



HAL
open science

Traitements plasmas Post Gravure pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions en microélectronique

Régis Bouyssou

► **To cite this version:**

Régis Bouyssou. Traitements plasmas Post Gravure pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions en microélectronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2009. Français. NNT: . tel-00679654

HAL Id: tel-00679654

<https://theses.hal.science/tel-00679654>

Submitted on 16 Mar 2012

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

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

THESE

Présentée par
Régis BOUYSSOU

Pour obtenir
Le grade de docteur de l'Université Grenoble - Joseph Fourier
Ecole Doctorale Electronique Electrotechnique Automatisme et Traitement du Signal
Spécialité Micro et Nano Electronique

Traitements plasmas Post Gravure pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions en microélectronique

Soutenue le **18 Décembre 2009**

Membres du Jury:

Président :	René Louis INGLEBERT	Professeur, UJF, Grenoble
Rapporteurs :	Agnès GRANIER Rémi DUSSART	Directeur de recherche CNRS, IMN, Nantes Maître de conférences, GREMI, Orléans
Examineurs :	Géraud DUBOIS Olivier JOUBERT Thierry CHEVOLLEAU	Ingénieur IBM, San José Directeur de recherche CNRS, LTM, Grenoble Ingénieur de recherche CNRS, LTM, Grenoble
Invités :	Christophe VEROVE Nicolas POSSEME	Ingénieur ST Microelectronics, Crolles Ingénieur CEA, Grenoble

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

Traitements plasmas Post Gravure pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions en microélectronique

La miniaturisation des circuits intégrés permet à la fois d'augmenter les performances mais aussi de réduire leur coût. Cependant, cette réduction des dimensions provoque la prépondérance du temps de transit dans les interconnexions devant le temps de commutation des transistors. Ainsi, un matériau diélectrique de plus faible permittivité de type SiOCH poreux est intégré malgré une sensibilité plus élevée au plasma de gravure.

Ce travail de recherche s'intéresse au développement de procédés plasmas in situ réalisés après la gravure de l'empreinte de la ligne métallique dans le diélectrique poreux. Ces traitements, utilisant des chimies réductrices, oxydantes et à base d'hydrocarbures, ont pour but de 1) limiter la croissance de résidus qui provoquent parfois des pertes de rendement dans le cas de l'utilisation d'un masque dur métallique et 2) limiter la diffusion de la barrière métallique en TaN/Ta. Cependant, ces traitements (NH₃, O₂, CH₄, H₂) ont été optimisés afin de ne pas augmenter la modification induite par l'étape de gravure seule.

La caractérisation de la modification induite dans le diélectrique situé sur le fond et les flancs des lignes par les plasmas a été effectuée notamment en développant des techniques de caractérisation spécifiques. Ainsi, l'ensemble des traitements plasma induisent tous une couche modifiée dans le matériau avec des caractéristiques différentes sur le fond et les flancs (composition de surface, épaisseur, perméation...). Le traitement à base de méthane limite la croissance de résidus sans modifier le diélectrique plus que l'étape de gravure. Ce procédé a été implémenté en production par l'entreprise STMicroelectronics.

Mots clés :

Microélectronique, Technologie, Intégration, Plasma, Gravure, Low-k, Interconnexions, SiOCH poreux, Masque dur, XPS, XRR, FTIR, Ellipsométrie Porosimétrie, Scattérométrie, permittivité relative, masque dur, résidus, TiN



LTM
17 Rue des Martyrs
38054 Grenoble cedex 9, France

Post Etch Plasma Treatments used for Porous SiOCH Materials Integration for Interconnects in Microelectronics Technologies

The decrease of the integrated circuits size lets to increase the performances and reduce the manufacture costs. However, this shrink causes the preponderance of interconnect delay compared to the transistor commutation time. Despite a high sensibility to plasma exposure, a porous SiOCH dielectric material with a lower k-value is implemented.

This work focuses on the development of in situ plasma treatments performed after the etching of the imprint of metallic line into the dielectric material. These treatments, based on reductive, oxidizing and hydrocarbon chemistries, aim to 1) limit the residues formation in the case of a metallic hard mask which can cause yield losses and 2) limit the diffusion of the metallic barrier into the dielectric material. However, these treatments (NH₃, O₂, CH₄, H₂) have been optimized so as to not increase the modification induced by the etching step.

The characterization of the dielectric material modification, induced by the treatments, at the bottom and the sidewalls of the trenches has been performed using new or optimized techniques. Thus, with all the plasma treatments, a modified layer is observed on both bottom and sidewalls of the trenches with different characteristics (thickness, permeation, surface composition...). The methane based plasma treatment limits the growth of metallic residues without increasing the modification induced by the etching step. This treatment has been implemented in production at STMicroelectronics.

Key words:

Microelectronics, Technologies, Integration, Plasma, Etch, Low-k, Back end of line, Interconnects, Porous SiOCH, Hard mask, XPS, XRR, FTIR, Ellipsometric Porosimetry, Scatterometry, dielectric constant, résidues, TiN



LTM
17 Rue des Martyrs
38054 Grenoble cedex 9, France

Chapitre 1. Introduction	3
1.I. Les interconnexions en microélectronique	3
1.I.1. Histoire de la microélectronique	3
1.I.2. Les interconnexions dans un circuit intégré	5
1.I.3. Les délais de propagation dans un circuit intégré	6
1.I.4. Les diélectriques à faibles permittivité	8
1.II. Les enjeux technologiques des interconnexions	12
1.II.1. Introduction à la réalisation d'une structure damascène	12
1.II.2. Les enjeux liés à la gravure de l'empreinte de la ligne métallique dans le diélectrique poreux	14
1.II.3. Les enjeux technologiques liés au dépôt de la ligne métallique	24
1.III. Objectifs de la thèse	29

Chapitre 2. Dispositif expérimental et développement de techniques de caractérisation de matériaux.....	31
2.I. Les matériaux	31
2.I.1. Le diélectrique.....	31
2.I.2. Le TiN	32
2.II. Réacteur de gravure.....	33
2.II.1. Plateforme de gravure.....	33
2.II.2. Le réacteur Flex 45DDTM	34
2.III. Techniques de caractérisation	37
2.III.1. Caractérisation de surface	37
2.III.2. Caractérisation en volume	52
2.III.3. Caractérisation morphologique des niveaux d'interconnexions	75
2.III.4. Caractérisation électriques des niveaux d'interconnexions	79

Chapitre 3. Modification du SiOCH poreux par les plasmas de gravure et de traitement..... 82

3.I. Etat de l'art sur les traitements post gravure	82
3.I.1. Origine des plasmas oxydants, réducteurs et hydrocarbures.....	82
3.I.2. Mécanismes de modification du SiOCH par les plasmas	83
3.I.3. Caractérisation de la modification du SiOCH.....	85
3.II. Optimisation des traitements plasmas	86
3.III. Modification du SiOCH déposé en couches minces.....	87
3.III.1. Localisation de la modification.....	87
3.III.2. Epaisseur de la couche modifiée.....	88
3.III.3. Consommation des méthyles	91
3.III.4. Porosité et perméation du SiOCH.....	92
3.III.5. Evolution de l'hydrophobicité du SiOCH.....	95
3.III.6. Bilan de la modification du SiOCH	98
3.IV. Etude de la modification de SiOCH sur les flancs	99
3.IV.1. Morphologie de l'empreinte de la ligne métallique gravée dans le SiOCH	99
3.IV.2. Estimation de l'épaisseur de la couche modifiée	100
3.IV.3. Consommation des méthyles	102
3.IV.4. Evolution de l'hydrophobicité du SiOCH.....	103
3.IV.5. Porosité et perméation du SiOCH poreux	104
3.IV.6. Composition de la surface du SiOCH	105
3.IV.7. Bilan de la modification des flancs du SiOCH.....	106
3.V. Caractérisation de la permittivité relative du SiOCH	107
3.V.1. Effet des traitements post gravure sur la constante diélectrique du SiOCH déposé en couche mince.....	107
3.V.2. Effet du traitement post gravure CH ₄ /N ₂ sur la constante diélectrique du SiOCH dans des structures réelles	111
3.VI. Conclusion.....	112

Chapitre 4. Implémentation des traitements post gravure	115
.....	
4.I. Architecture double damascène pour le nœud C045.....	115
4.I.1. Description du nœud technologique C045	115
4.I.2. Réalisation de l'architecture double damascène	116
4.II. Procédé de prévention de la formation de résidus post gravure ...	119
4.II.1. Présentation de la problématique	119
4.II.2. Impact de ces défauts sur le rendement	120
4.II.3. Mécanisme de formation des résidus métalliques	121
4.II.4. Solutions permettant d'éviter la croissance de résidus	126
4.II.5. Bilan	135
4.III. Procédé pour limiter la diffusion de la barrière en TaN/Ta.....	135
4.III.1. Etat de l'art.....	135
4.III.2. Etude sur la diffusion de la barrière	136
4.III.3. Bilan sur la diffusion de la barrière	139
4.IV. Bilan sur l'application des traitements post gravure	139

Chapitre 5. Annexes	143
5.1. Origine de l'augmentation de constante diélectrique	143
5.1.1. Composantes de la permittivité relative	143
5.1.2. Composante électronique de la permittivité relative	144
5.1.3. Composante ionique de la permittivité relative	145
5.1.4. Composante dipolaire de la permittivité relative	148
5.1.5. Bilan sur les mesures des composantes de la permittivité relative	149

Introduction générale

En microélectronique, la miniaturisation des circuits intégrés est un leitmotiv qui permet à la fois d'augmenter les performances des circuits intégrés mais aussi de réduire leur coût. Cependant, les performances d'un circuit intégré vont certes être conditionnées par le nombre de transistors qu'il contient, mais aussi par le temps que met le signal pour y être acheminé et traité. Or, on peut voir qu'avec la miniaturisation, le temps de transit dans les interconnexions est devenu prépondérant devant le temps de commutation des transistors à partir des générations technologiques inférieures à 200 nm.

Un des points bloquant de l'évolution de la microélectronique est donc la diminution du délai induit par les interconnexions. Pour s'en affranchir, deux voies sont envisageables : d'une part réduire la résistivité du cuivre et d'autre part diminuer la permittivité relative du matériau diélectrique.

Pour cela, l'oxyde de silicium qui était le matériau diélectrique de référence a été tout d'abord dopé pour abaisser sa permittivité puis de la porosité y a été introduite. Cependant, l'intégration de ces matériaux poreux pose de nombreux problèmes technologiques qui sont liés à la porosité qui les rendent très fragiles chimiquement et mécaniquement lors de leur exposition aux étapes technologiques de fabrication et en particulier aux plasmas.

Ainsi, il est nécessaire de caractériser la modification du matériau afin de comprendre les mécanismes de modification du matériau diélectrique par les plasmas et de développer des solutions pour l'empêcher ou tout du moins limiter cette modification. En effet, il est donc important de ne pas dégrader le matériau pour conserver son avantage lié à l'introduction de porosité qui est sa faible permittivité.

Ce travail de recherche s'intéresse donc au développement et à l'optimisation des procédés par plasma liés à la réalisation de l'empreinte de la ligne métallique dans le diélectrique poreux de type SiOCH. L'approche de ce travail consiste à caractériser le plus précisément possible la modification induite par les plasmas sur le fond et les flancs des motifs de SiOCH pour mieux optimiser les procédés plasmas. Pour cela, nous allons développer de nouvelles techniques et optimiser des techniques existantes. La gravure par plasma en chimie fluorocarbonée du diélectrique poreux pour définir l'empreinte de la ligne conduit à de nombreux problèmes d'intégration. Nous allons donc développer des traitements post gravure utilisant des chimies oxydantes, réductrices ou à base d'hydrocarbures pour résoudre ces points bloquants.

Dans le premier chapitre, nous introduirons et définirons les notions utiles à la compréhension de ce travail de thèse. En particulier, nous présenterons la microélectronique et plus précisément les interconnexions en termes d'architecture, d'enjeux et de difficultés rencontrés pour les réaliser.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit, sera consacré au dispositif expérimental mais surtout à l'optimisation et au développement de techniques de caractérisation de la modification du SiOCH déposé en minces (représentant le fond de motifs) et sur les flancs de motifs de SiOCH. Les matériaux utilisés seront aussi décrits en détails.

Dans le troisième chapitre, nous caractériserons la caractérisation du SiOCH, situé sur le fond et les flancs de SiOCH induite par les plasmas de gravure fluorocarbonées et les traitements post gravure à base de NH_3 , O_2 , CH_4/N_2 et H_2/Ar . Ces traitements plasmas sont le fruit d'une optimisation qui a été effectué au début de la thèse, visant à minimiser la modification du SiOCH pour qu'ils puissent être compatibles avec une éventuelle intégration en production.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, nous étudierons principalement comment les traitements plasmas post gravure permettent de s'affranchir d'un point bloquant pour les générations technologiques en cours de développement et futures.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration étroite entre les équipes de gravure du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM-CNRS), du Laboratoire des Matériaux et Modules Avancés du CEA-Leti-Minatec et l'équipe de « R&D Gravure » de STMicroelectronics.

Chapitre 1. Introduction

1.1. Les interconnexions en microélectronique

1.1.1. Histoire de la microélectronique

La microélectronique est la réduction à l'échelle microscopique des circuits électroniques. Ce terme englobe à la fois la conception des circuits intégrés et leur réalisation. Cependant, le mot nanoélectronique, plus en vogue actuellement, semble le remplacer peu à peu car les éléments de base de la microélectronique ont atteint une échelle nanométrique.

L'histoire de la microélectronique commence en 1904 lorsque John Alexandre Fleming invente le premier tube à vide permettant une commande tout ou rien du courant : la diode. Mais dès 1906, l'ingénieur américain Lee De Forest invente la triode en insérant une troisième électrode qui à l'avantage de pouvoir contrôler l'intensité du courant transmis. Le tube à vide a longtemps été le seul composant actif existant. Malgré les gains significatifs apportés par cette technologie, les tubes à vide ont vite été limités par un volume trop important, une forte consommation de courant, un important dégagement de chaleur et une fragilité excessive. La solution à tous ces problèmes fut résolue en 1948 lorsque John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley inventèrent le transistor. Le déplacement des électrons ne s'effectue plus dans le vide, mais dans un matériau solide qui peut conduire les électrons : le semi-conducteur. Cependant, le câblage de ces éléments actifs est complexe et encombrant. En 1958, l'invention du circuit intégré par Jack Kilby et Robert Noyce résolut ce problème [1]: les transistors, directement réalisés à la surface d'un morceau de silicium, sont reliés entre eux grâce à des connexions métalliques dessinées par photogravure sur ce même morceau de silicium. La miniaturisation des transistors n'a alors plus de limites.

En effet, dès 1965, Gordon E. Moore observe que sur la période 1960-1965, le nombre de composants par circuit intégré double tous les ans et que la diminution du coût de production par composant devrait assurer un taux de croissance similaire au moins pour les dix années suivantes [2]. En 1975, Moore revoit néanmoins son estimation à la baisse en prédisant le doublement du nombre de transistors par microprocesseur tous les deux ans [3]. Depuis lors, le développement effréné de la microélectronique réussit à suivre cette constatation de G. E. Moore (Figure 1-1).

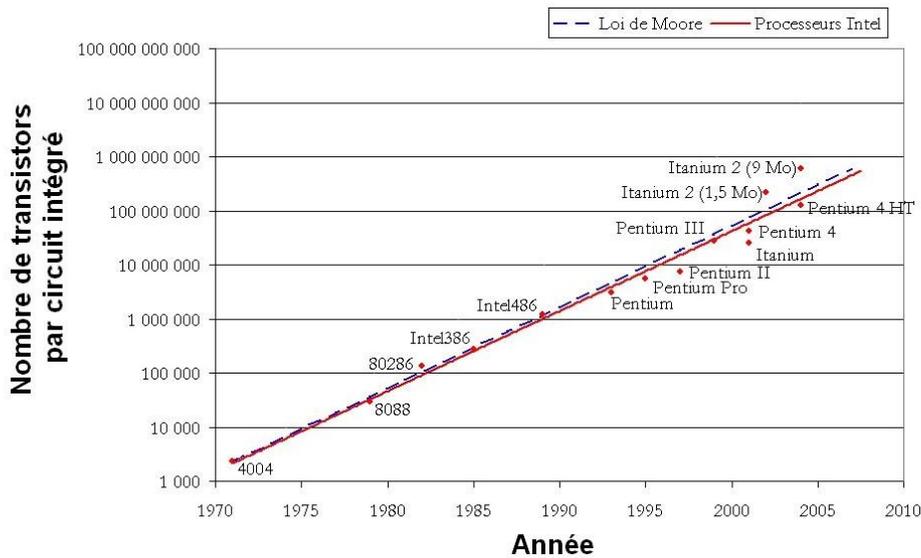


Figure 1-1 : Comparaison entre la Loi de Moore et les processeurs Intel

Les microprocesseurs actuellement proposés par Intel comptent aujourd’hui quelques huit cent millions de transistors par centimètre carré. Ces circuits intégrés sont fabriqués sur des disques de silicium monocristallins appelés « plaquette » ou « wafer » en anglais. Plusieurs circuits identiques sont fabriqués en même temps sur une même plaquette. La taille de ces plaquettes a progressivement augmenté pour passer d’un diamètre de 50 mm en 1970 à 300 mm aujourd’hui. Cette augmentation de dimension de la plaquette a permis d’accroître le nombre de circuits fabriqués en même temps, de limiter la perte de surface à la périphérie des plaquettes, d’augmenter la productivité tout en réduisant les coûts. Ainsi, il est aujourd’hui question de passer à des plaquettes de 450mm de diamètre. Cette évolution reste cependant encore fortement sujette à controverses : adapter les usines de fabrication au traitement de telles plaquettes représente un investissement colossal à compter en milliards de dollars [4] et pose la question de la rentabilité de cette évolution.

Afin d’anticiper l’évolution du marché et de planifier les besoins technologiques pour la production de circuits intégrés, la Semiconductor Industry Association (SIA) édite un cahier des charges prévisionnel de développement de 1977 à 1990. Puis, à partir de 1990, c’est un consortium d’industriels internationaux qui fixe les objectifs de développement sous le nom d’ITRS (National Technology Roadmap for Semiconductors) [5]. On voit par exemple sur le Tableau 1-1 que l’ITRS prévoit pour 2013 des dimensions de 32 nm pour le demi pas d’une cellule DRAM (c’est la demi distance entre deux lignes métalliques sur une cellule de mémoire DRAM). Cette unité de mesure a longtemps été utilisée pour définir le « nœud technologique », car elle correspondait au plus petit motif qui pouvait être défini sur un circuit.

Tableau 1-1 : Prédictions des dimensions des circuits intégrés pour les générations futures [5]

Année de production	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
DRAM ½ période (nm)	50	45	40	36	32	28	25
Longueur de grille (nm)	20	18	16	14	13	11	10
Nombre de niveau de métal	12	12	12	12	13	13	13

La loi de Moore est en fait auto-entretenu par l’ITRS. Mais des limites physiques entraînent l’apparition de difficultés technologiques de plus en plus nombreuses à chaque réduction dimensionnelle. Cependant, ces limites physiques pourront être repoussées grâce à l’innovation mais tout cela a un coût qui finira par limiter le développement de la microélectronique [6]. A l’avenir une compétition aura lieu entre les moyens financiers mis en jeu et le coût de l’énergie qui risque d’augmenter exponentiellement [7, 8].

1.1.2. Les interconnexions dans un circuit intégré

Les circuits intégrés (Figure 1-2) sont constitués de ce qui est communément appelé le «Front End Of Line» (FEOL) et le «Back End Of Line» (BEOL). Les noms proviennent de la chronologie de fabrication des étapes technologiques effectuées en production.

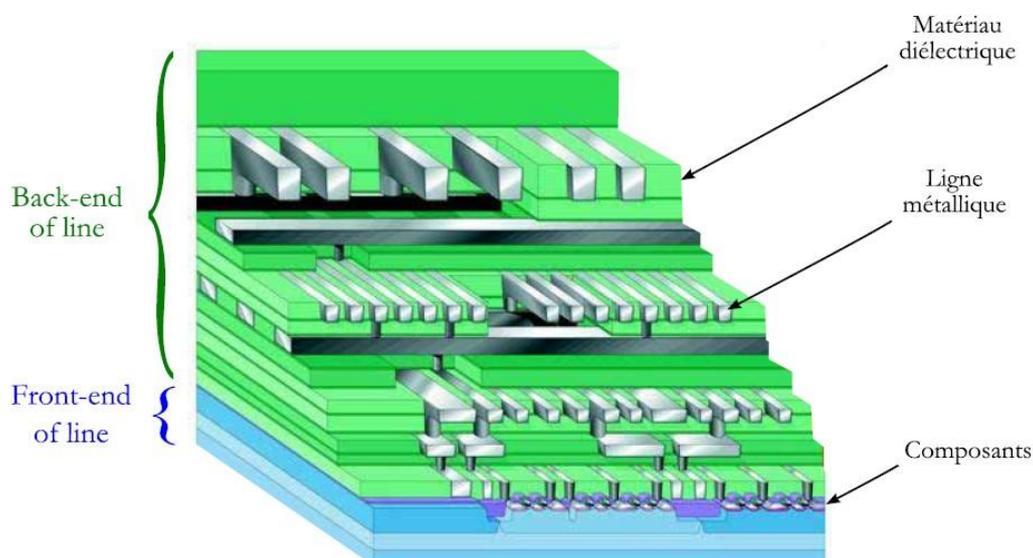


Figure 1-2 : Schéma représentatif d'un circuit intégré

- Le «FEOL» englobe la partie active (les transistors) des circuits intégrés. Elle est située au plus près de la plaquette de silicium.
- Le «BEOL» quant à lui regroupe la partie passive des circuits intégrés. Il s'agit des interconnexions permettant d'alimenter et commander les parties actives. Les interconnexions sont séparées en plusieurs niveaux horizontaux, appelés « Niveaux de Métal x » ou « Métal x » pour le niveau x. Un niveau de métal est constitué de lignes métalliques horizontales et deux niveaux de métal sont reliés par des interconnexions verticales nommées trous (terme anglais « via »). En 2009, les circuits intégrés comportent 12 niveaux de métal comme le prévoit l'ITRS (Tableau 1-1). Les caractéristiques de chaque niveau sont adaptées à la fonction en termes de matériaux et de dimensions. En effet, les interconnexions (Figure 1-3) qui sont proches des zones actives ont des dimensions de l'ordre de grandeur des composants alors que celles situées sur le dessus ont donc des tailles micrométriques comme le montre le Tableau 1-2 pour le nœud C045 de STMicroelectronics.

Tableau 1-2 : Dimensions et matériaux du nœud C045 à STM

Niveaux de Métal	Pas (nm)	Taille mini (nm)	Épaisseur (nm)	Diélectric
1	<150	~50	<150	SiOCH poreux
2 à 5	~150	~75	<150	SiOCH poreux
6 à 7	~250	~150	~250	SiOCH poreux
8 à 9	500 à 1000	250 à 500	500 à 1000	SiOCH dense

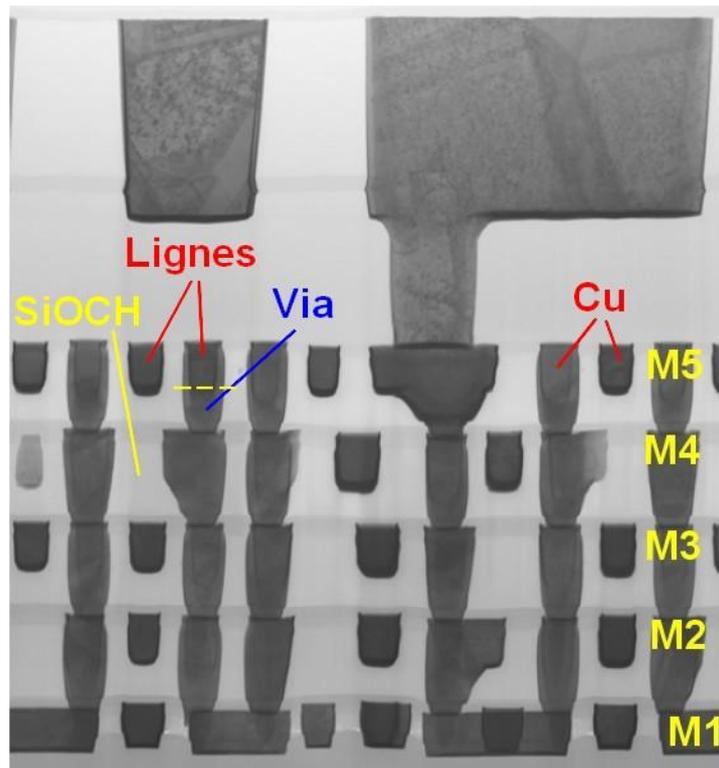


Figure 1-3 : Coupe TEM des niveaux d'interconnexions M1 à M5 (STMicroelectronics)

Pour le « back end of line » comme pour le « front end of line », on cherche à réduire au maximum les dimensions des structures, afin d'augmenter les performances des circuits intégrés, et de réduire leur coût. Outre l'augmentation du nombre de transistors par puce, la réduction des dimensions peut également améliorer les propriétés des composants. Par exemple, la réduction de la longueur de la grille des transistors (distance à parcourir par les électrons pour "traverser" un transistor) augmente le courant dans le transistor, et diminue la valeur des capacités parasites. Ces deux phénomènes réduisent les temps de basculement des transistors, et ont permis d'augmenter considérablement la vitesse de traitement de l'information. C'est notamment ainsi que les microprocesseurs d'ordinateurs, qui étaient cadencés à 33 MHz en 1990 (le temps de commutation entre deux états est de 30 ns), sont maintenant cadencés à 3.5 GHz pour le grand public. Un record a été atteint en juin 2006 par IBM et l'Institut de technologie de l'État de Géorgie (USA) avec 500 GHz à -268 °C (2 ps soit 15 000 fois plus rapide qu'en 1990) et 350 GHz à température ambiante.

1.1.3. Les délais de propagation dans un circuit intégré

En 1982, une équipe du Bell Labs s'intéresse aux temps de propagation de l'information dans un circuit intégré et montre que les interconnexions vont devenir, pour les technologies suivantes, un facteur limitant pour la vitesse de calcul [9]. En effet, les performances d'un circuit intégré vont certes être conditionnées par le nombre de transistors qu'il contient, mais aussi par le temps que met le signal pour y être acheminé et traité. La Figure 1-4 représente l'évolution du retard dû à la propagation de l'information dans un circuit intégré. On peut voir qu'avec la miniaturisation, le temps de transit dans les interconnexions est devenu prépondérant devant le temps de commutation des transistors à partir des générations technologiques inférieures à 200 nm. Ainsi, afin de réduire le délai total, il a été nécessaire d'améliorer le délai causé par les interconnexions.

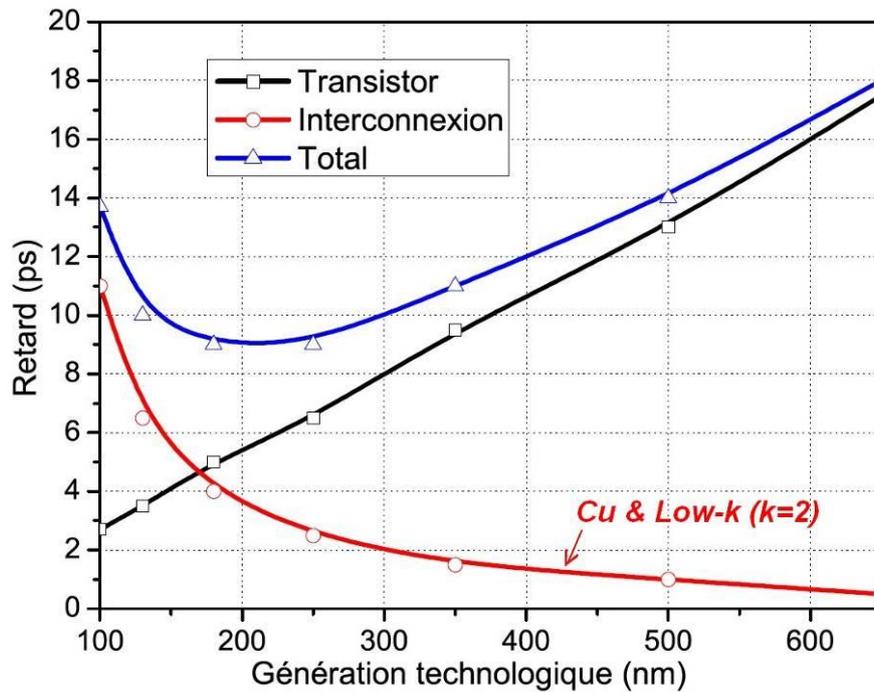


Figure 1-4 : Retard de propagation des signaux dans un circuit intégré en fonction de la génération technologique (source SEMATECH)

On peut approximer le délai de propagation dans une ligne métallique d'interconnexion par l'expression [10] :

$$\tau = RC$$

avec R la résistance des lignes considérées et C la capacité interlignes. Deux leviers sont alors actionnables pour diminuer le délai de propagation τ . D'une part, il faut diminuer la résistance des lignes et d'autre part, il faut diminuer la capacité entre deux lignes métalliques [11].

Regardons tout d'abord comment diminuer la valeur de la résistance de la ligne. De manière simple, elle peut se calculer selon l'équation :

$$R = \rho \frac{L}{W.H}$$

avec ρ la résistivité de la ligne et L, W, H ses dimensions géométriques définies dans la Figure 1-5. Les dimensions étant fixées par les règles de dessin, il a fallu diminuer la résistivité du métal employé afin de réduire la résistance de ligne. C'est pour cela que l'aluminium ($\rho=2,65 \mu\Omega.cm$) a été remplacé par le cuivre ($\rho=1,67\mu\Omega.cm$) à partir du nœud technologique 0,18 μm [12].

Regardons ensuite comment diminuer la valeur de la capacité. La valeur de la capacité totale, est la somme de la capacité entre deux lignes du même niveau de métal (C_L) et celle entre deux lignes de deux niveaux de métal différents (C_M) ($C=C_L+C_M$). Les expressions de ces deux capacités sont les suivantes :

$$C_L = \frac{k.\varepsilon_0.L.H}{e} \quad \text{et} \quad C_M = \frac{k.\varepsilon_0.L.W}{E}$$

avec k la constante diélectrique (ou permittivité relative aussi noté ε_r), ε_0 la permittivité du vide, et L,H,e,W les dimensions géométriques des lignes métalliques définies dans la Figure 1-5. Avec les dimensions de plus en plus petites imposées par les règles de dessin, le seul levier disponible est de diminuer la permittivité relative du matériau diélectrique. Ainsi, l'oxyde de silicium ($k=4.2$) a été remplacé à partir du nœud 0,25 μm par d'autres matériaux isolants à faible constante diélectrique, appelés matériaux Low-K (cf. 1.II.3.2.b). En réduisant la capacité entre les lignes, cela permet aussi de limiter d'autres facteurs tels que les problèmes de diaphonie (couplages parasites

entre deux lignes) et la puissance consommée (directement proportionnelle à la capacité interlignes). Ces obstacles implicites peuvent avoir une rétroaction comme la diaphonie, par exemple, qui induit un retard de propagation

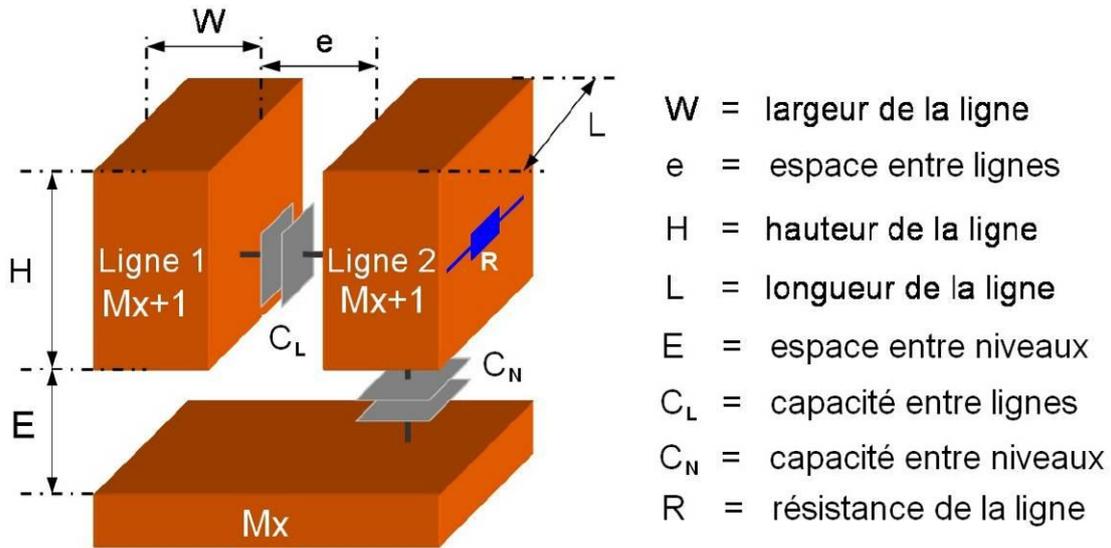


Figure 1-5 : Représentation schématique des interconnexions

Nous venons de voir que deux solutions sont possibles pour réduire les délais provoqués par les interconnexions : 1) réduire la résistivité du cuivre et 2) diminuer la permittivité du diélectrique.

1.1.4. Les diélectriques à faibles permittivité

Comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, le retard dû aux interconnexions est prépondérant par rapport à celui des transistors. Nous allons, dans un premier temps, présenter brièvement comment diminuer la constante diélectrique d'un matériau isolant. Dans un deuxième temps, un historique des matériaux diélectriques, qui ont constamment changé depuis le nœud C120, sera exposé.

1.1.4.1. Rappel théorique sur les diélectriques

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

La polarisation d'un matériau diélectrique possède, de manière générale, trois contributions (Figure 1-6) :

- La polarisation électronique : C'est la création d'un moment dipolaire par le déplacement des électrons dans l'atome par rapport au noyau, sous l'effet d'un champ électrique.
- La polarisation ionique : Lorsque deux atomes différents sont liés, l'un des deux est forcément plus électro-négatif (c'est-à-dire qu'il a plus tendance à attirer les électrons) que l'autre. De

ce fait, les électrons liants ne sont pas, en moyenne, au centre de la liaison, et le nuage électronique n'est pas symétrique : il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif. La liaison est donc polarisée. L'élément le plus électronégatif présente alors une charge $+\delta$ (δ est compris entre 0 et e la charge d'un électron), et l'autre élément présente une charge $-\delta$ [13]. Sous l'effet d'un champ électrique, les éléments chargés se déplacent, ce qui modifie le moment dipolaire de la liaison.

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

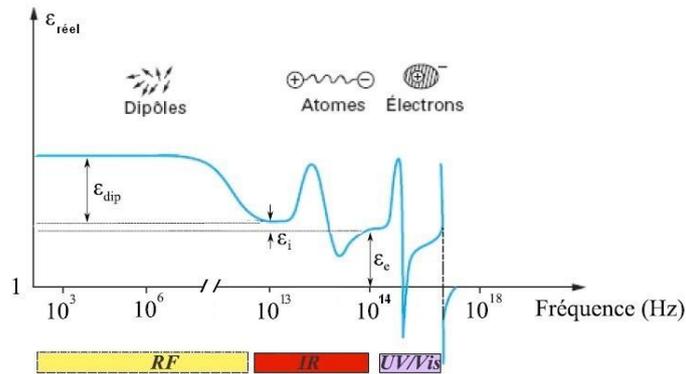


Figure 1-6 : Évolution de la partie réelle de la permittivité relative d'un diélectrique (cas général) en fonction de la fréquence du champ appliqué

Pour chaque molécule (échelle microscopique) et pour chaque contribution k (électronique, ionique ou dipolaire), la polarisation p_k est définie telle que [14] :

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

Avec E_k le champ électrique local, qui dépend du champ électrique extérieur appliqué au matériau et α_k la polarisabilité moléculaire.

La polarisation résultant de toutes les molécules (P), c'est-à-dire à l'échelle macroscopique, peut alors s'écrire :

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

Avec N , la densité du matériau.

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

La plupart des diélectriques utilisés en microélectronique ont des propriétés linéaires et homogènes. Dans ce cas, le lien entre la polarisation et le champ électrique se traduit par la notion de permittivité diélectrique. La constante diélectrique k (notation américaine et couramment utilisée en microélectronique) ou permittivité relative ϵ_r est alors définie de telle sorte que :

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

Avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide.

La permittivité diélectrique représente donc la propension d'un matériau à se polariser sous l'action d'un champ extérieur.

Nous venons de voir que la polarisation des matériaux dépend à la fois de la permittivité du matériau (constante diélectrique) et de la densité de ses espèces polarisables [15-17].

1.1.4.2. Historique des diélectriques

Nous allons étudier l'évolution (Figure 1-7) permanente des matériaux diélectriques afin de diminuer leur constante diélectrique. Nous allons commencer par décrire le SiO_2 puis les différents éléments utilisés pour le doper afin de diminuer sa constante diélectrique et finir par discuter de l'introduction de la porosité.

a. L'oxyde de silicium

Si le silicium s'est imposé face au germanium aux prémices de la microélectronique, c'est non seulement parce qu'il était plus abondant mais aussi parce que son oxyde présente de grands avantages. Aussi bien au niveau technologique (inerte chimiquement et stable thermiquement) qu'au niveau de ses propriétés physiques, le SiO_2 est un matériau totalement adapté à une intégration : il présente de très bonnes propriétés électriques alliées à une bonne tenue mécanique. On peut donc le considérer comme le diélectrique de référence. Traditionnellement utilisé jusqu'à la technologie $0,25\mu\text{m}$ [18], il a une constante diélectrique d'environ 4 et une densité de $2,2\text{g.cm}^{-3}$ [19].

b. Les oxydes de silicium modifiés

Depuis le nœud technologique 140nm, des oxydes de silicium dopés ont commencé à être introduits dans le « Back end of line ». Ces matériaux amorphes sont basés sur la structure tétraédrique du SiO_2 . La diminution de la constante diélectrique se fait en remplaçant des liaisons Si-O par des liaisons :

- Si-F : Ces liaisons sont moins polarisables et plus encombrantes ce qui diminue la densité donc abaisse encore plus la constante diélectrique [20, 21]. C'est le caractère monovalent du fluor car il termine le réseau et permet de réduire le nombre de liaisons donc la densité. La permittivité relative peut être réduite jusqu'à 3 pour des taux de fluor avoisinant les 10% [22]. Cependant, le fluor n'est pas stable dans l'oxyde pour une concentration supérieure à 4%. Il facilite une reprise d'humidité ce qui peut causer une augmentation de la constante diélectrique puisque la constante diélectrique de l'eau est de 80. Cette reprise d'humidité peut aussi favoriser la formation d'acide fluorhydrique qui peut entraîner une corrosion des lignes métalliques et consommer chimiquement le diélectrique. Ainsi, les oxydes fluorés stables utilisés ont une constante diélectrique d'environ 3.6 et ils ont été implantés pour le nœud technologique 120nm.
- Si- CH_3 : Les atomes de carbone et d'hydrogène semblent être de bons candidats pour remplacer le fluor en terme de polarisabilité. Afin d'être une terminaison, ils sont assemblés dans une forme quasi saturée de type méthyle $-\text{CH}_3$ ce qui offre un groupe monovalent au silicium. Le remplacement d'un atome d'oxygène dans la liaison Si-O-Si par un d'hydrogène permet de réduire la polarisabilité totale mais lorsque le remplacement est effectué par un méthyle elle est dégradée [JV CD99]. Il semble que le dopage en carbone par l'intermédiaire d'un méthyle ne soit pas avantageux au niveau de la polarisabilité. Cependant, les méthyles sont hydrophobes, monovalents pour le silicium lié, forment une terminaison au réseau et possèdent un excellent encombrement stérique, c'est pour cela qu'ils permettent de diminuer la constante diélectrique en diminuant la densité du matériau. Ainsi, une microporosité intrinsèque à l'insertion de méthyles dans le SiO_2 est créée, elle est de l'ordre de 7% et provient du volume libre créé par les groupements terminaux tout au long du squelette de la silice. C'est donc la diminution de la densité qui permet d'atteindre une

constante diélectrique d'environ 2.9. Ces unités élémentaires tétraédriques s'arrangent en chaînes plus ou moins réticulées, la tenue mécanique du matériau obtenu étant d'autant meilleure que son degré de réticulation est important [23, 24]. Ayant une structure proche de celle du SiO_2 , les oxydes de silicium modifiés présentent une bonne compatibilité (adhérence, coefficients de dilatation...) avec les autres matériaux utilisés en microélectronique. Ces matériaux ont l'avantage de pouvoir être déposés par « dépôt chimique vapeur assisté par plasma ».

Historiquement, le premier low-k à remplacer le SiO_2 fut le silicium fluoré amorphe (ou FSG) de formule générique SiO_xF_y [25]. Ce matériau fut intégré par STMicroelectronics pour la technologie 0,12 μm (ou 120nm), mais son utilisation en tant que low-k fut cependant de courte durée puisque l'introduction de fluor favorise en effet la reprise d'eau et peut conduire, par diffusion du fluor ou formation d'acide fluorhydrique à des phénomènes néfastes tels que la corrosion des lignes de métal [26, 27].

Le FSG fut vite remplacé par l'oxyde de silicium carboné et hydrogéné $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (ou OSG pour Organo Silica Glass). L'incorporation de groupements méthyles à la place des atomes de fluor permet non seulement de s'affranchir des conséquences néfastes de ce dernier mais aussi de diminuer la constante diélectrique. En effet, la liaison Si-CH_3 est moins polarisable que la liaison Si-F et le groupement méthyle plus volumineux qu'un simple atome de fluor. STMicroelectronics choisit d'ailleurs d'intégrer le BD1TM (Black Diamond 1) commercialisé par la société Applied Materials. C'est un oxyde de silicium modifié de type SiOCH que STMicroelectronics a choisi d'utiliser en production à partir de la technologie 90 nm.

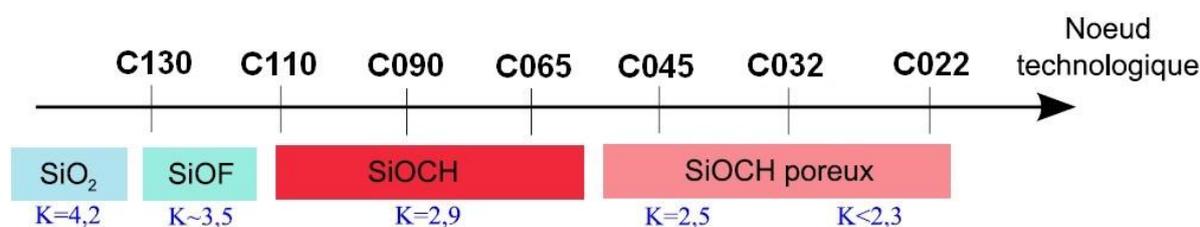


Figure 1-7 : Evolution des diélectriques interlignes dérivés du SiO_2

1.1.4.3. Introduction de la porosité

La quantité de groupements méthyles que l'on peut introduire pour obtenir des constantes diélectriques plus faibles est limitée notamment par le manque de stabilité thermique des matériaux ainsi obtenus [28]. De manière générale, on admet 2,6 comme valeur limite de la constante diélectrique atteignable tout en gardant des propriétés thermiques et mécaniques satisfaisantes [29]. Cette limite n'est cependant pas acceptable puisque l'ITRS requiert dès l'année 2007 une constante diélectrique comprise entre 2,5 et 2,9 et prévoit une diminution jusqu'à 1.9-2.3 pour 2015 [5].

Afin de diminuer la constante diélectrique, une solution possible est d'introduire de la porosité dans le matériau afin de diminuer sa densité puisque la constante diélectrique de l'air est 1. La nouvelle constante diélectrique peut alors être calculée comme une structure « composite » faisant appel à des lois dites de mélange [30]. Ainsi, le modèle de Bruggeman permet de mélanger homogènement l'air et le SiOCH . Ce modèle considère le matériau comme étant la somme de deux types d'inclusions (sans milieu hôte). Celles-ci jouent alors des rôles équivalents et définissent leur propre milieu hôte qui correspond au milieu diélectrique modélisé (théorie du milieu effectif). Appliqué aux deux types d'espèces que sont les pores ($K_{\text{air}}=1$, fraction volumique= p) et la matrice de SiOCH ($K_m=3.1$, fraction volumique= $1-p$) on peut calculer la constante diélectrique K du mélange à l'aide de la formule:

$$(1-p) \frac{K_m - K}{K_m + 2K} + p \frac{K_{\text{air}} - K}{K_{\text{air}} + 2K} = 0$$

Pas analogie avec les low-k denses (SiOCH), les low-k poreux, souvent appelés «Ultra-Low-K» (ULK) ou «Extreme Low-K» (ELK).

Ces matériaux diélectriques poreux peuvent être déposés en couches minces en utilisant plusieurs techniques :

- Par voie humide : le spin-coating [31] dépose le SiOCH sous forme liquide sur la plaquette en rotation. Le film s'étale homogènement par centrifugation sur l'ensemble de la plaquette avant d'être réticulé. Avec cette technique, le matériau est déposé directement sous sa forme poreuse définitive.
- Par voie sèche : le matériau est déposé par voie chimique en phase vapeur (« CVD » pour « Chemical Vapor Deposition » en anglais). Afin de diminuer la température de dépôt, cette technique peut aussi être assistée par plasma (« PECVD » pour « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » en anglais).

Avec cette technique, un matériau hybride matrice/porogène est d'abord déposé. Le « porogène » (pour PORosity GENERator) joue le rôle de matériau sacrificiel. Il est ensuite retiré par un traitement thermique assisté par des rayons Ultra-Violets afin de réticuler la matrice. La libération du porogène conduit à la génération d'un matériau poreux constitué uniquement de la matrice [32, 33].

La réalisation d'ULK poreux par l'approche porogène a d'abord été réalisée en utilisant le spin-coating [34]. Son obtention par PECVD a été plus difficile et brevetée par Grill (IBM) en 2001 [35]. Une fois la faisabilité montrée, ce domaine a passionné la communauté scientifique et de nombreuses équipes se sont penchées sur la question : de grandes entreprises du secteur de la microélectronique (IBM [36, 37], STMicroelectronics [38]), des instituts de recherche (CEA-Leti [38], le LTM [39]) ainsi que des équipementiers (Applied Materials [40]) et des fournisseurs de produits chimiques (Air Product [29], ATMI [41]).

Le matériau utilisé lors de cette thèse est un SiOCH poreux d'une constante diélectrique de 2,35. Quoique ses propriétés correspondent aux exigences de l'ITRS, il existe de nombreuses difficultés technologiques pour intégrer ce matériau poreux dans les interconnexions des circuits intégrés du futur.

1.II.Les enjeux technologiques des interconnexions

Cette partie présente les principaux défis technologiques à surmonter pour réaliser des niveaux d'interconnexion intégrant le SiOCH poreux et le cuivre.

Nous allons tout d'abord parler de la structure spécifique nécessaire à l'intégration du cuivre appelée structure damascène.

Dans un deuxième temps, les principales étapes technologiques pour réaliser un niveau métallique seront décrites : 1) réalisation de l'empreinte de la ligne dans le diélectrique et 2) réalisation de la ligne de cuivre.

Les difficultés d'intégration du couple SiOCH poreux/cuivre seront exposées et un état de l'art des solutions actuelles sera proposé.

1.II.1. Introduction à la réalisation d'une structure damascène

Afin de diminuer la résistance des lignes, l'aluminium a été remplacé par un métal de plus faible résistivité, le cuivre ($\rho_{Al}=2,65 \mu\Omega.cm$ contre $\rho_{Cu}=1,68 \mu\Omega.cm$) depuis la fin des années 1990 [42]. Contrairement à l'aluminium, le cuivre est difficile à graver à température ambiante. Une solution est de le graver à une température supérieure à $210^\circ C$ [43-45] mais les risques de contamination des zones actives sont grands. Le remplacement de l'aluminium par le cuivre s'est donc traduit par de profonds changements en terme de schéma d'intégration et l'industrie de la microélectronique est très vite remplacée les procédés dits « cloisonnés » traditionnellement utilisés avec l'aluminium par des procédés dits « damascènes » [46]. Alors que dans le procédé cloisonné, le métal est gravé puis encapsulé par le diélectrique, la démarche inverse est adoptée en procédé damascène où des tranchées sont gravées dans le diélectrique pour être ensuite remplies de métal.

Dans ce paragraphe, une brève description de la réalisation d'une structure damascène sera effectuée pour avoir une vision d'ensemble sur les étapes technologiques nécessaires à sa réalisation. Les différentes étapes (gravure, métallisation, polissage mécano chimique) seront décrites plus en détail dans les paragraphes suivants. Finalement, la structure double damascène sera décrite en détails dans le chapitre 4 car celui-ci qui présentera les résultats électriques mettant en œuvre ces structures.

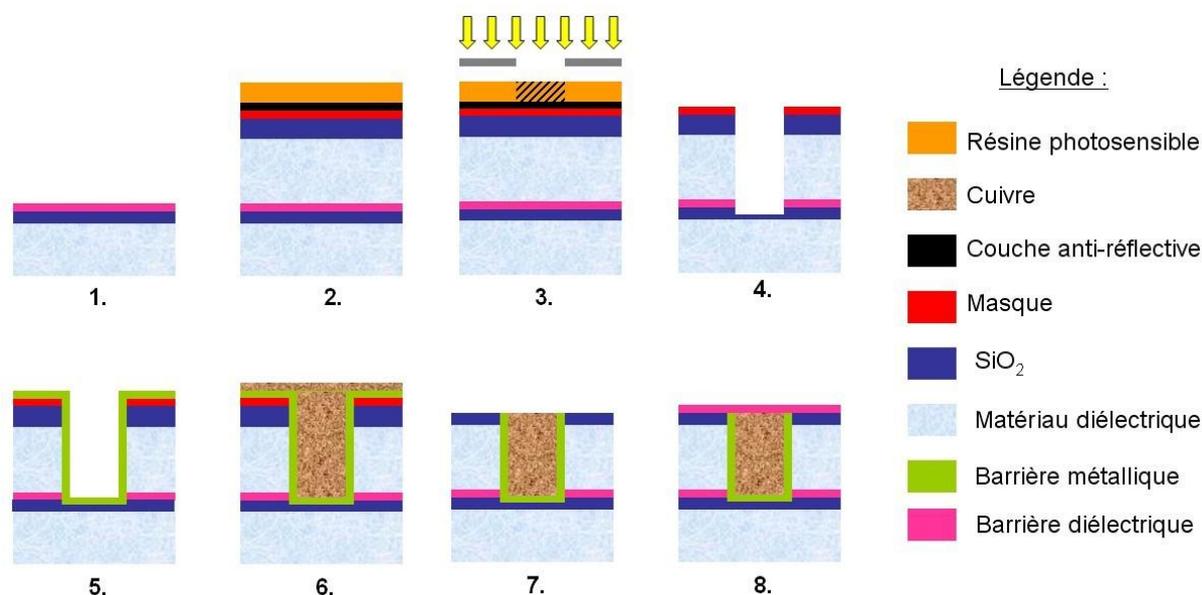


Figure 1-8 : Réalisation d'un niveau d'interconnexions en utilisant le procédé damascène

La Figure 1-8 présente les principales étapes de réalisation d'un niveau d'interconnexions N par un procédé damascène.

1. Niveau N-1 à la fin de son dépôt.
2. Dépôt des matériaux : Les matériaux sont déposés sur l'ensemble de la plaquette en couches minces en commençant par le diélectrique, puis le SiO_2 , le masque, une couche anti-réfléchissante et enfin la résine photosensible.
3. Photolithographie de la ligne : La résine photosensible est insolée à travers un masque définissant les motifs qui correspondent à la ligne. Une étape permet ensuite de dissoudre les zones où cette résine a été insolée : le motif correspondant à la ligne est ouvert dans la résine. La couche anti-réfléchissante permet d'éviter les interférences qui dégradent la résine lors de son insolation.
4. Gravure du motif défini par lithographie: Les couches déposées à l'étape 2 sont alors gravées par plasma les unes après les autres jusqu'au SiO_2 .
5. Dépôt de la barrière métallique : Cette barrière qui permet une bonne accroche du cuivre et empêche sa diffusion dans le diélectrique.

6. Remplissage du cuivre : Le motif de la ligne est rempli de cuivre déposé par voie électrochimique.
7. Polissage mécano chimique (CMP) : cette étape permet de retirer l'excès de cuivre déposé ainsi que le masque restant afin d'obtenir une surface plane et exempte de résidus.
8. Encapsulation du cuivre : Une barrière diélectrique est déposée sur l'ensemble de la plaquette. Cette couche joue le double rôle de couche d'encapsulation du cuivre et de couche d'arrêt à la gravure pour le niveau suivant.

Après avoir décrit succinctement l'ensemble des étapes technologiques nécessaires à la réalisation de structures damascènes, nous allons détailler les deux étapes principales qui sont la réalisation l'empreinte des lignes dans le diélectrique par gravure et la métallisation de ces lignes. Dans chacune de ces deux parties, les méthodes de fabrication seront exposées ainsi que les problèmes technologiques rencontrés impactant les performances et la fiabilité des circuits.

1.II.2. Les enjeux liés à la gravure de l'empreinte de la ligne métallique dans le diélectrique poreux

Ce paragraphe va décrire les éléments clés nécessaires à la fabrication de l'empreinte de la ligne métallique tels que la gravure plasma et le choix des masques. Dans un premier temps, les difficultés rencontrées seront décrites en expliquant comment elles impactent le rendement et la fiabilité puis dans un deuxième temps, les solutions actuelles et l'intérêt des traitements plasmas post gravures seront détaillés.

1.II.2.1. La gravure du diélectrique

Parmi les étapes technologiques présentées ci-dessus, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la gravure [47]. On distingue classiquement deux types de gravure :

- La voie humide : Un bain chimique consomme le matériau à graver.
- La voie sèche : Un plasma grave le matériau.

Ces deux types de gravure ont chacune leurs intérêts et leurs inconvénients. Cependant, depuis les années 90, la gravure par voie sèche a pris le dessus car elle est anisotrope et mieux contrôlée. Pour comprendre la gravure par voie sèche, il est important de définir tout d'abord ce qu'est un plasma.

a. Qu'est-ce qu'un plasma ?

On appelle plasma un milieu gazeux ionisé, globalement neutre, qui contient des ions (positifs ou négatifs), des électrons, et des espèces neutres (molécules, atomes, radicaux), qui sont soumis à des interactions collectives. Le plasma est connu comme étant le 4ème état de la matière en représentant plus de 99 % de la matière connue de l'univers.

En microélectronique, on utilise des plasmas froids, c'est-à-dire que qu'ils ont une température inférieure à 50 000K. De plus, ce sont des plasmas dits hors équilibre thermique, ce qui signifie que la température des électrons bien supérieure est donc différente de celle des ions et des neutres, respectivement environ 100 000 et 300K.

b. Les mécanismes de gravure

La gravure par plasma est basée sur une synergie entre les ions et les neutres du plasma. Elle a été mise en évidence par J. Coburn et H. F. Winters en 1979 [48, 49]. En effet, la gravure se décompose en deux actions séparées qui peuvent aussi se combiner sous le nom de synergie :

- la gravure chimique [48] : correspond à l'action des espèces neutres. Elle ne dépend que de l'interaction entre le matériau à graver et les espèces réactives générées dans le plasma. Cette réaction de gravure spontanée n'est possible que si la réaction est thermodynamiquement réalisable, c'est-à-dire si le bilan énergétique de la réaction de gravure est exothermique. Le gaz, ou le mélange de gaz, est donc choisi en fonction du matériau à graver pour que les produits de réaction soient volatils et stables afin de quitter la surface et d'être évacués du milieu par le système de pompage.
- la gravure physique [50, 51] : qui est régie par le bombardement énergétique et directionnel des ions. La gravure physique correspond à la pulvérisation du matériau qui est bombardé par des ions fortement énergétiques (de l'ordre de la centaine de volts). Lorsque les ions entrent en collision avec les atomes de la surface, ces derniers peuvent être éjectés de la surface sous l'impact du bombardement ionique. Cette gravure est aussi appelée pulvérisation physique par bombardement ionique.
- La synergie ions/neutres : En pratique la synergie ions/neutres englobe tous les mécanismes de gravure présentés ci-dessus. Ainsi, les vitesses obtenues par la gravure par plasma peuvent être 10 à 30 fois supérieures aux vitesses obtenues par les gravures chimique ou physique séparément. Les ions peuvent pulvériser le substrat, dont les liaisons sont éventuellement fragilisées par l'action des neutres, ou peuvent graver le matériau en participant aux réactions chimiques (par l'apport d'énergie, et par leur nature chimique). Les neutres attaquent le matériau spontanément, avec l'assistance du bombardement ionique qui peut amplifier ces réactions chimiques en jouant sur les différentes étapes de la réaction (adsorption des réactifs, réaction entre les réactifs et le substrat, désorption des produits de gravure).

c. Les plasmas fluorocarbonés

La gravure fluorocarbonée a toujours été utilisée pour graver les matériaux diélectriques. De nombreuses études ont déterminé les interactions entre le plasma fluorocarboné et le SiO_2 qui, selon l'énergie des ions et les conditions du plasma, peut être de trois types (Figure 1-9) [52, 53]. Un régime de dépôt, un régime de suppression et un régime de pulvérisation réactive. Dans le régime de suppression, on a à la surface du SiO_2 une couche fluorocarbonée dont l'épaisseur et la composition contrôlent la vitesse de gravure [53, 54]. La gravure du SiO_2 est donc très dépendante de l'énergie des ions, et une faible variation de celle-ci peut conduire à une forte variation de la vitesse de gravure.

La gravure du SiOCH dense par un plasma fluorocarboné entraîne la formation d'une couche fluorocarbonée à la surface du matériau. L'épaisseur et la composition de cette couche contrôlent la gravure du SiOCH . Elles sont quant à elles contrôlées par la composition du matériau diélectrique [52, 54-57] et du plasma [54, 55, 58]. Les mécanismes de gravure sont donc similaires à ceux du SiO_2 en régime de suppression.

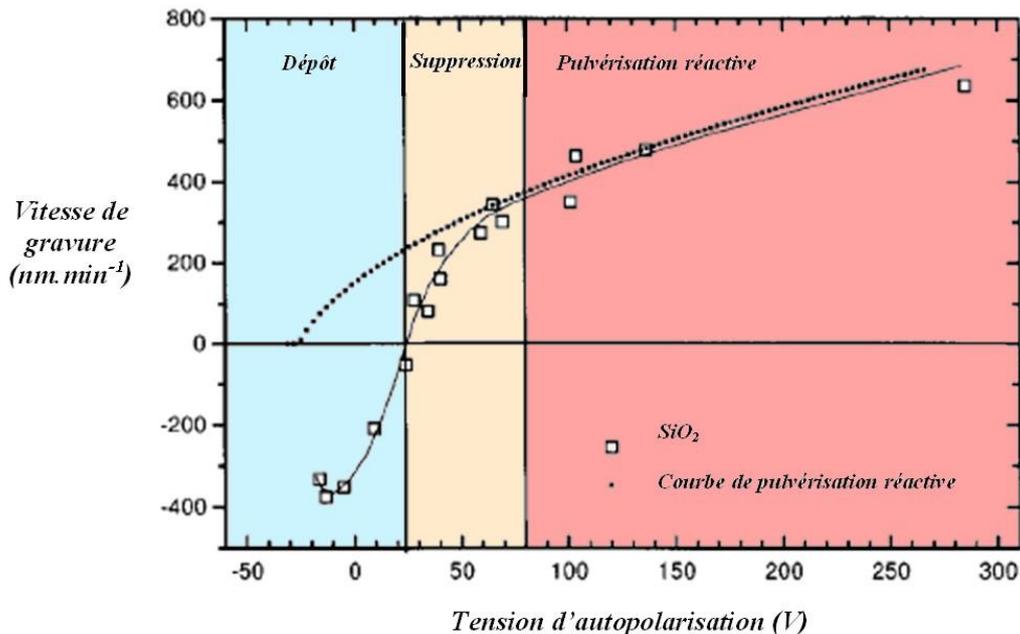


Figure 1-9 : Les trois régimes d'interaction du SiO₂ avec un plasma fluorocarboné en fonction de l'énergie des ions [53]

La gravure des matériaux diélectriques poreux a donné lieu à de nombreuses études [39, 59-63]. Pendant la gravure, des espèces fluorocarbonées sont présentes en surface. Cependant, la présence de pores dans le matériau favorise la diffusion de ces espèces plus en profondeur [62], et la couche d'interaction est alors une couche mixte contenant du fluor et du carbone, mais également du silicium et de l'oxygène provenant du matériau [39, 54, 61, 64]. Comme la porosité favorise la diffusion des espèces, on observe une couche mixte d'autant plus riche en espèces fluorocarbonées que le matériau est poreux [39, 64, 65]. En régime permanent, Possémé et al ont montré que l'on peut distinguer deux régimes [54]:

- Lorsque la vitesse de diffusion des espèces fluorocarbonées est inférieure à la vitesse de gravure de la couche d'interaction formée, le matériau est gravé avec une couche d'interaction d'épaisseur constante (jusqu'à une dizaine de nanomètres). L'épaisseur et la composition de cette couche, qui dépendent des paramètres du plasma, de la composition du matériau, et du taux de porosité, contrôlent la gravure.
- Lorsque la vitesse de gravure est plus faible que la vitesse de diffusion des espèces fluorocarbonées, la quantité d'espèces fluorocarbonées à la surface croît au cours du temps, conduisant à la formation d'une couche fluorocarbonée épaisse et à l'arrêt de la gravure. Ce phénomène d'arrêt de la gravure est appelé « etch stop » en anglais, il est comparable au régime de dépôt qui intervient lorsque lors de la gravure du SiO₂[39].

La gravure du SiOCH poreux est un compromis entre la vitesse de diffusion des espèces fluorocarbonées dans le réseau de pores et la vitesse de gravure de la couche d'interaction ainsi formée. La diffusion des espèces fluorocarbonées favorise la croissance d'une couche fluorocarbonée à la surface du matériau qui peut stopper la gravure si le plasma est trop polymérisant.

Les plasmas fluorocarbonés permettent de graver les matériaux diélectriques mais la réalisation de structures damascènes nécessite l'utilisation de masques adaptés. Plusieurs stratégies de masque peuvent être utilisées, c'est ce qui sera décrit dans le paragraphe ci-dessous.

1.II.2.2. Les Stratégies de masquage

L'épaisseur de résine dans laquelle on peut transférer correctement des motifs par lithographie devient de plus en plus fine afin d'obtenir des motifs de plus en plus petit (actuellement de l'ordre de 100 nm). La différence de vitesse de gravure (appelée « sélectivité ») entre les low-k et la résine étant relativement faible, cette épaisseur devient insuffisante pour transférer correctement les motifs gravés. Pour cela une couche appelée « masque dur » ayant une plus grande sélectivité vis-à-vis du diélectrique poreux est introduite entre le SiO_2 et la résine lithographique.

Deux types de masques durs sont possibles afin de réaliser une structure damascène avec un matériau diélectrique. Le masque dur organique proposé par IBM, TSMC, Intel et le masque dur métallique notamment développé par STM. Cependant, pour la mise au point de la technologie C032, STM et IBM ont décidé de comparer leur approche respective de masquage. Ainsi, un seul mode de masquage restera pour ce nœud technologique. Dans ce contexte, un travail de thèse mené dans le cadre de Minatec est en cours et vise à comparer ces deux stratégies de masquage. Dans ma thèse, je ne travaillerai que sur la stratégie de masquage métallique utilisée par STM, qui est prévu d'être transférée à IBM pour les nœuds technologiques C038 et C028.

Les deux approches présentent des avantages et inconvénients que nous allons décrire ci-dessous mais seul le masque dur métallique sera utilisé durant cette thèse.

a. Le masque dur métallique

Ce type de masque (Figure 1-10) est en métal afin d'obtenir une bonne sélectivité vis-à-vis du low-k (>100) contrairement au masque en résine lithographique de la couche située au dessus. Le métal utilisé par STM est le TiN, il est gravé en avec une chimie chlorée [66]. Le retrait de la résine est effectué avec une chimie à base d'oxygène ou de NH_3 . Une couche de SiO_2 est intercalée entre le low-k et le métal afin d'améliorer l'adhésion et de protéger le low-k du dépôt ou du retrait du métal restant par CMP. La couche de SiO_2 ainsi que le low-k sont gravés avec des chimies fluorocarbonées dans un réacteur à couplage capacitif qui sera décrit au Chapitre 2.

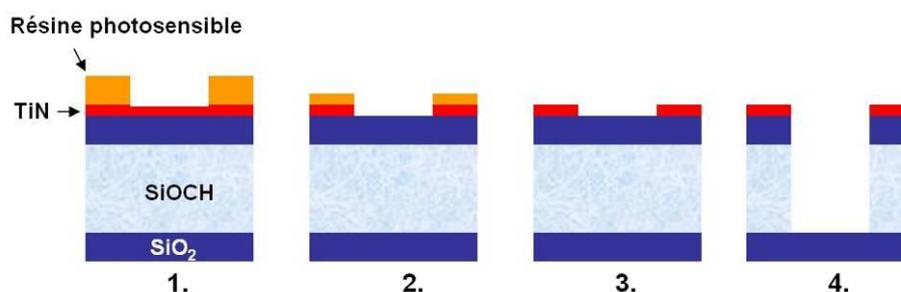


Figure 1-10 : Empilement 1) après insolation de la résine, 2) ouverture TiN, 3) retrait résine, 4) transfert de la ligne d'une approche à masque dur métallique

b. Le Masque dur organique

Le masque dur organique, connu sous le nom d'approche « tri couche », nécessite un empilement de trois matériaux organiques. Les différentes couches du masque sont illustrées par la Figure 1-11.

1) La première couche est de la résine, elle permet de définir les motifs durant l'étape de lithographie. Elle a une sélectivité nulle par rapport à la couche carbonée, elle ne peut donc pas servir de masque pour graver le diélectrique poreux.

2) Une deuxième couche de type SiOCH carboné riche en silicium sert à la fois de couche anti-réfléctive et de masque pour la sous couche suivante. Un compromis doit être trouvé au niveau de la composition du matériau pour avoir de bonnes propriétés anti-réfléctives et de masque. Elle est gravée en CHF₃.

3) La troisième couche est le masque dur organique composé principalement de carbone appelée « Carbon Layer » ou « CL » en anglais. Elle est déposée à la tournette (« Spin On » en anglais) puis gravée par un plasma à base d'O₂ ou de NH₃. C'est le masque que l'on va utiliser pour transférer les motifs dans le low-k.

4) Finalement, une fine couche de SiO₂ est déposée entre la CL et le low-k comme dans le cas du masque dur métallique afin de protéger le low-k lors des dépôts et retraits des couches supérieures et améliorer l'adhésion. La gravure du SiO₂ et du low-k est réalisée avec une chimie fluorocarbonée.

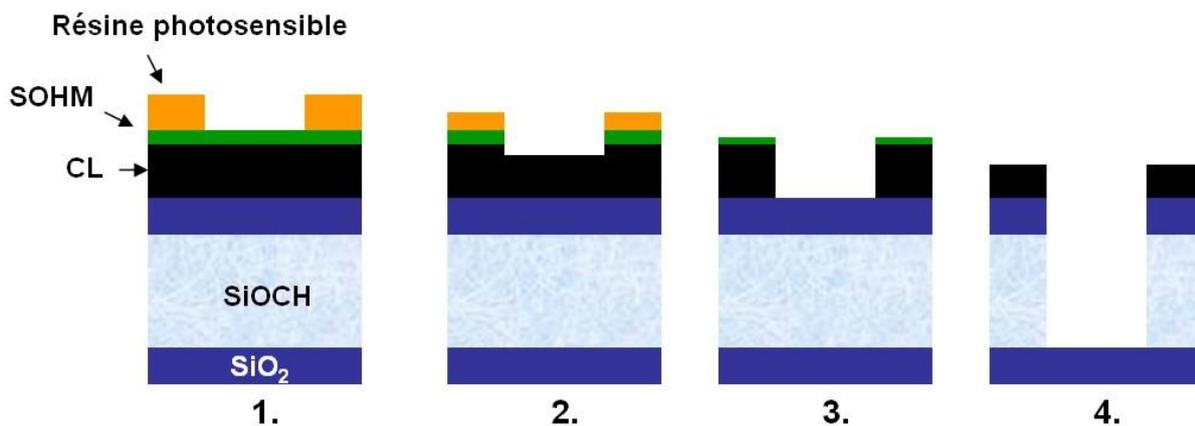


Figure 1-11 : Empilement 1) après insolation de la résine, 2) ouverture SOHM, 3) ouverture CL, 4) transfert de la ligne d'une approche à masque dur métallique

Les deux stratégies de masquage présentent des avantages et des inconvénients, qui seront décrits dans la section suivante, en termes de sélectivité, CD, modification du Low-k et du profil.

1.II.2.3. Les principaux enjeux de la gravure

Ce paragraphe décrit les difficultés rencontrées pour réaliser l'empreinte de la ligne par gravure plasma et l'impact de ces étapes technologiques sur le rendement et la fiabilité.

a. Contrôle dimensionnel et du profil

La dimension et le profil des via et des lignes dans le matériau diélectrique sont contrôlés principalement par l'intégrité du masque et les propriétés de gravure anisotropes du plasma vis-vis du matériau à graver.

Distorsion du profil due à une mauvaise intégrité du masque :

Pendant la gravure, un masque protège le matériau qu'il ne faut graver le moins possible pour conserver les motifs à transférer dans la couche sous-jacente. La gravure du low-k doit être sélective par rapport à ce masque, c'est à dire que le plasma utilisé pour graver le diélectrique doit être le plus inerte possible vis-à-vis du matériau choisi en tant que masque. Une bonne sélectivité permet d'éviter une diminution trop rapide de l'épaisseur du masque et donc de le conserver tout au long de

la gravure. Le masque dur métallique en TiN à une sélectivité supérieure à 50 alors que celle de la couche carbonée du masque organique est inférieure à 4.

Un masque peut être légèrement facetté durant la gravure. Ainsi la largeur du masque dur peut diminuer ce qui entraîne une légère gravure du matériau sous-jacent jusqu'alors non exposé au plasma. Ainsi, des profils en pente dans la couche masquée peuvent se former comme le montre la Figure 1-12-a. Afin de favoriser le remplissage du cuivre, des profils en pente sont volontairement réalisés par STMicroelectronics, en utilisant un masque métallique aminci (Figure 1-12-b). De tels profils ont déjà été observés avec un masque métallique et organique [67].

