



**HAL**  
open science

**Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration  
par gravure plasma de structures de dimensions  
déca-nanométriques : Application au transistor CMOS  
ultime**

Erwine Pargon

► **To cite this version:**

Erwine 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. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2004. Français. NNT : . tel-00685653

**HAL Id: tel-00685653**

**<https://theses.hal.science/tel-00685653>**

Submitted on 5 Apr 2012

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

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

# THESE

présentée par

**Erwine PARGON**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE  
JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE**

Discipline : Physique  
Spécialité : Microélectronique

---

---

**Analyse des mécanismes mis en jeu  
lors de l'élaboration par gravure plasma  
de structures de dimensions déca-nanométriques :  
Application au transistor CMOS ultime**

---

---

soutenue le 3 décembre 2004

**MEMBRES DU JURY :**

Président :	<b>INGLEBERT RENE-LOUIS</b>	Professeur, UJF de Grenoble
Rapporteurs :	<b>CARDINAUD CHRISTOPHE RANSON PIERRE</b>	Chargé de recherche CNRS, LPCM, Nantes Professeur, Université d'Orléans
Examineurs :	<b>BELL FERDINAND BOOTH JEAN-PAUL JOUBERT OLIVIER</b>	Ingénieur, INFINEON Technologies AG, Munich Directeur de recherche CNRS, LPTP, Palaiseau Directeur de recherche CNRS, LTM, Grenoble

Cette thèse a été préparée au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM/CNRS) sous la direction d'Olivier JOUBERT, sur le site du CEA/LETI



# REMERCIEMENTS

Je souhaiterais avant de démarrer ce manuscrit remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidé et soutenu au cours de ces trois années de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des personnes présentes dans le jury pour avoir accepté de juger ce travail :

- Messieurs Christophe Cardinaud et Pierre Ranson, en qualité de rapporteur pour avoir apporté de pertinentes remarques sur le manuscrit et décelé les petites erreurs cachées,
- Monsieur René-Louis Inglebert pour avoir accepté la lourde responsabilité d'être président du jury,
- Messieurs Jean-Paul Booth et Ferdinand Bell pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail,
- et le dernier et non le moindre, Monsieur Olivier Joubert, mon directeur de thèse pour m'avoir suivi et soutenu tout au long de ces trois années.

Je souhaiterais également remercier toutes les personnes du LTM, laboratoire où j'ai effectué ma thèse. Ce laboratoire est à mon sens unique au CNRS. Il y règne une ambiance de travail formidable et un esprit d'équipe remarquable. C'est que du bonheur! Alors merci à tous !

Je tiens à remercier plus particulièrement les personnes qui m'ont encouragé et motivé ces trois dernières années:

- tout d'abord, Nicos qui m'a supporté au quotidien dans son bureau, et avec qui j'ai partagé tous les grands moments de la vie d'un thésard : conférences internationales, rédaction de thèse, préparation de la soutenance, sans oublier les pauses café...
- Jojo, qui est en quelque sorte mon maître « Joda »,
- Cricri D., ah, que de chemin parcouru depuis l'ENSPG. Mais, l'aventure continue à l'étranger, on sera sur le même continent !!
- Anne, Que tu vas me manquer quand je serai aux US ! Avec qui j'irai fumer ma clop et papoter ?
- Titi, ...Sniff, qui c'est qui m'aidera aux US quand j'aurai un problème d'ordinateur ?
- Merci à toi, Gilles, pour ta gentillesse, tes bons conseils et ta disponibilité
- Thierry, merci sans toi, y'aurait pas eu de spectro de masse
- Merci à AngelMountain pour m'avoir encouragé, il se reconnaîtra.
- Malou et Agnès qui sont des secrétaires en or, et qui m'ont bien aidé lors de toutes les démarches administratives
- David F. pour ta gentillesse, ta bonne humeur et surtout ton zen,
- Christophe V., c'est vrai qu'on n'est pas toujours d'accord, mais c'est ça que je trouve rigolo !!
- Laurent V., merci de répondre à mes questions parfois un peu tordues
- Vince et Pat, merci de vos explications toujours claires quand j'avais une question sur la litho
- Hugo Dansas, le « Tonton » du MEB, qui m'a bien dépanné pour certains réglages
- Maxime D., qui m'a bien aidé pour les derniers résultats de thèse. Bonne chance pour ta thèse..

Je voulais une nouvelle fois remercier le grand chef, Olivier, qui a toujours cru en moi et qui m'a toujours remonté le moral quand je pensais que je n'y arriverais jamais. Tout ce travail, c'est grâce à toi, alors merci.

Et finalement, un grand merci à David, mes parents et mon frère qui ont toujours été là pour me soutenir et m'encourager.



## Index des abréviations et sigles utilisés :

AR	Facteur d'aspect des structures gravées (Aspect Ratio),
ARC	Couche anti-reflet (Anti Reflective Coating)
ARDE	Gravure plasma dépendante du facteur d'aspect (Aspect Ratio Dependent Etching)
a.u.	unité arbitraire (arbitrary unit)
Back End	Etapas technologiques qui concernent la réalisation des interconnexions
BARC	Bottom Anti- Reflective Coating
Bow	Déformation concave des flancs des structures au cours de la gravure plasma
CD	Dimension critique des motifs (Critical Dimension)
C.N.T.P.	Conditions Normales de Température et de Pression (1,013.10 <sup>5</sup> Pa & 273,15°K)
c.p.s.	Coups par seconde
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
DFA	Détection de Fin d'Attaque
DUV	Ultra-violets lointains [ $\lambda = 300$ à $100$ nm] (Deep Ultra Violet)
EBL	Lithographie par faisceaux d'électrons (E-Beam Lithography)
ECR	Résonance cyclotronique (Electron Cyclotron Resonance)
ER	Vitesse de gravure (Etch Rate)
Front End	Etapas technologiques qui concernent la réalisation des dispositifs actifs
FWHM	Largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)
HDP	Plasma haute densité (High Density Plasma)
HM	masque dur (Hard Mask)
ICP	Plasma produit par couplage inductif (Inductively Coupled Plasma)
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
Low-K	Terme générique des matériaux à faible permittivité diélectrique
M.E.B.	Microscopie Electronique à Balayage
MERIE	RIE avec confinement magnétique (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching)
OE	Sur-gravure (OverEtch)
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced CVD)
PVD	Dépôt par pulvérisation physique du matériau à déposer (Physical Vapor Deposition)
RF	Radio-Fréquence
RIE	Gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching)
RIE Lag	Ralentissement de la gravure ionique réactive dans les structures gravées
RT	Réduction de cote résine (Resist Trimming)
sccm	cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> dans les C.N.T.P. (Standard Cubic Centimeter per Minute)
TCP	Transformed Coupled Plasma (dénomination commerciale LAM)
TEOS	Tetra Ethyl Ortho Silane (Si(OH) <sub>4</sub> )
XPS	spectroscopie de photo-électrons X (X-rays Photoelectrons Spectroscopy)

