ces charges dans les structures, phénomène lié à la différence de nature entre la distribution ionique (anisotrope) et électronique (isotrope) dans la gaine :

- Sur les flancs : l'isotropie des électrons autorise l'existence d'un flux électronique, alors que la forte anisotropie ionique y limite le flux des ions, ce qui entraîne l'établissement d'une charge négative sur ces surfaces. Cette charge limite alors le flux électronique, en repoussant en partie les nouveaux électrons, jusqu'à l'équilibre entre flux électronique, flux ionique et courants de fuite des charges négatives.
- Sur les fonds : l'anisotropie des ions permet un flux ionique équivalent à celui des sommets des structures, alors que l'isotropie électronique conduit au masquage d'une partie des électrons dont la trajectoire n'est pas normale à l'échantillon, ce qui aboutit à l'établissement d'une charge positive sur le fond des structures. Cette charge limite alors le flux ionique en repoussant en partie les nouveaux ions, jusqu'à l'équilibre entre flux ionique, flux électronique et courants tendant à neutraliser la zone de charge positive.

Pour cette section, nous partirons de l'hypothèse que seule la charge électrostatique des flancs du masque est responsable de la formation du bow.

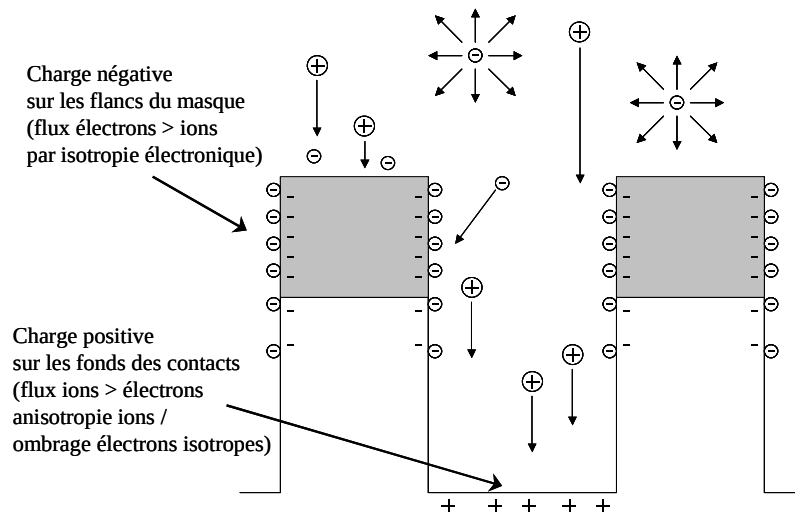


figure 5-13 – Schéma de l'établissement des charges électrostatiques dans les structures isolantes, au cours de la gravure.

Pour évaluer le rôle des charges présentes sur le masque, un modèle simple consiste à calculer la déviation des ions passant au travers d'un cercle uniformément chargé négativement, en fonction du diamètre de ce cercle. Le cercle modélise le masque chargé et aura le même diamètre que le contact considéré. Un modèle plus élaboré peut être réalisé en représentant les flancs chargés du masque par un ensemble de cercles (ou par un tube) uniformément chargés. Ce dernier modèle, qui représente en réalité une somme d'effets identiques à ceux d'un cercle, est cependant plus compliqué à calculer et cet empilement n'apporte pas d'avantage à la tendance donnée par le modèle à un cercle avec une simple accentuation de la déflexion avec l'augmentation du nombre de cercles dans le modèle).

Les hypothèses de ce modèle simplifié sont données par les conditions plasma qui règnent dans la gaine (se reporter au Chapitre 7 (annexes) pour une présentation approfondie) : nous savons déjà que la gaine est non collisionnelle, car l'épaisseur de gaine (typiquement comprise entre 0.2 et 0.4 mm dans la LAM 9100) est très inférieure au libre parcours moyen des espèces (de l'ordre de 2.5 cm à 10 mTorr). Des collisions entre espèces dans les trous de contact sont évidemment encore moins probables. Pour les conditions qui ont directement trait avec le phénomène de charge électrostatique des flancs du masque, il est intéressant de considérer à la fois la longueur de Debye, pour appréhender la portée de la perturbation électrostatique sur les ions, et le flux de Bohm, afin de savoir si plusieurs ions peuvent se trouver en même temps dans un trou de contact (et doivent être pris en compte dans le modèle). La longueur de Debye, présentée en annexes section 7.1.2.2 (p. 166), est ici de l'ordre d'une dizaine de microns pour une densité électronique comprise entre 10^{11} et 10^{12} cm^{-3} , ce qui reste largement supérieur au rayon des contacts considérés au cours de cette étude (au maximum de 300 nm). Il est ainsi clair que l'influence du champ électrostatique produit par le masque n'est absolument pas négligeable sur les ions entrant dans les contacts. Le flux de Bohm des ions au niveau des contacts est évalué à $6 \pm 4 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (pour une densité électronique toujours comprise entre 10^{11} et 10^{12} cm^{-3} , une température électronique de 3 eV et en considérant les ions N_2^+ ou O_2^+), avec une surface d'ouverture comprise entre $4 \cdot 10^{-11}$ et $7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ pour les contacts étudiés, ce qui revient à un flux ionique de l'ordre de $10^5.\text{s}^{-1}$ dans un contact de 150 nm de diamètre par exemple. Etant donné que pour une tension de polarisation de 100 V la vitesse des ions est de $2.5 \cdot 10^4 \text{ m.s}^{-1}$, le temps de transit maximum d'un ion dans un contact est de l'ordre $4 \cdot 10^{-11} \text{ s}$, ce qui exclu en général la présence de deux ions en même temps dans un contact, quel que soit son diamètre. Notre modèle intégrera donc le fait que les ions arrivent les uns après les autres. Nous pouvons enfin rappeler que pour les conditions plasma utilisées, la fréquence plasma ionique est inférieure à la fréquence de polarisation du substrat, elle-même inférieure à la

fréquence plasma électronique, avec $f_{pi} \approx 10 \text{ MHz} < \text{fréquence bias} (13,56 \text{ MHz}) < f_{pe} \approx 4 \text{ GHz}$. Les ions « voient » ainsi plutôt une tension d'accélération moyenne et sont essentiellement influencés par les charges présentes au sommet des structures.

La prise en compte de l'ensemble de ces considérations permet au final de sommer l'ensemble des forces (typiquement $\sim \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2}$) qui s'appliquent entre un ion traversant la surface plane délimitée

par le cercle uniformément chargé et l'ensemble des unités de longueur de ce cercle, avec une distribution aléatoire constante (loi de répartition statistique dite « normale ») d'arrivée des ions sur le disque défini par le cercle chargé. Les résultats de ces calculs sont représentés sur la figure 5-14, où l'intensité normalisée de la force électrostatique moyenne s'exerçant sur les ions traversant le cercle est tracée en fonction du diamètre de contact considéré. La figure 5-14 montre que la force électrostatique qui s'exerce sur les ions augmente de manière continue lorsque le diamètre du contact diminue, ce qui va dans le sens d'une remontée de la hauteur où se situe l'amplitude maximale de bow dans les contacts, constatée sur la figure 5-10 et la figure 5-15. Le résultat de simulation, qui part de l'hypothèse que seule la charge électrostatique des flancs du masque est à l'origine de la déflexion des ions, est donc cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus. Ceci montre que le phénomène de charge électrostatique est vraisemblablement le phénomène principalement responsable de la formation de profils en « bow ». La figure 5-10 et la figure 5-15 montrent enfin que la position du bow n'est pas dépendante du temps de gravure appliqué (profondeur gravée), mais surtout dépendante du facteur d'aspect du contact considéré.

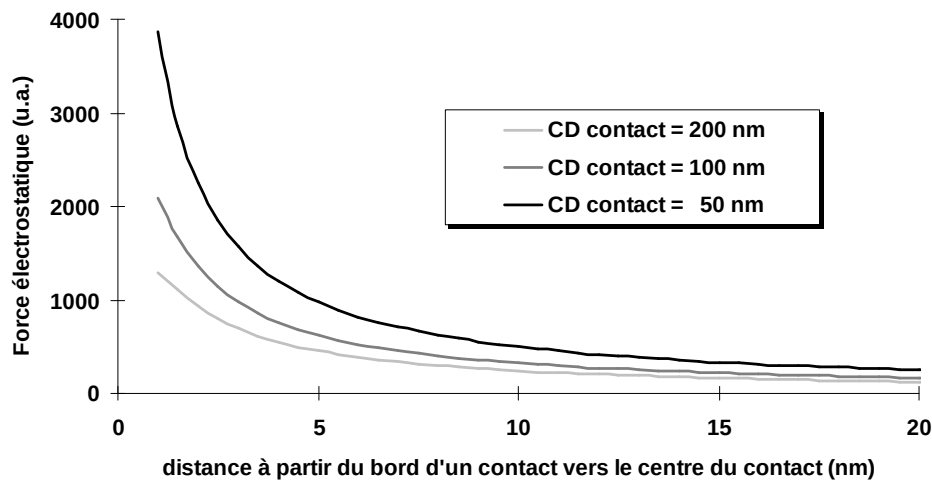


figure 5-14 – Force électrostatique moyenne s'appliquant sur un ion (loi de distribution normale d'arrivée des ions à l'entrée du contact) lors de sa traversée d'un cercle uniformément chargé négativement, en fonction de la distance ion – bord du cercle et du diamètre du contact considéré.

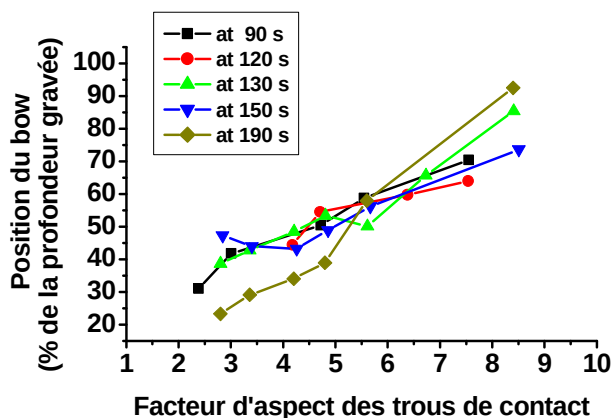


figure 5-15 - Position du bow en fonction du facteur d'aspect des contacts, pour différents temps de gravure, avec l'utilisation de la chimie standard N2/O2 dans la LAM 9100.

5.3 Bilan

Il a été montré que la passivation des flancs par une couche carbonée de type graphite provient principalement du dépôt de résidus de gravure de type C_xN_y à partir du fond des structures SiLK. Dans une moindre proportion, la présence de résine organique au sommet des structures et l'apport de carbone dans la phase gazeuse (par l'ajout de CH_4 à la chimie de gravure) participent aussi la passivation des flancs des structures, à partir de la phase gazeuse (production ou pulvérisation de résidus carbonés qui s'ajoutent à ceux produits avec la gravure du SiLK). De plus, l'addition de méthane augmente la sélectivité SiLK/résine, et c'est donc la préservation de l'ensemble de ces trois sources de carbone au cours de la gravure qui aboutit à un meilleur contrôle de l'anisotropie.

D'autre part, les différents mécanismes à l'origine du bombardement ionique des flancs des structures (température ionique transverse, déflexion des ions par la facette du masque ou par les charges électrostatiques accumulées sur les flancs) ont été étudiés séparément, afin de déterminer lequel est majoritairement responsable de la formation du bow. Expérimentalement, il a été vu que la profondeur à laquelle l'amplitude de bow est maximale diminue (i.e. se rapproche du masque dur oxyde) lorsque la dimension du trou de contact diminue (ou lorsque le facteur d'aspect augmente, puisque la profondeur gravée est indépendante du CD). Ces mesures expérimentales montrent que la température transverse des ions ne peut être principalement responsable de la formation du bow. De plus, si la facette du masque peut jouer un rôle dans la formation du bow, elle n'est pas responsable de cette formation dans tous les cas. Seule la présence de charges électrostatiques aux sommets des structures explique la déflexion des ions dans les trous de contact et donc la formation du bow, avec une amplification de ces phénomènes lorsque les dimensions des structures diminuent.

Chapitre 6

Conclusion & Perspectives

6.1 Conclusions sur le travail présenté

Les impératifs technologiques liés à l'augmentation de la densité d'intégration dans les circuits intégrés nécessitent l'utilisation de nouveaux matériaux isolants à plus faible permittivité diélectrique dans les circuits intégrés. L'annonce par IBM, en avril 1998, du choix du SiLK a directement initié le présent travail de thèse. Parmi l'ensemble des difficultés d'intégration du SiLK, ce travail s'est focalisé sur les problèmes d'anisotropie de gravure plasma, essentiellement liés au très faible seuil de gravure ionique réactive du SiLK. Ces déformations de profils (gravure latérale des flancs en forme de tonneau, ou bow) sont critiques à la fois pour les étapes d'intégration ultérieures (remplissage métallique des structures après gravure notamment) et pour le maintien de faibles capacités parasites entre lignes d'interconnexion voisines.

La résolution de ces problèmes a nécessité la compréhension de l'évolution de la passivation sur les flancs et la recherche de la cause physique principalement à l'origine de la déformation des profils, au cours de la gravure plasma des structures. Les principales techniques de caractérisation utilisées ont été l'XPS quasi in-situ et l'observation directe par microscopie électronique à balayage. Ce travail confirme aussi que l'XPS reste l'une des meilleures techniques d'analyse des couches minces sur des structures gravées de tailles sub-microniques. Le protocole d'analyse XPS a par ailleurs été optimisé pour pouvoir séparer les contributions provenant des flancs et des sommets des structures lorsque toutes les surfaces sont isolantes.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ont d'abord concerné la gravure oxyde. Il s'agissait d'une part de comparer les caractéristiques propres de la gravure SiLK par rapport à celles de la gravure oxyde. Cette étude a aussi permis de confirmer que les effets d'ARDE, étudiés par Joubert et al [86, 124], restent le phénomène prépondérant responsable de l'arrêt de la gravure en gravure oxyde, pour des diamètres de trous de contact compris entre 0.3 et 0.1 μm . L'origine de l'ARDE est largement attribuée aux phénomènes de charges électrostatiques apparaissant dans les structures au cours de la gravure plasma.

Pour la gravure SiLK, une première partie d'étude a montré qu'une « graphitisation » du SiLK (transformation de la surface du matériau en une matrice carbonée amorphe) apparaît avec l'utilisation d'un fort bombardement ionique (valeur variable suivant la chimie utilisée) et d'une chimie appauvrie en oxygène (moins de 40% d'oxygène dans le mélange N_2/O_2). La graphitisation du SiLK est importante pour le contrôle de l'anisotropie de gravure car elle est à la base de la passivation des flancs. En effet, lorsqu'une forte graphitisation de la surface du SiLK existe, il a été constaté une forte corrélation entre : la présence et la formation de résidus de gravure de type $C_xN_yH_z$ peu volatils dans la phase gazeuse du plasma, l'obtention de profils de gravure plus anisotropes, et la détection d'une couche SiLK graphitée sur les flancs et sommets des structures gravées en parallèle de sa présence au fond des structures. La mesure de l'évolution du bow tout au long du procédé de gravure (mesures après arrêt de la gravure à différents temps) a montré que le dépôt de la couche de passivation provient essentiellement de produits de gravure du fond des structures, et que la concentration de ces résidus de gravure dans la phase gazeuse suit une loi de pulvérisation physique. La composition de cette couche de passivation est proche de CN à CN_2 , et l'azote qui y est détecté est uniquement lié au carbone, sans qu'aucune contribution oxygène ne soit détectée dans la couche de passivation. Les mesures des cinétiques de gravure du SiLK graphité montrent qu'elles sont deux à trois fois plus faibles que celles du SiLK non soumis à un plasma « graphitisant ». Ceci explique que l'utilisation de conditions graphitisantes permet d'améliorer la résistance de la couche de passivation à la gravure, car le dépôt SiLK graphité est moins sensible à la gravure latérale.

A l'opposé, l'enrichissement du mélange N_2/O_2 en oxygène (40% et plus) diminue fortement la présence des résidus de gravure non volatils à l'origine de la passivation des flancs des structures SiLK gravées. Ceci augmente notablement les cinétiques de gravure, avec la formation de produits de gravure volatils de type CO, CO_2 , et la couche de SiLK graphitée est gravée au fur et à mesure de sa formation. Le dépôt de résidus graphite ne peut donc avoir lieu et n'est plus détecté sur les flancs. La gravure s'accompagne d'une plus forte déformation des profils des structures.

Enfin, il a été montré que la présence de résine organique au sommet des structures et l'apport de carbone dans la phase gazeuse (par l'ajout de CH_4 à la chimie de gravure) permettent aussi une meilleure passivation des flancs des structures. Ces deux sources de carbone supplémentaires participent à la passivation : soit directement par le dépôt de résidus carbonés à partir de la phase gazeuse (mais dans une proportion moindre à celle due à la pulvérisation de résidus carbonés du fond des structures), soit indirectement par la pulvérisation sur les flancs des résidus provenant de la phase gazeuse après que ces derniers se soient déposés au fond des structures. L'addition de méthane augmente de plus la sélectivité SiLK/résine, et c'est la préservation de l'ensemble de ces trois sources de carbone au cours de la gravure qui aboutit à un meilleur contrôle de l'anisotropie de gravure.

La deuxième partie de ce travail de thèse s'est attachée à l'évaluation des causes potentiellement à l'origine de la formation du bow. Malgré le fait que la gravure latérale des flancs est largement attribuée à la présence de charges électrostatiques dans les structures, l'importance de ces phénomènes de charges est encore largement discutée, et le but de cette partie a été d'évaluer leur importance dans le cas de la gravure SiLK. Pour se faire, les différents mécanismes à l'origine du bombardement ionique des flancs des structures (température ionique transverse, déflexion des ions par la facette du masque ou par les charges électrostatiques accumulées sur les flancs) ont été étudiés séparément, afin de déterminer lequel est majoritairement responsable de la formation du bow. Les mesures expérimentales montrent que la position où l'amplitude de bow est maximale se rapproche du masque oxyde lorsque la dimension du trou de contact diminue (ou lorsque le facteur d'aspect augmente puisque la profondeur gravée est indépendante du CD). Nous avons montré que ces résultats sont en inadéquation avec le fait que la température transverse des ions puisse être principalement responsable de la formation du bow. Si la facette du masque peut jouer un rôle

dans la formation du bow, elle n'est pas responsable de cette formation dans tous les cas. Au final, il a été démontré que la présence de charges électrostatiques dans les structures joue un rôle majoritaire dans la déflexion des ions sur les flancs des structures. La construction d'un modèle électrostatique simple a permis de confirmer que la présence de charges au sommet des structures augmente la hauteur de formation du bow lorsque les dimensions des structures diminuent.

Il est sans doute possible de transposer ces résultats, sur les caractéristiques de gravure du SiLK, à l'ensemble des polymères organiques présentant de faibles seuils de gravure ionique réactive, ce qui étend la portée de ce travail à l'ensemble des low-K potentiellement intégrables.

6.2 Développements industriels en parallèle de ce travail

En réalité, après l'annonce de l'adoption du SiLK™ par IBM, en avril 1998, l'emploi de low-K étalés à la tournette restait une option parmi d'autres low-K possibles. Historiquement, et encore actuellement, les deux grandes familles de low-K s'opposent, avec d'un côté les low-K déposés à la tournette (produit commercial fini associé à un solvant, dont le SiLK fait partie), et de l'autre ceux déposés par PECVD (à partir de précurseurs gazeux généraux, principalement à base de méthylsilanes $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$).

Au cours de la deuxième moitié de ce travail de thèse, en avril 2000, c'est encore IBM qui, le premier de manière retentissante, a annoncé l'intégration réussie du SiLK + Cu pour ses puces de génération 0.13 μm . [14] Il n'est en fait pas le premier à intégrer un low-K organique déposé à la tournette, Sony ayant déjà présenté (plus discrètement aussi) l'intégration réussie du Flare™ (commercialisé par Honeywell, très voisin du SiLK) + Cu quelques mois auparavant. [183] A l'usage, si le premier réflexe a été de se focaliser sur la plus petite permittivité diélectrique possible, le procédé d'intégration des low-K déposés à la tournette comme le SiLK est coûteux et difficile à maîtriser : s'ils présentent un meilleur potentiel de faible permittivité diélectrique (par un meilleur contrôle de la porosité comparativement aux dépôts PECVD), ces low-K posent de gros problèmes de tenues mécaniques : D'une part, leurs faibles duretés (module d'Young de 3 GPa environ, contre 120 GPa pour le cuivre et 70 GPa pour SiO_2) entraînent un mauvais aplanissement mécano-chimique. [184] D'autre part, ces low-K présentent un très important coefficient de dilatation thermique (>50 ppm/°C, contre 0.5 ppm/°C pour SiO_2) comparativement au cuivre (16 ppm/°C), ce qui conduit à de fortes contraintes mécaniques, qui peuvent aboutir à la rupture des circuits au cours des cycles de recuit. [185] Ces problèmes de tenue mécanique se sont assez vite montrés rédhibitoires pour l'intégration des low-K déposés à la tournette. Par exemple, les solutions intermédiaires évaluées chez STMicroelectronics (38 Crolles) à partir de 1995-1996 ont concerné à la fois l'évaluation du FOx ("Flowable Oxide", solution à base de silsesquioxanes dopés hydrogène (HSQ)) déposé à la tournette, et l'évaluation d'un oxyde PECVD dopé fluor (FSG, avec un maximum de 4% de fluor). Là aussi, au regard des problèmes de tenue mécanique rencontrés avec le FOx, STMicroelectronics a préféré intégrer le FSG ($\epsilon_r = 3.6$) par PECVD pour ses dispositifs les plus avancés à partir de 1997.

Parallèlement au travail d'intégration sur le SiLK, les procédés low-K PECVD ont été améliorés, avec des permittivités diélectriques constamment diminuées depuis 1998, grâce notamment à une meilleure maîtrise de l'inclusion de groupements méthyle ou de carbone dans la matrice oxyde du matériau déposé. De plus, ces low-K PECVD conservent une bonne tenue mécanique (module d'Young et coefficient de dilatation du même ordre que SiO_2), sont faciles à déposer, ne nécessitent pas toujours l'emploi de barrières de diffusion, restent beaucoup moins coûteux (coût final 2 à 3 fois moins élevé que les low-K déposés à la tournette), avec des précurseurs plus disponibles et plus stables, présentent une meilleure adhésion par rapport aux procédés de dépôt à la tournette, et permettent l'utilisation des réacteurs de dépôt existants. Par exemple, l'intégration de matériaux oxyde dopés carbone de type SiOC:H (commercialisés à partir de 1999, « black diamond » par

Applied Materials ($\epsilon_r = 3.0$), ou « Coral » par Novellus ($2.5 < \epsilon_r < 3.0$) se révèle très vite concurrentielle face à l'intégration des low-K à la tournette. L'inconvénient d'une constante diélectrique plus élevée est contourné par l'adoption de nouvelles architectures, avec par exemple l'utilisation d'interconnexions en diagonale, plus courtes (diminution de la résistance de la ligne). A l'heure actuelle, STMicroelectronics, à l'instar de la plupart des fabricants de puces, a préféré la voie PECVD avec l'utilisation d'un dépôt SiOC:H « black diamond » pour la production de ses puces de générations 0.13 μm et 0.1 μm .