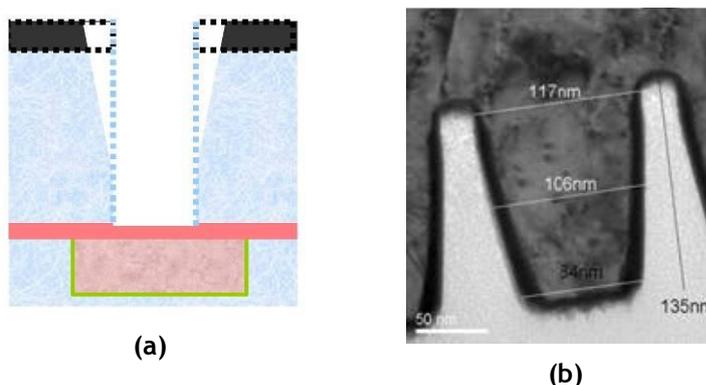


Figure 1-12 : a) Distorsion de motif provoqué par le facettage du masque et b) Masque dur en TiN aminci à 10 nm pour favoriser un profil en pente

Distorsion du profil due à une contrainte mécanique liée au masque :

Il a été montré que les contraintes mécaniques induites par un masque ou que subissent un masque peut conduire à une déformation des motifs durant la gravure.

- Le masque dur métallique en TiN est déposé à une température de 500°C environ ce qui génère un stress compressif d'environ 2.5 GPa. Lors de la gravure du diélectrique, des ondulations peuvent apparaître car les lignes étroites de diélectrique ne peuvent plus empêcher la relaxation de la contrainte résiduelle de compression du TiN. La Figure 1-13 illustre ce phénomène appelé « flambage » ou « wiggling » en anglais [67, 68].
- En utilisant un masque organique qui a un stress presque aussi faible que le diélectrique, le phénomène de wiggling est largement minimisé. Notons que le flambage du masque organique peut malgré tout exister lorsque le facteur de forme du diélectrique est très élevé (hauteur/largeur) [69].

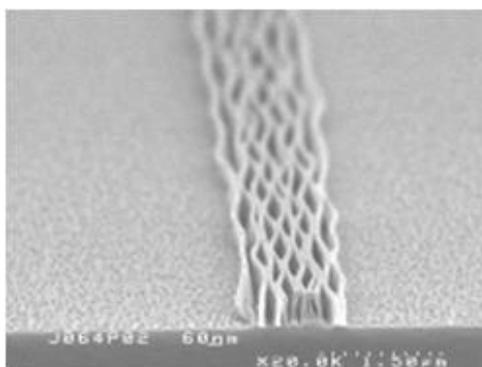


Figure 1-13 : Phénomène de wiggling mis en évidence par Darnon et Al. [68]

L'évolution des technologies prévoit des lignes de plus en plus étroites et profondes en même temps que des diélectriques de plus en plus poreux et mécaniquement moins stables. La prise en compte du flambage est primordiale puisqu'il car le risque est de plus en plus élevé. Ma thèse ne traitera pas du wiggling car il fait déjà l'objet d'une thèse au sein de Minatec [70].

Distorsions de profils dues au plasma de gravure

Même si le masque est parfaitement résistant, il reste difficile d'obtenir une gravure parfaitement anisotrope et des déformations de profil sont souvent observées. La Figure 1-14 décrit les distorsions de profil les plus fréquemment rencontrées.

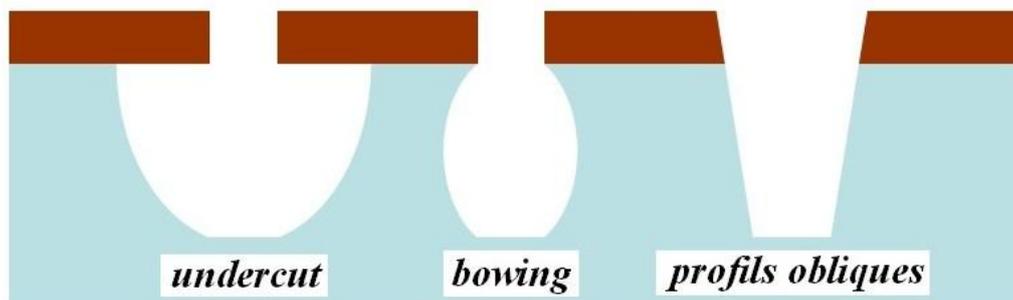


Figure 1-14 : Différents types de profils après la gravure de tranchées

La gravure sous le masque (ou « undercut » en anglais) est provoquée par l'attaque isotrope chimique des espèces neutres réactives présentes dans le plasma.

Le profil en tonneau (ou « bow » en anglais), est quant à lui attribué au bombardement des flancs par des ions. Il provient principalement de trois phénomènes [Fuard03, Bogart00] :

- La vitesse transversale des ions : Même si on considère que les ions sont dirigés perpendiculairement au substrat à graver, leur vitesse possède également une composante horizontale non nulle. Des ions peuvent alors atteindre les flancs des tranchées, ce qui provoque une gravure latérale. Dans ce cas, la position du « bow » est fixée par l'espacement entre les lignes et par la composante transversale de la vitesse des ions [71].
- La déflexion des ions sur la facette du masque du motif voisin : si le masque est facetté, les ions peuvent se réfléchir à sa surface pour atteindre le flanc opposé de la tranchée. Ceci peut conduire à une gravure latérale plus ou moins localisée, et donc à un phénomène de « bow » [72].
- La déflexion des ions induite par les charges électrostatiques présentes sur les surfaces des structures [73]. Lorsque le masque est isolant, ses flancs se chargent négativement, sous le flux isotrope des électrons. Cette charge dévie les ions qui pénètrent dans la tranchée. Ils ne sont donc plus perpendiculaires au substrat, et peuvent graver latéralement les tranchées [73]. Ce phénomène de bow peut être minimisé grâce à des couches de passivation suffisamment résistantes pour supporter le bombardement ionique résultant de ces trois phénomènes.

D'autre part, la déformation appelée profils obliques est caractérisée par l'apparition d'une pente. Elle peut, comme on l'a vu précédemment, être la conséquence du facettage du masque. Le motif a alors des dimensions inférieures à celles définies lors de l'étape de lithographie. On peut aussi observer un profil pentu avec un élargissement du motif : la cause est la formation d'une couche de passivation trop épaisse sur les flancs du masque.

Finalement, le phénomène de flambage peut aussi apparaître lorsque qu'une couche trop épaisse d'espèces fluorocarbonées se dépose sur les flancs et le dessus de l'empreinte de la ligne. En se déposant, ils contraignent les flancs des tranchées. Ainsi, ces espèces provoquent le flambage du diélectrique lorsque le dépôt et donc les contraintes sont inégales sur ses deux flancs.

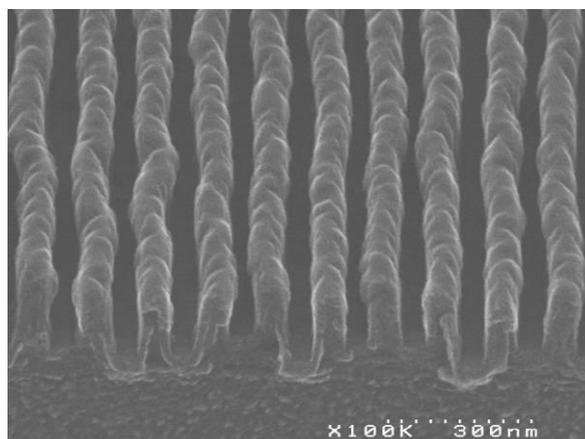


Figure 1-15 : Phénomène de flambage provoqué par des couches fluorocarbonées déposées sur les flancs [70]

Toutes ces distorsions de profil sont des phénomènes inhérents au fait de graver le matériau par plasma. Ils sont donc souvent difficiles à éviter. Un choix judicieux des paramètres plasmas (pression, gazes, débits...) permet cependant d'ajuster les caractéristiques de la couche de passivation et ainsi de minimiser ces distorsions. Cependant, le profil recherché est légèrement oblique pour faciliter le remplissage du cuivre (1.II.3.2Chapitre 1). En effet, un mauvais remplissage des lignes de cuivre va entraîner des courts circuits ou du moins une fragilisation des lignes entraînant des problèmes de fiabilité qui peuvent provoquer des problèmes de défektivité.

b. Modification du diélectrique poreux

Dans le cas des matériaux denses (SiO_2 ou SiOCH), les réactions chimiques plasma/surface ont lieu à l'extrême surface du matériau.

Avec le SiOCH poreux, les espèces réactives du plasma peuvent diffuser dans les pores connectés à la surface du matériau. Les réactions chimiques lors de la gravure fluorocarbonée peuvent alors se passer plus en profondeur dans le matériau. Dans cette couche modifiée, les liaisons Si-CH_3 sont remplacées par des liaisons Si-OH ou Si-OF ce qui entraîne l'hydrophilisation des pores. L'humidité de l'air peut alors être condensée dans ces pores hydrophiles entraînant une augmentation de la constante diélectrique. Ces modifications seront décrites plus en détail au chapitre 3.

Ces modifications ont plusieurs conséquences néfastes :

- Les impuretés piégées dans le diélectrique sont susceptibles d'être relâchées au cours des procédés ultérieurs.
- La présence des impuretés dans le diélectrique peut conduire à une diminution de la durée de vie des structures et donc de la fiabilité du produit final [74].
- La modification du diélectrique conduit à une diminution des performances du produit final du fait d'une augmentation de sa constante diélectrique : non seulement le plasma de gravure provoque une modification de la composition du diélectrique, mais aussi la dégradation de ses propriétés d'hydrophobicité.

- Les couches modifiées peuvent être gravées par l'étape de nettoyage humide. Cela aura pour conséquence de modifier les dimensions de l'empreinte des lignes.

Ces modifications peuvent bien sûr être limitées en ajustant les propriétés du plasma mis en jeu pendant la gravure. Une autre solution a cependant été récemment évoquée. elle consiste à déposer le matériau hybride sans retirer les porogènes puis effectuer la gravure du matériau hybride moins sensible aux plasmas que le poreux et retirer ensuite les porogènes après la réalisation complète de chaque niveau de métal [70, 75]. Nous désignerons par la suite cette approche par le nom de « approche hybride ». Le diélectrique n'étant rendu poreux qu'après l'étape de CMP, la gravure plasma est effectuée sur un matériau dense et donc vraisemblablement moins susceptible d'être modifié. Quelques études ont d'ailleurs déjà montré que la constante diélectrique de ce matériau hybride n'est pas dégradée pendant l'intégration du matériau [76]. Le retrait du porogène après intégration du low-k n'est bien sûr pas trivial et des études quant à sa faisabilité font aujourd'hui l'objet d'un travail de thèse à Minatec [70].

c. Rugosité du diélectrique

La rugosité sur le fond et les flancs de l'empreinte de la ligne dans le diélectrique peut conduire à des problèmes de défektivité ou de fiabilité. En effet, la barrière métallique d'encapsulation du cuivre peut être non conforme ou avoir une mauvaise adhésion ce qui peut entraîner des problèmes d'électromigration ou de diffusion du cuivre dans le diélectrique.

Avec un diélectrique non poreux de type BD1, la rugosité n'était pas un problème. Avec l'apparition de diélectrique poreux (BD2X, BD2.35), la gravure génère de la rugosité de la rugosité qui nécessite d'être parfaitement contrôlée. La rugosité induite par plasma à la surface des diélectriques poreux a fait l'objet de plusieurs études [69, 77] dont une thèse réalisée au sein du L2MA-LETI en collaboration avec le LTM [78].

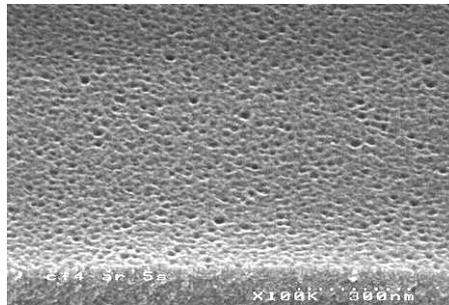


Figure 1-16 : Rugosité de surface du SiOCH poreux après une gravure en CF_4/Ar observée au MEB

La rugosité au niveau des flancs de l'empreinte de la ligne dans le diélectrique a été étudiée pour la première fois au cours d'une thèse réalisée à Minatec [70]. En effet, ce n'est que tout récemment qu'il a été mis en évidence que la rugosité des flancs du diélectrique impacte les performances électriques. Cette étude s'attache tout d'abord à mettre au point et à valider une méthode de mesure permettant d'évaluer cette rugosité. Il faut pour cela utiliser une technique de mesure expérimentale : l'AFM en trois dimensions aussi appelée CD-AFM pour « Critical Dimension - Atomic Force Microscopy » en anglais. La rugosité des flancs est alors mesurée entre chaque étape de fabrication afin d'identifier la ou les étapes du procédé de gravure plasma pouvant générer de la rugosité.

Le type de masque dur a un impact sur la rugosité. En effet, Par exemple, des résidus de TiN peuvent être pulvérisés durant la gravure,

d. Résidus post-gravure

L'étape de gravure des lignes peut générer des résidus qui risquent de créer des problèmes de défektivité et de fiabilité que nous allons décrire dans ce paragraphe. Trois types de résidus peuvent être générés par la gravure des lignes :

- Les résidus fluorocarbonés : Les couches de passivation formées lors de la gravure du diélectrique doivent être éliminées. Elles sont chargées d'espèces fluorocarbonées susceptibles d'être à l'origine de la diffusion du fluor dans le diélectrique et provoquer sa modification. D'autre part, ces résidus peuvent réagir avec l'humidité de l'air pour former de l'acide fluorhydrique, qui risque de consommer le diélectrique et générer des problèmes de fiabilité en augmentant les risques de claquage du diélectrique [77].
- Les résidus métalliques provenant du masque dur : Ces résidus peuvent apparaître en utilisant la stratégie de masquage métallique. Le masque dur utilisé par STMicroelectronics étant en TiN, les résidus métalliques sont donc à base de titane mais peuvent être de deux ordres : 1) Le TiN pulvérisé du masque se redépose en quantité sur les flancs du diélectrique comme le montre la Figure 1-17. Ils peuvent même arrêter la gravure s'ils le recouvre entièrement [79]. 2) le TiN pulvérisé est redéposé sur les flancs de l'empreinte de la ligne et sur le masque dur. Puis, lors de la remise à l'air, ces redépôts réagissent et forment des résidus pouvant atteindre un diamètre de plusieurs dizaines de nanomètres. Si ces résidus sont situés dans une ligne ou un via et qu'ils ne sont pas retirés durant l'étape de nettoyage humide, ils vont empêcher un bon remplissage du cuivre et provoquer des courts-circuits menant à une perte de rendement (Figure 1-18). Malheureusement, l'étape de nettoyage humide (« CMP » en anglais pour polissage mécano-chimique) ne permet pas de retirer les résidus métallique.

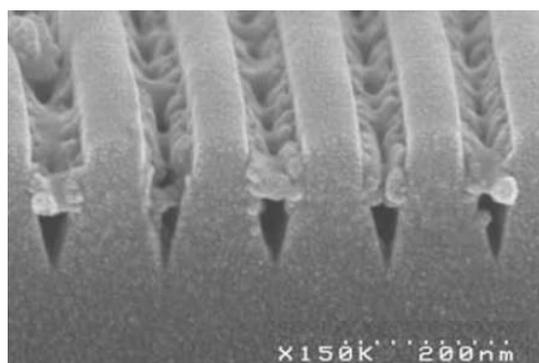


Figure 1-17 : Résidus redéposé sur les flancs du diélectrique observé par MEB à la sortie de la plaque du réacteur de gravure

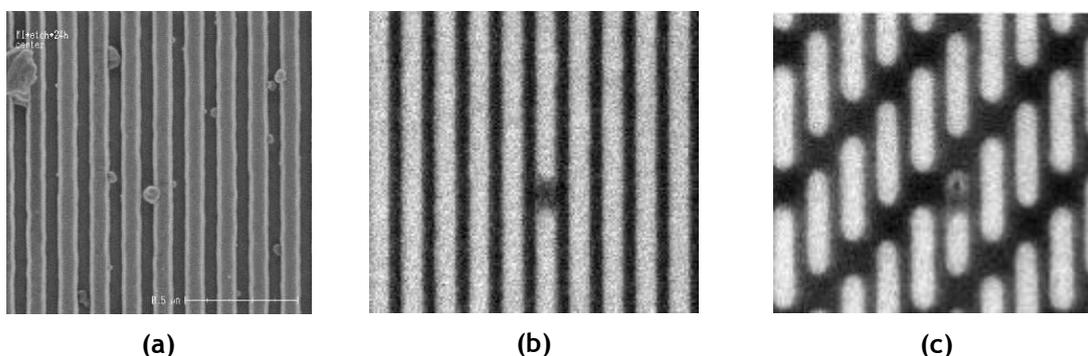


Figure 1-18 : a) Présence de résidus dans l'empreinte de lignes avant métallisation qui peuvent générer un mauvais remplissage du cuivre dans une ligne (a) ou un via (b) observé au CD-SEM après CMP

- Les résidus à base de cuivre : Ils apparaissent sur les flancs lors de la gravure du fond du via qui le pulvérise. Ils risquent d'empêcher un dépôt correct de la barrière sur les flancs. Au fond

des via, la gravure et la remise à l'air génère une fine couche d'oxyde de cuivre. Isolante, cette couche doit être éliminée afin de ne pas générer de résistance supplémentaire augmentant la densité locale de courant et les risques d'électromigration du cuivre associés.

Actuellement, une seule solution est proposée pour enlever ou limiter ces résidus. Il s'agit d'un nettoyage par voie chimique en phase aqueuse. Le constituant principal de ces solutions est l'acide fluorhydrique. Il permet tout d'abord de dissoudre les oxydes de cuivre présents au fond du via sur le sommet de la ligne de cuivre. Il ne peut par contre dissoudre les composés fluorocarbonés qui forment la couche de passivation sur les flancs du low-k sans graver la couche modifiée du low-k et la couche de protection en SiO₂. Cette solution n'est malheureusement pas efficace.

La tolérance en terme de défauts (ou « defectivity » en anglais) devenant de plus en plus réduite à mesure que les dimensions des motifs diminuent, STMicroelectronics a choisi de passer du nettoyage en bain au nettoyage plaque par plaque à partir de la technologie 90nm. Des études ont alors été menées au CEA-LETI-Minatec en collaboration avec STMicroelectronics [80, 81] afin de simplifier la formulation de la solution de nettoyage. Ainsi, cette dernière consiste aujourd'hui en un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide glycolique.

Nous venons de voir que les résidus ont un fort impact sur la défektivité des structures mais aucune solution acceptable n'existe pour les éliminer ou éviter leur formation. Ainsi, l'objet de cette thèse est de développer des traitements plasmas post gravure permettant d'empêcher la croissance des résidus métalliques d'une part et de retirer les résidus fluorocarbonés d'autre part.

1.II.3. Les enjeux technologiques liés au dépôt de la ligne métallique

La réalisation de l'empreinte de la ligne et de ses difficultés ayant été précédemment exposée ; ce paragraphe va décrire à présent les étapes nécessaires au remplissage des tels que 1) le dépôt de la barrière métallique, 2) le dépôt de la ligne de cuivre et 3) le polissage mécano chimique. Dans un premier temps, les difficultés rencontrées seront décrites en expliquant comment elles impactent le rendement et la fiabilité. Puis dans un second temps, les solutions actuelles et l'intérêt des traitements plasmas post gravure seront détaillés.

1.II.3.1. La barrière métallique

Le cuivre, tout comme l'aluminium, diffuse à travers le silicium et l'oxyde [82]. D'autre part, sa facilité à former des siliciures [83] ainsi que sa capacité à créer des niveaux profonds dans la bande interdite du silicium [84] en font un élément tueur pour les dispositifs semi-conducteurs. Il est donc important de bloquer sa diffusion hors de la ligne conductrice grâce à des barrières d'encapsulation.

a. Dépôt de la barrière métallique

Pour limiter la diffusion du cuivre, des barrières sont déposées aux interfaces du cuivre avec le diélectrique. Ces barrières sont métalliques lorsqu'il s'agit d'une interface dans le même niveau et diélectriques lorsqu'il s'agit de barrières entre deux niveaux (Figure 1-8). Nous allons nous intéresser dans cette thèse uniquement aux barrières métalliques. Elles ne doivent pas diffuser dans le diélectrique et aussi être perméables pour éviter la diffusion du cuivre dans celui-ci. Dans les deux cas, la présence d'un métal dans les pores du diélectrique peut entraîner un court-circuit prématuré. Finalement le rôle de la barrière métallique est de limiter l'électromigration (1.II.3.2.c) [74, 85].

Afin de bien remplir ce rôle, les barrières doivent remplir un certain nombre de critères :

- Le dépôt doit avoir la même épaisseur partout (appelé « conforme »)

- Elles doivent, de plus, bien adhérer au diélectrique ainsi qu'au cuivre. Le cuivre et le diélectrique ont des propriétés de surface très différentes et il est difficile de trouver une barrière qui puisse adhérer simultanément à ces deux matériaux. C'est pourquoi, les barrières métalliques sont constituées de deux couches successives ayant de bonnes propriétés de contact avec chacun des matériaux de l'interface. Par exemple, dans notre cas de dépôt par monocouche atomique (« Atomic layer déposition » ou « ALD » en anglais), le TaN adhère bien au diélectrique, le Ta adhère bien au TaN et enfin le cuivre adhère bien au Ta. Elles doivent ensuite avoir une microstructure contrôlée : les grains doivent y être les plus gros possible afin de limiter le nombre de chemins de diffusion possibles pour le cuivre [86-88]. Par ailleurs, la microstructure du cuivre, et donc sa résistivité, est dépendante de celle de la barrière [89].
- Elles doivent être le plus conductrices possible. A cet effet, elles doivent avoir une microstructure adéquate mais également être peu rugueuse afin d'éviter d'éventuels phénomènes de diffusion des électrons aux interfaces ou d'impacter la microstructure (et donc la résistivité) du cuivre [90].
- Elles doivent avoir une rugosité la plus faible possible pour que le flanc du cuivre soit lisse ce qui évite l'électromigration [91].
- Finalement, elles doivent être les plus fines possibles. Pour cela, le dépôt par ALD va prochainement remplacer le dépôt par PVD pour déposer des barrières plus fines (<5 nm) et mieux contrôlées.

b. Problème de diffusion de la barrière métallique

Les anciennes barrières en PVD ne diffusaient pas dans le diélectrique [92] mais les nouvelles déposées par CVD ou ALD sont susceptibles de le faire [67, 92]. Cependant, les limites de la PVD sont constamment repoussées elles seront peut être toujours utilisées pour les nœuds technologiques C032 et C028.

En effet, les précurseurs gazeux organométalliques utilisés lors d'un dépôt par CVD ou ALD peuvent facilement diffuser dans le diélectrique. Ils peuvent en effet conduire à une pollution de ce dernier et à une dégradation de sa fiabilité : les courants de fuite sont plus importants et la résistance au claquage plus faible [93, 94].

Afin de limiter cette diffusion, une étape supplémentaire est nécessaire après la gravure du diélectrique et avant le dépôt de la barrière TaN/Ta afin de sceller les pores », étape appelée « pore sealing ». Deux approches sont généralement proposées pour procéder à ce pore sealing [95].

- La première consiste à déposer une fine couche d'un matériau dense (appelé « liner » en anglais). Ce matériau, typiquement du SiO₂ ou du SiC, scelle les pores de la surface du diélectrique [96, 97] et y empêche toute diffusion des précurseurs gazeux. La difficulté principale est de déposer une barrière conforme aussi fine que possible : plus cette barrière est épaisse, plus la largeur de la ligne de cuivre est rétrécie. De plus, cette couche contribue à augmenter la constante diélectrique effective de la structure : plus elle est épaisse, plus sa contribution est importante.
- La seconde approche consiste à modifier le fond et les flancs de l'empreinte de la ligne dans le diélectrique par un traitement par plasma. L'enjeu principal de cette approche est de modifier suffisamment le matériau pour empêcher la diffusion des précurseurs, sans pour autant dégrader les propriétés diélectriques du matériau [98]. La modification doit donc être localisée à la surface. Des premières d'étude ont montré que des plasmas à base de H₂ [99], NH₃ [100] et CH₄ [101] pouvaient limiter la diffusion de la barrière.

Le travail de cette thèse porte sur le développement d'un matériau moins poreux (porosité = 27%) que les matériaux étudiés jusqu'à présent. Dans un premier temps le travail de cette thèse consiste à déterminer si la barrière en TaN/Ta diffuse. Si tel est le cas, dans un deuxième temps des traitements plasmas sont développés pour limiter la diffusion de la barrière métallique.

1.II.3.2. Le cuivre

a. Remplissage de l'empreinte par la ligne de cuivre

Le remplissage des lignes de cuivre s'effectue en deux étapes. Une première couche fine de cuivre est tout d'abord déposée par PVD de façon à tapisser l'intérieur des motifs à remplir. Elle joue le rôle de couche d'accroche (ou « seed layer » en anglais) et est nécessaire pour initier l'étape proprement dite de remplissage qui s'effectue ensuite par voie électrochimique.

Le principal objectif lors du remplissage cuivre est de ne laisser aucune cavité à l'intérieur du motif. L'étape de dépôt par PVD de la couche d'accroche est critique et nécessite une attention particulière si l'on veut atteindre ce but (Figure 1-19). En effet, si la couche déposée est trop fine, des discontinuités peuvent apparaître le long des flancs de la structure et en particulier, le dépôt peut ne pas avoir été effectué au fond des structures. Aux endroits où la couche d'accroche n'a pas pu être déposée, la réaction électrochimique permettant le remplissage ne pourra pas avoir lieu : le fond des structures est très susceptible de rester vide. Si, pour parer à ces discontinuités, on augmente l'épaisseur de la couche déposée, un excès de métal se forme au niveau des coins supérieurs des tranchées : c'est le phénomène de « pinch off » en anglais. Lors du remplissage électrochimique, la partie supérieure du motif se ferme avant qu'il n'ait pu être complètement rempli et une cavité reste vide au centre de la structure. Dans l'idéal, la couche d'accroche doit donc être fine et conforme.

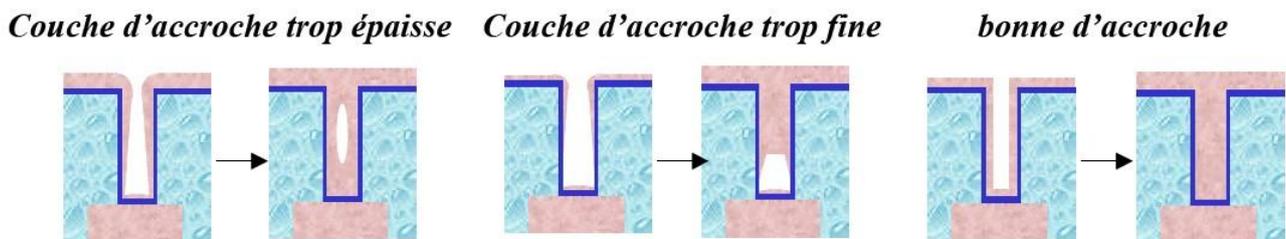


Figure 1-19 : problématique du dépôt d'une couche d'accroche par voie PVD

Avec la réduction constante des dimensions, la technique de dépôt par PVD atteint aujourd'hui ses limites et risque fort de ne plus être adaptée à l'obtention des dépôts fins et conformes devenant aujourd'hui nécessaires. Bien que le dépôt PVD soit encore utilisé par STMicroelectronics pour la technologie 65nm, il est nécessaire de proposer des solutions alternatives pour préparer le futur.

Le dépôt de cuivre par CVD a donné de bons résultats comme méthode de dépôt pour une couche d'accroche fine et conforme [102]. Cette technique n'est cependant pas idéale puisque le cuivre ainsi déposé présente une adhésion insuffisante vis à vis de la couche de tantale sur laquelle doit s'effectuer le dépôt. Le dépôt couche par couche (ou « ALD » en anglais pour « Atomic Layer Deposition ») est aujourd'hui à l'étude : ainsi, des essais ont été effectués en déposant de l'oxyde de cuivre CuO postérieurement désoxydé pour donner du cuivre métallique [103]. L'approche qui retient aujourd'hui l'attention reste cependant celle connue sous le nom de « seed repair » ou « seed enhancement » en anglais. Il s'agit dans cette technique de « réparer » la fine couche d'accroche préalablement déposée par PVD en comblant ses discontinuités grâce à un procédé électrochimique en phase aqueuse [104].

b. Le polissage mécano chimique

Après l'étape de remplissage, l'excès de cuivre est éliminé par « polissage mécano-chimique » (ou « CMP » en anglais pour « Chemical Mechanical Planarization ») (Figure 1-20). La CMP est un procédé au cours duquel une réaction chimique accompagne un polissage mécanique afin d'obtenir une surface la plus lisse possible : la plaque à polir est maintenue en rotation face avant (face sur laquelle sont définis les motifs remplis à polir) contre un tissu de polissage. Ce tissu est généralement constitué d'un polymère, comme par exemple du polyuréthane. Son action mécanique est complétée

par celle de ce que l'on appelle un « slurry » en anglais. Un « slurry » est une solution contenant 1) des particules abrasives comme de la silice ou de l'alumine et 2) des additifs dont le rôle est d'apporter la contribution chimique au polissage.

Ainsi, la synergie « mécano-chimique » à la base du procédé de CMP permet d'obtenir un procédé sélectif : seul le matériau ayant réagit avec les composants chimiques du « slurry » est suffisamment « mou » pour être abrasé par l'action combinée du tissu de polissage et des particules du « slurry ». La formulation du « slurry » doit donc être particulièrement soignée afin de pouvoir abraiser un matériau tout en laissant intact celui sur lequel cette abrasion doit être stoppée.

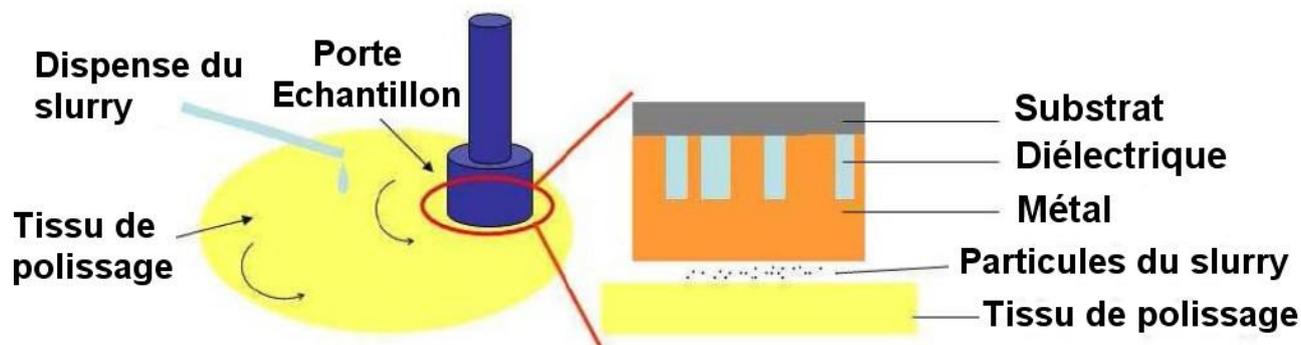


Figure 1-20 : représentation schématique du déroulement du procédé CMP

Cette étape de CMP soulève de nombreuses difficultés telles que :

- Tenue mécanique de la structure : Le procédé de CMP, basé sur une action d'abrasion requiert une tenue mécanique suffisante de la structure.
- Sélectivité : Si la sélectivité vis à vis du cuivre n'est pas suffisante, ce dernier peut être gravé plus rapidement que les autres matériaux en présence ce qui peut mener à une surface non plane.
- Modification du diélectrique : Le low-k est, avant dépôt du masque dur TiN, encapsulé par une couche d'oxyde afin de le protéger pendant ce dépôt. Jusqu'au nœud technologie 65nm, l'étape de CMP débouchait dans cet oxyde sans atteindre le low-k. Ce dernier n'était pas en contact direct avec le slurry et était exempt de toute contamination lors de l'étape de CMP. Cependant, les exigences toujours plus poussées en terme de constante diélectrique nécessitent, à partir de la technologie 45nm, d'éliminer cette couche d'oxyde. Ainsi, l'étape de CMP est poursuivie jusqu'à atteindre le low-k poreux. C'est ce que l'on appelle le « direct polishing ». De l'acide fluorhydrique est utilisé pour nettoyer la surface du low-k des couches de passivation fluorocarbonées. Cependant, le HF a pour défaut de rendre hydrophiles les pores donc d'augmenter la constante diélectrique et d'autre part de former des résidus sur le masque dur en TiN (1.II.2.2.a). L'étude de la modification du diélectrique par la CMP est l'objet d'une autre thèse [105].
- Défectivité de surface : Le procédé de CMP n'est pas un procédé propre. La présence des particules abrasives du slurry ainsi que sa composition chimique complexe conduisent à de nombreux défauts. Le premier est une corrosion du cuivre puisque ce procédé se déroule en phase aqueuse. D'autre part, des contaminations particulaire, organique et métalliques sont possibles à cause du slurry, et des matériaux arrachés

c. Problèmes de fiabilité liés aux lignes de cuivre

L'intégrité de la ligne de cuivre peut être mise à mal lors du passage répété du courant. Les atomes de cuivre sont en effet susceptibles de se déplacer. En se déplaçant entre les lignes, ces derniers conduisent à une modification du diélectrique qui peut mener à d'importants courants de fuite, voire le claquage prématuré du diélectrique. Ils peuvent également se déplacer à l'intérieur d'une même ligne. Apparaissent alors des zones soumises à des contraintes importantes. La

contrainte locale est en tension dans les zones où l'on observe une désertion en atomes. Si elle devient trop importante, cette contrainte peut alors conduire à la formation d'un vide dans la ligne. S'en suit une forte augmentation de la résistance, voire tout simplement l'ouverture du circuit. A l'inverse, les zones où ces atomes viennent s'accumuler sont soumises à de fortes forces compressives pouvant se traduire par l'extrusion du métal hors de la ligne. Si le métal extrudé entre en contact avec un via ou une ligne voisine, le court circuit est inévitable (Figure 1-21).

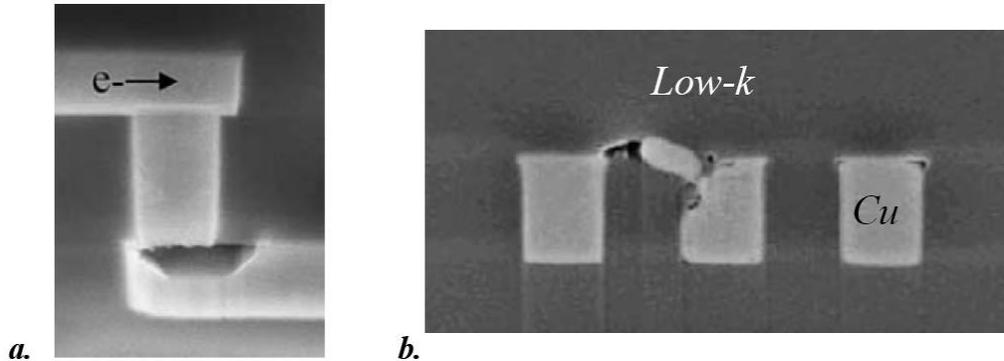


Figure 1-21 : Exemple d'une ouverture de circuit (a) et d'un court circuit (b) provoqués par des déplacements de cuivre [106]

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de ce déplacement de cuivre : les principaux sont la diffusion et l'électromigration :

- La diffusion des espèces se produit aux interfaces en bord de ligne ou de via entre les différents matériaux en présence (diélectrique, barrière TaN/Ta et cuivre) car il y règne de forts gradients (de contrainte, de concentration...). A température ambiante et en l'absence de champ électrique appliqué, la présence de la barrière TaN/Ta permet de garder un coefficient de diffusion du cuivre vers le diélectrique relativement faible. Si par contre la température de la ligne augmente ou qu'un champ électrique est présent entre deux lignes, ce coefficient augmente et atteint une valeur beaucoup plus critique. Les conditions d'utilisation de la structure double damascène induisent justement cette augmentation de température (par exemple par simple effet joule) et la présence de tels champs (qui sont d'ailleurs d'autant plus en plus importants à mesure que les dimensions diminuent). La diffusion du cuivre est donc un phénomène non négligeable !
- L'électromigration a été identifiée pour la première fois comme problème sérieux de fiabilité pour les interconnexions à base d'aluminium en 1967 [107]. Les dimensions sans cesse plus agressives ainsi que les densités de courants toujours plus importantes en font un facteur de faiblesse aujourd'hui encore largement d'actualité. Dans une première approximation, le phénomène d'électromigration peut être expliqué comme un déplacement de matière sous l'effet du flux électronique : lors du passage du courant, le cuivre se déplace sous l'impulsion de « collisions » électrons/cuivre. Ces mouvements de matière peuvent avoir lieu à différents endroits : au sein du cuivre lui-même, au niveau des joints de grains, de l'interface cuivre/barrière d'encapsulation TaN/Ta et de l'interface cuivre/barrière SiCN. La température de fusion élevée du cuivre indique que la liaison Cu-Cu est robuste : arracher un atome (ou un ion) de cuivre du matériau massif est donc assez difficile. En effet, contrairement à ce qui était de mise pour les interconnexions en aluminium [108-112], l'électromigration dans le cuivre massif est peu activée. Les joints de grains, qui constituent des chemins de diffusion privilégiés, sont déjà plus susceptibles d'être à l'origine de phénomènes d'électromigration et il est nécessaire de contrôler la microstructure du cuivre afin de les limiter au maximum. Certains travaux [113, 114] ont cependant relevé que l'énergie d'activation nécessaire à l'établissement de l'électromigration était souvent plus faible que celle attendue pour une simple diffusion au niveau des joints de grains ($E_{a_{\text{joints_de_grains}}} \approx 1,2 \text{ eV}$). L'électromigration induite aux joints de grains ne semble donc pas être la contribution principale : les interfaces

cuivre-Ta/TaN [90, 115] et cuivre-SiCN [116] sont très largement reconnus comme étant une cause de premier ordre d'électromigration et une attention particulière doit y être accordée [91].

1.III. Objectifs de la thèse

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, le principal enjeu des interconnexions est de diminuer le délai de propagation dû aux interconnexions. Pour cela, d'une part, la constante diélectrique du matériau isolant doit être abaissée et d'autre part la résistivité de la ligne métallique conductrice doit rester la plus faible possible. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'intégration d'un matériau diélectrique poreux à faible permittivité et du cuivre dans une architecture damascène.

Comme nous venons de le montrer, la fabrication de structures damascènes Cu/low-k présente de nombreuses difficultés technologiques à surmonter. Notamment la réalisation de l'empreinte de la ligne dans le diélectrique en utilisant les procédés de gravure par plasma devient une des étapes critiques puisqu'elle peut avoir un effet néfaste sur les performances électriques des interconnexions (défectivité et fiabilité). En effet il existe de nombreux défis à surmonter pour les procédés plasmas tels le choix des stratégies de masquages, le contrôle du profil, la minimisation de la rugosité et de la modification du diélectrique poreux, le retrait des résidus post-gravure. C'est pour cela que, depuis le début des années 2000 au sein du CEA-LETI et du LTM, un travail de recherche conséquent a été entrepris sur les procédés plasmas impliqués dans l'intégration des SiOCH poreux. Ce travail qui s'effectue en étroite collaboration avec STMicroelectronics a conduit à la réalisation de nombreuses thèses [67, 70, 78, 92, 105, 117] pour aborder tous les défis précédemment cités.

Dans le cadre de ma thèse, je me suis plus particulièrement intéressé au développement des traitements par plasma post-gravure qui peuvent permettre de résoudre les problèmes suivants :

- Le retrait de résidus post gravure.
- La minimisation de la croissance de résidus métalliques dans le cas de l'utilisation d'un masque dur métallique.
- La diffusion de la barrière métallique dans le diélectrique.

Le premier objectif de ma thèse a été de caractériser la modification du diélectrique poreux induite par les traitements post gravure étudiés. Pour cela, il a fallu :

- Optimiser et/ou adapter les techniques de caractérisation permettant de caractériser le plus précisément possible la modification au fond de la tranchée du diélectrique.
- Développer des techniques de caractérisation permettant de caractériser la modification sur les flancs du diélectrique. En effet, il existe peu de techniques à ce jour pour remplir ce rôle.
- Caractériser la modification du diélectrique en fonction des plasmas post gravure développés en utilisant l'ensemble de ces techniques de caractérisation.

Le deuxième objectif de mon travail de thèse a été de développer des traitements post gravure par plasma pouvant remplir le rôle de :

- Empêcher la croissance des résidus métalliques.
- Retirer les résidus post gravure (couches de passivation fluorocarbonées).
- Limiter la diffusion de la barrière en TaN/Ta déposée par ALD.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration étroite entre les équipes de gravure du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM-CNRS), du Laboratoire des Matériaux et Modules Avancés du CEA-Leti-Minatec et l'équipe de « R&D Gravure » de STMicroelectronics

Chapitre 2. Dispositif expérimental et développement de techniques de caractérisation de matériaux

De nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées au cours de cette thèse. Certaines ont déjà été utilisées dans les études sur le SiOCH effectuées jusqu'à présent et de nouvelles techniques ont été optimisées ou développées durant cette thèse. Ainsi, ce chapitre de thèse n'est pas seulement une description des techniques de caractérisation existantes, c'est surtout une description de la mise au point, du principe de fonctionnement et de la validation de ces nouvelles techniques.

Ce chapitre de thèse se décompose en trois parties. Dans la première, les matériaux, le réacteur de gravure ainsi que le principe de fonctionnement de la gravure plasma seront décrits. Dans la troisième partie, les techniques de caractérisation, utilisées jusqu'à présent et développées au cours de la thèse, seront décrites et discutées dans le cadre de l'étude des matériaux utilisés au cours de cette thèse.

2.1. Les matériaux

2.1.1. Le diélectrique

Le diélectrique poreux de type SiOCH utilisé au cours de la thèse est obtenu selon une approche soustractive aussi appelée « approche porogène » (PORosity GENERator en anglais). Sa fabrication se déroule en deux étapes. Un matériau hybride bi-phasique est tout d'abord déposé et ensuite, une des deux phases appelée porogène est sacrifiée c'est-à-dire retirée afin de créer la porosité (Figure 2-1).

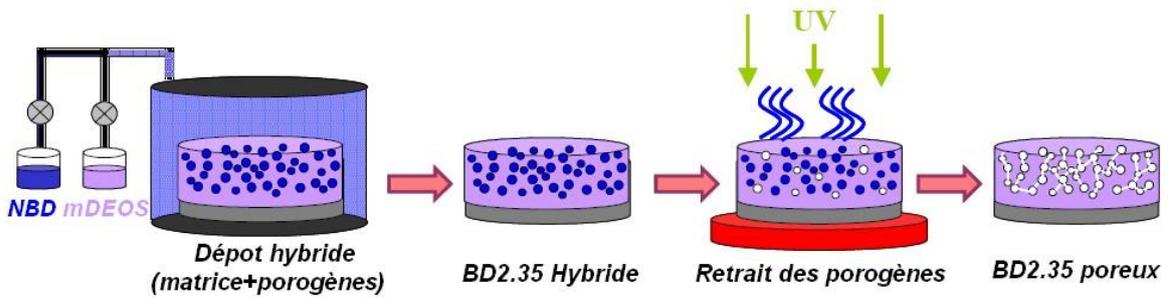


Figure 2-1 : représentation schématique du procédé PECVD approche « porogène » utilisé pour le dépôt du BD2.35

Le matériau hybride est déposé par voie chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour « Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition »). Cette méthode est une technique de dépôt par voie sèche, c'est-à-dire à partir d'une phase gazeuse. Les deux précurseurs (l'un pour la matrice SiOCH et l'autre pour le porogène) sont injectés dans un réacteur plasma de type capacitif radiofréquence à 13,56MHz. Les éléments gazeux composant le plasma sont des formes radicalaires et ioniques des précurseurs injectés. Ces espèces réactives peuvent alors se déposer sur le substrat pour former un dépôt hybride composé d'une matrice de type SiOCH et de porogènes.

Les porogènes sont ensuite retirés par un recuit thermique à 400°C sous un flux d'hélium assisté par une irradiation sous ultraviolet [118, 119]. La porosité est alors due la place laissée par les porogènes laissant un réseau de pores interconnectés.

Le matériau diélectrique utilisé pour cette étude est le BD2,35TM (Black Diamond avec une constante diélectrique de 2.35). Il a été conjointement développé par le CEA/Leti et Applied Materials dans le réacteur ProducerTM de cette même dernière société. Ce matériau sera peut être intégré dans les technologies 32 et 28 nm et pourrait remplacer le BD2XTM (k=2.5) intégré dans les technologies précédentes. Les précurseurs utilisés pour le BD2.35 sont le mDEOS (diethoxyméthylsilane : C₅H₁₄O₂Si) pour la matrice et le NBD (norbornadiene C₇H₈) pour le porogène. Le NBD a été développé par le CEA-LETI afin d'être plus respectueux des normes environnementales européennes et remplace l'ATRP (Alpha terpinene C₁₀H₁₆) composant le BD2XTM. Les propriétés du matériau BD2.35TM sont rassemblées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Propriétés du BD2.35TM

Masse volumique	1 g .cm ⁻³
Porosité	27 %
Diamètre moyen des pores	1 nm
Constante diélectrique	2,35
Indice optique @632nm	1,32
Module d'Young	5 GPa

2.1.2. Le TiN

Le TiN utilisé en tant que masque dur métallique est déposé par PVD sur une plateforme AMAT dans un réacteur Durasource® TTN (pour l'abréviation de « Ti/TiN ») à 300°C. L'ensemble des propriétés du TiN sont rassemblées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Propriétés du TiN

Epaisseur de l'oxyde natif de surface	2 nm
Masse volumique	5 g cm ⁻³
Stœchiométrie Ti/N	0.76
Phase	Cubique à face centré
Cristallinité	70% +/- 8%
Stress	-200MPa pour une couche de 100nm

2.II.Réacteur de gravure

2.II.1. Plateforme de gravure

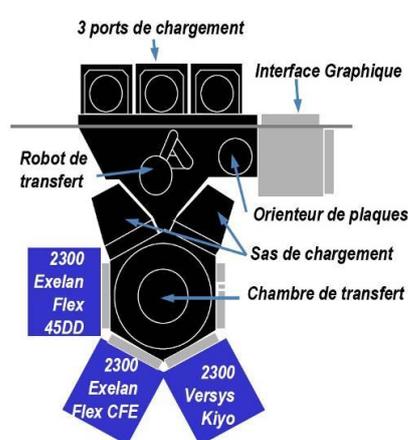


Figure 2-2 : photographie et représentation schématique de la plate-forme de gravure LAM Versys

Pour cette thèse, nous avons utilisé la plateforme LAM Versys (Figure 2-2) installée dans la salle blanche du LETI qui est une plateforme de gravure industrielle 300 mm. Elle est constituée :

- de 3 ports de chargement permettant chacun de charger et de décharger jusqu'à 25 plaquettes de silicium de 300 mm de diamètre.
- d'un bras robotisé qui permet de récupérer les plaquettes à graver présentes sur les ports de chargement.
- d'un orienteur de plaques : équipé d'un laser permettant le repérage de l'encoche des plaquettes de silicium qui définit l'orientation cristalline des plaquettes. Elles sont ainsi toujours introduites dans les chambres de gravure avec la même orientation.
- de deux sas de chargements : les plaquettes y sont introduites avant d'entrer dans la chambre de transfert. C'est dans ces sas de chargement que les plaquettes passent de la pression atmosphérique à un vide primaire de l'ordre de 50 mTorr.
- D'une chambre de transfert : la plaquette y séjourne brièvement avant d'être introduite dans la chambre de gravure adéquate.
- De trois chambres de gravure. Parmi ces chambres, deux sont à couplage capacitif : les réacteurs 2300 Exelan Flex CFE et 2300 Exelan Flex 45DDTM. La troisième est à couplage inductif : c'est le réacteur 2300 Versys KryoTM. Dans ma thèse je n'ai utilisé que le réacteur Flex 45.

2.II.2. Le réacteur Flex 45DDTM

Le réacteur Flex45DD™ (Figure 2-3) est un réacteur 300mm à couplage capacitif qui est utilisé par STMicroelectronics pour graver les diélectriques poreux intégrés dans les interconnexions à partir de la technologie C045. Les gaz disponibles sont les suivants : C₄F₈, CF₄, CH₃F, CH₂F₂, SF₆, Ar, O₂, H₂, N₂, CO, CH₄, He et NH₃.

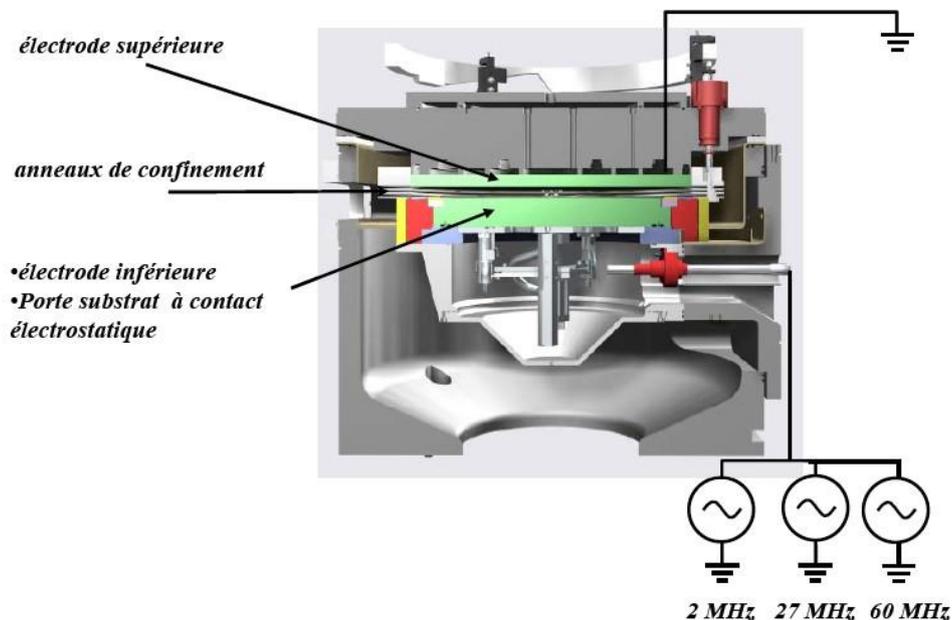


Figure 2-3: schéma de principe du réacteur Flex 45DD™

Le plasma est créé grâce à une différence de potentiel alternative générée entre une électrode supérieure en silicium (l'anode) et une électrode inférieure (la cathode) sur laquelle est maintenue la plaque 300mm. Les nouvelles générations de réacteur capacitif utilisent deux ou trois générateurs radiofréquences à différentes fréquences. Pour la Flex45DD, trois générateurs sont disponibles et fournissent chacun une tension à une fréquence différente à savoir 2, 27 et 60MHz.

Il y a plusieurs intérêts à utiliser différentes excitations radiofréquences dans une décharge capacitive.

Tout d'abord faisons un rappel théorique : la fréquence de Langmuir pour une espèce « a » du plasma correspond à la fréquence maximum que peut « suivre » cette espèce et est donnée par la relation :

$$v_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2 n_a}{\epsilon_0 m_a}}$$

avec e la charge élémentaire, n_a la densité d'espèces a dans le plasma et m_a la masse élémentaire de cette espèce et ϵ_0 la constante diélectrique du vide. La masse des espèces ioniques du plasma étant bien supérieure à celle des électrons, la fréquence de Langmuir des électrons est supérieure à celle des ions du plasma. En introduisant dans le plasma une fréquence élevée (27 et/ou 60MHz) que seuls les électrons peuvent suivre et une fréquence plus basse (2MHz) dont l'énergie peut être transmise à la fois aux électrons et aux ions du plasma, il devient théoriquement possible de jouer séparément sur la densité et le flux ionique du plasma ce qui, en général, est impossible dans un plasma capacitif. Par ailleurs, la distribution en énergie des espèces ioniques du plasma dépend fortement de la fréquence utilisée. Ainsi, un plasma initié à basse fréquence contiendra des ions d'énergie relativement élevée et très dispersée alors qu'un plasma à une fréquence plus importante contiendra des ions moins énergétiques et moins dispersés en énergie (Figure 2-4).

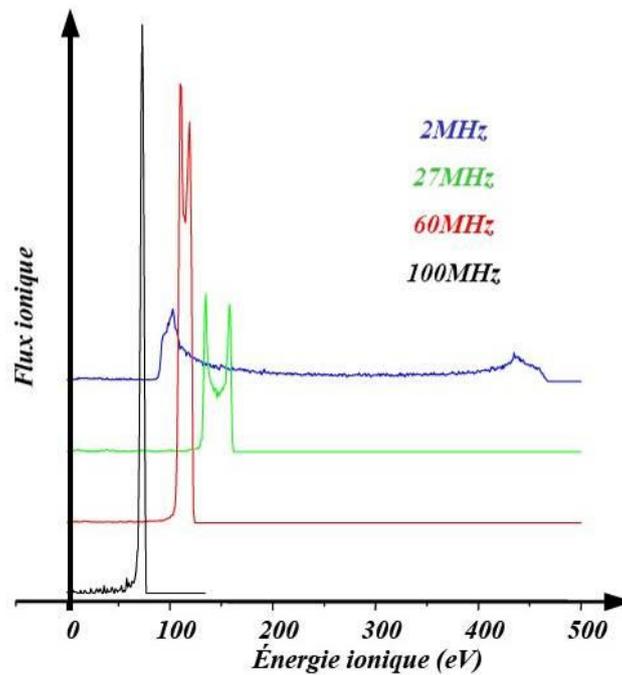


Figure 2-4 : Fonction de distribution des ions en énergie en fonction de la fréquence d'excitation du plasma [LAM]

Le contrôle du flux et de l'énergie des ions peut être relativement indépendant moyennant quelques précautions [120-122]:

- Contrôle du flux d'ion : Le flux d'ion est directement proportionnel à la densité électronique du plasma n_e . Dans un réacteur capacitif à une seule fréquence ω dont la tension délivrée est V_{rf} , la densité du plasma est proportionnelle à la puissance absorbée par les électrons P_e :

$$n_e \propto P_e \propto \omega^2 V_{rf}$$

Dans le cas d'un réacteur avec deux générateurs de fréquences différentes, en choisissant la haute fréquence (ω_h, V_h) largement supérieure à la basse (ω_l, V_l) :

$$\omega_h^2 \gg \omega_l^2 \rightarrow \omega_h^2 V_h \gg \omega_l^2 V_l \rightarrow n_h \gg n_l$$

Le flux d'ions contrôlé par la basse fréquence (n_l) devient négligeable devant celui contrôlé par la haute fréquence (n_h).

- Contrôle de l'énergie des ions : L'énergie de bombardement des ions (E_i) est proportionnelle à la somme de la tension délivrée par les générateurs de haute et de basse fréquence :

$$E_i \sim 0.41 (V_h + V_l)$$

En choisissant $V_l \gg V_h$, l'énergie des ions est contrôlée par la tension du générateur dont la fréquence est la plus faible.

Le régime permettant un contrôle séparé de l'énergie et du flux d'ion est le suivant: $\frac{\omega_h^2}{\omega_l^2} \gg \frac{V_l}{V_h} \gg 1$

Dans certains cas, il peut être intéressant d'avoir des ions peu dispersés en énergie. Notamment pour obtenir une bonne sélectivité en fond de via, cela nécessite par exemple de contrôler l'énergie des ions afin que ces derniers aient l'énergie adéquate pour graver le diélectrique sans trop consommer la sous-couche sous jacente de SiCN. Il est dans ce cas intéressant de pouvoir travailler à faible dispersion en énergie des ions et donc à forte fréquence (60MHz). Il est intéressant d'avoir à la fois des ions de faible et forte énergie lors de la gravure du diélectrique : 1) les ions de faible énergie favorisent le dépôt d'un polymère protecteur sur les flancs de la résine alors que 2) les ions très énergétiques permettent de conserver une bonne directionnalité de la gravure. Il est donc dans ce cas favorable de travailler à faible fréquence d'excitation du plasma (27MHz). Grâce aux trois fréquences accessibles sur le générateur Flex45DD™, l'utilisateur peut adapter finement le procédé aux contraintes particulières de l'étape de gravure considérée. Les trois générateurs sont capables de délivrer les puissances suivantes :

- Générateur 2MHz : 0 à 5000W
- Générateur 27MHz : 0 à 3000W
- Générateur 60MHz : 0 à 2500W

L'uniformité de gravure bord de plaque/centre de la plaque est un problème régulièrement observé : en effet, lorsque les gaz sont injectés au centre de la chambre, les espèces participant à la gravure sont fortement consommées au centre de la plaque avant d'arriver en bord de plaque. Leur concentration est donc plus importante au centre de la plaque qu'au bord ce qui conduit à une vitesse de gravure différente entre le bord et le centre de la plaque. D'autre part, les parois influence la composition du plasma sur les bords de la plaque. En effet les espèces radicalaires du plasma peuvent se condenser ou désorber des parois ce qui a un effet sur la concentration des espèces radicalaires au niveau des parois. Afin de remédier à ce problème, l'injection des gaz est uniformisée sur le réacteur Flex 45DD™. Pour ce faire, les gaz sont d'une part injectés à travers l'électrode supérieure : ils y sont injectés au bord et au centre de façon ajustable et en ressortent via des orifices régulièrement positionnés sur l'ensemble de la surface présente au dessus de la plaque. D'autre part, une option appelée «Tuning Gaz» en anglais permet d'injecter un faible débit d'oxygène ou de méthane en bord de plaque en complément des gaz principaux injectés à travers l'électrode supérieure. Ces gaz permettent d'ajuster la vitesse de gravure en bord de plaque et d'améliorer l'uniformité bord/centre.

L'électrode supérieure est par ailleurs chauffante et permet de travailler à des températures allant jusqu'à 120°C. De telles températures sont en effet un bon moyen de limiter le dépôt de résidus de gravure au cours du procédé. Ainsi, les dérives de procédés dues à la modification de l'environnement de gravure ou la défectivité due à la chute de particules sur la plaque sont diminuées. Cependant, les autres parties du réacteur exposées au plasma sont des zones plus froides que l'électrode supérieure et cela peut favoriser le dépôt de résidus de gravure pouvant donner lieu à des dérives de procédés à plus long terme.

Une autre particularité du réacteur Flex45DD™ est la présence d'anneaux de confinement en quartz qui, comme leur nom l'indique, permettent de confiner le plasma dans une zone très restreinte au dessus de la plaque à graver (Figure 2-3). Les parois ne sont pas ainsi directement en contact avec le plasma. Leur influence sur le déroulement de l'étape de gravure est donc largement minimisée et les problèmes de dérive de procédés généralement liés à leur modification progressive sont minimisés.

La pression dans la chambre de gravure est régulée en vide primaire de 10 mTorr à 500 mTorr dans des conditions d'utilisation standard grâce à une pompe turbo-moléculaire Edwards dont le débit maximum est de 2200l/s.

Pendant le procédé de gravure, la plaque est maintenue en place grâce à un porte substrat à contact électrostatique ou ESC pour « Electro Static Chuck » en anglais. Ce dernier est régulé en température de 20 à 80°C, typiquement 60°C par l'intermédiaire d'un gaz caloporteur. En effet, le

transfert thermique est assuré par un flux d'hélium inférieur à 3 sccm permettant d'atteindre une pression de 30 Torr en face arrière de la plaquette.

Dans ce type de réacteur, un plasma de nettoyage est effectué entre chaque gravure. Ce plasma de nettoyage étant effectué sans introduire de plaque dans le réacteur, il est appelé WAC pour « Waferless Auto-Clean » en anglais. C'est un plasma à base d'oxygène permettant de retirer les dépôts éventuels de fluorocarbone sur les parois.

2.III. Techniques de caractérisation

Après un bilan sur les techniques de caractérisation utilisées jusqu'à présent pour caractériser les SiOCH poreux sur le fond et les flancs de l'empreinte de la ligne de cuivre, les nombreuses techniques de caractérisation, qui ont été utilisées durant cette thèse, dont certaines ont été entièrement mises au point, seront décrites. La description des techniques de caractérisation se découpera en 4 parties : les analyses de surface, les analyses en volume, les observations morphologiques et les mesures électriques.

De nombreuses techniques ont été utilisées dans les études précédentes pour caractériser le SiOCH en couche mince. La déplétion en méthyle est caractérisée avec le FTIR en mode transmission, la composition de la surface est obtenue par XPS, l'ellipsométrie permet de connaître l'épaisseur, l'ellipsométrie porosimétrie donne accès à la porosité, l'XRR donne la densité et l'épaisseur et l'angle de contact donne une idée de l'hydrophobicité de la surface.

Pour la première fois avec les SiOCH, nous allons utiliser le FTIR en mode réflexion multiple pour caractériser plus précisément la présence d'eau dans le matériau. Ainsi, tout un travail de mise en place d'un protocole et un travail sur la pertinence des résultats à « t » effectué. De plus, nous allons utiliser l'EP dans un mode nouveau : la perméation. Cela permet de caractériser la perméation de la couche modifiée du SiOCH poreux qui n'avait pas été abordée jusqu'à présent. Finalement, les techniques de caractérisation habituelles, citées ci-dessus, seront aussi utilisées.

Très peu de techniques ont été utilisées jusqu'à présent pour caractériser la modification du SiOCH sur les flancs de l'empreinte de la ligne. Seul le LTM s'est intéressé à la composition de la surface des flancs de l'empreinte de la ligne en utilisant l'XPS [Pargon'04, Posseme'05a, Darnon'08]. Une seule étude réalisée durant ma thèse a utilisé le FTIR sur des lignes de cuivre séparées par du diélectrique [Ogawa'08]. Une étude a déjà été effectuée en utilisant l'EP sur des motifs, cependant, elle ne faisait que décrire la variation des spectres ellipsométrique sans obtenir plus d'informations [Posseme'08].

Au cours de ma thèse, j'ai optimisé la mesure XPS sur les flancs pour analyser seulement la composition du SiOCH. De plus, j'ai mis en place d'un protocole et effectué un travail d'évaluation de la pertinence des résultats obtenus. Finalement, j'ai mis au point et breveté une technique de caractérisation de la porosité et de l'hydrophobicité du SiOCH situé sur les flancs de l'empreinte de la ligne en mélangeant l'ellipsométrie porosimétrie et la scattérométrie.

2.III.1. Caractérisation de surface

Cette partie traitera des techniques caractérisations de surface des matériaux utilisés durant la thèse. Elle décrira leur fonctionnement et aussi les méthodes d'analyses et les limitations pour les principaux matériaux utilisés durant la thèse.

J'ai utilisé les moyens de caractérisation du LTM ainsi que leur savoir faire pour effectuer les mesures de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et d'angle de contact sur des pleines plaques. Par contre, j'ai optimisé une méthode d'analyses des flancs d'une ligne de diélectrique après gravure par XPS .

2.III.1.1. La spectroscopie à photoélectrons X

La spectroscopie XPS (« X-ray Photoelectron Spectroscopy ») ou ESCA (« Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ») est une technique d'analyse de surface (<10 nm) applicable à tous les solides [75, 123-127]. C'est une méthode non destructive qui permet la détection de tous les éléments, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Elle est quantitative et permet de déterminer la composition élémentaire de la surface d'un échantillon. La rugosité du matériau peut influencer l'analyse si elle est de l'ordre de grandeur de la profondeur analysée.

a. Principe de la technique

Un échantillon est irradié par un faisceau de photons X. Les niveaux de cœur d'énergie inférieure à l'énergie des rayons X incidents peuvent être ionisés et émettre un électron par effet photoélectrique. La mesure de l'énergie cinétique de ce photoélectron nous renseigne sur l'énergie de liaison du niveau électronique dont il est issu via la relation :

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

Avec $h\nu$ l'énergie des photons X (connue), E_l l'énergie de liaison de l'électron du niveau de cœur dont l'électron a été éjecté (référéncée par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon), E_c l'énergie cinétique de l'électron éjecté (mesurée lorsque l'électron peut sortir du matériau) et ϕ_{det} le travail de sortie du détecteur (constant).

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

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

Les spectres XPS sont principalement composés de plusieurs types de pics :

- Les pics des photoélectrons : ils correspondent aux photoélectrons émis par les niveaux de cœur. Intenses, étroits, ces pics sont ceux utilisés pour les analyses XPS. Ces pics sont référencés dans la littérature [124].
- Les pics satellites : ils proviennent des photoélectrons excités par les satellites de la source de rayons X si la source n'est pas monochromatique et rayonne à d'autres énergies que l'énergie principale. Les satellites de la source sont beaucoup moins intenses que le pic principal et sont connus. Les pics satellites sur les spectres XPS ont donc une amplitude beaucoup moins intense que les pics principaux et peuvent être corrigés numériquement.
- Les pics Auger : ils correspondent à l'émission d'électrons Auger lorsqu'un électron d'une couche supérieure prend la place d'un électron de cœur éjecté par photoémission. Ils sont facilement identifiables grâce aux tables et peuvent être utilisés en spectroscopie Auger. Leur énergie cinétique est indépendante de l'énergie de la source. L'énergie de liaison apparente sur le spectre XPS est donc dépendante de l'énergie de la source X utilisée.
- Les pics « shake-up » : la photo-ionisation sur un niveau profond, tel qu'une orbitale 1s, crée un état final avec une très grande énergie d'excitation dont une partie peut être

communiquée aux électrons résiduels de l'atome ionisé, notamment aux électrons de valence faiblement liés, et les exciter ou les « secouer » comme le suggère le terme image de « shake-up ». Ainsi, si un niveau inoccupé se trouve à une énergie suffisamment basse et proche des derniers niveaux occupés de l'atome ionisé, un électron occupant ces orbitales peut être excité et envoyé sur ce niveau inoccupé. L'énergie nécessaire ΔE à cette transition est alors à retrancher à l'énergie cinétique du photoélectron émis. Ce dernier est alors libéré avec une énergie cinétique distincte de celle du pic principal et plus précisément, inférieure d'une valeur ΔE . Ces pics satellites sont souvent observés pour les métaux de transition avec des niveaux d inoccupés qui peuvent accueillir ces transitions.

- Dans un métal, un plasmon est une oscillation de plasma quantifiée. Si on suppose que les ions sont fixes, et que les électrons peuvent se déplacer en bloc, il existe un excès de charges positives d'un coté du système et un excès de charge négative du coté opposé. Ces excès de charges constituent une force de rappel qui tend à les minimiser. Cependant, s'il n'y a pas de dissipation, l'énergie mécanique totale étant conservée, le centre de masse des électrons va effectuer des oscillations à une fréquence appelée fréquence de plasma ω_p . Ces oscillations de plasma se comportent comme des particules quantifiées appelées plasmons. Comme les énergies de ces particules sont de l'ordre de 10 à 20 eV dans les métaux, il n'existe pas de plasmons dans un métal à l'équilibre. Il est cependant possible d'exciter les modes de plasmons en utilisant des électrons ou des rayons X pour bombarder un film métallique suffisamment fin. Les photoélectrons ainsi créés peuvent céder de l'énergie aux plasmons. On les retrouve sur le spectre XPS à une énergie de liaison plus importante, générant l'apparition d'un pic supplémentaire correspondant à l'excitation des plasmons
- Le fond continu : il provient des collisions inélastiques subies par certains photoélectrons lors de leur parcours dans l'échantillon. Après avoir subi un certain nombre de collisions, quelques photoélectrons ayant perdus de l'énergie peuvent sortir de l'échantillon avec une énergie cinétique plus faible que le pic principal. Ainsi, la détection de ces photoélectrons augmente le signal de fond pour des énergies de liaison supérieures à celle du pic principal. Le nombre de collisions ainsi que l'énergie perdue à chaque collision étant aléatoire, ces électrons forment un fond continu.

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

b. Appareils de mesure utilisés

Deux équipements différents ont été utilisés pour effectuer les mesures XPS au cours de cette thèse. L'un est un équipement 200mm (appelé XPS200) tandis que l'autre (appelé XPS300) permet d'analyser à la fois des plaquettes 200 et 300mm avec une résolution angulaire. Etant donné que les plaquettes utilisés au cours de cette thèse ont un diamètre de 300mm, ils seront coupés en morceaux puis collés sur des substrats de silicium de 200mm afin d'être analysés dans l'XPS200. Ces deux équipements sont successivement décrits ci-après.

Équipement XPS200

L'équipement XPS200 (Figure 2-5) utilisé pendant cette thèse est connecté sur une autre plateforme de gravure que la Versys ; il permet donc de faire des mesures ex-situ (après remise à l'air) de morceaux de plaquettes 300mm gravées dans le réacteur Flex45TM. La chambre d'analyse XPS est équipée d'une source de photons X, d'un spectromètre de photoélectrons X (Fisons Surface systems ESCALAB 220i) et d'un système de chargement des substrats via une chambre de transfert connecté sur la plateforme de gravure. La chambre d'analyse est maintenue sous ultravide (autour de quelques 1.10^{-9} Torr) à l'aide d'une pompe ionique d'une capacité de 300 l.s⁻¹ et d'une pompe à sublimation de titane. Cette chambre permet d'analyser des plaquettes de silicium de 200 mm de diamètre avec un angle d'analyse de $45^\circ \pm 6^\circ$.

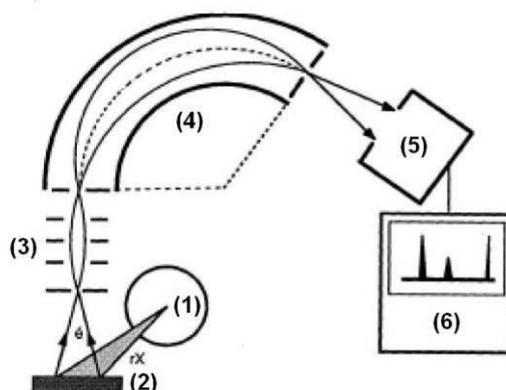


Figure 2-5 : Schéma d'un XPS avec 1) source X, 2) échantillon à analyser, 3) lentilles, 4) analyseur hémisphérique 5) détecteurs 6) système d'analyse des données

L'émission de rayons X est obtenue par le bombardement d'une anode métallique d'aluminium ou de magnésium avec des électrons énergétiques (à 15 keV dans le cas de nos mesures). Le spectre d'émission est constitué d'un large fond continu sur lequel se détache une raie d'émission très intense caractéristique, la raie Al K α à 1486,6 eV pour l'anode d'aluminium. Il est à noter que cette source n'est pas monochromatique.