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

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

## Index des symboles utilisés dans le manuscrit :

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

## Index des symboles utilisés dans le manuscrit :

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

## Gamme de pression mises en oeuvre dans les pompes à vide.

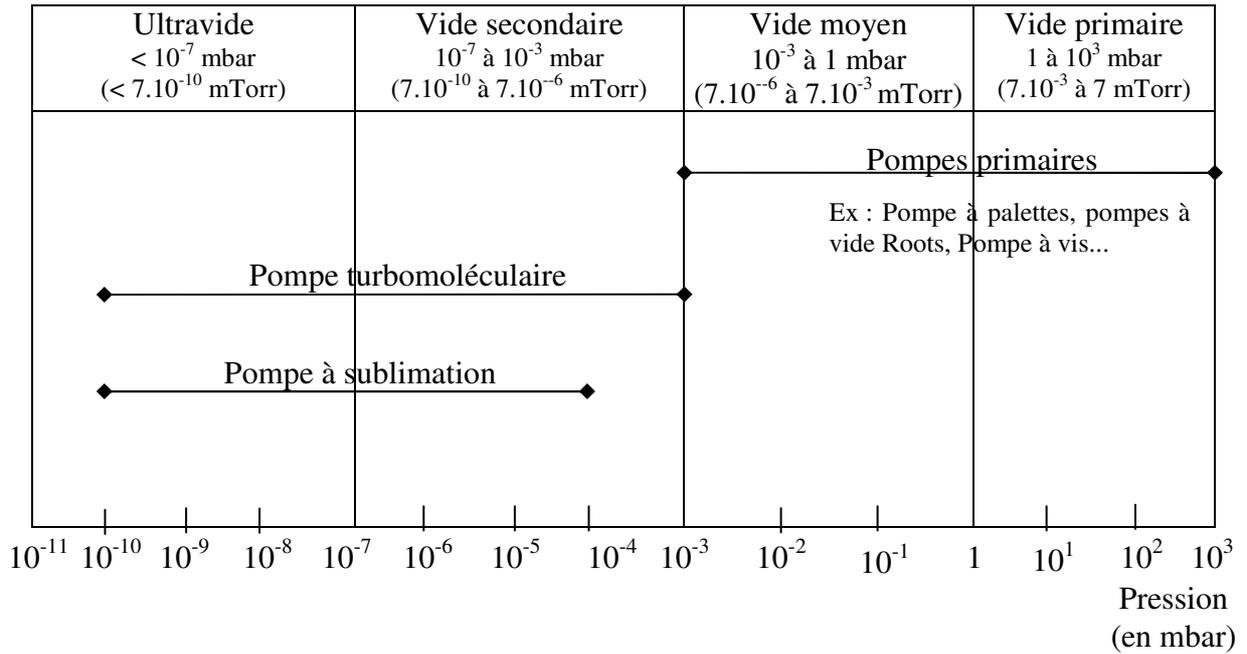


TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE .....	13
<b>Chapitre I : Contexte général .....</b>	<b>15</b>
<b>I.1. La microélectronique et ses enjeux.....</b>	<b>15</b>
<b>I.2. Les circuits intégrés à technologie CMOS .....</b>	<b>17</b>
I.2.1. Le transistor MOS .....	17
I.2.1.1. Principe de fonctionnement .....	17
I.2.1.2. Structure.....	18
I.2.2. Le circuit intégré à technologie CMOS.....	20
I.2.2.1. Le « Front-End ».....	20
I.2.2.2. Le « Back-End » .....	22
<b>I.3. La gravure par plasma en microélectronique. ....</b>	<b>23</b>
I.3.1. Les enjeux de la gravure par plasma.....	23
I.3.2. Mécanismes de gravure .....	27
I.3.2.1. La gravure chimique .....	27
I.3.2.2. La gravure physique .....	27
I.3.2.3. La gravure plasma.....	28
<b>I.4. Les challenges de la microélectronique pour le « front-end ».....</b>	<b>32</b>
I.4.1. A court terme : réduire la taille des dispositifs.....	33
I.4.1.1. Introduction.....	33
I.4.1.2. Difficultés .....	37
I.4.2. A moyen terme : changer les matériaux et les architectures de la technologie CMOS actuelle. ....	38
I.4.2.1. De nouveaux matériaux .....	38
I.4.2.2. De nouvelles architectures .....	39
I.4.3. A long terme : .....	42
I.4.3.1. L'ordinateur optique .....	42
I.4.3.2. L'électronique moléculaire .....	43
I.4.3.3. Les nanotubes .....	44
I.4.3.4. Electronique quantique .....	45
<b>I.5. Objectif de thèse .....</b>	<b>46</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.....</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre II : Dispositif expérimental.....</b>	<b>53</b>
<b>II.1. Plate-forme de gravure 5200 Applied Materials .....</b>	<b>53</b>
II.1.1. Eléments constituant la plate-forme .....	53
II.1.2. Le réacteur DPS .....	55
II.1.2.1. La source ICP.....	55
II.1.2.2. Porte-substrat à clamping électrostatique .....	56
II.1.2.3. Les boîtes d'accord .....	56
II.1.2.4. Les groupes de pompage.....	57
II.1.2.5. Les différents paramètres du réacteur .....	57
II.1.3. Le réacteur MERIE .....	57
<b>II.2. Les outils de diagnostic .....</b>	<b>58</b>
II.2.1. Systèmes de détection de fin d'attaque (DFA).....	59
II.2.1.1. L'émission optique du plasma .....	59