Cependant, cette prédominance des low-K PECVD jusqu'aux générations 0.09 μm risque d'être remise en cause pour les futures générations de circuits intégrés (nœuds 0.65- et 0.45 μm), puisque l'intégration de low-K de permittivité diélectrique inférieure à 2.2 pose des problèmes communs aux deux familles de low-K : de telles permittivités obligent à fortement diminuer la densité des low-K, avec une augmentation de la porosité, ce qui conduit à nouveau à des problèmes de tenue mécanique et de rétention de résidus chimiques (qui sont source de contamination des résines photosensibles, entre autres, et obligent l'utilisation de barrières de diffusion à plus fortes permittivités diélectriques (4 à 5, pour 10% à 20% du volume entre lignes)). Pour ces générations, le savoir-faire acquis sur les low-K déposés à la tournette pourrait être mis à profit pour l'intégration du « XLK » (HSQ poreux commercialisé par Dow Corning, de permittivité diélectrique comprise entre 2 et 2.5) ou du SiLK poreux ($\epsilon_r = 2$) par exemple. Des progrès considérables ont aussi été réalisés sur l'inclusion de groupements méthyle dans les SiOC:H afin d'abaisser leur permittivité diélectrique au voisinage de 2 : STMicroelectronics évalue par exemple actuellement la solution PECVD « Orion » (de Trikon technology), qui consiste en un OSG poreux ("Organo-Silica Glass" avec des pores de diamètres compris entre 1 et 4 nm) ayant une permittivité diélectrique comprise entre 1.9 et 2.2, associé au dépôt d'une couche barrière de permittivité diélectrique comprise entre 2.8 et 4.4.[186] Pour compléter cet aperçu, il existe des solutions transverses afin de contourner les difficultés d'intégration des low-K : Par exemple, comme 80% de la réduction du temps de propagation des signaux dans les interconnexions est réalisée au niveau lignes, il est possible d'adopter une solution mixte où le niveau contact est réalisé en oxyde, afin à la fois de limiter les problèmes de tenue mécanique et les problèmes de gravure en bow des contacts dans les cas les plus critiques.[187] Enfin, pour la gravure de trous de contact en technologie damascène, la réalisation « via first » (gravure des lignes après la gravure de la totalité de la hauteur des contacts) permet de s'affranchir du bow, dans le cas où le contrôle dimensionnel n'est pas critique ; cette astuce permet de contourner le problème du bow en faisant en sorte que le fond des lignes se trouve au milieu du bow en fin de gravure, facilitant ainsi le remplissage métal.[157]

6.3 Perspectives

Actuellement, la focalisation de l'industrie micro-électronique sur l'intégration de low-K PECVD a entraîné le démarrage de travaux de recherches plus tournés vers l'intégration de ces procédés PECVD (avec notamment une thèse CIFRE au LTM sur le dépôt et la gravure de low-K « black diamond » SiOC:H, en partenariat avec Applied Materials, le LETi et l'alliance STMicroelectronics-Philips-Motorola); Les low-K déposés à la tournette ont (provisoirement ?) été délaissés, principalement à cause des problèmes de tenue mécanique qu'ils soulèvent.

Dans le cadre du travail présenté, les perspectives possibles concernent à la fois la vérification et un meilleur contrôle du rôle joué par les effets de charges dans les structures. Une vérification aisée peut être menée avec l'utilisation d'un masque conducteur relié au substrat. D'autres vérifications plus complexes à mettre en œuvre sont aussi réalisables, comme l'utilisation d'une mesure de capacité entre le masque et le substrat en cours de gravure par exemple. Pour la réduction des effets de charges, l'utilisation de sources plasma pulsées représente une voie à considérer afin de réduire

les charges électrostatiques dans les structures en cours de gravure. Les plasmas pulsés ont démontré une réduction significative du «notching» et du «microloading», due à la décroissance rapide de la température électronique au cours de la période «off» du cycle du pulse.[188,189] Ceci se traduit à la fois par une augmentation de la densité d'ions négatifs, et par la production d'ions de faibles énergies, facilement défléchis, avec un flux plus important vers les parties du masque isolant chargées négativement au cours de cette période. Ce mécanisme permet de limiter l'établissement de forts potentiels entre les sommets et les fonds des structures, et l'ajustement de la durée de la période « on » du pulse autorise un compromis entre vitesse de gravure et limitation des défauts de profils dus aux phénomènes de charges.[190] Ces sources pulsées pourraient offrir de nouvelles perspectives pour la gravure de structures sub-0.1 μm , avec la réduction des défauts induits par les phénomènes de charge.

Chapitre 7

Annexes

7.1 Principales propriétés physiques des plasmas basses pressions

7.1.1 Etat d'équilibre d'un gaz neutre

Les interactions intervenant au sein des plasmas dérivent directement de celles intervenant dans les gaz neutres. La présentation de ces interactions constitue donc l'introduction naturelle des propriétés physiques des plasmas basses pressions.

L'énergie cinétique des molécules d'un gaz, dans une enceinte fermée, résulte des diverses interactions de ces molécules à la fois entre elles (collisions avec échange d'énergie cinétique, rotationnelle ou vibrationnelle notamment) et avec le milieu extérieur (collisions avec les parois de l'enceinte, absorption ou émission de radiations par exemple). Ce sont ces interactions et cette agitation qui entraînent l'homogénéité de la densité volumique du gaz, la pression sur les parois de l'enceinte, l'isotropie de la distribution des vitesses spatiales et l'équipartition de l'énergie cinétique moyenne des molécules présentes dans le gaz.

Afin d'appréhender l'**énergie cinétique moyenne** $\overline{E_c}$ des particules, l'énergie moyenne de translation de celles-ci est calculée dans le cadre de l'approximation semi-classique pour des gaz parfaits et des particules discernables (statistique de Maxwell-Boltzmann).[191] Le résultat montre que $\overline{E_c}$ ne dépend que de la température absolue T à volume constant et à l'équilibre

thermodynamique (avec $d\overline{E} = C_v.dT + \ell.dV + \sum_i X_i.dx_i$ et $C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V, x_i} = \frac{3Nk}{2}$) :

$$\overline{E_c} = \frac{3}{2} kT$$

A partir de l'hypothèse d'un système en équilibre avec un thermostat, la loi (canonique) statistique de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann donne, pour la **vitesse moyenne** $\bar{v}$ d'une particule de masse m considérée :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Ainsi les atomes ou les molécules ont la même énergie cinétique, mais ont une quantité de mouvement qui diffère selon leur masse. Ce résultat est finalement assez analogue avec les ions positifs du plasma de gravure accélérés dans la gaine, à la différence près que $|\overline{E_c}| = |q \cdot V_{bias}|$. Ceci aura une importance capitale dans le rendement de pulvérisation des matériaux soumis au bombardement des différents ions du plasma : la composante physique de la gravure, exposée section 7.2.2 p.177, qui joue un rôle important dans la gravure des nouveaux matériaux « low-K ».

La **pression moyenne** exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte s'écrit :

$$\bar{P} = nkT$$

Le temps de résidence des espèces dans la chambre de gravure est généralement défini comme le rapport entre le volume de la chambre et la vitesse de pompage des espèces.

Un autre terme important pour représenter les interactions entre particules au sein d'un mélange gazeux est le **libre parcours moyen** ℓ . Il définit la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs consécutifs et permet de savoir à partir de quelle pression les collisions entre particules peuvent être négligées. Il est calculé très simplement par un modèle « boules de billard » où il est considéré que le choc se produit uniquement si les centres de deux particules du gaz se trouvent à une distance au plus égale à $\bar{d}$ (diamètre moyen d'une particule). La fréquence f de collision entre particules est alors égale à $\pi d^2 n \bar{v}$ et :

$$\ell = \frac{\bar{v}}{f} = \frac{1}{\pi d^2 n}$$

(Ordre de grandeur dans le cas de l'air à 1mTorr : $n \approx 3.10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $d \approx 2.10^{-8} \text{ cm}$, et $\ell \approx 25 \text{ cm}$.)

Enfin, le **flux d'espèces neutres** J_N collectées par une surface plane est égal à :

$$J_N = \frac{n\bar{v}}{4} = \frac{\bar{P}}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Cette expression sera identique pour évaluer le flux d'espèces neutres collectées par une surface immergée dans un plasma.

7.1.2 Cas des plasmas

Lorsqu'un gaz est soumis à des conditions telles qu'une forte élévation de température, une irradiation par des photons très énergétiques ou un champ électrique intense, des charges libres peuvent apparaître. Le gaz, à ce moment, devient partiellement ionisé et comprend des électrons, des ions (positifs et négatifs) et des neutres (excités ou non) avec des densités respectives n_e , n_i , n_n ,

et n_N . Ces particules vont s'organiser de façon à empêcher l'apparition de champs électriques intenses au sein du gaz. Un tel gaz ionisé, conducteur électriquement mais globalement neutre et équipotentiel ($n_i = n_e + n_{i-}$, avec en général $n_{i-} \ll n_e$), est appelé plasma. Dans le cas des réacteurs plasma basses pressions (pression de travail de l'ordre du Torr au mTorr), le plasma est dit « froid » avec des ions et des neutres très proches de la température ambiante ($T_{\text{plasma}} = T_{\text{amb}} + \Delta T$ avec $\Delta T < 100^\circ\text{K}$). [192]

Ci-après sont décrites les principales notions qui aident à une meilleure compréhension d'un plasma de gravure.

7.1.2.1 Température électronique et ionique

Dans les réacteurs de gravure, les plasmas sont générés au moyen de champs électriques intenses. Les quelques électrons libres présents fortuitement (interactions avec le rayonnement cosmique extérieur) sont alors accélérés. Ils excitent ou ionisent (suivant leurs énergies cinétiques) les autres particules présentes dans l'enceinte par impact électronique. Au départ, cette réaction d'ionisation est caractérisée par un phénomène d'« avalanche » électronique. Le couplage énergétique avec la source plasma se produit essentiellement par « chauffage » des électrons présents dans le plasma (les plasmas sont dits « hors équilibre » thermodynamique). En même temps se produisent aussi d'autres réactions telles que l'attachement électronique (production d'ions négatifs, neutralisation des ions positifs) ou dissociation moléculaire (produisant principalement des neutres excités) par exemple. [193]

Enfin, chaque population de particules atteint un équilibre thermique selon une distribution énergétique de Maxwell-Boltzmann. La mesure des énergies cinétiques E_{c_α} de chaque particule $\alpha = i, N, e$ permet de leur associer une « température » T_α avec :

$$E_{c_\alpha} = \frac{1}{2} m_\alpha v_\alpha^2 = \frac{3}{2} k T_\alpha$$

d'où :

$$v_i = \sqrt{\frac{3kT_i}{m_i}}, \quad v_N = \sqrt{\frac{3kT_N}{m_N}} \quad \text{et} \quad v_e = \sqrt{\frac{3kT_e}{m_e}}$$

Les températures typiques de cet équilibre sont alors les suivantes :

- température des neutres $\overline{T_N} \approx 300^\circ\text{K}$,
- température ionique $\overline{T_i} \approx 500^\circ\text{K}$,
- température électronique $\overline{T_e} \approx 20000^\circ\text{K}$ à 35000°K , soit $k \cdot \overline{T_e} \approx 3$ à 5eV

La connaissance de ces températures permet de comprendre le rôle des électrons dans l'établissement du potentiel flottant du substrat, et donc leur rôle dans la charge électrostatique de ce dernier (nous verrons que ces notions sont importantes pour la déflexion des ions au voisinage de la surface du substrat). Le flux thermique des particules étant $\Phi_\alpha = \frac{1}{4} n_\alpha \cdot \overline{v_\alpha}$, le flux des électrons, juste après l'allumage du plasma, est environ de trois ordres de grandeur supérieur au flux des ions ou des neutres sur toutes les surfaces en contact avec le plasma, ce qui conduit à l'établissement d'un potentiel sur celles-ci inférieur au potentiel du plasma, comme il sera vu section 7.1.2.4, p. 168. La figure 7-11 montre par exemple, qu'il existe bien entendu des astuces de confinement de ces électrons, afin d'augmenter la densité plasma et d'améliorer l'uniformité du plasma.

7.1.2.2 Longueur de Debye

Cette dimension, qui permet aussi de définir l'épaisseur de la gaine électrostatique (voir section 7.1.2.4, p. 168), est une grandeur qui permet d'appréhender les variations locales de potentiel électrostatique autour d'une charge ponctuelle, du fait de son interaction avec ses voisines. Comme vu précédemment (section 7.1.2, p. 164), la neutralité macroscopique du plasma entraîne que la somme des interactions de l'ensemble des particules chargées du plasma avec une charge ponctuelle est quasi nulle. Mais qu'en est-il au niveau d'une charge ponctuelle donnée, et à partir de quelle distance est-il possible de considérer la somme de ces interactions comme quasi nulle ? Un développement du calcul de la longueur de Debye permet une meilleure compréhension physique de cette longueur :

L'application du théorème de Gauss à un ion du plasma donne :

$$4\pi r^2 \cdot \vec{E}(r) = \oint_S \frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \cdot d\vec{S}$$

avec $\rho(r) = \rho_-(r) + \rho_+(r)$ et $\vec{E}(r)$ le champ électrostatique créé par cette particule :

$$\vec{E}(r) = -\vec{\nabla}V(r)$$

En dérivant, il vient :

$$\frac{dE(r)}{dr} + \frac{2}{r} \cdot E(r) = \frac{\rho(r)}{\epsilon_0}$$

ou bien

$$r \cdot \frac{d^2V(r)}{dr^2} + 2 \cdot \frac{dV(r)}{dr} = -r \cdot \frac{\rho(r)}{\epsilon_0}$$

soit (loi de Poisson $\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon_0}(n_e - n_i)$ qui ne veut pas dire son nom) :

$$\frac{d^2}{dr^2} [r \cdot V(r)] = -r \cdot \frac{\rho(r)}{\epsilon_0}$$

La relation entre $\rho(r)$ et $V(r)$ est donnée par la statistique de Boltzmann où la probabilité d'avoir un état d'énergie $-qV(r)$ pour l'électron vaut :

$$\frac{n_e(r)}{n_{e_0}} = e^{-\frac{qV(r)}{kT_e}}$$

Il est admis que la charge q est en moyenne entourée de charges de signe opposé au sein du plasma. Pour le cas de l'ion, la distribution de charge l'accompagnant dans son mouvement sera composée d'un nuage électronique $\rho_-(r) = (-q) \cdot n_e(r)$ et d'un « fond » fixe moyen $\rho_+(r) = q \cdot n_{e_0}$. Le champ électrostatique de l'ion étant écranté par le nuage électronique, le potentiel du « fond » fixe devient négligeable par rapport au potentiel du nuage électronique et :

$$\rho(r) = -q \cdot \left(n_{e_0} \cdot e^{\frac{qV(r)}{kT_e}} - 1 \right)$$

soit pour un domaine de non proximité immédiate des électrons autour de l'ion $\frac{qV(r)}{kT_e} \ll 1$:

$$\frac{d^2}{dr^2}[r.V(r)] = r \cdot \frac{q.n_{e_0}}{\epsilon_0} \cdot \left(e^{\frac{qV(r)}{kT_e}} - 1 \right) \cong \frac{q.n_{e_0}}{\epsilon_0} \cdot \frac{q}{kT_e} \cdot [r.V(r)] = \frac{1}{\lambda_{De}^2} \cdot [r.V(r)]$$

avec

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot kT_e}{q^2 n_{e_0}}}$$

Ainsi, le champ électrostatique de l'ion devient négligeable au delà d'une distance λ_{De} , appelée **longueur de Debye**, qui représente une approximation de l'ordre de grandeur du rayon moyen du nuage électronique entourant l'ion. Dans un réacteur de gravure HDP, les grandeurs $k\bar{T}_e$ et n_{e_0} sont respectivement voisines de 3eV et 10^{12} cm^{-3} , d'où $\lambda_{De} \approx 13 \mu\text{m}$.

7.1.2.3 Fréquence plasma

Toute la partie théorique présentée jusqu'ici peut donner l'idée que les interactions entre particules sont indépendantes du temps. Bien que les électrons et les ions soient globalement en équilibre, ce phénomène résulte de beaucoup d'interactions locales. En réalité, dans les réacteurs de gravure, les plasmas sont continuellement soumis à des variations de potentiel imposée par la source (ou par l'application d'une puissance RF indépendante de celle de la source plasma au voisinage du substrat par exemple). Du fait de la très grande différence de masse entre les ions positifs et les électrons, ces derniers vont être les premiers à répondre à cette force. Ceci créera une nouvelle perturbation, va concourir à un nouveau déplacement de charges électriques et va donc conduire à la création d'oscillations dans le plasma, celui-ci tendant toujours à rétablir sa neutralité électrostatique.

Pour évaluer ces mouvements, il suffit de considérer la pénétration d'un champ électromagnétique simple (monochromatique, plan, polarisé rectilignement, soit $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{j(\omega t - \vec{k}_p \cdot \vec{r})}$ où $\vec{E}_0 = E_0 \cdot \vec{e}_x$ et $\vec{k}_p = k_p \cdot \vec{e}_z$ dans un plasma. Dans l'hypothèse d'un plasma non-collisionnel, la relation fondamentale de la dynamique appliquée à une particule donne $m \frac{d\vec{v}}{dt} = q \cdot \vec{E}$ et l'oscillation de ces particules dans le plasma est décrite par :

$$\vec{v} = \frac{q}{j\omega m} \vec{E}$$

La densité de courant associé à ce mouvement (en quadrature avec le champ $\vec{E}$) est la suivante :

$$\vec{J} = nq\vec{v} = \frac{nq^2}{j\omega m} \vec{E}$$

La propagation de l'onde dans le plasma sera définie par les équations de Maxwell :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \wedge \vec{B} = \mu_0 \cdot \left(\vec{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \end{cases}$$

soit

$$jk_p B(z,t) = \mu_0 \left[\frac{nq^2}{j\omega m} + \varepsilon_0 \cdot j\omega E(z,t) \right] = j\omega \cdot \mu_0 \varepsilon_0 \cdot \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \cdot E(z,t)$$

avec ω_p la pulsation plasma de la particule

$$\omega_p = \sqrt{\frac{nq^2}{m\varepsilon_0}}$$

Evidemment, la capacité des ions et des électrons à suivre ces oscillations est directement liée à leur capacité de déplacement dans le plasma, qui est caractérisée par les fréquences plasma ionique f_{pi} et électronique f_{pe} :

$$f_{pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_i q^2}{m_i \varepsilon_0}} \ll f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e q^2}{m_e \varepsilon_0}}$$

Si, par exemple, le champ radiofréquence de fréquence f appliquée au plasma est tel que $f_{pi} < f < f_{pe}$, alors seuls les électrons seront capables de suivre les variations du champ électrique et les ions, eux, ne seront sensibles qu'à la valeur moyenne de ce champ. Pour les réacteurs plasma utilisés dans le cadre de cette étude ($f = 13.56$ MHz, $P \approx 1$ mTorr), les ordres de grandeur de f_{pi} et f_{pe} sont respectivement de 10 MHz et 4 GHz, et nous nous trouvons dans ce cas de figure.

7.1.2.4 Gaine électrostatique

Jusqu'à présent, seules les principales caractéristiques du plasma en volume ont été exposées. Qu'en est-il alors des conditions aux limites que représentent les parois du réacteur ou le substrat ? Ci-après sont développées les notions modélisant cette interface où apparaît une charge d'espace non nulle, appelée gaine électrostatique, qui joue un rôle primordial dans la gravure plasma. Ce sont les phénomènes physiques liés à cette gaine, notamment l'accélération des ions entraînant l'anisotropie de gravure (voir section 1.2, p. 27), qui ont conduit à l'introduction croissante des plasmas de gravure à partir du début des années quatre-vingts.

Cas de la mise en contact d'une surface ne pouvant écouler des charges avec un plasma :

Dès qu'un substrat isolant est immergé dans un plasma, il est d'abord soumis aux flux thermiques

$\Phi = \frac{1}{4} n_\alpha \sqrt{\frac{8kT_\alpha}{\pi m_\alpha}}$ des espèces α (ions, électrons, neutres) présentes dans ce dernier.

Pour donner un ordre de grandeur typique des plasmas utilisés pour la gravure du SiLK ($n_i \approx n_e \approx 0.01 - 100$ nN, $T_e \approx 50T_i$, $T_i \approx 2T_N$ et $m_i \approx m_N \approx 3 \cdot 10^4 m_e$), le flux thermique des électrons Φ_e est environ de trois ordre de grandeur supérieur au flux thermique des ions Φ_i .

Des charges négatives s'accumulent alors à la surface du substrat qui se porte petit à petit à un potentiel électrostatique inférieur à celui du plasma. Ce potentiel diminuant, les électrons vont être de plus en plus repoussés, a contrario des ions, jusqu'à égalité des flux ionique & électronique arrivant sur le substrat. A cet équilibre de flux, le substrat est alors à un potentiel flottant V_f inférieur au potentiel plasma V_p comme illustré figure 7-1.

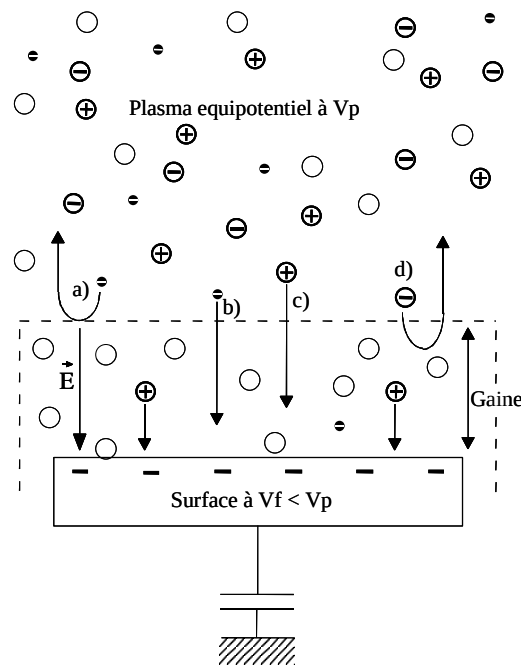


figure 7-1 - Formation de la **gaine** électrostatique : a) réflexion d'un électron lent, b) traversée d'un électron rapide, c) injection d'un ion positif et d) réflexion d'un ion négatif.