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

Equipement XPS 300 mm

La chambre d'analyse XPS 300 mm est équipée d'une source de photons X, d'un spectromètre de photoélectrons X (Theta 300 de chez ThermoVG) et d'un système de chargement des échantillons. La chambre d'analyse ainsi que le spectromètre sont maintenus sous vide grâce à une pompe turbomoléculaire assistée par une pompe à sublimation de titane. Ces deux pompes permettent d'atteindre les pressions du domaine de l'ultra vide indispensables à la qualité de nos analyses XPS (de l'ordre de quelques 10^{-9} mTorr). Cependant, l'XPS 300 mm n'est pas connecté à la plateforme LAM Versys.

La source de photons X est une source monochromatique : une anode en aluminium est utilisée et la raie Al K α à 1486,6 eV est isolée grâce à la réflexion du faisceau de photons X sur un miroir de Bragg. Ce faisceau peut alors être focalisé en un spot allant de 20 à 400 μ m de diamètre.

Contrairement à l'XPS200 dont le détecteur collecte uniquement les électrons émis à 45° par rapport à la normale de la surface de l'échantillon, la configuration particulière du détecteur de photoélectrons de l'équipement 300 mm permet d'effectuer de façon simultanée l'acquisition des photoélectrons émis de 20 à 80° par rapport à la normale de l'échantillon. Le détecteur peut être découpé de 1 à 96 tranches de largeurs équivalentes représentant des tranches angulaires de collection des photoélectrons.

c. Profondeur d'analyse et poire d'émission des photoélectrons

Ce n'est pas la profondeur de pénétration des rayons X dans le matériau (qui est de l'ordre de 10 μ m) qui limite la profondeur d'analyse mais par la capacité du photoélectron à atteindre la surface comme le montre la Figure 2-6(a). La proportion de photoélectrons émis à la profondeur z et

atteignant la surface avec l'énergie cinétique initiale E_0 et un angle d'échappement θ est donnée par

: $\frac{I_0}{I} = \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos \theta}\right)$. On peut en d'autres termes considérer que le signal émis depuis la profondeur z

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

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

Les photoélectrons sont émis suivant la loi $\frac{I_0}{I} = \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos \theta}\right)$ avec un angle d'échappement θ par rapport à la normale à la surface du wafer donc aussi le sommet des motifs. Ainsi, les photoélectrons émis par les flancs des motifs suivent la loi $\frac{I_0}{I} = \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos(90^\circ - \theta)}\right)$. En prenant un angle de 45° pour l'analyseur, on obtient des intensités comparables pour le dessus et le flanc d'un motif comme cela est illustré dans Figure 2-6(b).

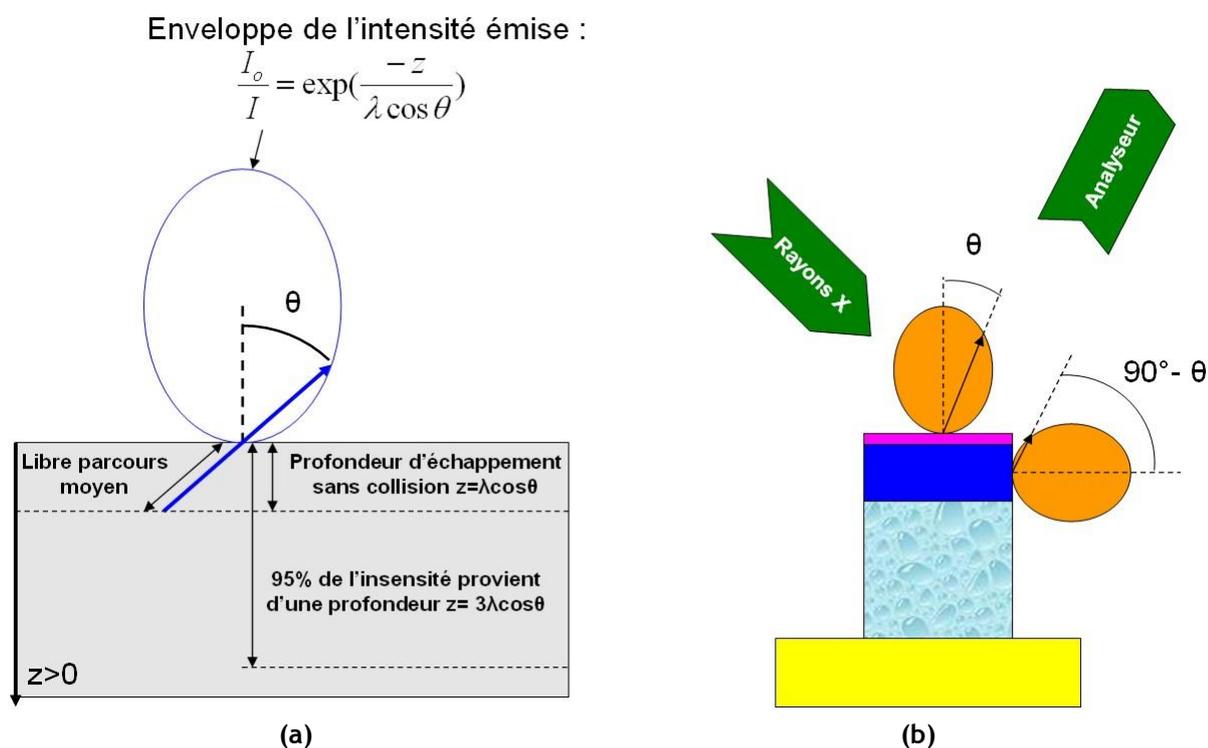


Figure 2-6 : (a) Définition du libre parcours moyen et (b) Schéma de principe de l'intensité des photoélectrons émise sur le dessus et le flanc d'une structure

d. Quantification chimique à partir d'un spectre XPS

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

Comme nous l'avons vu, pour un matériau A considéré comme homogène :

$$I_A = F\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} n_A T\lambda_{ox} = S_A n_A \text{ en posant } S_A = F\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} T\lambda_{ox}$$

S_A , appelé facteur de Scofield, dépend des caractéristiques de l'appareil utilisé et est propre à chaque élément et à chaque niveau électronique. Le facteur de Scofield référence égale à 1 est celui du niveau 1s du carbone. Le tableau 2-3 présenté ci dessous récapitule les facteurs de Scofield des principaux éléments utilisés au cours de ces travaux :

Tableau 2-3 : Facteur de Scofield des principaux éléments étudiés pour l'XPS

Elément	Facteur de Scofield
Si	0.817
O	2.93
C	1
N	1.8
F	4.43
Ti	7.91

La quantification XPS n'est pas absolue mais relative. Elle mesure les rapports stoechiométriques en pourcentage atomique. Si par ailleurs le matériau analysé contient de l'hydrogène et/ou de l'hélium, les pourcentages obtenus ne tiennent pas compte de la présence de ces éléments. La reproductibilité de la quantification est d'environ 3 % et la précision de l'ordre de 20 à 30 %. Même si l'imprécision sur les valeurs absolues des concentrations est importante, les variations relatives de celles-ci sont précises. De plus, dans le cas de couches non homogènes, la quantification donnée n'est pas directement une moyenne de la composition, car les éléments en surface contribuent plus au spectre XPS que les éléments sous la surface. La profondeur analysée dépend aussi de l'énergie de liaison entre les atomes.

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

- La détermination de la ligne de base : les signaux XPS caractéristiques reposent sur un fond continu non négligeable qu'il faut retrancher pour avoir une estimation la plus précise possible de l'aire du pic à calculer. Il est donc important de définir la ligne de base délimitant ce fond spectral. Nous avons choisi, pour nos études, de tracer une ligne de base Shirley. Pour chaque spectre, l'aire finale correspond donc à la surface délimitée par l'enveloppe du spectre, la ligne de base et les deux extrémités choisies de part et d'autre du pic.
- La décomposition spectrale : elle consiste à déterminer dans une enveloppe spectrale complexe la répartition des signaux élémentaires représentant les photoélectrons caractéristiques d'une orbitale, d'un atome et d'un environnement chimique donné. Cette décomposition nécessite de choisir un nombre défini de composantes pour lesquelles seront fixés ou calculés les paramètres suivants : la position en énergie de liaison, la hauteur du pic, la largeur à mi-hauteur et la forme du pic (gaussienne, lorentzienne ou combinée). L'aire de

chaque pic est déterminée en utilisant la combinaison linéaire d'une lorentzienne (largeur naturelle de la raie) et d'une gaussienne (tenant compte de l'élargissement instrumental). Une régression numérique permet d'ajuster certains paramètres comme l'énergie centrale, l'intensité et la largeur à mi-hauteur de chaque pic. Le protocole suivi pour la décomposition spectrale des spectres XPS effectués sur les diélectriques étudiés sera détaillé à la fin de ce paragraphe.

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

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

La somme des concentrations de tous les éléments est égale à 100 %.

e. Analyse topographique chimique

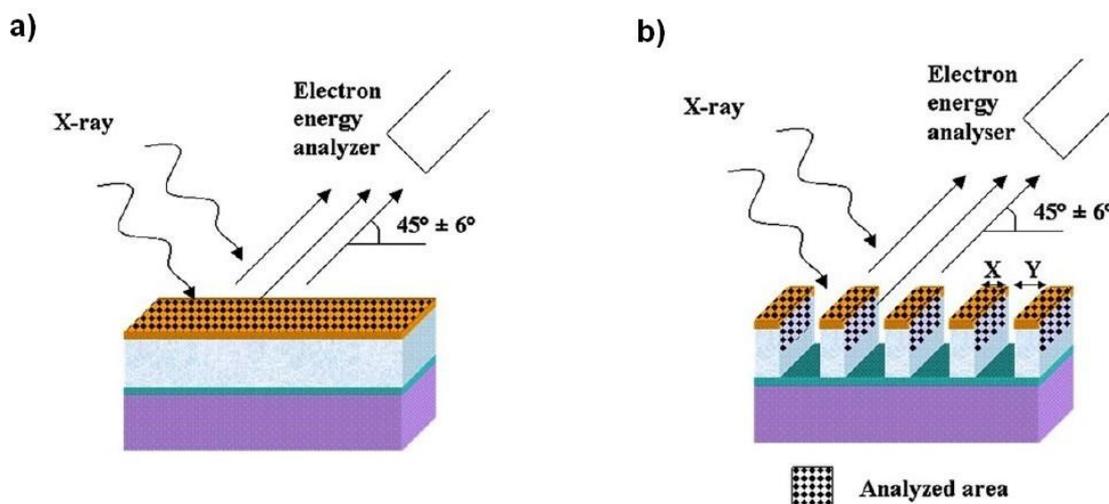


Figure 2-7 : Méthode d'analyse XPS utilisée par Pargon et Al. et Darnon et Al. [128, 129]

Une méthode expérimentale, appelée « analyse topographique chimique » a été développée au laboratoire afin de séparer les contributions provenant des flancs, des fonds et des sommets de structures grâce à une mesure XPS. Les méthodes utilisées sont :

- la méthode de compensation des effets de charge à l'aide d'un canon à électrons [130] mais cette technique n'est pas adapté dans notre cas car elle ne permet pas d'analyser les matériaux isolants.
- la méthode de la soustraction de différentes zones analysées [47, 128, 129, 131]. La Figure 2-7 illustre la méthode : La contribution du masque dur mesuré en pleine plaque (a) est soustraite à la contribution du flanc et du masque dur situé au dessus des motifs (b). Cependant cette méthode ne réussit pas à isoler la composition du flanc d'une couche par rapport à une autre.

Pour réussir à différencier la composition du flanc du SiOCH du flancs du SiO₂ et du TiN nous avons amélioré la technique en utilisant la soustraction de différentes zones analysées.

Un réticule spécial « masque XPS » a été dessiné pour ces analyses. Il s'agit de carrés de 21mm de côté comprenant 49 zones de formes carrées elles aussi de 3mm de côté. Dans chacune des zones, on peut trouver des réseaux de tranchées ou de trous de largeur et de périodes différentes mais aussi une zone dite « masque » avec uniquement le matériau du masque et une zone dite « ouverte » avec uniquement le silicium massif. Le diamètre maximal de focalisation du faisceau de rayons X étant de 400 μm , il est donc possible d'analyser uniquement une seule zone à la fois (carré de 3x3 mm). Le signal enregistré est une moyenne statistique caractéristique des photoélectrons émis par l'ensemble des structures identiques présentes dans la zone visée.

Comme nous n'avons vu au paragraphe 2.III.1.1.c il faut placer l'axe de l'analyseur sur l'angle $\theta=45^\circ$ pour avoir des intensités d'émissions égales sur le dessus et les flancs des motifs. L'axe central de l'analyseur en énergie est fixé à 50° par rapport à la normale à la plaquette. La gamme angulaire de l'analyseur de photoélectrons va de 20° à 80° . En la découpant en 8 tranches angulaires, on peut alors ne prendre que celle centrée sur 46.75° avec une largeur de $\pm 3.75^\circ$.

Nous allons nous placer dans le mode dit « perpendiculaire » dans lequel les tranchées sont perpendiculaires au plan de l'analyseur (Figure 2-8).

La méthode d'analyse des données consiste à soustraire la mesure faite dans une zone où seul le masque de TiN et le flanc de SiO_2 est mesuré (ZE) à une autre zone où le masque et le flanc de SiO_2 et du low-k sont mesurés (ZL) afin d'obtenir la composition du flanc du diélectrique seulement. Cette méthode fait l'hypothèse que la composition du masque c'est-à-dire le dessus du TiN et le flanc du SiO_2 dans les réseaux avec des lignes resserrées dite Zone Etroite (ZE) et celles des lignes espacées dite Zone Large (ZL) sont identiques.

Il faut choisir les hauteurs des couches de matériaux et les zones à mesurer afin d'obtenir :

- Pour la zone étroite : la mesure du masque de TiN et le flanc de SiO_2 seulement. La hauteur de SiO_2 et de TiN doit être égale à l'espace entre les motifs de la zone.
- Pour la zone large : la mesure de masque de TiN et des flancs de SiO_2 et du low-k diélectrique mais sans voir le fond de la tranchée. La hauteur totale de l'empilement doit être égale à l'espace entre les motifs de la zone.
- Pour les deux zones : La largeur des motifs doit être la même dans les deux zones mesurées. De plus, afin de déterminer la composition des flancs du diélectrique avec plus de précision, il faut augmenter le signal provenant du diélectrique. Pour cela, il faut que la largeur du motif soit la plus petite possible vis-à-vis du pas du réseau.

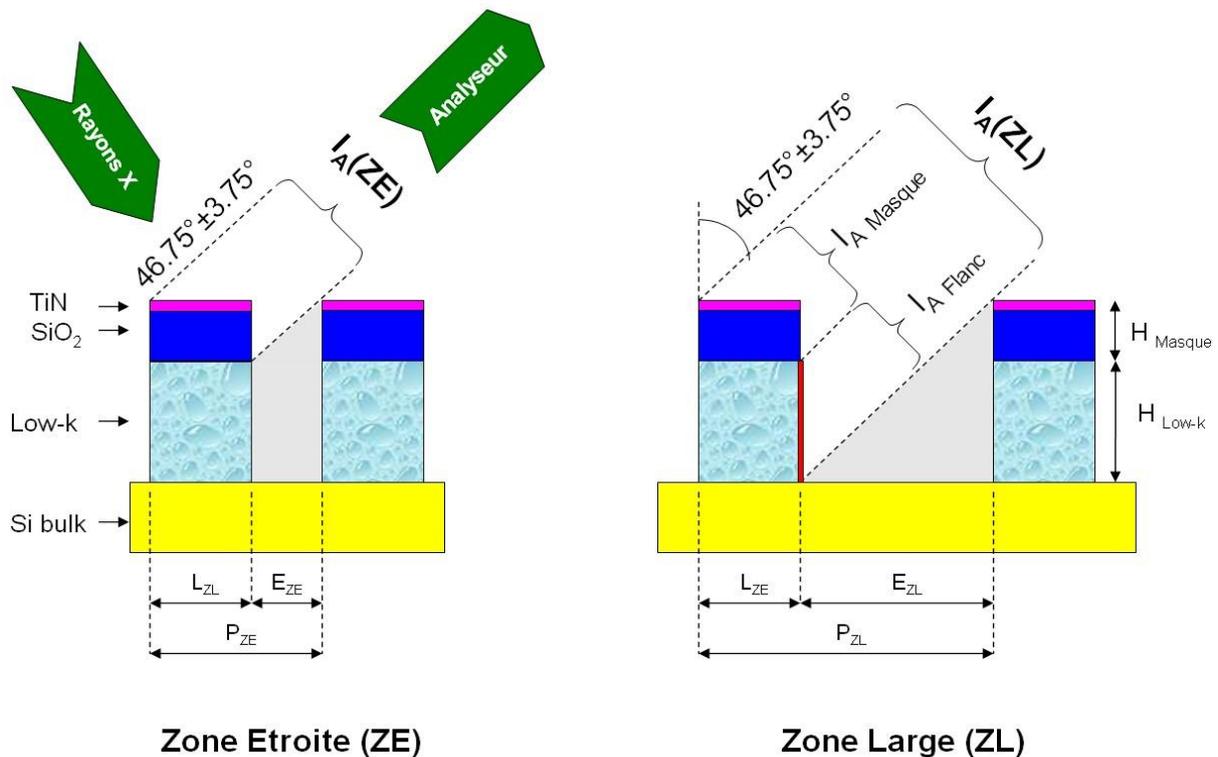


Figure 2-8 : Technique d'analyse topographique chimique par XPS

Au vue des réseaux disponibles sur le réticule XPS, nous avons choisi les zones 14 ($E_{ZE} = 140\text{nm}$, $L_{ZE} = 200\text{nm}$) et 30 ($E_{ZL} = 600\text{nm}$, $L_{ZL} = 200\text{nm}$) respectivement en tant que Zone Etroites et Zones Grandes. Les épaisseurs des différents masques TiN et SiO₂ sont respectivement 15 nm et 125 nm et l'épaisseur du low-k est de 670 nm.

La composition du flanc du low-k est calculée de la manière suivante :

- Il faut soustraire les lignes de base de l'ensemble des spectres avant de commencer le traitement des données.
- Etant donné que la densité des motifs est différente dans les Zone Grandes et Etroites, il faut en tenir compte pour calculer l'intensité des photoélectrons provenant du masque de TiN et des flancs de SiO₂ dans la Zone Grande :

$$I_A(\text{Masque}) = I_A(\text{ZE}) * \frac{P_{ZE}}{P_{ZL}}$$

Avec P_{ze} la période de la zone étroite et P_{ZL} la période de la zone grande.

- Il faut calculer l'intensité provenant du flanc du low-k pour chaque élément. Pour un élément A :

$$I_A(\text{Flanc}) = I_A(\text{ZL}) - I_A(\text{Masque})$$

$$I_A(\text{Flanc}) = I_A(\text{ZL}) - I_A(\text{ZE}) * \frac{P_{ZE}}{P_{ZL}}$$

- Il faut quantifier la concentration de chaque élément A par rapport à l'ensemble des éléments détectés :

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

Prenons l'exemple de l'élément titane mesuré sur une plaquette dans les zones 14 (ZE) et 30 (ZL) après gravure de l'empreinte de la ligne de cuivre dans le diélectrique (Figure 2-9). On peut observer que l'intensité du titane provenant du flanc du diélectrique ($I_{Ti}(\text{Flanc})$) est presque nulle. Ce résultat est normal puisque le titane est principalement localisé sur le masque de TiN et non sur les flancs du diélectrique excepté celui qui se dépose s'y dépose lors de la gravure. Il est donc difficile de déterminer une concentration d'un élément lorsqu'il est en très faible quantité puisque qu'il sera de l'ordre de grandeur de la précision de la mesure, c'est-à-dire l'ordre de 5%.

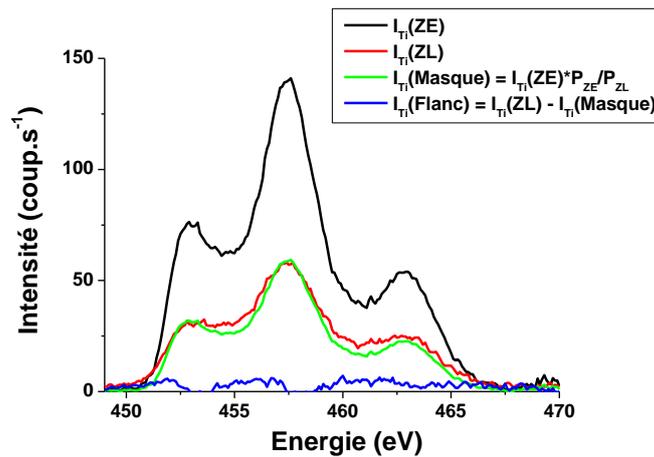


Figure 2-9 : Spectre du Ti2p mesuré par XPS sur les z14 (ZE) et z30(ZL)

Cette technique permet de quantifier la concentration des éléments mais pas de déterminer l'environnement chimique de chacun. En effet, la charge variant légèrement en fonction de la hauteur sur les flancs, il est difficile d'identifier avec précision les liaisons.

f. Analyse XPS de SiOCH poreux et de TiN en pleine plaque

Le SiOCH après dépôt

Comme il a été précédemment évoqué (2.III.1.1.a), l'acquisition du spectre d'un matériau isolant s'accompagne d'une accumulation de charges positives à sa surface, créant ainsi un potentiel de surface qui induit un déplacement du spectre (appelé effet de charge) vers les énergies de liaisons croissantes. Si l'échantillon isolant est parfaitement homogène, le déplacement des énergies de liaison peut être supposé identique sur tout le spectre. On peut alors identifier un pic et fixer sa position pour calibrer l'ensemble du spectre. Pour cette étude, nous avons décidé systématiquement de fixer la position du pic O1s de l'oxygène à 533,5 eV, valeur de l'énergie de liaison du pic dans les SiOCH [130]. Ainsi, tous les spectres XPS présentés par la suite auront préalablement été décalés de façon à ce que le pic O1s soit à 533,5eV.

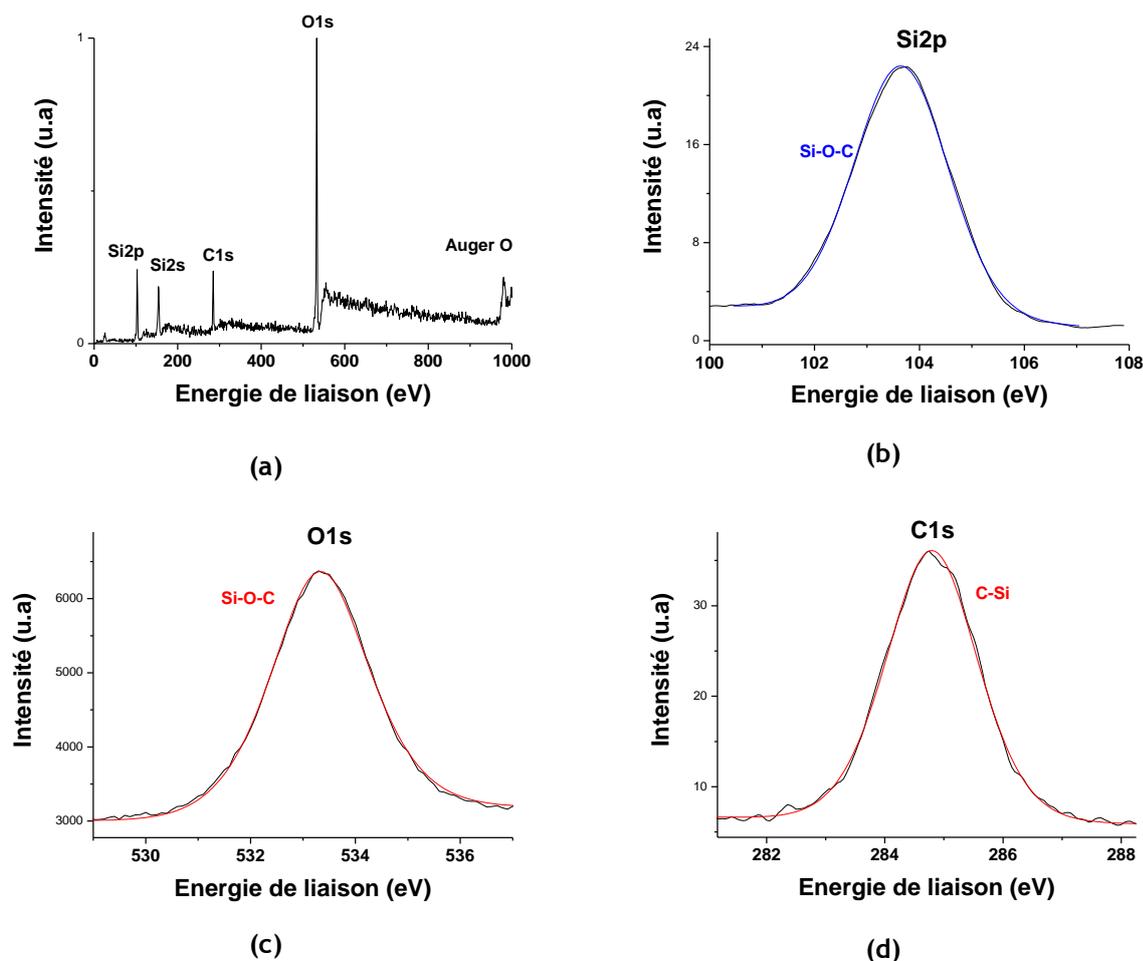


Figure 2-10 : spectres XPS (a) large, (b) Si2p, (c) O1s et (d) C1s du SiOCH après dépôt

La Figure 2-10(a) représente un spectre large de 0 à 1000 eV de SiOCH tel qu'il est déposé. Il met en évidence que ce matériau est composé de carbone, silicium et oxygène, tout en gardant à l'esprit qu'il contient entre 45 et 50% d'hydrogène indétectable par XPS. Une analyse détaillée de chaque élément permet d'identifier la position des pics caractéristiques du matériau après dépôt : le silicium est positionné à 103,6eV et le carbone à 285,2 eV. La quantification obtenue des éléments détectés est 40% d'oxygène, 24% de carbone et 36% d'oxygène.

Le SiOCH après une gravure ou un post-traitement dans la flex45DD

De nouvelles contributions apparaissent sur le spectre XPS large de SiOCH après exposition à un plasma (gravure ou post gravure) dans le réacteur Flex45™. Après un plasma fluorocarboné en $C_4F_8/CF_4/Ar/N_2$ ou un post traitement, les analyses XPS révèlent l'apparition de contribution supplémentaires telles que celle du fluor et d'azote. De nouvelles contributions sont également présentes sur les spectres détaillés Si2p et C1s.

Ces nouvelles contributions ainsi que celles déjà détectées dans le matériau SiOCH tel qu'il est déposé sont récapitulées dans le tableau 2-4 avec la position de leurs pics [54, 130, 132, 133].

Tableau 2-4 : Energies de liaison des différents éléments pouvant être détectés à la surface du SiOCH

Niveau de cœur	Liaison chimique	Energie de liaison (eV)
Si2p	SiOC	103,6
	SiOF	104,5

C1s	C-C	285
	C-Si	285,2
	C-N	286
	C-CF _x	287
	CF	289
	CF ₂	290,1
	CF ₃	293,2
N1s	N-Si	399,5
	N-C	401
O1s	SiOC	533,5
F1s	F-Si	687,3
	F-C	688,5

La Figure 2-11 représente, par exemple, les spectres du niveau de cœur C1s après gravure de SiOCH. La décomposition du pic C1s [130, 132] après le procédé de gravure en plasma fluorocarboné, montre que la surface est fortement fluorée. Pour ce spectre, six nouvelles contributions sont observées. Leurs énergies de liaison sont 293,2 eV, 290,1 eV, 289 eV, 287eV, 286 eV et 285 eV correspondant au carbone respectivement dans un environnement chimique CF₃, CF₂, CF, C-CF_x, CN et CC. Ces pics sont la signature d'une couche fluorocarbonée (FC) formée en surface. Pour les matériaux SiOCH, les liaisons de type C-Si provenant du matériau déposé sont toujours observées à 285 eV pour le SiOCH (dans ce cas elle est confondue avec la liaison C-C)

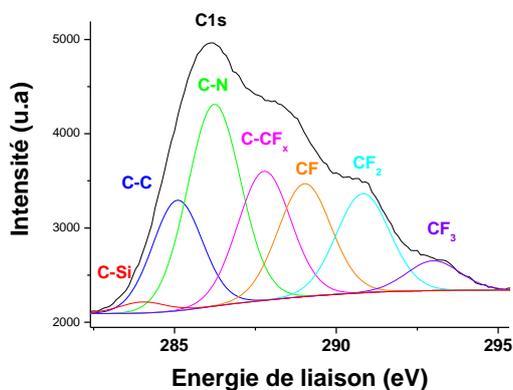


Figure 2-11 : spectre XPS du niveau de cœur C1s du SiOCH après gravure

Le TiN après dépôt

La Figure 2-12-a représente un spectre large de 0 à 1000 eV du TiN après dépôt. Il met en évidence que ce matériau est composé de titane (24%), d'azote (23%). Il est oxydé d'où la présence d'oxygène (33%) avec une pollution de surface en carbone (20%).

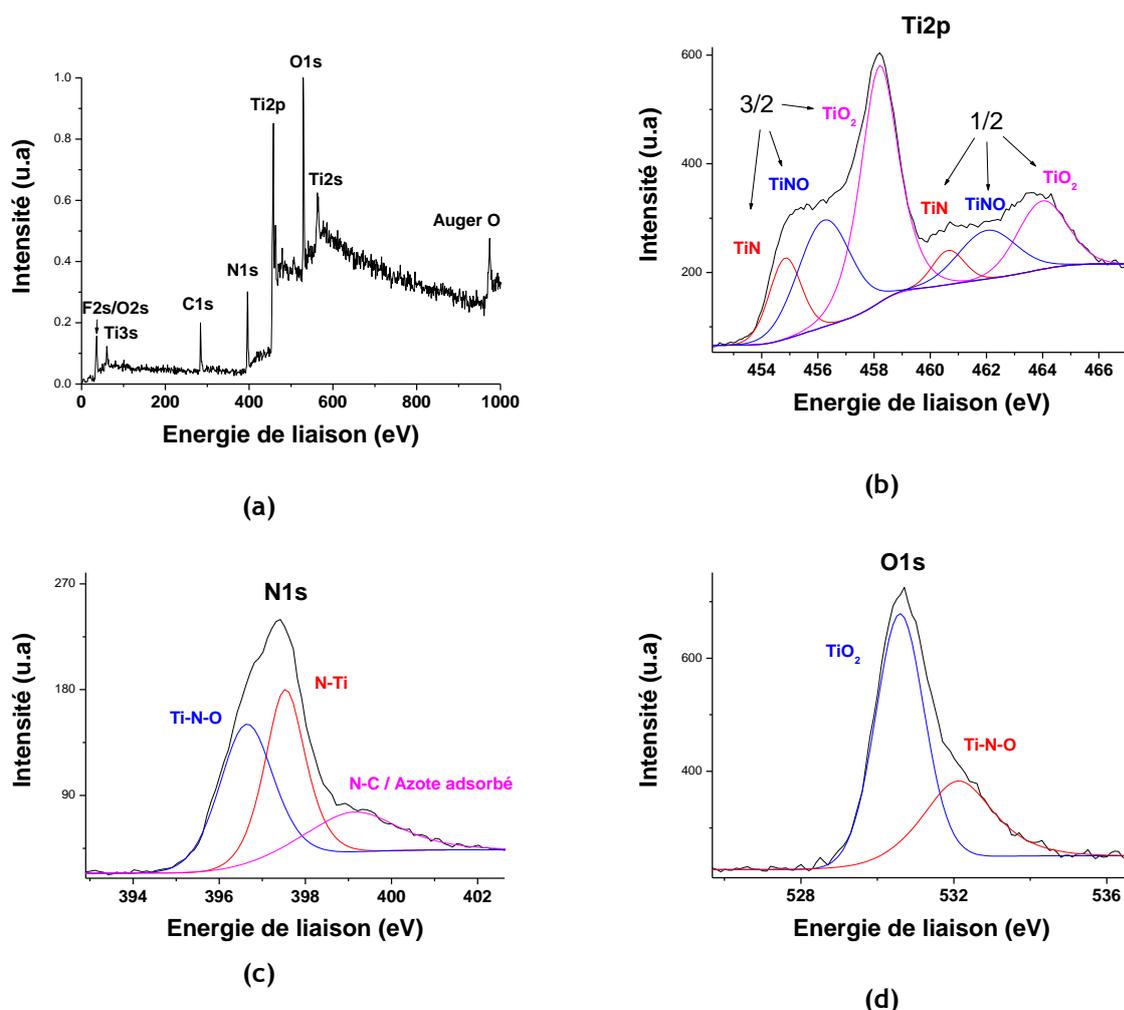


Figure 2-12 : spectre XPS (a) large, (b) du Ti2p, (c) N1s, (d) O1s du matériau TiN après dépôt

La décomposition du pic de titane (Figure 2-12-b) a été faite en fixant un décalage de 5,8 eV entre les composantes 1/2 et 3/2 des niveaux de cœur Ti2p. La position des pics donnée dans la suite correspond à la position du pic 3/2. Un pic est observé sur le titane à 455,5 eV, il est attribué à la liaison TiN [134]. Le pic à 456,6 eV est attribué à la liaison TiNO [135] et celui localisé à 458,3 eV est quand à lui dû à la liaison TiO₂ [135].

Sur le spectre du niveau de cœur N1s (Figure 2-12-c), on peut voir deux pics avec là aussi une dissymétrie à plus haute énergie de liaison. Le pic principal à 397,5 eV est attribué aux liaisons Ti-N, et celui à 396,5 eV à l'environnement O-Ti-N [136]. L'origine de la queue est là encore très discutable, et attribuée à des liaisons N-C [137], à de l'azote adsorbé à la surface [135, 138], ou à une queue de perte d'énergie des électrons [136].

Le spectre du niveau de cœur O1s (Figure 2-12-d), peut être décomposé en deux contributions. La première est attribuée à la liaison TiO₂ à 530,9 eV [136]. La seconde provient de la liaison Ti-N-O localisée à 532,2 eV [136].

Le TiN après gravure ou un post traitement dans le réacteur flex45DD

De nouvelles contributions apparaissent sur le spectre XPS large de TiN après gravure en plasma fluorocarboné ou les différents post traitements dans le réacteur Flex45™. On voit apparaître la contribution du fluor. De nouvelles contributions sont également présentes sur le carbone.

Tous ces nouvelles contributions sont rassemblées en plus de celles déjà indiquées dans le paragraphe ci-dessus [39, 66, 139].

Tableau 2-5 : Energies de liaison des différents éléments pouvant être détectés à la surface du TiN

Niveau de coeur	Liaison chimique	Energie de liaison (eV)
C1s	C-C	285
	C-N	285
	C-CF _x	287,1
	CF	289
	CF ₂	291,1
	CF ₃	293,2
N1s	N-Ti	397.5
	ONTi	396.5
Ti2p 3/2	TiO ₂	458.3
	TiNO	456.6
	Ti-N	455.5
O1s	TiNO	532.2
	TiO ₂	530.9
F1s	F-C	688,5
	F-Ti	685.9

Nous venons de voir au cours de cette section comment analyser les principaux matériaux utilisés au cours de cette thèse (SiOCH, TiN), qu'ils soient déposés en couches minces ou situés sur les flancs de l'empreinte de la ligne.

2.III.1.2. Angle de contact

a. Définition du mouillage

Lorsqu'un liquide entre en contact avec une surface (ou un autre liquide non miscible), un grand nombre de forces microscopiques agissent et permettent ou non sa mouillabilité sur la surface. Ces forces sont de quatre types :

- Liaison covalente : Ce type de liaison est le plus intense qui puisse exister entre deux atomes. Les électrons d'un atome sont répartis sur plusieurs orbitales. La forme la plus stable est celle où l'orbitale la plus externe est complète (2 ou 8). Dans le cas d'une liaison covalente, des atomes voisins vont mettre en commun leurs électrons célibataires compléter l'orbitale la plus externe.
- Liaison ioniques : Il existe une deuxième façon de posséder une orbitale externe complète. C'est de gagner ou de perdre juste le nombre nécessaire d'électrons pour qu'elle soit complète. Les propriétés des liaisons ioniques sont presque aussi puissantes que les liaisons covalentes, mais la liaison ne s'effectue pas dans une direction privilégiée.
- Liaison hydrogène (ou liaison polaire) : La charge partielle (dans les liaisons covalentes et ioniques, elles sont complètes) positive d'un atome peut attirer la charge partielle négative d'un autre atome dans une autre molécule. Il va s'établir une liaison, bien plus faible que les précédentes, mais néanmoins réelle. Cette liaison porte le nom de liaison hydrogène quand la charge partielle positive est portée par un atome d'hydrogène.

- Liaison de Van der Waals : C'est la liaison la plus faible de toute. Dans une liaison covalente, la paire d'électron se déplace. Les deux atomes vont donc porter en alternance et de façon transitoire, une charge positive et une charge négative. Une autre molécule va donc être très faiblement attirée par cette charge transitoire.
- liaison hydrophobe (ou liaison apolaire) : Cette liaison est en réalité une non liaison, c'est une conséquence de la liaison polaire. Dans un liquide polaire, les molécules vont tenter d'établir le maximum de liaisons entre elles. La stabilité maximale est obtenue quand toutes les charges partielles sont impliquées dans une liaison polaire. Si des molécules apolaires sont rajoutées à la solution, leur présence perturbe la formation de ce réseau de liaisons et elles vont en être rejetées, en se regroupent de façon à minimiser le nombre de liaisons perdues par les molécules polaires. Tout ce passe donc comme si les molécules apolaires s'attiraient, en fait ce sont les molécules polaires qui les repoussent.

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions inter-faciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par γ_{sl} , γ_{sv} , γ_{lv} sur la Figure 2-13.

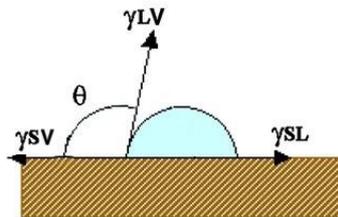


Figure 2-13 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide

A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young : $\gamma_{LV} \cos(\theta) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$

Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être lisse, homogène et plan. Elle présente un angle d'équilibre avec ce support noté θ .

b.Appareillage et méthodes de mesures d'angles de contact

L'équipement utilisé pour caractériser les angles de contact est un Krüss DSA 10 (Figure 2-14). Le seul liquide utilisé au cours de notre étude est l'eau qui est polaire et donne une information sur l'hydrophobicité de la surface mais ne permet pas de calculer à lui seul les énergies de surfaces.

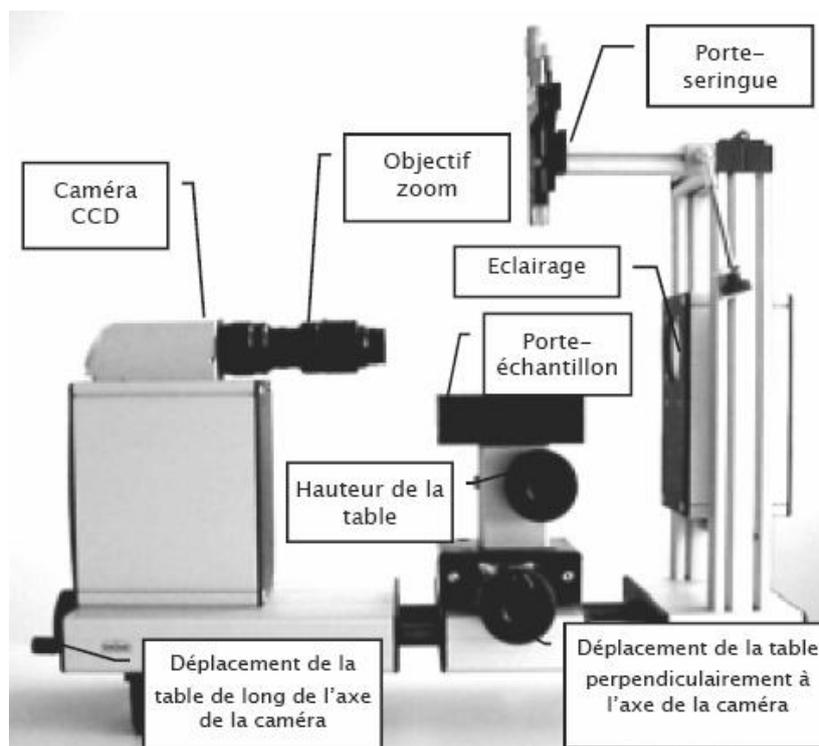


Figure 2-14 : Configuration de base du DSA 10-Face avant

Plusieurs paramètres doivent être contrôlés avant de commencer les expériences comme : l'éclairage, le contraste, la netteté de l'image, l'agrandissement et le volume de la goutte. La méthode dite de la goutte pendante a été utilisée. Une goutte pendante de $3\mu\text{L}$ d'une seringue est abaissée jusqu'au contact avec la surface à mesurer. Ensuite la seringue est retirée puis une image transversale de la goutte déposée sur la surface est tout de suite enregistrée.

Deux méthodes, adaptées en fonction de la gamme d'angle, ont été utilisées pour mesurer les angles de contact. Pour les angles inférieurs à 30° , c'est la méthode de l'équation de cercle qui est utilisée. Le contour de la goutte est mathématiquement corrélé à la forme d'un segment de cercle. De ce fait, tout le contour de la goutte est évalué et pas uniquement la zone d'intersection avec la ligne de base. Alors que la méthode des tangentes permet de mesurer les angles supérieurs à 30° .

L'angle de contact du SiOCH tel qu'il est déposé est de 101° mais diminue à 32° après une gravure en plasma fluorocarbonée. Cette technique permet d'avoir une information sur l'hydrophobicité de la surface d'un matériau déposé en couche mince sur une plaquette. Elle ne permet en aucun cas d'avoir la profondeur de la couche qui est devenue hydrophile.

2.III.2.Caractérisation en volume

Cette partie traitera des techniques caractérisations en volume des matériaux utilisé durant la thèse. Elle décrira leur fonctionnement et donnera aussi les analyses des principaux matériaux utilisé durant la thèse.

Pour pouvoir analyser la modification en pleine plaque, j'ai utilisé les moyens de caractérisation du CEA-LETI-MINATEC et du LTM ainsi que leur savoir faire pour l'ellipsométrie spectroscopique et porosimétrie, la spectroscopie infrarouge en mode transmission, et la réflectométrie à rayon X. J'ai aussi utilisé la spectroscopie infrarouge en mode de multi-réflexion interne qui n'avait été utilisé auparavant pour le SiOCH poreux.

Pour pouvoir analyser la modification sur les flancs du diélectrique, j'ai mis en place au sein du LTM de nouvelles techniques de caractérisation sur des motifs utilisant la spectroscopie à infra

rouge en mode transmission ainsi que l'ellipsométrie porosimétrique associé à la scatérométrie. Cette dernière technique qui est prometteuse a fait l'objet d'un dépôt de brevet.

2.III.2.1.Spectroscopie à infra rouge

a.Description de la technique

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR pour « *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy* ») est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé [140-142]. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

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

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et de ses symétries. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, pour un matériau de composition chimique et de structure donnée, il correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Pour interpréter les bandes observées, il faut se référer aux différents modes de vibration donnant lieu à une résonance. On distingue deux types de vibrations : les vibrations d'élongation (« *stretching* ») et les vibrations de déformation (« *bending* »). Pour un système à trois atomes non alignés, on a deux modes de vibrations d'élongation et donc deux fréquences : une vibration symétrique (ν^s) et une asymétrique (ν^{as}). Pour les vibrations de déformation, on distingue les déformations dans le plan : rotation (« *rocking* », β) ou cisaillement (« *scissoring* », δ) ; et les déformations hors du plan : balancement (« *wagging* », ω) et torsion (« *twisting* », τ). Ces déformations sont schématisées sur la Figure 2-15.

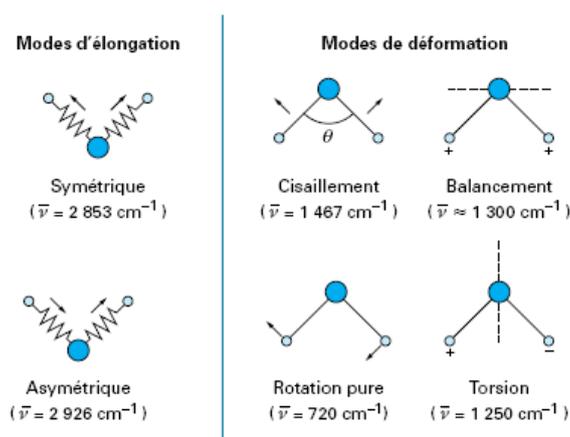


Figure 2-15 : Modes de vibration pour un système à trois atomes non alignés : exemple des vibrations localisées d'un groupement CH_2 [140]

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'intensité lumineuse transmise à travers cet échantillon. La Figure 2-16 représente un spectromètre à transformée de Fourier en mode transmission. L'élément principal d'un spectromètre à transformée de Fourier est l'interféromètre de

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

Le spectromètre utilisé pour l'étude est un Bruker IFS-55. Deux modes de fonctionnement ont été utilisés, un mode transmission (T-FTIR pour Transmission) et un mode à réflexions internes multiples (MIR-FTIR pour Multi Internal Reflection).

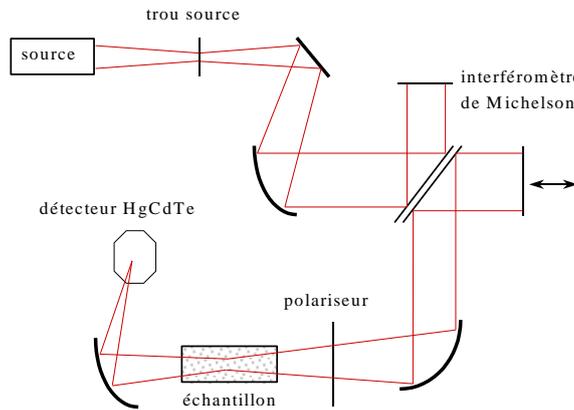


Figure 2-16 : Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission (T-FTIR)

Dans le mode T-FTIR, le faisceau traverse la plaquette une seule fois avant d'être focalisé sur un détecteur DTGS. La plage d'analyse IR va de 400 à 4000 cm^{-1} et l'acquisition, moyennée sur 32 mesures, est effectuée avec une précision de 2 cm^{-1} .

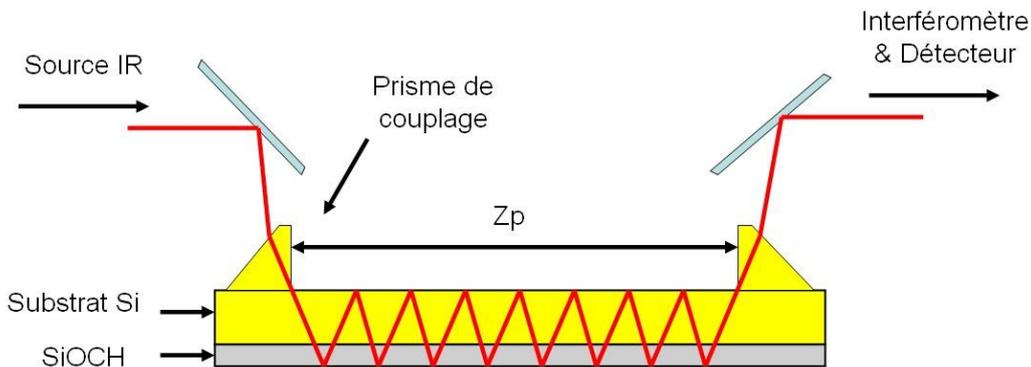


Figure 2-17 : Schéma du montage d'un échantillon en mode MIR-FTIR

Dans le mode MIR-FTIR (Figure 2-17), le faisceau IR polarisé (mode S) est couplé au substrat grâce à deux prismes en silicium. Les prismes sont apposés contre la face arrière du substrat aussi en silicium afin d'augmenter le couplage en mettant en contact le même matériau. Les substrats que l'on utilise doivent avoir leurs deux faces polies afin de limiter la diffraction entraînant une perte de signal. Le domaine spectral analysé est limité par la bande passante du Si, c'est-à-dire de 1800 à 5000 cm^{-1} . La sensibilité de ce mode dépend de la distance entre les deux prismes car elle détermine le nombre de réflexion dans l'échantillon donc la longueur du chemin optique dans le matériau analysé.

Comme le montre la Figure 2-18, les prismes sont espacés de $Z_p = 6.5\text{ cm}$ et le faisceau est incident entre dans l'échantillon avec un angle de $\theta = 34^\circ$. Sachant que l'épaisseur d'une plaquette de silicium est d'environ $E = 775\text{ }\mu\text{m}$, le nombre de fois que le faisceau IR travers la plaquette est

de $N = \frac{Z_p}{x} = \frac{Z_p}{E \cdot \tan \theta} = 110$. Le MIR-FTIR est environ 110 fois plus sensible que le T-FTIR puisque dans ce mode ci, le faisceau ne travers qu'une seule fois la plaquette.

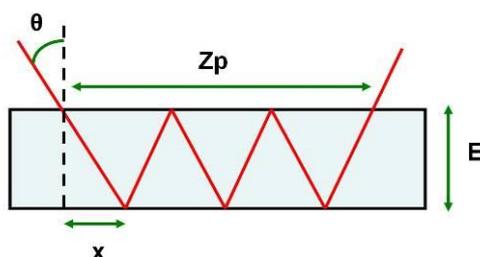


Figure 2-18 : Trajet du faisceau à travers la plaquette en mode MIR-FTIR

Cette gamme spectrale est détectée par un détecteur HgCdTe refroidi par azote liquide [143, 144]. La plage d'analyse IR va de 2000 à 5000 cm^{-1} et l'acquisition, moyennée sur 200 mesures, est effectuée avec une précision de 2 cm^{-1} .

La chambre d'analyse se trouve sous flux d'azote afin d'enlever le CO_2 et l'eau qui contribue au spectre mais aussi pour conserver une atmosphère stable et reproductible au cours du temps. L'acquisition des spectres infrarouges est réalisée en transmittance. La transmittance T (exprimée en %) est telle que $T=S/S_0$, où S et S_0 représentent respectivement les intensités du faisceau infrarouge incident et transmis. On remonte à l'absorbance A par la relation :

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

La loi d'absorption de l'intensité lumineuse par une substance dans un domaine spectroscopique quelconque suit la loi de Beer-Lambert. Cette loi relie l'absorption de la lumière à la concentration de la substance à analyser par la relation [140]:

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

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

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

De plus, des réflexions parasites peuvent avoir lieu aux différentes interfaces et créer des interférences qui se retrouvent dans le spectre FTIR sous la forme d'une ligne de base. On soustrait cette ligne de base par une courbe de type « *spline* » (fonction définie par morceaux par des polynômes).

Lorsque des matériaux sont homogènes et d'épaisseurs différentes, la comparaison est simplifiée par une normalisation des spectres par l'épaisseur du matériau. Cependant, pour des matériaux non homogènes, une telle normalisation est incorrecte et les spectres doivent être comparés sans normalisation. Dans le mode T-FTIR, le silicium de la plaquette a des vibrations dans la zone étudiée sur le diélectrique. Afin de supprimer la contribution du silicium au spectre du SiOCH déposé sur la plaquette de silicium, nous avons mesuré et soustrait le spectre T-FTIR de la même plaquette de silicium mesurée avant le dépôt du diélectrique.

b. Caractérisation du SiOCH poreux après dépôt

Le matériau SiOCH poreux a été analysé en volume par FTIR. Sur le spectre FTIR de ce matériau (Figure 2-19), on discerne plusieurs bandes d'absorption caractéristiques. La bande d'absorption principale est située entre 950 et 1400 cm^{-1} . Cette bande présente un pic majoritaire ($\sim 1040\text{ cm}^{-1}$), et un épaulement ($\sim 1130\text{ cm}^{-1}$) qui correspondent aux liaisons Si-O-Si dans différentes configurations [39, 142]. Un pic d'absorption à 1275 cm^{-1} est représentatif de liaisons Si-CH₃. On voit également sur le spectre FTIR une bande d'absorption entre 650 cm^{-1} et 950 cm^{-1} attribuée principalement aux liaisons Si-(CH₃)_n (avec n compris entre 1 et 3). Enfin, un pic d'absorption à 2970 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons C-H dans les groupements méthyle [142]. Plus de détails sur les modes de vibration des liaisons associés aux pics d'absorbance sont donnés dans la littérature [37, 142, 145].

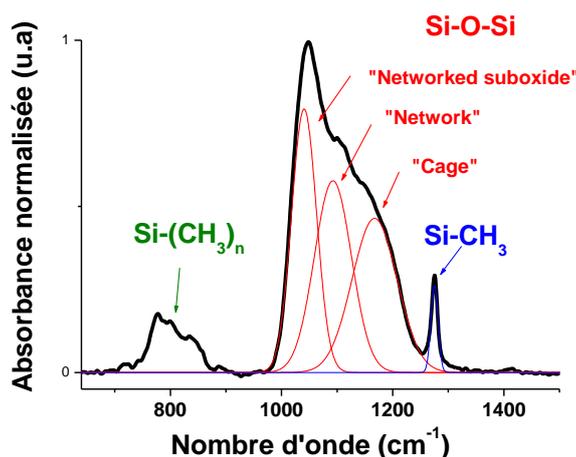
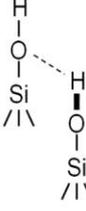


Figure 2-19 : spectre FTIR du SiOCH avant gravure

Grill et Al. ont proposé une décomposition du pic SiOSi par trois gaussiennes, correspondant aux liaisons de type cage (« *cage* »), réseau (« *network* ») et sous oxyde en réseau (« *networked suboxide* ») aux positions 1135 , 1063 et 1023 cm^{-1} respectivement [37]. Ces positions correspondent à des angles Si-O-Si décroissants. Sur la Figure 2-19, on a représenté la décomposition du pic SiOSi avec cette décomposition. Une gaussienne est également utilisée pour quantifier le pic Si-CH₃. Ce protocole de décomposition est controversé, et nous ne nous attarderons donc pas sur l'identification précise de la structure de la matrice du matériau.

Le FTIR permet d'autre part de détecter la présence de liaison hydroxils (O-H) provenant de l'eau et/ou de liaisons silanols (cf Tableau 2-6). Le mode T-FTIR n'étant pas assez sensible (Figure 2-21), il est préférable d'utiliser le mode MIR-FTIR qui est par principe environ 100 fois plus sensible (Figure 2-21).

Tableau 2-6 : Bande de vibration du Si-O-H dans différentes configurations

			
O-H stretching of free H ₂ O 3225 cm ⁻¹	O-H stretching of H bonded H ₂ O 3425 cm ⁻¹	O-H stretching of H bonded SiOH 3551 cm ⁻¹	O-H stretching of SiOH 3672 cm ⁻¹

Dans la gamme 2000 à 4000 cm⁻¹, le spectre du p-SiOCH avant gravure dans le mode MIR-FTIR est aussi montré dans les Figure 2-20. La vibration OH peut être assignée à quatre liaisons [100, 144-146] :

- Vibration O-H de l'eau sans interaction avec son entourage à 3225 cm⁻¹
- Vibration O-H de l'eau liée par une liaison H avec son entourage à 3425 cm⁻¹
- Vibration O-H d'un silanol lié par une liaison H avec son entourage à 3551 cm⁻¹
- Vibration O-H d'un silanol sans interaction avec son entourage à 3672 cm⁻¹

A noter que les vibrations des liaisons OH sont difficilement détectables dans le mode T-FTIR à cause d'une plus faible sensibilité.

On observe aussi sur le spectre MIR-FTIR d'autres pics qui sont attribués à des vibrations de molécules CH_x du type [143] :

- CH₂ at 2860 and 2930 cm⁻¹
- CH₃ at 2880 and 2965 cm⁻¹
- C=CH à 3072 cm⁻¹

Figure 2-20 : Spectre MIR-FTIR de SiOCH déposé sur un substrat de si et substrat de Si seul

Il est important de noter que l'on observe des liaisons OH et CH_x sur une plaquette vierge de silicium (c'est-à-dire sans aucun dépôt) comme le montre la Figure 2-20. La présence de ces pics provient de l'oxydation native et de la contamination organique de surface et s'explique aussi par la grande sensibilité de la technique MIR-FTIR. Pour s'affranchir de cette « pollution sur le spectre d'un SiOCH poreux, il faudrait faire une mesure du silicium avant le dépôt mais ceci est impossible puisque la mesure est faite sur un morceau de plaquette. De plus la contribution venant de la face avant avant le dépôt n'est sûrement pas la même qu'après le dépôt. Une autre solution consisterait à nettoyer la face arrière des plaquettes avant la mesure à l'aide d'un nettoyage à base d'acide fluorhydrique afin de retirer cet oxyde mais cette solution est difficile à mettre en œuvre.

c. Caractérisation de la modification sur pleine plaque

La caractérisation pleine plaque donne une information sur la modification en volume du low-k poreux situé au fond de la tranchée. Dans cette partie, nous allons regarder ce que nous pouvons

déterminer comme modification induite par un plasma à l'aide de la spectroscopie à infra rouge (Figure 2-21).

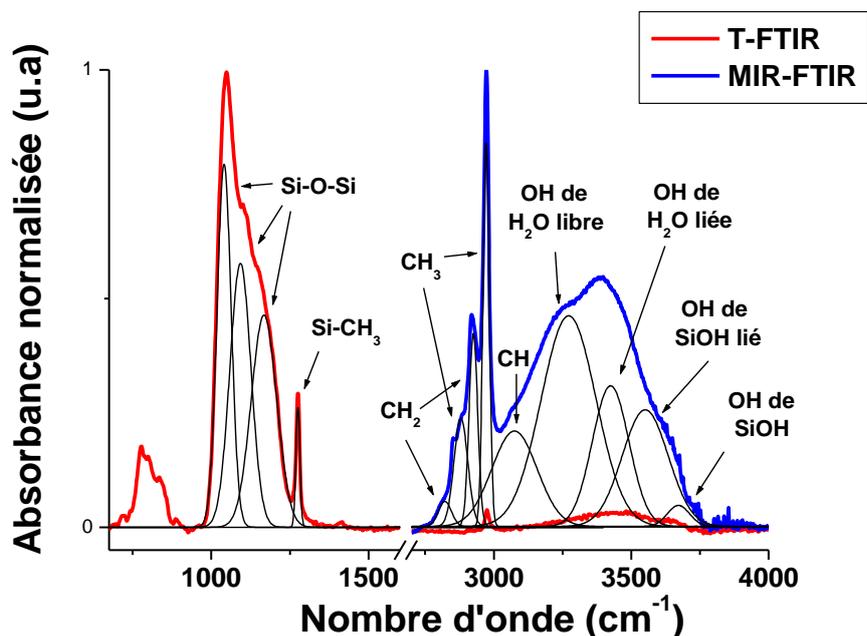


Figure 2-21 : spectre IR du SiOCH poreux après modification

La déplétion en groupement méthyle dépend de la quantité de liaisons Si-CH₃, mais également de la quantité de liaisons Si-O-Si. La mesure de la déplétion en groupements méthyle correspond donc à l'évolution de la quantité de carbone (Si-CH₃) par rapport à la quantité d'oxygène (Si-O-Si) dans le matériau. Ce protocole de mesure est classiquement utilisé dans la littérature.

La déplétion en carbone peut donc être déterminée en effectuant le ratio de l'aire des vibrations de la manière suivante :

$$R_{SiCH_3} = \frac{A_{Si-CH_3}}{A_{Si-CH_3} + A_{Si-O-Si}}$$

Avec R_{Si-CH_3} représentant la déplétion en méthyles, A_{Si-CH_3} l'aire de la vibration du Si-CH₃ et $A_{Si-O-Si}$ l'aire de la vibration Si-O-Si [Grill 2004, Posseme 2004].

Cette déplétion peut aussi être détectée avec cent fois plus de sensibilité en quantifiant les vibrations CH₂ ou CH₃ en MIR-FTIR. Cependant ces dernières sont perturbées par les composés organiques C=CH qui ont des nombre d'onde presque similaires et qui sont détectés sur la face arrière de la plaquette (Figure 2-21).

Nous choisirons donc de quantifier la déplétion en méthyles à l'aide du T-FTIR et non du MIR-FTIR malgré sa meilleure sensibilité.

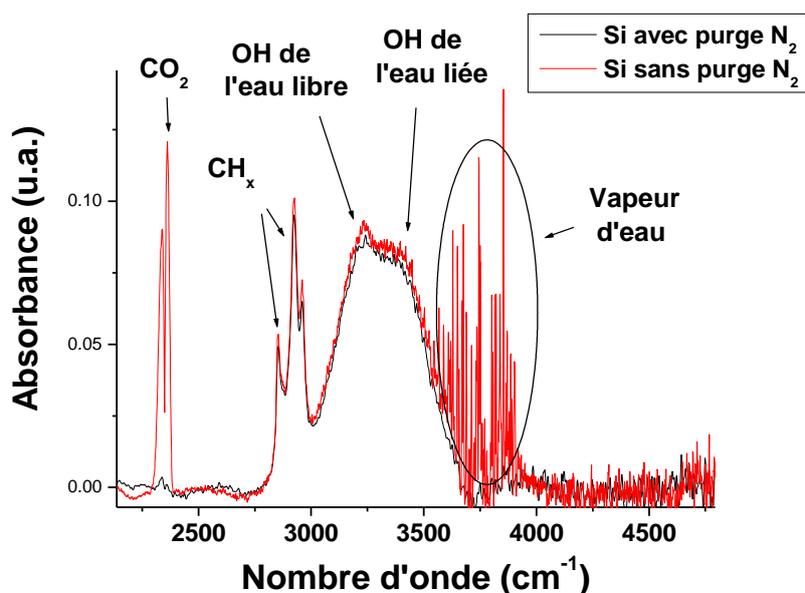


Figure 2-22 : Spectre MIR-FTIR du silicium après une purge N_2 de 5 min³

Après un traitement plasma, il est difficile de quantifier exactement la contribution de chaque composante de la liaison OH en raison de la présence de liaison OH sur la face arrière du silicium. Par contre, il paraît néanmoins possible d'essayer d'évaluer la présence de liaisons OH sous forme d'eau condensée dans les pores du matériau poreux en comparant le spectre MIR avec et sans une purge de 5 min à l'azote. Par soustraction des spectres avec et sans purge, on s'affranchit de la présence de silanols en face arrière du silicium. Ainsi la variation de la quantité de liaison OH détectée va correspondre à la désorption d'eau dans les pores hydrophiles du matériau. Ainsi, en utilisant une technique soustractive, des résultats intéressants peuvent être obtenus. A noter que la présence de vapeur d'eau dans l'enceinte FTIR sans purge sur le trajet du faisceau infrarouge ne gêne pas la quantification de la désorption d'eau dans le $SiOCH$ poreux car les nombreux pics de vapeur d'eau sont situés respectivement de 3225 à 3325 cm^{-1} comme le montre la courbe rouge de la Figure 2-22.

d. Caractérisation de la modification sur les flancs des motifs

Nous avons développé un protocole expérimental sur des motifs afin de caractériser la modification du low-k poreux sur les flancs de la ligne. Nous nous sommes uniquement intéressés à la quantification de la déplétion en carbone à l'aide de la technique T-FTIR. Pour cela, nous avons utilisé le masque et l'empilement des analyses XPS puisque le spot de mesure IR en mode transmission est inférieur à la surface d'une zone du masque XPS, ce qui permet de faire des mesures sur un réseau. Dans le cas du mode MIR-FTIR, la longueur du réseau doit être supérieure à la distance des deux prismes qui est de $6,5\text{ cm}$. Or, un masque avec de telles dimensions de réseau n'est pas disponible avec une lithographie optique et n'a pu être réalisé à l'aide d'une lithographie à faisceau d'électrons.

La mesure se déroule en plusieurs étapes sur une zone unique qu'il faut choisir au préalable en maximisant la largeur du motif par rapport à l'espace afin de maximiser le signal provenant du low-k :

- Après gravure de l'empilement et/ou un traitement post gravure, une mesure en mode T-FTIR est effectuée sur les motifs d'une zone dont l'empilement est composé du low-k et des masques SiO_2 et TiN (Figure 2-23-a).
- Une mesure en mode T-FTIR est effectuée sur les motifs de la même zone dont l'empilement est composé uniquement des deux masques (Figure 2-23-b).

- Par la soustraction du spectre de la seconde mesure à celui de la première mesure, on obtient uniquement la composante du spectre provenant diélectrique.

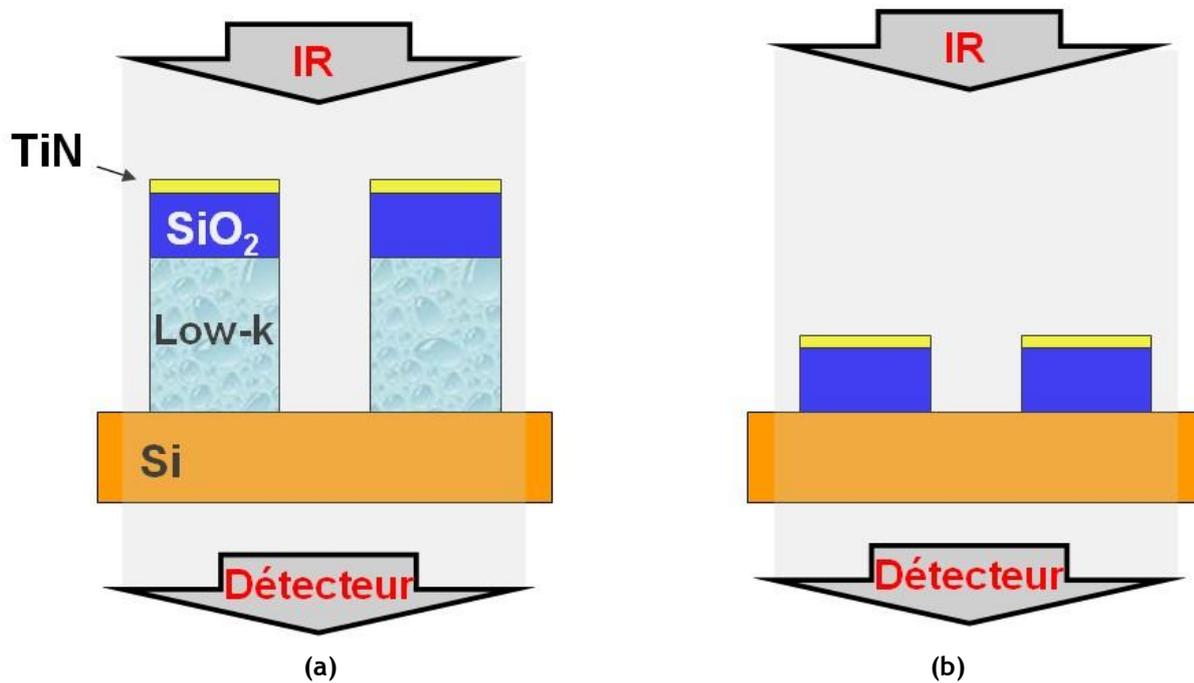


Figure 2-23 : Principe de mesure T-FTIR sur des motifs avec l'empilement complet (a) et de la référence sans la couche de low-k (b)

Afin de valider la technique, nous avons mesuré la zone 14 (Espace = 140 nm, Ligne = 200nm) de deux plaquettes dont la gravure du diélectrique est complète et suivie ou non d'un plasma d'oxygène dans un réacteur micro-onde à post décharge. Le plasma d'oxygène dans ce type de réacteur est connu pour retirer l'ensemble des groupements méthyles dans l'ensemble du volume du diélectrique [60]. La Figure 2-40 montre les images MEB de la zone 14 en coupe après gravure avec ou sans le plasma d'oxygène en post décharge pour mieux se représenter les motifs analysés. Il est à noter que le low-k est probablement totalement dépourvu de groupements méthyles puisqu'il est gravé par un bain d'acide fluorhydrique [147]. Nous pouvons observer sur la Figure 2-24 que la contribution de la liaison Si-CH₃ a entièrement disparue après le plasma d'oxygène post décharge. Cette observation valide donc le fonctionnement de cette technique. De plus, les contributions du SiOSi semblent changer après le plasma d'O₂ post décharge mais la précision de la technique ne permet pas de le confirmer [37, 148]. En effet, la soustraction du spectre provenant de la zone avec seulement les deux masques et celle avec le low-k est sûrement relativement assez imprécise car elles correspondent à deux plaques différentes.

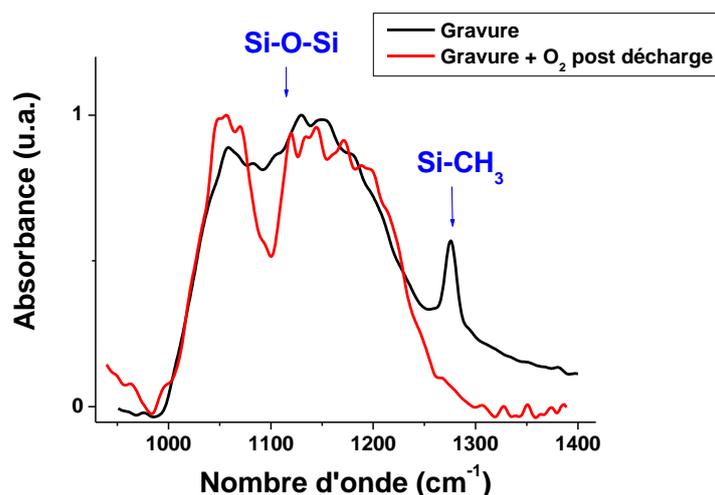


Figure 2-24 : Mesure T-FTIR de la zone 14 après gravure totale avec et sans plasma d'O₂ post décharge

Cette technique est donc valide pour mesurer la déplétion en méthyles dans le diélectrique définissant l'empreinte de la ligne (même avec le masque).