## TABLE DES MATIERES

---

II.2.1.2.	L' interférométrie.....	60
II.2.2.	Spectrométrie de masse.....	61
II.2.2.1.	Principe.....	61
II.2.2.2.	Description du dispositif '.....	62
II.2.3.	La spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	67
II.2.3.1.	Aspect théorique.....	67
II.2.3.2.	Dispositif expérimental.....	77
II.2.3.3.	Analyse topographique chimique.....	83
II.2.4.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	85
<b>II.3.</b>	<b>Description des masques lithographiques.....</b>	<b>86</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.....</b>		<b>89</b>
<b>Chapitre III : Nouveaux protocoles expérimentaux (XPS).....</b>		<b>93</b>
<b>III.1. Etude des modifications du masque en résine exposé à un plasma de gravure. 94</b>		
III.1.1.	Introduction.....	94
III.1.2.	Protocole expérimental.....	95
<b>III.2. Influence des parois du réacteur et protocole expérimental. ....</b>		<b>104</b>
III.2.1.	Introduction.....	104
III.2.2.	Protocole expérimental.....	105
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III.....</b>		<b>107</b>
<b>Chapitre IV : Etude de procédés de réduction de cote résine.....</b>		<b>109</b>
<b>IV.1. Contexte général.....</b>		<b>109</b>
IV.1.1.	Limitations de la lithographie.....	109
IV.1.2.	Une solution pour l'obtention de dimensions ultimes : le procédé de réduction de cote résine.....	111
IV.1.2.1.	Principe.....	111
IV.1.2.2.	Exigences d'un procédé de réduction de cote résine.....	111
IV.1.2.3.	Mécanisme de gravure.....	112
<b>IV.2. Etude de procédés de Resist Trimming.....</b>		<b>114</b>
IV.2.1.	Etude paramétrique d'un procédé de réduction de cote résine.....	115
IV.2.1.1.	Influence de la concentration d'oxygène.....	115
IV.2.1.2.	Influence de la puissance de polarisation du substrat.....	117
IV.2.1.3.	Influence de la puissance source.....	119
IV.2.1.4.	Influence de la pression.....	120
IV.2.1.5.	Résumé.....	122
IV.2.2.	Etude par XPS du procédé de réduction de cote résine.....	122
IV.2.2.1.	Comparaison des chimies HBr/O <sub>2</sub> et Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .....	123
IV.2.2.2.	Influence du pourcentage d'oxygène.....	124
IV.2.2.3.	Influence de la puissance d'autopolarisation.....	127
IV.2.2.4.	Influence de la puissance source et de la pression.....	128
IV.2.2.5.	Résumé.....	129
IV.2.3.	Etude par spectrométrie de masse du procédé de réduction de cote résine.....	130
IV.2.3.1.	Chimie de plasma d'O <sub>2</sub> , d'HBr, ou de Cl <sub>2</sub> .....	134
IV.2.3.2.	Etude de la chimie HBr/O <sub>2</sub> .....	139
IV.2.3.3.	Etude de la chimie Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .....	147
<b>IV.3. Conclusion.....</b>		<b>153</b>

<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV</b> .....	<b>156</b>
<b>Chapitre V : Etude du procédé de gravure grille complet</b> .....	<b>159</b>
<b>V.1. Impact du masque en résine sur le contrôle dimensionnel des différentes étapes d'un procédé de gravure grille.</b> .....	<b>160</b>
V.1.1. Procédés d'ouverture BARC .....	160
V.1.2. Procédés d'ouverture masque dur. ....	168
V.1.3. Procédés de gravure grille .....	174
V.1.3.1. Stratégie masque résine ou masque dur ? .....	177
V.1.3.2. Comment assurer un bon contrôle dimensionnel ? .....	188
V.1.3.3. Conclusion générale sur l'étape de gravure grille.....	194
<b>V.2. Influence des parois du réacteur sur les procédés de gravure grille.</b> .....	<b>195</b>
V.2.1. Procédés d'ouverture BARC .....	196
V.2.2. Procédé d'ouverture masque dur.....	197
V.2.3. Procédé de gravure grille.....	199
<b>V.3. Réalisation de grilles de transistor aux dimensions sub-30 nm.</b> .....	<b>201</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V</b> .....	<b>203</b>
<b>Chapitre VI : Conclusion générale</b> .....	<b>205</b>
<b>Chapitre VII : Annexes</b> .....	<b>209</b>
<b>VII.1. Annexe 1 : Exemple de fonctionnement d'un transistor MOS.</b> .....	<b>209</b>
<b>VII.2. Annexe 2 : Notions sur les plasmas basse pression ”</b> .....	<b>212</b>
VII.2.1. Introduction .....	212
VII.2.2. Création du plasma .....	212
VII.2.3. Collision en phase gazeuse .....	215
VII.2.4. Comportements collectifs du plasma.....	218
VII.2.5. Les gaines électrostatiques .....	220
VII.2.6. Polarisation du substrat.....	222
<b>VII.3. Annexe 3 : Les défauts de profil induits par la gravure.</b> .....	<b>224</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII</b> .....	<b>225</b>



# INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces 40 dernières années, l'industrie de la microélectronique a connu un progrès considérable, tant en terme de performances des circuits intégrés qu'en réduction des coûts de fabrication. Progressivement, elle a été amenée à jouer un rôle important dans pratiquement tous les secteurs de l'activité économique et industrielle. La clé de son succès a été la réduction en dimension de l'unité de base du circuit intégré, le transistor. Cependant, malgré des avancées de plus en plus rapides des filières microélectroniques, les inconnues techniques augmentent dès que les dimensions mises en jeu descendent en dessous de 50 nm. La première difficulté est qu'actuellement et pour les années à venir, les exigences en termes de dimension des grilles de transistors vont au delà des possibilités de la lithographie correspondant à chaque filière technologique. Ainsi, par exemple, en 2004, les dispositifs les plus avancés doivent disposer de grille de largeur de 35 nm alors que la lithographie optique utilisée actuellement ne peut réaliser que des motifs de résine de 90 nm. La deuxième difficulté réside dans la maîtrise des procédés de gravure par plasma, qui doivent assurer le transfert de la dimension  $L$  imprimée par la lithographie dans les couches actives du dispositif avec une tolérance de  $\pm 10\%$ . Cette norme industrielle qui impose un contrôle de la dimension à  $10\%$  près devient un vrai défi dans la réalisation des transistors à grille de dimension inférieure à 20 nm. En effet, si l'on part d'une dimension nominale de 20 nm, il faut transférer cette dimension à  $\pm 2$  nm près, alors qu'actuellement les procédés de gravure sont maîtrisés, avec difficulté, à  $\pm 5$  nm.