Cette perturbation de potentiel au voisinage du substrat induit la création d'une zone de charge d'espace positive à cet endroit, appelée **gaine**. En réalité, le modèle de gaine pour cette zone limite entre le plasma et les surfaces en contact présente trois zones, comme représenté figure 7-2 :

1. le plasma proprement dit ($V = V_p$, $n_i \approx n_e$)
2. une zone intermédiaire appelée « pré-gaine », dans laquelle le champ électrique est négligeable et où les densités ionique n_i et électronique n_e décroissent
3. la gaine, dans laquelle les ions sont attirés et les électrons sont fortement repoussés (seuls les électrons d'énergie supérieure à $q(V_p - V_f)$ peuvent atteindre le substrat) pour que $\Gamma_i = \Gamma_e$ au niveau du substrat, et où l'essentiel de la différence de potentiel ($V_p - V_f$) est réalisée

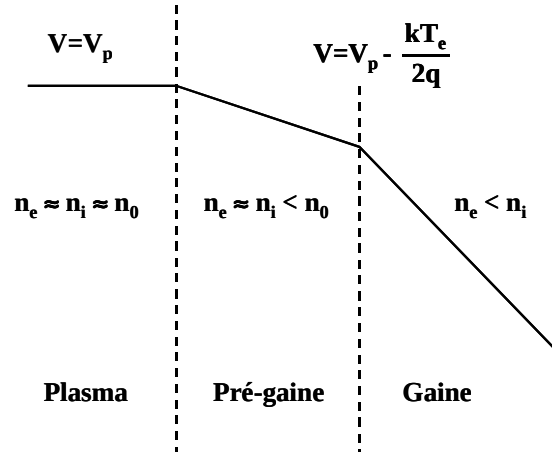


figure 7-2 - Représentation schématique du modèle de gaine

Flux ionique traversant la gaine :

La connaissance de ce flux est conditionnée à celle du critère de stabilité de la gaine ou critère de Bohm.[194] Un développement simple permet de bien comprendre la physique de ce critère :

Pour les ions, à l'entrée de la gaine (en $x = x_g$), la conservation de l'énergie cinétique s'écrit :

$$\frac{1}{2} m_i v_{i_g}^2 = \frac{1}{2} m_i v_{i_x}^2 - q \cdot (V(x) - V(x_g)) , \quad (x_s < x < x_g)$$

L'égalité de flux donne : $n_i(x) v_{i_x} = n_i(x_g) v_{i_g}$

Pour les électrons, il est admis que la plupart d'entre eux sont repoussés dans la zone de gaine et donc que cette zone est environ à l'équilibre pour eux. Ainsi, la concentration électronique $n_e(x)$

obéit à la loi de Boltzmann dans cette zone et $n_e(x) = n_{e_g} \exp\left(q \frac{V(x) - V(x_g)}{kT_e}\right)$. L'équation de

Poisson s'écrit alors $\frac{d^2(V(x) - V(x_g))}{d(V(x) - V(x_g))^2} = \frac{q}{\epsilon_0} (n_e(x) - n_i(x))$ soit :

$$\frac{d^2(V(x) - V(x_g))}{d(V(x) - V(x_g))^2} = \frac{q}{\epsilon_0} \left(n_e(x_g) \cdot e^{q \frac{V(x) - V(x_g)}{kT_e}} - \frac{n_i(x_g)}{\sqrt{1 - \frac{2q \cdot (V(x) - V(x_g))}{m_i v_{i_g}^2}}} \right)$$

L'hypothèse non collisionnelle implique : $\frac{1}{2} m_i v_{i_g}^2 = -q \cdot V(x_g)$, soit :

$$\frac{d^2(V(x) - V(x_g))}{d(V(x) - V(x_g))^2} = \left(\frac{q}{\epsilon_0} n_e(x_g) \cdot e^{q \frac{V(x) - V(x_g)}{kT_e}} - \frac{n_i(x_g)}{\sqrt{1 + \frac{V(x) - V(x_g)}{V(x_g)}}} \right)$$

Pour connaître le flux au voisinage de x_g (localement, un très faible écart de concentration de charges est admis et $n_e \approx n_i \approx n_{eg}$), le développement au premier ordre de l'expression ci-dessus donne :

$$\frac{d^2(V(x) - V(x_g))}{d(V(x) - V(x_g))^2} = \left[\frac{q \cdot n_{eg}}{\epsilon_0} \left(\frac{q}{kT_e} + \frac{1}{2V(x_g)} \right) \right] \cdot (V(x) - V(x_g))$$

qui admet une solution non oscillante pour $\left[\frac{q \cdot n_{eg}}{\epsilon_0} \left(\frac{q}{kT_e} + \frac{1}{2V(x_g)} \right) \right] > 0$, qui n'est autre que la **relation de Bohm** :

$$V(x_g) > \frac{-kT_e}{2q}$$

Par conséquent, $n_{eg} = n_e \cdot \exp\left(\frac{qV(x_g)}{kT_e}\right) \approx n_e \cdot \exp\left(\frac{1}{2}\right)$ et le flux ionique de Bohm Φ_{ig} , à l'entrée de la gaine, vaut :

$$\Phi_{ig} = n_i(x_g) v_{ig} = e^{\frac{1}{2}} \cdot n_e \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \gg \Phi_{ig}^{therm}$$

Par la relation de Bohm, les flux ionique et électronique arrivant sur le substrat sont :

$$\Gamma_i = n_e \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{e \cdot m_i}} \text{ et } \Gamma_e = n_e \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi \cdot m_e}} e^{q \frac{V_p - V_f}{kT_e}}$$

L'égalité de ces flux donne la tension de gaine au potentiel flottant V_{gf} :

$$V_{gf} = V_p - V_f \approx \frac{kT_e}{2q} \ln\left(\frac{e \cdot m_i}{2\pi \cdot m_e}\right)$$

Epaisseur de la gaine l_g :

La gaine peut être considérée comme l'espace de largeur l_g compris entre une surface émettrice d'ions (ici le plasma) et un collecteur au potentiel $-V_g$ (ici le substrat). La loi de Child-Langmuir donne la densité d'ions J_i de ce système :

$$J_i = \frac{4\epsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2q}{m_i}} \frac{V_g^{3/2}}{l_g^2}$$

Comme le flux ionique doit également vérifier la relation de Bohm, $\Gamma_i = \frac{I_i}{q} = n_e \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{e \cdot m_i}}$, soit :

$$l_g = \lambda_{De} \left(\frac{qV_g}{kT_e} \right)^{3/4}$$

Il apparaît donc que pour un plasma donné, le flux ionique à travers la gaine ne dépend que des paramètres du plasma (n_e , n_i , T_e et m_i), tandis que l'épaisseur l_g de cette gaine varie avec la tension d'accélération V_g . Dans le cas présent, les grandeurs typiques sont $n_e \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, soit $l_g = 0,2-0,4 \text{ mm}$.

Cas de la mise en contact d'une surface conductrice avec un plasma :

Dans le cas d'un substrat conducteur, une polarisation par rapport au potentiel plasma peut être obtenue par simple application d'une tension continue. Il est alors possible de balayer une large gamme de tensions incluant même les tensions positives (sondes de Langmuir).[195]

Polarisation RF du substrat :

Dans le cas d'un substrat isolant, une polarisation peut être obtenue par application d'une tension périodique à travers une capacité présentant une faible impédance. La polarisation moyenne induite est alors telle que, sur l'ensemble d'une période T , la densité de courant collectée est globalement nulle. Le substrat peut être alors assimilé à une sonde plane de grande dimension. Quand un signal R.F. est appliqué au substrat, la potentiel développé à sa surface peut être exprimé par :

$$V_s = V_{dc} + V_{RF} \sin(2\pi f_{bias} t)$$

Pour une tension crête à crête appliquée égale à $2V_{RF}$, la tension de polarisation du substrat V_{dc} est obtenue par résolution de l'équation $\langle I_i + I_e \rangle_T = 0$. Dans les conditions de procédé standard, $V_{RF} \gg k.T_e$ et, pour le signal sinusoïdal appliqué, la tension de polarisation du substrat devient :

$$V_{dc} = V_f - V_{RF} + \frac{kT_e}{2q} \ln \left(\frac{2\pi \cdot e \cdot V_{RF}}{kT_e} \right)$$

L'énergie des ions (p fois chargés) arrivant sur le substrat est alors :

$$E_i = pq(V_p - V_s)$$

où

$$\begin{cases} E_i = pq(V_p - V_{dc} - V_{RF} \sin(2\pi f_{bias} t)) & \text{pour } f_{bias} \approx f_{pi} \\ E_i = pq(V_p - V_{dc} - \Delta V_{RF} \sin(2\pi f_{bias} t)) & \text{pour } f_{bias} > f_{pi}, 0 < \Delta V_{RF} < V_{RF} \\ E_i = pq(V_p - V_{dc}) & \text{pour } f_{bias} \gg f_{pi} \end{cases}$$

Si $f_{bias} \gg f_{pi}$, les ions ne perçoivent que la valeur moyenne de la différence de potentiel entre le plasma et le substrat, et l'énergie de bombardement ionique est constante. Dans les conditions de procédé utilisées lors de la gravure SiLK, $m_i = 14\text{-}100 \text{ u.m.a.}$, $n_i = 2.10^{11} \text{ cm}^{-3}$, soit $f_{pi} = 5\text{-}20 \text{ MHz} \approx f_{bias}$.

Après avoir présenté ci-dessus les caractéristiques propres au plasma, les paragraphes suivants vont plus concerner directement les conséquences de l'interaction plasma - surface, et son utilisation en gravure plasma.

7.2 Les mécanismes de gravure plasma

La gravure plasma se situe à la croisée de deux techniques de gravure :

1. la gravure chimique humide par bain, jugée plutôt sélective, rapide, peu génératrice de dommages aux couches et sous-couches du substrat, mais isotrope [196]
2. la gravure par faisceaux d'ions, plutôt anisotrope, mais fortement génératrice de dommages et non-sélective par rapport aux couches et sous-couches du substrat [197]

La gravure plasma représente un compromis entre sélectivité et anisotropie de gravure qui caractérisent ces deux techniques. Elle est aussi à la fois rapide et capable de générer peu de dommages au substrat gravé, combinant ainsi des qualités compatibles avec les rendements industriels requis pour la production de masse de circuits intégrés.[198]

Pour simplifier la complexité des phénomènes liés à la gravure plasma, il est généralement considéré que les mécanismes de gravure se décomposent en deux composantes : chimique, avec une gravure uniquement par les neutres du plasma (où les réactions sont toujours exothermiques pour les conditions opératoires choisies), et physique (avec l'action mécanique de pulvérisation du substrat par bombardement ionique).

Entre ces deux composantes se trouvent la gravure chimique réactive (gravure par les neutres assistée par l'énergie de bombardement ionique afin de rendre la réaction de gravure chimique possible), et la gravure ionique réactive (où se sont directement les ions qui gravent la couche considérée).

Enfin, deux grandeurs usuelles de la gravure peuvent être précisées ici :

- la sélectivité de gravure S du matériau à graver par rapport au masque, définie telle que

$$S = \frac{\text{vitesse de gravure de la couche}}{\text{vitesse de gravure du masque}}$$

- l'anisotropie de gravure du matériau à graver, définie par :

$$1 - \frac{\text{vitesse de gravure de la couche parallèlement au substrat}}{\text{vitesse de gravure de la couche perpendiculairement au substrat}}$$

7.2.1 Gravure chimique

Les conditions d'une gravure purement chimique se déroulent lorsque le couple matériau à graver/espèces réactives génère, en l'absence de bombardement ionique, des produits de réaction volatils aux conditions de température et de pression de travail choisies. Cette réaction de gravure spontanée ne sera possible que si la réaction est thermodynamiquement réalisable, i.e. si le bilan énergétique de la réaction de gravure est exothermique. (il est très facile d'appréhender si une réaction est possible en calculant le bilan énergétique de la réaction de gravure à partir des enthalpies de formation des composés utilisés : cf. liste tableau 7.1) [199].

Le mécanisme de gravure se décompose en trois étapes élémentaires : [200]

1. adsorption des espèces réactives sur la surface, et éventuellement dissociation s'il s'agit d'une molécule
2. formation de produits de réaction volatils
3. désorption de ces produits

Cette gravure peut être très sélective, puisqu'elle ne dépend que de la réactivité du couple matériau/gaz. Mais la vitesse de gravure est souvent lente - quelques nm/min. - et correspond à l'étape la plus lente des trois étapes élémentaires de la séquence définie ci-dessus.

Un autre exemple bien connu est la gravure isotrope du silicium et de l'oxyde de silicium par le fluor atomique,[201,202] où la vitesse de gravure chimique suit une loi d'Arrhenius,[79] égale à :

$$ER_{(\delta)} = A_{(\delta)} \cdot n_F \cdot \sqrt{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a(\delta)}}{RT}\right)$$

où :

- $A_{(Si)} = 2,86 \cdot 10^{-13} \text{ nm.cm}^3.\text{min}^{-1}.\text{K}^{-1/2}$ et $A_{(SiO_2)} = 0,614 \cdot 10^{-13} \text{ nm.cm}^3.\text{min}^{-1}.\text{K}^{-1/2}$.
- $E_{a(\delta)}$ est l'énergie d'activation de la réaction chimique entre F et Si ou SiO_2 ($E_{a(Si)} = 10,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_{a(SiO_2)} = 15,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Pour $P_F \approx 100 \text{ mTorr}$, soit $n_F \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, et $T = 298^\circ\text{K}$, alors $ER_{SiO_2} \approx 5,5 \text{ nm.min}^{-1}$ et $ER_{Si} \approx 225 \text{ nm.min}^{-1}$. Il est aussi notable que la sélectivité Si- SiO_2 chute à 25:1 lorsque $T = 100^\circ\text{K}$.

Substance	$H_f^0(T_0) \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
O	249,2
O ₃	142,7
H	218,0
OH	39,0
H ₂ O	-241,8
N	472,7
C _(graphite)	0
CO	-110,5
CO ₂	-393,5
CH ₂	390,4
CH ₃	145,7
CH ₄	-74,8
C ₂ H ₂	226,7
C ₂ H ₄	52,3
C ₂ H ₆	-84,7
F	79,0
CF ₃	-477,0
CF ₄	-925,0
COF ₂	-634,7
C ₂ F ₄	-650,6
C ₂ F ₆	-1297,0
Si _(cristallin)	0
Si	455,6
SiO	-99,6
SiO ₂ (amorphe)	-903,5
SiF	7,1
SiF ₂	-619,0
SiF ₄	-1614,9

tableau 7.1 - enthalpies de formation des espèces (phase gazeuse, sauf spécification)

Si l'énergie d'activation de la réaction chimique est nulle, alors la vitesse de gravure devient indépendante du bombardement ionique (indépendante de la densité de courant ionique et de l'énergie des ions), comme dans le cas de la gravure de l'aluminium par le chlore moléculaire.[203,204]

Molécules	$H_{diss}^0(T_0)$ (kJ.mol ⁻¹)
C-C	607
C-N	290
C-H	338
N-H	339
N-O	631
O-H	427
C-O	1076
C-F	552
Si-Si	327
Si-F	553
Si-O	800
Si-F	451
F-F	159
F-O	222

tableau 7.2 - enthalpies de dissociation pour différentes molécules (les enthalpies de dissociation moyenne des liaisons chimiques équivalentes varient en fonction de la molécule considérée).

Cependant, la gravure purement chimique n'est généralement pas utilisable en micro-électronique, à la fois du fait de sa faible vitesse de gravure (par exemple, dans le cas de la gravure du silicium par le chlore - afin d'améliorer l'anisotropie de gravure par rapport à l'emploi du fluor -, l'énergie d'activation de la réaction est environ double comparée à celle du fluor, entraînant une gravure spontanée du silicium par le chlore presque nulle à température ambiante [205] et de son caractère isotrope (les retraits résine (ou « plasma ashing ») par plasma d'oxygène sont cependant un des procédés utilisant cette propriété). Plusieurs études ont montré qu'il est possible d'augmenter notablement les cinétiques de gravure en soumettant le matériau à graver à un flux d'ions énergétiques non réactifs vis-à-vis du matériau à graver.[6,206] Cette gravure chimique réactive est clairement illustré dans la figure 7-3 par les résultats expérimentaux de la célèbre expérience de Coburn et Winters.[6] Ici, lorsque le silicium à graver est simultanément soumis au flux d'ions Ar⁺ et au flux de neutres réactifs XeF₂, la réaction de gravure est beaucoup plus rapide que la simple addition des deux phénomènes séparés. Ainsi, par exemple, le bombardement ionique de la surface du fond des motifs permet une cinétique de gravure supérieure pour ce fond par rapport aux flancs des motifs (non soumis au bombardement ionique dans le cas d'ions arrivant perpendiculairement à la surface du substrat), conduisant donc à l'obtention de profils de gravure plus anisotropes si les phénomènes d'ARDE sont négligés (voir section 7.2.4 p. 179).

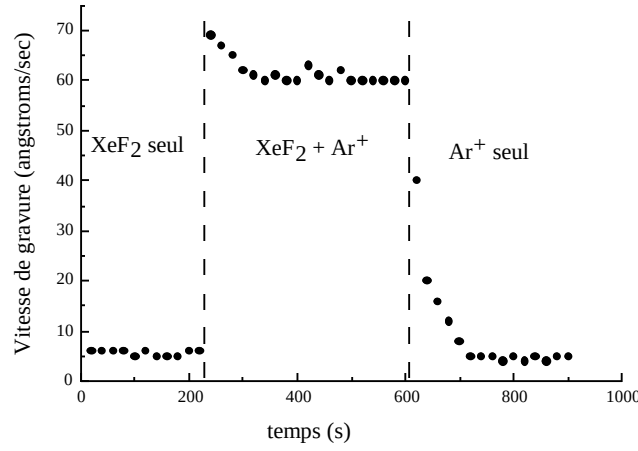


figure 7-3 - mise en évidence de la synergie ions/neutres dans les mécanismes de la gravure silicium. [6]

La vitesse de gravure dépend à la fois du flux des ions, de leurs énergies, et du flux des neutres à la surface du substrat. Ces quantités interagissent d'une part avec la densité de puissance des ions P_i , qui est la combinaison du flux ionique Γ_i et de l'énergie de ces ions E_i :

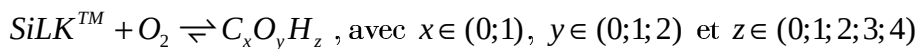
$$P_i = \Gamma_i \cdot E_i = J_i \cdot V_g$$

et d'autre part avec l'interaction entre le flux des ions et celui des neutres. Par exemple, dans le cas de la gravure du silicium en chlore pur, il est possible de trouver des expressions simples de la vitesse de gravure $ER_{Cl(Si)}$ comme :

$$ER_{Cl(Si)} \sim \frac{1}{\frac{a}{\Gamma_N} + \frac{b}{J_i \cdot V_g}}$$

où a et b sont un couple de constantes caractéristiques de la gravure.[207] Il est aisé de voir que si Γ_N est faible, alors $ER_{Cl(Si)}$ sera limitée par et proportionnelle à Γ_N : la vitesse de gravure augmentera avec la pression P . Si $J_i \cdot V_g$ est faible, alors $ER_{Cl(Si)}$ sera limitée par (et proportionnelle à) la densité de puissance des ions : la vitesse de gravure augmentera avec le flux ionique Γ_i et l'énergie de ces ions E_i . Dans le cas où Γ_N et $J_i \cdot V_g$ ne sont pas faibles, d'autres considérations interviennent dans la vitesse de gravure, comme le taux de couverture des espèces réactives sur la surface du matériau à graver ou comme la volatilité des produits de gravure par exemple.[208,209]

Dans le cadre du travail présenté ici, une réaction telle que :



est caractéristique d'une gravure chimique réactive. Même si cette gravure est faiblement assistée par le bombardement ionique, elle ne peut pas être pratiquement uniquement chimique.

7.2.2 Gravure physique

Il s'agit de la pulvérisation physique, par bombardement ionique, des atomes de la surface du substrat.[210] Soumis au bombardement de particules énergétiques, les constituants d'un matériau peuvent être éjectés de la surface, car le plasma fournit des ions énergétiques dont l'énergie cinétique peut atteindre plusieurs centaines d'électron-volts. Pratiquement, l'énergie des ions doit être supérieure au seuil de pulvérisation de la couche gravée (qui dépend du matériau considéré). Au delà de ce seuil, la vitesse de pulvérisation augmente avec la densité de courant ionique et avec l'énergie des ions. Cette pulvérisation est très peu sélective (faible différence entre les rendements de pulvérisation des différents matériaux couramment utilisés en micro-électronique, par rapport aux sélectivités obtenues en gravure chimique) et fortement directionnelle (permet d'obtenir une gravure anisotrope des structures). Il en résulte un mauvais contrôle des profils gravure avec l'apparition de «trenching» et de «facetting» (voir section 7.2.4 p.179), ainsi qu'une pollution du substrat par des résidus de gravure et des particules.

La gravure ionique réactive se situe à mi-chemin entre gravure physique et gravure chimique [211] : les ions, se neutralisant à l'approche de la surface du substrat,[212] deviennent alors des neutres réactifs hautement énergétiques qui participent directement à la gravure chimique de l'échantillon. Comme pour la gravure chimique réactive, le bombardement ionique permet d'augmenter les cinétiques de réaction de chacune des étapes élémentaires de gravure suivantes :

- **adsorption** : le bombardement ionique favorise la dissociation des neutres à la surface et augmente le nombre de sites d'adsorption
- **réaction** : le bombardement ionique favorise la formation de produits de gravure, volatils ou non, par la création de plus de sites réactifs à la fois par la génération d'une rugosité de surface et la production de liaisons pendantes à la surface du matériau gravé
- **désorption** amplifiée des produits de réaction sous bombardement ionique

La gravure ionique réactive diffère de la gravure chimique réactive par le fait que les ions deviennent des neutres réactifs. Pour la gravure chimique réactive, les ions apportent seulement de l'énergie par bombardement mais ne réagissent pas avec le matériau gravé.