2.III.2.2.Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique non destructive de caractérisation du volume d'un matériau, basée sur le changement de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur une interface. Lorsqu'elle est utilisée pour caractériser un film, l'ellipsométrie exploite également les interférences créées par les réflexions aux deux interfaces du film [149, 150]. Par ellipsométrie, on peut déterminer l'indice optique d'un matériau, et son épaisseur. Elle peut être aussi avantageusement utilisée pour déterminer le taux de porosité du matériau [151-153].

a.Ellipsométrie spectroscopique

Théorie

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

La lumière est une onde électromagnétique plane. Son vecteur champ électrique \vec{E}_i peut se décomposer en deux nombres complexes suivant deux axes Figure 2-25:

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

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

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

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

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

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

En pratique, les grandeurs mesurables simultanément par ellipsométrie sont les angles psi (Ψ) et delta (Δ) donnés par la formule suivante :

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

Ces deux angles ellipsométriques reflètent le changement de polarisation elliptique en amplitude et en phase à la surface de l'échantillon. L'angle Ψ est compris entre 0 et 90° alors que l'angle Δ est compris entre 0 et 360°. Les modules des coefficients de réflexion à l'interface air/milieu sont donnés par les relations de Fresnel, appliquées à la structure donnée dans la Figure 2-25:

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

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

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

Dans le cas de l'analyse d'un film sur un substrat (Figure 2-25), des réflexions à l'interface film/substrat ont également lieu et le faisceau réfléchi peut donner lieu à des interférences. Pour exploiter le signal ellipsométrique, il faut donc faire appel à un modèle, et affiner les paramètres du modèle par rapport aux données expérimentales.

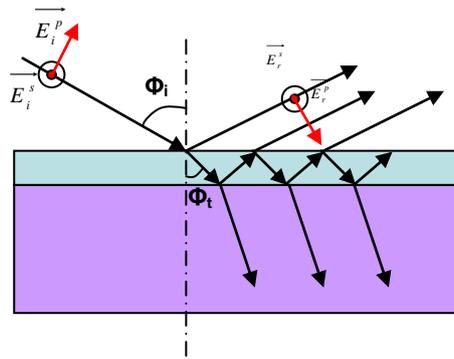


Figure 2-25 : Principe de l'ellipsométrie

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

$$n = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_3}{\lambda^4}; k = k_1 + \frac{k_2}{\lambda^2} + \frac{k_3}{\lambda^4}.$$

Avec n et k respectivement la partie réelle et imaginaire de l'indice optique complexe $\tilde{n} = n + ik$ du matériau lorsqu'il peut être défini. Pour déterminer l'épaisseur d'un film diélectrique par ellipsométrie, il faut donc déterminer 7 paramètres : $n_1, n_2, n_3, k_1, k_2, k_3$ et l'épaisseur.

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

Equipement

L'appareil que nous utiliserons est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase (UVISEL MWL de Jobin Yvon) installé dans la salle blanche de Minatec. Il permet de travailler dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 250 nm à 800 nm. La lumière d'une lampe au Xénon à haute pression est polarisée rectilignement grâce à un polariseur. La phase est modulée par réflexion sur un matériau biréfringent excité à 50 kHz. Le faisceau lumineux incident arrive avec un angle de 72° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon, se réfléchit sur l'échantillon, passe à travers un analyseur avant de traverser un monochromateur. Le signal est ensuite analysé par un photodétecteur (tube photomultiplicateur). Il est enfin converti, amplifié et échantillonné par ordinateur. Le chemin parcouru par le faisceau est schématisé sur la Figure 2-26.

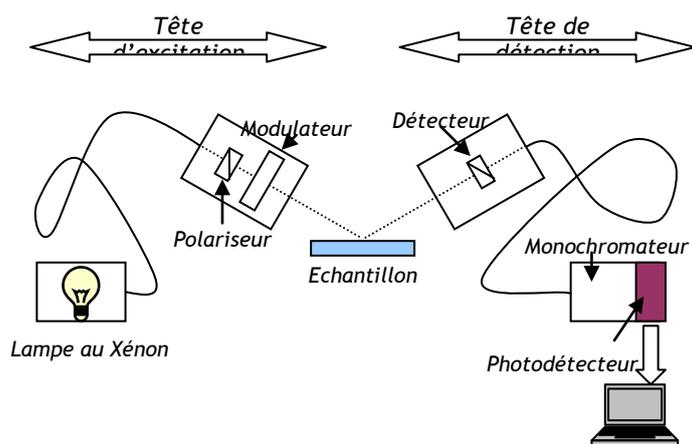


Figure 2-26 : Dispositif optique de l'ellipsomètre

Le SiOCH avant gravure

L'indice optique complexe du diélectrique est modélisé par un modèle de Cauchy absorbant (Figure 2-27-b). Nous pouvons vérifier sur la Figure 2-27-a que cette modélisation est parfaitement adaptée puisque la simulation de l'empilement du diélectrique sur la plaquette de silicium et la mesure ellipsométrique de cet empilement sont identiques.

Un modèle de Cauchy non absorbant ne permettait pas de représenter correctement le matériau aux faibles longueurs d'onde (<300nm).

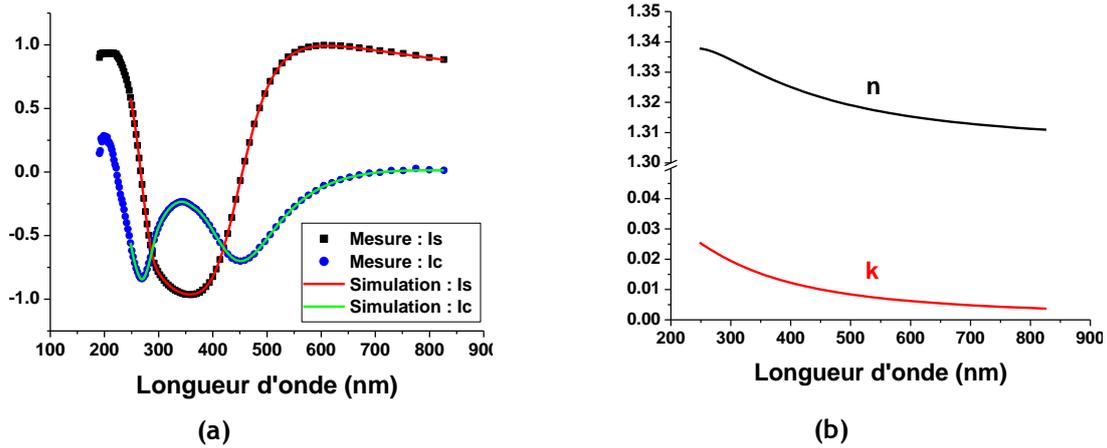


Figure 2-27 : Mesure et simulation de Is et Ic de 123nm de diélectrique déposé sur du silicium (a) dont les indice n et k du diélectrique sont modélisé avec un cauchy absorbant (b)

Le SiOCH après gravure

Après gravure, l'indice de la couche modifiée du SiOCH poreux ne varie que très faiblement. Ainsi, il n'est pas correct de modéliser le SiOCH restant à l'aide d'un modèle bicouche en recherchant à la fois l'épaisseur et l'indice de la couche modifiée car ils sont fortement corrélés. Pour connaître l'épaisseur du SiOCH restant, nous modélisons le diélectrique avec une seule couche dont nous laissons l'indice varier autour de l'indice du SiOCH avant gravure et recherchant l'épaisseur. La superposition de la simulation et des mesures est illustrée par la Figure 2-28. L'épaisseur obtenue par ellipsométrie est de 89 nm tout comme la mesure avec l'XRR qui donne une mesure quasi absolue.

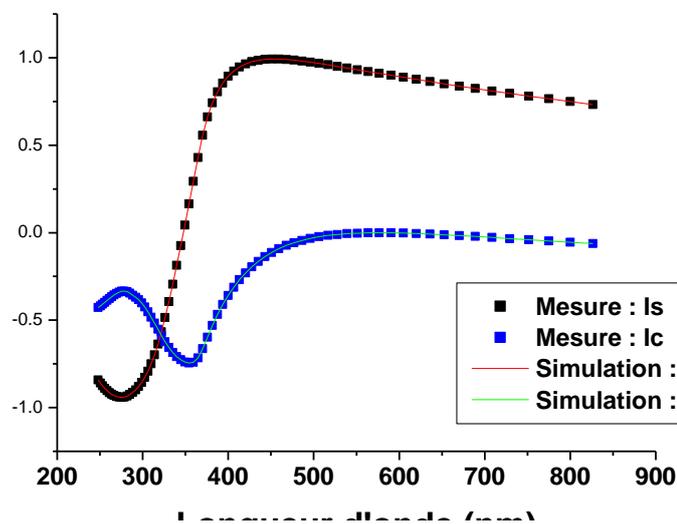


Figure 2-28 : Mesure et simulation avec le modèle de Cauchy de Is et Ic de 89 nm de diélectrique après gravure partielle

b.Ellipsométrie Porosimétrique

Principe de la technique

L'ellipsométrie spectroscopique peut également être utilisée pour déterminer le taux de porosité d'un matériau [151-153]. Pour cela, le dispositif d'ellipsométrie est installé sur une chambre sous vide dans laquelle la pression partielle d'un solvant peut varier. La pression à laquelle le solvant condense dépend du rayon du pore considéré (communément appelé rayon de Kelvin R_k) :

$$R_k = \frac{-2\gamma V_L \cos \theta}{RT \ln(P/P_s)}$$

avec γ la tension de surface du solvant, V_L le volume molaire du solvant, θ l'angle de contact du solvant sur le matériau poreux (nul pour certains solvants), R la constante des gaz parfaits, T la température, P pression dans la chambre et P_s pression de vapeur saturante du solvant.

Ainsi, lorsque la pression partielle de solvant augmente, le solvant condense progressivement des pores les plus petits jusqu'au plus gros et on arrête l'augmentation de la pression avant que le solvant condense dans la chambre. Des spectres ellipsométriques sont acquis pour plusieurs pressions partielles de solvant. Pour chaque spectre, on peut alors estimer un indice optique effectif du matériau poreux.

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

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

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

Cette expression se simplifie en considérant n_i l'indice effectif du matériau estimé pour une pression partielle de solvant et on peut donc obtenir la proportion de solvant condensé dans le matériau en fonction de la pression par la formule suivante :

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

Appareillage et mode opératoire

Les mesures d'ellipsométrie porosimétrique (EP) réalisées au cours de cette thèse seront effectuées dans le domaine de l'UV- visible, sur un appareil EP12 commercialisé par la société SOPRA. Il est constitué d'un ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant couplé à une chambre sous vide. La pression dans la chambre varie de 1 mTorr jusqu'à la pression de vapeur saturante du solvant P_s . Trois solvants sont disponibles sur cet équipement. Les spectres ellipsométriques sont enregistrés simultanément entre 1,55 eV et 4,13 eV par un détecteur CCD avec un angle d'incidence de 60,15°. L'équipement est présenté sur la Figure 2-29.



Figure 2-29 : Photo du dispositif d'ellipsométrie porosimétrique

L'EP peut être utilisé dans deux modes d'acquisition différents sachant que la porosité qui peut être détectée doit être ouverte sur l'extérieur du matériau ce qui est notre cas :

- Mode d'acquisition en faisant varier la pression de solvant : La pression de solvant est contrôlée dans la chambre et pour chaque valeur, une mesure ellipsométrique des motifs est effectuée. Cette mesure est effectuée en deux phases indépendantes qui sont l'adsorption (en partant du vide résiduel dans la chambre jusqu'à la pression de saturation dans la chambre) et la désorption (l'inverse). Ce mode permet d'avoir une bonne résolution en pression qui a l'avantage de donner la distribution des pores en fonction de leur taille. On obtient la distribution en effectuant la dérivée de la porosité en fonction de la pression.

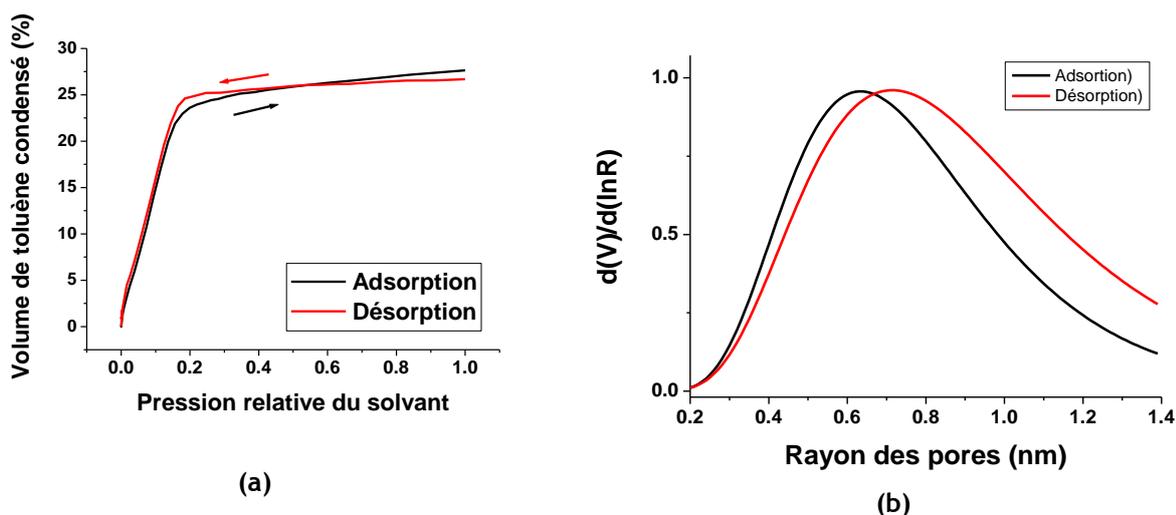


Figure 2-30 : a) cycle d'adsorption et désorption en mode d'acquisition en fonction de la pression et b) distribution du rayon des pores

- Mode d'acquisition en fonction du temps à une pression fixe de solvant [154] : En partant de la chambre sous vide, le solvant est injecté subitement dans la chambre pour atteindre une pression inférieure à la pression de vapeur saturante mais supérieure à la pression de condensation de solvant dans les pores (typiquement 0,8 Ps). Ce type de mesure est réalisé dans le cas de la présence d'une couche barrière au-dessus de celle du matériau poreux qui ralentit la diffusion du solvant dans le matériau poreux. Une mesure ellipsométrique est effectuée à intervalle de temps régulier ce qui permet d'avoir accès à la cinétique de diffusion du solvant dans un matériau poreux au travers de la couche barrière. Comme le montre la Figure 2-31, le plateau donne la porosité de la couche poreuse et le temps pour atteindre le plateau les propriétés de perméation de la couche barrière. En effet, si la couche de surface est densifiée, on observera un retard de condensation du solvant dans les pores situé sous cette couche densifiée (Figure 2-31). C'est le cas des plasmas contenant de l'argon qui favorise le bombardement ionique et donc la densification de surface.

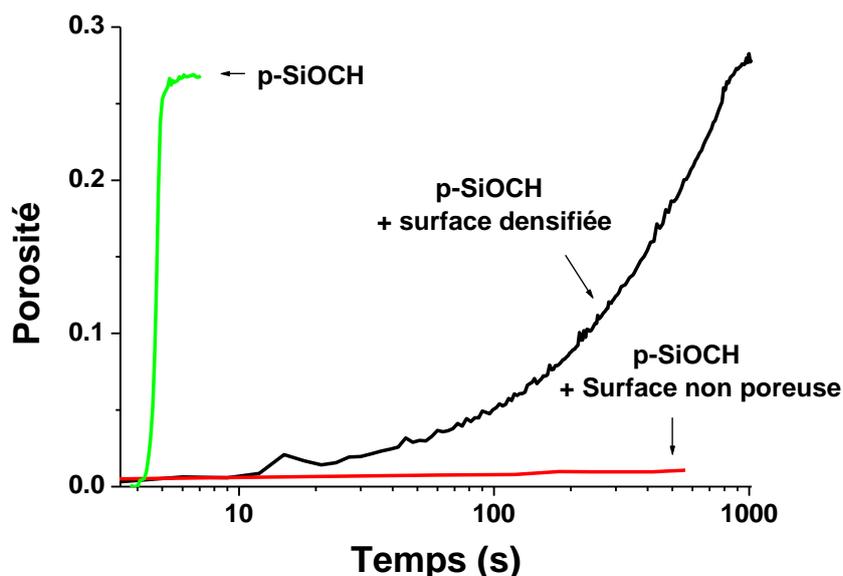


Figure 2-31 : Perméation du méthanol dans un SiOCH poreux déposé en couche mince

L'utilisation des solvants permettent d'avoir accès à des informations différentes :

- Les solvants faiblement polaires ou apolaires (méthanol ou toluène) : ils ont de faible polarité et peuvent condenser dans l'ensemble des pores dont le diamètre est supérieur à celui du solvant. On mesure ainsi la porosité de l'ensemble de la porosité ouverte du matériau poreux.
- Les solvants fortement polaires (tels que l'eau) : ils peuvent condenser uniquement dans les pores plus ou moins hydrophiles selon leur état de surface (présence ou non de liaisons silanols).

Nous avons utilisé le méthanol ($P_s=115$ Torr, $n=1,329$), le toluène ($P_s=25$ Torr, $n=633$ nm) et l'eau ($P_s=18$ Torr, $n=1.332$). Les indices sont donnés à 633 nm et les pressions de vapeur saturante à température ambiante. Le méthanol et le toluène ont respectivement un diamètre d'environ 3,9 Å, 6,8 Å et 1,9 Å. Les solvants utilisés n'étant pas absorbant dans la gamme de longueurs d'onde utilisée, seul l'indice de réfraction du matériau poreux change en fonction de la pression partielle.

Caractérisation de la modification du matériau poreux pleine plaque

Après exposition à un plasma de gravure et post gravure, nous allons réaliser des mesures EP avec les trois différents solvants.

L'EP avec le méthanol et le toluène va permettre de déterminer si la porosité du matériau change en raison d'une contraction de celui-ci. Etant donné que les deux solvants entrent dans l'ensemble des pores connectés à la surface du matériau, un modèle monocouche est utilisé pour modéliser l'ensemble de la couche de SiOCH poreux. En cas de couche densifiée à la surface du matériau après exposition à un plasma, une mesure EP à pression fixée en fonction du temps va permettre de déterminer les propriétés de perméation de cette couche.

L'EP avec de l'eau permet de déterminer le taux d'hydrophobicité du SiOCH poreux, c'est-à-dire la proportion de pores devenus hydrophiles. Pour exemple, le volume d'eau condensée dans le SiOCH poreux est quasiment nul en raison du caractère hydrophile du matériau (très peu de liaison polaire du type silanols). Seuls les pores hydrophiles, proches de la surface, sont détectés [155]. Un modèle bicouche avec à la surface, une couche dont l'indice peut changer en fonction de la pression ce qui traduit une condensation d'eau dans les pores, et au fond, une couche dont l'indice reste le même que le matériau tel qu'il est déposé [156]. Ainsi, l'épaisseur de la couche hydrophile et sa

porosité peuvent être obtenu. On accède à la quantité d'eau qui condense dans les pores et donc au degré d'hydrophilisation du matériau poreux

Caractérisation de la modification sur les flancs de l'empreinte de la ligne

Les caractérisations d'ellipsométrie porosimétrique de matériaux ont toujours été effectuée jusqu'à présent sur des couches minces [157, 158]. Dans notre cas, la mesure EP sur des couches minces est limitante car elle ne permet pas de caractériser la modification sur les flancs de ligne des low-k.

Une caractérisation porosimétrique des flancs du low-k permettrait de connaître un changement taux de porosité des flancs, les propriétés de perméation et d'hydrophobicité de la partie modifiée sur les flancs. Afin d'obtenir ces informations, j'ai mis au point, en collaboration avec l'équipe de scattérométrie du LTM et l'équipe de caractérisation off line du CEA-LETI-Minatec, une nouvelle technique de caractérisation utilisant avantageusement l'ellipsométrie porosimétrie associée à la scattérométrie. En effet, l'analyse de spectres ellipsométriques mesurant des lignes de diélectriques doit être effectuée par scattérométrie [159] car les structures diffractent le faisceau incident.

Principe de la mesure de porosité et de perméation :

En raison de la taille du faisceau incident (400 μm), nous allons utiliser le masque et l'empilement des analyses XPS. La mesure s'effectue alors en deux étapes :

- Une mesure des signaux ellipsométriques diffractés par la zone considérée est effectuée dans l'enceinte sous vide (1 mTorr).
- Dans un deuxième temps, des mesures ellipsométriques sont effectuées durant la montée en pression du solvant désiré (en faisant varier la pression ou le temps) sur cette la même zone.

L'interprétation des spectres mesurés ci-dessus s'effectue en trois étapes illustrées par la Figure 2-32 :

- Le spectre mesuré sous vide est utilisé pour optimiser les paramètres géométriques de l'empilement en connaissant les indices des matériaux mesurés au préalable en couches minces. En effet, les dimensions des structures (largeur, hauteur, pente et espacement des motifs) sont mesurées au MEB (ou à l'AFM) au préalable puis, pour plus de précision, ajustées par scattérométrie. Nous avons pris des motifs rectangulaires malgré le léger profil en tonneau car cela n'a pas d'influence sur les résultats.
- Chaque spectre mesuré à différentes pressions est utilisé pour ajuster les indices du diélectrique en gardant les paramètres dimensionnels fixes déterminés à l'étape précédente. Les solvants (eau, méthanol, toluène) n'étant pas absorbant dans l'UV, seule la partie réelle de l'indice peut varier en fonction de la pression partielle de solvant. Ainsi, on cherche à optimiser uniquement la partie réelle de l'indice optique $n = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_3}{\lambda^2}$ en ajustant les paramètres n_1 , n_2 et n_3 du modèle de Cauchy (2.III.2.2. permettant de décrire l'indice du matériau poreux en fonction de la longueur d'onde à chaque pression mesurée. Les indices des matériaux non poreux qui étaient fixés durant la première étape d'interprétation le restent.
- A l'étape précédente, nous avons déterminé pour chaque pression, l'indice optique du diélectrique sur la plage de longueur d'onde mesurée (200 à 800 nm). Nous allons cette fois-ci utiliser la loi des milieux effectifs de Bruggeman (1.I.4.3) pour déterminer la fraction de solvant condensé et de SiOCH dense à grâce à leurs indices à 633nm. Ainsi, nous obtenons comme dans le cas de l'EP standard, la fraction de solvant condensé en fonction de la pression de solvant.

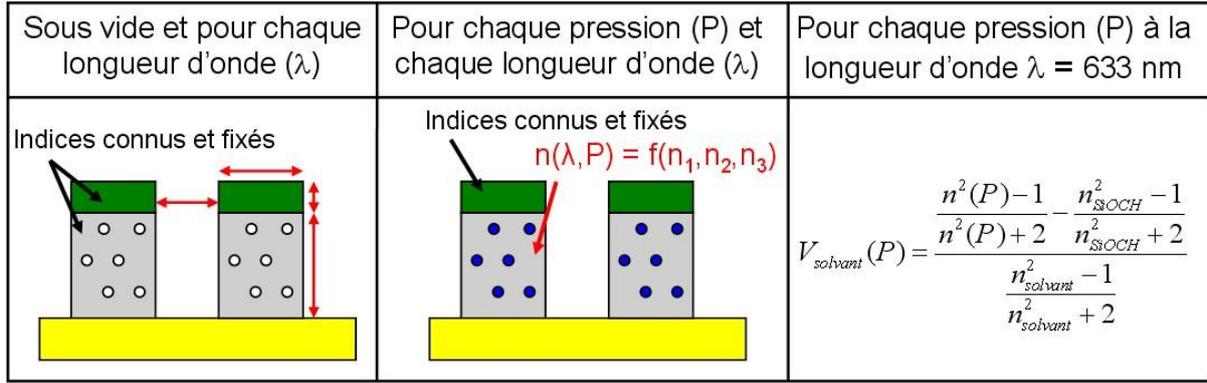


Figure 2-32 : Mode opératoire permettant de mesurer une porosité sur des motifs à l'EP (Les paramètres optimisés sont en rouge)

La Figure 2-33-a montre le spectre mesuré sur les motifs (Figure 2-33-b) et simulés à l'aide de la modélisation (Figure 2-33-c). Le tableau (Figure 2-33-d) montre les dimensions mesurées par MEB et obtenues par modélisation SP. Nous pouvons constater que les spectres sont similaires et permettent d'obtenir des dimensions très proches de la réalité. Un petit écart subsiste, il s'explique par l'imprécision de chacune des deux techniques. En le SiOCH est modifié par le faisceau d'électrons lors de la mesure MEB.

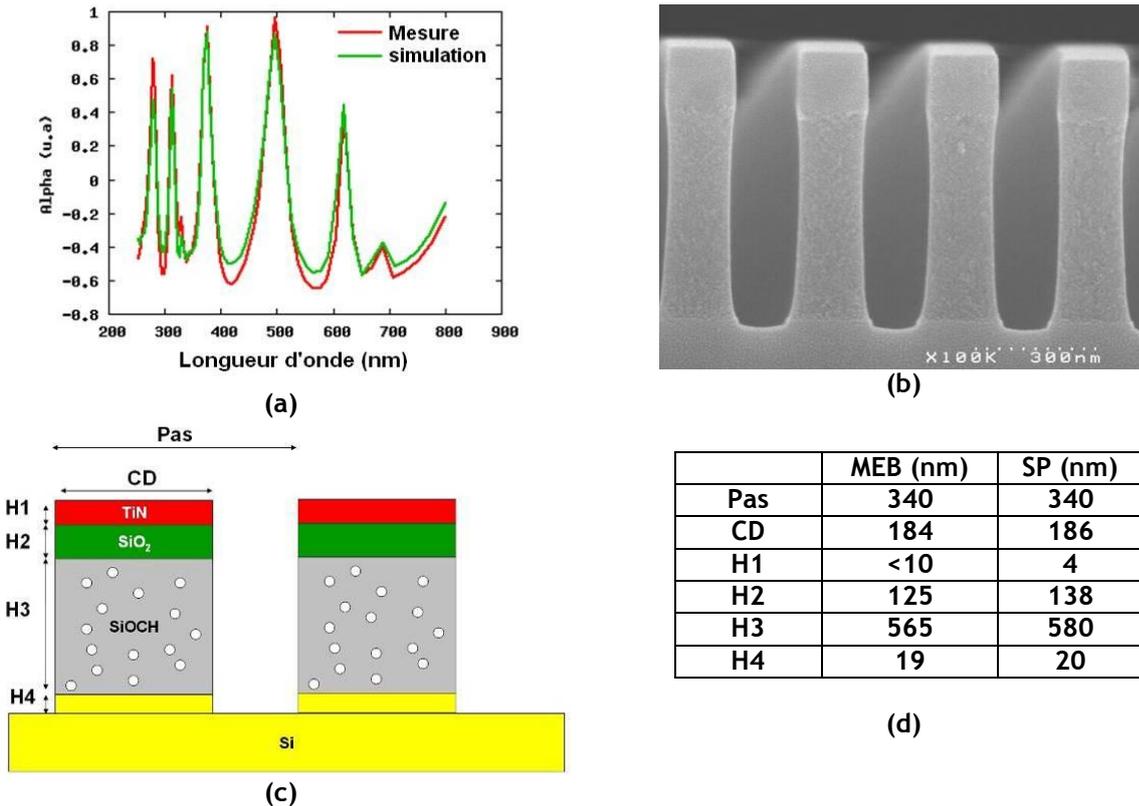


Figure 2-33 : (a) Mesure et simulation du spectre de SP, (b) Image MEB des motifs mesurés, (c) Modélisation des motifs et (d) Paramètres mesurés par MEB et obtenus par SP

Afin de valider la technique, nous avons mesuré la zone 14 (Espace = 140 nm, Ligne = 200nm) de deux plaquettes dont la gravure du diélectrique est complète suivie d'un plasma d'oxygène dans un réacteur micro-onde à post décharge. Ce type de plasma d'oxygène est connu pour retirer l'ensemble de méthyles dans l'ensemble du volume du diélectrique [60] ce qui a été vérifié

précédemment avec les analyses T-FTIR sur les motifs. La Figure 2-40 montre les images MEB de la zone 14 en coupe après gravure avec ou sans ce plasma d'oxygène pour mieux se représenter les motifs analysés. Nous nous attendons à ce que le low-k de la ligne soit complètement hydrophile. La Figure 2-34 présente les volumes de méthanol et d'eau condensés dans le diélectrique par rapport au volume du diélectrique lui-même. Nous pouvons constater que le diélectrique conserve bien 27% de porosité après le plasma post décharge grâce à la mesure en méthanol. Celle avec l'eau montre que 27% de porosité, c'est-à-dire l'ensemble de la porosité du diélectrique, indiquant que les méthyles ont été enlevés. En effet, ce sont principalement les méthyles qui conservent les flancs des pores du matériau hydrophobes. Cette mesure est en accord avec le FTIR et la décoration au bain d'acide fluorhydrique qui ont montré que la déplétion en méthyles est complète dans le matériau.

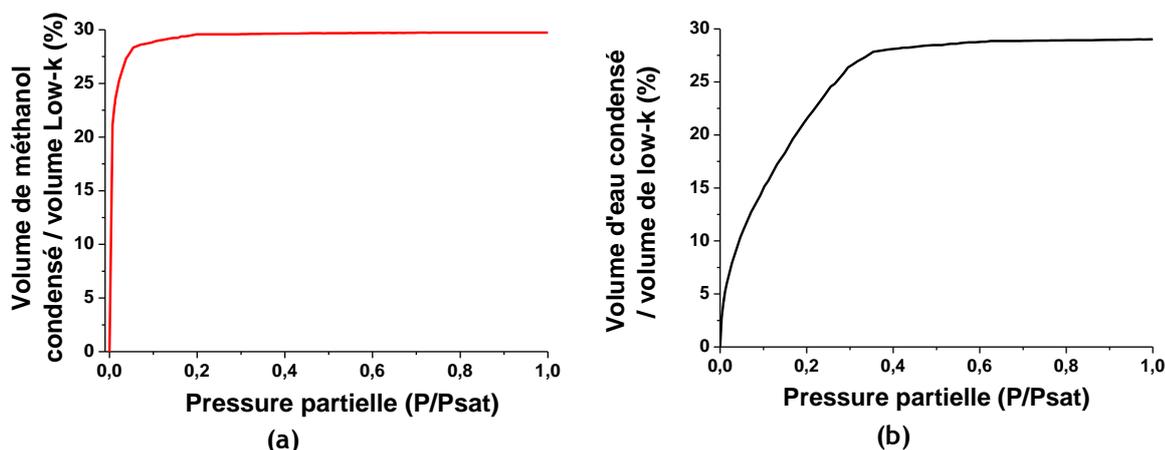


Figure 2-34 : Mesure de scattérométrie porosimétrique a) avec du méthanol, b) avec de l'eau, sur des motifs après gravure suivie d'un plasma d'oxygène en post décharge

La méthode de scattérométrie porosimétrique a donc bien été validée par le test à l'aide du plasma d'oxygène en post décharge.

Principe de la mesure de l'épaisseur de la couche hydrophile

En raison de la taille du faisceau incident (400 μm), nous allons utiliser le masque et l'empilement des analyses XPS. La mesure s'effectue alors en deux étapes :

- Une mesure des signaux ellipsométriques diffractés par la zone considérée est effectuée dans l'enceinte sous vide (1 mTorr).
- Dans un deuxième temps, une mesure ellipsométrique est effectuée à une pression de $0.99 \cdot P_{\text{sat}}$ avec l'eau sur cette la même zone.

L'interprétation des spectres mesurés ci-dessus s'effectue en deux étapes illustrées par la Figure 2-35 :

- Le spectre mesuré sous vide est utilisé pour optimiser les paramètres géométriques de l'empilement en connaissant les indices des matériaux mesurés au préalable en couches minces. En effet, les dimensions des structures (largeur, hauteur, pente, t espacements des motifs et profile en forme de tonneau) sont mesurées au MEB (ou à l'AFM) au préalable puis, pour plus de précision, ajustées par scattérométrie.
- A la pression $P=0.99 \cdot P_{\text{sat}}$, on réalise un modèle avec au milieu du motif du SiOCH non modifié et sur les flancs des couches de SiOCH modifié. L'indice du SiOCH non modifié est fixé, il est égal à celui du SiOCH mesuré sous vide à l'étape précédente. L'indice des couches sur les flancs est fixé, il est égal à celui du SiOCH après un plasma d'oxygène post décharge dont tous les pores sont hydrophiles (voir paragraphe ci-dessus). Dans cette étape, nous recherchons

uniquement une estimation de l'épaisseur des couches sur les flancs des motifs avec l'ensemble des indices fixés.

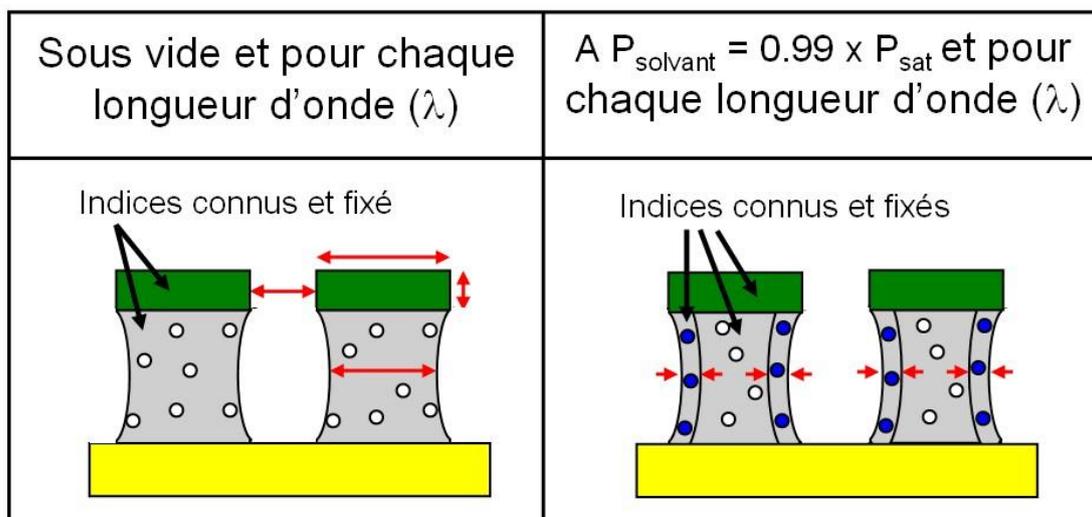


Figure 2-35 : Mode opératoire permettant de mesurer l'épaisseur des couches hydrophiles sur les flancs des motifs avec l'eau en EP (Les paramètres optimisés sont en rouge)

Cette fois-ci, nous avons tenu compte du profil en forme de tonneau pour rechercher les couches minces situées sur les flancs des motifs. En effet, il était important de tenir compte du profil en forme de tonneau (de l'ordre d'une dizaine de nm) pour déterminer des une couche modifiée de quelques nanomètres..

Considérations expérimentales :

Les mesures ellipsométriques sont effectuées sur le réseau de la zone 14 du masque XPS (espace = 140 nm et ligne = 200 nm). Afin d'obtenir une figure de diffraction du faisceau de mesure, les lignes sont orientées perpendiculairement à celui-ci. Le spot de focalisation mesurant au maximum 1mm², sa focalisation dans la zone 14 ne pose pas de difficultés.

Ces analyses doivent permettre de mieux connaître le matériau diélectrique lorsqu'il est intégré dans des structures réelles. Pour cela nous allons utiliser l'empilement utilisé pour les analyses XPS (3 couches BD2.35, SiO₂, TiN). Cependant, une optimisation de l'épaisseur du TiN a été obligatoire pour permettre d'effectuer les mesures ellipsométriques. En effet, la Figure 2-36 montre la profondeur de pénétration en fonction des longueurs d'onde utilisées (de 200nm à 800nm). Nous pouvons voir que pour que la majorité du spectre de 200 à 800nm traverse la couche métallique, il faut que l'épaisseur du TiN fasse au maximum 15nm.

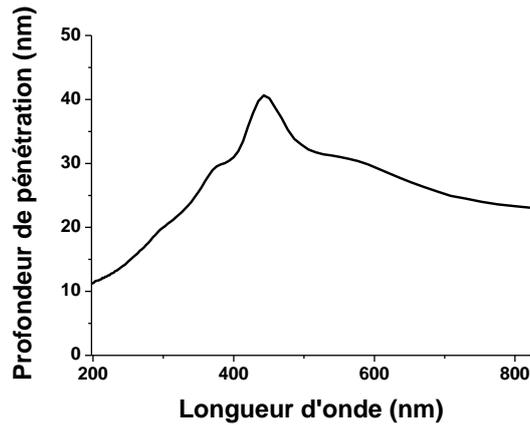


Figure 2-36 : Profondeur de pénétration dans le TiN en fonction de la longueur d'onde

2.III.2.3. Réflexion de rayons X

a. Principe de la technique

Cette technique de caractérisation, appelée XRR pour X-Ray Reflectometry est basée sur la réflexion d'un faisceau de rayons X à angle rasant à la surface d'un matériau [160-162]. On mesure l'intensité des rayons X réfléchis en fonction de l'angle d'incidence. Cette technique est non destructive et adaptée aux couches minces [163].

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

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

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

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

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

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

Il existe donc un angle critique θ_c au dessous duquel la réflexion est totale. Cet angle critique peut alors s'exprimer e, fonction de la densité des électrons par :

$$\cos \theta_c = 1 - \delta$$

$$\text{Or } \theta \rightarrow 0 \text{ donc } \theta_c^2 = 1 - \delta = 1 - 1,3 \cdot 10^{-4} \rho \cdot \lambda^2 = 1,6 \cdot 10^{-4} \rho \cdot \lambda^2$$

Avec L'angle critique est donc directement lié à la masse volumique du matériau de la surface [160, 162]. La masse volumique en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ sera calculée à l'aide de la formule :

$$\rho = 79 \cdot \frac{\theta_c^2}{\lambda^2}$$

Avec θ_c l'angle critique en rad et λ la longueur d'onde de la source X en m.

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

A l'interface entre le matériau et le substrat, le faisceau est à nouveau réfléchi et réfracté dans le substrat. Le faisceau réfléchi revient vers la surface qu'il peut franchir. Ce faisceau de rayons X s'ajoute au faisceau directement réfléchi, ce qui peut donner lieu à des interférences. Les franges d'interférences observées par XRR sont appelées franges de Kiessig, et résultent de l'interférence entre les rayons X réfléchis aux deux interfaces (air/couche mince et couche mince/substrat). La période des oscillations dépend de la différence de chemin optique entre les deux ondes, ce qui permet de déduire l'épaisseur du matériau par la formule approchée [160, 162]:

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

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

Le principe de l'XRR est représenté sur le schéma de la Figure 2-37.

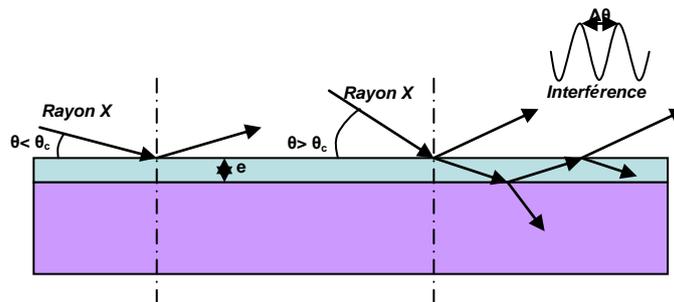


Figure 2-37 : Principe de mesure de l'XRR

Dans cette thèse, l'épaisseur des couches sera calculée par une méthode utilisant la transformée de fourrier [164] qui à l'avantage de remonter à l'épaisseur de plusieurs couches d'une part et d'être indépendant des propriétés des matériaux dont la valeur est parfois assez vague d'autre part. La résolution de l'XRR ne permet pas de mesurer une épaisseur totale de couche supérieure à environ 600nm.

Dans cette étude, nous utiliserons un appareil XRR de type JVX5200T1 commercialisé par Jordan Valley. Il utilise la ray K α du cuivre comme source de rayons X ($\lambda=0,154$ nm), et un réseau de détecteurs Solid State pour les mesures. La taille du faisceau est 0,5 cm². Des plaques de 200 ou 300 mm de diamètre peuvent être caractérisées. Plus de détails de l'appareil sont fournis dans la littérature [163].

b. Caractérisation du SiOCH poreux

Dans cette thèse, l'épaisseur des couches sera calculée par une méthode utilisant la transformée de fourrier [164] qui à l'avantage de remonter à l'épaisseur de plusieurs couches d'une part et d'être indépendante des propriétés des matériaux. La résolution de l'XRR ne permet pas de mesurer une épaisseur totale de couches supérieure à environ 600nm.

Sur la Figure 2-38(a), on voit un spectre XRR du matériau SiOCH poreux. L'angle critique mesuré sur cet échantillon est de $0.148 \pm 0.003^\circ$, ce qui correspond à une masse volumique d'environ $1.04 \pm 0.05 \text{ g.cm}^{-3}$ en supposant que le matériau est homogène. L'échantillon présenté ici a une épaisseur de 124 nm d'après une mesure ellipsométrique) ce qui est confirmé par la transformée de fourrier du spectre (Figure 2-38(b)). Les densités des couches modifiées et non modifiées étant trop semblables, il est impossible de détecter l'épaisseur de la couche modifiée. La Figure 2-38(b) ne montre en effet que l'épaisseur totale de diélectrique de 124 nm.

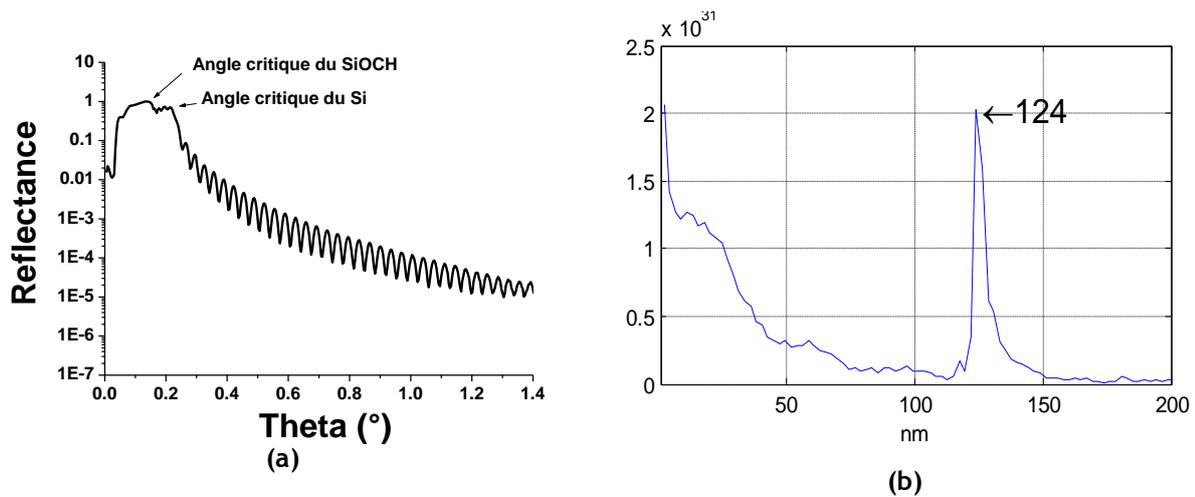


Figure 2-38 : spectre (a) XRR et (b) Transformée de fourrier du spectre XRR

Si une couche de densité différente est déposée sur une couche mince de SiOCH, elle est détectable par XRR. Nous avons déposé ici du carbone. La transformée de fourrier mesure la distance entre les interfaces. Ainsi, sur la Figure 2-39, la distance entre les deux interfaces de la couche de SiOCH est détectée à 62 nm et la distance entre les deux faces les plus espacées du SiOCH et de la couche carbonée déposée 74 nm. On peut donc en déduire l'épaisseur de la couche carbonée 12nm.

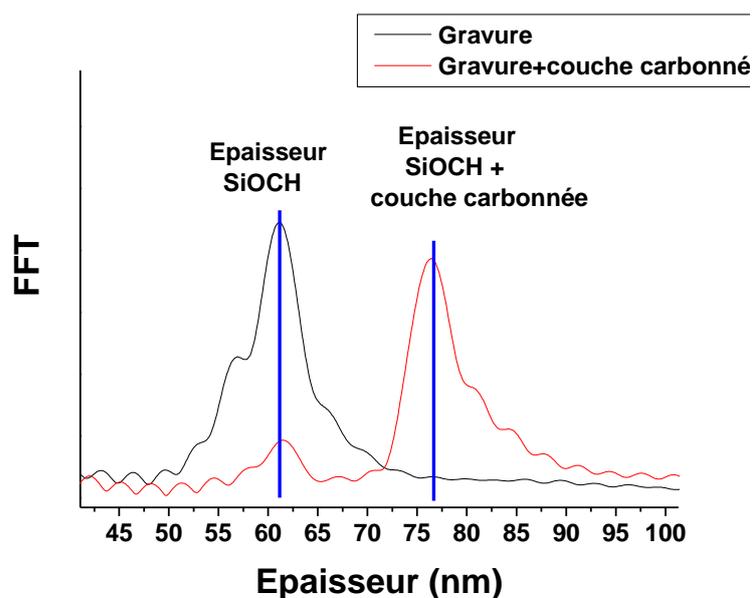


Figure 2-39 : Transformée de Fourier des spectres XRR après gravure suivi ou non du dépôt d'une couche carbonnée

2.III.2.4. Bilan des techniques de caractérisation

Le Tableau 2-7 rassemble les techniques de caractérisation de surface et en volume décrites au cours de cette section.

Tableau 2-7 : Techniques de caractérisation de matériau utilisées

Technique	Abréviation	Informations obtenues
Spectroscopie de rayons X	XPS	Liaisons et composition chimique des 10 premiers nanomètres d'une surface (excepté l'hydrogène)
Angle de contact	-	Hydrophobicité d'une surface
Spectroscopie IR	FTIR	Liaisons chimiques présentes dans un matériau en volume
Ellipsométrie standard	SE	Indices optiques Epaisseur des couches d'un empilement de matériaux
Ellipsométrie Porosimétrique	EP	Taux de porosité ouverte Distribution du rayon des pores Taux de porosité hydrophile ouverte Epaisseur d'une couche hydrophile
Réflectométrie de rayons X	XRR	Densité des couches d'un empilement de matériaux Epaisseur des couches d'un empilement de matériaux

2.III.3. Caractérisation morphologique des niveaux d'interconnexions

Dans un premier temps, la microscopie électronique à balayage sera décrite puis dans un second paragraphe, ce sera le cas de la microscopie électronique à transition.

2.III.3.1. Microscopie électronique à balayage

Pour déterminer les profils obtenus après gravure ou les traitements post gravure, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB en français, ou « SEM » en anglais pour « Scanning Electron Microscopy »). J'ai réalisé moi-même les observations et la préparation (clivage, encapsulation de résine) des échantillons analysés avec cette technique.

a. Principe de fonctionnement

La microscopie électronique à balayage (MEB) [165, 166] est une technique permettant d'étudier la morphologie de motifs sub-micrométriques. Elle donne des informations sur les dimensions et la forme des structures observées ainsi que les épaisseurs des différentes couches d'un échantillon. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est le suivant : une source émet un faisceau d'électrons qui sont fortement accélérés (jusqu'à une énergie de 30 keV dans notre cas). Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et balaye la surface à observer. Les électrons secondaires de faible énergie résultant des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé sont émis à partir de la surface (seuls les électrons proches de la surface peuvent s'échapper de l'échantillon à cause de leur faible énergie). L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires en fonction des paramètres de balayage permet de reconstituer une image morphologique de la surface de l'échantillon.

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

Le MEB utilisé au cours de ce travail de thèse est un HITACHI S5000. Comme les matériaux analysés sont isolants, on métallise ceux-ci par un dépôt de quelques nanomètres d'or/palladium. L'observation des matériaux de type SiOCH est difficile car ils se désintègrent sous l'action du faisceau d'électron. Pour éviter cette dégradation, la tension d'accélération des électrons habituelle de 20 kV est abaissée à 5 kV. Cette réduction de la tension d'accélération diminue la résolution d'observation mais évite de modifier les dimensions du siOCH pendant l'observation.

b. La technique de décoration

Les observations MEB sont réalisées sur des échantillons encapsulés dans un polymère pour maintenir lignes observées verticales qui sont très fragiles après une gravure chimique. Pour cela, on dépose sur les motifs de la résine photosensible que l'on durcit par un traitement thermique. Après le clivage, les échantillons sont métallisés et observés au MEB. On obtient ainsi de meilleurs contrastes.

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

- on dépose de la résine photosensible sur l'échantillon. Cette résine est durcie par un traitement thermique
- on clive l'échantillon

- on trempe un échantillon dans un bain d'acide fluorhydrique dilué (typiquement 45 s dans un bain de FH à 1 %)
- on métallise et on observe au MEB.

Cette technique peut être utilisée pour exacerber les contrastes. Dans notre étude, elle sera utilisée pour mettre en évidence les modifications du matériau induites par un procédé par plasma [147]. En effet, la vitesse d'attaque du matériau low-k modifié dans un bain de FH est supérieure à celle du matériau non modifié. Il se forme ainsi des cavités là où le matériau est modifié. Le schéma de la Figure 2-40 illustre ce type d'observations. Après gravure, le bain FH consomme le SiO₂ mais pas le SiOCH car il n'est pas ou peu modifié sur les flancs. Alors qu'après la gravure suivie d'un plasma O₂ micro-onde en post-décharge qui modifie en profondeur le matériau (consommation des groupement méthyles) [60], la ligne de SiOCH est totalement consommée par le bain FH. On voit aussi l'intérêt de l'encapsulation en résine qui permet de conserver l'intégrité des structures après le bain HF.

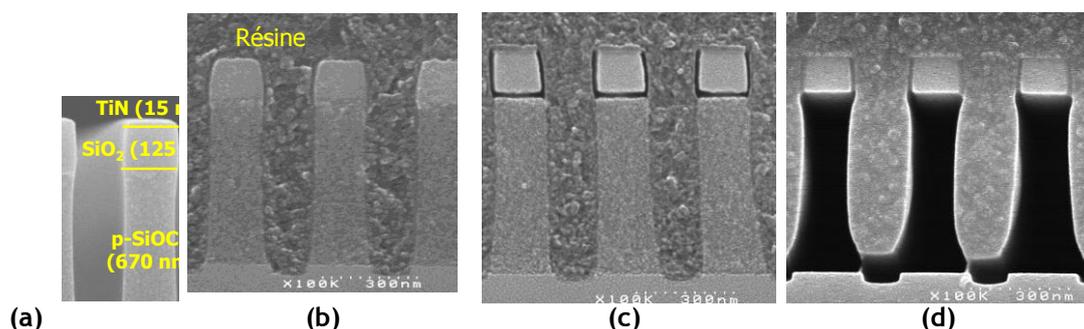


Figure 2-40 : Microscopie à balayage a) classique, b) avec encapsulation de résine, c) technique de décoration après gravure, d) technique de décoration après gravure suivie d'un plasma O₂ micro-onde en post décharge

2.III.3.2. Microscopie électronique à transmission

Les amincissements, les observations et les mesures EDX des échantillons ont été effectués par l'équipe de caractérisation off line du CEA-LETI-Minatec. J'ai moi-même effectué les traitements des analyses EDX. L'ensemble des autres étapes technologiques de fabrication des niveaux 1 à 7 ont été effectué par STMicroelectronics sur leur site de production.

a. Amincissement des échantillons

Une puce est d'abord clivée à partir d'une plaquette entière. Après clivage de la zone souhaitée (1 mm par 3 mm), les échantillons sont tout d'abord amincis manuellement par polissage mécano-chimique. Puis l'amincissement de zone à observer de 50 μm² est effectué par FIB [167] pour obtenir une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

b. Imagerie

Le microscope électronique en transmission (MET) [167], dit conventionnel, fonctionne, pour l'étude des matériaux, sous une tension accélératrice usuelle de 100 à 300 kV. Le MET donne d'un objet mince, traversé par des électrons rapides, une image globale. Dans le microscope électronique en transmission, un échantillon en forme de lame mince est irradié par des électrons d'énergie de l'ordre de la centaine de keV. Les électrons subissent, avec l'échantillon, des interactions élastiques

(sans excitations électroniques) et inélastiques (excitations électroniques). Dans le cas des interactions élastiques, les électrons interagissent essentiellement avec le potentiel électrostatique généré par le noyau des atomes, qui dévie leur trajectoire incidente. Il en résulte un changement de quantité de mouvement auquel est toujours lié un faible changement d'énergie. Celui-ci est très faible car la masse m de l'électron est petite devant celle de l'atome m_{at} . Lors d'un choc inélastique, l'électron interagit avec le nuage électronique du solide et perd une certaine quantité d'énergie ΔE (souvent énergie d'ionisation) transmise à la cible qui se trouve donc momentanément dans un état excité. Le transfert d'énergie peut être important puisque les particules en interaction ont la même masse m , mais la fraction ΔE considérée est de toute manière faible devant l'énergie incidente E . C'est le processus primaire d'excitation qui est à la base de la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons. Les différentes voies de désexcitation ultérieure (processus secondaires) de la cible (l'émission X, émission Auger, cathodoluminescence, etc.) permettent de relier, si le microscope est équipé des spectromètres appropriés, l'aspect structural d'un solide à ses caractéristiques chimiques ou électroniques. Il devient donc possible d'obtenir plusieurs informations différentes provenant d'une même zone de l'échantillon [168], c'est ce qui sera décrit dans le paragraphe suivant.

c. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDXS) [168] utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques. Le domaine énergétique étudié dans une seule acquisition (0 à 20 keV) est plus étendu qu'en spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (« EELS » en anglais pour « Electron Energy Loss Spectroscopy »). En revanche, la résolution en énergie d'EDXS (130 eV pour une raie à 10 keV) est d'environ deux ordres de grandeur plus faible que dans le cas d'EELS. Il n'est donc pas possible d'étudier les effets des liaisons atomiques et EDXS se limite seulement à la détermination de la composition chimique élémentaire. Les concentrations détectables sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} , la résolution spatiale de l'ordre du nanomètre et l'exactitude dans la composition chimique de l'ordre de 10 % dans des conditions normales, pouvant être améliorée à quelques pour-cent par l'utilisation de standards. L'intérêt de cette méthode est sa simplicité d'utilisation.

Les éléments C, O, Ta, Si et Cu dont les raies sont détaillées dans le Tableau 2-8 sont illustrées dans la Figure 2-41(a). Les raies ont été choisies de manière à être différenciables les unes des autres c'est-à-dire à ne pas superposer et confondre deux éléments chimiques. Le seul élément pour lequel cela n'est pas possible est le silicium dont la raie $K\alpha_1$ a presque la même énergie que celle du tantale.

Tableau 2-8 : Eléments analysés et raie choisie en EDX

Elément	Raie	Energie (keV)
C	$K\alpha_{1,2}$	0.27
O	$K\alpha_1$	0.52
Ta	Mz_2	1.32
Si (+Ta)	$K\alpha_1$	1.73
Cu	KB_1	8.9

La Figure 2-41(b) montre l'image MET ainsi que la zone d'analyse en jaune sur laquelle a été faite la quantification de la Figure 2-41(c). On peut, avec cette technique choisir précisément la localisation de la quantification élémentaire désirée.

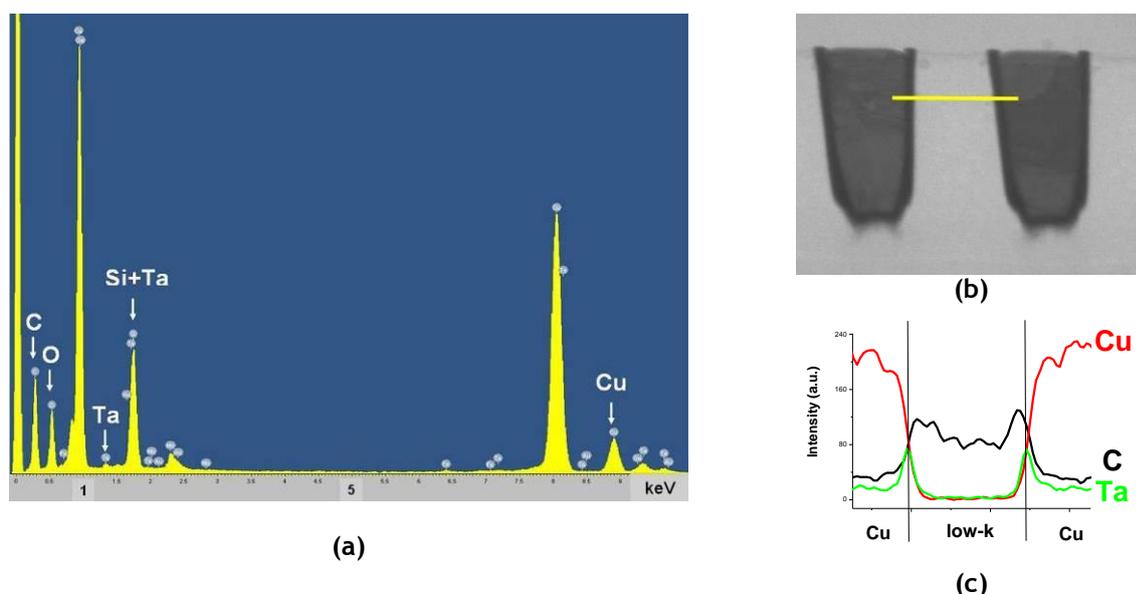


Figure 2-41 : Spectre large EDX (a), image TEM (b) et composition des éléments suivant la coupe (c)

2.III.4.Caractérisation électriques des niveaux d'interconnexions

Enfin l'industrialisation des procédés post traitements, que j'ai développés au cours de ma thèse dans le réacteur Flex45DD du CEA-LETI, a été évaluée sur la ligne de production C045 de STM via des mesures électriques et tests de fiabilité.

En ce qui concerne les analyses des résultats, j'ai effectué les mesures de constante diélectrique au CEA-LETI sur des couches minces de diélectriques déposés sur des plaquettes. Pour les mesures électriques sur des structures ont, quant à elles, été effectués par STMicroelectronics.

Les mesures électriques peuvent se diviser en deux grandes catégories :

- Les tests de fonctionnalité : Ils ont pour but d'extraire les paramètres caractéristiques des interconnexions tels que la résistance de ligne et la capacité interligne. Ces paramètres pilotent les performances intrinsèques des interconnexions.
- Les tests de fiabilité : Ils ont pour but de caractériser le comportement des interconnexions dans le temps. Ce sont des tests de vieillissement accélérés destinés à prédire le comportement de la structure d'interconnexion dans le temps en fonctionnement réel.

2.III.4.1.Structures dédiées aux mesures électriques sur des structures réelles

Les structures de tests électriques qui permettent d'effectuer les tests de fonctionnalités et de fiabilité sont décrites ci-dessous et peuvent être classés en deux grandes catégories :

- Les structures dédiées à la caractérisation du métal de la ligne d'interconnexion (Figure 2-42) : ce sont principalement des structures résistives, sous la forme de longues lignes de métal (appelées serpents) de dimensions et de densité variables qui permettent d'extraire la résistance de ligne ou encore d'étudier la fiabilité de la ligne.

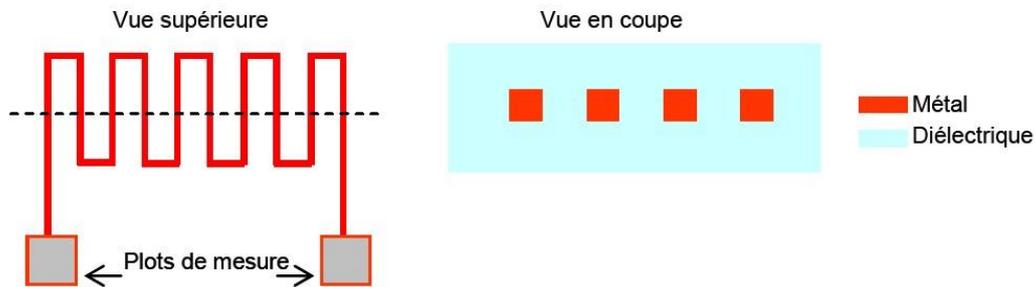


Figure 2-42 : Structure de test résistive de type serpent

- Les structures dédiées à la caractérisation du diélectrique interligne (Figure 2-43) : ce sont principalement des structures capacitives sous la forme de peignes imbriqués de dimensions et de densité variables qui permettent d'extraire la capacité interligne et d'étudier la fiabilité diélectrique.

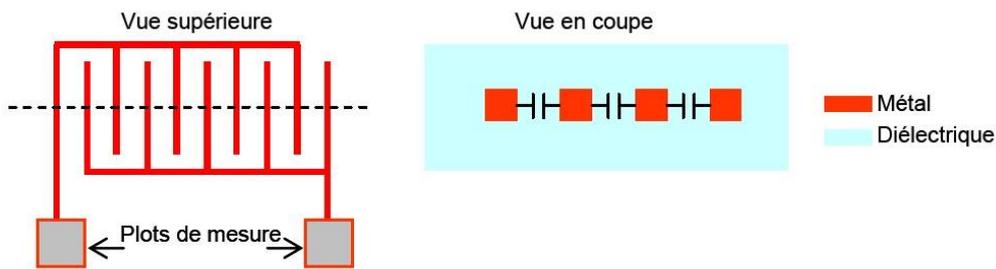


Figure 2-43 : Structure de test capacitive de type peigne/peigne

Une structure de test de type serpent ou peigne/peigne présente une longueur typique totale de l'ordre de 600 nm avec une période p (p =largeur de ligne + largeur du diélectrique interligne) variant de 280nm à 180nm.

Ces peignes ou serpents sont intégrés sur de véritables puces à tous les niveaux de métal. Nous nous intéressons aux niveaux 1 à 3 de la technologie C045. Ces structures seront décrites plus en détail au chapitre 4.

2.III.4.2. Tests de fonctionnalité

Cette section traitera des tests de fonctionnalité permettant de d'extraire les paramètres caractéristiques des interconnexions tels que la résistance de ligne et la capacité interligne.

Dans premier temps, la technique de caractérisation permettant d'extraire la capacité du diélectrique en pleine plaque sera décrite. Dans un deuxième temps la méthode d'extraction de la constante diélectrique intégrée sur des structures réelles se évoquée. Finalement, les tests de défektivité sur des structures réelles seront décrits.

a. Mesure de la capacité en pleine plaque

Les matériaux diélectriques que nous intégrons sont des matériaux à faible constante diélectrique. Il est donc important que leur constante diélectrique ne soit pas (ou peu) modifiée par les traitements appliqués. La valeur de la constante diélectrique du SiOCH est obtenue à partir de la valeur de la capacité plan / plan entre une goutte de mercure de surface calibrée déposée à la surface du SiOCH et le substrat en silicium.

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

$$C = \frac{k\varepsilon_0 S}{d}$$

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

L'équipement utilisé pour les mesures de k est un SSM4951 commercialisé par Solid State Measurement. La capacité est mesurée à 0,1 MHz, et la goutte de mercure a une surface d'environ 2 mm² calibrée avant chaque série de mesure sur une plaque d'oxyde de référence.

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

b. Mesure de la capacité et résistivité sur des structure

Il est aussi possible de déterminer la constante diélectrique du SiOCH poreux lorsque qu'il est intégré dans des structures réelles. Pour cela, des mesures électriques doivent être effectuées pour obtenir la résistance de la ligne et la capacité du diélectrique. En parallèle, des coupes TEM doivent être effectuée pour avoir la dimensions exactes des lignes et du diélectrique. Finalement, une simulation de la constante diélectrique intégrée peut être effectuée en se basant sur les mesures des dimensions et les mesures électriques.

Dans le cadre de cette thèse, l'extraction de la constante diélectrique intégrée n'a été effectuée car nous n'avons pas eu la possibilité de le faire.

Chapitre 3. Modification du SiOCH poreux par les plasmas de gravure et de traitement

Dans ce chapitre, nous allons traiter de la modification du SiOCH poreux induite par les traitements plasmas à base de gaz oxydants, réducteurs et hydrocarbures que j'ai développés au cours de cette thèse pour limiter la modification du SiOCH poreux.

Dans un premier temps, un état de l'art présentera l'origine et les mécanismes de modification du SiOCH par les plasmas, oxydant, réducteurs et hydrocarbures ainsi que les techniques utilisées et développées pour caractériser la modification du SiOCH poreux.

Puis, nous caractériserons la modification induite par les traitements plasmas optimisés après une gravure partielle du SiOCH déposé en couches minces ce qui représente le fond de l'empreinte de la ligne métallique définie dans le SiOCH poreux. Pour cela, nous utiliserons les techniques de caractérisation déjà utilisées dans les études précédentes (T-FTIR, XPS, ellipsométrie, ellipsométrie porosimétrie, XRR et angle de contact) ainsi qu'une nouvelle technique telle que le MIR-FTIR.

Ensuite, dans un troisième partie, nous caractériserons la modification induite par les traitements plasmas du SiOCH situé sur les flancs de l'empreinte de la ligne,. Pour cela, nous utiliserons la technique XPS optimisée pour analyser uniquement la composition du flanc du diélectrique, le T-FTIR qui n'avait jamais été utilisé sur des structures réelles et la scattérométrie porosimétrique qui est une technique que nous avons développée et brevetée pour caractériser la porosité sur des structures réelles.

Enfin, dans une dernière partie, nous étudierons l'augmentation de la constante diélectrique du SiOCH déposé en couche mince après gravure partielle et les différents traitements plasmas. Afin de comparer avec la constante diélectrique du SiOCH dans des structures, la constante diélectrique a été mesurée sur un niveau métallique avec le meilleur traitement (CH_4/N_2).

3.1. Etat de l'art sur les traitements post gravure

Dans un premier temps, un état de l'art des mécanismes de modification du SiOCH par les plasmas, oxydant, réducteurs et hydrocarbures, sera présenté. Dans un deuxième temps, nous décrirons les techniques utilisées pour caractériser cette modification.

3.1.1. Origine des plasmas oxydants, réducteurs et hydrocarbures

Les traitements post gravure par plasmas utilisant des chimies oxydantes (O_2) ont été utilisés tant que le diélectrique était dense (SiO_2 , SiOCH) afin de retirer les résidus de gravure de type

fluorocarboné. Les durées de ces plasmas sont courtes, de l'ordre de la dizaine de secondes. Cependant ils ont été proscrits pour le SiOCH poreux à partir de la technologie C065 car ces procédés post gravure modifient le diélectrique poreux. [169-171].

Les plasmas utilisant des chimies oxydantes, réductrices ou à base d'hydrocarbures ont été largement étudiés comme chimie de retrait résine dans le cadre de l'intégration du SiOCH poreux (Figure 3-1). Les durées de ces plasmas étaient de l'ordre de la minute pour retirer l'ensemble de la résine. Les plasmas post décharge micro-onde en O₂ sont parmi ceux qui modifient le plus les diélectriques poreux [172]. Les plasmas capacitifs ou inductifs à base d'H₂ pur [171, 173], de NH₃ [174], de CO₂ et de CH₄ induisent une modification moins importante du SiOCH poreux. A noter que la dilution d'H₂ dans du N₂ augmente la modification du diélectrique poreux [100, 171]. Enfin, les plasmas post décharge micro-onde en H₂ dilué dans des gaz rares [172] sont ceux qui modifient le moins les diélectriques poreux [100, 175].

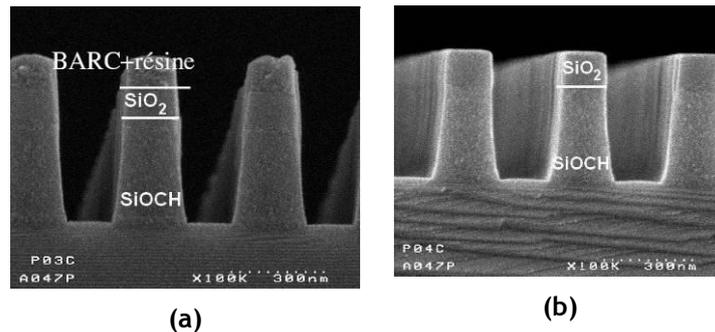


Figure 3-1 : Tranchées de diélectrique a) Avant et b) après retrait résine en O₂ [176]

De récentes études ont montré que les plasmas à base de NH₃, O₂, H₂ ou CH₄ avec une dilution possible dans des gaz neutres tels qu'Ar ou N₂ ont de bonnes propriétés de retrait des fluorocarbones [100, 177-179] et permettent de limiter la diffusion de la barrière [94, 101, 180, 181].

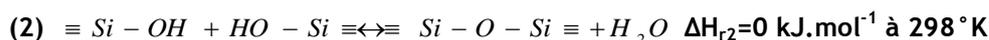
Dans ce contexte, nous allons étudier des plasmas capacitifs utilisant des chimies oxydantes, réductrices et à base d'hydrocarbures pour développer des traitements post gravure. Les plasmas seront optimisés avec des temps courts (< 1minute) dans le but de modifier le moins possible le SiOCH poreux.

3.1.2.Mécanismes de modification du SiOCH par les plasmas

Dans cette partie, nous allons présenter un bref état de l'art sur les principaux mécanismes de modification en fonction de la chimie utilisée (oxydante réductrices et à base d'hydrocarbures). L'état de l'art de la modification du SiOCH poreux par la chimie fluorocarbonée a été détaillé au Chapitre 1 (1.II.2.1.c).

3.1.2.1.Plasmas oxydants

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux mécanismes d'interaction du matériau SiOCH poreux avec un plasma d'oxygène. Lorsqu'un matériau SiOCH est exposé à un plasma oxydant, une couche de type SiO_xH_y se forme à sa surface [182]. Selon le taux de porosité du matériau et les conditions du plasma, cette couche est plus ou moins épaisse [92]. L'oxygène peut diffuser dans le matériau et casser les liaisons Si-CH₃, ce qui crée des liaisons pendantes [171] ou des liaisons Si-OH [169]. Les liaisons pendantes peuvent former des groupes OH. Les liaisons Si-OH peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau, et le matériau devient donc hydrophile, ce qui se traduit par de l'incorporation d'eau lors de la remise à l'air [174]. Chang et al ont proposé les mécanismes réactionnels suivants [183, 184]:

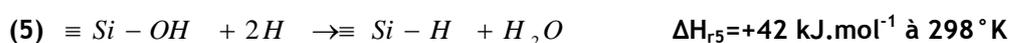
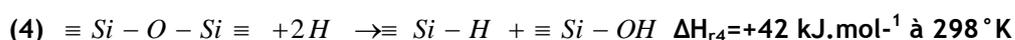
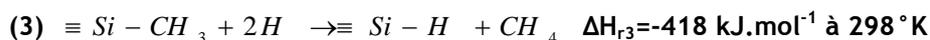


ΔH_{ri} correspond à l'enthalpie de la réaction (i).