Pour assurer cette réduction d'échelle, il est donc nécessaire de développer de nouveaux procédés lithographiques aux résolutions plus agressives et avoir une meilleure maîtrise des procédés de gravure. Il est vraisemblable que l'évolution de la microélectronique des quinze années à venir reste intimement liée à la miniaturisation des transistors. Mais au-delà de cette date, il est fort probable que les progrès en microélectroniques ne se feront qu'avec la mise au point de nouvelles architectures ou de composants

L'objectif de ce travail de thèse est double. Tout d'abord, il a fallu s'affranchir des limites lithographiques en introduisant une nouvelle étape dans le procédé de gravure grille : l'étape de réduction de cote résine (ou resist trimming en anglais). Cette étape consiste à éroder latéralement par gravure plasma les motifs de résine imprimés par la lithographie, afin d'atteindre des dimensions de motifs inférieures à 30 nm. Ensuite, il s'agit d'assurer le transfert des nouvelles dimensions des motifs de résine dans les différentes couches du dispositif sans perte de contrôle dimensionnel. Pour cela, il a fallu déterminer et étudier les facteurs responsables de cette perte de contrôle dimensionnel. En connaissant la perte de contrôle dimensionnel engendrée à chaque étape du procédé de gravure grille, il est ainsi possible de réaliser des grilles de transistor de dimension inférieure à 30 nm qui répondent aux normes industrielles.

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

Le chapitre II présente le dispositif expérimental (réacteurs de gravure industriel) et les techniques d'analyses (spectrométrie de masse, spectrométrie de photoélectrons X, et microscopie électronique à balayage) employées au cours de cette étude.

Le chapitre III décrit les protocoles expérimentaux dérivant d'analyses XPS développés dans le cadre de cette thèse pour caractériser les modifications du masque en résine lors de son exposition à un plasma de gravure. Ces protocoles ont été très utiles pour caractériser les procédés de réduction de cote résine étudiés dans cette thèse, ainsi que pour l'étude des différentes étapes constituant un procédé de gravure grille complet.

Le chapitre IV est destiné à l'étude des procédés de réduction de cote résine utilisant comme chimies de plasma HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Cette étude comporte plusieurs aspects : l'influence des paramètres plasma sur les vitesses de gravure verticales et latérales des motifs de résine, des analyses XPS utilisant le protocole expérimental développé dans le chapitre III qui nous ont permis de corréler vitesses de gravure et couches réactives se formant sur les motifs de résine exposés à un plasma de réduction de cote résine, et des analyses de spectrométrie de masse qui nous ont révélé la nature des espèces réactives présentes dans le plasma.

Le chapitre V est consacré à l'étude des différentes étapes d'un procédé de gravure grille (étape d'ouverture BARC, d'ouverture masque dur, et gravure de la grille). Pour chacune de ces étapes, nous avons tenté de comprendre le facteur responsable de la perte de contrôle dimensionnel et proposé des solutions, le but final étant la réalisation d'une grille de transistor de dimension inférieure à 30nm.

# Chapitre I

## Contexte général

Le but de ce chapitre est de situer le sujet de cette thèse dans le contexte technologique actuel de la microélectronique et de rappeler quelques notions utiles pour la compréhension de ce travail.

### **I.1. La microélectronique et ses enjeux.**

L'industrie de la microélectronique connaît depuis maintenant deux décennies une croissance exceptionnelle prévue dès 1965 par Gordon Moore. Cette avancée scientifique et technologique a été à la source d'une révolution décisive qui a porté une grande part de la croissance économique mondiale. D'abord utilisée pour des applications industrielles, la microélectronique a vite trouvé sa place dans des marchés grands publics à forte croissance tels que les ordinateurs personnels, la téléphonie mobile, internet, les lecteurs DVD... Du coup, son poids dans le PNB mondial n'a cessé d'augmenter : en 2000, 200 milliards d'euros de chiffre d'affaires de la microélectronique ont généré 1 000 milliards d'euros de chiffre d'affaires dans les industries électriques et 5 000 milliards d'euros de chiffre d'affaires dans les services (sur un PNB mondial de 28 000 milliards d'euros). Il en résulte une demande extrêmement exigeante et toujours croissante en terme d'amélioration des performances des circuits intégrés tels que l'augmentation des capacités de mémoire (pour les technologies DRAM) et de la vitesse de traitement des données (pour les microprocesseurs et les circuits intégrés spécifiques d'application, ASIC).

Le premier circuit intégré qui comportait, dans un même bloc de silicium, un transistor, quatre diodes et quelques résistances est réalisé en 1958 par Jack Kilby de Texas Instruments. Ce premier circuit intégré utilisait un transistor bipolaire, dont le principe de fonctionnement avait été énoncé en 1947 par John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley des Bells laboratories. Mais ce qui a réellement révolutionné la microélectronique, c'est l'élaboration du premier transistor MOS (Métal-Oxyde-Semiconducteur) par D. Kahn et M. Attala en 1960. Le transistor MOS (cf. I.2.1) dont le principe de fonctionnement est connu depuis les années 30 a du attendre 1960 avant d'être conçu. Ce long démarrage a été principalement dû aux difficultés de réalisation d'une interface Oxyde/Semi-conducteur de très haute qualité

indispensable pour le bon fonctionnement du transistors MOS (Kahn et Attala résolvent ce problème par l'utilisation d'un oxyde de silicium thermique). La mise au point de la technologie « planar » en 1968 par R. Noyce, qui consiste à intégrer plusieurs composants sur un même substrat, est certainement à l'origine du développement industriel des circuits intégrés. Cette technologie a effectivement permis la réalisation de circuits intégrés utilisant l'association de transistors MOS de conduction différente (type N et P) pour réaliser des fonctions logiques : c'est la technologie CMOS (semi-conducteur d'oxyde métallique complémentaire) qui est encore de nos jours la technologie largement prédominante en microélectronique (cf.I.2.2).

Depuis son apparition en 1970 jusqu'à nos jours, la technologie CMOS n'a cessé de progresser grâce à une meilleure maîtrise des matériaux semi-conducteurs (et notamment du silicium), ainsi qu'au développement de nouveaux procédés de fabrication de circuits intégrés (avec notamment l'utilisation des plasmas en microélectronique qui permet le dopage par implantation ionique, le dépôt de matériaux, et surtout la gravure anisotrope (cf.I.3)). L'évolution remarquable de la microélectronique depuis ces trente dernières années est intimement liée à la réduction en dimension du transistor MOS rendue possible par une meilleure maîtrise des procédés d'élaboration (microlithographie, gravure anisotrope..). La réduction d'échelle des dispositifs a eu plusieurs conséquences parallèles :

- une augmentation des vitesses de fonctionnement des dispositifs (inversement proportionnelles à la dimension du dispositif), permettant ainsi une plus grande rapidité de calcul des circuits intégrés.