7.2.3 Les six classes de mécanismes de gravure (rappel)

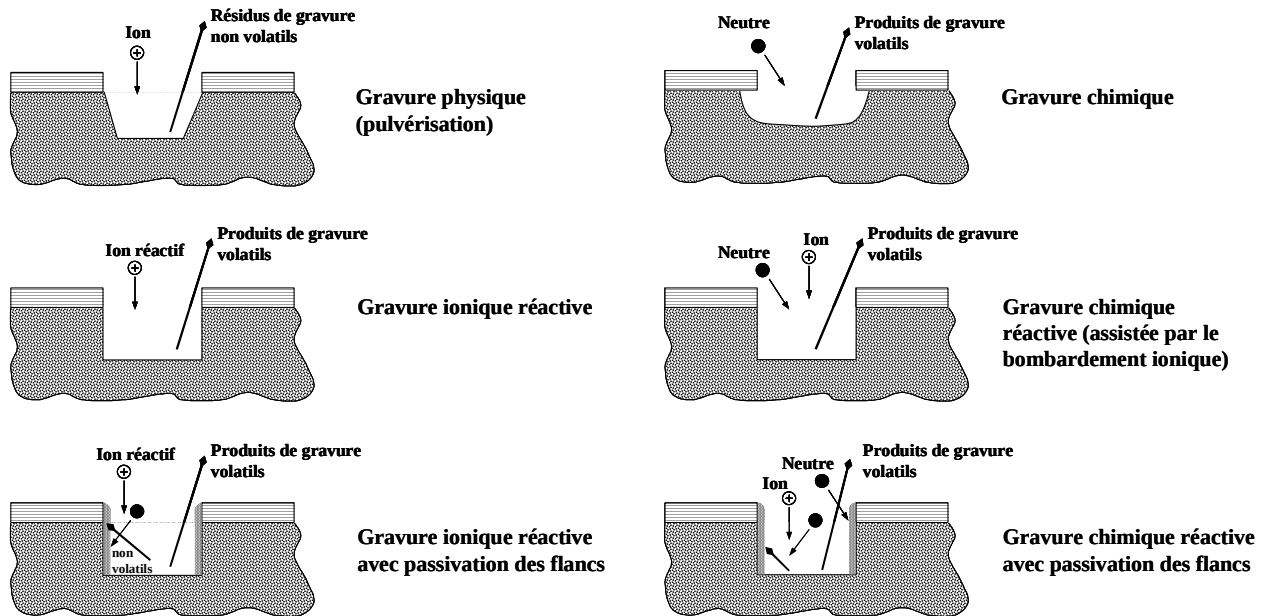


figure 7-4 - Représentation schématique des six classes de mécanismes de gravure

Les six classes de mécanismes de gravure plasma, représentées sur la figure 7-4, sont :

1. la pulvérisation physique
2. la gravure chimique
3. la gravure chimique réactive
4. la gravure chimique réactive avec passivation des flancs des motifs au cours de la gravure
5. la gravure ionique réactive
6. la gravure ionique réactive avec passivation des flancs des motifs au cours de la gravure

Les quatre premières classes furent suffisantes pour expliquer les mécanismes de gravure des procédés plasma des sources RIE au cours des années quatre-vingts.[213] Par la suite, l'introduction croissante des sources de gravure plasma haute-densité a entraîné la prépondérance des cinquième et sixième mécanismes.

La passivation ou le blocage des flancs, qui permettent de limiter la gravure latérale des motifs par les espèces chimiquement réactives du plasma, peuvent provenir à la fois :

- de l'introduction intentionnelle d'espèces additionnelles dans le mélange gazeux du plasma afin de déposer une barrière protectrice sur les flancs des structures gravées
- du dépôt de produits de gravure peu volatils par pulvérisation physique de l'échantillon à graver
- du dépôt d'espèces à fort coefficient de collage créées dans le plasma à partir des produits de gravure

Deux théories sont avancées pour expliquer la nature du mécanisme de protection des flancs [214,215] :

- la passivation proprement dite, avec le dépôt de précurseurs formant une barrière sur les flancs de gravure verticaux
- le blocage par la recombinaison de radicaux sur les flancs, qui désactivent le rôle des espèces chimiquement réactives arrivant sur ces flancs

Au fond des structures, le bombardement ionique empêche la formation de telles couches de passivation.

Enfin, il est important de noter que d'autres techniques permettent de limiter, voire bloquer, les réactions de gravure chimique réactive sur les flancs des motifs, comme par exemple l'emploi d'un porte-substrat («chuck») cryogénique où ce n'est pas la chimie mais l'abaissement de la température de procédé qui permet une gravure anisotrope. Les études de Tachi par exemple ont démontré que ces dispositifs sont très efficaces pour des températures comprises entre -140 et -100°C.[216] Ici, l'abaissement de la température du substrat fait que le faible bombardement ionique sur les flancs des motifs n'est plus suffisant à activer les réactions de gravure chimique réactive, contrairement au bombardement ionique au fond des motifs qui reste efficace. L'utilisation d'un porte-substrat cryogénique assure ainsi à la fois une parfaite anisotropie de gravure,[216,217,218] et améliore la sélectivité de gravure entre le masque et la couche à graver.[218,219] Cependant, ces dispositifs sont techniquement très compliqués à mettre en oeuvre sur des battis de gravure industriels, ce qui n'a pas permis leur généralisation.

7.2.4 Déformations des profils induits par la gravure plasma

Les défauts rencontrés au cours de la gravure plasma de structures sont d'ordre topologiques, physiques, chimiques ou électrostatiques. Ce paragraphe n'abordera pas les défauts induits par le rayonnement UV profond du plasma, les défauts induits par contamination de l'échantillon (par les espèces issues du plasma ou les résidus de résine par exemple), les défauts structuraux (déplacements atomiques dans les couches de l'échantillon) induits par le bombardement ionique, la dégradation de l'oxyde de grille des dispositifs actifs par les effets d'antennes.[220] Les défauts les plus couramment rencontrés sont rassemblés sur la figure 7-5 et la figure 7-6.

La littérature est truffée de termes techniques variés, communément utilisés afin de décrire les mécanismes de gravure plasma et les défauts.[221] Afin de bien préciser ce «jargon» micro-électronicien qui peut paraître parfois confus, voici un petit lexique :

“**chemical sputtering**” : il s'agit de la gravure chimique réactive précisée plus haut. Le terme de «pulvérisation chimique» a précédé celui de «gravure chimique réactive» afin de décrire l'hypothétique procédé de gravure dans lequel le bombardement ionique apporte l'énergie nécessaire aux réactions de gravure en surface. Des études fondamentales de cette gravure chimique assistée par le bombardement ionique suggèrent que les produits de réactions formés à la surface du matériau à graver sont pulvérisés extrêmement plus rapidement que le matériau proprement dit. Même si la vitesse de gravure semble limitée par le flux ionique et le rendement de pulvérisation, il ne s'agit pas d'une pulvérisation physique mais d'une combinaison entre activation de réactions chimiques et désorption de produits de gravure chimi- ou physi-sorbés.[222]

“**reactive ion etching**” ou “**RIE**” : ce terme peut être utilisé pour signifier à la fois la gravure anisotrope assistée par le bombardement ionique, la gravure anisotrope sous des conditions diverses, ou la gravure sur la plus petite électrode dans un réacteur à couplage capacitif de type

«RIE» (voir section 7.3.1 p. 187). Littéralement, «reactive ion etching» signifie gravure ionique réactive (décrite section 7.2.2 p. 177) et ne doit être utilisé que pour désigner cela.

“**reactive sputter etching**” : synonyme de «reactive ion etching», il est utilisé à tort afin d’éviter l’utilisation de «reactive ion etching», qui est alors utilisé pour l’ancienne signification «gravure anisotrope assistée par le bombardement ionique».

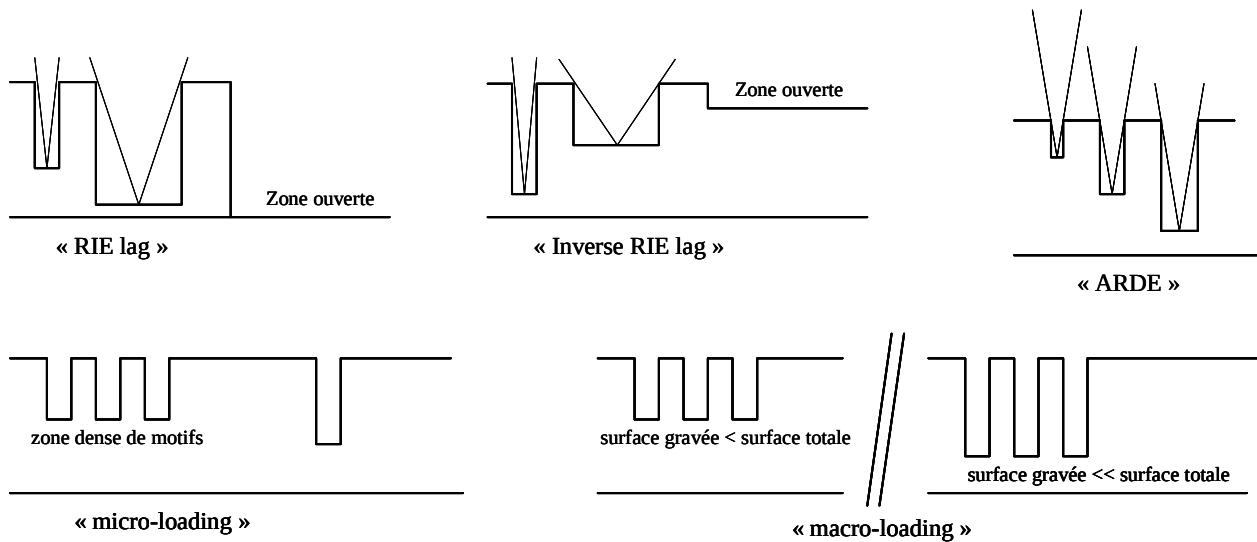


figure 7-5 - Défauts de gravure liés à des variations de vitesse de gravure dans les structures gravées.

“**RIE lag**” : terme générique désignant toutes les décroissances de vitesses de gravure liées aux plus petites tailles de structures à graver. Cet acronyme regroupe l’ARDE et les effets conjugués ou non de la largeur et de la profondeur des structures gravées sur la vitesse de gravure.

“**inverse RIE lag**”, “**inverse ARDE**” : Ces termes traduisent, contrairement aux «RIE lag» et «ARDE» vu précédemment, une augmentation de la vitesse de gravure lorsque les dimensions des structures à graver diminuent. Ces phénomènes sont observés quand le dépôt d’espèces ou de résidus de gravure (isotrope, donc plus faible dans les structures plus petites) agit sur la gravure par un bilan gravure-dépôt défavorable en zone plus ouverte.

“**ARDE**” ou “**Aspect Ratio Dependent Etching**” : il s’agit de la dépendance de la vitesse de gravure avec le facteur d’aspect (AR) de la structure à graver. Ce terme a été introduit pour traduire la plus faible vitesse de gravure des structures ayant un rapport profondeur/largeur des structures plus important, et non pas seulement en fonction de la seule dimension absolue des structures considérées (diamètres de trous de contact ou largeurs de lignes). Cet effet est caractéristique d’une gravure limitée par le flux des espèces neutres réactives dans les structures ; la vitesse de gravure est alors fortement corrélée à l’angle solide de collection de ces neutres et donc fortement dépendante du facteur d’aspect des structures.

“**microloading**” : désigne la dépendance localisée de la vitesse de gravure avec la proportion locale de matériau à graver exposé au plasma de gravure, à la différence du «loading effect» qui concerne la surface globale de l’échantillon (totalité de la surface de la tranche). Il faut noter que les phénomènes de «microloading» et de «loading effect» s’ajoutent.

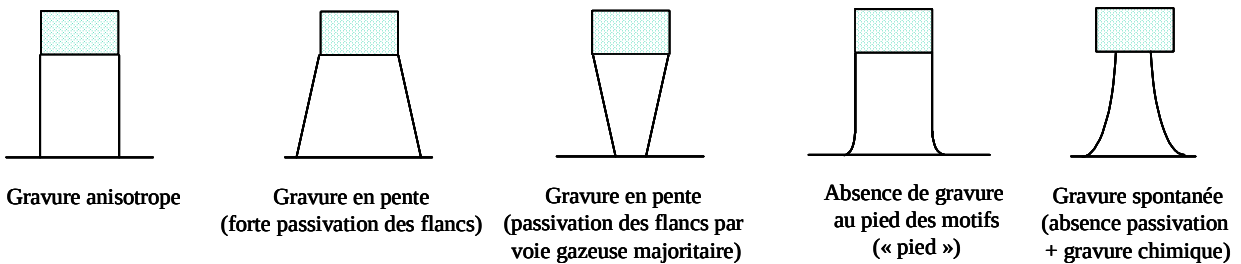
“loading effect” ou “macroloading” : c’est la dépendance de la vitesse de gravure moyenne globale avec le taux de couverture du matériau à graver sur l’ensemble de la tranche. Il fait référence à la tendance à la décroissance de la vitesse de gravure avec l’augmentation de la surface de matériau à graver. Cet effet est modélisé par :

$$\frac{R}{R_0} = 1 + \frac{k_{ei} \cdot A_s}{k_{si} \cdot A_w}$$

où R_0 , R , A_s , A_w , $k_{ei} \cdot A_s$ et $k_{si} \cdot A_w$ représentent respectivement : la vitesse de gravure R_0 du matériau pour une surface de matériau négligeable devant les dimensions du substrat, la vitesse de gravure R pour une surface A_s de matériau considérée, la surface A_w des parois du réacteur, les pertes $k_{ei} \cdot A_s$ de composés réactifs du plasma participant à la gravure par gravure du matériau, et les pertes $k_{si} \cdot A_w$ de ces mêmes composés par recombinaisons sur les parois ou en phase gazeuse.[223] Dans le cas où les pertes par recombinaison sont négligeables par rapport aux pertes de composés réactifs par gravure, $R \approx k_{ei} \cdot A_s \cdot R_0$.

Défauts liés à des considérations chimiques :

(passivation par des résidus de gravure non volatiles (provenant du fond des motifs ou du plasma),
angle solide de collection des neutres réactifs ou non)



Défauts liés à la distorsion de la trajectoire des ions :

(réflexion sur les surfaces des motifs ou déflexion au voisinage de celles-ci)

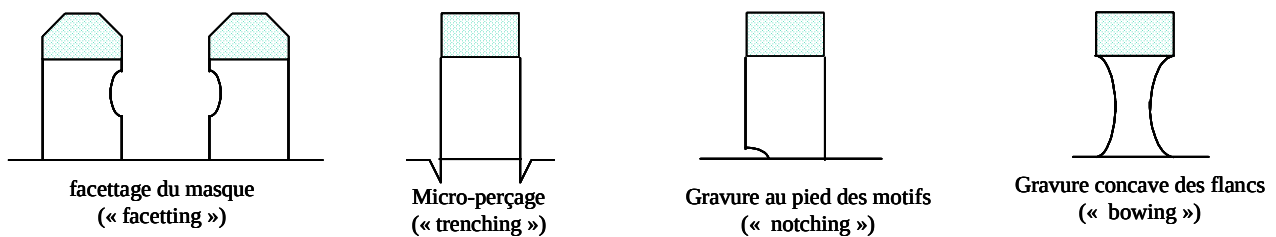


figure 7-6 - Défauts de profils de gravure les plus couramment rencontrés en gravure plasma.

“undercut” : gravure du matériau sous le masque dur, due à la gravure chimique réactive du matériau par les espèces neutres présentes dans la phase gazeuse du plasma. Ce phénomène peut être ralenti par la diminution de la pression partielle des radicaux qui sont uniquement chimiquement réactifs.

“facetting” : érosion du bord du masque, qui s’amplifie par rapport à la gravure verticale du masque (flux ionique en incidence normale), du fait d’un rendement de pulvérisation ionique supérieur à 45° qu’en incidence normale par rapport à la surface du masque. La facette du masque peut entraîner à la fois la déformation des flancs des structures, par réflexions spéculaires ou non des espèces sur cette facette, et la perte de la dimension critique (CD) des motifs gravés, par érosion du bord du masque lorsque la hauteur de facette dépasse l’épaisseur du masque.

“**micro-trenching**” : gravure préférentielle du fond des structures, au pied des flancs et dans le prolongement de ceux-ci.

“**notching**” : gravure des flancs au pied des motifs, du fait de la présence d’effet de charges électrostatiques. Elle est souvent associée à l’overetch sur une couche d’arrêt plus isolante que la couche gravée. (accumulation de charges positives qui dévient les ions vers les flancs)

“**bowing**” : gravure concave des flancs des structures, générée par des ions arrivant en incidence rasante sur ces flancs. Cette gravure est généralement répartie sur l’ensemble de la hauteur des flancs des motifs. L’origine de ce phénomène sera largement disputé au Chapitre 5 (p. 133).

Tous ces défauts de gravure n’ont d’importance que relativement à la dimension absolue des structures gravées. La densification des circuits intégrés oblige à une minimisation de ces phénomènes car ils deviennent de plus en plus critiques avec la diminution de la dimension absolue des motifs gravés.

7.2.5 Modélisation de la gravure plasma : le modèle de Mayer & Barker

7.2.5.1 Première expression

Parallèlement à Coburn et Winters (IBM), Mayer et Barker (Bell Labs, AT&T) sont les deux autres chercheurs à avoir mis en évidence, au début des années 1980, la synergie ions-neutres de la gravure par plasmas réactifs.[224] Ils ont proposé en 1982 un premier modèle sur la gravure oxyde par plasma CF_4 , [225] qu’ils ont ensuite validé pour la gravure du silicium en Cl_2/Ar^+ . [226] Ce model ne tient compte ni de la gravure chimique spontanée, ni de la pulvérisation physique du matériau, mais seulement de la composante de gravure chimique réactive vue précédemment (sections 7.2.2 et 7.2.3). L’hypothèse de base consiste en la formation, à partir du flux de neutres, d’un adsorbat (couche d’épaisseur mono-moléculaire) à la surface du matériau gravé :

Soient, à la surface du matériau gravé : ε_s la probabilité d’adsorption d’un neutre ($0 \leq \varepsilon_s \leq 1$). A l’interface matériau/plasma, l’équilibre entre les cinétiques de formation sur la surface $(1-\theta)$ non recouverte par l’adsorbat $\varepsilon_s \cdot J_N \cdot (1-\theta)$ et d’élimination $\gamma \cdot J_i \cdot \theta$ de cet adsorbat donne :

$$\varepsilon_s \cdot J_N \cdot (1-\theta) = \gamma \cdot J_i \cdot \theta$$

La fraction θ de surface couverte par l’adsorbat est :

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{\gamma \cdot J_i}{\varepsilon_s \cdot J_N}}$$

Pour trouver la vitesse de gravure du substrat, il faut seulement considérer l’activation des réactions chimiques et la pulvérisation de résidus de gravure par le bombardement ionique. Ainsi, seulement une fraction η du flux ionique participe à la gravure du substrat, le reste de ce flux participant à la pulvérisation de neutres adsorbés non réactifs vis-à-vis du substrat (qui ne participent pas à la gravure). Ainsi, la vitesse de gravure devient :

$$ER = \frac{1}{n_{at}} \eta \cdot \gamma \cdot J_i \cdot \theta = \frac{1}{n_{at}} \eta \cdot \frac{\varepsilon_s \cdot J_N}{1 + \frac{\varepsilon_s \cdot J_N}{\gamma \cdot J_i}}$$

avec n_{at} la densité atomique du substrat (cm^{-3}).

7.2.5.2 Amélioration du modèle

Prise en compte de la composante de gravure spontanée (partie purement chimique) :

La gravure spontanée peut être modélisée en considérant simplement qu'une proportion ε_s du flux de neutres participe à cette gravure - ε_s représente la probabilité qu'un neutre puisse réagir avec le substrat -. Ces neutres diffèrent par essence des neutres $\varepsilon_s.J_N.(1-\theta)$ qui se collent sur le substrat sans produire de réaction spontanée. Par suite, l'équation de formation/élimination de l'adsorbat à l'équilibre devient :

$$\varepsilon_s.J_N.(1-\theta) + \varepsilon.J_N.(1-\theta) = \gamma.J_i.\theta + \varepsilon.J_N.(1-\theta)$$

qui est donc exactement la même que précédemment, d'où une expression de θ identique.

Pour la vitesse de gravure, il y a cette fois-ci la pulvérisation de résidus de gravure et l'activation de réactions chimiques de l'adsorbat, soit $\eta.\gamma.J_i.\theta$, plus la composante de gravure spontanée du substrat par les neutres, soit $\varepsilon.J_N.(1-\theta)$. Ainsi :

$$ER = \frac{1}{n_{at}} [\eta.\gamma.J_i.\theta + \varepsilon.J_N.(1-\theta)] = \frac{1}{n_{at}} \cdot \frac{(\varepsilon + \eta.\varepsilon_s).J_N}{1 + \frac{\varepsilon_s.J_N}{\gamma.J_i}}$$

Par exemple, plusieurs auteurs ont montré que cette expression modélise bien la gravure du silicium et du tungstène dans les plasmas très réactifs SF₆, où la gravure spontanée représente une part non négligeable de la vitesse de gravure.[227,228] Dans la gravure du SiLK, la part de gravure spontanée de la matrice par les neutres O réactifs peut être négligée, car même si le seuil énergétique de gravure ionique réactive est faible pour la gravure du SiLK, la figure 4-8 montre que la vitesse de gravure du SiLK est quasi nulle sans bombardement ionique. Bien-entendu, cette gravure spontanée est aussi négligée dans le cas de la gravure oxyde, où $\varepsilon \ll \eta\varepsilon_s$. Pour revenir à ces gravures, il ne faut pas oublier non plus qu'elles sont ioniques réactives : dans la première expression du modèle, il suffit alors de remplacer $\varepsilon_s.J_N.(1-\theta)$ par $(\varepsilon_s.J_N + \varepsilon_i.J_i).(1-\theta)$ dans le cas le plus général.

Prise en compte de la variation du rendement de pulvérisation avec l'énergie des ions :

Ici, l'amélioration du modèle prend en compte le fait que le rendement de pulvérisation θ varie avec l'énergie des ions. De plus, cette amélioration prend en compte le fait que la pulvérisation de l'adsorbat ne se produit qu'à partir d'un seuil énergétique donné. Les auteurs sont partagés entre la dépendance de θ avec E_i [229,230,231], ou $\sqrt{E_i}$ [232,233,234] - conforme au modèle de collisions linéaires de Sigmund [235] - pour des ions d'énergie inférieure au keV. $\gamma_i(E_i).J_i$ devient alors proportionnelle à $(E_i.J_i - [E_i.J_i]_{th})$ pour les uns, et à $(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{i_{th}}}).J_i$ pour les autres. Arbitre de ce partage, la figure 7-7 montre par exemple que l'évolution des vitesses de gravure du silicium en plasma de Cl₂ et HBr, avec l'énergie des ions, est identique quelle que soit l'hypothèse de départ choisie pour la variation de $\gamma_i(E_i).J_i$. [236]

Nous pouvons voir section 4.1.2.3 (p. 94) que cette variation des vitesses de gravure des polymères organiques, avec l'énergie des ions, suit ce modèle avec un seuil en énergie $E_{i_{th}} < 10\text{eV}$. Pour la gravure de l'oxyde, qui nécessite un fort bombardement ionique, $E_{i_{th}} \approx 40\text{eV}$.