Dans la réaction (1), les liaisons Si-C et C-H sont brisées. L'oxygène réagit alors avec un hydrogène et le silicium pour former une terminaison Si-OH. Le carbone est évacué sous la forme de CO_2 et les deux hydrogènes restant forment de l'eau avec l'oxygène. L'équation (1) conduit donc à une déplétion en carbone et à la création de groupes silanols (Si-OH). Dans la réaction (2), deux groupements silanols voisins peuvent réagir pour re-former la matrice Si-O-Si. On forme également de l'eau. L'équation (2) conduit donc à une restructuration du matériau.

3.1.2.2. Plasmas réducteurs

Il a été montré que comme l'hydrogène est une espèce plus petite que l'oxygène, sa diffusion est très difficile à limiter. Il peut donc diffuser plus profondément que l'oxygène dans le matériau [184]. Cependant, l'hydrogène est beaucoup moins efficace que l'oxygène pour consommer les groupements méthyle, et nécessite un apport d'énergie par le bombardement ionique [184, 185]. De plus, Worsley et al ont montré que la température joue un rôle prépondérant sur le coefficient de collage de l'hydrogène à la surface du matériau. En augmentant la température du SiOCH poreux, on augmente la probabilité de désorption d'un atome d'hydrogène adsorbé. On limite ainsi sa probabilité de réaction, et donc la dégradation du matériau par l'hydrogène. Les différentes réactions proposées par Worsley et al sont [184] :

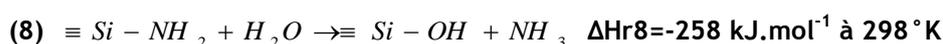


Ces réactions impliquent donc la création de terminaisons Si-H (hydrophobes), ainsi que Si-OH (hydrophiles) [169]. La forte enthalpie des réactions 4 et 5 montre que ces réactions sont peu probables. Enfin, Lazzeri et al ont montré que même si la composition et la structure du matériau restent inchangées après un plasma d'hydrogène, des réactions ont lieu profondément dans le matériau et l'hydrogène du SiOCH poreux est remplacé par l'hydrogène du plasma [186].

Avec le plasma de NH_3 Darnon et al. [67] n'ont pas observé de liaisons Si-H mais des liaisons Si-OH, une reprise d'eau, un appauvrissement en carbone, une densification de la surface et une restructuration du matériau. On peut donc considérer que les réactions (3), (4) et (5) ne se produisent pas dans ces conditions. Darnon et al. ont proposés d'autres mécanismes réactionnels impliquant l'azote [67, 100] :



La formation de liaisons Si-OH se produisent lors de la remise à l'air par la réaction suivante [67, 100]:

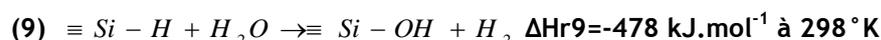


Les groupements Si-NH₂ sont probablement remplacés par des liaisons Si-OH, qui sont alors responsables de la reprise d'eau.

3.1.2.3. Plasmas hydrocarbures

Dans le cas du plasma de CH₄, Darnon et al. [67] observent un matériau fortement appauvri en groupements méthyles, qui ont été remplacés par de l'hydrogène lié au silicium. Ils n'observent pas de reprise d'eau dans la limite de détection du T-FTIR. La réaction (3), et éventuellement le schéma (4)+(5) (ce qui est peu probable au vu des enthalpies de réaction) semblent donc être les mécanismes réactionnels prépondérants. La couche carbonée d'épaisseur nanométrique observée à la surface du matériau provient du dépôt du carbone induite par le plasma.

Lors de la remise à l'air, Darnon et al. proposent la réaction suivante [67, 100] :



Cependant, ils n'observent pas de silanols grâce au T-FTIR qui est une technique peu sensible. La réaction se passe probablement mais n'a pas été clairement détectée.

3.1.2.4. Radiations ultraviolettes

De récentes études ont montré que les ultraviolets (UV) interagissent avec les matériaux SiOCH. D'une part, les UV sont bénéfiques car ils permettent de retirer les porogènes lors de la fabrication du matériau [33, 187] mais d'autre part, les UV émis par les plasmas fluorocarbonés, oxydants, réducteurs ou hydrocarbures dégradent le matériau en l'appauvrissant en liaisons méthyles [188-190]. Les UV modifient alors le SiOCH intrinsèquement. Par contre, la synergie des UV avec les ions et les neutres du plasma semblent augmenter la dégradation du diélectrique mais les mécanismes mis en jeu sont peu étudiés et donc mal compris.

Chaque type de plasma étudié est susceptible de modifier les matériaux diélectriques de type SiOCH poreux mais il est possible de minimiser cette modification en ajustant les paramètres du plasma tels que la puissance, la pression, les gaz de dilution et le type de décharge (capacitif, inductif).

3.1.3. Caractérisation de la modification du SiOCH

Pour bien comprendre les mécanismes de modification (c'est-à-dire l'interaction du plasma avec la surface), il est intéressant d'étudier d'une part le plasma à l'aide de techniques de diagnostic et d'autre part la modification du SiOCH poreux à l'aide de techniques de caractérisation appropriées. En raison de la configuration de la plateforme LAM Versys, il est très difficile d'installer des diagnostics du plasma sur la chambre de gravure FLEX45DDTM. Dans ces conditions, j'ai plutôt travaillé sur l'optimisation et le développement de techniques de caractérisation du matériau SiOCH. Dans ce paragraphe, nous allons faire un bref état de l'art sur les techniques permettant de caractériser la modification d'une couche de SiOCH déposé en couche mince et sur les flancs de l'empreinte de la ligne métallique.

3.1.3.1. Analyse du fond des motifs de SiOCH

De nombreuses techniques ont été utilisées dans les études précédentes [17, 18, 60, 100, 169, 183, 184, 191-200] pour caractériser le SiOCH en couche mince. La déplétion en méthyle et la

formation de liaisons silanols est caractérisée par FTIR en mode transmission, la composition de la surface est obtenue par XPS, l'ellipsométrie permet de mesurer l'épaisseur, l'ellipsométrie porosimétrie donne accès à la porosité et l'hydrophobicité des pores, l'XRR donne la densité et l'épaisseur et l'angle de contact permet d'évaluer l'hydrophobicité de la surface.

Au cours de ce travail je vais également utiliser le MIR-FTIR (mode de réflexion multiple) qui n'a jamais été utilisé avant le début de ma thèse pour caractériser la reprise d'eau du SiOCH. Cette technique est 100 fois plus sensible que le T-FTIR qui est couramment employé. De plus, nous allons utiliser l'EP dans un mode nouveau conjointement développé avec les équipes du CEA-LETI-Minatec : la perméation. Cette technique permet de caractériser la perméation de la couche modifiée du SiOCH poreux qui n'avait pas été abordé jusqu'à présent.

3.1.3.2. Analyse des flancs des motifs de SiOCH

Très peu de techniques ont été développées pour caractériser la modification du diélectrique sur les flancs. Jusqu'à présent seulement de rares études se sont intéressées à la composition de la surface des flancs par XPS en utilisant la technique topographique chimique [92, 128, 129]. Cependant, dans ces deux études, la composition du flanc du SiOCH et du flanc des masques (TiN et SiO₂) ne pouvaient être totalement discriminée.

En ce qui concerne les techniques permettant de caractériser le SiOCH en volume dans des structures, rien n'a encore été publié mis à part :

- Une étude observant les signatures ellipsométriques mesurées en EP avec de l'eau sur des motifs. Une variation des signatures en fonction de la pression partielle d'eau indique qu'une partie du volume du SiOCH poreux est hydrophile mais l'interprétation s'arrête là [94].
- En ce qui concerne la déplétion en méthyles sur les flancs du diélectrique, une étude a été effectuée en parallèle à mon travail de thèse [201]. Ils mesurent en T-FTIR la déplétion en méthyles de lignes de diélectrique séparées par les lignes de cuivre. Le métal étant absorbant, ils ont besoin de polariser le faisceau IR perpendiculairement aux lignes de cuivre pour que le faisceau traverse la plaquette.

Dans cette thèse, nous allons étudier la composition des flancs des structures par XPS à l'aide d'une méthode, optimisée au cours de la thèse, pour analyser uniquement la composition du SiOCH poreux.

D'autre part, un nouvel outil : la Scatterométrie Porosimétrique, a été développé au cours de cette thèse afin de mesurer les propriétés de porosité du SiOCH intégré et de détecter les couches hydrophiles du SiOCH sur les flancs. Finalement, un protocole expérimentale utilisant le T-FTIR à été mis en place T-FTIR pour mesurer la déplétion en méthyles sur les flancs des structures de SiOCH.

3.II. Optimisation des traitements plasmas

Comme nous le venons de le voir dans l'état de l'art sur les traitements post gravure, il est nécessaire d'optimiser les conditions plasmas pour minimiser la modification du SiOCH poreux. Pour cela, nous avons optimisé les paramètres plasmas de chaque traitement afin de minimiser la modification du SiOCH poreux. Pour cela au début de ma thèse, nous avons tout d'abord cherché à minimiser les critères suivants qui sont ceux couramment utilisés dans la littérature :

- Déplétion des méthyles déterminée par le rapport SiCH₃/SiOSi mesurée par T-FTIR dont le protocole de mesure est décrit (2.III.2.1).
- L'augmentation de la constante diélectrique mesurée à l'aide de la sonde à goutte de mercure (2.III.4.2).

- Ne pas être en régime de dépôt pour le plasma à base de CH₄ ce qui est difficile dans notre réacteur en raison de température de substrat inférieure à 100 °C.

Les 4 chimies de plasma optimisées pour minimiser la modification du SiOCH poreux sont les suivantes :

- NH₃ : 200mT / 500W(27 MHz) / 500 NH₃ / 30s
- O₂ : 10mT / 400W(27MHz) / 200 O₂ / 30s
- H₂/Ar : 20mT / 500W(27MHz) / 50 H₂ / 150 Ar / 30s
- CH₄/N₂ (Les paramètres de ce plasma ne sont pas communiqués car celui-ci a été brevetés [202] et implémenté à STMicroelectronics durant cette thèse[203])

Après avoir optimisé chaque traitement plasma, nous allons maintenant nous intéresser à une étude plus précise de la modification du SiOCH sur une couche mince, c'est-à-dire représentant la modification de SiOCH définissant le fond de l'empreinte de la ligne métallique.

3.III.Modification du SiOCH déposé en couches minces

Dans cette partie, nous allons évaluer la modification du SiOCH poreux sur des plaques plein champ, représentant ainsi la modification de SiOCH définissant le fond de l'empreinte de la ligne métallique réalisée par gravure par plasma. Pour cela, nous allons réaliser une étude de la modification sur une couche de SiOCH plein champ soumis aux différents plasmas étudiés (en O₂, NH₃, H₂/Ar, CH₄/N₂) après une étape de gravure partielle.

Dans la littérature, les traitements plasmas utilisant des chimies oxydantes, réductrices où à base d'hydrocarbures sont réalisés sur une couche de SiOCH plein champ pour réaliser une étude sur la modification du SiOCH mais sans étape de gravure au préalable. Dans notre cas, nous avons caractérisé la modification du SiOCH induite par les traitements plasmas après une gravure partielle pour être le plus proche possible des conditions d'intégration réelles du SiOCH poreux.

Dans un premier temps, nous allons étudier la modification après les différents traitements plasmas pour déterminer sa localisation (en surface ou dans tout le volume) .

3.III.1.Localisation de la modification

Pour déterminer la localisation de la modification dans la couche restante, nous avons déterminé la déplétion en volume en méthyles en fonction de l'épaisseur de SiOCH poreux. La Figure 3-2-a présente la déplétion en méthyles de différentes épaisseurs de couches minces de SiOCH, allant de 120 à 650nm, après le même traitement en NH₃ (mesurée par T-FTIR). On peut constater que pour le même traitement, les déplétions mesurées sont différentes.

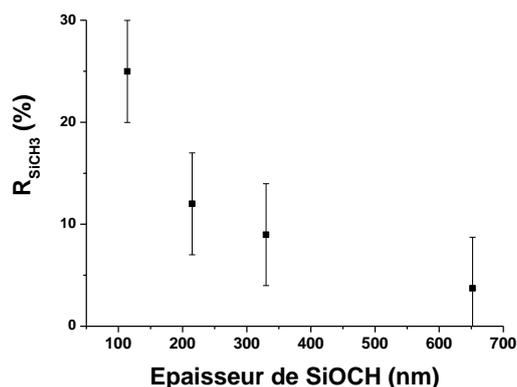


Figure 3-2 : Déplétion en méthyles (Ratio R_{Si-CH_3} comparée à celui du matériau déposé) sur différentes épaisseurs de SiOCH après le traitement en NH_3

On observe que la déplétion mesurée diminue avec l'épaisseur du matériau, cela signifie qu'elle n'est pas homogène sur l'ensemble de la couche de SiOCH restante et qu'elle est localisée en surface.

Il est donc préférable, pour entreprendre les analyses :

- de caractériser la couche modifiée localisée à la surface contrairement aux études menées dans la littérature [18, 60, 100, 184, 192, 194, 197-199]. Elles montrent que le film de SiOCH restant est partiellement dégradé avec une couche modifiée localisée au dessus d'une couche non modifiée. Cependant, la couche modifiée n'est jamais caractérisée intrinsèquement et dans ces conditions la modification dépend de l'épaisseur de SiOCH poreux restante.
- d'utiliser des couches minces de SiOCH légèrement plus épaisses que la couche modifiée. En maximisant l'épaisseur de la couche modifiée par rapport à celle de la couche non modifiée dans le SiOCH restant, on obtient une caractérisation plus précise de la modification. Nous avons visé des épaisseurs finales après gravure de 120 nm.

3.III.2.Épaisseur de la couche modifiée

Dans ce paragraphe, nous allons estimer l'épaisseur modifiée après les différents traitements plasmas grâce à la technique de décoration qui consiste à mesurer l'épaisseur de la couche de SiOCH restant après les traitements et après avoir retiré la couche modifiée avec un bain HF.

Les différents traitements étudiés ont été appliqués sur des couches minces de SiOCH avec et sans gravure partielle préalable. La chimie utilisée pour graver le diélectrique est en $Ar / C_4F_8 / N_2 / CF_4$ appelé POR dans la suite (« POR » pour « Process Of Référence » en anglais).

Nous avons d'abord déterminé l'épaisseur de la couche restante de SiOCH après gravure partielle et exposition aux traitements. Cette épaisseur a été mesurée par des mesures Ellipsométrie Spectroscopique (SE) (2.III.2.2) et de Réflexion de rayons-X (XRR) (2.III.2.3). L'épaisseur mesurée par XRR donne une valeur absolue ce qui permet de valider le modèle absorbant de Cauchy utilisé pour estimer l'épaisseur en SE (Figure 3-3).Après exposition aux traitements, l'épaisseur de la couche de SiOCH restante est inférieure à l'épaisseur initiale (Figure 3-3). Cela indique que le SiOCH est gravé durant les plasmas utilisés par les traitements.

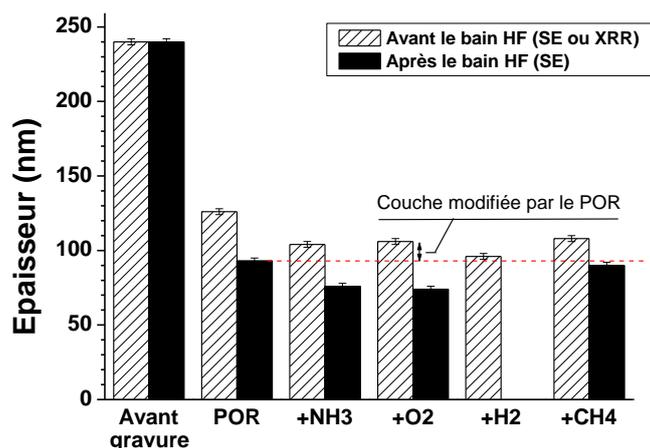


Figure 3-3 : Epaisseur de la couche de SiOCH après gravure partielle (« POR » pour « Process Of Référence » en anglais) suivie des traitements mesurée par SE et XRR. L'épaisseur est aussi mesurée par SE après un bain HF pour retirer la couche modifiée

Les plasmas en O_2 et NH_3 ont une vitesse de gravure d'environ 40nm/min. Des vitesses de gravure plus importantes sont observées après les plasmas H_2/Ar CH_4/N_2 , elles sont respectivement de l'ordre de 60 et 70nm/min. Nous avons comparé les vitesses de gravure après les différents traitements avec et sans gravure partielle. Le Tableau 3-1 montre que des vitesses de gravure supérieures sont observées sans gravure partielle pour les traitements en O_2 , NH_3 et H_2/Ar alors que la vitesse de gravure est la même pour le plasma CH_4/N_2 . Pour les traitements en O_2 , NH_3 et H_2/Ar , la différence de vitesse de gravure peut être expliquée par un changement de la phase gazeuse du plasma et de l'état de surface du SiOCH provoquée par l'étape de gravure partielle. En effet, des espèces fluorocarbonées se déposent sur la plaquette mais aussi sur les parois du réacteur durant la gravure partielle utilisant des mélanges de gaz fluorocarbonés. Les traitements plasmas qui sont effectués *in situ* après la gravure peuvent consommer les espèces fluorocarbonées déposées sur les parois et réintroduire ces espèces fluorées et carbonées dans le plasma [204]. De plus les espèces CFx présentes à la surface qui ont pu diffuser dans le matériau durant l'étape de gravure peuvent changer les réactions mises en jeu à la surface de SiOCH.

Tableau 3-1 : Vitesses de gravure et épaisseurs modifiées par le plasma de gravure et les traitements post gravure

Etapas	Sans gravure partielle		Avec gravure partielle	
	Vitesse de gravure (nm/min)	Epaisseur modifiée (nm)	Vitesse de gravure (nm/min)	Epaisseur modifiée (nm)
POR	--	--	171	28
+ NH_3	74	29	44	28
+ O_2	92	32	40	32
+ H_2/Ar	122	28	60	--
+ CH_4/N_2	72	17	72	18

Après les estimations de vitesse de gravure, nous avons déterminé l'épaisseur de la couche modifiée de SiOCH grâce à l'ellipsométrie spectroscopique (2.III.2.2) en utilisant la technique de décoration (2.III.3.1). La technique de décoration est basée sur l'hypothèse que le matériau SiOCH non modifié n'est pas gravé par un bain d'acide fluorhydrique alors que le SiOCH modifié est rapidement consommé. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche modifiée correspond à la différence entre la mesure avant et après le bain d'acide fluorhydrique.

Au point de vue du protocole expérimental, les plaquettes sont plongées dans le bain d'acide fluorhydrique (1 %) jusqu'à ce que la surface ait un angle de contact stable traduisant la fin de la réaction entre le HF et le SiOCH. La mesure de l'hydrophobicité a été effectuée grâce à la mesure de l'angle de contact (2.III.1.2). La concentration du bain d'acide fluorhydrique (1 %) a été choisie en se basant sur le travail de Le et Al. [147] afin de 1) graver toute la couche modifiée et 2) graver suffisamment lentement le SiO₂ présent à l'interface entre le SiOCH et le substrat de silicium. En effet, si le SiO₂ situé à l'interface est gravé trop rapidement, de la couche de SiOCH va se détacher avant que l'ensemble de la couche modifiée de SiOCH n'ait été retiré.

La Figure 3-4 montre que le bain HF modifie l'angle de contact de la surface du SiOCH vierge mais sans le graver (Figure 3-3). Cela signifie donc que le SiOCH non modifié n'est pas gravé par le HF mais que l'extrême surface peut avoir ses propriétés d'hydrophobicité légèrement modifiées. Après les traitements, la surface du SiOCH devient hydrophile car son angle de contact diminue aux alentours de 30°. En gravant par un bain HF ces plaquettes, l'angle de contact des surfaces augmente aux alentours de 70°. L'angle de contact de 90° mesuré après le bain HF du SiOCH vierge n'est donc pas obtenu comme nous pouvions nous y attendre. La surface des plaquettes après traitement plasma et gravure humide est plus hydrophile que prévu car il se peut que l'ensemble de la couche modifiée ne soit pas totalement retiré par le HF.

Après l'étape de gravure partielle, la couche modifiée a une épaisseur estimée à 30 nm (Figure 3-3). Après les différents traitements, l'épaisseur de cette couche est de 30 nm pour O₂ et NH₃ alors qu'elle n'est que de 20 nm pour CH₄/N₂. La couche modifiée de SiOCH a la même épaisseur après les traitements avec et sans gravure partielle ce qui indique que la gravure partielle ne change pas l'épaisseur de la couche modifiée induite par différents traitements étudiés. En ce qui concerne le traitement plasma en H₂/Ar, nous n'avons pas réussi à mesurer l'épaisseur de la couche modifiée grâce à la technique de décoration. En effet, la couche modifiée par le plasma H₂/Ar est si épaisse (> 40 nm) que son temps de gravure est supérieur à celui permettant de graver la couche de SiO₂ située à l'interface SiOCH/Si. Ainsi, l'ensemble de la couche de SiOCH se détache du substrat avant que la couche modifiée ne soit complètement retirée. Il est alors impossible d'obtenir des informations sur l'épaisseur de la couche modifiée par le plasma H₂/Ar ni de mesurer par FTIR ou angle de contact la couche non modifiée sous-jacente seule.

Il est intéressant de déterminer si les traitements plasmas gravent l'ensemble de la couche modifiée induite par l'étape de gravure. À l'aide de la Figure 3-3, on voit que les plasmas NH₃, O₂ et CH₄/N₂ ne gravent pas l'ensemble de la couche modifiée induite par la gravure partielle (Figure 3-3). La couche modifiée que nous analysons est alors le résultat de la modification à la fois de la gravure et des traitements plasmas. Contrairement aux autres traitements, le plasma H₂/Ar retire l'ensemble de la couche modifiée par la gravure partielle mais nous avons des difficultés à estimer son épaisseur.

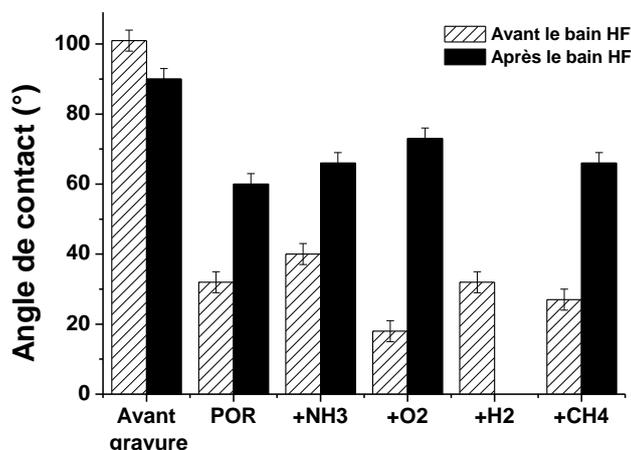


Figure 3-4 : Angle de contact de la surface du SiOCH avant gravure, après gravure partielle (POR) et suivi des différents traitements post gravure étudiés

Après avoir déterminé l'épaisseur de la couche modifiée en utilisant la technique de décoration, nous allons caractériser la couche modifiée dans les paragraphes suivants. Il faut noter que le bain HF ne semble pas retirer l'ensemble de la couche modifiée.

3.III.3. Consommation des méthyles

Nous avons tout d'abord caractérisé la déplétion en méthyles de la couche de SiOCH restante (couche modifiée + couche non modifiée) après une gravure partielle et les différents traitements étudiés en utilisant la spectroscopie à infrarouge (T-FTIR).

La Figure 3-5 montre la déplétion en méthyles par rapport au matériau vierge selon le protocole décrit au paragraphe 2.III.2.1. Après la gravure partielle, la consommation de méthyles est d'environ 25 % comme le montre la Figure 3-5. Après la gravure partielle et les traitements en O₂, CH₄/N₂ et NH₃, la déplétion en méthyles reste de l'ordre de 25%. Par contre une plus grande déplétion, de l'ordre de 40%, est mise évidence après le traitement en H₂/Ar.

Il est important de savoir si la consommation des méthyles dans la couche modifiée est partielle ou totale. Pour répondre à cette question, nous avons considéré l'épaisseur de la couche modifiée déterminée à l'aide de la technique de décoration et nous avons supposé une déplétion totale en méthyles dans la couche modifiée. Avec cette hypothèse, nous pouvons estimer par le calcul la consommation de méthyles par rapport au matériau tel qu'il est déposé à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{Équation 3-1 : } NR_{SiCH_3 \text{ estimé}} = (1 - E_{\text{modif}} / E_{\text{totale}}) * NR_{Si-CH_3 \text{ avant - gravure}}$$

avec E_{modif} l'épaisseur de la couche modifiée, E_{totale} l'épaisseur totale de SiOCH et $NR_{Si-CH_3 \text{ avant - gravure}}$ le ratio de déplétion du matériau vierge.

La Figure 3-5 montre que la déplétion en méthyles mesurée par FTIR et celle calculée selon l'équation 3-1 après la gravure partielle et les différents traitements étudiés (O₂, NH₃, H₂/Ar et CH₄/N₂). La consommation calculée est, à 5% près, la même que celle mesurée par FTIR pour la gravure partielle et les traitements O₂, NH₃ et CH₄/N₂. Ce résultat montre que la zone de déplétion en méthyles se situe principalement dans la couche modifiée estimée par HF et que cette couche est dépourvue de groupement méthyles. Cependant, après les traitements, on observe que la valeur la déplétion calculée est toujours inférieure de 5% environ à celle mesurée par le FTIR (aux erreurs expérimentales près) ce qui traduit qu'il y a une légère déplétion dans la couche non retirée par HF. Ainsi, le bain HF ne semble pas retirer l'ensemble de la couche de la couche déplétée.

En ce qui concerne le traitement en H₂/Ar, l'épaisseur de la couche modifiée n'ayant pas pu être déterminée par la technique de décoration, le calcul du rapport $NR_{SiCH_3 \text{ estimé}}$ est donc impossible. Cependant, en se basant sur le fait que la zone de déplétion est principalement située dans la couche modifiée, il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche modifiée en se basant sur les mesures FTIR grâce à un modèle bicouche dont l'épaisseur est définie par l'équation :

$$E_{\text{modifiée}} = (1 - N_{SiCH_3}(\text{mesuré au FTIR})) * \text{Epaisseur} = (1 - 0.6) * 97 = 39 \text{ nm}$$

Ainsi, en faisant l'hypothèse que la déplétion en méthyles est totale dans une couche située à la surface, cette couche aurait une épaisseur au moins de 39 nm après le traitement H₂/Ar. Cette approximation n'est peut-être pas exacte mais elle permet de donner un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche modifiée par ce plasma.

Pour confirmer l'ensemble de ces résultats (déplétion en méthyles sous), nous avons réalisé les mesures FTIR sur les plaquettes après avoir enlevé la couche modifiée à l'aide du bain HF. Après le bain d'acide fluorhydrique, la déplétion en méthyles détectée n'est pas nulle mais de l'ordre de 7% ce qui confirme le fait que la déplétion en méthyles n'est pas uniquement localisée dans la couche modifiée estimée par HF. La couche modifiée est probablement totalement déplétée en méthyles sur

une grande partie de son épaisseur excepté à l'interface avec la couche non modifiée qui est probablement sous la forme d'un gradient de déplétion. Ceci peut donc expliquer que le bain HF retire quasiment mais pas totalement la couche modifiée.

Les travaux précédents [18, 60, 184, 192, 194, 197-199], n'établissent pas de corrélation entre la consommation de méthyles et l'épaisseur de la couche modifiée après exposition à des plasmas de gravure ou de retrait résine. Dans l'étude de Possémé et Al. [100], la déplétion en méthyles a été estimée par T-FTIR et l'épaisseur de la couche modifiée a été obtenue à l'aide de la technique de décoration. Les plasmas utilisés sont de type capacitif pour les chimies O_2 et NH_3 et de type post décharge micro-onde pour la chimie H_2/N_2 . En utilisant les données de leur travail, nous avons calculé la déplétion en méthyles grâce à l'Équation 3-1 et comparé par rapport à celle mesurée par FTIR. La déplétion calculée est similaire à celle mesurée ce qui indique que la couche modifiée est aussi totalement dépourvu de méthyles dans leurs conditions plasmas.

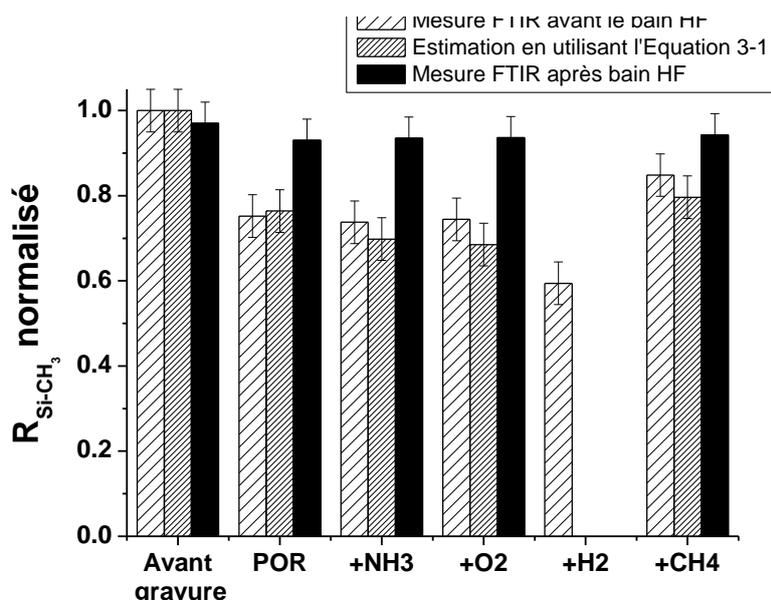


Figure 3-5 : Déplétion en méthyles (NR_{Si-CH_3}) normalisé par rapport au $SiOCH$ tel qu'il est déposé après gravure partielle (POR) et les traitements étudiés expérimentalement par FTIR avec a) et b) sans bain HF et par calcul selon l'Équation 3-1 c)

3.III.4. Porosité et perméation du $SiOCH$

3.III.4.1. EP avec des solvants non polaires

Dans cette partie à l'aide de la technique EP (2.III.2.2), nous avons étudié la porosité ouverte et la perméabilité de la couche modifiée du $SiOCH$ poreux après gravure partielle et les différents traitements post gravure.

Pour ces mesures, nous avons utilisé deux types de solvants, le méthanol et le toluène. Le volume de solvant condensé dans les pores de $SiOCH$ est mesuré en fonction du temps à une pression fixée (80% de la pression de vapeur saturante du solvant). Ce type de mesure permet de connaître à la fois la porosité du $SiOCH$ et la perméabilité de la couche modifiée (2.III.2.2).

Comme le montre la Figure 3-6, la porosité ouverte, qui est mesurée sur le plateau, reste la même que le matériau déposé (27-28%) pour les deux solvants après gravure partielle et les différents traitements (Figure 3-6). Ce résultat montre qu'il n'y a pas de changements significatifs de porosité en termes de densité et de taille des pores dans la couche restante de $SiOCH$ poreux

(couche modifiée et non modifiée). Cela indique que la porosité de la couche modifiée est similaire à celle du SiOCH vierge et qu'il n'y a pas de d'affaissement de l'ensemble de la couche restante.

La Figure 3-6-a montre que la cinétique de condensation des solvants après gravure partielle est la même que celle du matériau vierge montrant que la couche modifiée est perméable à la diffusion du solvant. Après le traitement H_2/Ar , les deux solvants diffusent très lentement ($>1000s$). Après le traitement NH_3 , seul le toluène, qui est la molécule de plus grosse taille, à une vitesse de diffusion très lente ($>1000s$). Après les traitements O_2 et CH_4/N_2 , les solvants diffusent moins rapidement que dans le SiOCH tel qu'il est déposé ($<100s$).

Dans ces conditions, le retard à la condensation du solvant après les différents traitements peut être expliqué par la présence d'une fine couche dense située à l'extrême surface de la couche modifiée du matériau (d'une épaisseur quelques nanomètres) qui est confirmée par XRR (voir ci-dessous). Les différences de perméation de cette couche dense située à l'extrême surface de la couche modifiée sont probablement dues à une diminution de la taille des pores et/ou à une diminution du nombre de pores. L'épaisseur de ce couche ne peut excéder 2 à 3 nanomètres sinon on observerait une diminution significative de la porosité globale de la couche restante ce qui n'est pas le cas.

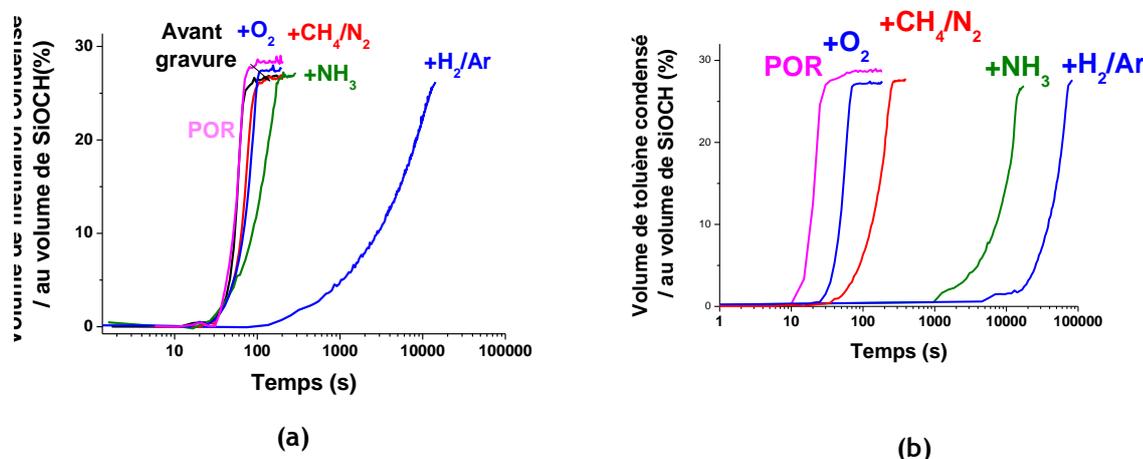
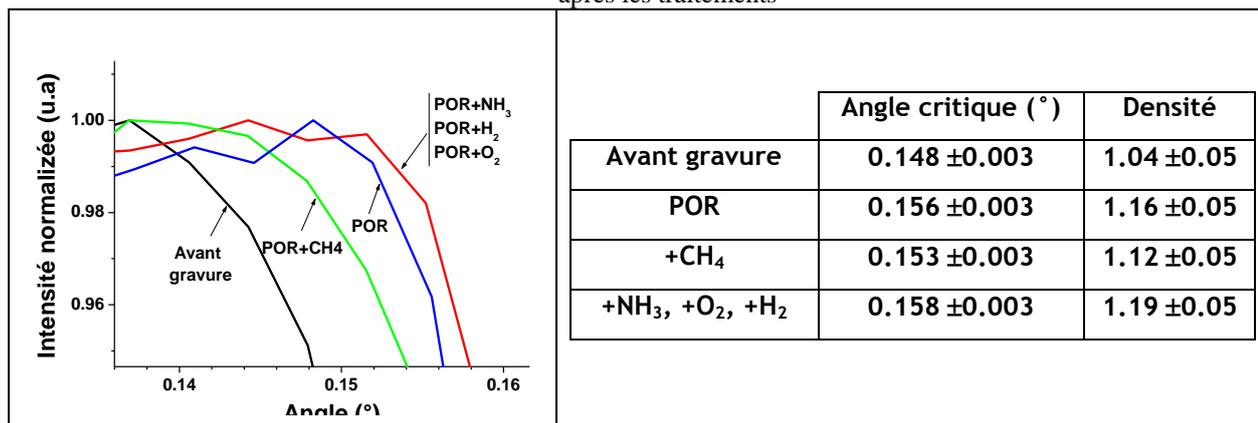


Figure 3-6 : Evolution du volume de a) méthanol et b) toluène condensé en fonction du temps déterminé par EP à une pression relative fixée (80% de la pression de vapeur saturante)

3.III.4.2.XRR

Pour vérifier une densification de la surface, nous avons réalisé des analyses XRR après la gravure partielle et les différents traitements étudiés. Les spectres XRR montrent un angle critique légèrement supérieur à celui du matériau tel qu'il est déposé dans tous les cas. Cet angle mesuré supérieur masque l'angle critique du SiOCH non modifié. L'information que l'on peut en tirer est alors celle d'une couche densifiée située à l'extrême surface de la couche restante de SiOCH poreux (SiOCH modifié + SiOCH non modifié) (Tableau 3-2). Cette densification de surface peut être principalement attribuée au bombardement ionique durant l'exposition au plasma. En effet, l'épaisseur de la couche dense est similaire à la profondeur de pénétration des ions qui est de l'ordre de quelques nanomètres dans la gamme d'énergie des ions de 250 à 550 eV de nos conditions plasmas.

Tableau 3-2 : Spectres XRR, angle critique et densité du SiOCH avant gravure, après gravure (POR) et après les traitements



3.III.4.3.XPS

Nous avons réalisé des analyses XPS pour déterminer la composition de surface du SiOCH après gravure partielle et les différents traitements étudiés. Cette étude nous permet d'étudier la composition de la couche densifiée en surface. Les analyses XPS (Figure 3-7) montrent la présence d'une couche fluorocarbonée à la surface du SiOCH après la gravure partielle. Après le traitement en CH₄/N₂, les liaisons C-F ne sont plus détectées par XPS (spectres non représentés) mais la surface est composée principalement de C-N. Ceci indique que les fluorocarbones ont été retirés et remplacés par une couche C-N. La présence de silicium et d'oxygène dans la couche analysée (<10 nm) montre que la couche carbonée reste relativement fine. Après les traitements en O₂ et en NH₃ la surface du SiOCH poreux est de type SiOx. Les espèces fluorocarbonées ont été enlevées pendant ces différents traitements. Après le traitement en H₂/Ar, les espèces fluorocarbonées ne sont pas complètement enlevées de la surface. Il est à noter que l'on observe toujours la présence de fluor à la surface quels que soient les traitements. Il faut toujours garder à l'esprit que les traitements sont réalisés après l'étape de gravure sans nettoyage préalable du réacteur. Par conséquent, pendant le traitement plasma, des espèces fluorocarbonées présentes sur les parois du réacteur sont probablement consommées et se retrouve dans la phase gazeuse.

Dans le cas du plasma de CH₄/N₂, nous avons mesuré dans la section précédente que la perméation reste faible ce qui indique que la couche de type C-N présente à la surface ne joue pas rôle de barrière. La surface de type SiOx augmente la perméation dans les cas du traitement en NH₃ et surtout H₂/Ar mais pas pour O₂. Il est ainsi difficile au vu de ces résultats de conclure l'effet de composition de surface sur la perméation.

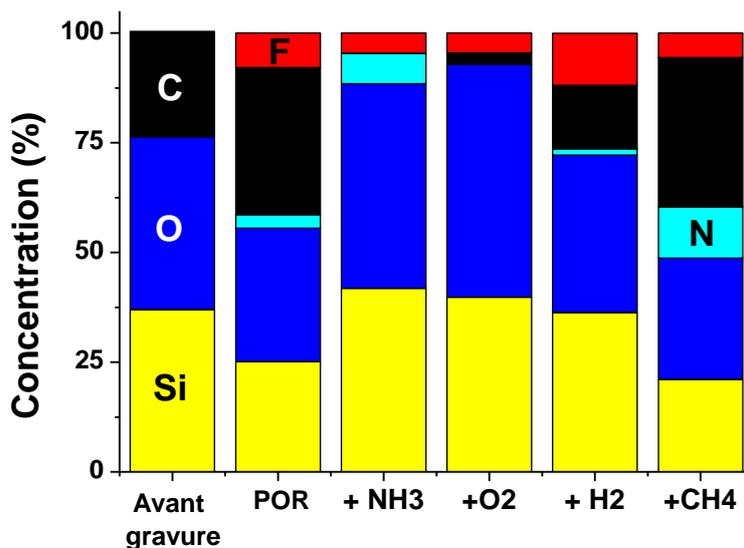


Figure 3-7 : Composition de surface du SiOCH déterminée par XPS avant gravure, après gravure partielle (POR) et les différents traitements

3.III.5. Evolution de l'hydrophobicité du SiOCH

3.III.5.1. MIR-FTIR

Dans la partie précédente, nous venons de montrer la déplétion en méthyles de la couche modifiée du SiOCH poreux avec une couche fine et plus dense à son extrême surface quel que soit le traitement post gravure étudié. L'hydrophobicité de la couche modifiée est aussi un élément important de la modification du SiOCH à prendre en considération car elle joue un rôle important sur la valeur de la constante diélectrique. Le caractère hydrophile de la couche modifiée a été caractérisé par des analyses MIR-FTIR (2.III.2.1) et EP avec de l'eau (2.III.2.2).

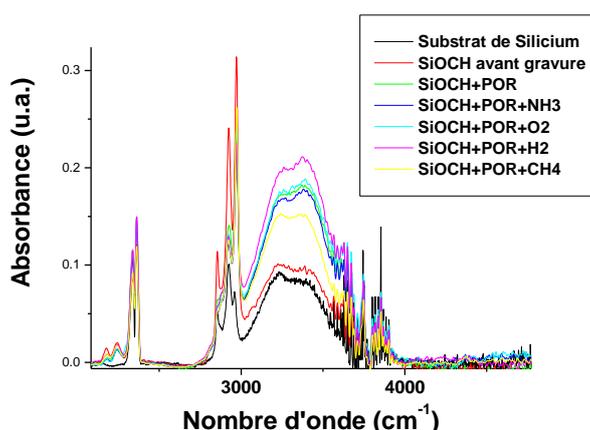


Figure 3-8 : Spectre MIR sans purge azote du substrat de silicium et du SiOCH avant gravure, après gravure partielle (POR) et les différents traitements étudiés

Nous avons d'abord effectué des analyses MIR-FTIR après gravure partielle et les différents traitements étudiés. La Figure 3-8 montre les spectres MIR-FTIR mesurés sans purge d'azote (air

humide). Le spectre du matériau SiOCH tel qu'il est déposé montre une large vibration de la liaison O-H du même ordre d'amplitude que le spectre du substrat de silicium. La vibration O-H du substrat de silicium est principalement attribuée à l'oxyde natif situé sur chaque face du substrat ce qui complique l'interprétation de la présence de liaisons O-H. Après gravure partielle et les différents traitements, l'absorbance de la vibration O-H est beaucoup plus grande que dans le matériau SiOCH tel qu'il est déposé. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2.III.2.1, l'estimation de la quantité de liaisons O-H est biaisée par les liaisons O-H de l'oxyde natif situé sur la face arrière du substrat de silicium. Cependant, l'absorbance principale à 3551 et 3672 cm^{-1} montre qualitativement la formation de groupes silanols après exposition aux plasmas de gravure et de traitements post gravure. La formation de silanols conduit à la présence d'eau condensée dans les pores comme le met en évidence le spectre MIR-FTIR en détectant les liaisons O-H de molécules d'eau physiquement absorbées et faiblement liées au SiOCH à respectivement 3225 et 3425 cm^{-1} . Même avec un air asséché après une purge de 5 min sous une atmosphère azote, on observe la présence d'eau dans les pores d'un SiOCH modifié. En effet, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, la porosité retarde la désorption et le retrait de l'eau faiblement liée. Cependant, nous avons déterminé la quantité d'eau qui est désorbée pendant la purge en azote qui assèche l'air en calculant la différence des spectres MIR-FTIR sans et avec purge de N_2 , selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre 2. Quels que soient le plasma de gravure ou le traitement post gravure, les spectres MIR-FTIR (Figure 3-9) montre deux pics principaux à 3225 et 3425 cm^{-1} qui proviennent de la désorption de l'eau libre et faiblement liée. Après la gravure partielle, la quantité d'eau désorbée est plus grande qu'après la gravure partielle suivie des différents traitements NH_3 , H_2/Ar et CH_4/N_2 . Par contre, la quantité d'eau désorbée est la plus élevée après gravure partielle suivie du traitement avec un plasma d' O_2 .

En se basant sur l'ensemble des spectres MIR-FTIR, le traitement le moins hydrophile semble être le plasma de CH_4/N_2 et le plus hydrophile le plasma d' O_2 . Cependant cette technique est relativement imprécise car il est difficile de contrôler précisément le taux d'humidité de la salle et de la cellule de mesure du FTIR même avec la purge d'azote. Nous allons donc comparer ces résultats avec des analyses EP en utilisant de l'eau comme solvant.

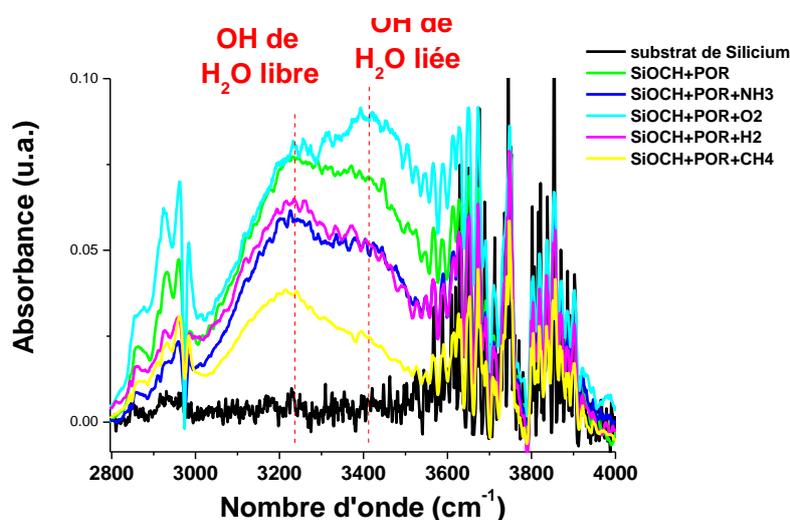


Figure 3-9 : Spectre MIR de la différence des spectres sans et avec purge azote du substrat de silicium et du SiOCH avant gravure, après gravure partielle (POR) et les différents traitements étudiés

3.III.5.2.EP avec de l'eau comme solvant

Les propriétés hydrophiles de la couche modifiée ont aussi été déterminées par EP en utilisant l'eau comme solvant. Nous avons montré qu'après le plasma de gravure partielle et les différents traitements, le film restant de SiOCH peut être considéré comme un système bicouche ayant deux indices optiques différents : celui de la couche modifiée et celui de la sous-couche non modifiée. Cependant sous vide, la différence entre ces indices est très proche (<0.05) ce qui ne permet pas

d'effectuer une modélisation ellipsométrique correcte. Avec de l'eau comme solvant, l'eau ne condense que dans les pores localisés dans la couche modifiée qui est devenue hydrophile ce qui mène à une variation significative de son indice optique, par rapport à la couche non modifiée. Dans ce cas, on peut analyser les mesures EP avec un modèle bicouche en fixant l'indice de la couche de SiOCH non modifiée. Ainsi, nous pouvons extraire les propriétés des pores hydrophiles de la couche modifiée.

Le Tableau 3-3 montre le volume d'eau condensée par rapport au volume de SiOCH de la couche modifiée ainsi que l'épaisseur de cette couche modifiée après les plasmas de gravure partielle et les différents traitements. A noter qu'aucun retard n'a été mesuré en ce qui concerne la cinétique de condensation car la molécule d'eau est la plus petite parmi les différents solvants utilisés. Dans ce cas, les mesures EP ont été effectuées en fonction de la pression relative (Pression / Pression de vapeur saturante) pour déterminer l'épaisseur de la couche modifiée et le volume d'eau condensée de manière plus précise, c'est-à-dire le plus proche d'une pression relative de 1 (dans le mode perméation la pression relative maximale de mesure est de 0.8). L'épaisseur de la couche modifiée, pour chaque plasma, calculée en utilisant le modèle ellipsométrique (Tableau 3-1) est similaire à celle déterminée avec la technique de décoration ce qui confirme que l'estimation de la couche modifiée est correcte même si elle n'enlève pas toute la couche modifiée. Aucune reprise d'eau significative n'est détectée sur le matériau SiOCH avant gravure (<1%) alors qu'une fraction d'eau condensée de 16% est mesurée dans la couche modifiée du SiOCH après gravure partielle. La fraction d'eau condensée augmente après le plasma d'O₂ (20%), reste stable (16%) avec le plasma de H₂/Ar et elle diminue jusqu'à 10 et 12 % pour les traitements en NH₃ et CH₄/N₂. Il est intéressant de mentionner que la condensation d'eau dans les pores de la couche modifiée est partielle quel que soit le traitement utilisé puisque le taux de porosité de la couche modifiée est de 27%. Comme l'explique Backlanov et Al. [156], la quantité d'eau condensée dans les pores dépend de l'hydrophobicité de la surface interne des pores. En effet, la quantité d'eau adsorbée met en évidence la concentration de zones d'affinité pour l'eau telles que des liaisons hydroxyles. Les pores du SiOCH tel qu'il est déposé sont hydrophobes car le nombre de zones d'affinités de type Si-OH est limité. Après exposition aux plasmas de gravure partielle et le traitement, nous avons montré que des zones d'affinité telles que des liaisons silanols sont formées dans les matériaux SiOCH poreux. A partir d'une certaine concentration de liaisons d'affinités et dès que l'adsorption d'une couche continue d'eau dans le pore est possible, la condensation complète du volume du pore est possible.

Nous venons de voir que seulement une partie des pores de la couche modifiée semble hydrophile, cependant, il n'est pas possible de déterminer s'ils sont tous localisés dans une couche plus fine que la couche modifiée retirée par le bain HF ou si la localisation des pores hydrophile présente un gradient à l'interface entre les couches modifiée et non modifiées.

Tableau 3-3 : Fraction volumique d'eau condensée dans la couche modifiée et épaisseur estimée de cette couche modifiée par EP en mode commandé en pression avec de l'eau comme solvant

	Fraction d'eau condensée (%)	Epaisseur de la couche modifiée (nm)
POR	16	29
POR+NH3	10	28
POR+O2	20	32
POR+H2	11	40
POR+CH4	12	18

L'ensemble des résultats obtenus par des mesures d'EP présente les mêmes tendances que ceux obtenus avec les analyses MIR-FTIR : la couche modifiée devient hydrophile après les plasmas de gravure partielle et les traitements étudiés. La reprise d'eau la plus élevée est mise en évidence après le plasma d'O₂ alors que les plasmas réducteurs (NH₃, H₂/Ar, CH₄/N₂) conduisent à une légère décroissance de la quantité d'eau reprise dans la couche modifiée sous atmosphère humide par rapport à l'étape de gravure.

Il est à noter que les analyses EP sont intrinsèquement plus précises que les mesures par MIR-FTIR car les conditions de taux d'humidité sont précisément contrôlées. En effet les conditions de mesures de l'EP sont reproductibles et elle donne la possibilité de caractériser précisément l'hydrophobicité du SiOCH en contrôlant le taux d'humidité de l'enceinte.

Dans le cas du MIR-FTIR, les mesures ne sont pas effectuées sous une atmosphère parfaitement contrôlée (salle et cellule de mesure FTIR) ce qui empêche toute reproductibilité des mesures d'un jour à l'autre même si les mesures effectuées en moins d'une heure sont sûrement comparables entre elles (ce qui a été fait dans notre cas). L'autre difficulté rencontrée en MIR-FTIR est la présence de silanols à la surface du silicium du substrat ou à l'interface entre le substrat de silicium et le SiOCH.

3.III.6. Bilan de la modification du SiOCH

Nous venons de caractériser la modification du SiOCH poreux sur des pleines plaques après un plasma de gravure et différents traitement post-gravure (O_2 , NH_3 , H_2/Ar , CH_4/N_2) en utilisant de nombreuses techniques de caractérisation (technique de décoration, T-FTIR, MIR-FTIR, EP, XPS). Cette caractérisation représente la modification que l'on peut observer dans l'empreinte de la ligne métallique définie dans le SiOCH poreux après gravure et les traitements post gravure. On peut considérer que l'exposition à un plasma conduit à une couche modifiée sur une couche de SiOCH poreux non modifiée. Cependant il faut souligner que ce modèle bicouche n'est réaliste qu'en tenant compte de l'existence d'une modification graduelle au niveau de l'interface couche modifiée/couche non modifiée notamment en termes de déplétion en méthyles. Nous avons montré que la technique de décoration utilisant un bain HF ne permet pas de retirer totalement la couche modifiée en raison de cette modification graduelle à l'interface. La technique MIR-FTIR apparait comme une technique imprécise pour caractériser le caractère hydrophile de la couche modifiée. L'ellipsométrie porosimétrique et la spectroscopie infrarouge en transmission (T-FTIR) sont des techniques qui permettent de caractériser plus précisément la modification de la couche modifiée.

Nous avons montré qu'après gravure partielle avec une chimie fluorocarbonée, la couche de SiOCH restante est partiellement modifiée sur une épaisseur d'environ 30 nm. Cette couche modifiée est appauvrie en méthyles (déplétion quasi totale) avec la formation de liaison silanols rendant cette couche hydrophile. La porosité de la couche modifiée reste la même que celle du matériau vierge et les pores ne sont pas tous complètement devenus hydrophile. La surface de la couche modifiée est de type SiOx/CFx, plus dense que la surface du SiOCH vierge mais qui reste poreuse et ne joue pas un rôle de barrière.

Après la gravure partielle et le traitement post gravure en O_2 , la couche modifiée a une épaisseur d'environ 30 nm comme après la gravure partielle. La couche est aussi appauvrie en méthyles (déplétion quasi totale) avec une porosité identique. Par contre la couche modifiée est plus hydrophile qu'après la gravure partielle. La surface, de type SiOx, est une fine couche dense (<3 nm) qui ralentit la diffusion d'un gaz dont la taille des molécules est supérieure à celle de l'eau.

Après gravure partielle et les traitements à base de chimie réductrice, l'épaisseur de la couche modifiée reste de 30 nm par rapport à celle mesurée après la gravure partielle en ce qui concerne le plasma NH_3 et semble plus épaisse pour le plasma H_2/Ar . Avec les traitements NH_3 et H_2/Ar , la couche modifiée avec une déplétion quasiment totale en méthyle est moins hydrophile qu'après la gravure partielle. Pour ces deux plasmas réducteurs, une couche fine (<3nm) et dense se forme à la surface de la couche modifiée qui joue le rôle de barrière en limitant très fortement la diffusion d'un gaz dont la taille des molécules est supérieure à l'eau.

Après la gravure partielle et le traitement avec le plasma de CH_4/N_2 , l'épaisseur de la couche modifiée est plus fine (20 nm) par rapport à celle de la gravure partielle. La couche modifiée est appauvrie en méthyles (déplétion quasi totale) et sa porosité reste identique. Le traitement avec le plasma de CH_4/N_2 diminue le volume de pores hydrophiles de la couche modifiée après gravure en gravant une partie de celle-ci sans entraîner de modification plus en profondeur. On observe une couche fine et plus dense à la surface du matériau qui est riche en carbone. Elle joue le rôle de barrière en ralentissant la diffusion de gaz dont la taille des molécules est supérieure à l'eau.

Au vu de ces résultats, le traitement post gravure à base d'hydrocarbure (CH_4/N_2) apparaît comme le traitement le plus intéressant en termes de modification car il diminue l'hydrophobicité de la couche modifiée par rapport à la gravure et la couche modifiée est la plus fine parmi tous les traitements. Par contre le traitement avec une chimie oxydante (plasma O_2) ne semble pas prometteur car la couche modifiée est la plus hydrophile de tous les traitements.

3.IV. Etude de la modification de SiOCH sur les flancs

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la modification du diélectrique sur les flancs après l'étape de gravure et les différents traitements étudiés. On ne trouve dans la littérature que très peu de résultats concernant l'analyse de la modification de flancs du SiOCH.

Pour cette étude, l'empilement utilisé est composé de 670 nm de SiOCH avec de 125 nm de SiO_2 et 15 nm de TiN. La lithographie est celle du masque dit « XPS » décrit au paragraphe 2.III.1.1. Nous utiliserons uniquement les réseaux de la zone 14 (largeur du diélectrique de 200 nm et espacement de 140 nm) et de la zone 30 (largeur du diélectrique de 200 nm et espacement de 600 nm) que l'on appellera respectivement réseau étroit et réseau large (Figure 3-10).

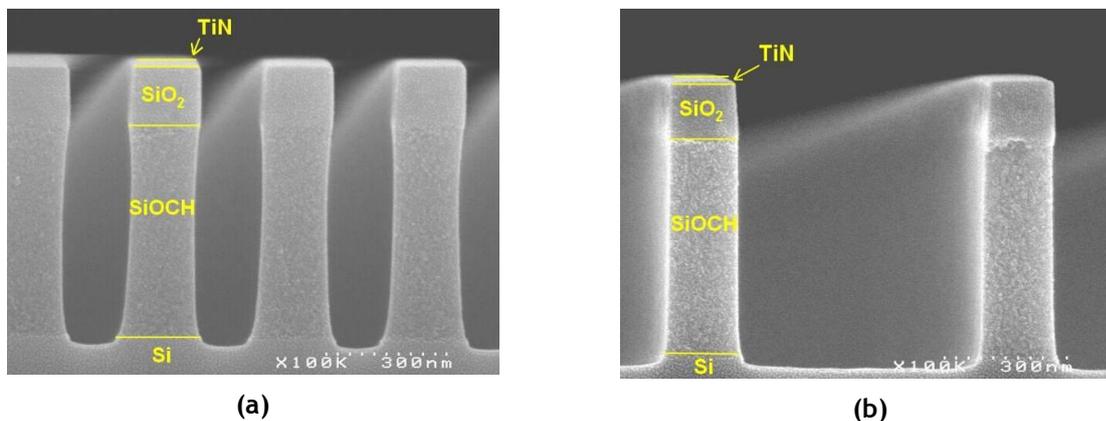


Figure 3-10 : Réseaux a) étroit et b) large mesurés en XPS pour déterminer la composition des flancs du SiOCH

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la modification des profils et à la détermination de l'épaisseur de la couche modifiée sur les flancs de SiOCH après la gravure et exposition aux différents traitements étudiés.

3.IV.1. Morphologie de l'empreinte de la ligne métallique gravée dans le SiOCH

Nous avons effectué des coupes MEB pour comparer les dimensions de l'empreinte des lignes métalliques gravée dans le SiOCH sans traitement (POR) et avec les traitements CH_4/N_2 , NH_3 , H_2 et O_2 . Il est important que les traitements post gravure ne modifient pas les dimensions de l'empreinte de la ligne de cuivre car cela impacterait la résistance des lignes, la capacité du diélectrique et ainsi augmenterait le délai de propagation.

La Figure 3-11, ne montre pas de différence significative de la dimension des profils après les traitements plasmas par rapport à la gravure standard. En effet, les dimensions diffèrent de ± 10 nm ce qui est de l'ordre de grandeur de la précision du MEB. Etant donné que ces mesures ne sont pas

des statistiques sur plusieurs lignes, il est difficile d'annoncer objectivement des valeurs exactes de changement de dimensions.

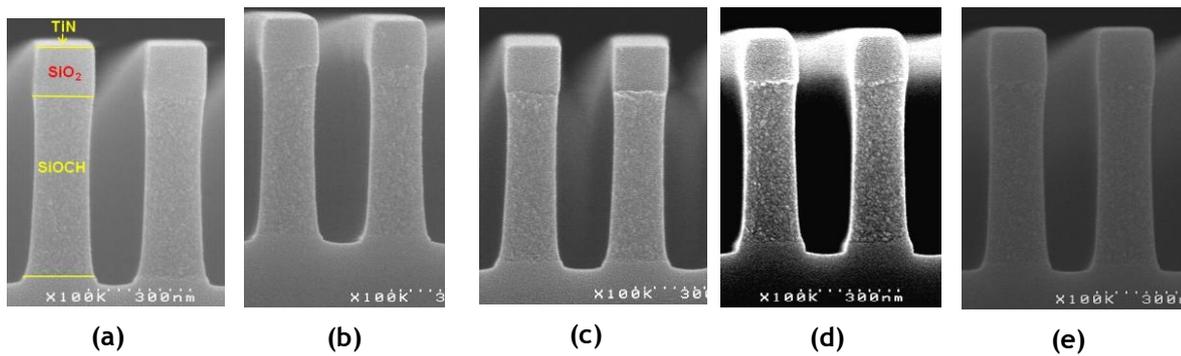


Figure 3-11 : Image MEB en coupe d’empreinte de lignes métalliques gravées dans le diélectrique après a) sans traitement et après les traitements b) O₂, c) NH₃, d) H₂/Ar, e) CH₄/Ar

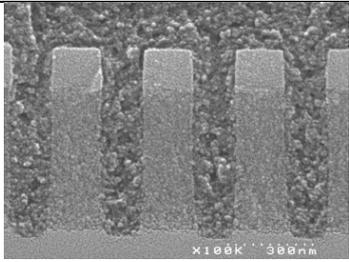
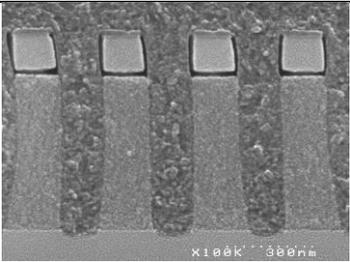
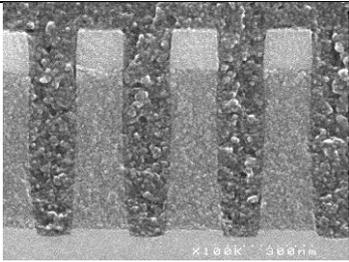
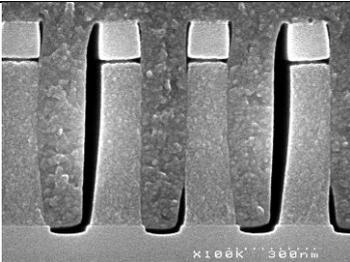
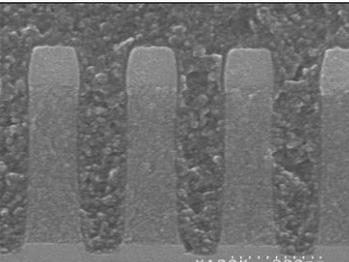
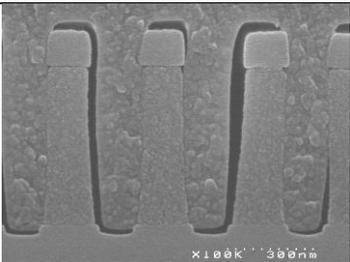
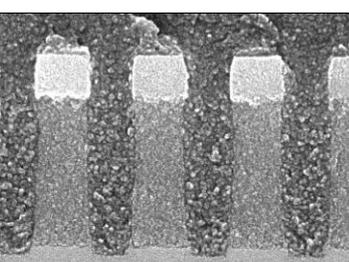
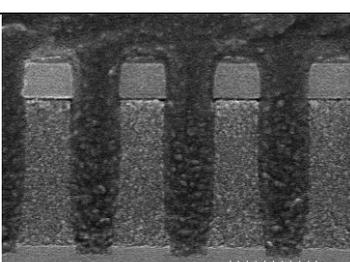
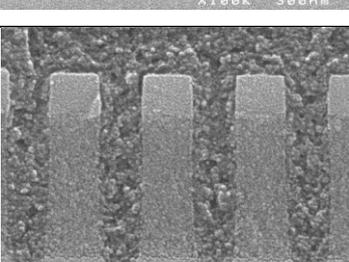
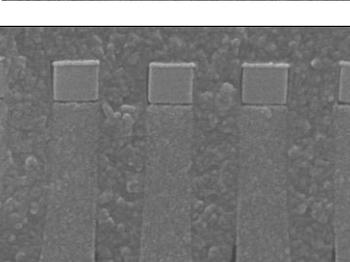
3.IV.2. Estimation de l'épaisseur de la couche modifiée

La technique de décoration a été utilisée pour estimer l'épaisseur de la couche modifiée sur les flancs après la gravure et les différents traitements étudiés. Le Tableau 3-4 montre les photos MEB des réseaux de SiOCH dits « étroits ». Ces réseaux ont été remplis par de la résine pour remplir les tranchées définies dans le diélectrique. Comme présenté dans le chapitre 2 (2.III.3.1), la résine permet d'avoir un meilleur contraste et d'éviter l'effondrement des lignes de diélectrique lors des analyses au MEB. Le tableau 3-4 montre les images MEB avant et après un bain HF (1 %) ce qui permet de déterminer l'épaisseur de la couche modifiée. L'épaisseur de la couche modifiée est calculée comme étant la moitié de la différence de la largeur des lignes de diélectrique avec et sans bain HF au milieu de la hauteur du SiOCH. Les mesures de CD sont effectuées après encapsulation résine et métallisation ce qui évite la modification du SiOCH par le faisceau d'électrons du MEB. Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, la précision de mesure du MEB est de ± 10 nm. Or c'est aussi l'ordre de grandeur des couches modifiées que nous allons estimer. Ainsi, les épaisseurs des couches indiquées dans la suite ne sont que des estimations mais qui permettent tout de même de donner un ordre de grandeur de ce que nous voulons observer.

Après le bain HF, les photos obtenues par MEB (Tableau 3-4) montrent que le masque en SiO₂ est consommé ainsi que le diélectrique situé à l'interface SiO₂/SiOCH car ce dernier a été modifié lors du dépôt du SiO₂.

L'estimation de l'épaisseur des couches hydrophiles est donnée dans le Tableau 3-4. On n'observe pas ou peu de modification après la gravure et les traitements en CH₄/N₂ et H₂/Ar. Par contre la modification sur les flancs après les traitement en NH₃ et O₂ est plus importante. La décoration était la technique de référence utilisée jusqu'à présent pour estimer les couches modifiées sur les flancs du SiOCH mais nous estimons cette technique est peu fiable au regard de la précision des photos MEB. Nous allons utiliser, dans la suite de ce chapitre, la scattérométrie porosimétrique pour estimer plus précisément l'épaisseur des couches modifiées.

Tableau 3-4 : Image MEB du SiOCH définissant l’empreinte de la ligne métallique dans un réseau étroit Z14 (première ligne) ou larges Z30 (seconde ligne)

	Après encapsulation résine	Après bain HF	Epaisseur indicative de la couche retirée par HF de chaque flanc (nm)
POR (C045)			6±10
POR (C045) + NH ₃			12±10
POR (C045) + O ₂			12±10
POR (C045) + H ₂			6±10
POR (C045) + CH ₄			7±10

3.IV.3. Consommation des méthyles

Après avoir estimé l'épaisseur de la couche modifiée sur les flancs, la technique de caractérisation infrarouge en mode transmission (T-FTIR) a été utilisée sur des motifs afin de déterminer la déplétion en méthyles sur les flancs du diélectrique poreux.

La Figure 3-12 présente le spectre T-FTIR du diélectrique uniquement du réseau étroit avec la méthode développée au cours de cette thèse et décrite au paragraphe 2.III.2.1 du chapitre 2. Avec ce protocole expérimental proposé, nous ne pouvons pas comparer la déplétion en méthyles par rapport à des motifs de SiOCH non modifiés car nous devons graver le SiOCH pour obtenir des motifs. Nous allons donc comparer la déplétion en méthyles par rapport à la quantité de méthyles mesurée après gravure. Nous pouvons remarquer que la vibration de la liaison Si-CH₃ située à 1275 cm⁻¹ ne varie pas ou que très peu après les traitements par rapport à l'étape de gravure standard. La déplétion en méthyles n'est pas détectable car elle est probablement trop faible. Dans le cas de H₂/Ar et CH₄/N₂, l'épaisseur de la couche modifiée sur les flancs est similaire par rapport à celle après gravure ; il est donc normal de voir peu de différence au niveau de la consommation des méthyles. Dans le cas du traitement en oxygène et NH₃, on a observé une couche modifiée de l'ordre de 10 nm. En considérant une déplétion en méthyles totale dans cette couche, on peut calculer la déplétion normalisée par rapport à la gravure à l'aide de l'équation suivante :

$$NR_{SiCH_3 \text{ estimé}} = (1 - E_{\text{modif}} / E_{\text{totale}}) * NR_{Si-CH_3 \text{ après gravure}}$$

$$NR_{SiCH_3 \text{ estimé}} = (1 - 8 * 2 / 200) * 1 = 0.92$$

On obtient une déplétion théorique de 8% mais devant l'incertitude de cette technique (>5%), il est difficile de donner des valeurs réalistes tirés de la Figure 3-12. De plus, cette incertitude est probablement majorée puisque seulement 59% de la zone mesurée est recouverte de diélectrique par rapport à une mesure sur une couche mince en raison de la structure en réseau (largeur du diélectrique de 200 nm, espacement de 140nm).

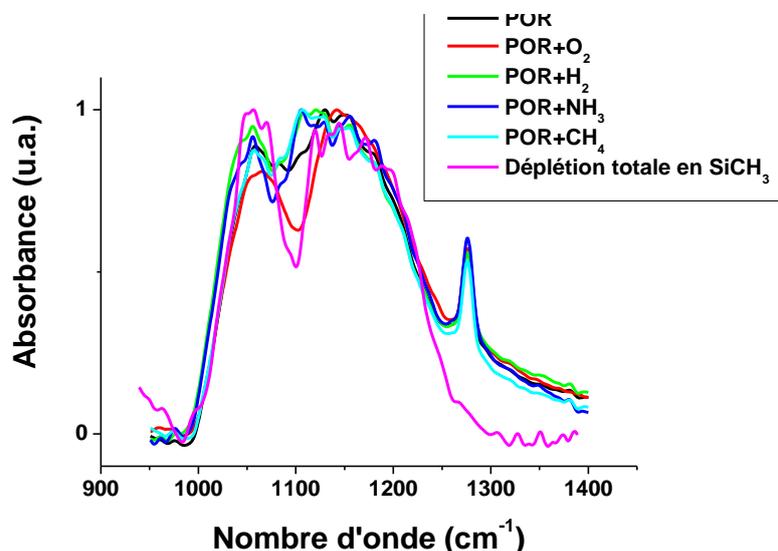


Figure 3-12 : Spectre T-FTIR du diélectrique du réseau étroit (largeur du diélectrique de 200 nm, espacement de 140nm)

La mesure de la déplétion en méthyles à l'aide de la technique que nous avons développée n'est pas assez sensible car les déplétions sont trop faibles entre la gravure et les différents traitements étudiés (<10%) pour l'empilement et les motifs utilisés qui étaient prioritairement optimisés pour l'XPS sur les flancs.