- une intégration plus dense, c'est-à-dire que la miniaturisation des dispositifs permet d'augmenter le nombre de composants par puce. Ce nombre est multiplié en moyenne par 4 tous les 3 ans , ce qui donne  $10^6$  en 30 ans d'existence de la microélectronique.

- une réduction des coûts d'une fonction élémentaire (un transistor en 1960 coûtait 1 à 2 dollars, le circuit intégré actuel comprenant 1,2 millions de transistors coûte de l'ordre de 3 à 4 dollars (ces prix ne tenant pas compte de l'inflation)).

On comprend mieux la pénétration des circuits intégrés dans tous les domaines d'activité et de l'explosion de la micro-informatique.

Dans l'optique de maintenir la microélectronique au sommet, le SIA (Semiconductor Industry Association) publie chaque année l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) qui rassemble l'ensemble des spécifications (dimensions, matériaux, performances, équipements, architecture...) indispensables au bon fonctionnement des futures générations de circuits intégrés. Pour les dix années à venir, l'évolution des performances des circuits intégrés réside encore dans la diminution en dimension de ses éléments constitutifs (cf.I.4.1). L'objectif de cette thèse est d'ailleurs d'avancer des solutions pour assurer la miniaturisation de la grille de transistor MOS et pour maîtriser la réalisation de grille des générations de transistors des cinq années à venir. Mais avec l'apparition de nouvelles contraintes liées à la miniaturisation (baisse de tension d'alimentation, effet de canaux courts, courant de fuite tunnel), une simple réduction d'échelle n'est plus possible et des ruptures technologiques commencent à être envisagées (nouvelle architecture du transistor MOS, nouveaux matériaux...) (cf. I.4.2 et I.4.3).

# I.2. Les circuits intégrés à technologie CMOS

Aujourd'hui, la technologie CMOS est la technologie de semi-conducteur dominante pour des microprocesseurs, des mémoires et des circuits intégrés spécifiques d'application (ASICs). Elle utilise l'association de transistors MOS de type N et P (d'où le terme complémentaire de CMOS) pour réaliser des fonctions logiques sur un substrat.

L'avantage principal de cette technologie par rapport à d'autres comme la technologie bipolaire est la dissipation beaucoup plus petite de puissance. En effet, le principe du transistor MOS est de générer un courant commandé par une tension et non pas par un courant de commande (transistor bipolaire) pouvant poser des problèmes de consommations de puissances excessives, ou de forte sensibilité aux bruits. De plus, la technologie CMOS est caractérisée par un faible encombrement sur le substrat favorisant ainsi une intégration dense. Le premier circuit intégré CMOS consistait en un inverseur ne contenant que deux transistors. Aujourd'hui, des circuits CMOS logiques comportent de l'ordre de 100 millions de transistors. À l'échelle de l'an 2010, le premier circuit logique intégrant 1 milliard de transistors est attendu.

Dans cette section, nous allons d'abord présenter le transistor MOS et son principe de fonctionnement, puis les principales étapes de fabrication d'un circuit intégré.

## I.2.1. Le transistor MOS

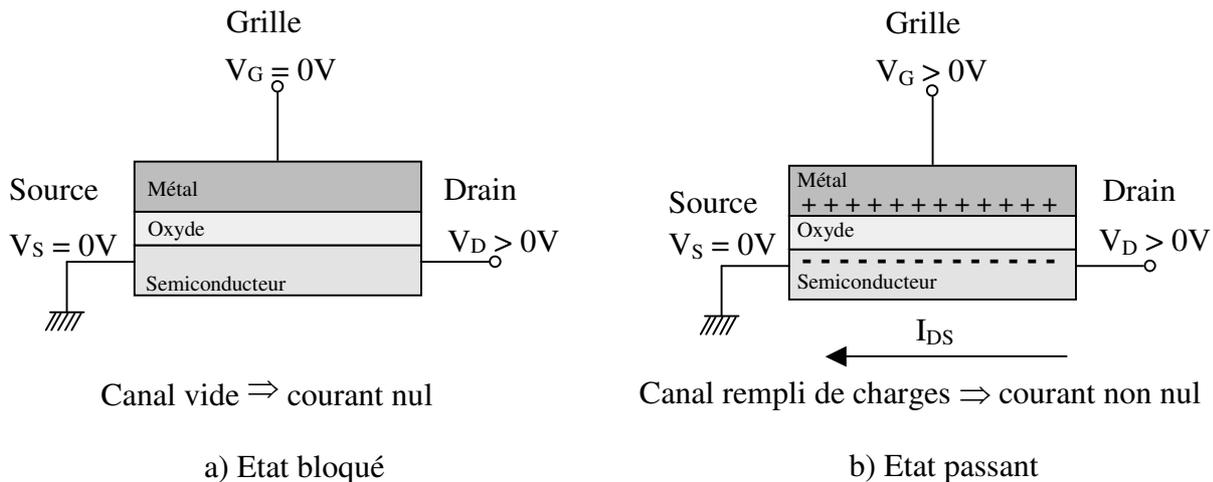
Le transistor MOS est, de loin, le dispositif le plus répandu dans la production actuelle de composants semi-conducteurs, car il est le composant de base de la technologie CMOS (Complementary MOS), qui, à elle seule, englobe plus de 70 % de la production mondiale de circuits intégrés. De manière imagée, le principe de fonctionnement du transistor MOS est comparable à celui d'un robinet ou d'un interrupteur : il permet de bloquer ou non le passage du courant en fonction de la tension qu'on lui applique.

### I.2.1.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un transistor MOS (Métal-Oxyde-Semi-conducteur) repose sur l'effet « de champ », qui consiste à moduler de façon électrostatique (ie, en appliquant une tension qui crée un champ électrique) une densité de charges mobiles dans un semi-conducteur.

En effet, l'empilement Métal/Oxyde/Semi-conducteur peut être comparé à un condensateur constitué de deux électrodes (le métal et le semi-conducteur) et d'un isolant (l'oxyde). Quand on applique une tension entre les deux électrodes, des charges de signe opposé s'accumulent de part et d'autre de l'oxyde de grille. Si maintenant, on applique une différence de potentiel entre les deux extrémités de l'électrode semi-conductrice, les charges ainsi créées dans le semi-conducteur vont être mises en mouvement.