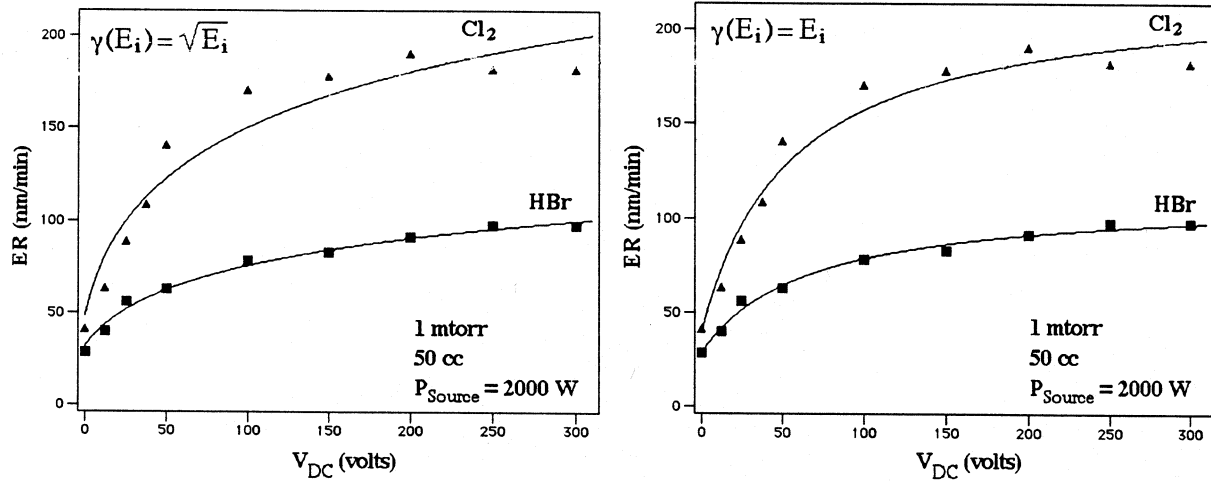


figure 7-7 - Evolution de la vitesse de gravure avec la tension de polarisation en plasma de Cl_2 et HBr pour les deux modèles de rendement de pulvérisation. (modélisation = courbe continue). [236]

Prise en compte de la composante de pulvérisation (partie purement physique) :

De même que dans le cas de la gravure spontanée, une composante de pulvérisation physique du substrat peut être ajoutée au modèle. S'il est considéré simplement un rendement de pulvérisation ionique $\gamma_i(E_i)$ pour la pulvérisation de la surface du substrat $(1-\theta)$, l'équation de formation/élimination de l'adsorbat à l'équilibre devient :

$$\gamma_i(E_i).J_i.(1-\theta) + \varepsilon.J_N.(1-\theta) = \gamma.J_i.\theta + \gamma_i(E_i).J_i.(1-\theta)$$

qui est toujours la même que pour le modèle de base de Mayer & Barker, d'où une expression de θ identique.

Pour la vitesse de gravure, il y a cette fois-ci la pulvérisation de résidus de gravure et l'activation de réactions chimiques de l'adsorbat, soit $\eta.\gamma.J_i.\theta$, plus la composante de pulvérisation du substrat, soit $\gamma_i(E_i).J_i.(1-\theta)$. Ainsi :

$$ER = \frac{1}{n_{at}} [\eta.\gamma.J_i.\theta + \gamma_i(E_i).J_i.(1-\theta)] = \frac{1}{n_{at}} \cdot \frac{(\eta.\varepsilon_S.J_N + \gamma_i(E_i).J_i)}{1 + \frac{\varepsilon_S.J_N}{\gamma.J_i}}$$

Pour la gravure des polymères organiques, nous verrons section 4.1.2.3 (p. 94) que cette composante de pulvérisation physique du substrat s'ajoute à la gravure ionique réactive à partir d'un seuil en énergie $E'_{i_{th}} \neq E_{i_{th}}$. Dans ce cas, la théorie de Sigmund s'applique aussi et

$$\gamma_i(E_i).J_i = \left(\sqrt{E_i} - \sqrt{E'_{i_{th}}} \right).J_i.$$

Modèles plus complets :

Il existe des modèles de gravure qui intègrent de façon plus exhaustive les mécanismes ci-dessus.[237,238] Cependant l'expérience montre que ces modèles, voulant représenter le plus de phénomènes physiques fins possibles, finissent par un assemblage d'équations (certes correctes prises séparément) où les approximations se cumulent et où les expressions deviennent difficilement vérifiables expérimentalement. A la vue du grand nombre de paramètres de départ,

de très faibles variations de ces paramètres permettent à la fois de confirmer [239] ou d'infirmar [229,240] la justesse d'un modèle, appliqué à une expérience donnée.

7.2.5.3 interprétations physiques

Pratiquement pour le SiLK, dans un réacteur de gravure haute densité à la pression de travail P , avec une puissance injectée dans la source P_s et une puissance de polarisation du substrat P_{bias} :

- J_N est proportionnel à P (vu § 7.1.1 p. 163)
- la densité de puissance est telle que $P_{bias} = J_i \cdot E_i$
- J_i est proportionnel à P_s
- J_i diminue avec P
- J_i est peu dépendant de P_{bias}

Ainsi, pour une pression de travail P donnée, une puissance source P_s donnée, J_N et J_i sont donnés et seule E_i varie avec P_{bias} . Pour les faibles valeurs de E_i au voisinage de E_{th} , $\gamma_i(E_i) \cdot J_i \ll 1$ d'où $\frac{\varepsilon_s \cdot J_N}{\gamma \cdot J_i} \gg 1$ et $ER \approx \frac{\eta \gamma}{n_{at}} \cdot J_i$. Le modèle de Mayer & Barker explique la tendance de la vitesse de gravure à être proportionnelle au flux d'ions pour de faibles valeurs d'énergie ionique ($E_i \geq E_{th}$), comme illustré sur la figure 4-2.

Lorsque les valeurs de E_i croissent, $\frac{\varepsilon_s \cdot J_N}{\gamma \cdot J_i}$ diminue en tendant vers 0, donc ER tend vers $\frac{\eta \cdot \varepsilon_s}{n_{at}} \cdot J_N$.

Dans ce cas, la vitesse de gravure dépend de moins en moins du flux ionique, et est de plus en plus limitée par le flux des neutres participant à la formation de l'adsorbat. Cette prévision, explicitée par le modèle de Mayer & Barker, est aussi illustrée expérimentalement sur la figure 4-2 où la vitesse de gravure tend vers une asymptote horizontale dépendante de J_N , donc de la pression P .

Les premières confirmations du modèle de Mayer & Barker pour les polymères organiques n'ont pas été obtenues dans un réacteur plasma, mais dans des sources à faisceaux d'ions de type Kaufman, où il est plus aisé de décorrélérer le flux ionique O^+ du flux des neutres O . [241] Il en a été de même pour la gravure de l'oxyde en CF_4 avec un système $SiO_2/CF_4/CF_x^+$. [242]

7.3 Sources plasma couramment utilisées en microélectronique

Dans une source, la génération du plasma peut être accomplie soit par chauffage, soit par impact photonique, soit par impact électronique.

Dans le cas du chauffage, la génération du plasma est gouvernée par l'équation de Saha :

$$n_i = 4,9 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{n_N} \cdot T^{3/4} \cdot \exp\left(-\frac{U_i}{2kT}\right), \text{ avec } U_i \text{ potentiel d'ionisation du gaz considéré.}$$

Il est facile de voir que même une flamme dans l'air donne n_i à 10^6 ions.cm⁻³. Les densités atteintes pour des conditions raisonnables de température et de pression sont alors beaucoup trop faibles pour ce type de chauffage en vue de la réalisation de réacteurs en micro-électronique.

Dans le cas de l'impact photonique, l'énergie des photons (10 eV par exemple pour un laser VUV à 124 nm) est typiquement bien inférieure aux énergies d'ionisation des gaz utilisés (autour de 15 à 25 eV suivant les molécules considérées). Ainsi, l'ionisation requière des flux photoniques très intenses qui ne sont réalisables qu'au point de focalisation d'un spot laser, ce qui n'est pas compatible avec le traitement de surfaces telles que celles des tranches silicium de 200 à 300 mm de diamètre.

Par conséquent, la seule méthode d'ionisation largement utilisée en micro-électronique est l'impact électronique, où les électrons sont accélérés par des champs électriques RF ou micro-ondes. La physique des plasmas conserve encore bien des zones d'ombre (par rapport à l'électromagnétisme par exemple) et le chauffage des électrons reste encore assez mal connu pour les sources plasma conventionnelles.

Au début des années quatre-vingts, les sources capacitives, à électrodes plates et parallèles (figure 7-8),[243] ont été les premières à être utilisées pour la gravure plasma.[244] La nécessité de limiter les dommages causés aux dispositifs micro-électroniques par le bombardement ionique a entraîné, au cours des années quatre-vingt-dix, l'évaluation [245] de nouvelles sources « haute densité » qui autorisent le découplage entre la génération du plasma et la polarisation du substrat.[246]

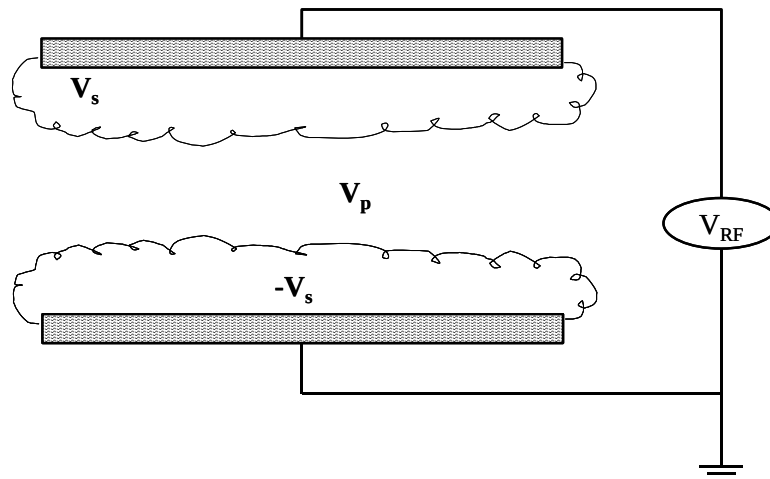


figure 7-8 - Schéma en coupe des premiers réacteurs à décharge capacitive

Paramètres	sources RIE	sources HDP
fréquence f_s de polarisation RF de la source	13,56 MHz	13,56 MHz & 2,45 GHz
puissance P_s injectée dans l'antenne	50 - 2000 W	100 - 3000 W
pression de travail P	10 - 1000 mTorr	1 - 50 mTorr
température électronique T_e	1 - 5 V	2 - 7 V
tension de gaine $V_g = V_p - V_s$	100 - 1000 V	10 - 200 V
densité ionique n_i	$10^9 - 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
densité de courant ionique J_i	$10^{-2} - 1 \text{ mA.cm}^{-2}$	$1 - 10 \text{ mA.cm}^{-2}$
densité de puissance du flux ionique ($J_i \cdot V_g$)	$10^{-3} - 1 \text{ W.cm}^{-2}$	$10^{-2} - 1 \text{ W.cm}^{-2}$

tableau 7.3 - Comparatif des paramètres usuels entre sources RIE et HDP

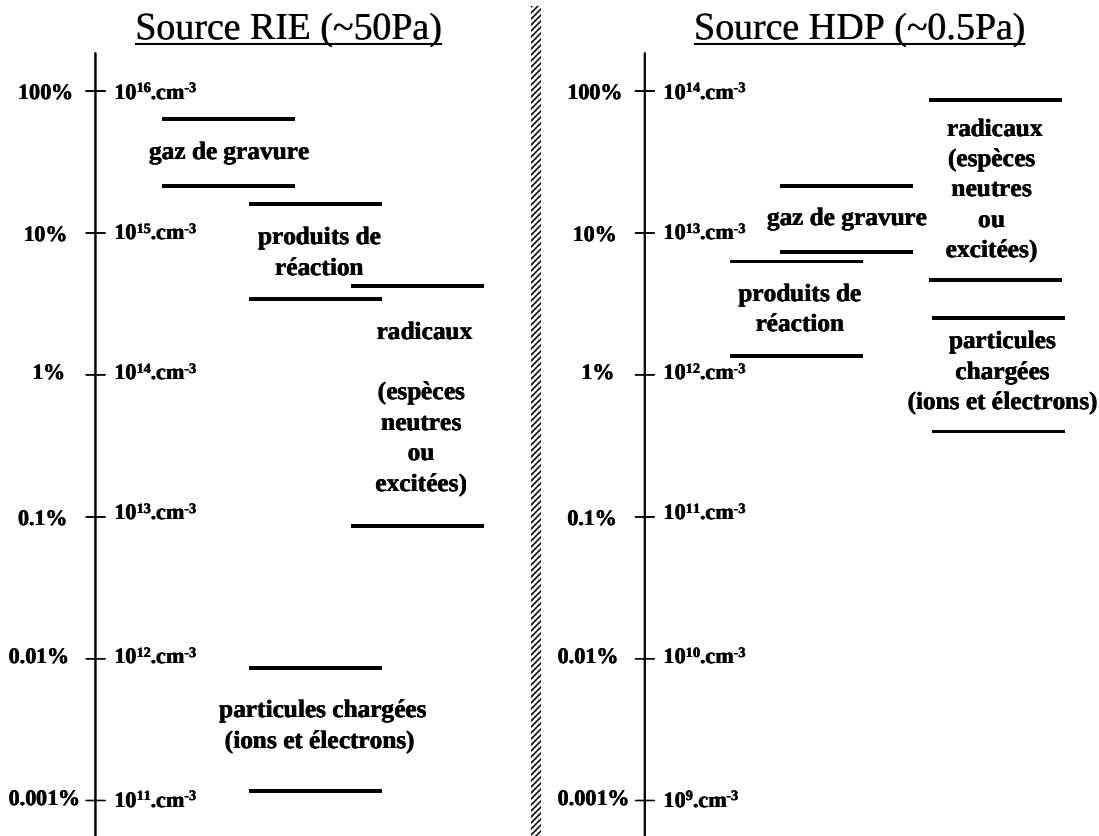


figure 7-9 - comparaison des densités typiques des espèces présentes en phase gazeuse, entre plasmas RIE et HDP .

7.3.1 Les sources plasma RIE

Une décharge capacitive consiste en une chambre sous vide (pressions de travail de l'ordre de 10 à 1000 mTorr, cf. tableau 7.3) contenant deux électrodes planes parallèles, dont l'une est reliée à un générateur R.F. (cf. figure 7-10). La densité ionique obtenue dans ce type de source est relativement faible, de 10^9 à $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, et l'énergie d'accélération des ions (tension dans la gaine) est assez élevée (plusieurs centaines de volts). Le degré d'ionisation de la décharge est assez faible (figure 7-9), et le degré de dissociation peut quant à lui varier de quelques pourcents à presque 100%, en fonction du gaz et des conditions plasma utilisées.

Le degré d'ionisation α se calcule aisément en connaissant la densité ionique n_i du plasma généré par la source et la pression de travail P :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_N} \approx \frac{n_i}{P} \approx 3 \cdot 10^{-14} \times \frac{n_i}{P}, \text{ avec } n_i \text{ en cm}^{-3} \text{ et } P \text{ en mTorr, à } T = T_{\text{amb}}$$

Ces décharges capacitatives radiofréquences (R.F.) sont encore couramment utilisées pour la gravure de matériaux à fort seuil de pulvérisation, comme l'oxyde de silicium par exemple.

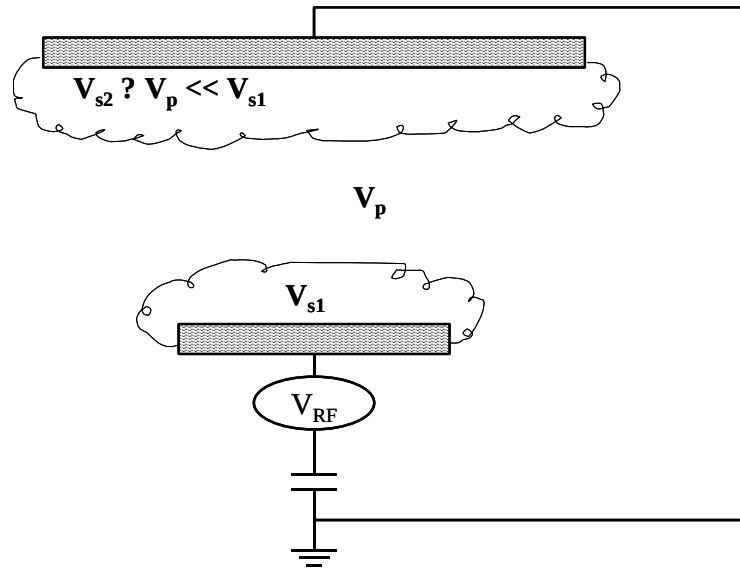


figure 7-10 - schéma en coupe d'un réacteur RIE

La limitation principale de ces décharges réside dans le fait qu'un seul générateur sert à la fois à créer les ions et à les accélérer. Dans ces sources, l'énergie des ions ne peut pas être découplée de la source : l'excitation RF est $V_{RF} = V_{RF_0} \cdot \cos(\omega t)$ et le potentiel de gaine est approximativement $V_s = V_{RF_0} + V_{RF_0} \cdot \cos(\omega t)$. Comme la mise au point de circuits intégrés à forte densité d'intégration nécessite à la fois :

- un contrôle croissant de l'anisotropie de gravure,
- un contrôle de la sélectivité de gravure par rapport aux masques et aux sous-couches,
- et un contrôle des dimensions critiques des motifs gravés,

le tout devant être réalisé avec des vitesses d'exécution les plus élevées possibles afin de limiter les coûts de production, l'utilisation des sources RIE devient critique si la gravure nécessite à la fois l'ensemble de ces contraintes.

Par exemple, pour un réacteur RIE ($T_e = 3$ eV) fonctionnant à $P = 100$ mTorr, $V_g = 100$ V, avec une densité électronique de 10^{10} cm^{-3} , la longueur de Debye est de 0,14 mm (cf. relation section 7.1.2.2 p. 166), soit une épaisseur de gaine de 2 mm, et le libre parcours moyen d'environ 2 mm aussi (cf. relation section 7.1.1 p. 163). La gaine est donc clairement collisionnelle, l'anisotropie de gravure demeure imparfaite.[247] Le seul moyen d'augmenter l'anisotropie reste de diminuer la pression de travail de la source, ce qui a pour effet de diminuer la vitesse de gravure. A nouveau, pour augmenter la vitesse de gravure, il faut augmenter la puissance R.F. source, ce qui a pour effet d'augmenter le bombardement ionique et par conséquent de diminuer la sélectivité, ce qui risque d'endommager les dispositifs actifs (notamment perçage de l'oxyde de grille en gravure silicium, déplacements atomiques dans le silicium cristallin).[248] Chaque amélioration d'un paramètre de la gravure se répercute par la détérioration d'un autre paramètre, et ceci devient un problème crucial lorsque des motifs de faibles dimensions ($< 0,35 \mu\text{m}$) doivent être gravés. De plus, les électrodes se trouvent immergées dans le plasma, et elles sont ainsi largement soumises au bombardement ionique. Le plasma peut détériorer notablement l'électrode opposée au substrat, qui peut être alors fortement contaminé par les résidus de pulvérisation de cette électrode.

Pour répondre aux impératifs de la gravure de motifs $< 0,35 \mu\text{m}$, des sources RIE fonctionnant à basses pressions (quelques mTorr) ont été développées, et en particulier des sources à confinement magnétique de types MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching). Le principe consiste à

imposer un champ magnétique multipolaire autour de la source (figure 7-11), afin de confiner les électrons du plasma et empêcher leur neutralisation sur les parois du réacteur, ce qui permet d'augmenter la densité du plasma de gravure.[249]

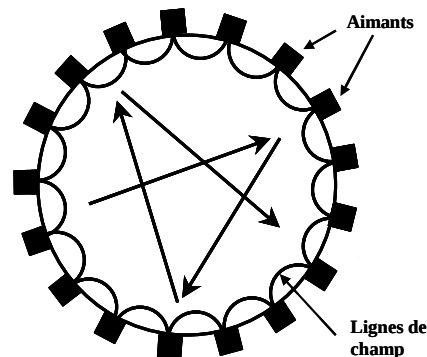


figure 7-11 – Vue schématique de dessus d'une source de types MERIE

La figure 7-12 montre que l'uniformité du plasma au voisinage du substrat est améliorée par l'application d'un champ magnétique tournant autour de la source (~ 10 rpm). Cette configuration permet de réduire les risques de défauts induits par la gravure et d'obtenir des procédés présentant d'excellentes performances en terme de sélectivité et de vitesse de gravure pour les technologies $0,35\ \mu\text{m}$ et $0,25\ \mu\text{m}$. Cependant, malgré l'avantage de pouvoir travailler à faible pression, les sources MERIE ne permettent pas de contrôler indépendamment l'énergie et la densité des ions, ce qui ne permet pas de contrôler les défauts induits par la gravure de matériaux nécessitant des énergies de bombardement ionique modérées.

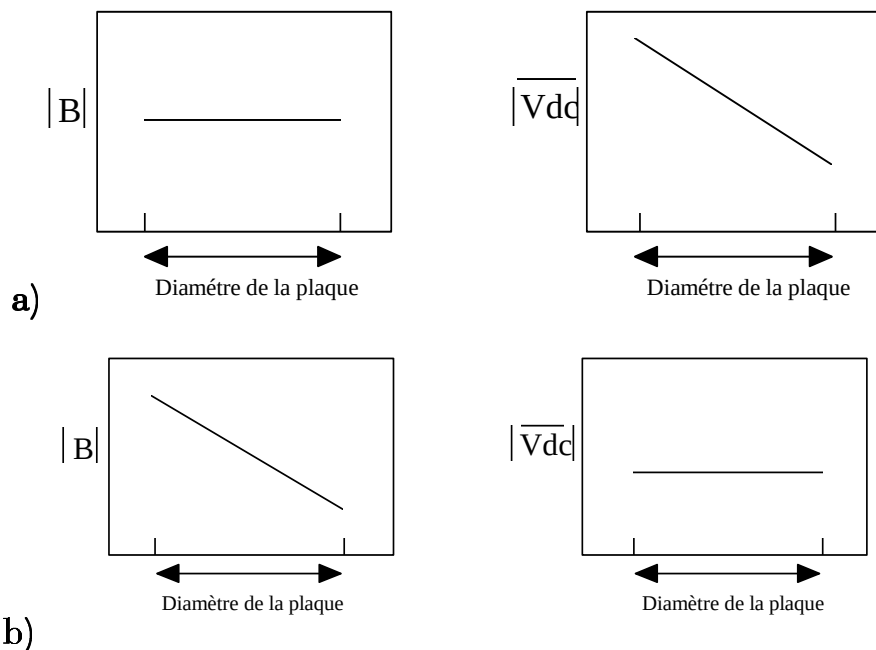


figure 7-12 - configuration du champ magnétique et du potentiel de polarisation du substrat à un temps donné dans une source MERIE : a) conventionnelle ; b) à champ magnétique tournant.

7.3.2 Les sources plasma Haute-Densité («High-Density Plasma»)

Comme dit précédemment, l'intérêt pour les sources Haute-Densité a été stimulé par la nécessité de contrôler et réduire les défauts générés par la gravure plasma RIE, tout en augmentant les sélectivités et les vitesses de gravure. Dans les années 1980, le développement de sources capables de découpler la densité ionique (puissance R.F. injectée dans la source) de l'énergie de ces mêmes ions arrivant sur le substrat (puissance R.F. de polarisation du substrat) est rendu nécessaire. Il est devenu alors possible de cumuler une forte densité plasma, autorisant des vitesses de gravure élevées, tout en modérant l'énergie des ions (plus forte sélectivité) bombardant le substrat, polarisé au moyen d'un autre générateur R.F.. Ces nouvelles sources ont aussi permis de travailler à basse pression, voisine du mTorr, qui garantit une très bonne anisotropie des ions dans la gaine, qui est alors non collisionnelle. Ces réacteurs de gravure haute densité sont massivement employés actuellement dans l'industrie micro-électronique, en particulier pour la gravure de la grille polysilicium (l'énergie de bombardement ionique influant énormément sur la consommation de l'oxyde de grille, le contrôle de l'énergie des ions est primordiale). L'autre application majeure de ces sources concerne la gravure de l'oxyde.[71] Puisqu'ils travaillent à faible pression et génèrent des plasmas denses, ces réacteurs permettent de graver rapidement ($\sim 1 \mu\text{m}/\text{min}$) des trous de contact à fort facteur d'aspect.