Afin d'augmenter la sensibilité, il est préférable de maximiser la quantité de SiOCH modifié par rapport à celui non modifié en diminuant la largeur des lignes de SiOCH. Il est aussi intéressant de diminuer l'espace entre les lignes pour augmenter le volume total de SiOCH analysé.

3.IV.4. Evolution de l'hydrophobicité du SiOCH

Nous allons étudier le changement d'hydrophobicité du SiOCH poreux sur les flancs après la gravure et les différents traitements post gravure étudiés. Pour cela, nous avons utilisé la scattérométrie porosimétrique en utilisant de l'eau comme solvant afin de déterminer le volume de pores hydrophiles sur les flancs du diélectrique. Cette technique a été développée au cours de cette thèse et décrite en détail au paragraphe 2.III.2.2.

A l'aide de cette technique, nous allons déterminer l'épaisseur de la couche hydrophile sur les flancs du diélectrique en considérant un modèle tri-couche (cf Figure 3-13). La couche centrale est une couche considérée comme non modifiée et elle a pour indice optique celle du SiOCH après dépôt. Quant aux deux couches modifiées sur les côtés, elles ont pour indice celle d'une couche modifiée avec les pores hydrophiles et complètement remplis d'eau. L'estimation de l'épaisseur des couches modifiées est déterminée par scattérométrie à une pression ($0,99 P_{sat}$) où l'eau a condensée dans tous les pores hydrophiles. La précision concernant l'épaisseur de la couche hydrophile sur les flancs des lignes de SiOCH est de l'ordre de ± 2 nm puisque c'est l'épaisseur des couches mesurées sous vide (aucun pores ne peuvent donc être hydrophiles).

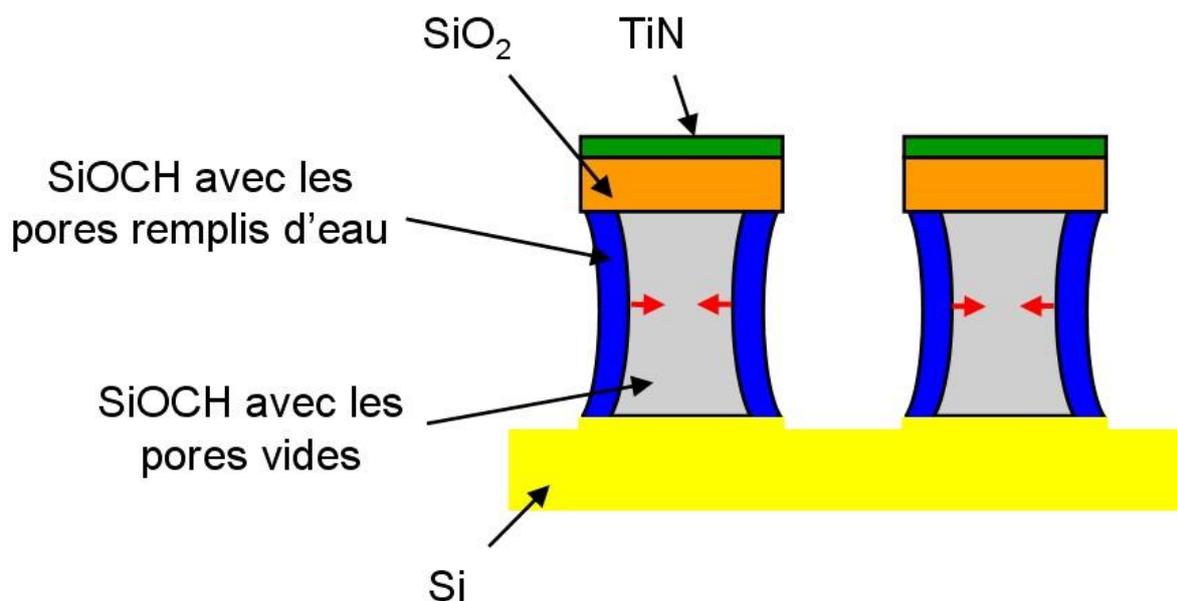


Figure 3-13 : Modèle scattérométrique utilisé pour estimer l'épaisseur des couches hydrophiles

Après l'étape de gravure, les couches hydrophiles mesurées par scattérométrie porosimétrique ont une épaisseur de l'ordre de 10 nm (Tableau 3-5). Après les traitements en CH_4/N_2 ou H_2/Ar , l'épaisseur des couches hydrophiles est estimée à 4 et 2 nm respectivement. Après les traitements en NH_3 ou O_2 , l'épaisseur des couches hydrophiles est respectivement de 22 et 20 nm.

Les couches hydrophiles semblent être plus fines après les traitements plasmas CH_4/N_2 ou H_2/Ar qu'après la gravure. Cette diminution des épaisseurs hydrophiles peut s'expliquer par 1) une gravure latérale le SiOCH même si nous ne pouvons pas le confirmer par MEB et/ou 2) un remplacement d'une partie des liaisons hydrophiles Si-OH par des liaisons hydrophobes de type Si-H.

Les couches hydrophiles semblent être plus épaisses après les plasmas NH_3 ou O_2 qu'après la gravure. Ces traitements augmentent l'épaisseur de la couche hydrophile même s'il gravent latéralement les flancs de SiOCH.

Tableau 3-5 : Epaisseur des couches hydrophiles estimées par scattérométrie porosimétrie avec de l'eau après la gravure et les traitements plasmas

Procédé	Epaisseur des couches hydrophiles estimées en utilisant la SP (nm) (Incertitude ± 2 nm)
POR (C045)	10
POR (C045)+NH ₃	22
POR (C045)+O ₂	20
POR (C045)+H ₂	2
POR (C045)+CH ₄	4

Dans le modèle scattérométrique, nous avons modélisé les couches modifiées sur les flancs en utilisant l'indice du SiOCH modifié par un plasma O₂ en post décharge. Ce type de plasma retire la totalité des méthyles du SiOCH en rendant l'ensemble des pores du SiOCH hydrophiles. Dans le paragraphe 3.IV.2, nous avons déterminé que la couche modifiée de SiOCH sur des pleines plaques n'a pas l'ensemble de ses pores hydrophiles. Si tel est le cas pour les flancs, l'épaisseur de la couche modifiée estimée est alors minimisée mais le volume d'eau détecté dans le matériau reste correct. D'autre part, il est aussi possible que la modification du SiOCH situé sur le fond et les flancs soit différente en raison du bombardement ionique et que l'ensemble des pores de la couche modifiée sur les flancs soit réellement hydrophile.

Malgré cette hypothèse qui ignore la présence d'un gradient situé à l'interface SiOCH modifié / SiOCH non modifié, la scattérométrie porosimétrie est la technique la plus pertinente pour estimer l'épaisseur des couches hydrophiles ou du moins le volume de pores hydrophiles.

3.IV.5. Porosité et perméation du SiOCH poreux

Nous avons aussi étudié la porosité de la ligne de diélectrique après gravure et les différents traitements étudiés. Pour cela nous avons mesuré la cinétique de condensation du méthanol dans les pores à l'aide la technique de scattérométrie porosimétrie présentée dans le chapitre 2 (2.III.2.2). Avec cette mesure, nous pouvons avoir accès à la porosité de la ligne de diélectrique ainsi qu'à la perméation des flancs.

La Figure 3-14 montre que le volume de porosité ouverte n'a pas été modifié après l'étape de gravure ou les différents traitements avec une valeur estimée autour de 27-28%. Après gravure, il faut environ deux minutes pour obtenir une condensation complète du méthanol dans l'ensemble des pores de la ligne de SiOCH. Après tous les différents traitements post gravure (O₂, NH₃, H₂/Ar, CH₄), on observe une cinétique de condensation du méthanol plus rapide (< 100s pour une condensation totale du méthanol). Pour comprendre cette différence de cinétique de condensation, il est intéressant de connaître la composition de surface des flancs du SiOCH ce qui est décrit au paragraphe suivant.

L'ensemble de ces résultats montre que les plasmas de gravure ou de traitements ne modifient pas la porosité du SiOCH poreux. De plus, les traitements étudiés ne jouent pas le rôle de barrière à la diffusion et par conséquent ils ne scellent pas les pores de la surface des flancs du diélectrique.

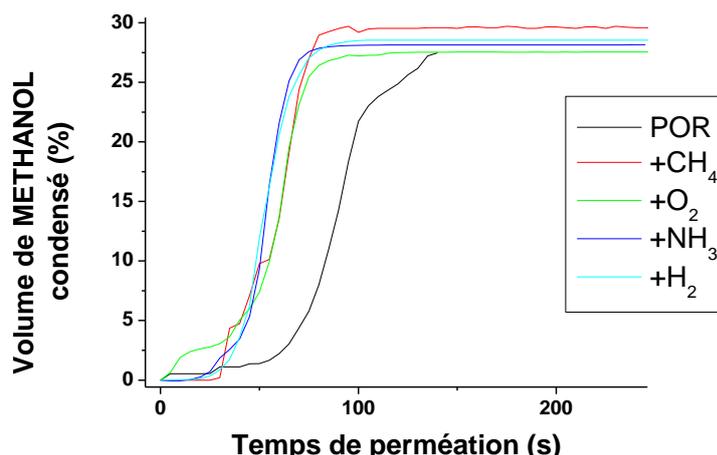


Figure 3-14 : Evolution du volume du méthanol condensé en fonction du temps déterminé par EP à une pression relative fixée (80% de la pression de vapeur saturante)

3.IV.6.Composition de la surface du SiOCH

Nous avons étudié la composition de surface des flancs du diélectrique par XPS à l'aide du protocole expérimental décrit dans le chapitre 2 (paragraphe 2.III.1.1).

La Figure 3-15 montre la composition de surface des flancs après gravure et les différents traitements post gravure étudiés. Etant donné que le SiOCH peut se charger différemment le long des flancs, aucune identification précise des liaisons ne sera effectuée, seule une quantification de chaque élément peut être obtenue.

Pour rappel, le diélectrique tel qu'il est déposé est composé de silicium (36%), d'oxygène (40%) et de carbone (24%). Cependant il contient aussi une grande quantité d'hydrogène qui ne peut pas être détecté par XPS.

Après l'étape de gravure (POR), nous observons 17% de silicium, 19% d'oxygène, 38% de carbone et 23% de fluor. La surface est composée d'une couche fluorocarbonée qui écranterait la contribution du silicium et de l'oxygène du SiOCH. Il est toutefois possible qu'une petite partie du carbone ne provienne pas que de la couche fluorocarbonée mais du SiOCH car la couche modifiée appauvrie en méthyles est de l'ordre de grandeur de la profondeur d'analyse par l'XPS.

Après le traitement en NH_3 , la surface est composée de 15% de silicium, 24% d'oxygène, 51% de carbone et 6% de fluor. Ce résultat montre une forte quantité de carbone restant à la surface et une faible quantité de fluor. On peut trouver deux raisons pour expliquer cela : 1) une consommation du fluor de la couche fluorocarbonée présente à la surface du SiOCH pendant le traitement ou 2) la couche fluorocarbonée est consommée mais les espèces carbonées présentes dans la phase gazeuse provenant de la plaquette ou des parois du réacteur se sont redéposées sur la surface du SiOCH. Par contre le carbone ne peut pas provenir du SiOCH car il a été appauvri en méthyles sur une profondeur supérieure à celle d'analyse de l'XPS.

Après le traitement en O_2 , la surface du diélectrique est composée de 32% de silicium, 45% d'oxygène et 18% de fluor. L'ensemble de la couche fluorocarbonée a été retiré puisque la contribution du silicium et de l'oxygène du SiOCH poreux est moins écranter qu'après la gravure. La surface est de type SiO_x avec une contamination en fluor. Ce fluor peut provenir des espèces fluorées présentes dans la phase gazeuse provenant de la plaquette et des parois du réacteur qui se redépose à la surface du SiOCH pendant le traitement. Aucun carbone n'est détecté car la couche fluorocarbonée a été retirée et que les espèces carbonées provenant des parois du réacteur sont consommées par le plasma d'oxygène sous forme de produits volatils.

Après le traitement en H_2/Ar , la surface est composée de 25% de silicium, 24% d'oxygène, 29% de carbone et 18% de fluor. Une couche fluorocarbonée moins épaisse est toujours présente car le signal du Si et de l'O du diélectrique est légèrement moins écranter qu'après l'étape de gravure.

Après le traitement en CH_4/N_2 , la surface du diélectrique est composée de 8% de silicium, 10% d'oxygène, 44% de carbone, 8% de fluor et 29% d'azote. La composition de surface montre que la couche fluorocarbonée a été remplacée par une couche carbonée riche en azote avec un peu de fluor. Cette couche est relativement épaisse (>10 nm) car elle écrante quasiment le signal provenant du Si et de l'O du diélectrique.

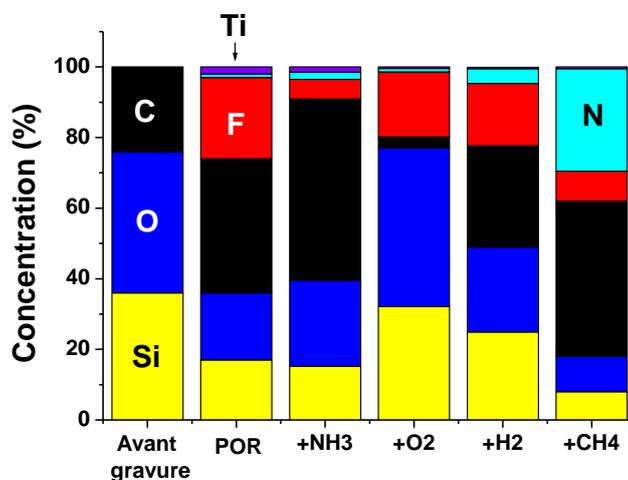


Figure 3-15 : Composition du flanc du diélectrique sur les flancs mesuré par XPS.

Ces résultats montrent que les traitements par plasma d' O_2 , de NH_3 et CH_4/N_2 retirent quasiment totalement la couche fluorocarbonée présente après la gravure sur les flancs du SiOCH . Une couche riche en carbone est présente sur les flancs du SiOCH après les plasmas de NH_3 et de CH_4/N_2 alors que la surface est de type SiO_x après le plasma d' O_2 . Le traitement en H_2/Ar est le seul traitement qui laisse une couche fluorocarbonée sur les flancs du SiOCH .

3.IV.7. Bilan de la modification des flancs du SiOCH

Nous venons de caractériser la modification du SiOCH poreux sur les flancs après la gravure et les différents traitements post gravure (O_2 , NH_3 , H_2/Ar , CH_4/N_2) en utilisant de nombreuses techniques de caractérisation. On peut considérer que l'exposition à un plasma conduit à une couche modifiée à la surface des flancs de SiOCH . Nous avons montré que la technique de décoration avec mesure MEB couramment utilisée pour déterminer l'épaisseur des couches modifiées est trop imprécise pour des épaisseurs inférieures à 20 nm ce qui est notre cas. Les mesures FTIR effectuées sur nos motifs (adaptés pour les mesures XPS) ne permettent pas de détecter une déplétion en méthyle sur les flancs. Par contre, la scattérométrie porosimétrique est une technique très intéressante qui permet de déterminer la porosité, la perméation de la surface et l'épaisseur des couches hydrophiles selon le solvant utilisé. Quant à l'XPS, elle permet de déterminer la composition de surface des flancs de SiOCH mais pas de déterminer précisément l'environnement chimique.

Nous avons montré qu'après gravure avec une chimie fluorocarbonée, une couche de SiOCH est modifiée sur une épaisseur d'environ 10 nm. La porosité de la couche modifiée reste la même que celle du matériau tel qu'il est déposé. La surface de la couche modifiée est recouverte d'une couche fluorocarbonée de quelques nanomètres d'épaisseur masquant le diélectrique. La couche fluorocarbonée est légèrement plus dense que la surface du SiOCH poreux limitant la diffusion mais pas assez pour jouer un rôle de barrière.

Après l'étape de gravure et les traitements en NH_3 ou O_2 , la couche modifiée sur les flancs a une épaisseur d'environ 20 nm ce qui est supérieure à celle obtenue après la gravure. La couche fluorocarbonée a été retirée de la surface des flancs mais du fluor y est toujours présent sur un

diélectrique de type SiOx. Le retrait de la couche fluorocarbonée augmente la perméation de la couche de surface par rapport à la gravure.

Après la gravure et les traitements à base de CH₄/N₂ ou H₂/Ar, l'épaisseur de la couche hydrophile détectée est de 2 à 4 nm. Elle est inférieure à celle détectée après gravure car 1) elle est gravée latéralement et/ou 2) les liaisons hydrophiles Si-OH sont peut être remplacées par liaisons hydrophobes Si-H. La couche fluorocarbonée a été retirée de la surface des flancs après le plasma H₂/Ar alors qu'elle a été remplacée par une couche carbonée riche en azote après le plasma CH₄/N₂. Comme pour les autres traitements, le retrait de la couche fluorocarbonée augmente la perméation de la couche de surface par rapport à la gravure.

Au vu de ces résultats, le traitement post gravure à base d'hydrocarbure (CH₄/N₂) et celui utilisant l'H₂/Ar apparaissent comme des traitements prometteurs en termes de modification du flanc car ils n'augmentent pas voir même diminuent la couche modifiée induite par l'étape de gravure. Par contre les traitements O₂ et NH₃ sont les moins intéressants car les couches hydrophiles deviennent plus épaisses.

3.V. Caractérisation de la permittivité relative du SiOCH

Après avoir caractérisé la modification, nous allons nous intéresser, dans cette partie, à la mesure de la permittivité relative, aussi appelée constante diélectrique, du SiOCH après la gravure et les traitements post gravure pour déterminer l'effet de la modification induite par les plasmas.

Dans un premier temps, nous mènerons une étude sur l'augmentation de la constante diélectrique d'une couche de SiOCH pleine plaque après exposition aux différents plasmas. La mesure de la constante diélectrique sera réalisée en utilisant la technique de la sonde à goutte de mercure. Ce travail permet d'étudier l'effet des plasmas de gravure et de post gravure sur la constante diélectrique qui représente le fond de l'empreinte de la ligne métallique gravé dans le SiOCH .

Dans un second temps, les mesures de la capacité interligne et des dimensions des lignes métalliques dans des structures réelles du nœud C045 seront effectuées après gravure et le traitement en CH₄/N₂. Ce travail permet d'étudier l'effet du plasma post gravure en CH₄/N₂ sur la constante diélectrique dans un niveau métallique. C'est le seul moyen de caractériser la capacité du diélectrique (et donc de la constante diélectrique) sur des lignes de diélectrique

3.V.1. Effet des traitements post gravure sur la constante diélectrique du SiOCH déposé en couche mince

Dans ce paragraphe, nous avons mesuré la constante diélectrique d'une couche mince de SiOCH après exposition au plasma de gravure (POR) et aux différents traitements étudiés. Nous avons montré précédemment que la modification induite par les plasmas se traduit par la présence d'une couche modifiée sur une couche non modifiée. Nous allons donc nous attacher à déterminer la constante diélectrique de la couche modifiée à l'aide d'un schéma électrique équivalent. Nous nous efforcerons de présenter les limites de calcul de la constante diélectrique ainsi que son intérêt.

3.V.1.1. Evolution de la constante diélectrique

La Figure 3-16 présente la mesure de la constante diélectrique du SiOCH déposé en couches minces tel qu'il est déposé, après gravure partielle (POR) et les différents traitements (O₂, NH₃, H₂/Ar et CH₄/N₂). Ces résultats ont été obtenus à l'aide de la technique de la sonde à goutte de mercure qui est décrite dans le chapitre 2 (2.III.4.2.a). Nous avons utilisé les mêmes plaquettes que celles de l'étude sur la modification de SiOCH poreux.

Après gravure partielle, la constante diélectrique de la couche restante de SiOCH (couche non modifiée et couche modifiée) augmente de +0,4 par rapport au SiOCH tel qu'il est déposé. Après les traitements avec un plasma d'O₂, NH₃ et H₂/Ar, la constante diélectrique augmente encore jusqu'à +0,5. Par contre avec le plasma CH₄/N₂, la constante diélectrique qui reste à +0,4 par rapport au matériau tel qu'il est déposé.

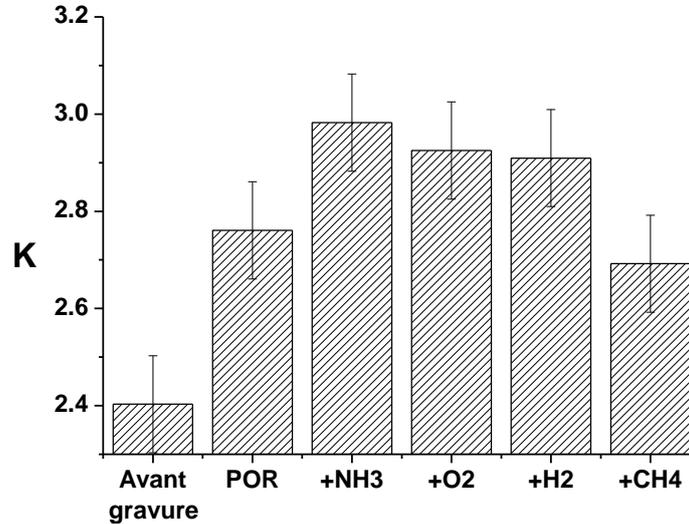


Figure 3-16 : Constante diélectrique du film de SiOCH tel qu'il est déposé, après gravure partielle (POR) et les différents traitements étudiés

Il est évident que la constante diélectrique mesurée dépend à la fois de l'épaisseur de la couche modifiée et non modifiée. Nous allons donc proposer dans le paragraphe suivant un modèle bicouche avec un schéma électrique équivalent permettant de caractériser la constante diélectrique de la couche modifiée pour les différents plasmas.

3.V.1.2. Schéma électrique équivalent d'un modèle bicouche

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.IV.2, les différents plasmas étudiés induisent une couche de SiOCH modifiée dont l'épaisseur est estimée grâce à différentes techniques (technique de décoration et T-FTIR).

Ainsi, nous proposons de définir un modèle bicouche équivalent composé d'une couche modifiée située à la surface dont on connaît l'épaisseur et le reste de la couche qui est un SiOCH non modifiée. Le modèle électrique équivalent est donc l'association de deux capacités en série illustré par la Figure 3-17.

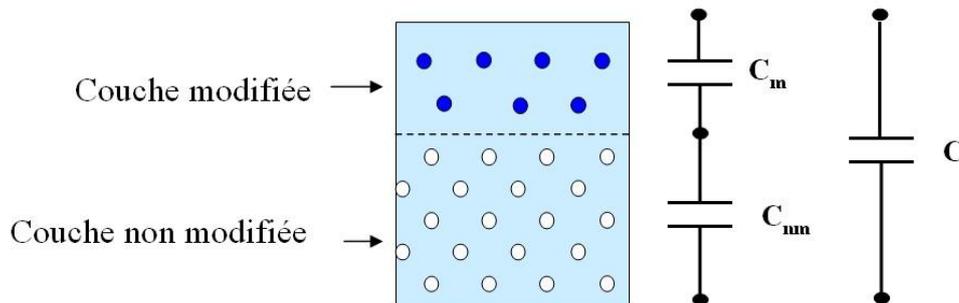


Figure 3-17 : Modèle bicouche du diélectrique et schéma électrique équivalent

La capacité de la couche totale de SiOCH restant (C) après exposition aux plasmas peut être calculée à partir de la capacité de la couche modifiée (C_m) et de la couche non modifiée (C_{nm}) grâce à la formule :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_{nm}}$$

Etant donné que pour un diélectrique en couche mince d'épaisseur e, de constante diélectrique k mesurée entre deux électrodes de surface S, la valeur de la capacité C peut être calculée comme :

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot S}{e}$$

A partir des deux formules précédentes, il est possible de calculer la constante diélectrique de la couche modifiée (k_m) à partir de celle mesurée pour la couche de SiOCH restante (k) et de celle connue du SiOCH non modifié (k_{nm}) :

$$\text{Équation 3-2 : } k_m = \frac{e_m}{\frac{e}{k} - \frac{e_{nm}}{k_{nm}}}$$

Avec e l'épaisseur totale de SiOCH restant, e_m l'épaisseur de la couche modifiée et e_{nm} l'épaisseur de la couche non modifiée.

Avant de présenter les résultats, nous allons étudier l'effet de l'épaisseur de SiOCH restante sur la précision du calcul de la constante diélectrique après exposition à un plasma. La Figure 3-18-a présente la constante diélectrique k_m de la couche modifiée mesurée sur des couches minces de SiOCH restantes de différentes épaisseurs (de 114 à 652nm) après exposition au plasma de NH₃. Nous pouvons constater que la constante diélectrique est d'environ 6 pour les épaisseurs de SiOCH de 114 à 330 nm. Cependant la constante diélectrique de la couche modifiée calculée est de -20 pour une épaisseur de 652 nm d'épaisseur.

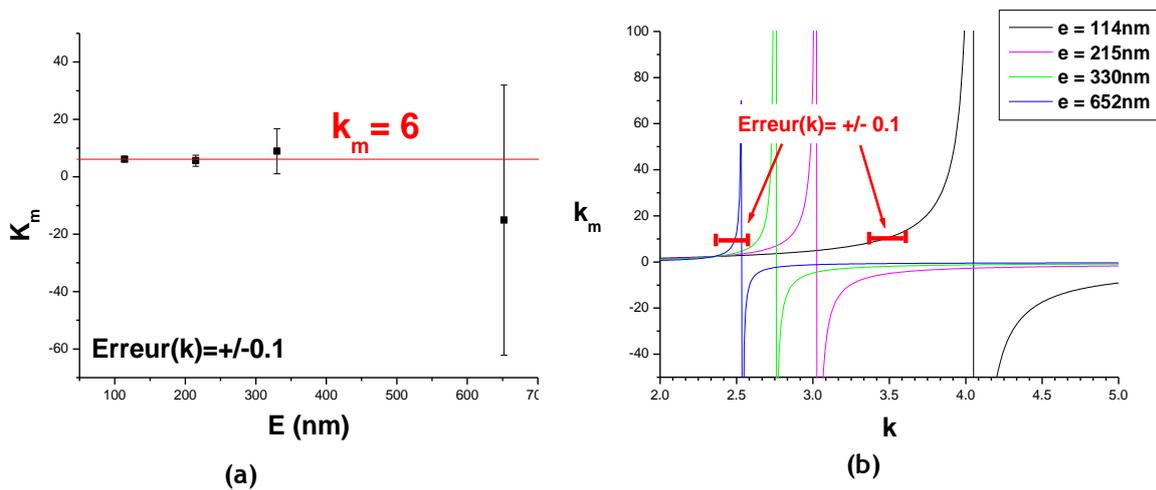


Figure 3-18 : a) Constante diélectrique de la couche modifiée k_m pour différentes épaisseurs de SiOCH après le même traitement plasma NH₃ et b) Constante diélectrique de la couche modifiée k_m en fonction de k pour différentes épaisseurs de SiOCH

La Figure 3-18-b présente le calcul de k_m en utilisant l'Équation 3-2 en fonction de k pour différentes épaisseurs (e) de SiOCH avec la même épaisseur de couche modifiée (e_m). Cela correspond au cas d'une couche de SiOCH restante de différentes épaisseurs ayant été traitées après le même

plasma de NH_3 . On peut ainsi se rendre compte que pour la même erreur expérimentale sur k de ± 0.1 , on a k_m compris entre 5 et 7 pour une épaisseur de SiOCH de 114 nm alors que k_m peut être compris entre $\pm \infty$ pour une épaisseur de SiOCH de 652 nm.

Nous venons de montrer qu'une constante diélectrique négative de la couche modifiée peut être obtenue à cause de très grandes incertitudes sur k_m lorsque l'épaisseur de la couche de SiOCH restante est grande. En conclusion, il est préférable de prendre des couches de SiOCH les plus fines possible pour estimer de manière précise la constante diélectrique de la couche modifiée.

3.V.1.3. Constante diélectrique de la couche modifiée sur un film mince de SiOCH

La Figure 3-19 présente la constante diélectrique de la couche modifiée en fonction de son épaisseur calculée à partir de l'Équation 3-2 pour chaque plasma étudié. Nous avons mesuré la constante diélectrique avec des épaisseurs restantes de SiOCH de l'ordre de 100 nm (mêmes plaquettes que celles utilisées pour l'étude sur la modification de SiOCH poreux).

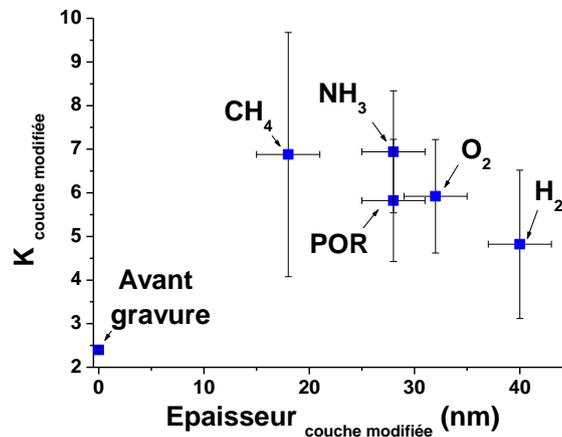


Figure 3-19 : Constante diélectrique de la couche modifiée en fonction de l'épaisseur de cette couche

Nous pouvons tout d'abord remarquer que les incertitudes sont relativement grandes en raison de la faible épaisseur de la couche modifiée (20 nm à 40 nm) par rapport à la couche modifiée (60 nm à 80 nm). Il est à noter que la plus grande incertitude est obtenue pour le traitement en CH_4/N_2 car la couche modifiée est la plus fine. Au vu des incertitudes, la constante diélectrique de la couche modifiée est comprise entre 5 et 7 après la gravure partielle et les différents traitements post gravure. La constante diélectrique de la couche modifiée quels que soient les plasmas est du même ordre de grandeur. Par ailleurs l'imprécision sur le calcul ne nous permet pas de déterminer lequel des plasmas conduit à la couche modifiée ayant la plus faible constante diélectrique.

Il faut d'ailleurs se poser la question de l'intérêt d'une telle mesure de la constante diélectrique. Comme il a été déjà montré dans différentes études [17, 100, 205], l'augmentation de la constante diélectrique dépend principalement de la quantité d'eau qui se condense dans les pores du SiOCH puisque l'eau ($k=80$) remplace l'air ($k=1$) dans les pores. Dans notre cas, les mesures sont effectuées avec un taux d'humidité dans la salle blanche aux alentours de 45%. A ce taux d'humidité, on ne se trouve pas dans la phase de saturation de la condensation d'eau dans les pores, c'est-à-dire que tous les pores hydrophiles ne sont pas tous remplis d'eau. Une variation du taux d'humidité autour de 45% conduit sûrement à un changement de condensation dans les pores et donc une variation de la constante diélectrique. Pour être rigoureux, il faudrait pouvoir mesurer la constante diélectrique sous vide (sans eau condensée dans les pores) mais aussi avec un taux d'humidité proche de la pression de saturation (où tous les pores hydrophiles sont remplis d'eau). Notre système expérimental ne nous permettait pas de réaliser ce type de mesure. Cependant, l'ensemble des

mesures ont été effectuées le même jour en moins d'une heure pour limiter la variation d'humidité de l'air et avoir des mesures les plus fiables possibles. De plus, il est important de noter que personne dans la littérature ne parle des conditions d'humidité dans lesquelles ont été réalisées leurs mesures de k . Il est donc difficile de connaître la fiabilité de leurs mesures et de comparer leurs résultats aux nôtres. Ce raisonnement peut aussi se généraliser pour la spectroscopie infrarouge où il faudrait effectuer les mesures sous vide et dans des conditions d'humidité proche de la pression de saturation. Nous avons montré, dans le chapitre expérimental, que la constante diélectrique dépend de trois composantes : la composante électronique, ionique et dipolaire. Nous avons cherché à expliquer l'origine principale de l'augmentation de la constante diélectrique induite par les plasmas. Il est montré en annexe que l'augmentation de la constante diélectrique s'explique principalement par une composante dipolaire plus élevée en raison de la condensation de l'eau dans les pores hydrophiles.

3.V.2. Effet du traitement post gravure CH_4/N_2 sur la constante diélectrique du SiOCH dans des structures réelles

Nous avons étudié l'évolution de la constante diélectrique sur des lignes de diélectrique à l'aide de structures réelles sur un niveau de métal. STMicroelectronics a mesuré la capacité (C) entre les lignes des structures dites « peigne » et la résistance (R) du cuivre des structures dites « serpent » sur l'ensemble de la surface plaquette comme présenté dans le chapitre 2 (2.III.4.1). Ces mesures ont un coût en temps et en moyens non négligeable. Ainsi, nous avons effectué ce travail que pour la gravure standard du nœud C045 et le traitement en CH_4/N_2 car il apparaît comme le traitement le plus prometteur en termes de modification du SiOCH (Chapitre 3) et qui semble être la meilleure solution pour lutter contre les résidus métalliques dont la problématique sera l'objet du Chapitre 4.

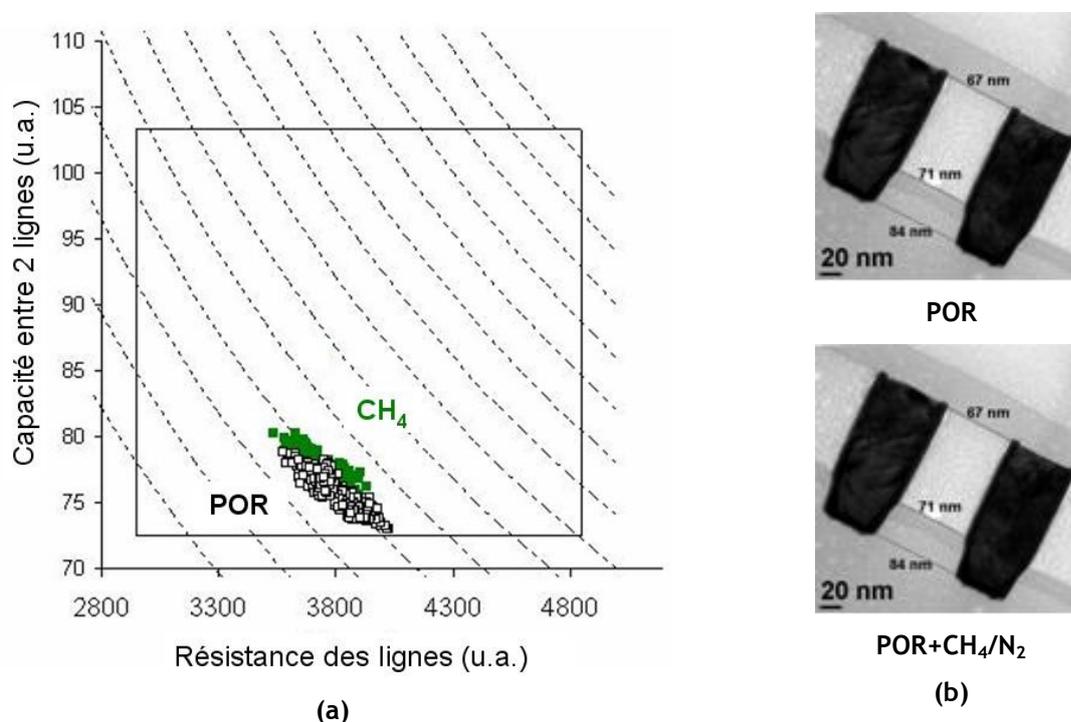


Figure 3-20 : (a) Comparaison entre les performances RC de la gravure (POR) et du traitement CH_4/N_2 (POR+CH₄) et (b) image MET des lignes de cuivre de 70nm espacées de 70nm de diélectrique au niveau de métal 1

La Figure 3-20-a présente la distribution des lignes de cuivre avec en abscisse la résistance de la ligne et en ordonnée la capacité entre deux lignes. Nous pouvons remarquer que les lignes traitées

en CH_4/N_2 ont la même distribution que celle de la référence (gravure seule sans traitement). Les coupes MET (Figure 3-20-b) montrent que les dimensions de la ligne métallique restent bien identiques avec le traitement CH_4/N_2 .

Le traitement CH_4/N_2 ne modifie pas la valeur de la capacité interligne à dimension égales par rapport à la gravure standard (POR) donc la permittivité relative du diélectrique interligne n'est pas significativement modifiée. Il est à noter que la capacité mesurée dépend pour plus de la moitié de sa valeur de la couche de SiCN située sous le SiOCH. Nous supposons que l'introduction du traitement CH_4/N_2 n'impacte pas sa valeur. Suite à nos résultats sur la modification des flancs, on pouvait s'attendre à une constante diélectrique plus faible après le traitement CH_4/N_2 puisque l'épaisseur de couche hydrophile est moins importante qu'après celle après gravure. Pour expliquer que nous n'observons pas de différence de capacité, il faut garder à l'esprit qu'avant les étapes de métallisation, les plaquettes sont sous vide ce qui permet de retirer l'eau qui a condensé dans les pores hydrophiles du SiOCH modifié. Ainsi il est fort probable qu'après métallisation, très peu d'eau soit condensée dans les pores hydrophiles de la couche modifiée du diélectrique quelle que soit son épaisseur. Cette remarque peut expliquer pourquoi nous n'observons pas de différence de capacité du diélectrique entre les lignes de cuivre avec et sans traitement en CH_4/N_2 . Cependant il faut noter que certains récents travaux ont montré que le caractère hydrophiles du SiOCH poreux a quand même un effet sur la capacité du diélectrique interligne. Chaabouni et al [105] montre une augmentation de la capacité du diélectrique dans un niveau métallique lorsque le SiOCH est plus hydrophile.

3. VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la modification du SiOCH sur le fond et les flancs de structures de SiOCH définissant l'empreinte de la ligne métallique. Nous avons plus particulièrement étudié l'effet du plasma de gravure et des traitements post gravure (O_2 , NH_3 , H_2/Ar , CH_4/N_2) sur la modification du SiOCH poreux. On peut considérer que l'exposition à un plasma conduit à une couche modifiée sur le fond et les flancs de SiOCH.

Pour ces études, nous avons utilisé de nombreuses techniques de caractérisation. La modification sur le fond a été étudiée sur des couches de SiOCH plein champ et celle située sur les flancs a été étudiée sur des structures réelles. Nous avons mis en évidence que la technique de décoration (bain HF) est une technique simple pour estimer l'épaisseur de la couche modifiée sur les couches de SiOCH plein champ (même si le bain HF ne retire pas totalement la couche modifiée). Par contre cette technique est plus difficile à utiliser pour estimer les couches modifiées sur les flancs de SiOCH en raison de l'imprécision sur les mesures MEB. Les techniques de spectroscopie à infrarouge (FTIR) permettent de caractériser un changement structurel du SiOCH. Le FTIR en transmission donne accès à la déplétion en méthyles dans la couche modifiée sur le SiOCH en pleine plaque. Cette technique est plus délicate à utiliser sur les flancs de SiOCH et nécessite le développement de motifs adaptés. Le FTIR en réflexion multiple qui permet d'étudier les propriétés hydrophiles de la couche modifiée est une technique imprécise et difficile à utiliser à la fois sur le SiOCH en pleine plaque et sur les flancs des motifs de SiOCH. Nous avons montré que les techniques de porosimétrie sont des techniques très intéressantes. En effet elles permettent de déterminer la porosité, la perméation de la surface et l'épaisseur des couches hydrophiles selon le solvant utilisé à la fois sur le SiOCH pleine plaque et sur les flancs de SiOCH. En utilisant la spectroscopie à photoélectrons X, nous avons accès à la composition de la surface de la couche modifiée qui peut être déterminée sur le SiOCH plein champ et les flancs de SiOCH.

Nous avons estimé la constante diélectrique de la couche modifiée sur du SiOCH pleine plaque à l'aide de la technique de goutte de mercure. Pour déterminer rigoureusement cette constante diélectrique, il faudrait pouvoir la mesurer en contrôlant précisément le taux d'humidité ce qui n'était pas le cas dans notre système expérimental.

Avec l'ensemble de ces techniques, nous avons montré que le plasma de gravure fluorocarbonée et les différents traitements post gravure étudiés conduisent à une couche modifiée sur le fond et les flancs des structures. Ces couches qui sont appauvries en méthyles sont devenues hydrophiles avec une porosité similaire à celle du SiOCH vierge dans tous les cas. Les épaisseurs de la couche modifiée sont variables selon les chimies de plasmas utilisées mais aussi sur le fond et les

flancs de SiOCH. Nous observons une épaisseur de couche modifiée sur le fond après le traitement qui est similaire à celle obtenue après la gravure (30 nm) alors qu'elle est plus fine après le traitement CH_4/N_2 . L'épaisseur de la couche modifiée sur les flancs de SiOCH est plus épaisse après le traitement O_2 ou NH_3 (20 nm) par rapport à celle de la gravure (10 nm). Par contre cette épaisseur sur les flancs est plus fine dans le cas du traitement CH_4/N_2 ou H_2/Ar .

Après gravure, une couche fluorocarbonée est présente à la surface de la couche modifiée sur le fond et les flancs des structures. Cette couche fluorocarbonée ne scelle pas les pores de la surface de SiOCH sur le fond et les flancs puisqu'elle n'empêche pas la diffusion d'un gaz dans les pores du matériau. Après la gravure et le traitement O_2 ou le CH_4/N_2 , la couche fluorocarbonée est quasiment consommée à la fois sur les flancs et le fond du SiOCH. La couche fluorocarbonée est remplacée par une couche carbonée avec de l'azote. Après la gravure et le traitement H_2/Ar , la couche fluorocarbonée est partiellement retirée sur le fond et les flancs de SiOCH. Dans le cas de NH_3 , la couche fluorocarbonée est quasiment retirée sur le fond (couche carbonée uniquement) et les flancs de SiOCH. Quel que soit le traitement plasma, le fluor est observé en faible quantité sur le surface. Nous avons observé que sur les flancs de SiOCH la couche de surface ne scelle pas les pores quels soient les traitements plasmas. Par contre sur le fond, la couche densifiée en surface induite par le bombardement ionique joue le rôle de barrière en limitant la diffusion d'un gaz dans le SiOCH poreux plus particulièrement dans le cas du traitement H_2/Ar .

L'ensemble de ces résultats montre que la modification du SiOCH est donc différente sur le fond et sur le flanc pour un même plasma ce qui met en évidence la nécessité d'utiliser et de développer des techniques de caractérisation à la fois sur le fond et les flancs de SiOCH. Ces résultats mettent en évidence que le meilleur des traitements en termes de modification (épaisseur et caractéristiques de la couche modifiée sur les flancs et le fond) est le plasma CH_4/N_2 alors que le traitement le moins intéressant est le plasma O_2 .

Chapitre 4. Implémentation des traitements post gravure

Nous allons étudier l'intégration des traitements post gravure pour la technologie C045. Cette étude a été effectuée en étroite collaboration avec STMicroelectronics qui nous a permis d'évaluer, sur des lots électriques C045, l'industrialisation des procédés que nous avons développés au LTM et au LETI et présentés au chapitre 3.

Dans un premier temps, nous allons détailler les propriétés du nœud C045 ainsi que les étapes technologiques nécessaires à la réalisation d'une structure double damascène qui est utilisée pour réaliser les lots électriques étudiés durant ce chapitre.

Dans un deuxième temps, nous allons étudier le point bloquant de l'intégration d'un masque dur métallique en TiN à savoir la contrainte de temps entre les étapes de gravure et de nettoyage humide liée à la formation de résidus. Après avoir présenté la problématique, nous expliquerons la réaction de formation des résidus. Ensuite, nous vérifierons, grâce à des études morphologiques et des tests électriques, l'efficacité des traitements post gravure pour lutter contre la croissance de résidus.

Enfin, nous évaluerons la capacité des traitements post gravure à limiter la diffusion de la barrière métallique par l'intermédiaire d'analyses MET et EDX.

4.1. Architecture double damascène pour le nœud C045

Dans cette section, nous allons détailler les propriétés du nœud C045 ainsi que les étapes technologiques nécessaires à la réalisation d'une structure double damascène.

4.1.1. Description du nœud technologique C045

Le nœud technologique C045 tient son nom de la demi-période des structures DRAM qui ont une dimension de 45 nm. Pour les interconnexions, la demi période est de 65 nm pour le niveau de métal 1 et de 70 nm pour les via 1 à 4 et les niveaux de métal 2 à 5. La Figure 4-1 illustre les niveaux de métal 1, 2 et 3 et les via 1 et 2 dont les performances et les résultats électriques seront discutés tout au long de ce chapitre.

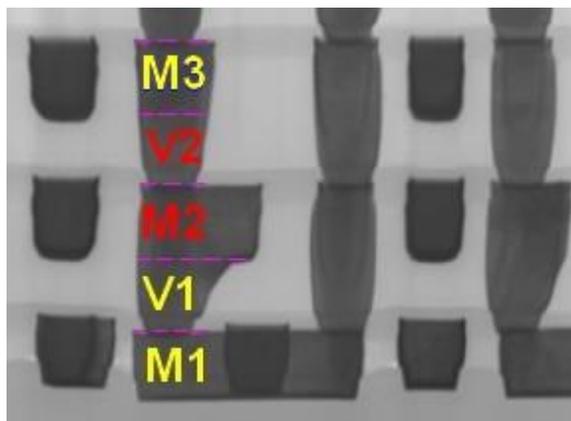


Figure 4-1 : Coupe MET des niveaux d'interconnexions M1, V1, M2, V2 et M3 (photo crédit STMicroelectronics)

4.1.2. Réalisation de l'architecture double damascène

Au cours de cette thèse, nous nous intéresserons au procédé dit pseudo « Trench First Hard Mask partial via », appellation que l'on peut traduire en français par « gravure partielle du via après empreinte du motif correspondant à la ligne dans un masque dur ». Ce procédé est celui utilisé par STMicroelectronics à partir du nœud technologique C065 puis appliqué au C090 et logiquement implémenté en C045.

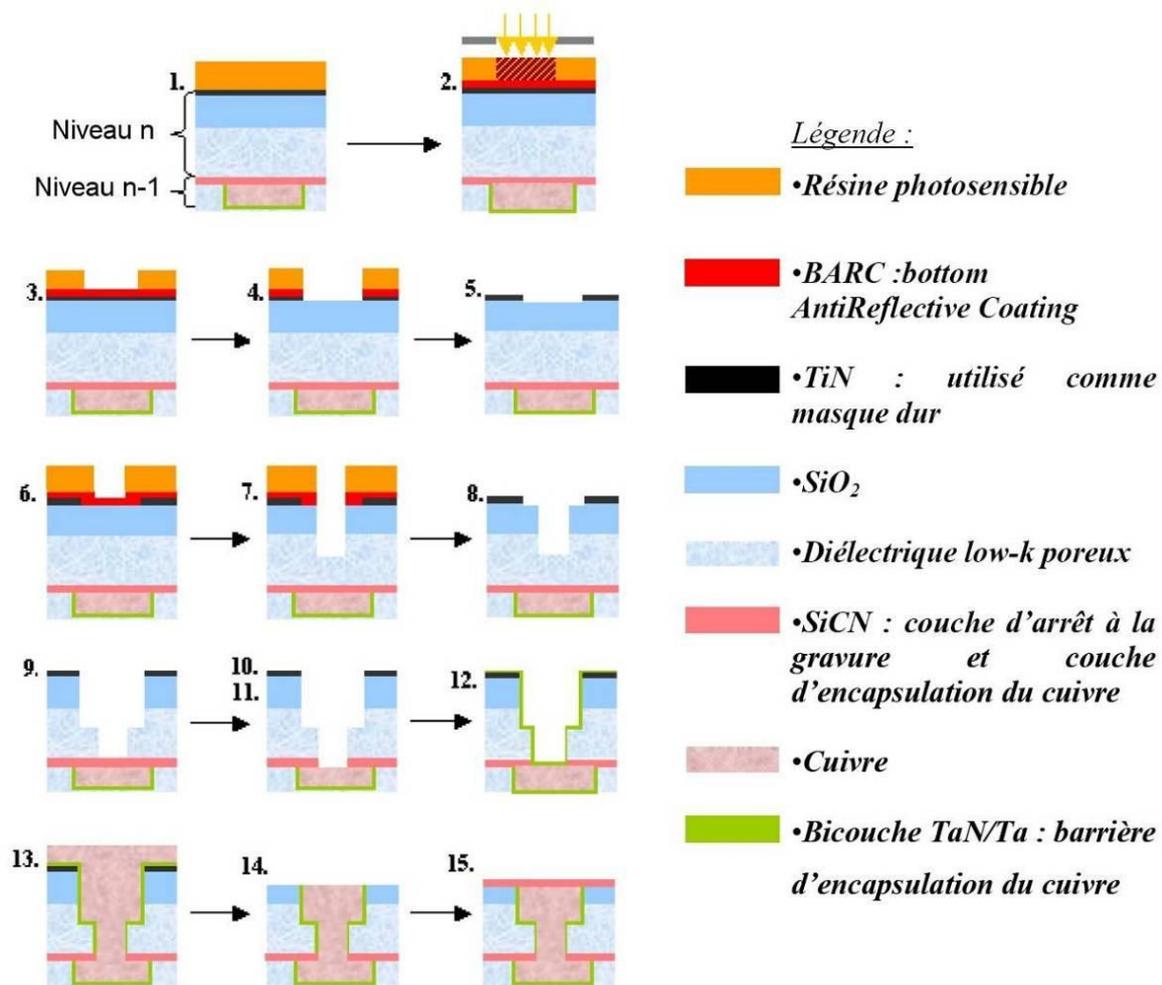


Figure 4-2 : Description du procédé « TFHM : pseudo Trench First Hard Mask partial via »

Les principales étapes permettant la fabrication de la structure d'un niveau d'interconnexion « N » sont décrites ci-dessous (Figure 4-2) :

1. Dépôt des diélectriques : la barrière diélectrique en SiCN ainsi que le diélectrique SiOCH poreux sont déposés par PECVD. Par-dessus ce diélectrique, différents matériaux sont déposés :

- une couche d'oxyde SiO₂ qui sert de couche d'arrêt à la CMP du masque du métallique, protégeant ainsi le diélectrique lors du retrait du masque dur restant par CMP.
- une couche métallique de nitrure de titane (TiN) destinée à jouer le rôle de masque dur métallique pour définir la gravure de la ligne.
- une couche carbonée appelée « BARC » (« Bottom AntiReflective Coating » en anglais) : son rôle est d'éviter les interférences lors de l'étape de lithographie qui pourraient insoler la résine photosensible à des endroits non désirés (cf Chap1, §4.1.)
- une couche de résine photosensible dans laquelle seront définis les motifs à graver.

2 et 3. Photolithographie de la ligne : la résine photosensible est insolée à travers un masque définissant les motifs qui correspondent à la ligne. Une révélation (étape 3) permet ensuite de dissoudre les zones où cette résine a été insolée : le motif correspondant à la ligne est ouvert dans la résine.

4. Ouverture du BARC et du masque dur TiN : le motif préalablement défini dans la résine est transféré par gravure par plasma dans le « BARC » puis dans le masque dur TiN en chimie chlorée dans un réacteur ICP. L’empreinte du motif correspondant à la ligne est ainsi définie dans le masque dur TiN.

5. Retrait résine (ou Stripping) : après ouverture du masque dur TiN, la résine et le BARC sont éliminés par un plasma micro-onde à base d’O₂.

6. Photolithographie du via : une nouvelle couche de « BARC » et de résine sont déposées. Le motif correspondant au via est défini comme précédemment par insolation suivie d’une révélation de la résine.

7. Gravure partielle du via : la résine est utilisée comme masque pour transférer le motif du via dans le « BARC » puis dans le SiO₂ et partiellement le SiOCH poreux par plasma C₄F₆/Ar/N₂.

8. Retrait résine (ou Stripping) après gravure « via partiel » : la résine utilisée comme masque lors de l’étape de gravure précédente ainsi que le BARC sont éliminés par plasma O₂. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, ce traitement plasma est agressif et peut modifier le diélectrique qui le subit.

9. Gravure de la ligne : le masque dur TiN est utilisé pour transférer le motif correspondant à la ligne dans le diélectrique. Cette gravure réalisée en chimie fluorocarbonée (C₄F₈/N₂/Ar/O₂) permet à la fois de graver la ligne mais aussi de poursuivre et d’achever la gravure du via qui n’avait été effectuée que partiellement jusque là.

10. Ouverture de la couche d’arrêt à la gravure en fond de via : la couche de carbonitride de silicium (SiCN) présente en fond de via est gravée par plasma CHF₃/N₂/Ar pour achever l’ouverture du via. Les étapes 7 à 10 sont effectuées sans interruption dans une même chambre de gravure. A la sortie de cette chambre une étape de nettoyage (qui est plus particulièrement décrite Chap1, §4.3) permet d’éliminer la plus grande partie des résidus induits par la gravure.

11. Traitements plasmas post gravure : Ce sont les traitements plasmas à base de O₂, CH₄/N₂, NH₃ ou H₂/Ar qui sont développés au cours de cette thèse et présentés au chapitre 3. Les traitements ont été réalisés après l’étape de gravure dans le même réacteur sans remise à l’air et nettoyage du réacteur.

12. Dépôt de la barrière métallique : une couche de nitrure de tantale (TaN) puis une couche de tantale (Ta) sur les flancs et le fond du motif ligne+via. Cette bicouche TaN/Ta d’environ une dizaine de nanomètres d’épaisseur joue le rôle de barrière entre le diélectrique et le cuivre. La barrière en TaN/Ta est déposée par PVD. C’est le mode de dépôt standard pour le C045. La barrière en TaN/Ta de la section 4.III est déposée par ALD. Cette technique devrait remplacer la PVD car elle permet d’obtenir des dépôts plus fins et conformes.

13. Remplissage cuivre : avant le remplissage proprement dit, une étape de pulvérisation plasma (« punchthrough ») permet d’éliminer le TaN/Ta présent en fond de via afin de pouvoir obtenir par la suite un contact direct cuivre/cuivre. Le motif via+ligne est ensuite rempli de cuivre déposé par voie électrochimique.

14. Polissage mécano-chimique (CMP) : l'excès de cuivre déposé, la barrière TaN/Ta et le masque dur TiN sont éliminés par polissage mécano-chimique afin d'obtenir une surface parfaitement plane débarrassée de tout résidu métallique. Au même titre que la gravure du diélectrique et de la couche d'arrêt SiCN, cette étape de CMP est suivie d'un nettoyage en phase aqueuse.

15. Encapsulation du cuivre : une couche carbonitruure de silicium (SiCN) est déposée sur l'ensemble de la plaquette. Cette couche joue le double rôle de couche d'encapsulation du cuivre et de couche d'arrêt à la gravure pour le niveau suivant.

4.II.Procédé de prévention de la formation de résidus post gravure

Dans cette partie, nous allons montrer l'intérêt d'utiliser les traitements plasmas pour limiter la formation de résidus post gravure qui conduisent à des conditions de production contraignantes. Nous allons tout d'abord présenter en détail la problématique liée à la formation de résidus post gravure. Puis, nous expliquerons la réaction de formation de résidus. Ensuite, nous vérifierons, grâce à des études morphologiques et des tests électriques, l'efficacité des traitements pour lutter contre la croissance de résidus.

4.II.1.Présentation de la problématique

Pendant la réalisation de la gravure de la ligne dans le diélectrique, le masque dur en TiN est exposé aux plasmas de gravure fluorocarbonés du SiO₂, du diélectrique et de la barrière SiCN. Après l'étape de gravure et une remise à l'air de moins d'une heure, une observation MEB en vue de dessus d'une zone sans motif et avec motifs de la plaquette (Figure 4-3-a) permet de constater que la surface ne présente aucun défaut. Lorsque la plaquette reste à l'air pendant 24h après l'étape de gravure, on observe que celle-ci est couverte de résidus (Figure 4-3-b) et que l'étape de nettoyage humide standard (glycolique HF) est inefficace pour les retirer (Figure 4-3-c). Après le remplissage du cuivre et l'étape de CMP (Figure 4-3-d), les résidus présents dans les empreintes des lignes peuvent générer des défauts de remplissage et donc des lignes ouvertes.

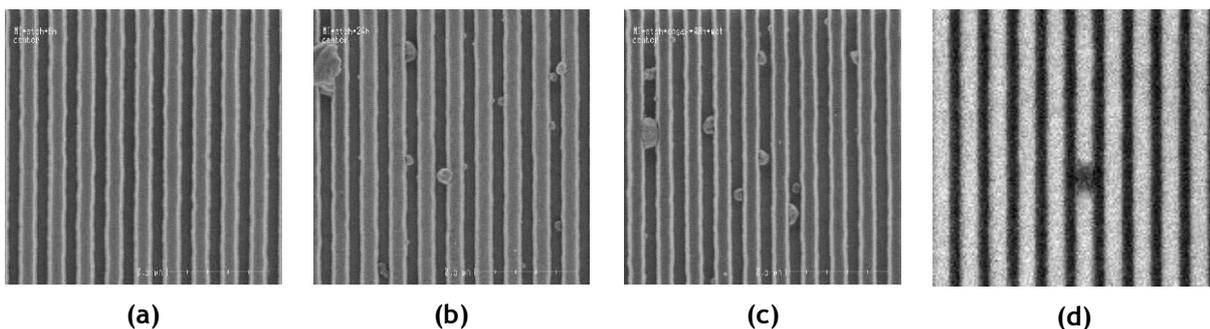


Figure 4-3 : Image MEB vue dessus d'une zone de lignes gravées avec un masque dur en TiN a) après gravure (a), b) suivie de plus de 24h d'attente à l'air, c) suivie du nettoyage humide standard et d) de la métallisation

L'analyse d'un résidu de la Figure 4-3-b par EDX montre qu'il est probablement composé de titane, d'oxygène et de fluor (Figure 4-4).

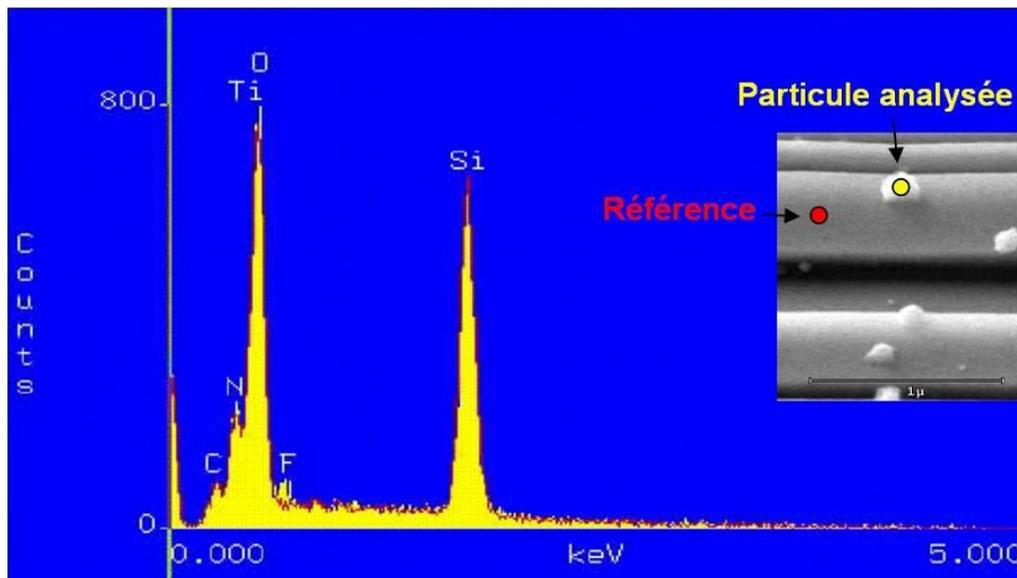


Figure 4-4 : Analyse EDX d'un résidu (jaune) comparé au TiN du masque (rouge)

4.II.2. Impact de ces défauts sur le rendement

Lorsque l'on compare le rendement des lignes et des via de deux plaquettes avec et sans temps d'attente de 24h entre les étapes de gravure et de nettoyage humide, on observe que le rendement de la plaquette ayant attendu 24h à l'air est très fortement dégradé (Figure 4-5). En effet, le rendement baisse de 30% pour les lignes et de 73% pour les via.

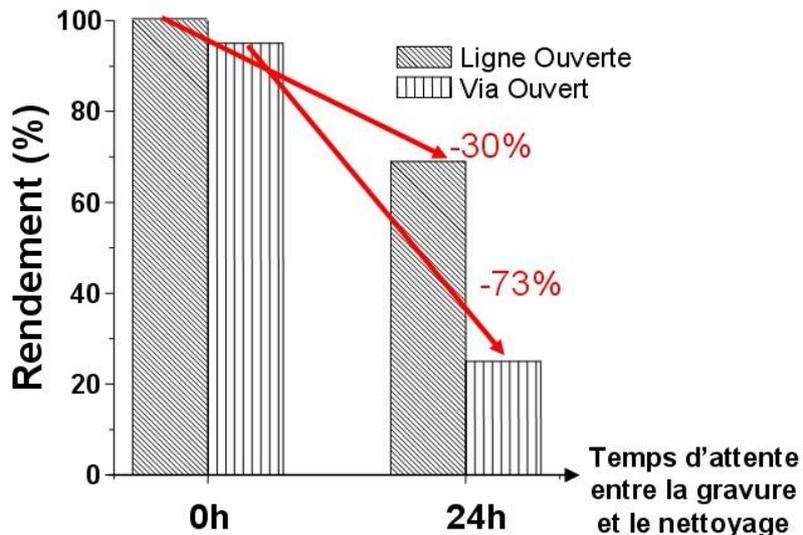


Figure 4-5 : Impact du temps d'attente entre la gravure et le nettoyage sur le rendement des lignes et des via

Comme le montre la Figure 4-3, un temps d'attente de 24h à l'air après gravure entraîne la formation de résidus qui peuvent empêcher un remplissage du cuivre correct dans les lignes et les via (Figure 4-6). Les pertes de rendements après 24h d'attente semblent donc liées à la présence de résidus qui provoquent des lignes et des via ouverts, il est donc nécessaire d'imposer un délai maximum entre l'étape de gravure et de nettoyage humide. En effet, ce délai permet d'effectuer les

étapes suivantes de remplissage du cuivre dans un délai limité (maximum 24 h), c'est-à-dire avant que les résidus ne se développent.

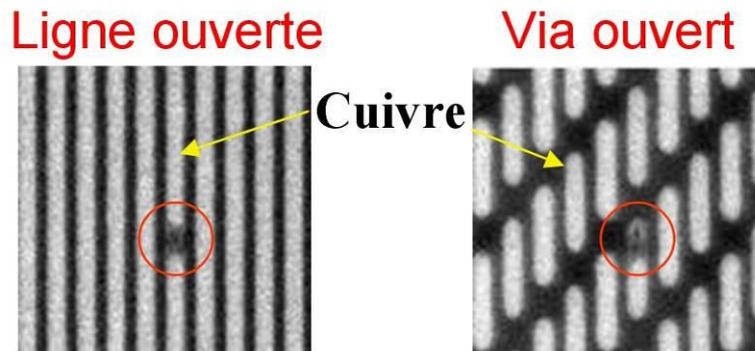


Figure 4-6 : Ligne ouverte ou via ouvert dû à un mauvais remplissage du cuivre provoqué par la présence de résidus

Pour qu'un masque dur métallique puisse continuer à être utilisé dans la technologie C045, le développement d'une solution permettant de s'affranchir du délai entre les étapes de gravure et de nettoyage est indispensable.

Avant d'analyser le potentiel des traitements post gravure pour résoudre ce problème, nous allons tout d'abord étudier le mécanisme de formation des résidus métalliques.

4.II.3.Mécanisme de formation des résidus métalliques

Dans ce paragraphe, nous avons étudié les mécanismes responsables de la formation des résidus métalliques. Nous avons tout d'abord déterminé les principaux facteurs responsables de la formation de ces résidus puis proposé un mécanisme de formation.

Dans un premier temps nous avons cherché à reproduire la formation des résidus métalliques sur des pleines plaques de TiN (sans motif).

4.II.3.1.Validation du protocole expérimental sur pleine plaque de TiN

La présence de résidus après une gravure fluorocarbonée et un temps d'attente à l'air a été détectée sur des structures réelles utilisant un masque dur métallique en TiN.

Dans un premier temps, nous avons cherché à reproduire les conditions de formation des résidus sur des pleines plaques de TiN afin d'étudier leur formation. Ainsi, nous avons déposé sur des pleines plaques le même empilement (25 nm de TiN sur 40 nm de SiO₂) que le masque dur métallique.

La Figure 4-7 montre que des résidus se forment à la fois sur les structures réelles masquées par du TiN (a) et sur pleine plaque de TiN (b) après l'étape de gravure fluorocarbonée du nœud C045 et un temps d'attente de 24h à l'air ambiant.

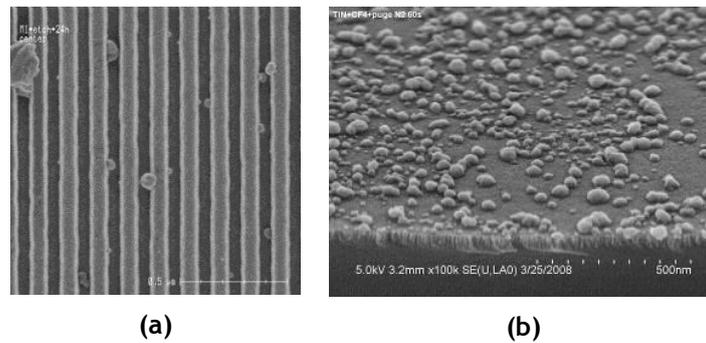


Figure 4-7 : Croissance de résidus à la surface a) des lignes de diélectriques masquées par du SiO₂ et du TiN et b) une pleine plaque de TiN déposé sur du SiO₂ après exposition à la gravure du nœud C045 et un temps d'attente à l'air de 24 h

Nous avons mis en évidence qu'une contamination est possible par l'intermédiaire des boîtes de stockage. En effet, une plaque non gravée de diélectrique, masqué avec du TiN, stockée dans un FOUP avec une plaque identique dont le diélectrique a été gravé avec la chimie fluorocarbonée du nœud C045, est recouverte de résidus comme le montre la Figure 4-8.

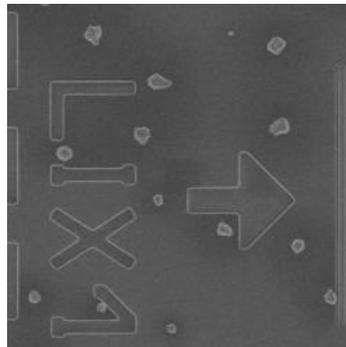


Figure 4-8 : Plaquette non gravé stockée dans le FOUP en présence d'une chimie fluorocarbonée

Ainsi, du TiN plein champ déposé sur une couche de SiO₂ permet de reproduire la croissance de résidus observée sur les structures réelles. D'autre part, un FOUP propre est utilisé pour chaque expérience et une seule plaquette est stockée par FOUP pour éviter tout problème de contamination croisée.

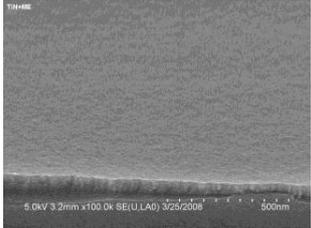
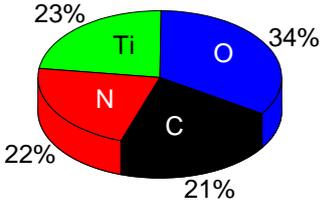
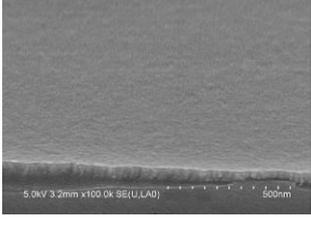
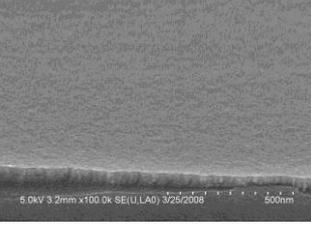
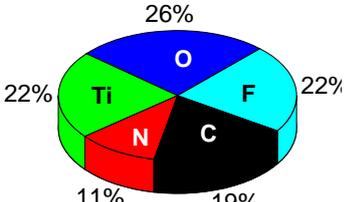
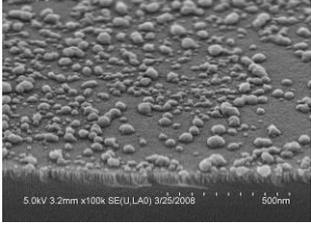
4.II.3.2. Facteurs responsables de la formation de résidus métalliques

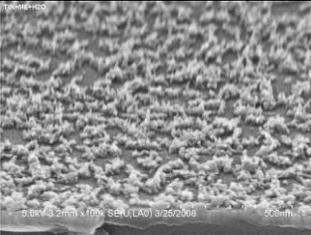
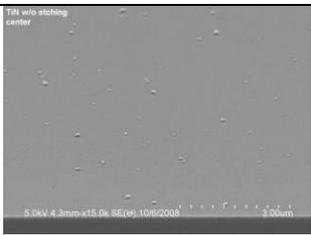
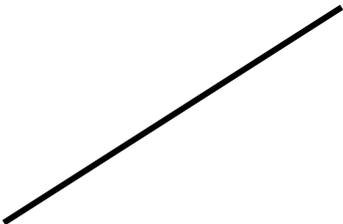
Nous allons effectuer plusieurs expériences en suivant le protocole décrit ci-dessus, pour déterminer les éléments responsables de la réaction chimique de formation des résidus à la surface des plaquettes de TiN. Dans cette section, nous avons utilisé une chimie fluorocarbonée uniquement composée de CF₄ et d'argon pour vérifier que la présence des résidus est uniquement due à l'utilisation de gaz fluorocarboné et non des autres gaz composant le plasma de gravure standard du nœud C045 (N₂, O₂).

- Des plaquettes de TiN vierges peuvent être conservées dans sa boîte de stockage pendant des mois sans que des résidus apparaissent à leur surface comme le montre Tableau 4-1. Ainsi, aucune réaction ne se passe entre le TiN et l'air.
- Une plaquette de TiN est gravée avec la chimie fluorocarbonée. Après une remise à l'air d'une heure, l'image MEB de sa surface ne montre pas de résidus et les analyses XPS indique la présence d'espèces fluorocarbonées à la surface (Tableau 4-1).