La Figure I-1 illustre l'effet de champ dans un transistor MOS schématisé :



**Figure I-1 : Illustration de l'effet de champ dans une structure du type MOS :**

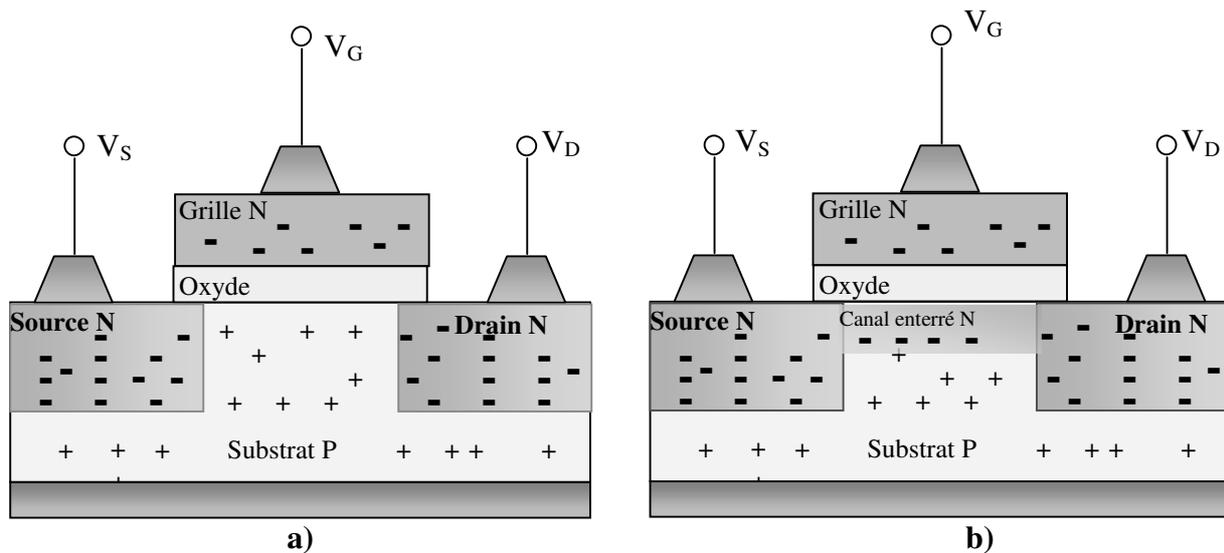
- l'une des électrodes (grille G) commande l'intensité du champ électrique et par conséquent la densité de charges électriques mobiles dans le semi-conducteur;
- l'autre électrode (canal) possède deux contacts (dits de source S et de drain D) à ses extrémités, entre lesquels est appliquée une différence de potentiel.

En résumé, un transistor MOS peut être considéré comme une capacité plane, à la différence près que les charges d'une des faces sont mises en mouvement latéral. Dans cette structure, la tension de grille ( $V_G$ ) commande la quantité de charges et la tension de drain ( $V_D$ ) les met en mouvement. De plus, le canal conduit plus ou moins le courant en fonction de son niveau de remplissage de charges mobiles contrôlé par  $V_G$ . De ce fait, le transistor MOS peut aussi être considéré comme une résistance variable entre deux contacts (source et drain). Le principale paramètre qui contrôle la vitesse de fonctionnement du transistor MOS est le temps que mettent les électrons à parcourir la distance source-drain. Le temps de réponse du transistor MOS est donc directement lié à la distance source-drain : plus celle-ci est courte, plus la vitesse de fonctionnement du transistor MOS est grande. On comprend donc pourquoi un des objectifs actuels en microélectronique est la miniaturisation de la grille de transistor.

### I.2.1.2. Structure

En général, un transistor MOS est constitué d'une grille G actuellement en silicium polycristallin (anciennement, la grille était en métal aluminium, et il est prévu pour les futures générations de transistor de revenir à des grilles en métal (TiN) plutôt qu'en semiconducteur polysilicium), séparée du substrat en silicium monocristallin par une couche mince de diélectrique, le plus souvent  $\text{SiO}_2$ . Les régions de source et drain font partie intégrante du substrat, dont ils diffèrent par leur type de conduction (c'est-à-dire que si le substrat semiconducteur est dopé P, les zones de sources et de drain sont dopées N). Suivant le type des porteurs assurant le passage du courant, on peut parler de transistors MOS à canal N (ou NMOS : conduction par électrons) et de transistors à canal P (ou PMOS : conduction par trous). La Figure I-2 (a) illustre un transistor MOS à canal N (Pour obtenir la structure d'un transistor MOS à canal P, il suffit de remplacer les signes « + » par des signes « - » sur la Figure I-2 (a)). Afin de créer un canal de conduction entre les contacts de source S et de drain D, les polarisation suivantes sont requises :

- Pour un NMOS, la grille doit être polarisée positivement pour créer un canal de conduction rempli d'électrons mobiles à la surface d'un semi-conducteur de type P. La tension  $V_{DS}$  doit être positive afin de drainer ces électrons ; le courant circule donc du drain vers la source.
- Pour un PMOS, la grille doit être polarisée négativement pour créer un canal de conduction rempli de trous mobiles à la surface d'un semi-conducteur de type N. La tension  $V_{DS}$  doit être négative afin de drainer ces trous ; le courant circule donc de la source vers le drain.



**Figure I-2 : (a) Schéma de la structure d'un transistor N MOS à enrichissement avec canal surfacique, (b) Schéma de la structure d'un transistor N MOS à appauvrissement avec canal enterré. Les signes - et + représentent la nature des porteurs de charges mobiles (électron -, trou +) dans le cas d'un NMOS. (Pour le PMOS, les « + » deviennent des « - » et vice et versa).**

Chacun de ces deux transistors peut avoir une construction à canal « surfacique » ou à canal « enterré » (cf. Figure I-2).