Ces sources sont toutes indiquées pour la gravure de matériaux diélectriques à faible seuil de pulvérisation comme le SILK.

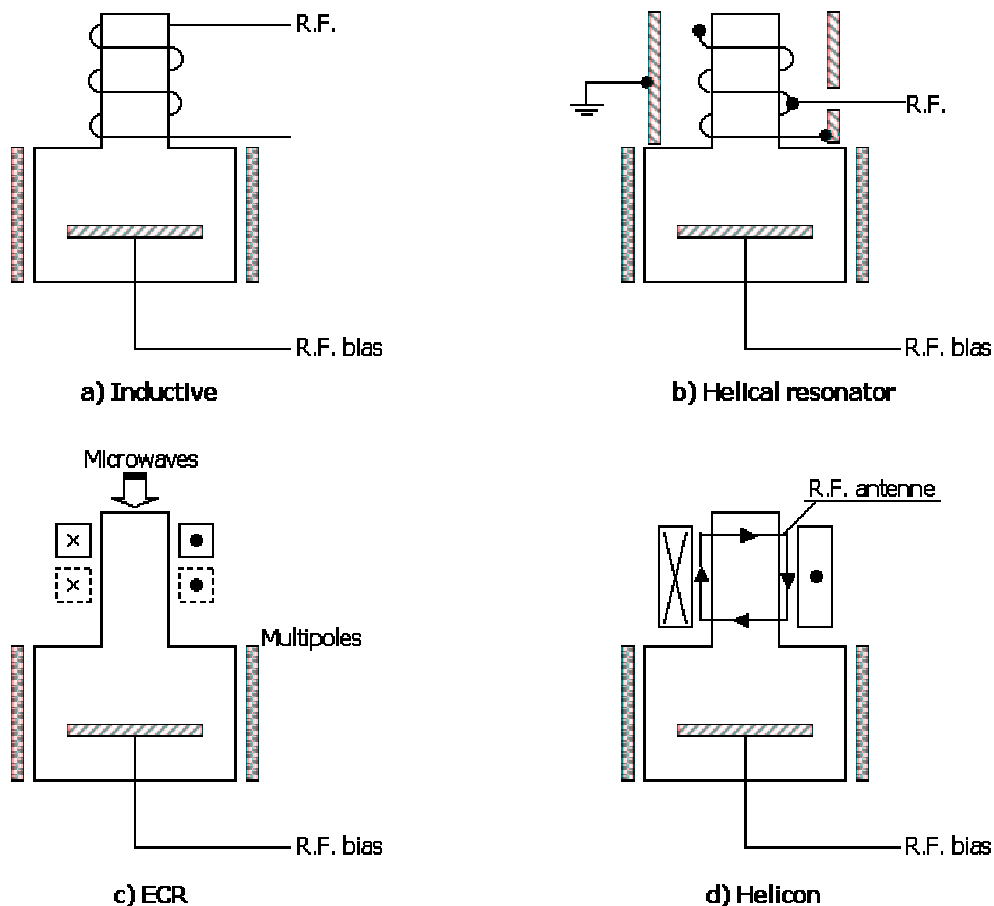


figure 7-13 - Schémas simplifiés de différentes sources hautes densités
(à couplage inductif pour a, b et c, et à ondes guidées pour d).

7.3.3 Sources Haute-Densité à couplage inductif

7.3.3.1 Sources à Couplage Inductif non résonnant, dites ICP

(« non-resonant Inductively Coupled Plasma »)

Il s'agit de la configuration la plus largement utilisée dans l'industrie micro-électronique, développée au début par Keller.[250] Ici, le couplage R.F. est inductif, produit au moyen de spires et à travers une fenêtrée de diélectrique.[251,252,253,254,255] Ceci permet aussi de limiter les champs électriques des gaines responsables de la pulvérisation des parois du réacteur dans le cas du couplage capacitif. Le courant dans la spirale $I_0 \cdot \exp(j\omega t)$ génère un champ magnétique radial induit $B_r = \mu_0 \cdot N \cdot I_0 \cdot \exp(j\omega t)$ avec N = nombre de spires / m, qui génère à son tour un champ magnétique induit $E_\theta(t) = j\omega dB_r(t)$ par la loi de Faraday.

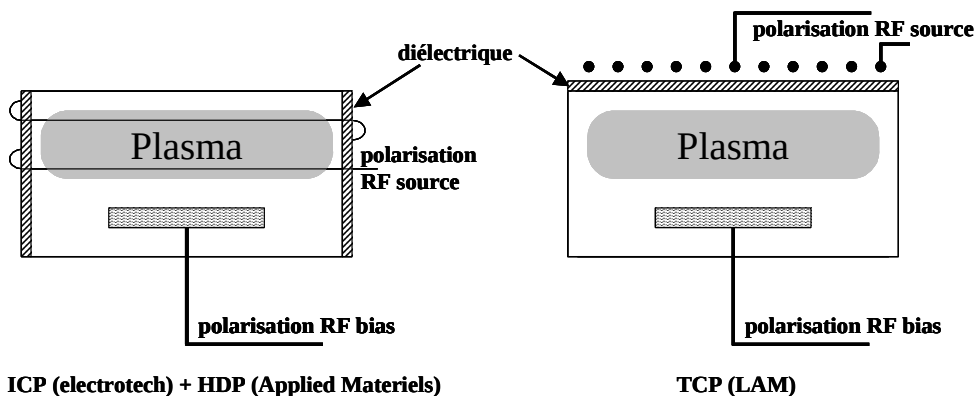


figure 7-14 - Schémas des différents types de sources commerciales utilisées et dénominations.

Plusieurs dénominations commerciales existent en fonction de l'équipementier, les plus rencontrées sont « ICP » (Inductively Coupled Plasma), « HDP » (High Density Plasma, figure 7-13 gauche) et « TCP » (Transformed Coupled Plasma, figure 7-13 droite). Les sources ICP/HDP et TCP fonctionnent toutes les deux sur le même principe de couplage inductif. La différence réside dans la localisation et la forme de l'antenne R.F. : autour de l'enceinte pour la source ICP/HDP (à l'instar de la DPS utilisée à la fin de cette étude pour la gravure du SiLK), et à plat au dessus de l'enceinte pour la source TCP.

7.3.3.2 Sources à Couplage Inductif résonnant (« Helical Resonator »)

Cette source est entourée par une bobine coaxiale, et fonctionne avec un couplage inductif à l'instar de la précédente. La différence réside dans l'ajustement de l'impédance du solénoïde pour la puissance R.F. source, afin que celle-ci corresponde avec celle du plasma. Ces sources atteignent aisément des densités plasma supérieures à 10^{12} cm^{-3} avec une bonne uniformité radiale.[256]

7.3.3.3 Sources Helicon

Il s'agit d'une source à couplage inductif non résonnant particulière, en ce sens qu'elle associe le couplage RF électrique à un champ magnétique permanent. Ainsi, cette source, représentée figure 7-15, est constituée d'une antenne R.F. parallèle au champ magnétique régnant dans la source (axe de la source parallèle au champ magnétique). Cette partie parallèle de l'antenne excite le mode

hélicon et produit un champ magnétique induit radio-fréquence, qui a son tour génère un champ électrique induit radio-fréquence. C'est ce champ électrique qui sépare les charges présentes, et conduit à l'établissement d'une charge d'espace et d'un champ électrique $\vec{E}_s$. Les électrons, ainsi éloignés des charges positives, sont finalement accélérés aux énergies d'ionisation par le champ magnétique permanent.[257] La source plasma de la plate-forme PEGASE, utilisée au début de cette étude pour la gravure du SiLK, fonctionne suivant ce principe.

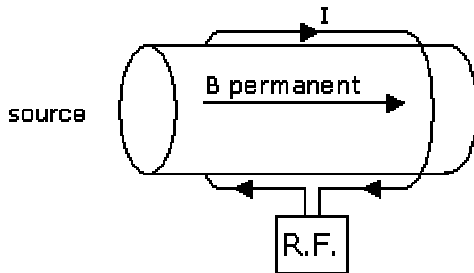


Schéma simplifié d'une antenne Hélicon

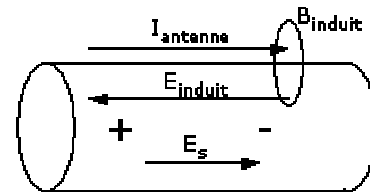


Schéma des champs induits dans une source Hélicon

figure 7-15 – Schéma simplifié de source Helicon et principe de “chauffage” des électrons

7.3.3.4 Sources plasma Haute-Densité par ondes guidées (« ECR »)

Les sources à Résonance Cyclotronique Electronique, dites ECR (« Electron Cyclotron Resonance Plasma ») utilisent une radiation micro-onde (généralement 2,45 GHz) pour exciter les électrons suivant un mode de propagation circulaire, au moyen d'un champ magnétique permanent (aimants ou bobines disposés autour de la source plasma). Le “chauffage” de ces électrons, bien connu et représenté figure 7-16, consiste simplement en une giration autour des lignes de champ à une fréquence $\omega_c = \frac{qB}{m_e}$. La résonance est obtenue pour $\omega = \omega_c = 2,45\text{GHz}$, soit $B = 0,0875$ Tesla.

Les espèces produites dans le plasma au niveau de la source diffusent ensuite dans la chambre de gravure qui contient le porte-substrat.[258,259,260]

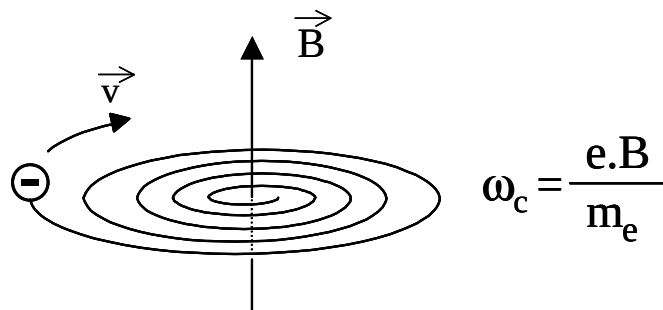


figure 7-16 – Schéma simplifié du “chauffage” des électrons dans une source dite « ECR »

7.4 Procédure de traitement des spectres

7.4.1 Général

La procédure de traitement des spectres comporte plusieurs étapes : le lissage, la détermination de la ligne de base et la décomposition spectrale :

- **Le lissage** : les spectres enregistrés sont souvent accompagnés d'un bruit important qui masque les détails de plus faible signal. Une accumulation d'enregistrements de spectres sur la même plage énergétique permet de moyenniser et lisser le signal en minimisant le rapport signal sur bruit
- **La détermination de la ligne de base** : les signaux XPS caractéristiques reposent sur un fond spectral important (photo-électrons freinés dans la couche analysée par chocs inélastiques avant de sortir de l'échantillon) qu'il faut retrancher pour avoir une estimation la plus précise possible de l'aire à calculer. Il est donc important de définir la ligne de base délimitant ce fond spectral et les limites du spectre de part et d'autre du signal considéré : la méthode la plus couramment utilisée est la méthode de Shirley.[261] Pour chaque spectre, l'aire finale correspond donc à la surface délimitée par l'enveloppe du spectre et les trois limites précédentes.
- **La décomposition spectrale** : elle consiste à déterminer dans une enveloppe spectrale complexe la répartition des signaux élémentaires représentant les photoélectrons caractéristiques d'une orbitale, d'un atome et d'un environnement chimique donnés. Cette décomposition nécessite de choisir un nombre de composantes défini pour lesquelles seront fixés ou calculés les paramètres suivants : la position en énergie de liaison, la hauteur du pic, la largeur à mi-hauteur et la forme (gaussienne, lorentzienne ou combinée). L'aire de chaque pic est déterminée en utilisant la combinaison d'une lorentzienne (largeur naturelle de la raie) et d'une gaussienne (tenant compte de l'élargissement instrumental). Pour chaque pic, des restrictions doivent être respectées : les composantes telles que les énergies de liaison ou largeurs à mi-hauteur, répertoriées dans la littérature, doivent être imposées pendant le traitement informatique des spectres. Par exemple, pour un doublet, l'écart énergétique entre deux pics doit être égal à celui de la littérature (0,6 eV pour Si2p), le rapport des aires des deux pics doit correspondre à la théorie (0,5 pour les pics Si2p_{3/2} et Si2p_{1/2}). De plus, les pics d'un doublet doivent avoir la même largeur à mi-hauteur. De même, les écarts en énergies de liaison pour deux sortes de liaison associées à un même élément doivent être respectés.

Pour obtenir la composition chimique des différents éléments constituant l'échantillon, il faut ensuite diviser l'aire de chaque pic par son facteur de Scofield correspondant [67]. Ce facteur est assimilé à une section efficace d'émission de photoélectrons à partir du matériau analysé, et permet de normaliser l'aire de chaque pic. Le facteur de Scofield de référence est celui du niveau 1s du carbone, qui est égal à 1. Un pourcentage (ou concentration chimique), issu de cette quantification, est ensuite obtenu à partir des contributions de toutes les espèces détectées dans les surfaces analysées.

Les procédures de décomposition et de quantification n'induisent pas d'erreurs importantes. La principale source d'erreur provient des valeurs théoriques des facteurs de Scofield que nous utilisons. Néanmoins, le fait de ne s'intéresser qu'aux variations relatives des concentrations des éléments chimiques détectés dans la zone analysée suivant la chimie de gravure utilisée, permet de s'affranchir de cette source d'erreur et nous aboutissons à une précision finale de 5 % sur l'aire des pics.[262]

7.4.2 Evaluation des contributions C1s provenant du SiLK après gravure N₂/O₂

La séparation des contributions C1s provenant du SiLK graphite et non graphite est complexe lorsque le SiLK a été soumis à un plasma N₂/O₂, avec à la fois un mélange des contributions graphite/non graphite et des contributions carbone-azote/carbone-oxygène/carbone-oxygène-azote. L'évaluation du taux de graphitisation du SiLK passe donc par des approximations raisonnables lors de la séparation des contributions provenant du SiLK graphite et non graphite.

La première étape consiste à savoir s'il est possible de négliger la contribution des pics C1s complexes (pics #2 et #3 notamment) de la décomposition spectrale pour une estimation plus fine du taux de graphitisation du SiLK après gravure N₂/O₂. Si nous revenons à la figure 4-19, dans le cas où 20% d'oxygène est présent dans le mélange oxygène-azote (conditions graphitisantes), nous voyons que les pics qui rassemblent les liaisons carbone-azote-oxygène les plus complexes (pics #1 #2 et #3) sont situés vers les plus fortes énergies de liaisons (supérieures à 286 eV), alors que les premières liaisons C-C, C-N et C-O avec C graphite et C-C non graphite sont représentées par seulement trois pics (C-C graphite à 283.5 eV, C-N graphite à 284.4 eV, et C-O graphite et C-C non graphite à 285 eV) qui totalisent presque 80% du signal spectral C1s. Si nous considérons un quatrième pic (#1, présent à 286.4 eV sur la figure 4-19), qui rassemble les pics N-C-N non graphite ($285+2*0.8=286.6$ eV), O-C-N₂ graphite ($283.5+1.4+2*0.8=286.5$ eV) et C=O graphite ($283.5+2.9=286.4$ eV), l'aire totale des 4 premiers pics du spectre C1s dépassent les 90% du signal, tout en conservant une décomposition spectrale simple. Ainsi, en nous limitant à ces quatre premiers pics nous pouvons déjà obtenir une estimation raisonnable du taux de graphitisation de la couche SiLK analysée. Enfin, s'il est considéré que les 10% du signal restant se comportent environ comme les 90% précédents en terme de rapport SiLK graphite sur SiLK non graphite pour les liaisons carbone-azote-oxygène les plus complexes (ce qui paraît raisonnable, avec une erreur maximale sans doute inférieure à 50%), l'évaluation du taux de graphitisation de la couche analysée peut donc être affinée, et l'erreur finale sur cette estimation du taux de carbone graphite dans la couche SiLK analysée sera de l'ordre de 5%.

La seconde étape consiste à calculer quelle est la part de carbone graphite et non graphite dans les 4 pics retenus.

Les pics C-C graphite (40.1% et 34.8% de la totalité de l'aire C1s pour respectivement 0 et 20% d'oxygène dans le mélange N₂/O₂) et C-N graphite (30.4% et 21.9% de la totalité de l'aire C1s pour respectivement 0 et 20% d'oxygène dans le mélange N₂/O₂), respectivement localisés à 283.5 et 284.5 eV, ne posent pas de problème puisqu'ils sont uniquement d'origine graphite. Il reste à identifier (cf. figure 4-19) :

- quelle est la part de C-C non graphite et C-O graphite dans le 3^{ème} pic situé à 285 eV
- et quelle est la part de carbone graphite dans le pic #1 situé à 286.5 eV

Pour le 3^{ème} pic, puisque nous connaissons l'aire des contributions C-C et C-N graphite, la recherche de la contribution C-O graphite apparaît comme le point de départ pour déduire C-C non graphite. Pour nous y aider, le tableau 4.5 nous indique que le rapport des concentrations d'oxygène et d'azote détectées par XPS dans la surface analysée (dont la somme représente environ 20% des espèces O, N et C détectées), est très voisin du rapport des concentrations d'oxygène et d'azote présents dans la phase gazeuse. – le calcul des rapports des aires N1s/(N1s+O1s) pour chaque chimie N₂/O₂ utilisée, indique que le pourcentage d'azote détecté dans la somme azote+oxygène détectés à la surface de l'échantillon reflète bien le pourcentage d'azote présent dans la phase gazeuse, avec une incertitude inférieure à 5% -. Nous pouvons donc penser que la relation de proportionnalité liant l'aire du pic C-O graphite et l'aire C-N graphite est la même que celle liant

l'aire de O1s et N1s, soit des aires C-O graphite égalent à $1.9 \pm 0.4\%$ et $5.1 \pm 0.5\%$ de la totalité de l'aire C1s pour respectivement 0 et 20% d'oxygène dans le mélange N₂/O₂. Nous en déduisons que C-C non graphite représente respectivement $8.6 \pm 0.4\%$ et $15.3 \pm 0.5\%$ de la totalité de C1s pour le troisième pic situé à 285 eV. Ce SiLK non graphite correspond à la partie de la couche analysée la plus éloignée de la surface.

Pour le 4^{ème} pic (noté #1), les contributions C1s de type carbone graphite correspondent aux liaisons C-N, C-O et N-C-N, et les contributions C1s de type carbone NON graphite correspondent aux liaisons C=O et O-C-N₂. Comme nous connaissons les contributions C1s pour les liaisons C-C, C-N et C-O dans le cas où le SiLK est graphité, nous pouvons penser que, dans le cas du SiLK non graphite, les contributions C1s des liaisons C-C, C-N et C-O doivent être proportionnelles au cas graphite, dont le calcul est alors aisé puisque la contribution C-C non graphite est connue. Pour cette dernière approximation, nous considérons que le carbone ne présente pas une affinité différente par rapport à l'azote ou à l'oxygène suivant que ce carbone soit graphité ou non (ce qui n'est sans doute pas tout à fait exact car le SiLK graphité est localisé sur la partie supérieure de la couche analysée, là où les concentrations en azote et oxygène sont probablement les plus fortes). Au premier ordre, cette approximation donne des contributions non graphite C-N de 6% et 9%, et C-O de 1% et 2% de la totalité de l'aire C1s pour respectivement 0 et 20% d'oxygène dans le mélange N₂/O₂. Au final, à partir des 6 pics C1s correspondant aux liaisons C-C, C-N et C-O dans le cas où le SiLK est graphité ou non graphité, les taux de graphitisation (rapport de la somme des aires des pics C1s des contributions graphites sur la somme des aires des pics C1s des contributions non graphites) peuvent donc être estimés à $82 \pm 4\%$ et $69 \pm 5\%$ pour respectivement 0 et 20% d'oxygène dans le mélange N₂/O₂.

Enfin, pour toutes les autres contributions C1s graphite ou non plus complexes (pour les pics #1, #2 et #3), nous pouvons aussi considérer qu'elles reflètent le rapport graphite/non graphite précédent avec une erreur maximum de 50%, et les taux de graphitisation finaux peuvent donc être estimés respectivement à $82 \pm 5\%$ et $69 \pm 6\%$.

Bibliographie

-
- [1] W. H. Brattain, L. Bardeen, *Phys. Rev.*, Vol. **74**, p. 231 (1948).
 - [2] G.E. Moore, "Cramming more Components onto Integrated Circuits", *Electronics*, Vol. **38** (8) : pp. 114-117 (April 1965).
 - [3] source INRIA
 - [4] premier brevet sur la gravure silicium déposé en 1971 : D. B. Graves, "plasma processing", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. **22**, p. 31 (1994).
 - [5] S. M. Irving, K. E. Lemons et G. E. Lobos, "Gas Plasma Vapor Etching Process", U. S. Patent 3 806 365
 - [6] J. W. Coburn & H. F. Winters, "Ion- and electron-assisted gas phase surface chemistry. An important effect in plasma etching", *J. Appl. Phys.*, Vol. **50**, pp. 3189-3196 (1979).
 - [7] T. M. Mayer, R. A. Barker, L. J. Whitman, "Investigation of plasma etching mechanisms of reactive gas ions.", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. **18**, pp. 349-352 (1981).
 - [8] Pascal Czuprynski, "Mise au point et caractérisation de procédés plasma intervenant lors de l'élaboration des interconnexions pour les filières CMOS 0.25 / 0.18 μm ", thèse de l'Université d'Orléans, 12 janvier 1999.
 - [9] W. W. Lee and P. S. Ho, "Low-dielectric-constant materials for ULSI interlayer-dielectric applications", *MRS Bull.*, Vol. **22**, pp. 19-25 (1997).
 - [10] Robert N. Noyce, "Microelectronics", *Scientific American*, Vol. **23**, N° 3, pp. 63-69 (Sept. 1977).
 - [11] Y. Rocard, "Thermodynamique", Ed. Masson.
 - [12] T. Kropewnicki, K. Doan, B. Tang and C. Björkman, "Understanding the evolution of trench profiles in the via-first dual damascene integration scheme", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **19**, p. 1384 (2001).
 - [13] "International Technology Roadmap for Semiconductors", 1999 Edition, Semiconductor Industry Association.
 - [14] K. Diefendorff, "IBM Paving the Way to 0.10 Micron", Microprocessor report, Microdesign Ressources (May 1st 2000).
 - [15] K. J. Taylor, S.-P. Jeng, M. Eissa, J. Gaynor, H. Hguyen, "Polymers for high-performance interconnects (invited lecture)", *Microelectronic Eng.*, Vol. **37/38**, pp. 255-259 (1997).