- Une plaquette de TiN est gravée avec une chimie fluorocarbonée puis conservée à l'air ambiant pendant 24h. L'image MEB montre l'apparition de résidus à la surface et toujours la présence d'espèces fluorocarbonées détectées par XPS. (Tableau 4-1). Les espèces fluorocarbonées participent donc à la formation de résidus métalliques.
- Une plaquette de TiN est gravée avec une chimie fluorocarbonée puis conservée dans un environnement avec un fort taux d'humidité (proche de 100%) pendant une heure, On voit clairement l'apparition de résidus à la surface alors que cela n'est pas le cas dans un environnement moins humide. L'eau a donc un impact sur la formation des résidus en augmentant la cinétique de réaction.
- Une plaquette de TiN vierge (sans gravure) est stockée 24h dans un FOUP entre deux plaquettes précédemment gravées avec une chimie fluorocarbonée. On observe l'apparition de résidus en faible densité à la surface de la plaquette vierge. Ce résultat montre que les espèces fluorées volatiles et présentes dans le FOUP peuvent réagir avec la plaquette de TiN vierge et conduire à la formation de résidus métalliques.

Tableau 4-1 : Observation au MEB de la surface de TiN et composition de surface du TiN par XPS dans différentes conditions

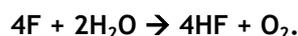
Type de plaquette	Présence de Résidus	Observation MEB	Composition de surface par XPS
Plaquette de TiN vierge stockée 3 mois à l'air ambiant	Non		
Plaquette de TiN vierge stockée pendant 24h sous atmosphère humide (100%)	Non		
Plaquette de TiN après gravure en chimie fluorocarbonée stockée 1h à l'air ambiant	Non		
Plaquette de TiN après gravure fluorocarbonée stockée au moins 24h à l'air ambiant	Oui		

<p>Plaquette de TiN après gravure fluorocarbonée stockée pendant 1h sous atmosphère humide (100%)</p>	<p>Oui</p>		
<p>Plaquette de TiN vierge stockée entre deux plaquettes gravées avec une chimie fluorocarbonée</p>	<p>Oui</p>		

Comme le montre les expériences ci-dessus, les espèces fluorées présentes à la surface du TiN où dans le FOUP semblent être responsables de la formation de résidus à la surface des plaquettes en TiN. De plus, l'eau semble jouer un rôle sur la cinétique de réaction.

4.II.3.3. Une réaction en deux étapes

L'élément probablement responsable de la formation de résidus est le fluor. En effet, le fluor présent à la surface du TiN ou dans le FOUP après gravure peut réagir facilement avec la vapeur d'eau pour former de l'acide fluorhydrique (HF) selon la formule suivante :



Or il est connu qu'un métal oxydé peut réagir avec acide pour former un sel métallique selon la réaction suivante [206] :



Dans ce cas, nous proposons que l'acide fluorhydrique puisse réagir avec un masque dur métallique. Nous savons qu'après un plasma de gravure, le TiN s'oxyde lorsqu'il est remis à l'air malgré la présence d'espèces fluorocarbonées à sa surface (Tableau 4-1). On peut alors proposer que la formation de résidus selon le l'équation suivante :



Cette équation est en accord avec les analyses EDX (Figure 4-4) d'un résidu qui montrent qu'il est au moins composé de fluor de titane et d'oxygène.

Nous allons, dans un premier temps, valider le fait la réaction entre HF et TiO_x peut conduire à la formation de résidus métalliques en réalisant une série d'expérience (Tableau 4-2) :

- Nous avons immergé un morceau de TiN vierge dans un bain HF de concentration 1%. On observe la formation de résidus en faible densité à la surface de TiN (Tableau 4-2). La solution contenant de l'acide fluorhydrique dilué est donc responsable de la formation de résidus. Cependant, cette solution est composée de HF dilué dans de l'eau, il est donc important de vérifier si le HF est bien l'élément réactif de la solution.
- Pour cela, si un morceau de TiN vierge est immergé dans de l'eau, aucun résidu ne se forme. L'eau et le TiN ne permettent pas de former des résidus. Cette expérience permet de vérifier que HF est l'élément réagissant avec le TiN oxydé pour former des résidus métalliques.

- Nous avons aussi mis en contact un morceau de TiN vierge avec de la vapeur de HF. Des résidus se forment avec une faible densité à la surface de TiN comme le montre le Tableau 4-2.

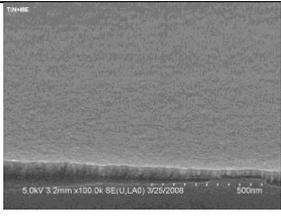
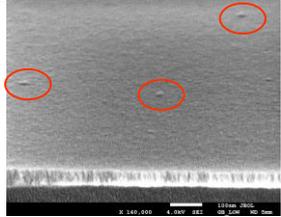
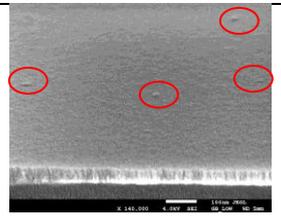
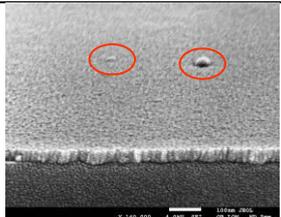
Nous pouvons maintenant expliquer la contamination croisée entre deux plaquettes stockées dans le même FOUP. En effet les espèces fluorées qui désorbent dans le FOUP réagissent avec la vapeur d'eau pour former du HF sous forme vapeur expliquant la formation de résidus métalliques.

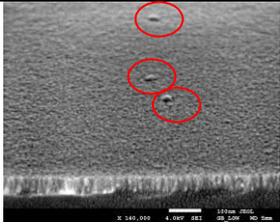
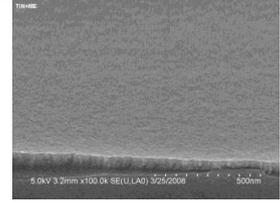
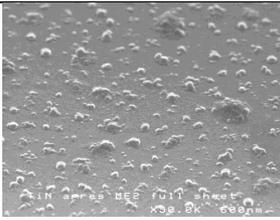
- Nous avons tout d'abord oxydé une plaquette de TiN (déposée exceptionnellement sur SiCN) par un plasma d'oxygène sur toute son épaisseur dans un réacteur micro-onde à post décharge. Cette plaquette est ensuite gravée par la chimie fluorocarbonée standard. Dès la remise à l'air (en moins d'une heure), on observe la formation de résidus à la surface. La réaction est plus rapide qu'une plaquette de TiN déposée sur SiCN non préalablement oxydée. Cette expérience montre qu'une forte oxydation du titane favorise la cinétique de formation des résidus métalliques.

La réaction entre HF et le TiN oxydé est responsable de la formation des résidus. Cependant une question se pose : le HF forme-t-il des résidus parce que c'est un acide ou parce qu'il contient du fluor?

- Un morceau de TiN vierge est mis en contact avec de la vapeur d'un autre acide, du HNO₃ ou HCl par exemple, des résidus se forment aussi. Tout acide peut donc réagir avec le TiN oxydé du masque dur. Ce résultat est donc en bon accord avec l'hypothèse de départ c'est-à-dire que le métal oxydé réagit avec un acide pour former un sel métallique.

Tableau 4-2 : Observation MEB et composition de surface par XPS de plaquette de TiN

Type de plaquette	Présence de Résidus	Observation MEB
Plaquette de TiN vierge	Non	
Plaquette de TiN vierge immergée dans du HF 1%	Oui	
Plaquette de TiN vierge exposée à de la vapeur de HF	Oui	
Plaquette de TiN vierge immergée dans du HNO ₃ 1%	Oui	

<p>Plaquette de TiN vierge immergée dans du HCl 1%</p>	<p>Oui</p>	
<p>Plaquette de TiN vierge immergée dans de l'eau</p>	<p>Non</p>	
<p>Plaquette de TiN/SiCN oxydé par un plasma de O₂ puis gravée avec une chimie fluorocarbonée (CF₄/Ar)</p>	<p>Oui</p>	

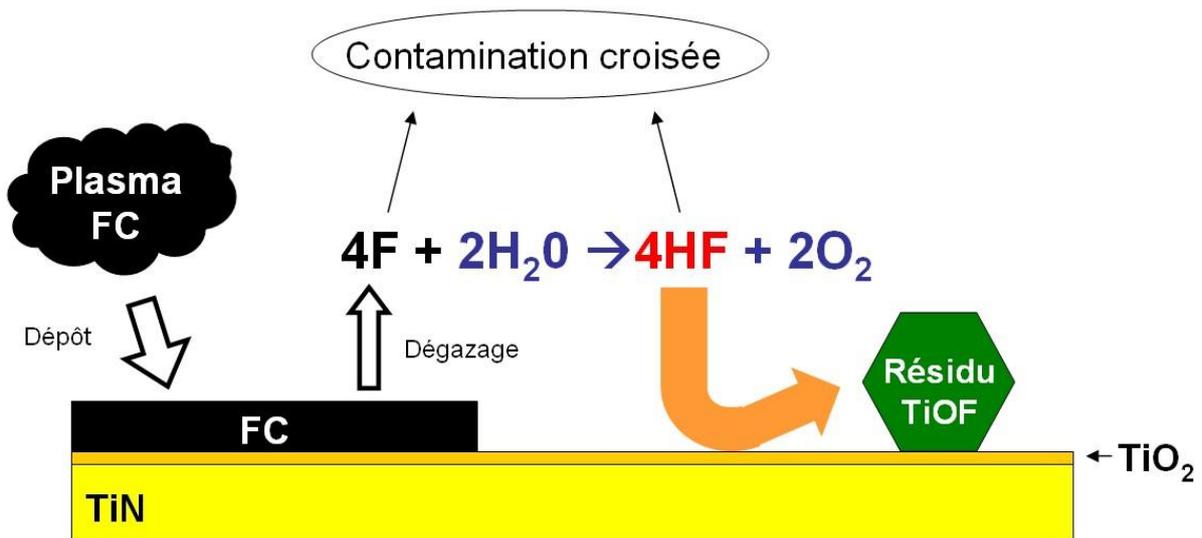


Figure 4-9 : Réactions de formation des résidus

Nous avons montré que les éléments nécessaires à la formation de résidus sont le fluor et l'humidité (H₂O) qui forment dans un premier temps de l'acide fluorhydrique (HF) pour réagir ensuite avec le titane oxydé du masque dur (Figure 4-9). Une solution pour minimiser la croissance de résidus métallique serait de supprimer ou d'isoler le fluor ou l'humidité pour empêcher la formation du HF. Nous allons maintenant étudier si les traitements que nous avons développés peuvent jouer ce rôle.

4.II.4. Solutions permettant d'éviter la croissance de résidus

Dans cette section, nous allons tout d'abord effectuer un état de l'art sur les solutions existantes permettant d'empêcher la formation de résidus métalliques post gravure. Ensuite, nous évaluerons, en utilisant des observations MEB, l'efficacité des traitements présentés au chapitre 3 (O₂, NH₃, H₂/Ar et CH₄/N₂) pour empêcher la croissance de résidus à la fois sur des pleines plaques de

TiN et sur des structures du nœud technologique C045. Finalement, des tests électriques sur des structures du nœud C045, permettront de juger de l'efficacité des traitements NH_3 et CH_4/N_2 pour conserver un excellent rendement malgré un temps d'attente de 24h entre la gravure et le nettoyage humide.

4.II.4.1. Etat de l'art

Deux études ont été menées sur l'utilisation d'un nettoyage humide à base de HF glycolique pour retirer les résidus [207, 208]. Elles montrent que le nettoyage est inefficace pour retirer les résidus qui se sont déjà formés.

Un brevet déposé par Tsai et Al [209], consiste à purger les plaquettes ex-situ avec un gaz inerte tel que le diazote. Nous avons testé cette solution (Tableau 4-6), mais elle ne fonctionne pas dans nos conditions. En effet, d'après nos propositions de réactions présentes Figure 4-9, dès que la paquette de TiN est remise à l'air, la réaction de formation de résidus débute. Il faudrait stocker sous atmosphère inerte pendant l'ensemble du temps d'attente entre les étapes de gravure et de nettoyage mais cette solution est industriellement couteuse et difficile à mettre en œuvre.

Un second brevet, déposé par Cheng et Al. [179], propose d'effectuer un traitement plasma à base de H_2 ou de O_2 ex-situ (c'est-à-dire après remise à l'air) pour faciliter le retrait des résidus par un nettoyage humide à base d'acide fluorhydrique. Nous avons remarqué qu'un plasma d'hydrogène ex-situ permet de rendre possible le retrait temporaire des résidus par HF. Cependant, le HF est responsable de la formation des résidus. Cette solution n'est donc pas objectivement envisageable.

Takase [210] et Wallace et Al. [211] proposent dans un brevet d'utiliser respectivement un plasma ex-situ de CH_4/O_2 et NH_3/O_2 pour retirer les résidus fluorés. Takase décrit que l'oxygène du plasma est utilisé pour retirer le fluor alors que le CH_4 permet de protéger les flancs du diélectrique pour éviter de le graver latéralement. Il ne mentionne pas que le CH_4 puisse éviter la formation des résidus. Les traitements plasmas décrits dans ces deux brevets sont ex-situ donc ils ne peuvent fonctionner. En effet, dès la remise à l'air après une gravure fluorocarbonée, la réaction de formation du HF démarre et dès lors, la formation des résidus est inévitable.

Un brevet, déposé par Lai et Al. [212], propose des plasmas ex-situ à base de CO, CO_2 , HCN ou NH_3 pour retirer le fluor de la surface. Lai explique que pour retirer le fluor de la surface, il le concentre, dans un premier temps, sous forme de résidus. Puis dans un deuxième temps, il retire ces résidus par gravure humide. Cette solution ne peut pas non plus fonctionner car elle est effectuée d'une part ex-situ et d'autre part utilise du HF qui facilite la formation de résidus.

Les solutions proposées dans l'état de l'art ci-dessus seront testées au cours de ce chapitre.

Au cours de cette thèse, nous allons développer des traitements plasmas in-situ permettant d'empêcher la croissance des résidus. En effectuant ces traitements plasmas avant la remise à l'air des plaquettes après la gravure, nous tenterons de supprimer la réaction entre l'eau et les espèces fluorées. Les plasmas que nous utiliserons seront ceux que nous avons étudié au cours du Chapitre 2, c'est à dire les chimies : CH_4/N_2 , NH_3 , H_2/Ar et O_2 .

4.II.4.2. Etude de l'impact des traitements post gravure sur le TiN

Dans cette section, nous allons dans un premier temps tester l'efficacité des différents post traitements développés, pour lutter contre la croissance des résidus sur des pleines plaques de TiN.

Leur efficacité (mise en évidence par des observations MEB) sera expliquée dans un second temps par les mécanismes (obtenus par l'intermédiaire d'analyses de surface par XPS) d'interaction entre les différents traitements post gravure et la surface du TiN.

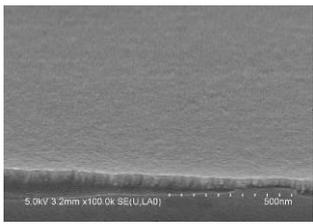
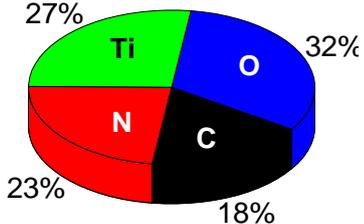
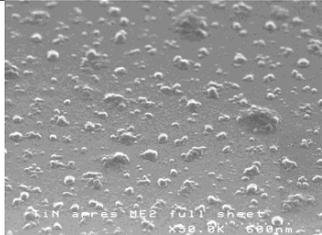
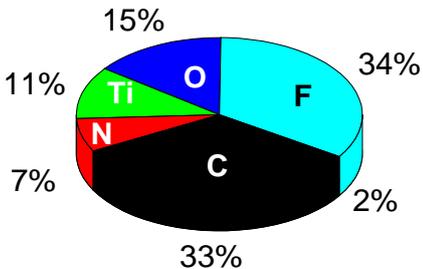
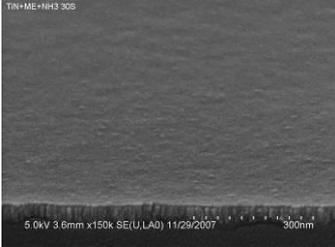
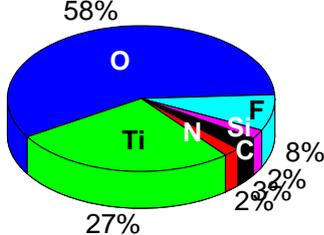
a. Plasma oxydant

Le plasma à base de dioxygène utilisé dans cette partie est le résultat de l'optimisation du chapitre 3 visant à minimiser la modification du low-k sur le fond et le flanc des tranchées. Nous avons vu au Chapitre 3 que, le plasma optimisé à base d'O₂, modifie significativement le matériau diélectrique notamment sur les flancs. Néanmoins, étant donné que le brevet déposé par Cheng et Al. [179] utilise l'oxygène pour faciliter le retrait des résidus métalliques par un bain d'acide, il est intéressant de tester cette solution pour en comprendre les mécanismes.

Le Tableau 4-3 montre l'évolution de la composition de la surface du TiN par XPS après une gravure fluorocarbonée (CF₄/CH₂F₂/Ar/N₂) et un traitement plasma à base d'O₂. Nous pouvons constater que l'étape de gravure conduit à la formation de liaisons TiF et la présence d'espèces fluorocarbonées à la surface du TiN. Après 24h à l'air ambiant, nous pouvons observer des résidus à la surface. Après la gravure suivie du plasma d'oxygène, nous n'observons quasiment plus de fluor lié au Ti (8%) et plus d'espèces fluorocarbonées à la surface du TiN. Après 24h à l'air ambiant, aucun résidu ne s'est formé. En supprimant le fluor, on empêche la réaction de formation du HF qui entraîne la croissance des résidus en 24h. Cependant, il s'agit peut être seulement d'une très forte diminution de la cinétique de réaction qui nécessite un délai bien supérieur à 24h pour que les résidus croissent.

Ainsi, le traitement O₂ est efficace pour empêcher la croissance de résidus en 24h. Contrairement au brevet déposé par Cheng et Al., le plasma d'oxygène que nous avons développé ne nécessite pas de nettoyage humide pour retirer les résidus par la suite.

Tableau 4-3 : Impact du plasma in-situ à base d'O₂ après une chimie FC (XPS et état de surface)

<p>Pleine plaque de TiN vierge</p>		
<p>Pleine plaque de TiN gravée par une chimie fluorocarbonée du (C045) et stocké à l'air ambiant pendant 24h</p>		
<p>Pleine plaque de TiN gravée par une chimie fluorocarbonée du C045 suivie d'un plasma in-situ à base d'O₂ et stockée à l'air ambiant pendant 24h</p>		

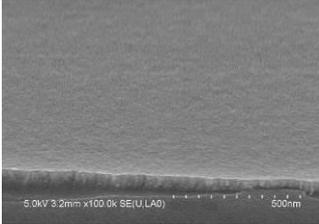
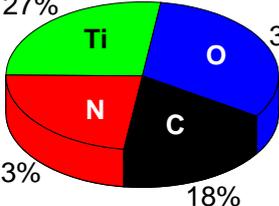
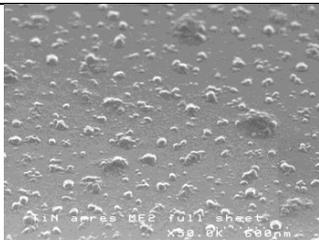
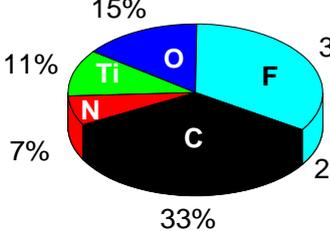
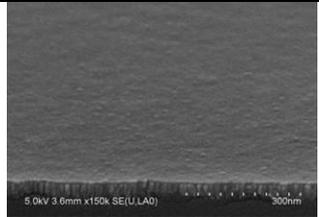
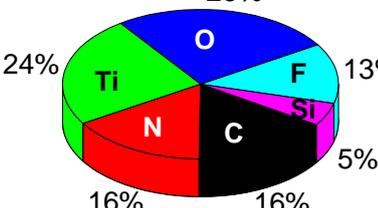
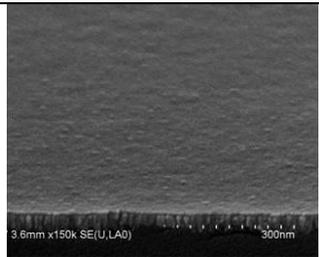
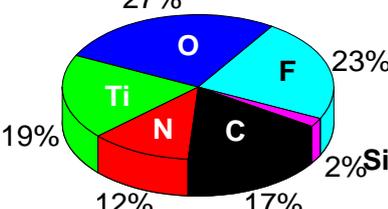
b. Plasmas réducteurs

Les plasmas à base de dihydrogène et d'ammoniac utilisés dans cette partie sont le résultat de l'optimisation du chapitre 3 visant à minimiser la modification du diélectrique sur le fond et le flanc de l'empreinte des lignes.

Le Tableau 4-3 montre l'évolution de la composition de la surface du TiN par XPS après une gravure fluorocarbonée ($CF_4/CH_2F_2/Ar/N_2$) et un traitement plasma à base de H_2 ou de NH_3 . Par rapport à la surface de TiN après exposition à un plasma de gravure, les plasmas d'hydrogène et d'ammoniac permettent de retirer seulement une partie des fluorocarbones. Après 24 h à l'air ambiant, aucun résidu ne s'est formé avec le plasma H_2/Ar alors que des résidus se sont formés avec le plasma NH_3 . Cette différence est due à cinétique de recroissance différente liée à la quantité de fluor restante. En effet, dans le cas du plasma de H_2/Ar aucun résidu n'est observé après 24h mais il s'agit seulement d'une très forte diminution de la cinétique de réaction qui nécessite un délai bien supérieur à 24h pour que les résidus puissent croître. La source de fluor n'étant pas complètement éliminée, la réaction de formation de HF qui entraîne la croissance de résidus métallique est donc toujours possible. Dans le cas de NH_3 , le nettoyage humide permet de retirer les résidus que le plasma NH_3 n'a pas réussi à empêcher de croître.

Dans nos conditions de gravure, le traitement à base de H_2 est ainsi efficace pour empêcher la croissance de résidus en 24h ce qui n'est pas le cas du plasma NH_3 qui nécessite un nettoyage humide. Le traitement NH_3 , contrairement au plasma H_2 , fonctionne comme le propose le brevet déposé par Cheng et Al. : le plasma d'ammoniac n'empêche pas la croissance des résidus mais facilite leur retrait par voie humide (non montré ici). A noter que le nettoyage humide seul ne permet pas de retirer les résidus une fois qu'ils se sont formés.

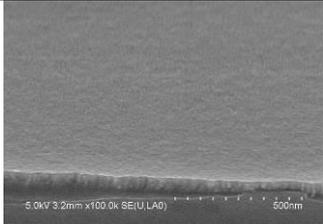
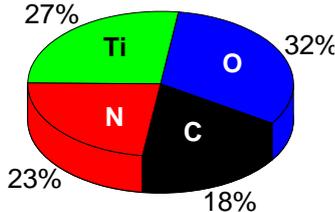
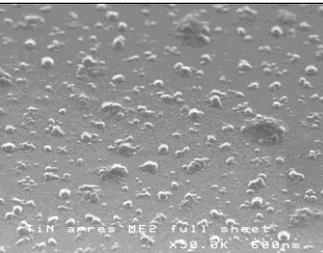
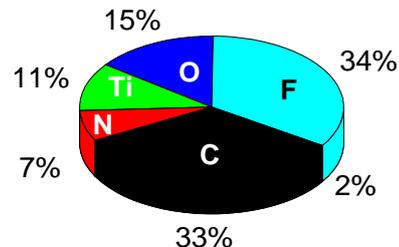
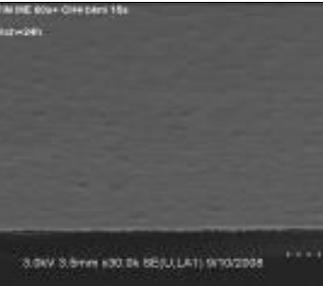
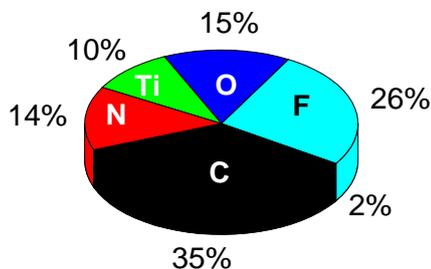
Tableau 4-4 : Impact du traitement in-situ à base de H_2 après une chimie FC (XPS et état de surface)

<p>Pleine plaque de TiN vierge</p>		
<p>Pleine plaque de TiN gravée par une chimie fluorocarbonée du C045 et stockée à l'air ambiant pendant 24h</p>		
<p>Pleine plaque de TiN gravée par une chimie fluorocarbonée du C045 et un plasma H_2/Ar in situ et stockée à l'air ambiant pendant 24h</p>		
<p>Pleine plaque de TiN gravée par une chimie fluorocarbonée du C045 et un plasma NH_3 in situ et stockée à l'air ambiant pendant 24h</p>		

c. Plasma d'hydrocarbure

Le plasma à base de méthane utilisé dans cette partie est le résultat de l'optimisation du chapitre 3 visant à minimiser la modification du low-k sur le fond et le flanc de l'empreinte de la ligne. Nous avons vu au chapitre 3 que ce plasma est celui qui modifie le moins le fond et les flancs des structures diélectriques.

Tableau 4-5 : Impact du traitement in-situ à base de CH₄ après une chimie FC sur la surface de TiN (XPS et état de surface)

<p>Pleine plaque de TiN vierge</p>		
<p>Pleine plaque de TiN gravée par une chimie fluorocarbonée du C045 et stockée à l'air ambiant pendant 24h</p>		
<p>Pleine plaque de TiN gravée par une chimie fluorocarbonée du C045 et un plasma CH₄/N₂ in situ et stockée à l'air ambiant pendant 24h (et même après une semaine)</p>		

Le Tableau 4-5 montre la composition de surface obtenue par XPS d'une pleine plaque de TiN après une gravure fluorocarbonée et le traitement en CH₄/N₂. Après le traitement en CH₄/N₂, la surface est principalement composée de C, F, O, Ti, N. Ce traitement retire les espèces fluorocarbonées comme le montre la Figure 4-10-a (disparition de la composante F-C). Nous pouvons voir sur cette figure la concentration de F-Ti augmente par rapport à celle de la gravure standard. Le traitement n'enlève pas le F lié au titane et en retirant la couche fluorocarbonée, on sonde probablement plus profondément dans le titane et on détecte plus de fluor (Figure 4-10-c). Le carbone, qui reste en quantité importante à la surface n'est plus lié au fluor mais à l'azote (Figure 4-10-b). En effet, le traitement conduit à la formation d'une couche riche en espèces carbonées (sous forme de liaison C-C et C-N).

Après le traitement en CH₄/N₂ et 24h d'attente à l'air ambiant, nous n'observons pas de résidu métallique à la surface du TiN. Le traitement en CH₄/N₂ permet donc d'empêcher la croissance de résidus dans nos condition pendant au moins 24h. Au vue des résultats XPS, le fluor restant lié au le titane, il est probablement isolé de l'humidité de l'air par la couche surfacique composée de carbone et d'azote comme le représente schématiquement la Figure 4-10. Ainsi dans ces conditions, la formation d'acide fluorhydrique est inhibée expliquant l'absence de résidu métallique.

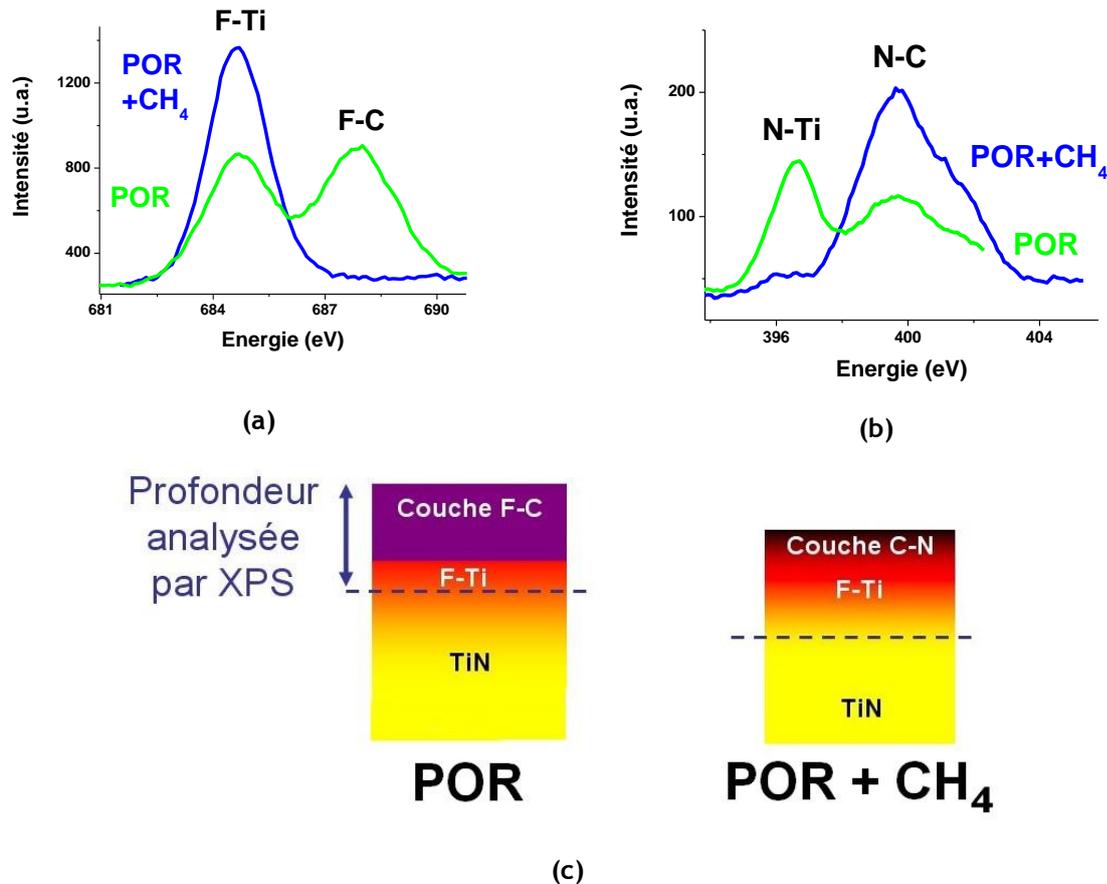


Figure 4-10 : Spectres XPS du fluor (a), azote (b) et représentation schématique de la surface du TiN après gravure et le traitement CH₄ (c)

d. Conclusion

Nous avons vu dans ce paragraphe que tous les traitements développés au chapitre 3 permettent d'obtenir une surface exempte de résidus en minimisant la formation d'acide fluorhydrique mais de manières différentes :

- Le plasma d'O₂, NH₃ et H₂ retirent une partie des espèces fluorées et fluorocarbonées de la surface ce qui ralentit suffisamment la cinétique de réaction dans le cas de O₂ et H₂ au point que de pas observer de résidus au bout de 24h. La réaction n'est sans doute pas complètement arrêtée, il s'agit juste d'une réduction considérable de la cinétique de réaction. Dans le cas du plasma de NH₃, le fluor restant est supérieur ce qui ralentit moins la cinétique de réaction, les résidus se forment ainsi avant 24h. Par contre, les résidus qui se sont formés après le traitement NH₃ peuvent être retirés grâce à un nettoyage humide (Le retrait des résidus par un nettoyage humide seul après gravure est impossible). Dans les trois cas, la réaction entre le fluor restant et l'humidité n'est peut être pas complètement arrêtée et des résidus peuvent se former en attendant un temps supérieur à 24h qui dépasse les ordres de grandeur de délai entre les étapes de microélectronique.
- Le plasma à base de CH₄/N₂ consomme les espèces fluorocarbonées de la surface mais pas le fluor lié au Ti. Une fine couche carbonée riche en azote se forme à la surface et semble agir comme une couche de passivation permettant d'isoler le fluor lié au titane de l'humidité de l'air. Dans nos conditions de gravure cas, la réaction de formation de résidus semble complètement arrêtée (pas de résidus après 1 semaine de remise à l'air).

Hormis le plasma d'oxygène qui est le moins compatible avec l'intégration des SiOCH poreux, le traitement à base de méthane semble plus prometteur que les plasmas réducteurs (H₂/Ar et NH₃) pour limiter la formation de résidus métalliques. De plus comme nous l'avons vu au chapitre précédent le traitement en CH₄/N₂ est celui qui modifie le moins le fond et les flancs des structures de diélectrique. La réaction semble complètement stoppée, mais si elle ne l'était pas, le délai nécessaire à la formation des résidus est repoussé à un ordre de grandeur bien supérieur au délai entre les étapes de microélectronique.

4.II.4.3. Intégration des traitements post gravure

Dans le paragraphe précédent, nous venons de montrer l'intérêt des traitements post gravure lors de l'étude menée sur des pleines plaques de TiN. Nous allons maintenant évaluer leur efficacité lors après gravure de diélectrique sur des différents niveaux métalliques de la technologie C045.

Dans un premier temps, une étude de l'état de surface permettra de juger de leur efficacité à empêcher la croissance de résidus sera menée au niveau de métal 1 (le problème étant commun pour tous les niveaux métalliques). Dans un deuxième temps, les traitements seront implémentés après la gravure pour les niveaux de métal 1 à 3 et nous évalueront leur impact sur le rendement électrique des structures.

a. Effet des traitements sur la formation des résidus

Dans cette partie nous allons étudier l'efficacité des traitements en fonction du temps d'attente à l'air ambiant après l'étape de gravure.

Le Tableau 4-6 montre l'efficacité des traitements in situ implémentés après la gravure de SiOCH et du SiCN. Une observation au MEB est effectuée après la gravure (avec et sans traitement post gravure) puis après un temps de stockage de 24h à l'air (avec et sans nettoyage)

La première ligne du tableau correspond à la référence, il s'agit de la gravure fluorocarbonée sans traitement du nœud C045. Après 24h à l'air ambiant, des résidus se forment et ils ne peuvent pas être retirés par le nettoyage humide.

La deuxième ligne du Tableau 4-6 est un essai du brevet, déposé par Tsai et Al. [209], qui propose de purger les plaquettes ex-situ avec un gaz inerte tel que le di-azote. Il n'y a pas de résidus à la surface juste après remise à l'air de la plaquette. Cependant, si la plaquette est conservée 24h à l'air ou 24h sous purge de diazote, des résidus se forment et le nettoyage humide ne les retire pas dans les deux cas. En effet, dès que la paquette de TiN est remise à l'air après une gravure fluorocarbonée avec ou sans purge, la réaction de formation de HF est de nouveau possible rendant la formation de résidus inévitable.

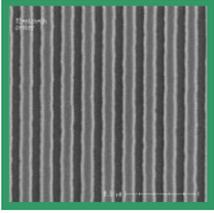
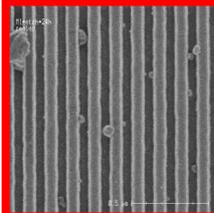
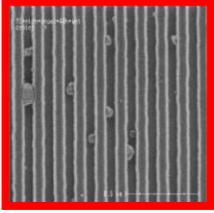
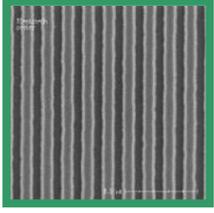
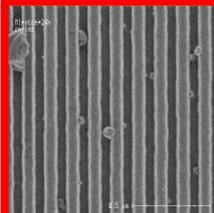
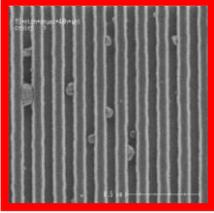
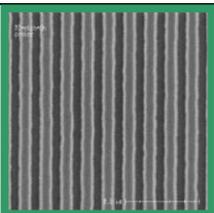
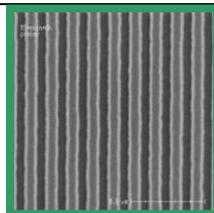
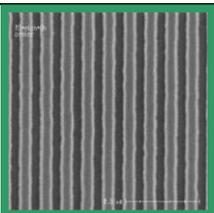
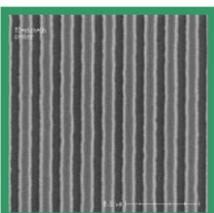
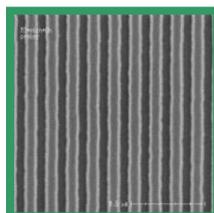
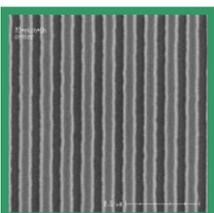
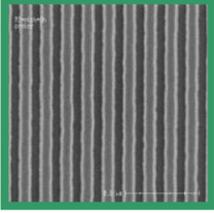
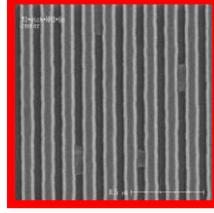
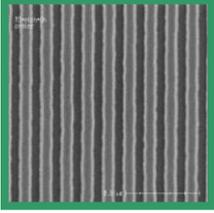
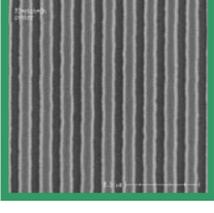
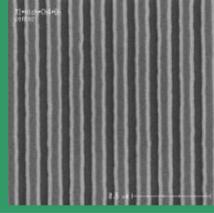
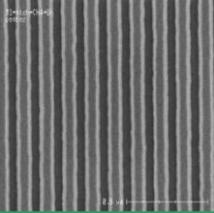
Les troisième et quatrième lignes du Tableau 4-6 montrent que les traitements en O₂ et en H₂ présentent une excellente efficacité car les résidus ne se forment pas après 24h à l'air ambiant. Ces résultats sont cohérents avec les études menées sur des pleines plaques de TiN.

Comme l'indique le Tableau 4-6, le traitement en NH₃ n'empêche pas la croissance des résidus après 24h à l'air ambiant. Cependant, ce traitement facilite leur retrait par le nettoyage humide ce qui n'est pas le cas sans traitement. Ce traitement ressemble à la solution de Cheng et Al. [179] qui est en accord avec l'étude du paragraphe précédent. Il reste néanmoins une solution intéressante qui sera testé électriquement. Les résidus semblent se former sur les flancs du diélectrique et non sur le dessus du masque. En effet, du TiN pulvérisé se redépose sur les flancs du diélectrique [128]. Le traitement NH₃ n'est surement pas assez efficace pour retirer les espèces responsables de la formation de résidus sur les flancs (pas de bombardement ionique).

Le dernier résultat présenté dans le Tableau 4-6 est le traitement à base de méthane. Il est efficace après 24h d'attente à l'air ambiant. Ce traitement sera testé électriquement pour confirmer ces résultats. Il diffère de Cheng et Al. [179] car il ne nécessite pas de nettoyage humide pour être efficace.

Tableau 4-6 : Etude morphologique de l'efficacité des traitements contre la croissance des résidus

	Juste après la gravure	Attende 24h à l'air	Attente 24h à l'air +

			nettoyage humide
Gravure fluorocarbonée du C045			
Gravure fluorocarbonée du C045 + Purge N ₂ ex situ			
Gravure fluorocarbonée du C045 + Plasma O ₂ in situ			
Gravure fluorocarbonée du C045 + Plasma H ₂ in situ			
Gravure fluorocarbonée du C045 + Plasma NH ₃ in situ			
Gravure fluorocarbonée du C045 + Plasma CH ₄ in situ			

b.Effet des traitements sur les performances électriques en fonction du tps de remise à l'air des plaquettes

Les traitements à base de NH₃ et CH₄/N₂ ont été implémentés après les étapes de gravure des niveaux de métal 1, 2 et 3 pour un empilement de la technologie C045. Le traitement H₂/Ar induit une forte dispersion des résultats RC (non montré ici). Nous avons donc choisi de ne pas le tester électriquement après un temps d'attente de 24h car il dégrade déjà intrinsèquement les performances électriques.

La Figure 4-11 montre l'évolution du rendement après gravure du niveau M2. Le rendement est proche de 100% pour le via et la ligne après la gravure noté POR (« Process Of Reference » en anglais) sans temps d'attente avant l'étape de nettoyage. Ce niveau est représentatif des résultats des autres niveaux.

D'une part, nous pouvons remarquer que l'implémentation des traitements NH_3 et CH_4/N_2 in-situ, la suite de l'étape de gravure du diélectrique ne dégrade pas les rendements.

D'autre part, on peut voir que le rendement baisse de près de 30% dans les lignes et de 70% dans les chaînes de via si la plaquette attend 24h à l'air après gravure avant le nettoyage. Par contre, l'implémentation des traitements en NH_3 et CH_4 avec un temps d'attente de 24h permet de garder un rendement comparable à la gravure sans temps d'attente.

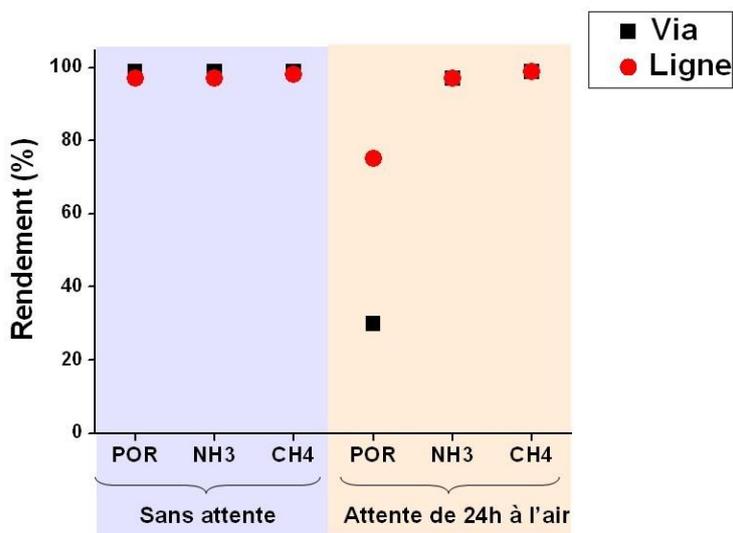


Figure 4-11 : Impact des traitements sur le rendement des ouvertures des lignes ouvertes du niveau de métal 2 ou du via 1 après un temps d'attente de 24h entre la gravure (POR) et le nettoyage (technologie C045)

Les études morphologiques sont donc confirmées par les excellents résultats des tests des rendements électriques de la Figure 4-11. Les rendements liés à des interruptions de lignes métalliques sont bons (~100%) sans traitement et sans temps d'attente. Par contre le rendement chute de 30% pour un temps d'attente de 24H sans traitement. On voit donc clairement l'effet des résidus sur l'interruption d'une ligne métallique. Cela s'explique par le fait que la formation de résidus métalliques qui se forment après gravure dans l'empreinte de la ligne empêche un remplissage correct du cuivre. La Figure 4-11 montre, que les rendements liés à des interruptions métalliques avec traitement en CH_4/N_2 ou NH_3 et 24H de temps d'attente, sont sensiblement meilleurs que ceux obtenus sans traitements et sans temps d'attente. Ce résultat signifie que le traitement, en empêchant la formation de résidus métalliques, limite l'interruption des lignes métalliques. La Figure 4-11 montre aussi les mêmes tendances pour l'interruption des via. On a une baisse significative des rendements liés à l'interruption des via lorsque l'on génère des résidus métalliques après l'étape de gravure, c'est-à-dire dans des conditions sans traitement et avec 24H d'attente.

Les traitements en NH_3 et CH_4/N_2 permettent de conserver un rendement proche de 100% malgré le temps d'attente de 24h entre la gravure et le nettoyage humide. Ils permettent donc d'éviter les pertes de rendement dus à la croissance de résidus métalliques.

Nous venons de montrer que tous les traitements proposés (H_2/Ar , NH_3 et CH_4/N_2) permettent d'éviter la formation des résidus métalliques sur des structures réelles. Nous avons vu que les 2

traitements étudiés plus en détails (NH_3 et de CH_4/N_2) sont efficaces pour conserver de très bon rendements et cela, même avec un temps d'attente à l'air dépassant 24h, en empêchant la formation de résidus métalliques (moyennant un nettoyage humide pour le NH_3). Nous avons étudié plus en détails les performances électriques du traitement en CH_4/N_2 en l'implémentant sur de nombreux lots de R&D en technologie C045. Ce dernier permet de diviser par deux la densité de défauts intrinsèque des plaquettes, d'augmenter d'une décade la durée de vie des puces tout en gardant un très haut rendement indépendamment du temps d'attente à l'air entre la gravure et le nettoyage humide.

4.II.5.Bilan

Pour que la stratégie masque dur métallique puisse continuer à être implémentée dans les filières technologiques C045 et au-delà, le développement d'une solution permettant de limiter la croissance de résidus fluorés métallique entre les étapes de gravure et de nettoyage est indispensable.

Les solutions que nous avons développées sont des traitements plasmas in situ post gravure à base de CH_4/N_2 , H_2/Ar , NH_3 et O_2 . Hormis le plasma d'oxygène qui n'est pas compatible avec l'intégration des SiOCH poreux, les trois autres traitements sont efficaces mais celui à base de méthane semble être le plus prometteur pour empêcher la formation de résidus métalliques car c'est celui qui induit le moins de modification sur le fond et les flancs des structures de diélectrique (Chapitre 3).

Nous avons montré que les réactifs nécessaires à la formation de résidus sont le fluor et l'humidité (H_2O) qui forment dans un premier temps de l'acide fluorhydrique (HF) pour réagir ensuite avec le titane oxydé du masque dur. Les traitements en O_2 , H_2/Ar et NH_3 ralentissent la cinétique de formation de résidus en retirant une partie du fluor présent sur la surface du TiN alors que traitement CH_4/N_2 isole la surface du TiN de l'air ambiant par la présence d'une couche carbonée en surface.

Nous avons vu que les 2 traitements étudiés plus en détails (NH_3 et de CH_4/N_2) sont efficaces pour conserver de très bon rendement et cela même avec un temps d'attente à l'air dépassant 24h en empêchant la formation de résidus métalliques.

Ces problèmes de résidus impactant fortement le rendement des lignes et des chaînes de via étaient devenus le point bloquant majeur de l'implémentation de la stratégie de masquage métallique pour les nœuds futurs (C032 et C022). L'implémentation en C045 du traitement plasma à base de CH_4/N_2 , que nous avons breveté [202] a permis de s'affranchir de ce point bloquant.

4.III.Procédé pour limiter la diffusion de la barrière en TaN/Ta

Cette partie traite de l'intérêt des traitements post gravure comme moyen pour limiter la diffusion de la barrière dans le diélectrique poreux. Pour la technologie actuelle (C045), la barrière métallique est toujours déposée par PVD et il a été montré que dans ce cas la barrière ne diffuse pas dans le diélectrique poreux [101]. Pour les technologies suivantes (C032 et C022), une barrière déposée par PECVD ou par ALD pourrait être utilisée afin d'obtenir un dépôt plus fin et plus homogène (dit « conforme »).

Il a été montré que les précurseurs utilisés lors du dépôt ALD peuvent diffuser dans les pores des diélectriques poreux [94].

Nous allons commencer par un bref état de l'art sur la problématique de diffusion des barrières métalliques. Ensuite, nous étudierons la diffusion d'une barrière métallique déposée par ALD pour la technologie C045 et nous analyserons l'intérêt des traitements post gravure à base de NH_3 et CH_4/N_2 pour limiter la diffusion de cette barrière.

4.III.1.Etat de l'art

Posseme et Al. [101] ont montré que le dépôt d'une barrière de TiN par PECVD conduit à la diffusion du précurseur organométallique dans un SiOCH poreux ayant une forte porosité (> 40%). Cette diffusion induit la présence de Ti dans le diélectrique poreux ainsi qu'une modification de celui-ci, ce qui a un effet néfaste sur les performances électriques des niveaux d'interconnexions. Cette étude a montré l'intérêt d'utiliser des plasmas à base de CH₄/Ar et de NH₃ après l'étape de gravure car ils peuvent significativement limiter la diffusion du précurseur dans le SiOCH poreux à la fois sur le fond et les flancs de la structure et ainsi améliorer les performances du circuit. Sur la base des travaux de Posseme et Al, Amadeddine et Al. [180] ont montré qu'un plasma en NH₃ ou en CH₄ permet aussi de limiter la diffusion d'une barrière en TaN/Ta dans un SiOCH déposé par PECVD ayant une faible porosité (25%) comme l'illustre la Figure 4-12.

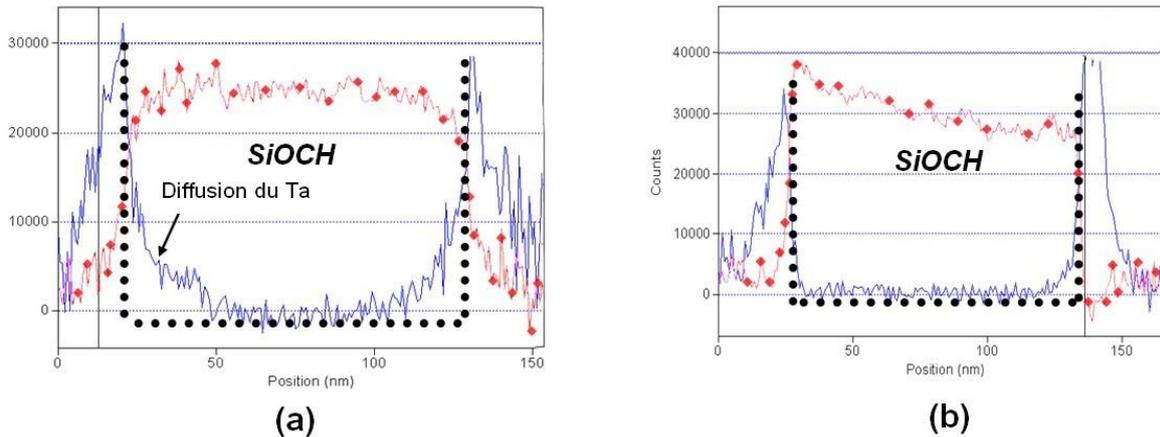


Figure 4-12 : Localisation du tantale de la barrière déposée a) après la gravure standard et b) après la gravure standard suivie des plasmas CH₄ ou NH₃ par EELS

4.III.2. Etude sur la diffusion de la barrière

Pour réaliser cette étude sur la diffusion de la barrière métallique dans le SiOCH poreux, nous avons réalisé un niveau de métal 3 avec le BD2.35 en utilisant l'architecture du nœud C045 en collaboration avec STMicroélectronique [105]. Nous avons choisi, le BD2.35 au lieu du BD2X (matériau utilisé dans la technologie C045) car ce matériau de constante diélectrique plus faible sera probablement utilisé pour les prochaines technologies C032 et C028. Cependant, ce matériau a l'inconvénient d'être plus poreux ce qui augmente le risque de diffusion de la barrière. Pour la réalisation de ce niveau métal 3, l'étape de dépôt TaN/Ta par PVD a été remplacé par une étape de dépôt TaN/Ta par ALD et l'étape de gravure a été optimisée pour la gravure du BD2.35 avec ou sans traitement post gravure (NH₃ et CH₄/N₂). Nous avons ensuite réalisé l'observation des lignes de cuivre encapsulées par la barrière en TaN/Ta par MET grâce à la plateforme de nanocaractérisation de Minatec.

La Figure 4-13 présente ces observations MET. Nous pouvons constater que les traitements ne modifient que sensiblement les dimensions de la ligne de cuivre. En effet, les dimensions sont modifiées de ± 5 nm. Étant donné que ces mesures ne sont pas des statistiques sur plusieurs lignes, il est difficile d'annoncer objectivement des valeurs exactes de modification de dimensions et d'en attribuer l'origine aux traitements plasmas. On semble observer toutefois des épaisseurs de barrière plus faibles avec les traitements.

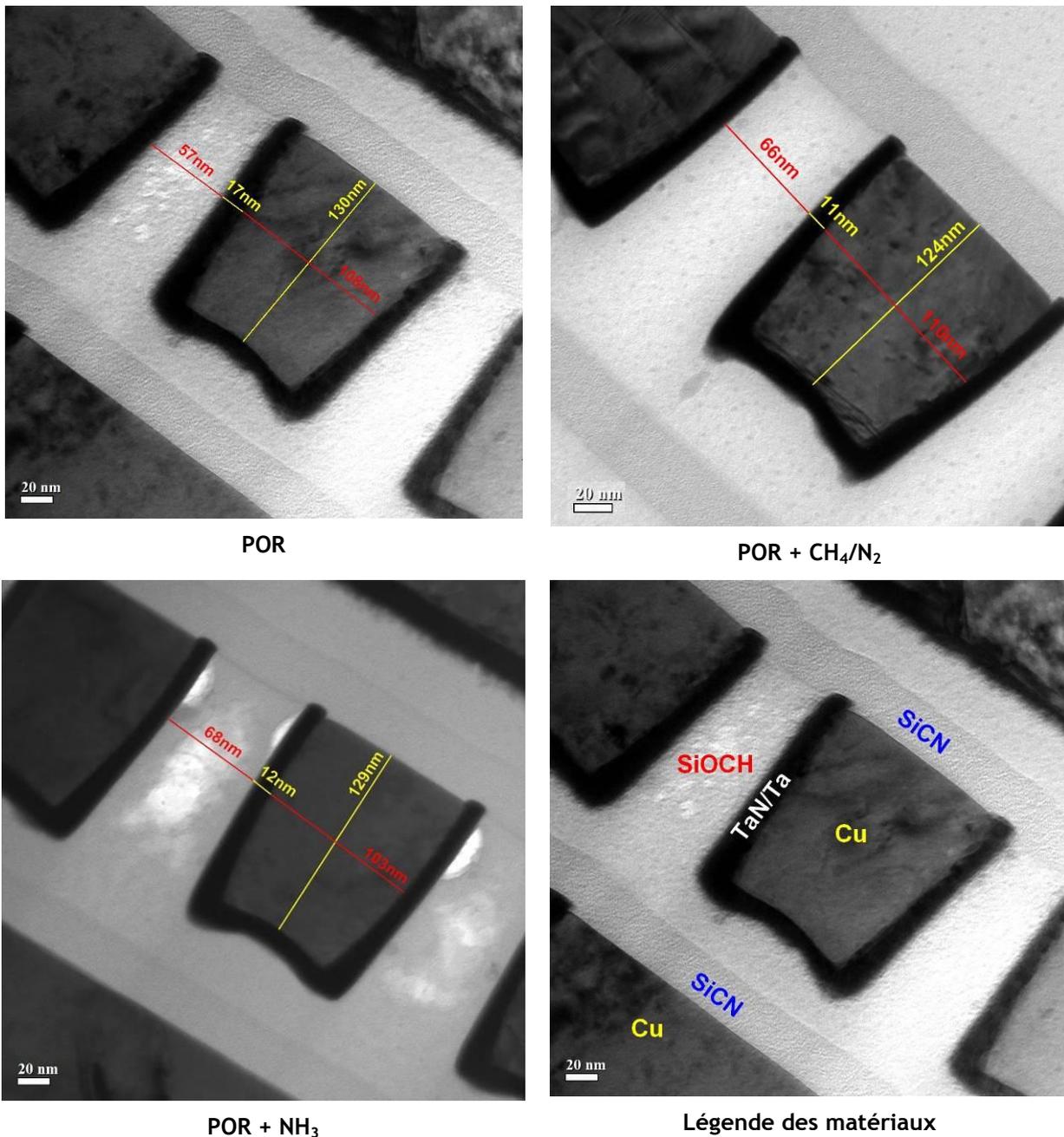
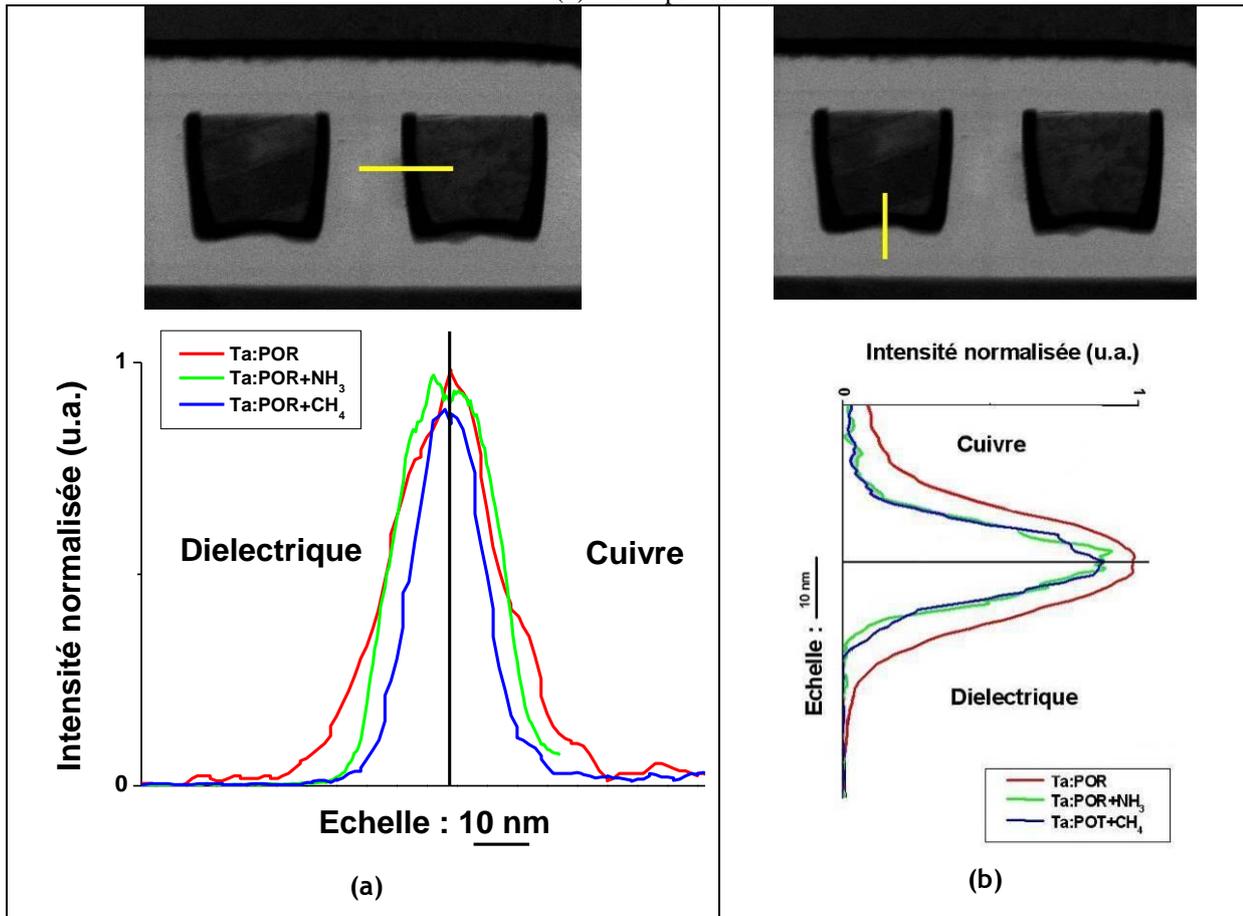


Figure 4-13 : Coupes MET transversales des lignes de cuivre avec la gravure standard (POR) et les traitements CH₄/N₂ et NH₃

Afin d'estimer la diffusion de la barrière sur le fond et les flancs du BD2.35, des mesures EDX horizontales et verticales ont été réalisées, elles sont représentées par un trait jaune dans le Tableau 4-7. Elles permettent de déterminer la diffusion dans le diélectrique poreux et d'étudier l'effet des traitements post gravure en NH₃ ou CH₄/N₂.

Tableau 4-7 : Image MET de lignes de cuivres sur lesquelles les mesures EDX d'un flanc (a) et du fond (b) sont représentées



La largeur de la barrière est estimée par la largeur à mi-hauteur d'une gaussienne s'approchant le plus possible de la distribution spatiale de la raie du tantale mesurée par EDX. L'épaisseur de la barrière en TaN/Ta déposée après une gravure standard (POR), est de 19 et 16 nm respectivement sur les flancs et le fond des lignes de cuivre (Figure 4-14). Il est à noter que l'épaisseur visée était de 2 nm et mesurée sur une pleine plaque de 8 nm mais ce dépôt étant en cours d'optimisation n'était pas encore bien maîtrisé ce qui peut expliquer les différences avec les structures réelles. L'élargissement de la largeur mesurée de la barrière peut être expliqué de deux manières. La première est une réalité physique de la barrière, il s'agit de la diffusion de la barrière en Ta dans le low-k et le cuivre comme cela a été décrit dans la section 4.III.1. La deuxième est un artefact de mesure, il s'agit de la diffraction des électrons durant la traversée de l'échantillon analysé entraînant un élargissement des dimensions analysées. Cependant, étant donné que l'épaisseur des échantillons analysés est constante et que l'élargissement artificiel de la largeur de la barrière est proportionnel à l'épaisseur de l'échantillon, les largeurs mesurées sont artificiellement supérieures à la réalité mais comparables entre elles.

On peut observer que sur les flancs ou le fond, avec ou sans traitement, aucune diffusion ne peut être identifiée dans le diélectrique (Tableau 4-7 a et b). Cependant, les deux traitements tendent à diminuer la largeur de la barrière à la fois sur le fond et les flancs (Figure 4-14). En effet, sur les flancs, la largeur de la barrière du procédé de référence de 19 nm diminue à 16 et 12 nm respectivement après les traitements à base de NH₃ ou de CH₄/N₂. Il en est de même sur le fond, la barrière, d'une épaisseur de 16 nm avec la gravure standard, diminue à 11 nm quel que soit le traitement.

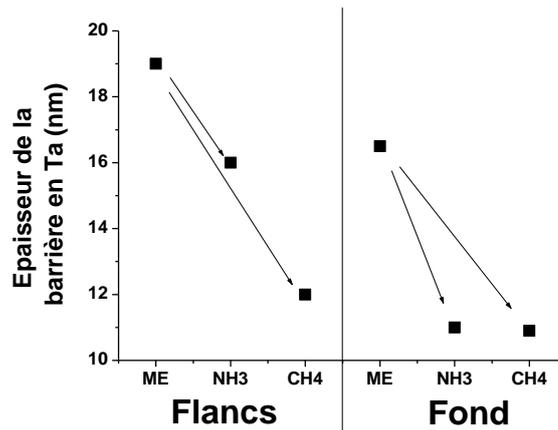


Figure 4-14 : Epaisseurs de la barrière en TaN/Ta estimée par EDX

4.III.3. Bilan sur la diffusion de la barrière

Nous venons de voir qu'une barrière en TaN/Ta déposée par ALD ne semble pas diffuser dans un matériau SiOCH de type BD2.35 (dans la limite de détection du MET-EDX). Nous constatons que les traitements CH₄/N₂ et NH₃ semblent diminuer l'épaisseur de la barrière métallique par rapport à la gravure standard. L'amincissement de la barrière peut être dû à une modification de l'état de surface du SiOCH par les deux traitements plasmas qui pourrait limiter la diffusion et l'accroche du précurseur métallique (TaN).

4.IV. Bilan sur l'application des traitements post gravure

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit plusieurs applications des traitements plasmas post gravure à base de H₂/Ar, NH₃ et CH₄/N₂. Dans un premier temps, nous avons montré que leur intégration ne dégrade pas intrinsèquement les performances électriques des structures. Dans un deuxième temps, nous avons vérifié qu'ils permettaient de s'affranchir de la contrainte de temps entre les étapes de gravure du diélectrique et de nettoyage humide en empêchant la formation des résidus métalliques sur le masque en TiN après gravure.

Au cours de cette thèse, nous avons mis en évidence le mécanisme de formation de résidus. Il s'agit de la formation de sels métalliques dont l'apparition peut être ralentie en éliminant le fluor réactif (H₂/Ar, NH₃) ou arrêtée en isolant le fluor réactif de l'humidité de l'air (CH₄/N₂).

Ces problèmes de résidus qui impactent fortement le rendement des lignes et des chaînes de via étaient devenus le point bloquant de l'implémentation de la stratégie de masquage métallique pour les nœuds futurs (C032 et C022). L'implémentation du traitement plasma à base de CH₄/N₂, que nous avons brevetée, a permis de s'affranchir de ce point bloquant. Ce traitement est même en cours de déploiement à STMicroelectronics sur l'ensemble des technologies utilisant un masque dur métallique, de la production avec le nœud technologiques C090 jusqu'aux nouvelles technologies développées en R&D comme l'Imager 140.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse nous avons développé des traitements post gravure pour résoudre des problèmes d'intégration liés à la gravure des diélectriques poreux pour réaliser l'empreinte des interconnexions métalliques. En particulier, nous avons étudié l'efficacité des traitements post gravure utilisant des chimies réductrices, oxydantes et à base d'hydrocarbures pour :

- 1) limiter la croissance des résidus métalliques dans le cas de l'utilisation d'un masque dur métallique
- 2) limiter la diffusion de la barrière métallique dans le cas d'une barrière à la diffusion du cuivre en TaN/Ta déposée par ALD.

Nous avons tout d'abord optimisé les traitements plasmas post gravure pour minimiser la modification du SiOCH induite par ces plasmas. Pour caractériser la modification sur le fond et le flanc du SiOCH, nous avons optimisé des techniques existantes et développé de nouvelles techniques.

Pour ces études, la modification sur le fond a été étudiée sur des couches de SiOCH plein champ et celle sur les flancs a été étudiée sur des structures réelles. Parmi toutes les techniques utilisées, nous avons mis en évidence que la technique de décoration (bain HF) est une technique facile à mettre œuvre pour estimer l'épaisseur de la couche modifiée sur le fond mais elle est très imprécise pour caractériser la modification sur les flancs (imprécision liée à la mesure du MEB). Les techniques de spectroscopie à infrarouge (FTIR) permettent de caractériser un changement structurel du SiOCH. Le FTIR en transmission peut donner accès à la déplétion en méthyles du SiOCH sur le fond et le flanc. Cependant, cette technique est plus délicate à utiliser sur les flancs de SiOCH et nécessite le développement de motifs adaptés. Le FTIR en réflexion multiple qui permet d'étudier les propriétés hydrophiles de la couche modifiée est une technique imprécise et difficile à utiliser à la fois sur le SiOCH en pleine plaque et sur les flancs des motifs de SiOCH. En utilisant la spectroscopie à photoélectrons X, nous avons accès à la composition de la surface de la couche modifiée qui peut être déterminée sur le fond et le flanc du SiOCH. Les techniques de porosimétrie sont des techniques puissantes pour déterminer la porosité, la perméation de la surface et l'épaisseur des couches hydrophiles selon le solvant utilisé à la fois sur le SiOCH pleine plaque et sur les flancs de SiOCH. Notamment, nous avons développé la scattérométrie porosimétrique ce qui a donné lieu à un brevet.

La gravure fluorocarbonée et les traitements plasmas de, O₂, NH₃, H₂/Ar et CH₄/N₂ induisent le même type de modification du SiOCH déposé en couche mince. Une couche de 20 à 30 nm est totalement appauvrie en méthyles à la surface du SiOCH poreux. La déplétion en méthyles est totale dans la couche modifiée avec un gradient à l'interface avec la couche non modifiée. Les liaisons Si-CH₃ sont majoritairement remplacées par des liaisons Si-OH qui rendent les pores hydrophiles mais sans changer le taux de porosité par rapport au matériau vierge. L'eau (k = 80) qui se condense dans les pores de cette couche modifiée est la cause principale, outre le remplacement des liaisons méthyles, de l'augmentation de la permittivité du SiOCH poreux (k = 2,35). Le traitement à CH₄ est celui qui induit la couche modifiée la plus fine (~20 nm) alors que les autres traitements conservent l'épaisseur de la couche modifiée après gravure (~30nm). La surface de la couche modifiée est une couche plus dense et fine (inférieure à 5 nm), en raison du bombardement ionique. Dans certain cas, cette couche densifiée en surface joue le rôle de barrière en diminuant significativement (NH₃ et H₂/Ar) la diffusion d'un gaz dans le matériau poreux. La couche fluorocarbonée présente sur le fond du SiOCH après gravure est retirée après les traitements O₂, NH₃ et CH₄/N₂. Dans le cas du CH₄, une couche carbonée riche en azote est présente. Au contraire, la couche fluorocarbonée n'est que partielle retirée dans le cas du plasma d'H₂/Ar.

La gravure fluorocarbonée et les traitements plasmas de, O₂, NH₃, H₂/Ar et CH₄/N₂ induisent une couche modifiée hydrophile probablement appauvrie en méthyles. L'épaisseur de la couche modifiée après les traitements CH₄/N₂ ou H₂/Ar (~3 nm) est minimisée par rapport à celle induite par la gravure ~10 nm. Par contre, elle est plus épaisse après les traitements NH₃ ou O₂ (~20 nm). La couche fluorocarbonée présente sur le fond du SiOCH après gravure est retirée après les traitements

O₂, NH₃ et CH₄/N₂. Dans le cas du CH₄/N₂ et du NH₃ une couche carbonée est présente à la surface. Au contraire, la couche fluorocarbonée n'est que partiellement retirée dans le cas du plasma d'H₂/Ar.

L'ensemble des résultats montrent que la modification du SiOCH est différente sur le fond et le flanc du SiOCH pour un même plasma ce qui met en évidence la nécessité d'utiliser et de développer des techniques de caractérisation sur le fond et les flancs. Les résultats montrent que le meilleur traitement plasma en termes de modification à la fois sur le fond et les flancs est le plasma CH₄/N₂. Pour déterminer l'effet de la modification sur la constante diélectrique, nous avons mesuré la constante diélectrique du SiOCH en pleine plaque à l'aide de la technique de goutte de mercure. Pour déterminer rigoureusement cette constante diélectrique, il faut pouvoir la mesurer en contrôlant précisément le taux d'humidité car sa valeur dépend du taux d'humidité. Cette condition n'était pas possible avec notre dispositif expérimental ce qui rend les valeurs mesurées incertaines. D'une manière générale, il est essentiel de développer les techniques de caractérisation et de mesure de la constante diélectrique sous une atmosphère dont l'hydrométrie est parfaitement contrôlée.