- Le canal surfacique (aussi appelé canal d'inversion) est induit électrostatiquement par l'effet de champ (cf. Figure I-2 a). Il est du type des porteurs N ou P, et donc opposé (d'où le nom d'inversion) à celui du substrat, mais de même type que les régions de source et de drain, rendant ainsi le passage du courant possible. Notons que si la couche d'inversion n'est pas créée par l'effet de champ, la structure se réduit à deux diodes tête-bêche (jonction N+PPN+) pour un NMOS ou P+NNP+ pour un PMOS) ; aucune conduction n'est alors possible. On parle ici de MOS à enrichissement.
- Le canal enterré (aussi appelé canal d'accumulation) est un canal constitué par une fine couche fixe (dite enterrée) du semiconducteur dopé, du même type de conduction que les régions de source et de drain (cf. Figure I-2 (b)). Si cette couche est suffisamment épaisse, le passage du courant est autorisé même sans l'effet de champ, car le canal représente une résistance (N+NN+). Une polarisation positive de la grille pour le NMOS (négative pour le PMOS) induit une accumulation de porteurs dans le canal, augmentant ainsi le niveau de conduction. Une polarisation contraire, négative pour le NMOS (positive pour le PMOS),

appauvrit le canal de porteurs libres, le rendant ainsi bloqué pour la conduction. On parle de MOS à appauvrissement.

Un exemple de fonctionnement du transistor NMOS à enrichissement est donné en annexe (cf. Chapitre VII, section VII.1.)

Pour une description plus détaillée du principe de fonctionnement d'un transistor MOS, le lecteur pourra faire référence à l'ouvrage de S.M. Sze<sup>1</sup> ou à la revue de technique de l'ingénieur<sup>2</sup>.

### I.2.2. Le circuit intégré à technologie CMOS

Le circuit intégré est l'association d'une puce et d'un boîtier (qui permet de protéger la puce). La puce est le cœur du circuit intégré qui réalise des fonctions complexes de calculs (contrairement à des composants discrets ou unitaires comme les résistances, les diodes, les condensateurs qui ne réalisent qu'une seule fonction). Elle est composée de plusieurs millions de composants élémentaires (essentiellement des transistors) qui sont intégrés sur le même substrat (souvent en silicium) et qui sont reliés entre eux de manière à constituer des fonctions logiques (inverseur, portes « et », « ou »...). Plusieurs circuits intégrés sont fabriqués en même temps sur le substrat de silicium qui subit près d'une centaine de traitements différents : dépôt de couches minces isolantes ou conductrices, microgravure, attaque chimique, recuit thermique approprié, dopage par implantation d'atomes... Lorsque l'ensemble des traitements est effectué, la tranche de silicium qui regroupe une à plusieurs centaines de fois le même circuit intégré élémentaire est découpée en pastilles. Pour être utilisée, chaque pastille ou puce est montée dans un boîtier céramique ou plastique muni de pattes de connexion. Une fois encapsulée, chaque puce est alors contrôlée individuellement et celles qui ont un fonctionnement défectueux ou qui s'écartent trop des spécifications attendues sont rejetées. La fabrication d'un circuit intégré nécessite de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en deux catégories : les étapes technologiques qui concernent la réalisation des dispositifs actifs (étapes dit de « Front end ») et celles qui concernent la réalisation des interconnexions entre ces dispositifs afin de réaliser la fonction logique voulue (étapes dit de « back end »).

#### I.2.2.1. Le « Front-End »

Le substrat de départ est une plaque de silicium monocristallin de 200mm de diamètre (et actuellement, les industriels travaillent avec du 300 mm).

Les étapes qui permettent de réaliser les transistors MOS du circuit intégré sont les suivantes, le résultat final étant schématisé Figure I-3 :

- Formation de l'isolement entre les dispositifs : cette étape permet de séparer les zones actives (où les dispositifs actifs sont élaborés) par des tranchées remplies d'oxyde afin d'isoler électriquement les différents composants. L'isolement actuellement utilisé est l'isolement par tranchées peu profondes (STI, shallow trench isolation).
- Implantation des caissons N (phosphore) ou P (bore) : ce sont des îlots où le type de conduction est opposé à celui du transistor qui y sera élaboré.
- Formation de l'oxyde mince de grille en SiO<sub>2</sub> par procédé d'oxydation thermique (900°C et 1000°C). La qualité (structurale et électrique) de l'oxyde de grille est primordiale pour assurer une bonne isolation de la grille du reste du transistor. A chaque

génération de transistors aux dimensions toujours plus agressives, l'oxyde de grille est aminci (entre 1 et 2 nm), mais en dessous de 1nm, cet oxyde perd ses propriétés isolantes du fait de l'effet tunnel, ce qui détériore les performances du transistor. De nombreuses études sont actuellement en cours pour remplacer l'oxyde de silicium par des diélectriques à plus forte permittivité qui pour des épaisseurs plus grandes présentent les mêmes caractéristiques électriques (ex :  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ..).

- Formation de l'électrode de grille standard actuellement en silicium polycristallin mais il est prévu pour les futures générations de transistor de revenir à des grilles en métal (TiN). Les étapes d'élaboration de la grille en polysilicium sont détaillées section I.4.1. Rappelons que l'objectif de ce travail de thèse vise la réalisation d'une grille de transistor en polysilicium de dimension  $L$  inférieure à 30 nm.
- Formation des jonctions source-drain : les jonctions sont réalisées en deux fois par implantation ionique, les zones non implantées étant protégées par un masque en résine. Une première implantation ionique de dopants est réalisée avec des faibles doses ( $10^{13}$  atomes/cm<sup>2</sup>), et la deuxième est réalisée avec des doses plus fortes ( $10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) après formation de l'espaceur. L'étape de formation de l'espaceur qui est constitué d'un matériau diélectrique ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) a été introduit entre les deux étapes d'implantation pour limiter la diffusion de dopants sous la grille, et pour éviter que les extensions des jonctions source-drain sous la grille soient trop profondes.
- Interconnexions locales : les jonctions, avant d'être interconnectées, sont siliciurées (élaboration d'une couche de siliciure (actuellement du  $\text{CoSi}_2$ ) au dessus des zones drain/source et grille) pour réduire la résistance de contact. Les différentes zones actives sont connectées par un premier niveau métal. Ces connexions sont souvent en tungstène qui est moins affecté par les forts courants ( $10^6$  A.cm<sup>-2</sup>) mis en jeu à ce niveau des interconnexions (phénomène d'électromigration).