-
- [16] S. Bothra et al. IEEE Transactions on Electr. Dev., Vol. **40** (3), p. 591 (1993).
 - [17] S. P. Murarka, Solid State Technology, p. 83 (March 1996).
 - [18] C. H. Ting, T. E. Seidel, Mat. Res. Soc. Symp., Vol. **381**, p. 3 (1995).
 - [19] W. W. Lee and P. S. Ho, "Low-dielectric-constant materials for ULSI interlayer-dielectric applications", MRS Bulletin, Vol. **22**, pp. 19-25 (October 1997).
 - [20] T. Homma, R. Yamaguchi and Y. Murao, J. Electrochem. Soc., Vol. **140**, p. 687 (1993).
 - [21] T. Usami, K. Shimokawa and M. Yoshimaru, "Low Dielectric Constant Interlayer Using Fluorine-Doped Silicon Oxide", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **33**, p. 408-412 (1994).
 - [22] H. Miyajima, R. Katsumata, Y. Nakasaki, N. Hayasaka and H. Okano, VMIC conf., p. 391 (1995).
 - [23] H. Treichel, G. Ruhl, P. Ansmann, R. Würfl, C. Müller and M. Dietlmeier, "Low dielectric constant materials for interlayer dielectric", Microelectron. Eng., Vol. **40**, pp. 1-19 (1998).
 - [24] 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**, pp. 335-342 (1997).
 - [25] N. P. Hacker, "Organic and inorganic spin-on polymers for low-dielectric-constant applications", MRS Bull., pp. 33-38 (Oct. 1997).
 - [26] A. Grill and V. Patel, "Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from tetramethylsilane", J. Appl. Phys., Vol. **85**, N°6, p. 3314 (1999).
 - [27] N. Yamada and T. Takahashi, J. Electrochem. Soc., Vol. **147**, p. 1477 (2000).
 - [28] M. J. Loboda, J. A. Seifferly, and F. C. Dall, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. **12** (1), p. 90 (1994).
 - [29] L. M. Han, J.-S. Pan, S.-M. Chen, N. Balasubramanian, J. Shi, L. S. Wong, and P. D. Foo, "Characterization of Carbon-Doped SiO₂ Low k Thin Films. Preparation by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition from Tetramethylsilane", J. Electrochem. Soc., Vol. **148** (7), pp. F148-F153 (2001).
 - [30] Y.-H. Kim, S.-K. Lee and H. J. Kim, "Low- k Si-O-C-H composite films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using bis-trimethylsilylmethane precursor", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. **18** (4), p. 1216-1219 (2000).
 - [31] K. Endo and T. Tatsumi, "Fluorinated amorphous carbon thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition for low dielectric constant interlayer dielectrics", J. Appl. Phys., Vol. **78** (2), pp. 1370-1372 (1995).
 - [32] T. M. Lu and J. A. Moore, "Vapor deposition of low-dielectric-constant polymeric thin film", MRS Bull., pp. 28-31 (Oct. 1997).
 - [33] K. Endo and T. Tatsumi, "Fluorinated amorphous carbon thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition for low dielectric constant interlayer dielectrics", J. Appl. Phys., Vol. **78**, p. 1370-1372 (1995).
 - [34] H. Treichel, G. Ruhl, P. Ansmann, R. Würfl, C. Müller and M. Dietlmeier, Microelectron. Eng., Vol. **40**, (table 4) p. 10 (1998).
 - [35] S. Mumby, J. Electr. Mat., Vol. **18** (2), p. 241 (1989).
 - [36] C. Chiang, A. S. Mack, C. Pan, Y. L. Ling and D. B. Fraser, Mat. Res. Soc. Symp., Vol. **385**, p. 123 (1995).

-
- [37] S. Ukishima, M. Iijima, M. Sato, Y. Takahashi and E. Fukada, "Heat resistant polyimide films with low dielectric constant by vapor deposition polymerisation", *Thin Solid Films*, Vol. **308-309**, pp. 475-479 (1997).
- [38] M. Ree, K.-J. Chen and D. P. Kirby, "Anisotropic properties of high-temperature polyimide thin films: dielectric and thermal-expansion behaviors", *J. Appl. Phys.*, Vol. **72** (5), pp. 2014-2021 (1992).
- [39] P. H. Townsend et al, "SiLK polymer coating with low dielectric constant and high thermal stability for ULSI interlayer dielectric", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **476**, pp. 9-17 (1997).
- [40] C. Jin, J. D. Luttmer, D. M. Smith and T. A. Ramos, "Nanoporous silica as an ultralow-K dielectric", *MRS Bull.*, pp. 39-42 (Oct. 1997).
- [41] J.-K. Hong, H.-S. Yang, M.-H. Jo, H.-H. Park and S.-Y. Choi, "Preparation and characterization of porous silica xerogel film for low dielectric application", *Thin Solid Films*, Vol. **308-309**, pp. 495-500 (1997).
- [42] M. W. Shafer, D. D. Awschalom, J. Warnock and G. Ruben, "The chemistry of and physics with porous sol-gel glasses", *J. Appl. Phys.*, Vol. **61** (12), pp. 5438-5446 (1987).
- [43] R. Vacher, E. Courtens et J. Pelous, "La structure fractale des aérogels", *La Recherche* n°220, Vol. **21**, pp. 426-435 (Avril 1990).
- [44] J. Fricke, T. Tillotson, "Aerogels : production, characterization, and applications", *Thin Solid Films*, Vol. **297**, pp. 212-223 (1997).
- [45] S. V. Nitta, V. Pisupatti, A. Jain, P. C. Wayner, W. N. Gill and J. L. Plawsky, "Surface modified spin-on xerogel films as interlayer dielectrics", *J. Vac. Sci. Technol B*, Vol. **17** (1), pp. 205-212 (1999).
- [46] D. M. Smith, D. Stein, J. M. Anderson and W. Ackermann, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. **186**, p. 104 (1995).
- [47] D. G. Shamiryan, M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex, "Controllable change of porosity of 3-Methylsilane Low-K dielectric film", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. **4** (1), pp. F3-F5 (2001).
- [48] <http://www.dow.com/silk/index.htm> et <http://www.dow.com/silk/story/future.htm>
- [49] G. E. Potter, G. H. Morrison, P. K. Charvat and A. L. Ruoff, "Near-surface residue formation in CF₄/H₂ reactive ion etching of silicon", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **10** (6), pp. 2398-2406 (1992).
- [50] N. J. Harrick, "Internal Reflection Spectroscopy", Eds Wiley, New York, (1967).
- [51] D. C. Marra and E. S. Aydil, "Effect of H₂ addition on surface reactions during CF₄/H₂ plasma etching of silicon and silicon dioxide films", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **15** (5), pp. 2508-2517 (1997).
- [52] D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis", Eds. Wiley & Sons, 2nd Ed., Vol. **1**, "Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy" (1990).
- [53] K. Ono, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba, "Measurements of the Cl atom concentration in radio-frequency and microwave plasmas by two-photon laser-induced fluorescence: Relation to the etching of Si", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **10**, pp. 1071-1079 (1992).

-
- [54] J. W. Coburn and M. Chen, "Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density", *J. Appl. Phys.*, Vol. **51B**, pp. 3134-3136 (1980).
- [55] F. D. Egetto, F. Emmi, R. S. Horwath, V. Vukanovic, "Plasma etching of organic materials. I. Polyimide in O_2 - CF_4 ", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **3**, pp. 893-904 (1985).
- [56] R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. de Benedictis and G. Ferraro, "Spectroscopic diagnostics of CF_4 - O_2 plasmas during Si and SiO_2 etching processes", *J. Appl. Phys.*, Vol. **52**, pp. 1259-1265 (1981).
- [57] V. M. Donnelly, "A simple optical emission method for measuring percent dissociations of feed gases in plasmas: Application to Cl_2 in a high-density helical resonator plasma", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **14** (3), pp. 1076-1087 (1997).
- [58] A. Schultz, H. W. Cruse and R. A. Zare, *J. Chem. Phys.*, Vol. **57**, p. 1354 (1972).
- [59] Y. Hikosaka, M. Nakamura and H. Sugai, "Free Radicals in an Inductively Coupled Etching Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **33**, pp. 2157-2163 (1994).
- [60] Lucas Labs Inc., 470C Lakeside Drive, Sunnyvale, CA (USA).
- [61] W. Boswell, *Phys. Lett.*, Vol. **33 A**, p. 457 (1970).
- [62] B. Vallesi, "Intégration du SiLK dans une structure dual damascène. Mise au point de procédés d'élimination résine compatible avec le matériau SiLK", Rapport de stage de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, juillet 1998.
- [63] F. Bell, "Development and characterization of polysilicon gate patterning processes in a high density plasma helicon source", Thèse de doctorat de l'Université de Nantes (1996).
- [64] W.P. Dianis and J.E. Lester, *Anal. Chem.*, Vol. **14**, p. 1416 (1973).
- [65] D. A. Huchital and R. T. McKeon, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **20**, No. 4, p. 158 (1972).
- [66] J. H. Thomas, C. E. Bryson and T. R. Pampalone, "X-ray photoelectron spectroscopy surface charge buildup used to study residue in deep features on integrated circuits", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **6** (4), pp. 1081-1086 (1988).
- [67] J. H. Scofield, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. **8**, p. 129 (1976).
- [68] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials", *Surf. & Interf. Anal.*, Vol. **11**, pp. 577-589 (1988).
- [69] S. Pan, S. Xu and D. Podlesnik, "Decoupled Plasma Source Technology: Process Region Choices For Silicide Etching", *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol. **36** (4b), pp. 2514-2520 (1997).
- [70] S. Ma, M. Jain and J. D. Chinn, "Evaluation of plasma charging damage during polysilicon gate etching process in a decoupled plasma source reactor", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **16**, pp. 1440-1443 (1998).
- [71] J. Marks, K. Collins, C. L. Yang, D. Groechel, P. Keswick, C. Cunningham et M. R. Carlson, "Introduction of a new high-density plasma reactor concept for high-aspect-ratio oxide etching", *Proc. SPIE*, Vol. **1803**, pp. 235-247 (1993).
- [72] W. F. Marx, Y. Ra, R. Yang and C.-H. Chen, "Plasma and processing effects of electrode spacing for tungsten etchback using a bipolar electrostatic wafer clamp", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **12**, pp. 3087-3090 (1994).
- [73] W. Paul, H. P. Reinhard and U. von Zahn, *Z. Phys.*, Vol. **152**, p. 143 (1958).

-
- [74] P. H. Dawson, "Quadripole Mass Spectrometry and its Applications", Elsevier, New-York (1976).
- [75] A. Tserepi, W. Schwarzenbach, J. Derouard, and N. Sadeghi, "Kinetics of F atoms and fluorocarbon radicals studied by threshold ionization mass spectrometry in a microwave CF₄ plasma", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **15**, pp. 3120-3126 (1997).
- [76] A. Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication" (1993).
- [77] J. M. Cook, O. Turmel, T. Wicker and J. Winniczek, Technical Proceedings, Semicon Japan Proceedings, p. 414 (Chiba, SEMI, 1993).
- [78] P. Simko and G. S. Oehrlein, "Reactive Ion Etching of Silicon and Silicon Dioxide in CF₄ plasmas containing H₂ or C₂F₄ additives", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **138**, pp. 2748-2751 (1991).
- [79] D. M. Manos and D. L. Flamm, "Plasma etching - An Introduction", Academic Press, San Diego (1989).
- [80] R. A. Heinecke, *Solid State Electronics*, Vol. **18**, p. 1146 (1975).
- [81] L. M. Ephrath and E. J. Petrillo, "Parameter and reactor dependence of selective oxide RIE in CF₄ + H₂", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **129**, pp. 2282-2287 (1982).
- [82] P. Boyer, "Gravure de l'aluminium en plasmas halogénés basse pression - Influence du facteur d'aspect", thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (janvier 1993).
- [83] K. Nojiri, E. Iguchi, K. Kawamura and K. Kadota, *Bus. Center for Acad. Soc. Japan*, Tokyo, p.153-156 (1989).
- [84] Y. Chinzei, T. Ichiki, R. Kurosaki, J. Kikuchi, N. Ikegami, T. Fukazawa, H. Shindo and Y. Horiike, "SiO₂ Etching Employing Inductively Coupled Plasma with Hot Inner Wall", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **35**, pp. 2472-2476 (1996).
- [85] J. A. O'Neill and J. Singh, "Role of the chamber wall in low-pressure high-density etching plasmas", *J. Appl. Phys.*, Vol. **77** (2), pp. 497-504 (1995).
- [86] O. Joubert, G. S. Oehrlein and M. Surendra, "Fluorocarbon high density plasma. VI. Reactive ion etching lag model for contact hole silicon dioxide etching in an electron cyclotron resonance plasma", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **12** (3), pp. 665-670 (1994).
- [87] C. Cardinaud and G. Turban, *Applied Surface Science*, Vol. **45**, p. 109 (1990).
- [88] J. W. Coburn, "Plasma etching and Reactive Ion Etching", American Institute of Physics, New-York, p. 55 (1982) (adapted from J. W. Coburn and H. W. Winters, "Plasma etching - A discussion of mechanisms", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **16**, pp. 391-403 (1979).
- [89] R. D'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico and R. D'Ettole, "Mechanisms of etching and polymerization in radiofrequency discharges of CF₄-H₂, CF₄-C₂F₄, C₂F₆-H₂, C₃F₈-H₂", *J. Appl. Phys.*, Vol. **54**, p. 1284-1288 (1983).
- [90] S. Pang and S. R. J. Brueck, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **17**, p. 161 (1983).
- [91] M. Kitamura, H. Akiya and T. Urisu, "Polymer deposition and etching mechanisms in C₂F₆ radio-frequency plasma as studied by laser-induced fluorescence", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **7**, pp. 14-18 (1989).

-
- [92] S. Samukawa and S. Furuoya, "Polymerization for Highly Selective SiO₂ Plasma Etching", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **32**, pp. L1289-L1292 (1993).
- [93] K. Takahashi, M. Hori, S. Kishimoto and T. Goto, "CF_X (X=1-3) Radicals Controlled by On-Off Modulated Electron Cyclotron Resonance Plasma and Their Effects on Polymer Film Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **33**, pp. 4181-4185 (1994).
- [94] J. A. O'Neill and J. Singh, "Role of the chamber wall in low-pressure high-density etching plasmas", *J. Appl. Phys.*, Vol. **77**, pp. 497-504 (1995).
- [95] T. Goto and M. Hori, "Radical Behavior in Fluorocarbon Plasma and Control of Silicon Oxide Etching by Injection of Radicals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **35**, pp. 6521-6527 (1996).
- [96] M. M. Millar and E. Kay, "Difluorocarbene emission spectra from fluorocarbon plasmas and its relationship to fluorocarbon polymer formation", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **129**, pp. 160-164 (1982).
- [97] G. Cunge, "Diagnostics optiques et électriques dans les plasmas. Application à l'étude des interactions plasma-surface pour la micro-électronique", thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1997).
- [98] J. P. Booth, G. Cunge, P. Chabert and N. Sadeghi, "CF_x radical production and loss in a CF₄ reactive ion etching plasma: Fluorine rich conditions", *J. Appl. Phys.*, Vol. **85**, pp. 3097-3107 (1998).
- [99] G. Cunge and J. P. Booth, "CF₂ production and loss mechanisms in fluorocarbon discharges: Fluorine-poor conditions and polymerisation", *J. Appl. Phys.*, Vol. **85**, pp. 3952-3959 (1999).
- [100] W. Schwarzenbach, G. Cunge and J. P. Booth, "High mass positive ions and molecules in capacitively-coupled radio-frequency CF₄ plasmas", *J. Appl. Phys.*, Vol. **85**, pp. 7562-7568 (1999).
- [101] J. P. Booth, G. Hancock, N. D. Perry and M. J. Toogood, "Spatially and temporally resolved laser-induced fluorescence measurements of CF₂ and CF radicals in a CF₄ rf plasma", *J. Appl. Phys.*, Vol. **66**, pp. 5251-5257 (1989).
- [102] P. Booth, G. Hancock, N. D. Perry, D. C. W. Blaikely, J. A. Cairns and R. Smailes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **98**, p. 135 (1987).
- [103] Y. Hikosaka, H. Toyoda and H. Sugai, "Drastic Change in CF₂ and CF₃ Kinetics Induced by Hydrogen Addition into CF₄ Etching Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **32**, pp. L690-L693 (1993).
- [104] Y. Hikosaka and H. Sugai, "Radical Kinetics in a Fluorocarbon Etching Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **32**, pp. 3040-3044 (1993).
- [105] G. S. Oehrlein, D. Zhang, D. Vender and M. Haverlag, "Fluorocarbon high-density plasmas. I. Fluorocarbon film deposition and etching using CF₄ and CHF₃", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **12** (2), pp. 323-332 (1994).
- [106] T. Marayuma, N. Fujiwara, K. Siozawa and M. Yoneda, "Analysis of Fluorocarbon Deposition during SiO₂ Etching", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **35**, pp. 2463-2467 (1996).
- [107] K. Takahashi, M. Hori, M. Inayoshi and T. Goto, "Evaluation of CF₂ Radical as a Precursor for Fluorocarbon Film Formation in Highly Selective SiO₂ Etching Process Using Radical Injection Technique", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **35**, pp. 3635-3641 (1996).

-
- [108] S. Ito, K. Nakamura and H. Sugai, "Radical Control by Wall Heating of a Fluorocarbon Etching Reactor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **33**, pp. L1261-L1264 (1994).
- [109] Y. Chinzei, T. Ichiki, R. Kurosaki, J. Kikuchi, N. Ikegami, T. Fukuzawa, H. Shindo and Y. Horiike, "SiO₂ Etching Employing Inductively Coupled Plasma with Hot Inner Wall", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **35**, pp. 2472-2476 (1996).
- [110] J. W. Coburn and E. Kay, *IBM J. Res. Develop.*, Vol. **23**, No. 1, p. 33 (1979).
- [111] N. Ikegami, N. Ozawa, Y. Miyakawa and J. Kanamori, "Mechanisms of High PSG/SiO₂ Selective Etching in a Highly Polymerized Fluorocarbon Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **30**, No. 7, pp. 1556-1561 (1991).
- [112] C. Cardinaud and G. Turban, *Applied Surface Science*, Vol. **45**, pp. 109-120 (1990).
- [113] C. Steinbrüchel, H. W. Lehmann and K. Frick, "Mechanism of dry etching of silicon dioxide. A case of direct reactive ion etching", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **132**, No. 1, pp. 180-185 (1985).
- [114] T. Ohiwa, K. Horioka, T. Arikado, I. Hasegawa and H. Okano, *Proceedings of the 12th Symposium on Dry Processes*, p. 115, Tokyo (1990).
- [115] T. Akimoto, S. Furoya, K. Harasima and E. Ikawa, "Analysis of Fluorocarbon Film Deposited by Highly Selective Oxide Etching", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **33**, pp. 2151-2156 (1994).
- [116] T. Maruyama, N. Fujiwara, K. Siozawa and M. Yoneda, "Analysis of Fluorocarbon Deposition during SiO₂ Etching", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **35**, pp. 2463-2467 (1996).
- [117] C. Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban and B. Grolleau, *Rev. Phys. Appl.*, Vol. **24**, p. 309 (1989).
- [118] G. S. Oehrlein, R. M. Tromp, J. C. Tsang, Y. H. Lee and E. J. Petrillo, "Near-surface damage and contamination after CF₄/H₂ reactive ion etching of Si", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **132**, pp. 1441-1447 (1985).
- [119] G. S. Oehrlein, D. Zhang, D. Vender and O. Joubert, "Fluorocarbon high-density plasmas. II. Silicon dioxide and silicon etching using CF₄ and CHF₃", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 12 (2), pp. 333-344 (1994).
- [120] T. Tsuchida, I. Kamata and K. Izumi, "Chemical States of Crystalline Silicon Carbide Surfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **34**, pp. 6003-6007 (1995).
- [121] G. S. Oehrlein, S. W. Robey and M. A. Jaso, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **98**, p. 229 (1987).
- [122] 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 CHF₃ in an inductively coupled plasma reactor", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **15**, pp. 1881-1889 (1997).
- [123] J. W. Butterbaugh, D. C. Gray and H. H. Sawin, "Plasma-surface interactions in fluorocarbon etching of silicon dioxide", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 9, pp. 1461-1470 (1991).
- [124] O. Joubert, G. S. Oehrlein and Y. Zhang, "Fluorocarbon high density plasma. V. Influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in an electron cyclotron resonance plasma", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **12**, pp. 658-664 (1994).

-
- [125] D. Schin, S. H. Dhong and G. J. Long, "Structural effects on a submicron trench process", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **132**, pp. 1705-1706 (1985).
- [126] J. C. Arnold and H. H. Sawin, "Charging of pattern features during plasma etching", *J. Appl. Phys.*, Vol. **70**, pp. 5314-5317 (1991).
- [127] D. J. Economou and R. C. Alkire, "Effect of potential field on ion deflection and shape evolution of trenches during plasma-assisted etching", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **135**, pp. 941-948 (1988).
- [128] S. G. Ingram, "The influence of substrate topography on ion bombardment in plasma etching", *J. Appl. Phys.*, Vol. **68**, pp. 500-504 (1990).
- [129] K. Hashimoto, "New Phenomena of Charge Damage in Plasma Etching: Heavy Damage Only through Dense-Line Antenna", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **32**, pp. 6109-6113 (1993).
- [130] T. Kinoshita, M. Hane and J. P. McVittie, "Notching as an example of charging in uniform high density plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **14**, pp. 560-565 (1996).
- [131] K. P. Giapis and G. S. Hwang, "Pattern-dependent charging and the role of electron tunneling", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **37**, pp. 2281-2290 (1998).
- [132] K. Kurihara and M. Sekine, "Plasma characteristics observed through high-aspect-ratio holes in C₄F₈ plasma", *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. **5**, pp. 121-125 (1996).
- [133] G. S. Hwang and K. P. Giapis, "Aspect Ratio Independent Etching", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **71**, pp. 458-460 (1997).
- [134] D. L. Flamm, "Plasma Chemistry, Basic Processes, and PECVD", "Plasma Processing of Semiconductors" ed. P. F. Williams, NATO ASI Series E, Applied Sciences - Vol. **336**, pp. 56-57 (1996).
- [135] 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).
- [136] J. Pelletier, Y. Arnal and O. Joubert, "Etching mechanisms of polymers in oxygen microwave multipolar plasmas", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **53**, pp. 1914-1916 (1988).
- [137] J. Pelletier, "A model for the halogen-based plasma etching of silicon", *J. Phys. D*, Vol. **20**, pp. 858-869 (1987).
- [138] G. Turban and M. Rapeaux, "Dry etching of polyimide in O₂/CF₄ and O₂/SF₆ plasmas", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **130**, pp. 2231-2236 (1983).
- [139] F. D. Egitto, F. Emmi and S. R. Horwath, "Plasma etching of organic materials. I. Polyimide in O₂/CF₄", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **3** (3), pp. 893-904 (1985).
- [140] W. E. Vanderlinde and A. L. Ruoff, "Reactive ion beam etching of polyimide thin films", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **6** (6), pp. 1621-1625 (1988).
- [141] M. A. Hartney, W. M. Green, D. S. Soane and D. W. Hess, "Mechanistic studies of oxygen plasma etching", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **6** (6), pp. 1892-1895 (1988).
- [142] J. Pelletier, Y. Arnal and O. Joubert, "The etching of polymers in oxygen-based plasmas: A parametric study", *J. Appl. Phys.*, Vol. **65**, pp. 5096-5100 (1989).
- [143] J. E. Mark, A. Eisenberg, W. W. Graessley, L. Mandelkern, "Physical Properties of Polymers", American Physical Society, Eds J. L. Koenig, Washington D. C. (1984).
- [144] F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, Vol. **48**, p. 1410 (1968).