Après avoir étudié la modification du SiOCH induite par les traitements plasmas post gravure, nous avons étudié l'efficacité des traitements à prévenir la croissance des résidus métallique en utilisant un masque dur métallique et limiter la diffusion de la barrière métallique. Dans notre étude, nous n'avons pas observé de diffusion de la barrière métallique déposée par ALD avec ou sans traitement post gravure.

En ce qui concerne la croissance des résidus métalliques, nous avons étudié l'intégration des matériaux poreux en utilisant une approche double damascène utilisant un masque du métallique en TiN. Cependant, après la gravure fluorocarbonée du diélectrique des résidus se forment à la surface du masque dur et dans l'emprunte de futures lignes de cuivre. La cinétique de formation est de l'ordre de quelques heures ce qui est critique industriellement car un délai maximum entre les étapes de gravure et de nettoyage humide doit être imposé au risque de provoquer un mauvais remplissage du cuivre induisant une forte dégradation des rendements de ligne et de via.

Nous avons mis en évidence le mécanisme de formation de résidus : Il s'agit de la réaction entre les espèces fluorées (sous la forme de couche FC déposée par l'étape de gravure et/ou d'espèces fluorées dégazant de la plaquette) et l'humidité de l'air qui forme dans un premier temps du HF. Celui-ci, en réagissant avec le titane oxydé du masque dur forme alors des sels métalliques qui sont les résidus que nous observons. Les traitements plasmas étudiés permettent d'empêcher la formation de résidus dans nos conditions en 24 h. En effet, la cinétique de formation des résidus est fortement ralentie par les plasmas de O₂, H₂/Ar et NH₃ car ils éliminent une grande partie du fluor réactif. Dans le cas du plasma CH₄/N₂, une fine couche carbonée isole le fluor restant de l'humidité de l'air. Cette couche de passivation permet d'arrêter (résidus toujours pas observés après une semaine de remise à l'air) ou tout du moins ralentir la cinétique de réaction.

Ces problèmes de résidus qui impactent fortement le rendement des lignes et des chaînes de via étaient devenus le point bloquant de l'implémentation de la stratégie de masquage métallique pour les nœuds futurs (C032 et C022). L'implémentation du traitement plasma à base de CH₄/N₂, que nous avons breveté, a permis de s'affranchir de ce point bloquant. Ce traitement est même en cours de déploiement à STMicroelectronics sur l'ensemble des technologies utilisant un masque dur métallique, de la production avec le nœud technologiques C090 jusqu'aux nouvelles technologies développées en R&D comme l'Imager 140.

L'étude qui a été effectuée durant cette thèse a comparé l'effet de quatre chimies de plasma sur la modification du SiOCH. Pour cela nous avons développé et optimisé des techniques de caractérisation spécifiques. Il serait intéressant d'étudier plus en profondeur l'interaction du plasma avec le matériau en couplant ces techniques de caractérisation de matériaux avec des techniques de diagnostic du plasma (émission optique du visible au VUV, spectrométrie de masse, absorption UV,...). Ce type d'étude est difficilement envisageable sur des réacteurs industriels de type capacitif pour des problèmes d'encombrement mais on peut l'envisager sur des réacteurs industriels du type ICP.

La technique de scattérométrie porosimétrique a été développée au cours de cette thèse et donne des résultats très intéressants. Il est encore nécessaire d'optimiser cette nouvelle technique pour la caractérisation de matériau poreux. Elle est un outil précieux et va certainement intéresser les équipementiers de la microélectronique. D'une manière générale, nous avons montré la nécessité de contrôler le taux d'hydrométrie pour caractériser précisément la modification du SiOCH poreux. Il

serait intéressant de développer un système expérimental sous vide permettant de contrôler la pression partielle d'eau sur lequel on vient greffer les techniques de caractérisation adéquates (ellipsométrie, spectroscopie à infrarouge et technique de caractérisation électrique).

Finalement, notre étude et d'autres travaux de recherche ont montré que l'augmentation de la constante diélectrique sur des pleines plaques de SiOCH est sûrement due à la présence d'eau condensée dans les pores. La question doit être posée en ce qui concerne la présence d'eau dans les pores du matériau dans une intégration réelle. En effet le SiOCH est mis sous vide pendant le dépôt de la barrière métallique et il est soumis à de nombreux recuits pendant toute la fabrication des puces. C'est pour cela que quelques équipes de recherche travaillent sur des procédés rendant à nouveau le matériau hydrophobe (traitement de silylation,..). Il est donc primordial de comprendre l'origine de l'augmentation de la constante diélectrique dans une structure réelle (reprise d'eau et/ou modification intrinsèque du matériau).

Chapitre 5. Annexes

5.1. Origine de l'augmentation de constante diélectrique

Pour comprendre l'origine physique de l'augmentation de la constante diélectrique (permittivité relative), nous allons tout d'abord décrire les principales composantes de la permittivité relative

5.1.1. Composantes de la permittivité relative

La permittivité relative ε_r dans le domaine de la physique, appelée aussi constante diélectrique K dans le milieu de la microélectronique, est définie comme :

$$K = \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \text{ avec } \varepsilon_0 = 8.854187 * 10^{-12} \text{ F / m}$$

On définit la permittivité relative mathématiquement par $\varepsilon_r = \varepsilon_{réel} + i\varepsilon_{im}$. Les relations entre la partie réelle ($\varepsilon_{réel}$), imaginaire (ε_{im}) et complexes (ε_r) de la permittivité relative sont connues comme étant :

$$\varepsilon_r = \sqrt{\varepsilon_{réel}^2 + \varepsilon_{im}^2}$$

$$\text{Sachant que } \begin{aligned} \varepsilon_{réel} &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_{im} &= 2nk \end{aligned}$$

Avec n et k respectivement la partie réelle et imaginaire de l'indice optique complexe $\tilde{n} = n + ik$ du matériau lorsqu'il peut être défini.

Dans le cas général, un matériau peut donc présenter les trois types de polarisation : électronique (α_e), ionique (α_i) et dipolaire (α_{dipol}). Celles-ci s'ajoutent pour contribuer chacune à la polarisation globale du matériau. Ainsi, en considérant le modèle de Langevin-Debye, la permittivité relative (ε_r) s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1) = N(\alpha_e + \alpha_i + \alpha_{dip})$$

$$\epsilon_r = 1 + \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0} + \frac{N\alpha_i}{\epsilon_0} + \frac{N\alpha_{dip}}{\epsilon_0}$$

$$\epsilon_r = 1 + \epsilon_e + \epsilon_i + \epsilon_{dipol}$$

Avec la permittivité du vide ϵ_0 et les contributions électronique ($\epsilon_e = \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0}$), ionique ($\epsilon_i = \frac{N\alpha_i}{\epsilon_0}$) et dipolaire ($\epsilon_{dip} = N \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 K_B T}$) de la permittivité relative du matériau.

Chaque type d'espèce contribue à la permittivité dans un domaine fréquentiel bien défini. La permittivité relative d'un diélectrique présente alors un spectre qui peut être représenté schématiquement par la Figure 5-1.

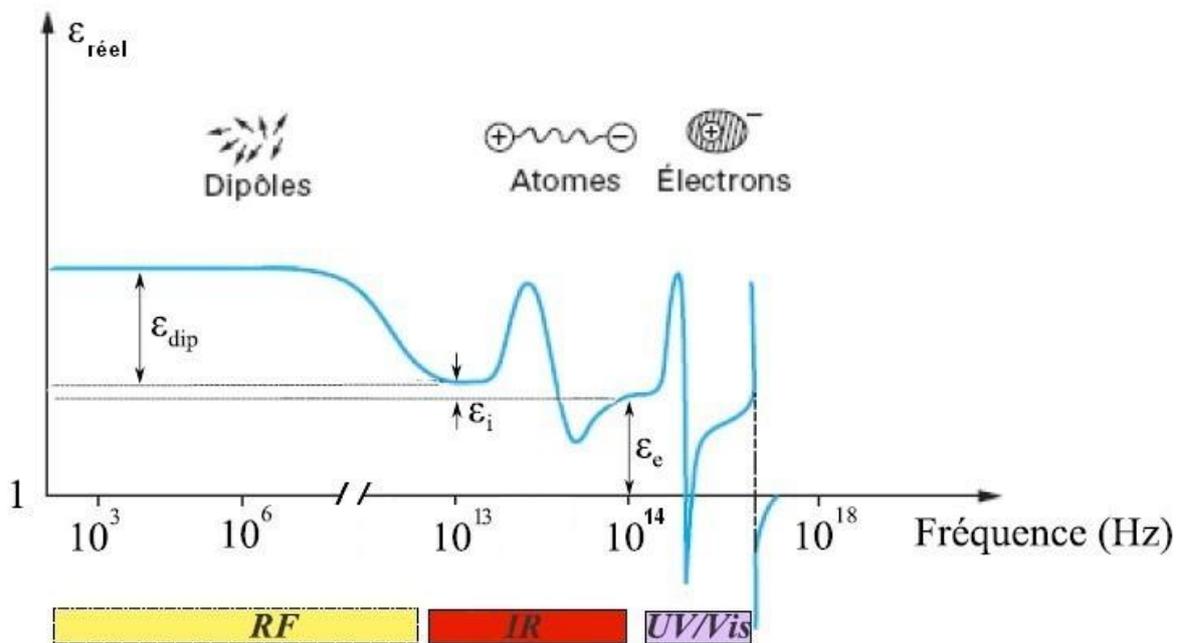


Figure 5-1 : Évolution de la partie réelle de la permittivité relative d'un diélectrique (cas général) en fonction de la fréquence du champ appliqué

Il est donc ambigu de parler de la constante diélectrique d'un matériau puisque celle-ci dépend de la fréquence à laquelle elle est mesurée. Dans le domaine de la microélectronique, on mesure la constante diélectrique à basse fréquence (en général 100 kHz ou 1 MHz) afin de prendre en compte toutes les composantes de la permittivité, ce qui permet de comparer les matériaux entre eux. Dans cette étude, lorsqu'on donne la valeur de la constante diélectrique d'un matériau, il s'agit de celle mesurée à 100 kHz.

En gardant à l'esprit que la constante diélectrique présente trois composantes, il est intéressant de déterminer la contribution de chacune des composantes de la constante diélectrique et de regarder l'effet des traitements plasmas sur celles-ci .

5.1.2. Composante électronique de la permittivité relative

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer la composante électronique ε_e du SiOCH à l'aide de mesures ellipsométriques en travaillant du visible jusqu'au proche UV. Dans cette gamme, étant donné que les composantes ionique et dipolaire sont nulles, la constante diélectrique vaut :

$$\varepsilon_r = 1 + \varepsilon_e$$

A l'aide de mesure ellipsométrique réalisée à l'atmosphère, on peut déterminer $n_{@ 632 \text{ nm}}$ l'indice optique et $k_{@ 632 \text{ nm}}$ le coefficient d'extinction du matériau à 632nm.

Le Tableau 5-1 montre les indices optiques à une longueur d'onde de 632 nm ce qui permet de déduire la valeur de la permittivité relative et la composante électronique de la permittivité grâce aux formules :

$$\varepsilon_{\text{réel @ 632 nm}} = n_{@ 632 \text{ nm}}^2 - k_{@ 632 \text{ nm}}^2$$

Ce qui conduit à :

$$\varepsilon_{\text{réel @ 632 nm}} \approx n_{@ 632 \text{ nm}}^2 \text{ car } k_{@ 632 \text{ nm}} = 0$$

On peut alors en déduire de la partie précédente:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_{\text{réel @ 632 nm}} - 1.$$

Tableau 5-1 : Indice optique et composante électronique de la constante diélectrique à une longueur d'onde de 632nm

	$n_{@ 632 \text{ nm}}$	$\varepsilon_{\text{réel @ 632 nm}} = n_{@ 632 \text{ nm}}^2$	$\varepsilon_e = \varepsilon_{\text{réel @ 632 nm}} - 1$
Avant gravure	1.32	1.74	0.74
O ₂	1.34	1.80	0.80
NH ₃	1.37	1.87	0.87
H ₂	1.35	1.81	0.81
CH ₄	1.37	1.87	0.87

Nous avons aussi réalisé ces mesures après les différents traitements étudiés au cours de cette étude. Nous pouvons observer que la composante électronique augmente légèrement quel que soit le traitement. Il faut noter que nous n'observons pas d'augmentation significatif de l'indice optique (donc de la composante électronique) du SiOCH après les différents traitements lorsque la mesure est faite sous vide. Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment (3.V.1.3), l'augmentation de l'indice optique s'explique par la condensation de l'eau dans les pores hydrophiles du SiOCH.

5.1.3. Composante ionique de la permittivité relative

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer la composante ionique du SiOCH. Nous allons tout d'abord détailler la méthode d'obtention de la composante ionique de la permittivité relative du matériau à partir de son absorbance dans l'infrarouge. Dans cette gamme de fréquence, on mesure

$$\varepsilon_r = 1 + \varepsilon_i + \varepsilon_e \text{ car la composante dipolaire est nulle.}$$

Il faut tout d'abord mesurer la transmittance $T(\lambda)$ du matériau à l'aide du FTIR en mode transition dans la gamme de 650 à 4000 cm^{-1} . Nous mesurons le rapport des intensités incidentes $I_0(\lambda)$ et transmises $I(\lambda)$ du faisceau IR de longueur d'onde λ à travers le matériau. La loi de Beer-Lambert nous donne :

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = T(\lambda) = e^{-\frac{4\pi}{\lambda}k(\lambda).z}$$

Avec $k(\lambda)$ le coefficient d'extinction à la longueur d'onde λ et z l'épaisseur de l'échantillon.

Nous pouvons en déduire l'absorbance $A(\lambda)$ du matériau, illustrée par la Figure 5-2, avec l'équation suivante :

$$A(\lambda) = -\log(T(\lambda))$$

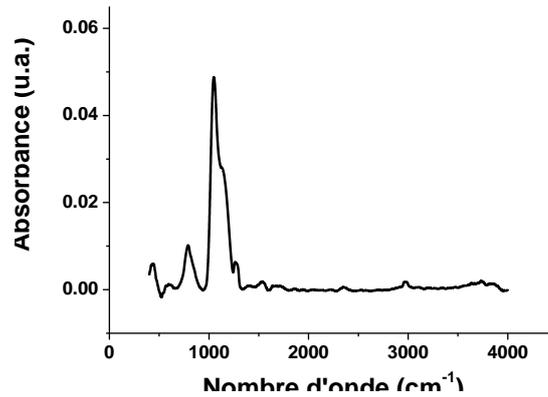


Figure 5-2 : Absorbance du SiOCH avant gravure sur la gamme de mesure du FTIR de 650 à 4000 cm^{-1}

On peut alors en déduire la relation entre le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ et l'absorbance (A) :

$$k(\lambda) = \frac{2.3 * \lambda . A(\lambda)}{4 . \pi . z}$$

A l'aide de la formule de Kramers Kronigs, il est possible de calculer l'indice de réfraction du matériau $n(\lambda)$ à partir de son coefficient d'extinction et de l'indice optique du matériau à 632 nm [213-215].

$$n(\lambda) = n_{@ 632 \text{ nm}} + \frac{2}{\pi} (\lambda^2 - 15800^2) \int_{650}^{4000} \frac{\nu k(\nu)}{(\nu^2 - \lambda)(\nu^2 - 15800^2)} d\nu$$

La Figure 5-3 illustre les indices de réfraction et le coefficient d'extinction du matériau SiOCH avant gravure.

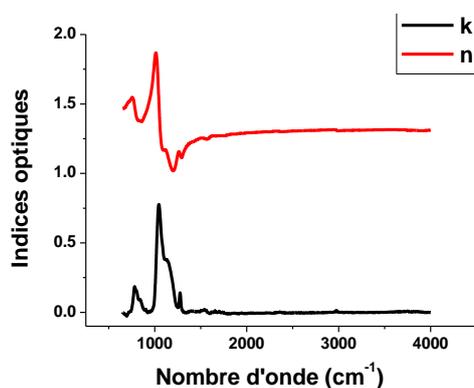


Figure 5-3 : Indices optiques réel (n) et imaginaire (k) du matériau SiOCH avant gravure sur la gamme de mesure du FTIR de 650 à 4000 cm^{-1}

A l'aide la formule générale on peut finalement calculer la partie réelle de la permittivité relative en fonction de la longueur d'onde :

$$\varepsilon_{\text{réel}}(\lambda) = n(\lambda)^2 - k(\lambda)^2$$

La Figure 5-4 présente la permittivité relative du matériau SiOCH avant gravure et après les différents traitements étudiés.

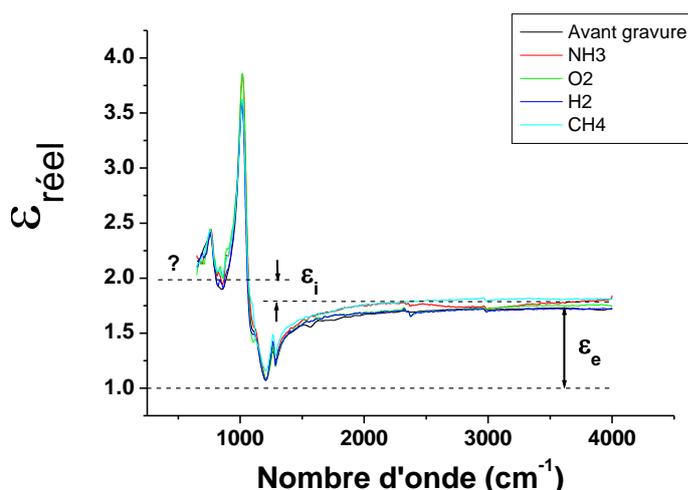


Figure 5-4 : Partie réelle de la permittivité relative du SiOCH avant gravure et après les traitements sur la gamme de mesure du FTIR de 650 à 4000 cm^{-1}

On remarque que les traitements ne changent pas la permittivité relative dans la gamme de 650 à 4000 cm^{-1} . En dessous de 650 cm^{-1} , le silicium devient trop absorbant ce qui ne nous permet pas de connaître la valeur vers laquelle tend la permittivité relative. En effet, la permittivité relative tend vers une valeur stable aux alentours de 10^{13} Hz (Figure 5-1) ou inférieure à 650 cm^{-1} , où il serait possible de connaître précisément ε_i . Ainsi, d'après la Figure 5-4, on peut supposer que ε_r tends environ vers 2 mais sans une grande précision.

Pour avoir une mesure plus précise il faudrait pouvoir travailler dans une gamme inférieure à 650 cm^{-1} et utiliser un substrat de germanium au lieu du silicium. En effet, le germanium, contrairement au silicium, n'absorbe pas les infrarouges dans la gamme 200 à 650 cm^{-1} .

Cette estimation nous montre que ϵ_r tend vers 2 pour le SiOCH avant gravure et que cette valeur reste similaire après les différents traitements post gravure étudiés. On en déduit que la composante ionique est de l'ordre de 0,2 avant gravure et après les différents traitements.

5.1.4. Composante dipolaire de la permittivité relative

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer la valeur de la composante dipolaire du SiOCH. Nous allons tout d'abord faire un rappel théorique sur le modèle de Debye

Le modèle du Debye appliqué aux milieux dilués précise que la permittivité relative dépend de la température :

$$\epsilon_r(T) = 1 + \epsilon_e + \epsilon_i + \epsilon_{dip}(T)$$

Dans ce cas, seule la composante dipolaire de la permittivité dépend aussi de la température :

$$\epsilon_{dip}(T) = \frac{N_{dip} P_0^2}{3k_B \epsilon_0} * \frac{1}{T}$$

Ainsi, en mesurant la constante diélectrique à 10^3 Hz, c'est-à-dire dans la gamme où $\epsilon_{dip}(T)$ n'est pas nulle à différentes températures, on peut remonter à la composante dipolaire de la permittivité relative.

Pour mesurer la composante dipolaire, nous avons réalisé la mesure de la constante diélectrique à une fréquence de 10^3 Hz en fonction de la température de 20 à 150 °C. (Figure 5-5). On peut alors modéliser la permittivité relative avec la formule :

$$\epsilon_r(T) = A + \frac{B}{T}$$

Cette formule représente le modèle Debye appliqué aux milieux dilués du paragraphe précédent en posant $A = 1 + \epsilon_e + \epsilon_i$ et $B = \frac{N_{dip} P_0^2}{3k_B \epsilon_0}$.

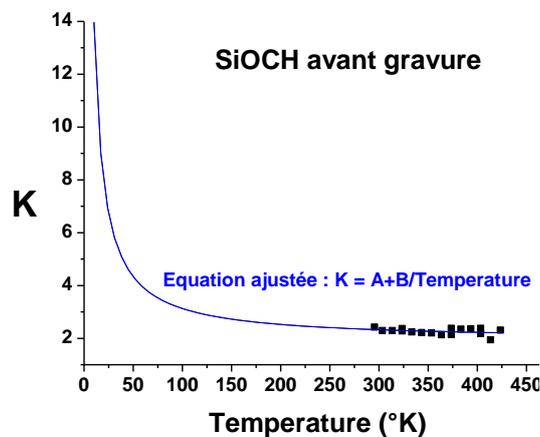


Figure 5-5 : Mesure de la constante diélectrique di SiOCH avant gravure à une fréquence de 10^3 Hz en fonction de la température

En ajustant la courbe avec cette formule, on obtient alors : $A = 2$ et $B = 103$. Ce qui nous permet de déduire :

$$\varepsilon_r(f = 10^3 \text{ Hz}, T = 0^\circ\text{C}) = 1 + \varepsilon_e + \varepsilon_i = 2$$

$$\varepsilon_{dip}(f = 10^3 \text{ Hz}, T = 20^\circ\text{C}) = \frac{B}{T} = \frac{103}{293.5} = 0.35 .$$

Le résultat de la modélisation montre qu'il nous manque des points expérimentaux à plus basse température pour obtenir un ajustement correct. Cependant ce résultat est intéressant car non seulement il nous permet de déterminer la composante dipolaire du SiOCH ($\varepsilon_{dip} = 0.35$) mais il confirme aussi la valeur de ε_i . En effet l'ajustement de la courbe nous confirme que $\varepsilon_r = 1 + \varepsilon_e + \varepsilon_i$ est proche de 2.

Par contre, nous n'avons pas pu calculer les composantes dipolaires de la permittivité relative de la couche après les traitements (courbes non montrées ici). En effet, la couche modifiée en surface agit comme une capacité en série avec la couche de SiOCH non modifiée. Il est difficile d'ajuster correctement l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température avec ces deux capacités en série.

5.1.5. Bilan sur les mesures des composantes de la permittivité relative

Comme nous venons de le voir, nous avons pu estimer les différentes composantes de la permittivité du SiOCH (Tableau 5-2). En effet des mesures optiques UV, infrarouge et électrique en fonction de la température ont permis d'obtenir respectivement les composantes électronique, ionique et dipolaire de la permittivité relative.

Tableau 5-2 : Composantes de la permittivité relative du SiOCH poreux

	Abréviation	Valeur
Composante électronique	ε_e	0.74
Composante ionique	ε_i	0.26
Composante dipolaire	ε_{dip}	0.35
Permittivité relative	ε_r	2.35

Les valeurs des composantes de la permittivité relative du BD2.35 mesurées ici sont en accord avec celles trouvées par l'équipe du LETI qui a développé le matériau [117]. La constante diélectrique est bien mesurée $\varepsilon_r(10^3 \text{ Hz}) = 2.35$ à 20°C comme celle mesurée avec la goutte de mercure.

Nous avons vu que les différents traitements conduisent à une légère augmentation de la composante électronique ($>0,05$). Pour la composante ionique, la précision de la mesure ne permet pas de conclure. Pour la composante dipolaire, il n'a pas été possible de la mesurer. Par contre, il est connu que l'augmentation de la constante diélectrique est principalement dû à l'eau condensée dans les pores. Dans ces conditions, il apparaît raisonnable de dire que l'augmentation de la

constante diélectrique que nous observons après les différents traitements étudiés ($>0,3$) s'explique principalement par une augmentation de la composante dipolaire.

Références

1. J.S. Kilby. "Invention of the Integrated Circuit". IEEE Transactions on Electron Devices ED. 1976 23(7) p. 648-654.
2. G.E. Moore. "Cramming More Components onto Integrated Circuits". Electronics. 1965 p. 114-117.
3. G.E. Moore. "Progress in digital integrated electronics". International Electron Devices Meeting Ed. IEEE. 1975 p. 11-13.
4. M. Lapedus. "Debate rages over 450mm wafer fabs". Eetimes. 2006.
5. ITRS. 2008; Available from: <http://www.itrs.net/>.
6. C.A. Mack. "The end of the semiconductor industry as we know it" Conference on Emerging Lithographic Technologies VII. 2003. Santa Clara, CA.
7. S. David. "Le mix énergétique - Quelles sources d'énergie d'ici 2050 ?" Colloque Energie & Climat. 2005: Paris.
8. J.M. Jancovici. Available from: <http://www.manicore.com/>.
9. A.K. Sinha, J.A. Cooper, Jr., and H.J. Levinstein. "Speed limitations due to interconnect time constants in VLSI integrated circuits". Electron Device Letters, IEEE. 1982 3(4) p. 90-92.
10. M.T. Bohr. "Interconnect scaling - The real limiter to high performance ULSI" 1995 International Electron Devices Meeting. 1995. Washington, Dc.
11. S.Y. Wu, B.K. Liew, K.L. Young, C.H. Yu, and S.C. Sun. "Analysis of interconnect delay for 0.18 um technology and beyond" Interconnect Technology, 1999. IEEE International Conference. 1999.
12. D.R. Lide. "Handbook of Chemistry and Physics". 76th edition ed. 1995, New York: CRC Press.
13. P. Arnaud. "Cours de Chimie Physique". 1993, Paris: Dunod.
14. R. Fitzpatrick. "Advanced Classical Electromagnetism" University of Texas at Austin. 1996.
15. C.J.F. Böttcher. "Theory of electronic polarization". 1973, Amsterdam: Elsevier.
16. A.K. Jonscher. "Dielectrics relaxation in solids". Chelsea Dielectrics Press. 1983.
17. K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, and Z.S. Yanovitskaya. "Low dielectric constant materials for microelectronics". Journal of Applied Physics. 2003 93(11) p. 8793-8841.
18. R. Hoofman, G. Verheijden, J. Michelon, F. Iacopi, Y. Travaly, M.R. Baklanov, Z. Tokei, and G.P. Beyer. "Challenges in the implementation of low-k dielectrics in the back-end of line". 2005: Elsevier Science Bv.
19. S.M. Sze. "Physics of semiconductor devices". 1981, New York: John Wiley and Sons, Inc.
20. J.C. Alonso. "On the contributions of the electronic polarizability and porosity to the reduction of the refractive index of SiOF films deposited by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition". Thin Solid Films. 2005 474 p. 294-300.

21. H. Yang and G. Luovsky. "Stability of silicon-oxygen-fluorine and carbon-fluorine low-K dielectrics with respect to attack by water" 4th Symposium on Low Dielectric Constant Materials for Microelectronics Applications. 1998. San Francisco, Ca.
22. H. Yang and G. Luovsky. "Stability of Si-O-F low-K dielectrics: Attack by water molecules as function of near-neighbor Si-F bonding arrangements" 44th National Symposium of the American-Vacuum-Society. 1997. San Jose, California.
23. F. Ciaramella. "Crosslinking impact of mesoporous MSQ films used in microelectronic interconnections on mechanical properties". Thin Solid Films. 2006 495 p. 124-129.
24. V. Jousseume, A. Zenasni, L. Favennec, G. Gerbaud, M. Bardet, J.P. Simon, and A. Humbert. "Comparison between e-beam and ultraviolet curing to perform porous a-SiOC : H". Journal of the Electrochemical Society. 2007 154(5) p. G103-G109.
25. G. Bersuker, M.J. Shapiro, J. Werking, and S. Kim. "Electrical characterization of FSG low K dielectric deposition in HDP and PECVD tools" Conference on Process, Equipment, and Materials Control in Integrated Circuit Manufacturing III. 1997. Austin, Tx.
26. Y.L. Cheng, Y.L. Wang, C.W. Liu, Y.L. Wu, K.Y. Lo, C.P. Liu, and J.K. Lan. "Characterization and reliability of low dielectric constant fluorosilicate glass and silicon rich oxide process for deep sub-micron device application" 28th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. 2001. San Diego, California.
27. G. Passemard, P. Fugier, P. Noel, F. Pires, and O. Demolliens. "Study of fluorine stability in fluoro-silicate glass and effects on dielectric properties" Proceedings of the Symposium J on Advanced Materials for Interconnections of the 1996 E-MRS Spring Meeting Conference. 1997. Strasbourg, France.
28. M.L. O'Neill. "Optimized Materials properties for organosilicate glasses produces by plasma enhanced chemical vapour deposition". MRS Proceedings. 2003 766(E8.17.1).
29. R.N. Vrtis. "Plasma enhanced chemical vapour deposition of porous organosilicate glass ILD films with $k < 2.4$ ". MRS Proceedings. 2003 766(E7.4.1).
30. G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, and O. Hunderi. "Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials". Appl. Opt. 1981 20(1) p. 26-30.
31. L.C. Klein. "Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes". 1987: Noyes Publications.
32. A. Grill. "Novel low-k dual-phase material prepared by PECVD". MRS Proceedings. 2000 612.
33. A. Zenasni, V. Jousseume, P. Holliger, L. Favennec, O. Gourhant, P. Maury, and G. Gerbaud. "The role of ultraviolet radiation during ultralow k films curing: Strengthening mechanisms and sacrificial porogen removal". Journal of Applied Physics. 2007 102(9) p. 094107-8.
34. J.L. Hedrick, R.D. Miller, C.J. Hawker, C.K. R., W. Volksen, D.Y. Yoon, and M. Trollsås. "Templating Nanoporosity in Thin-Film Dielectric Insulators". 1998. p. 1049-1053.
35. A. Grill, V. Patel, and S. Gates. 2001.
36. S. Gates. "A porous SiCOH dielectric with $k=2.4$ for high performance BEOL interconnects". ADMETA proceeding 2006.
37. A. Grill and D.A. Neumayer. "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization". Journal of Applied Physics. 2003 94(10) p. 6697-6707.

-
38. L. Favennec, V. Jousseau, V. Rouessac, J. Durand, and G. Passemard. "Ultra low K PECVD porogen approach: matrix precursors comparison and porogen removal treatment study". Materials, Technology and Reliability for Advanced Interconnects. 2005 683 p. 49-54.
 39. N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, and N. Rochat. "Etching of porous SiOCH materials in fluorocarbon-based plasmas". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2004 22(6) p. 2772-2784.
 40. S.M. Cho, P. Lee, C.I. Lang, D. Sugiarto, C.A. Chen, L.Q. Xia, S. Venkataraman, and E. Yieh. 2005.
 41. S. Bilodeau, R. S.W., M. M.E., O. A., and Y. T. "Porogen precursors for ULK ($K < 2.2$) PECVD dielectrics". Advanced Metalization Conference Proceeding. 2006.
 42. R. DeJule. "Dual-Damascene: Overcoming Process Issues". Semiconductor International 2000.
 43. S.K. Lee, S.S. Chun, C.Y. Hwang, and W.J. Lee. "Reactive ion etching mechanism of copper film in chlorine-based electron cyclotron resonance plasma". Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers. 1997 36(1A) p. 50-55.
 44. B.J. Howard and C. Steinbruchel. "Reactive Ion Etching of Copper in SiCl₄-Based Plasmas". Applied Physics Letters. 1991 59(8) p. 914-916.
 45. G.C. Schwartz and P.M. Schaible. "Reactive Ion Etching of Copper Films". Journal of The Electrochemical Society. 1983 130(8) p. 1777-1779.
 46. M.-F. Chow. "Method of forming fine conductive lines, patterns and connectors". 1987: United States.
 47. E. Pargon. "Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimensions déca-nanométriques : application au transistor CMOS ultime". Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. 2004.
 48. J.W. Coburn and H.F. Winters. "Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry---An important effect in plasma etching". Journal of Applied Physics. 1979 50(5) p. 3189-3196.
 49. J.W. Coburn and H.F. Winters. "Plasma etching---A discussion of mechanisms". Journal of Vacuum Science and Technology. 1979 16(2) p. 391-403.
 50. J.M. Harper. "Ion beam etching - in Plasma etching - An Introduction". Vol. 391. 1989, San Diego: D. M. Manos, D. L. Flamm, Academci press.
 51. P. Sigmund. "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets". Physical Review. 1969 184(2) p. 383.
 52. T. Standaert, P.J. Matsuo, S.D. Allen, G.S. Oehrlein, and T.J. Dalton. "Patterning of fluorine-, hydrogen-, and carbon-containing SiO₂-like low dielectric constant materials in high-density fluorocarbon plasmas: Comparison with SiO₂". Journal of Vacuum Science & Technology A. 1999 17(3) p. 741-748.
 53. N.R. Rueger, J.J. Beulens, M. Schaepekens, M.F. Doemling, J.M. Mirza, T. 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". Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films. 1997 15(4) p. 1881-1889.
 54. N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, and L. Vallier. "Etching mechanisms of low-k SiOCH and selectivity to SiCH and SiO₂ in fluorocarbon based plasmas". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2003 21(6) p. 2432-2440.
 55. D. Eon, V. Raballand, G. Cartry, M.C. Peignon-Fernandez, and C. Cardinaud. "Etching of low-k materials in high density fluorocarbon plasma". European Physical Journal-Applied Physics. 2004 28(3) p. 331-337.
-

56. J.P. Simko, G.S. Oehrlein, and T.M. Mayer. "Removal of Fluorocarbon Residues on Cf_4/H_2 Reactive-Ion-Etched Silicon Surfaces Using a Hydrogen Plasma". Journal of the Electrochemical Society. 1991 138(1) p. 277-284.
57. T. Tatsumi, K. Urata, K. Nagahata, T. Saitoh, Y. Nogami, and K. Shinohara. "Quantitative control of etching reactions on various $SiOCH$ materials". 2005.
58. H. Nagai, Y. Maeda, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto. "Effects of oxygen and nitrogen atoms on $SiOCH$ film etching in ultrahigh-frequency plasma". Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters. 2003 42(3B) p. L326-L328.
59. A. Sankaran and M.J. Kushner. "Fluorocarbon plasma etching and profile evolution of porous low-dielectric-constant silica". Applied Physics Letters. 2003 82(12) p. 1824-1826.
60. D. Shamiryan, M.R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex. "Comparative study of $SiOCH$ low-k films with varied porosity interacting with etching and cleaning plasma". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2002 20(5) p. 1923-1928.
61. S.J. Wang, I.S. Jin, and H.H. Park. "X-ray photoelectron spectroscopic analysis on plasma-etched SiO_2 aerogel with CHF_3 gas". 1998.
62. S.J. Wang, H.H. Park, G.Y. Yeom, and S.H. Hyun. "The effects of surface terminal bonds and microstructure of SiO_2 aerogel films on dry etching". 2001.
63. I. Reid, V. Krastev, and G. Hughes. "Suppression of carbon depletion from carbon-doped low-k dielectric layers during fluorocarbon based plasma etching". Microelectronic Engineering. 2006 83(11-12) p. 2458-2461.
64. T. Standaert, E.A. Joseph, G.S. Oehrlein, A. Jain, W.N. Gill, P.C. Wayner, and J.L. Plawsky. "Etching of xerogel in high-density fluorocarbon plasmas". Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films. 2000 18(6) p. 2742-2748.
65. V.V. Smirnov, A.V. Stengach, K.G. Gaynullin, V.A. Pavlovsky, S. Rauf, and P.L.G. Ventzek. "A molecular dynamics model for the interaction of energetic ions with $SiOCH$ low-kappa dielectric". Journal of Applied Physics. 2007 101(5).
66. R. Dagostino, F. Fracassi, and C. Pacifico. "Dry Etching of Ti in Chlorine Containing Feeds". Journal of Applied Physics. 1992 72(9) p. 4351-4357.
67. M. Darnon. "Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux $SiOCH$ Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique". *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble*. 2007.
68. M. Darnon, T. Chevolleau, O. Joubert, S. Maitrejean, C. Barbe, and J. Torres. "Undulation of sub-100 nm porous dielectric structures: A mechanical analysis". Applied Physics Letters. 2007 91(19) p. 194103.
69. Y. Yin. "BEOL Pattern Flop Over as a Challenge to Shrink Feature Critical Dimension Continuously". AVS 55th International Symposium, Boston MA Paper PS MoM10. 2008.
70. J. Ducote. "Soutenance prévue en 2010". *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble*.
71. K.H.A. Bogart, F.P. Klemens, M.V. Malyshev, J.I. Colonell, V.M. Donnelly, J.T.C. Lee, and J.M. Lane. "Mask charging and profile evolution during chlorine plasma etching of silicon". Journal of Vacuum Science & Technology A. 2000 18(1) p. 197-206.
72. K.P. Giapis, G.S. Hwang, and O. Joubert. "The role of mask charging in profile evolution and gate oxide degradation" 27th International Conference on Micro- and Nano-Engineering. 2001. Grenoble, Spain.

-
73. D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, M. Assous, P. Berruyer, and R. Blanc. "Etch mechanisms of low dielectric constant polymers in high density plasmas: Impact of charging effects on profile distortion during the etching process". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2001 19(6) p. 2223-2230.
74. Z. Tökei, Y.L. Li, and G.P. Beyer. "Reliability challenges for copper low-k dielectrics and copper diffusion barriers". Microelectronics and Reliability. 2005 45(9-11) p. 1436-1442.
75. D. Briggs and M.P. Seah. "Practical surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy". John Wiley and Sons edition. 1983.
76. V. Jousseume. "Cu/ULK (k=2.0) integration for 45nm node and below using an improved hybrid material with conventional BEOL processing and a late porogen removal". Interconnect Technology Conference. 2005 p. 60-62.
77. E. Soda, S. Kondo, S. Saito, Y. Ichihashi, A. Sato, H. Ohtake, and S. Samukawa. "Low-damage low-k etching with an environmentally friendly CF3I Plasma". 2008: A V S Amer Inst Physics.
78. F. Bailly. "Limites imposées par les procédés de gravure plasma lors de la réalisation d'une structure double damascène : rugosité en fond de ligne des diélectriques poreux et intégration des barrières auto-positionnées". Thèse de doctorat de l'Université de Nantes - UFR Sciences et Techniques. 2008.
79. M. Darnon, T. Chevolleau, D. Eon, L. Vallier, J. Torres, and O. Joubert. "Etching characteristics of TiN used as hard mask in dielectric etch process". Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 2006 24(5) p. 2262-2270.
80. D. Rebiscoul. "Impact of Organic Acid and Gas Bubbling on Copper and Copper Oxide Etch-Rates in Diluted HF Solution ". Solid State Phenomena - Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces VIII. 2007 134 p. 333.
81. L. Broussous, W. Puyrenier, D. Rebiscoul, V. Rouessac, and A. Ayrat. "Post-etch cleaning for porous low k integration: Impact of HF wet etch on "Pore-sealing" and "k recovery"" IEEE International Interconnect Technology Conference. 2008. Burlingame, CA.
82. Y. Shacham-Diamond, A. Dedhia, D. Hoffstetter, and W.G. Oldham. "Copper transport in thermal SiO₂". Journal of the Electrochemical Society. 1993 140(8) p. 2427.
83. L. Stolt, A. Charai, F.M. D'Heurle, P.M. Fryer, and J.M.E. Harper. "Formation of Cu₃Si and its catalytic effect on silicon oxidation at room temperature". Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1991 9(3) p. 1501-1505.
84. A.A. Istratov and E.R. Weber. "Electrical properties and recombination activity of copper, nickel and cobalt in silicon ". Applied Physics A: Materials Science & Processing. 1998 26(2) p. 123-136.
85. Z. Tokei, M. Patz, M. Schmidt, F. Iacopi, S. Demuynck, and K. Maex. "Correlation between barrier integrity and TDDB performance of copper porous low-k interconnects". Microelectronic Engineering. 2004 76(1-4) p. 70-75.
86. Y.L. Hsu, Y.K. Fang, Y.T. Chiang, S.F. Chen, C.Y. Lin, T.H. Chou, and S.H. Chang. "Failure Mechanism of Electromigration in Via Sidewall for Copper Dual Damascene Interconnection". Journal of The Electrochemical Society. 2006 153(8) p. G782-G786.
87. C.D. Hartfield, E.T. Ogawa, P. Young-Joon, C. Tz-Cheng, and G. Honglin. "Interface reliability assessments for copper/low-k products". Device and Materials Reliability, IEEE Transactions on. 2004 4(2) p. 129-141.
88. E.T. Ogawa, K.D. Lee, H. Matsushashi, P.S. Ho, V.A. Blaschke, and R.H. Havemann. "Reliability and early failure in Cu/oxide dual-damascene interconnects" 2nd Symposium on Materials and Processes for Submicron Technologies. 2001. Seattle, Washington.
-

89. T. Muppidi, D.P. Field, and J.E. Sanchez. "Effect of barrier layers on the texture and microstructure of copper films" Symposium on Materials, Technology and Reliability for Advanced Interconnects and Low-k Dielectrics held at the 2003 MRS Spring Meeting. 2003. San Francisco, Ca.
90. J. Proost, T. Hirato, T. Furuhashi, K. Maex, and J.P. Celis. "Microtexture and electromigration-induced drift in electroplated damascene Cu". Journal of Applied Physics. 2000 87(6) p. 2792-2802.
91. C.K. Hu, L. Gignac, and R. Rosenberg. "Electromigration of Cu/low dielectric constant interconnects". Microelectronics and Reliability. 2006 46(2-4) p. 213-231.
92. N. Posseme. "Etude de l'intégration de matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure Damascene pour les filières technologiques CMOS". Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. 2005.
93. G. Beyer, A. Satta, J. Schuhmacher, K. Maex, W. Besling, O. Kilpela, H. Sprey, and G. Tempel. "Development of sub-10-nm atomic layer deposition barriers for Cu/low-k interconnects". Microelectronic Engineering. 2002 64(1-4) p. 233-245.
94. N. Posseme, T. Chevolleau, T. David, M. Darnon, J.P. Barnes, O. Louveau, C. Licitra, D. Jalabert, H. Feldis, M. Fayolle, and O. Joubert. "Efficiency of reducing and oxidizing ash plasmas in preventing metallic barrier diffusion into porous SiOCH". Microelectronic Engineering. 2008 85(8) p. 1842-1849.
95. S.K. Aimeria. "Plasma damage and pore sealing : increasingly coupled ULK integration". Future Fab International. 2004.
96. V. Jousseume, M. Fayolle, C. Guedj, P.H. Haumesser, C. Huguet, F. Pierre, R. Pantel, H. Feldis, and G. Passemard. "Pore sealing of a porous dielectric by using a thin PECVD a-SiC : H conformal liner". Journal of the Electrochemical Society. 2005 152(10) p. F156-F161.
97. T. Mourier. "Porous low-k pore sealing process study for 65nm and below technologies". Interconnect Technology Conference. 2003 p. 245-247.
98. N. Posseme. "New Ash Challenges for Porous Low-k Integration: Trade-Off Between Sidewall Film Modification and Increase in k Value". Dry Process Symposium. 2004.
99. C. Guedj. "Influence of the diffusion barriers on the dielectric reliability of ULK/Cu advanced interconnects". Interconnect Technology Conference. 2005 57-59.
100. N. Posseme, T. Chevolleau, T. David, M. Darnon, O. Louveau, and O. Joubert. "Mechanisms of porous dielectric film modification induced by reducing and oxidizing ash plasmas". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2007 25(6) p. 1928-1940.
101. N. Posseme, T. David, T. Chevolleau, and O. Joubert. "A novel low-damage methane-based plasma ash chemistry (CH₄/Ar): Limiting metal barrier diffusion into porous low-kappa materials". Electrochemical and Solid State Letters. 2005 8(5) p. G112-G114.
102. A. Roule. "Copper metallization of advanced interconnects : strategies for beyond 65nm". MRS-Proceedings of the Advanced Metallization Conference. 2005 p. 341.
103. S.M. Rosnagel. "The application of plasma for metal atomic layer deposition (ALD) for Cu Interconnect Technology". Fabtech 24ème édition. 2004 p. 13.
104. L. Chen. "ECD seed layer for inlaid copper metallization". Proceedings of the international Electrochemical Society. 1999 99(9) p. 122.
105. H. Chaabouni. "Soutenance prévue en 2010". Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble.

-
106. C.S. Hau-Riege. "An introduction to Cu electromigration". Microelectronics Reliability. 2004 44(2) p. 195-205.
 107. A. Blech. "The failure of thin aluminium current carrying stripes on oxidized silicon". Physics of Failure in Electronics. 1967 5 p. 496-505.
 108. J. Paraszczak, D. Edelstein, S. Cohen, E. Babich, and J. Hummel. "High performance dielectrics and processes for ULSI interconnection technologies" Electron Devices Meeting, 1993. IEDM '93. Technical Digest., International. 1993.
 109. J.M.E. Harper. "Materials Issues in Copper Interconnections". MRS bulletin. 1994 19 p. 23.
 110. J.R. Lloyds. "Electromigration in copper conductors". Thin solid films. 1995 262 p. 135-141.
 111. P. Besser, A. Marathe, L. Zhao, M. Herrick, C. Capasso, and H. Kawasaki. "Optimizing the electromigration performance of copper interconnects" IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). 2000. San Francisco, Ca.
 112. C.S. Hau-Riege and C.V. Thompson. "The effects of microstructural transitions at width transitions on interconnect reliability". Journal of Applied Physics. 2000 87(12) p. 8467-8472.
 113. L. Arnaud, T. Berger, and G. Reimbold. "Evidence of grain-boundary versus interface diffusion in electromigration experiments in copper damascene interconnects". Journal of Applied Physics. 2003 93(1) p. 192-204.
 114. J.R. Lloyd, J. Clemens, and R. Snede. "Copper metallization reliability". Microelectronics Reliability. 1999 39(11) p. 1595-1602.
 115. E.T. Ogawa, L. Ki-Don, V.A. Blaschke, and P.S. Ho. "Electromigration reliability issues in dual-damascene Cu interconnections". Reliability, IEEE Transactions on. 2002 51(4) p. 403-419.
 116. N.D. McCusker, H.S. Gamble, and B.M. Armstrong. "Surface electromigration in copper interconnects". Microelectronics Reliability. 2000 40(1) p. 69-76.
 117. O. Gourhant. "Élaboration et caractérisation de matériaux à très faible constante diélectrique de type a-SiOCH élaborés par PECVD : application aux interconnexions des circuits intégrés". Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. 2008.
 118. S.-K. Min, J.-M. Park, K. Song, M.Y. Jin, C. Lee, D.Y. Yoon, and H.-W. Rhee. "Characteristics of Low- k Nanoporous Poly(methylsilsequioxane) Thin Films". 2002, Taylor & Francis. p. 193 - 196.
 119. L. Favennec, V. Jousseau, V. Rouessac, F. Fusalba, J. Durand, and G. Passemard. "Porous extreme low [κ] (EL[κ]) dielectrics using a PECVD porogen approach". Materials Science in Semiconductor Processing. 2004 7(4-6) p. 277-282.
 120. H.C. Kim, J.K. Lee, and J.W. Shon. "Analytic model for a dual frequency capacitive discharge". Physics of Plasmas. 2003 10(11) p. 4545-4551.
 121. P.C. Boyle, A.R. Ellingboe, and M.M. Turner. J. Phys. D: Appl. Phys. 2004 (37) p. 697.
 122. M.A. Lieberman (2006) "Nanoelectronics ans plasma processing - The next 15 years and beyond". University of California.
 123. G. Hollinger and P. Pertosa. "Spectroscopie d'électrons". Surfaces, Interfaces et films minces. 1990.
 124. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben. "Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy". 1992.
-

-
125. T.M. Duc. "Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation". Techniques de l'Ingénieur. a.
126. T.M. Duc. "Analyse de surface par ESCA, Analyse élémentaire et applications". Techniques de l'Ingénieur. b.
127. D. Eon. "Gravure et traitement pas plasma de matériaux organosiliciés SiOC(H) pour des applications en lithographie avancée et comme isolant d'interconnexion en microélectronique". *Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes*. 2004.
128. M. Darnon, T. Chevolleau, D. Eon, R. Bouyssou, B. Pelissier, L. Vallier, O. Joubert, N. Posseme, T. David, F. Bailly, and J. Torres. "Patterning of narrow porous SiOCH trenches using a TiN hard mask". Microelectronic Engineering. 2008 85(11) p. 2226-2235.
129. E. Pargon and O. Joubert. "Characterization of resist-trimming processes by quasi in situ x-ray photoelectron spectroscopy". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2004 22(4) p. 1869-1879.
130. P. Czuprynski and O. Joubert. "X-ray photoelectron spectroscopy analyses of silicon dioxide contact holes etched in a magnetically enhanced reactive ion etching reactor". Journal of Vacuum Science & Technology B. 1998 16(3) p. 1051-1058.
131. M. Darnon. "Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique". *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble*. 2007.
132. C. Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban, and B. Grolleau. "XPS Analysis of Si and SiO₂ Surfaces Exposed to CHF₃ and CHF₃-C₂F₆ Plasmas - Polymerization and Etching". Revue De Physique Appliquée. 1989 24(3) p. 309-321.
133. C. Cardinaud and G. Turban. "Mechanistic Studies of the Initial-Stages of Etching of Si and SiO₂ in a CHF₃ Plasma". Applied Surface Science. 1990 45(2) p. 109-120.
134. P.J. Matsuo, T. Standaert, S.D. Allen, G.S. Oehrlein, and T.J. Dalton. "Characterization of Al, Cu, and TiN surface cleaning following a low-K dielectric etch". Journal of Vacuum Science & Technology B. 1999 17(4) p. 1435-1447.
135. M. Matsuoka, S. Isotani, J.C.R. Mittani, J.F.D. Chubaci, K. Ogata, and N. Kuratani. "Effects of arrival rate and gas pressure on the chemical bonding and composition in titanium nitride films prepared on Si(100) substrates by ion beam and vapor deposition". Journal of Vacuum Science & Technology A. 2005 23(1) p. 137-141.
136. P. Prieto and R.E. Kirby. "X-Ray Photoelectron-Spectroscopy Study of the Difference between Reactively Evaporated and Direct Sputter-Deposited Tin Films and Their Oxidation Properties". Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films. 1995 13(6) p. 2819-2826.
137. N. Posseme. "Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS". *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble*. 2005.
138. N.C. Saha and H.G. Tompkins. "Titanium Nitride Oxidation Chemistry - an X-Ray Photoelectron-Spectroscopy Study". Journal of Applied Physics. 1992 72(7) p. 3072-3079.
139. J.-H. Min, G.-R. Lee, J.-k. Lee, C.-K. Kim, and S. Heup Moon. "Improvement of SiO₂ pattern profiles etched in CF₄ and SF₆ plasmas by using a Faraday cage and neutral beams". Surface and Coatings Technology. 2005 193(1-3) p. 75-80.
140. M. Dalibart and L. Servant. "Spectroscopie dans l'infrarouge". Techniques de l'Ingénieur.
-

-
141. J.-L. Gardette. "Caractérisation des polymères par spectrométrie optique". Techniques de l'Ingénieur.
 142. V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, and V.A. Skryshevsky. "Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films". 2003: Hoboken.
 143. N. Rochat, M. Olivier, A. Chabli, F. Conne, G. Lefevre, and C. Boll-Burdet. "Multiple internal reflection infrared spectroscopy using two-prism coupling geometry: A convenient way for quantitative study of organic contamination on silicon wafers". Applied Physics Letters. 2000 77(14) p. 2249-2251.
 144. N. Rochat, A. Troussier, A. Hoang, and F. Vinet. "Multiple internal reflection spectroscopy for quantitative infrared analysis of thin-film surface coating for biological environment". 2003.
 145. A. Gouillet, C. Vallee, A. Granier, and G. Turban. "Optical spectroscopic analyses of OH incorporation into SiO₂ films deposited from O-2/tetraethoxysilane plasmas". Journal of Vacuum Science & Technology A. 2000 18(5) p. 2452-2458.
 146. K.M. Davis and M. Tomozawa. "An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses". Journal of Non-Crystalline Solids. 1996 201(3) p. 177-198.
 147. Q.T. Le, M.R. Baklanov, E. Kesters, A. Azioune, H. Struyf, W. Boullart, J.J. Pireaux, and S. Vanhaelemeersch. "Removal of plasma-modified low-k layer using dilute HF: Influence of concentration". Electrochemical and Solid State Letters. 2005 8(7) p. F21-F24.
 148. W.Y. Leong, C.F. Tsang, H.Y. Li, V. Bliznetsov, L.Y. Wong, and W.H. Li. "Effects of plasma treatments on structural and electrical properties of methyl-doped silicon oxide low dielectric constant film". Thin Solid Films. 2006 496(2) p. 402-411.
 149. C. Defranoux, J.P. Piel, F. Bernoux, P. Boher, J.L. Stehlé, J.H. Lecat, and B. Castellon. "Ellipsométrie - Théorie ". Techniques de l'Ingénieur. a.
 150. C. Defranoux, J.P. Piel, F. Bernoux, P. Boher, J.L. Stehlé, J.H. Lecat, and B. Castellon. "Ellipsométrie - Instrumentation et applications ". Techniques de l'Ingénieur. b.
 151. M.R. Baklanov and K.P. Mogilnikov. "Non-destructive characterisation of porous low-k dielectric films". 2002: Elsevier Science Bv.
 152. L. Licitra, F. Bertin, M. Darnon, T. Chevolleau, C. Guedj, S. Cetre, H. Fontaine, A. Zenasni, and L.L. Chapelon. "Evaluation of ellipsometric porosimetry for in-line characteri-zation of ultra low - k dielectrics". 2007.
 153. P. Revol, D. Perret, F. Bertin, F. Fusalba, V. Rouessac, A. Chabli, G. Passemard, and A. Ayrat. "Porosimetry Measurement on Low Dielectric Constant - Thin Layers by Coupling Spectroscopic Ellipsometry and Solvent Adsorption-Desorption". Journal of Porous Material. 2005 12(2) p. 113-121.
 154. W. Puyrenier, V. Rouessac, L. Broussous, D. Rebiscoul, and A. Ayrat. "Effect of plasma treatments on a porous low-k material - Study of pore sealing". Microporous and Mesoporous Materials. 2007 106(1-3) p. 40-48.
 155. L. Licitra, R. Bouyssou, T. Chevolleau, and F. Bertin. "Ellipsometric Porosimetry: a Powerful Technique for the Characterization of Plasma-Treated Porous SiOCH Films". Journal of Electrochemical Society Submitted June 2009.
 156. M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, and Q.T. Le. "Quantification of processing damage in porous low dielectric constant films". Microelectronic Engineering. 2006 83(11-12) p. 2287-2291.
 157. M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, V.G. Polovinkin, and F.N. Dultsev. "Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2000 18(3) p. 1385-1391.
-

-
158. D. Shamiryman, M.R. Baklanov, and K. Maex. "Diffusion barrier integrity evaluation by ellipsometric porosimetry". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2003 21(1) p. 220-226.
159. S. Soulan. "Développement de la scatterométrie dynamique pour le suivi en temps réel de procédés. Application à la microélectronique." *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble*. 2008.
160. P. Dhez. "Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X". Techniques de l'Ingénieur.
161. D. Rebiscoul, A. van der Lee, P. Frugier, A. Ayral, and S. Gin. "X-ray reflectometry characterization of SON 68 glass alteration films". Journal of Non-Crystalline Solids. 2003 325(1-3) p. 113-123.
162. A. Van der Lee. "Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications". Solid State Sciences. 2000 2(2) p. 257-278.
163. C. Wyon, J.P. Gonchond, D. Delille, A. Michallet, J.C. Royer, L. Kwakman, and S. Marthon. "X-ray metrology for advanced silicon processes". 2006: Elsevier Science Bv.
164. J. Daillant and A. Gibaud. "X-ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications", ed. S.B. Heidelberg. Vol. 770/2009. 1999.
165. J.I. Goldstein, C.E. Lyman, D.E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D.C. Joy, and J.R. Michael. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". New York: Springer. 2003.
166. C. Le Gressus. "Microscopie électronique à balayage ". Techniques de l'ingénieur.
167. B. Jouffrey and M. Karlik. "Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction ". Techniques de l'Ingénieur. 2008.
168. B. Jouffrey and M. Karlik. "Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Analyse chimique locale ". Techniques de l'Ingénieur. 2008.
169. E. Kondoh, T. Asano, A. Nakashima, and M. Komatu. "Effect of oxygen plasma exposure of porous spin-on-glass films". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2000 18(3) p. 1276-1280.
170. S.-W. Hwang, G.-R. Lee, J.-H. Min, and S.H. Moon. "Effect of ion energy and incident angle on the modification of a porous low dielectric-constant material in an O₂ plasma ashing process". Surface and Coatings Technology. 2003 174-175 p. 835-838.
171. K. Yonekura, S. Sakamori, K. Goto, M. Matsuura, N. Fujiwara, and M. Yoneda. "Investigation of ash damage to ultralow-k inorganic materials". Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 2004 22(2) p. 548-553.
172. O. Louveau, C. Bourlot, A. Marfouré, I. Kalinovski, J. Su, G. Hills, and D. Louis. "Dry ashing process evaluation for porous ULK films". Microelectronic Engineering. 2004 73-74 p. 351-356.
173. S.T. Chen, G.S. Chen, T.J. Yang, T.C. Chang, and W.H. Yang. "The synergistic effect of N₂/H₂ gases in the plasma passivation of siloxane-based low-k polymer films". Electrochemical and Solid State Letters. 2003 6(1) p. F4-F7.
174. T.C. Chang, Y.S. Mor, P.T. Liu, T.M. Tsai, C.W. Chen, Y.J. Mei, and S.M. Sze. "The effect of ammonia plasma treatment on low-k methyl-hybrido-silsesquioxane against photoresist stripping damage". Thin Solid Films. 2001 398-399 p. 632-636.
175. N. Posseme, T. David, P. Meininger, O. Louveau, T. Chevolleau, O. Joubert, and D. Louis. "Impact of downstream ash plasmas on ultra low-k materials". 2005: Trans Tech Publications Ltd.
-

-
176. N. Posseme. "Étude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS". Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. 2005.
177. M.R. Baklanov, E. Kondoh, R.A. Donaton, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex. "Limitation of HF-based chemistry for deep-submicron contact hole cleaning on silicides". Journal of the Electrochemical Society. 1998 145(9) p. 3240-3246.
178. O. Louveau, C. Bourlot, A. Marfoue, I. Kalinovski, J. Su, G. Hills, and D. Louis. "Dry ashing process evaluation for porous ULK films". 2004: Elsevier Science Bv.
179. Y.F. Cheng, S.J. Yu, C.K. Chen, and Y.M. Huang. "Method for removing polymer as etching residues". 2007.
180. M. Aimadeddine, V. Arnal, A. Farcy, C. Guedj, T. Chevolleau, N. Posseme, T. David, M. Assous, O. Louveau, F. Volpi, and J. Torres. "Impact of patterning and ashing on electrical properties and reliability of interconnects in a porous SiOCH ultra low-k dielectric material". 2005: Elsevier Science Bv.
181. R. Kumar, T.K.S. Wong, B.R. Murthy, Y.H. Wang, and N. Balasubramanian. "Effects of Plasma Treatments on Ultralow-k Dielectric Film and Ta Barrier Properties in Cu Damascene Processing". Journal of The Electrochemical Society. 2006 153(5) p. G420-G427.
182. S. Ito, Y. Homma, E. Sasaki, S.i. Uchimura, and H. Morishima. "Application of Surface Reformed Thick Spin-on-Glass to MOS Device Planarization". Journal of The Electrochemical Society. 1990 137(4) p. 1212-1218.
183. T.C. Chang, P.T. Liu, Y.J. Mei, Y.S. Mor, T.H. Perng, Y.L. Yang, and S.M. Sze. "Effects of H-2 plasma treatment on low dielectric constant methylsilsequioxane". 1999: Amer Inst Physics.
184. M.A. Worsley, S.F. Bent, S.M. Gates, N.C.M. Fuller, W. Volksen, M. Steen, and T. Dalton. "Effect of plasma interactions with low-kappa films as a function of porosity, plasma, chemistry, and temperature". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2005 23(2) p. 395-405.
185. R. Clergereaux, M. Calafat, F. Benitez, D. Escaich, I. Savin de Larclause, P. Raynaud, and J. Esteve. "Comparison between continuous and microwave oxygen plasma post-treatment on organosilicon plasma deposited layers: Effects on structure and properties". Thin Solid Films. 2007 515(7-8) p. 3452-3460.
186. P. Lazzeri, G.J. Stueber, G.S. Oehrlein, R. McGowan, E. Busch, S. Pederzoli, M. Bersani, and M. Anderle. "Time of flight secondary ion mass spectroscopy investigation of ultralow-k dielectric modifications in hydrogen and deuterium plasmas". Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 2006 24(6) p. 2695-2701.
187. A. Zenasni, B. Remiat, C. Waldfried, C. Le Cornec, V. Jousseau, and G. Passemard. "Thermal furnace and Ultraviolet assisted curing impact on SiOCH spin-on ultra low dielectric constant materials". Thin Solid Films. 2008 516(6) p. 1097-1103.
188. S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, M. Fukasawa, K. Ohshima, K. Nagahata, and T. Tatsumi. "Plasma damage mechanisms for low-k porous SiOCH films due to radiation, radicals, and ions in the plasma etching process". Journal of Applied Physics. 2008 103(7) p. 5.
189. C.H. Huang, H.L. Huang, C.I. Hung, N.F. Wang, Y.H. Wang, and M.P. Houng. "Bond structure in porous SiOCH low-k film fabricated by ultraviolet irradiation". Japanese Journal of Applied Physics. 2008 47(3) p. 1532-1535.
190. Y. Shioya, T. Ohdaira, R. Suzuki, Y. Seino, and K. Omote. "Effect of UV anneal on plasma CVD low-k film". Journal of Non-Crystalline Solids. 2008 354(26) p. 2973-2982.
-

191. H. Chaabouni, L.L. Chapelon, M. Aimadeddine, J. Vitiello, A. Farcy, R. Delsol, P. Brun, D. Fossati, V. Arnal, T. Chevolleau, O. Joubert, and J. Torres. "*Sidewall restoration of porous ultra low-k dielectrics for sub-45 nm technology nodes*". 2007: Elsevier Science Bv.
192. M. Fukasawa, T. Tatsumi, K. Shima, K. Nagahata, S. Uchida, S. Takashima, M. Hori, and Y. Kamide. "*Surface reactions during low-k etching using H-2/N-2 plasma*". 2008: A V S Amer Inst Physics.
193. A. Grill, V. Sternhagen, D. Neumayer, and V. Patel. "*Hydrogen plasma effects on ultralow-k porous SiCOH dielectrics*". Journal of Applied Physics. 2005 98(7) p. 7.
194. X.F. Hua, M.S. Kuo, G.S. Oehrlein, P. Lazzeri, E. Iacob, M. Anderle, C.K. Inoki, T.S. Kuan, P. Jiang, and W.L. Wu. "*Damage of ultralow k materials during photoresist mask stripping process*". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2006 24(3) p. 1238-1247.
195. K. Ishikawa, Y. Yamaoka, M. Nakamura, Y. Yamazaki, S. Yamasaki, Y. Ishikawa, and S. Samukawa. "*Surface reactions during etching of organic low-k films by plasmas of N-2 and H-2*". Journal of Applied Physics. 2006 99(8) p. 6.
196. E.A. Joseph, S.P. Sant, M.J. Goeckner, L.J. Overzet, H.G. Peng, D.W. Gidley, and B.E.E. Kastenmeier. "*Effects of pore morphology on the diffusive properties of a porous low-kappa dielectric*". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2007 25(5) p. 1684-1693.
197. P. Lazzeri, G.S. Oehrlein, G.J. Stueber, R. McGowan, E. Busch, S. Pederzoli, C. Jeynes, M. Bersani, and M. Anderle. "*Interactions of photoresist stripping plasmas with nanoporous organo-silicate ultra low dielectric constant dielectrics*". 2008: Elsevier Science Sa.
198. G.J. Stueber, G.S. Oehrlein, P. Lazzeri, M. Bersani, M. Anderle, E. Busch, and R. McGowan. "*On the photoresist stripping and damage of ultralow k dielectric materials using remote H-2- and D-2-based discharges*". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2007 25(5) p. 1593-1602.
199. Y.H. Wang, R. Kumar, X. Zhou, J.S. Pan, and J.W. Chai. "*Effect of oxygen plasma treatment on low dielectric constant carbon-doped silicon oxide thin films*". Thin Solid Films. 2005 473(1) p. 132-136.
200. S.L. Xu, C. Qin, L. Diao, D. Gilbert, L. Hou, A. Wiesnoski, E. Busch, R. McGowan, B. White, and F. Weber. "*Study of plasma-induced damage of porous ultralow-k dielectric films during photoresist stripping*". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2007 25(1) p. 156-163.
201. S. Ogawa, H. Seki, Y. Otsuka, S. Nakao, Y. Takigawa, and H. Hashimoto. "*Micro Beam IR Characterization of Narrow Width (-100 nm) Low-k Spaces Between Cu Lines Correlated with Valence EELS Evaluation*" Interconnect Technology Conference, 2008. IITC 2008. International. 2008.
202. R. Bouyssou, N. Posseme, T. David, and T. Chevolleau. "*Procédé pour empêcher la formation de résidus sur une couche à base d'un métal après exposition de cette couche à un plasma contenant du fluor*". 2008.
203. N. Posseme. "*In situ post etch treatment as solution to improve defect density for porous Low-k integration using metallic hard mask*". International Interconnect Technology Conference. 2009.
204. T. Chevolleau, M. Darnon, T. David, N. Posseme, J. Torres, and O. Joubert. "*Analyses of chamber wall coatings during the patterning of ultralow-k materials with a metal hard mask: Consequences on cleaning strategies*". Journal of Vacuum Science & Technology B. 2007 25(3) p. 886-892.
205. Y.L. Li, I. Ciofi, L. Carbonell, N. Heylen, J. Van Aelst, M.R. Baklanov, G. Groeseneken, K. Maex, and Z. Tokei. "*Influence of absorbed water components on SiOCH low-k reliability*". Journal of Applied Physics. 2008 104(3) p. 6.

-
206. Doptea. Available from: www.dotapea.com.
 207. L. Broussous. "*Post-Etch Cleaning Chemistries Evaluation for Low-k Cu Integration*". Solid State Phenomena 2003 92 p. 263-266.
 208. H. Cui, K.S. J., and D. Maloney. IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference 2007.
 209. C.H. Tsai and Y.C. Wu. "*Purge process after dry etching*". 2007.
 210. A. Takase. "*Method for manufacturing semiconductor device*". 2008.
 211. R.M. Wallace, S.C. Baber, P. Chen, and S.A. Henck. "*improvement in or relating to integrated circuits*". 1998.
 212. Y.T. Lai, C.J. Huang, J.C. Yau, and J.H. Liao. "*improvement in or relating to integrated circuits*". 2008.
 213. C.K. Kim. "*Origin of low dielectric constant of carbon-incorporated silicon oxide film deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition*". Journal of Applied Physics. 2001 90(5) p. p2469.
 214. T.G. Goplen, D.G. Cameron, and R.N. Jones. "*The Control of Errors in Infrared Spectrophotometry. VI. The Evaluation of Optical Constants by Combined Transmission and Attenuated Total Reflection Measurements*". Society for Applied Spectroscopy. 1980 34(6) p. 652-656.
 215. K.E. Peiponen. "*Multiply subtractive Kramers-Kronig relations for impedance function of concrete*". Cement and Concrete Research. 2005 35(7) p. 1435-1437.

Résumé

La miniaturisation des circuits intégrés permet à la fois d'augmenter les performances mais aussi de réduire leur coût. Cependant, cette réduction des dimensions provoque la prépondérance du temps de transit dans les interconnexions devant le temps de commutation des transistors. Ainsi, un matériau diélectrique de plus faible permittivité de type SiOCH poreux est intégré malgré une sensibilité plus élevée au plasma de gravure.

Ce travail de recherche s'intéresse au développement de procédés plasmas in situ réalisés après la gravure de l'empreinte de la ligne métallique dans le diélectrique poreux. Ces traitements, utilisant des chimies réductrices, oxydantes et à base d'hydrocarbures, ont pour but de 1) limiter la croissance de résidus qui provoquent parfois des pertes de rendement dans le cas de l'utilisation d'un masque dur métallique et 2) limiter la diffusion de la barrière métallique en TaN/Ta. Cependant, ces traitements (NH₃, O₂, CH₄, H₂) ont été optimisés afin de ne pas augmenter la modification induite par l'étape de gravure seule.

La caractérisation de la modification induite dans le diélectrique situé sur le fond et les flancs des lignes par les plasmas a été effectuée notamment en développant des techniques de caractérisation spécifiques. Ainsi, l'ensemble des traitements plasma induisent tous une couche modifiée dans le matériau avec des caractéristiques différentes sur le fond et les flancs (composition de surface, épaisseur, perméation...). Le traitement à base de méthane limite la croissance de résidus sans modifier le diélectrique plus que l'étape de gravure. Ce procédé a été implémenté en production par l'entreprise STMicroelectronics.

Abstract

The decrease of the integrated circuits size lets to increase the performances and reduce the manufacture costs. However, this shrink causes the preponderance of interconnect delay compared to the transistor commutation time. Despite a high sensibility to plasma exposure, a porous SiOCH dielectric material with a lower k-value is implemented.

This work focuses on the development of in situ plasma treatments performed after the etching of the imprint of metallic line into the dielectric material. These treatments, based on reductive, oxidizing and hydrocarbon chemistries, aim to 1) limit the residues formation in the case of a metallic hard mask which can cause yield losses and 2) limit the diffusion of the metallic barrier into the dielectric material. However, these treatments (NH₃, O₂, CH₄, H₂) have been optimized so as to not increase the modification induced by the etching step.

The characterization of the dielectric material modification, induced by the treatments, at the bottom and the sidewalls of the trenches has been performed using new or optimized techniques. Thus, with all the plasma treatments, a modified layer is observed on both bottom and sidewalls of the trenches with different characteristics (thickness, permeation, surface composition...). The methane based plasma treatment limits the growth of metallic residues without increasing the modification induced by the etching step. This treatment has been implemented in production at STMicroelectronics.

Mots clés:

Microélectronique, Technologie, Intégration, Plasma, Gravure, Low-k, Interconnexions, SiOCH poreux, Masque dur, XPS, XRR, FTIR, Ellipsométrie Porosimétrique, Scattérométrie, permittivité relative, masque dur, résidus, TiN

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, 17 Rue des Martyrs
38054 Grenoble Cedex 9