-
- [145] Y. Kumagai, H. Watanabe, K. Miyasaka and T. Hata, *Jpn. J. Chem. Eng.*, Vol. **12**, p. 1 (1979).
- [146] O. Joubert, P. Paniez, J. Pelletier and M. Pons, "Etching of polymers by oxygen plasmas: Influence of viscoelastic properties", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **58** (9), pp. 959-961 (1991).
- [147] O. Joubert, J. Pelletier, C. Fiori and T. A. Nguyen Tan, "Surface mechanisms in O₂ and SF₆ microwave plasma etching of polymers", *J. Appl. Phys.*, Vol. **67** (9), pp. 4291-4296 (1990).
- [148] B. J. Bachman and J. Vasile, "Ion bombardment of polyimide films", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **7** (4), pp. 2709-2716 (1989).
- [149] O. Joubert, C. Fiori, J. C. Oberlin, J. Pelletier, M. Pons, T. Vachette and A. Weill, "Resist degradation under plasma exposure: Synergistic effects of ion bombardment", *J. Appl. Phys.*, Vol. **69** (3), pp. 1697-1702 (1991).
- [150] C. Monget, O. Joubert, "X-ray photoelectron spectroscopy analyses of oxide-masked organic polymers etched in high density plasmas using SO₂/O₂ gas mixtures", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **17** (4), pp. 1406-1412 (1999).
- [151] O. Joubert, L. Vallier, P. Czuprynski, F. Vinet, P. Berruyer and C. Verove, "Characterization of Dielectric Etching Processes by X-Ray Photoelectron Spectroscopy analyses in High Aspect Ratio Contact Holes", *Proc. of the 20th Symp. on Dry Process*, pp. 241-250 (1998).
- [152] Steven A. Vitale, Heeyeop Chae, and Herbert H. Sawin, "Etching chemistry of benzocyclobutene (BCB) low- k dielectric films in F₂-O₂ and Cl₂-O₂ high density plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **18** (6), pp. 2770-2778 (2000).
- [153] M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, H. Bender and K. Maex, "Effects of oxygen and fluorine on the dry etch characteristics of organic low-K dielectrics", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **17** (2), pp. 372-379 (1999).
- [154] T. E. F. M. Standaert, E. A. Joseph, and G. S. Oehrlein, A. Jain, W. N. Gill, P. C. Wayner, Jr., and J. L. Plawsky, "Etching of xerogel in high-density fluorocarbon plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **18** (6), pp. 2742-2748 (2000).
- [155] C. Monget and O. Joubert, "X-ray photoelectron spectroscopy analyses of oxide-masked organic polymers etched in high density plasmas using SO₂/O₂ gas mixtures", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **17**, pp. 1406-1412 (1999).
- [156] P. Czuprynski, O. Joubert, M. Heitzmann, D. Louis, C. Vizios and E. Lajoinie, "Efficiency evaluation of post-etch metal stack anticorrosion treatments using chemical analyses by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Wide Dispersive X-ray Fluorescence", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **15** (4), pp. 1000-1012 (1997).
- [157] 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).
- [158] 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).
- [159] Y. Morikawa, S. Yasunami, W. Chen, T. Hayashi and T. Uchida, "Low- k materials etching in magnetic neutral loop discharge plasma", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **19** (4), pp. 1747-1751 (2001).

-
- [160] Hisao Nagai, Seigou Takashima, Mineo Hiramatsu, Masaru Hori and Toshio Goto, "Behavior of atomic radicals and their effects on organic low dielectric constant film etching in high density N_2-H_2 and N_2-NH_3 plasmas", *J. Appl. Phys.*, Vol. **91**, No. 5, pp. 2615-2621 (2002).
- [161] A. Dilks, in "Electron Spectroscopy-Theory, Techniques and Applications", edited by C. R. Brundle and A. D. Baker, Academic, London, Vol. **4**, p. 177 (1980).
- [162] G. Beamson and D. Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers, The Scienta ESCA300 Database", Ed. John Wiley & Sons, Chichester (1992).
- [163] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Ed. Perkin-Elmer Corp. (1992).
- [164] D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis", Eds. Wiley & Sons, 2nd Ed., Vol. **1**, "Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", p. 469 (1990).
- [165] T. Chevolleau, "Etude des mécanismes de gravure du silicium à basse température par un faisceau plasma de SF_6 extrait d'une source d'ions à décharge micro-onde", Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes (1998).
- [166] S. G. Ingram, "The influence of substrate topography on ion bombardment in plasma etching", *J. Appl. Phys.*, Vol. **68** (2), pp. 500-504 (1990).
- [167] N. Fujiwara, H. Sawai, M. Yoneda, K. Nishioka and H. Abe, "ECR Plasma Etching with Heavy Halogen Ions", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **29**, pp. 2223-2228 (1990).
- [168] G. S. Hwang and K. P. Giapis, "Aspect-ratio dependent charging in high-density plasma", *J. Appl. Phys.*, Vol. **82**, pp. 566-571 (1997).
- [169] G. S. Hwang and K. P. Giapis, "On the origin of the notching effect during etching in uniform high density plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **15**, pp. 70-87 (1997).
- [170] M. A. Vyvoda, M. Li and D. B. Graves, "Hardmask charging during Cl_2 plasma etching of silicon", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **17** (6), pp. 3293-3307 (1999).
- [171] M. Schaepkens and G. S. Oehrlein, "Asymmetric microtrenching during inductively coupled plasma oxide etching in the presence of a weak magnetic field", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **72**, pp. 1293-1295 (1998).
- [172] K. H. A. Bogart, F. P. Klemens, M. V. Malyshev, J. I. Colonell, V. M. Donnelly and J. T. C. Lee, "Mask charging and profile evolution during chlorine plasma etching of silicon", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **18**, pp. 197-206 (2000).
- [173] E. A. Aydil, B. O. M. Quiniou, J. T. C. Lee, J. A. Gregus and R. A. Gottscho, *Solid-State Electron.*, Vol. **42**, p. A75 (1998).
- [174] T. Nakano and S. Samukawa, "Radial distributions of ion velocity, temperature, and density in ultrahigh-frequency, inductively coupled, and electron cyclotron resonance plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **16**, pp. 2065-2072 (1998).
- [175] T. Nakano and S. Samukawa, "The Correlation between an Electric Field and the Metastable Chlorine Ion Density Distributions in an Ultrahigh-Frequency Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **37**, pp. 2686-2692 (1998).
- [176] R. A. Gottscho, "Ion transport anisotropy in low pressure, high density plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **11**, pp. 1884-1889 (1993).

-
- [177] Y. Feurprier, M. Ogata, M. Ozawa, T. Kikuchi, Y. Chinzei, H. Shindo, T. Ichiki and Y. Horiike, "High Aspect Ratio SiO₂ Etching Employing Fluorocarbon Substituting Gases", Proc. of the 20th Symp. on Dry Process, p. 9 (Nov 1998).
- [178] M. A. Vyvoda, M. Li, and D. B. Graves, H. Lee, M. V. Malyshev, F. P. Klemens, J. T. C. Lee and V. M. Donnelly, "Role of sidewall scattering in feature profile evolution during Cl₂ and HBr plasma etching of silicon", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. **18** (2), pp. 820-833 (2000).
- [179] S. Murakawa and J. P. McVittie, "Mechanism of Surface Charging Effects on Etching Profile Defects", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **33**, pp. 2184-2188 (1994).
- [180] H. Ootera, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba, "Simulation of Ion Trajectories near Submicron-Patterned Surface Including Effects of Local Charging and Ion Drift Velocity toward Wafer", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **33**, pp. 4276-4280 (1994).
- [181] G. S. Hwang and K. P. Giapis, "Mask Charging Effects on Feature Profile Evolution During High-Density Plasma Etching", San Diego, CA (1998).
- [182] K. Yonekura, M. Kiritani, S. Sakamori, T. Yokoi, N. Fujiwara and H. Miyatake, "Effects of charge build-up of underlying layer by high aspect ratio etching", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **37**, Part 1 (4B), pp. 2291-2301 (1998).
- [183] Semicon Japan '99, 1-3 dec. 1999.
- [184] J.G. Ryan et al., "Copper and Low-k Dielectric Integration Challenges", in Proceedings of the Low-K Dielectric Materials Technology Conference, Semicon West (San Jose: SEMI, 2000), pp. A1-A5.
- [185] M Morgan et al., "Low Dielectric Constant Materials for ULSI Interconnects", Annual Review of Materials Science 30 (2000), pp. 645-680.
- [186] L. Peters, "Low-k Dielectrics: Will Spin-On or CVD Prevail?", Semiconductor International Vol. 23, No. 6, pp. 108-124 (2000).
- [187] H Kudo et al., "Copper Dual Damascene Interconnects with Very Low-k Dielectrics Targeting for 130-nm Node", in Proceedings of the 2000 IITC (San Francisco: IEEE, 2000), pp. 270-272 (2000).
- [188] N. Fujiwara, T. Maruyama and M. Yoneda, "Pulse Plasma Processing for Reduction of Profile Distortion Induced by Charge build-up in ECR Plasma", Proc. of Symp. on Dry Process, Institute of Electrical Engineers of Japan, p. 51 (1995).
- [189] H. Ohtake and S. Samukawa, "Microloading-Free Si Trench Etching in Pulse-Time Modulated ECR Plasma with 600 kHz RF Bias", Proc. of Symp. on Dry Process, Institute of Electrical Engineers of Japan, p. 45 (1995).
- [190] G. S. Hwang and K. P. Giapis, "Mechanism of charging reduction in pulsed plasma etching", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **37**, Part 1 (4B), pp. 2291-2301 (1998).
- [191] L. Couture & R. Zitoun, "Physique statistique", Ed. Ellipses (1992).
- [192] A. Bouchoule, "Physique des décharges dans les gaz II" (notes de cours de l'Université d'Orléans) (1999).
- [193] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", Ed. John Wiley & Sons (1994).
- [194] D. Bohm, "The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields", in A. Guthrie and R. K. Wakerling (eds.), McGraw-Hill, New-York.

-
- [195] Plasma Chem. Plasma Process., Vol. **2**, p. 113 (1982).
- [196] S. Wolf and R. N. Tauber, "Silicon Processing for the VLSI Era, Vol. 1 - Process technology", Lattice Press, CA, pp.529-534.
- [197] J. M. E. Harper, "Ion Beam Etching", in D. M. Manos and D. L. Flamm (eds.), "Plasma Etching - An Introduction", Academic Press, San Diego, pp. 391-423 (1989).
- [198] T. D. Mantei, "Introduction to Plasma Etching", "Plasma Processing of Semiconductors" ed. P. F. Williams, NATO ASI Series E, Applied Sciences - Vol. **336** (1996).
- [199] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", pp. 196-200, Ed. John Wiley & Sons (1994).
- [200] G. Gautherin, "Interaction plasma-surface. Réactivité dans les plasmas", Les éditions de la physique, p. 243 (1983).
- [201] D. L. Flamm, V. M. Donnelly and J. A. Mucha, "The Reaction of Fluorine Atoms with Silicon", J. Appl. Phys., Vol. **52**, pp. 3633-3639 (1981).
- [202] D. L. Flamm, "Mechanisms of Silicon Etching in Fluorine and Chlorine-Containing Plasmas", Pure and Appl. Chem., Vol. **62**, p. 1709 (1990).
- [203] D. L. Smith and R. H. Bruce, "Si and Al etching and product detection in a plasma beam under ultrahigh vacuum", J. Electrochem. Soc., Vol. **129**, pp. 2045-2050 (1982).
- [204] D. W. Hess, "Plasma Etch Chemistry of Aluminium and Aluminium Alloy Films", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. **2**, No. 2 (1982).
- [205] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", eds. Wiley Intersciences, New-York, pp. 503-504 (1994).
- [206] L. Holland and S. M. Ojha, "The chemical sputtering of graphite in an oxygen plasma", Vacuum, Vol. **26**, p. 53 (1976).
- [207] D. Dane and T. D. Mantei, "Parametric Modeling and Measurement of Silicon Etching in a High Density Chlorine Plasma", Appl. Phys. Lett., Vol. **65** (4), pp. 478-480 (1994).
- [208] D. L. Flamm, "Plasma Chemistry, Basic Processes, and PECVD", "Plasma Processing of Semiconductors", ed. P. F. Williams, NATO ASI Series E, Applied Sciences - Vol. **336**, pp. 44-54 (1996).
- [209] J. W. Coburn, "Surface Science Aspects of Etching and Wall Reactions in High Density Plasmas", "Plasma Processing of Semiconductors" ed. P. F. Williams, NATO ASI Series E, Applied Sciences - Vol. **336**, pp. 211-219 (1996).
- [210] P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets", Phys. Rev., Vol. **184**, pp. 383-416 (1969).
- [211] G. C. Schwartz, L. B. Zielinski and T. Schopen, "Reactive ion etching", in M. J. Rand and H. J. Hugues (eds), «Etching», Electrochem. Soc. Symp. Series, Electrochem. Soc., Princeton, N. J. , pp. 122-132 (1976).
- [212] H. Hagstrom, "Theory of Auger Neutralization of Ions at the Surface of a Diamond-Type Semiconductor", Phys. Rev., Vol. **122**, pp. 83-113 (1961).
- [213] D. L. Flamm, "Plasma Chemistry, Basic Processes, and PECVD", "Plasma Processing of Semiconductors" ed. P. F. Williams, NATO ASI Series E, Applied Sciences - Vol. **336**, pp. 24-25 (1996).

-
- [214] W. Coburn, "The Role of Ions in Reactive Ion Etching with Low Density Plasmas", "Plasma Processing of Semiconductors" ed. P. F. Williams, NATO ASI Series E, Applied Sciences - Vol. **336**, pp. 66-67 (1996).
- [215] D. L. Flamm, "Plasma Chemistry, Basic Processes, and PECVD", "Plasma Processing of Semiconductors" ed. P. F. Williams, NATO ASI Series E, Applied Sciences - Vol. **336**, p. 26 (1996).
- [216] S. Tachi, K. Tsujimoto and S. Okudaira, "Low-temperature reactive ion etching and microwave plasma etching of silicon", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **52**, pp. 616-618 (1988).
- [217] S. J. Pearton, F. Ren and C. R. Abernathy, "Low temperature electron cyclotron resonance plasma etching of GaAs, AlGaAs, and GaSb in Cl_2/Ar ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **64**, pp. 1673-1675 (1994).
- [218] R. Petri, D. Henry, J-M. Francou, N. Sadeghi and M. Vayer-Besançon, "Tungsten etching in low-pressure SF_6 plasma: Influence of the surface temperature", *J. Appl. Phys.*, Vol. **75**, pp. 1171-1178 (1994).
- [219] M. Sekine, K. Horioka, T. Arikado and H. Okano, "Highly selective etching of polycrystalline silicon on silicon dioxide at low wafer temperature, employing magnetron plasma", *J. Appl. Phys.*, Vol. **73**, pp. 1505-1508 (1993).
- [220] Ces défauts sont plus amplement développés dans la thèse de doctorat de Christophe Vérove, "Etude des mécanismes de gravure des grilles polysilicium en plasma haute densité pour les technologies CMOS submicroniques - Caractérisation des défauts électriques induits sur structures MOS", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, pp. 123-135, Grenoble (1997).
- [221] D. L. Flamm, "Plasma Chemistry, Basic Processes, and PECVD", "Plasma Processing of Semiconductors" ed. P. F. Williams, NATO ASI Series E, Applied Sciences - Vol. **336**, pp. 23-59 (1996).
- [222] D. L. Flamm, "Plasma Chemistry in Etching", in "Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials", Auciello, A. Gras-Marti and D. L. Flamm, eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1990).
- [223] D. L. Flamm, "Plasma Chemistry, Basic Processes, and PECVD", "Plasma Processing of Semiconductors", ed. P. F. Williams, NATO ASI Series E, Applied Sciences - Vol. **336**, p. 52 (1996).
- [224] T. M. Mayer, R. A. Barker and L. J. Whitman, "Investigation of plasma etching mechanisms of reactive gas ions", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. **18**, pp. 349-352 (1981).
- [225] T. M. Mayer and R. A. Barker, "Reactive ion beam etching with CF_4 : characterisation of a Kaufman ion source and details of SiO_2 etching", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **129**, pp. 585-591 (1982).
- [226] R. A. Barker, T. M. Mayer and W. C. Pearson, "Surface studies of a mass balance model for Ar^+ ion-assisted Cl_2 etching of Si", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **1** (1), pp. 37-42 (1983).
- [227] P. Hoffmann and F. Heinrich, "Optical and mass spectroscopic analysis of SF_6 RIE plasmas for modelling of poly-silicon etching", *Proc. of the 9th Internat. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC)*, Pugnochiuso (Italy), pp. 1003-1008 (1989).

-
- [228] R. Pétri, "Etude de l'influence de la température sur les mécanismes de gravure du tungstène et du silicium en plasma SF_6 et SF_6/O_2 dans un réacteur hélicon", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, p.169 (1993).
- [229] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen and D. J. Vitkavage, "Microscopic uniformity in plasma uniformity", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **10**, pp. 2133-2147 (1992).
- [230] D. Dane and T. D. Mantei, "Parametric modeling and measurement of silicon etching in high density chlorine plasma", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **65**, pp. 478-480 (1994).
- [231] D. E. Hanson, A. F. Voter and J. D. Kress, "Molecular dynamics simulation of reactive ion etching of Si by energetic Cl ions", *J. Appl. Phys.*, Vol. **82**, pp. 3552-3559 (1997).
- [232] C. Steinbruchel, "Universal energy dependance of physical ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **55**, pp. 1960-1962 (1989).
- [233] W. M. Holber and J. Forster, "Ions energetics in electron cyclotron resonance discharges", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **8**, pp. 3720-3725 (1990).
- [234] D. C. Gray, I. Tepermeister and H. H. Sawin, "Phenomenological modeling of ion-enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **11**, pp. 1243-1257 (1997).
- [235] P. Sigmund, "Theory of sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets", *Phys. Rev.*, Vol. **184**, pp. 383-416 (1969).
- [236] C. Vérove, "Etude des mécanismes de gravure des grilles polysilicium en plasma haute densité pour les technologies CMOS Submicroniques. Caractérisation des défauts électriques induits sur structures MOS.", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, p.77 (1998).
- [237] S. Tachi and S. Okudaira, "Chemical sputtering of silicon by F^+ , Cl^+ , and Br^+ ions: reactive spot model for reactive ion etching", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **4**, pp. 459-467 (1986).
- [238] E. Zawaideh and N. S. Kim, "A plasma etching model based on a generalized transport approach", *J. Appl. Phys.*, Vol. **62**, pp. 2498-2507 (1987).
- [239] T. Lagarde, J. Pelletier and Y. Arnal, "Parametric study of the etching of SiO_2 in SF_6 plasmas: Modeling of the etching kinetics and validation", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **17** (1), pp. 118-126 (1999).
- [240] D. Kang, E. K. Pavelchek and C. Swible-Keane, "The accuracy of current model descriptions of a DUV photoresist", *SPIE Vol. 3678*, Santa Clara, pp. 877-890 (1999).
- [241] H. Gokan and S. Esho, "Sputtering yield of carbon atoms in organic materials for oxygen bombardment", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **131**, pp. 1105-1108 (1984).
- [242] T. M. Mayer and R. A. Barker, "Reactive ion beam etching with CF_4 : characterisation of a Kaufman ion source and details of SiO_2 etching", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **129**, pp. 585-591 (1982).
- [243] R. A. Reinberg, United States Patent No. 3,757,733 (1975).
- [244] B. N. Chapman, "Glow Discharge Processes", Eds. John Wiley Publishers, New-York (1980).
- [245] M. A. Liberman and A. J. Gottscho, "Design of High Density Plasma Sources for Materials Processing", in M. H. Francombe & J. L. Vossen eds., *Physics of Thin Films*, Vol. **18**, Academic Press, San Diego, pp. 2-121.

-
- [246] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", Ed. John Wiley & Sons, p. 400 (1994).
- [247] K. Shidmore, *Semiconductor international*, p. 74 (June 1989).
- [248] B. N. Chapman, "Glow Discharge Processes", Ed. John Wiley Publishers (1980).
- [249] M. A. Liebermann et A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", ed. Wiley Interscience, (1994).
- [250] J. H. Keller, J. M. Forster, M. S. Barnes, "Novel Radio Frequency Plasma Processing Techniques", *J. Vac. Sci. Tech. A*, **11** (1), pp. 147-151 (1993).
- [251] P. Singer, *Semiconductor International*, p. 52 (July 1992).
- [252] J. W. Denneman, "Determination of electromagnetic properties of low-pressure electrodeless inductive discharges", *J. Phys D.*, Vol. **23**, pp. 293-298 (1990).
- [253] J. Hopwood, "Review of inductively coupled plasmas for plasma processing", *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. **1**, pp. 109-116 (1992).
- [254] J. M. Cook, D. E. Ibbotson and D. L. Flamm, "Application of a low-pressure radio frequency discharge source to polysilicon gate etching", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **8** (1), pp. 1-4 (1990).
- [255] R. B. Piejak, V. A. Godyak and B. M. Alexandrovitch, "A simple analysis of an inductive RF discharge", *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. **1**, pp. 179-186 (1992).
- [256] M. A. Lieberman, R.A. Gottscho, "Design of High Density Plasma Sources for Materials Processing", *Physics of Thin Films*, Vol. **18**, Ed. M. H. Francombe and J. L. Vossen, Academic Press, San Diego, pp. 2-121 (1994).
- [257] R. W. Boswell, "Very efficient plasma generation by whistler waves near the lower hybrid frequency", *Plasma Phys. Controlled Fusion*, Vol. **26**, N° 10, pp. 1147-1162 (1984).
- [258] K. Nojiri, E. Iguchi, K. Kawamura and K. Kadota, *Proceedings of the 21st conference on Solid States Devices and Materials*, p. 153 (1989).
- [259] S. Suzuki et K. Nijomiya, *Vacuum*, Vol. **34**, No. 10, p. 953 (1984).
- [260] J. Pelletier, Y. Arnal, B. Petit, C. Pomot, M. Pichot, "Microwave multipolar plasmas: a possible solution for etching in microelectronics?", *Journal of Physics D*, Vol. **19**, No. 5, pp. 795-810 (1986).
- [261] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, Vol. **5**, p. 4709 (1972).
- [262] Latifa El Kortobi-Desvoivres, "Gravure de la grille en silicium pour les filières CMOS sub-0.1 μm ", thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 17 novembre 2000.