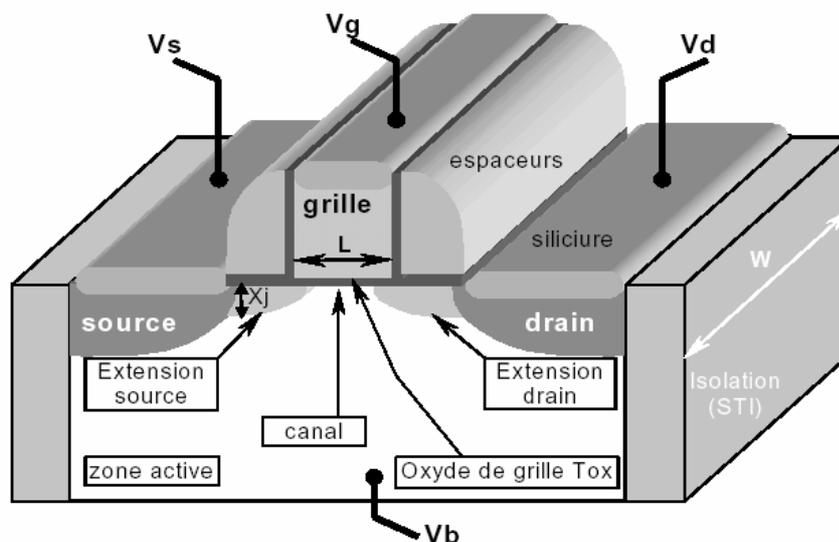


Figure I-3 : Résultat final des étapes de Front-end : réalisation du transistor MOS.

## I.2.2.2. Le « Back-End »

Le « Back-End » correspond aux étapes qui vont permettre de réaliser les interconnexions métalliques entre les différents éléments actifs du circuit. La Figure I-4 présente la coupe d'un circuit intégré et permet de voir les différents niveaux d'interconnexions métalliques. Ceci signifie aussi qu'il faut isoler les éléments actifs qui n'ont pas à être connectés au moyen de tranchées isolantes. On trouve aujourd'hui plus de 8 (voire 12) niveaux d'interconnexions métalliques. Le couple métal/isolant est choisi de telle sorte à minimiser le temps de réponse des interconnexions (i.e. la vitesse de propagation du signal), qui est égal au produit RC avec R la résistance du métal (proportionnelle à sa résistivité) et C la capacité de l'oxyde (proportionnelle à sa permittivité). Actuellement, on cherche donc des métaux à faible résistivité et des isolants à faible permittivité (et des matériaux qui puissent facilement être intégrés) pour l'élaboration des interconnexions. Depuis 2001-2002, l'aluminium ( $2.7\mu\Omega.cm^{-1}$ ) qui était le candidat métallique utilisé a été remplacé par le cuivre de résistivité plus faible ( $1.67\mu\Omega.cm^{-1}$ ). L'oxyde de silicium (de permittivité 4) a, lui, été remplacé par des matériaux de plus faible permittivité dits « low-K » comme le SiOC (permittivité de 3). Le problème de l'introduction de ces nouveaux matériaux et notamment du cuivre est une remise en cause des procédés de gravure. En effet, l'approche classique avec l'aluminium était de graver des trous et des vias dans le métal et de remplir ces espaces avec l'oxyde isolant. Cette stratégie ne peut plus être appliquée avec le cuivre qui est très difficile à graver. Il a fallu mettre au point une nouvelle stratégie pour l'introduction du cuivre comme métal : le procédé damascène qui consiste à graver d'abord des tranchées dans le diélectrique, puis de les remplir de cuivre et, enfin le cuivre est « raboté » de la surface du diélectrique par un polissage mécano-chimique (CMP), de manière à ne laisser du métal que dans les tranchées.

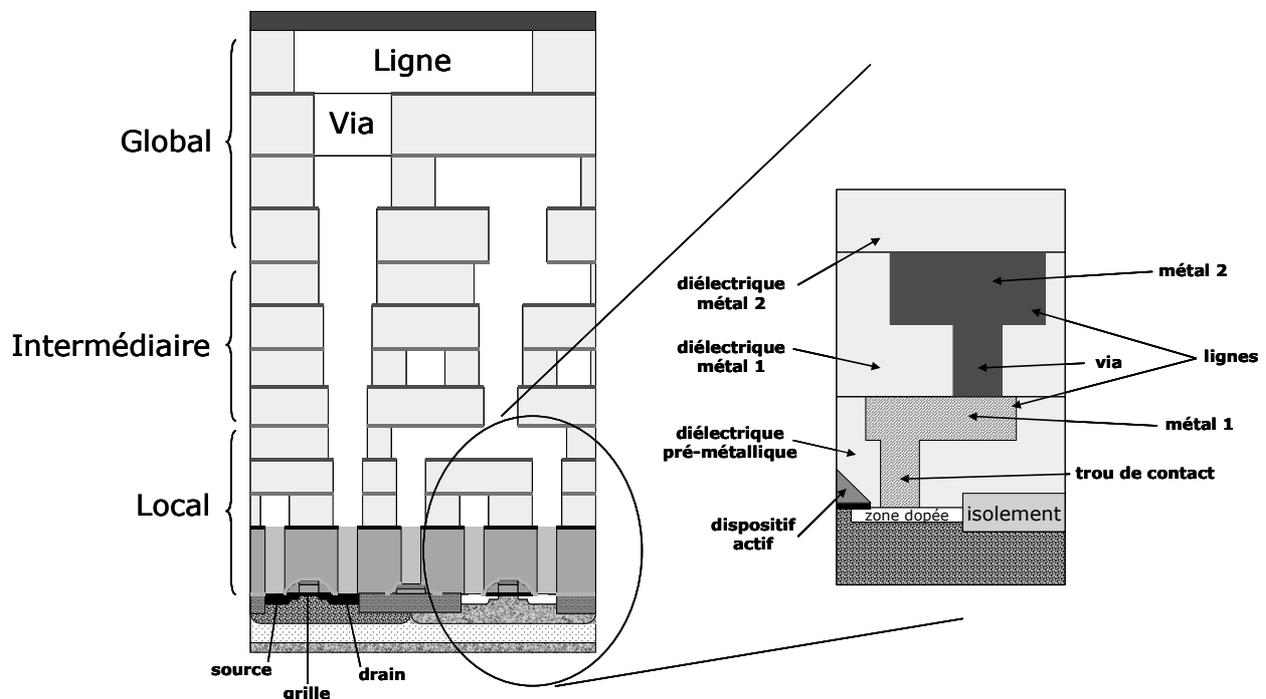


Figure I-4 : Coupe schématique d'une architecture CMOS à 6 niveaux d'interconnexions. A droite, description interconnexions au niveau local.

## I.3. La gravure par plasma en microélectronique.

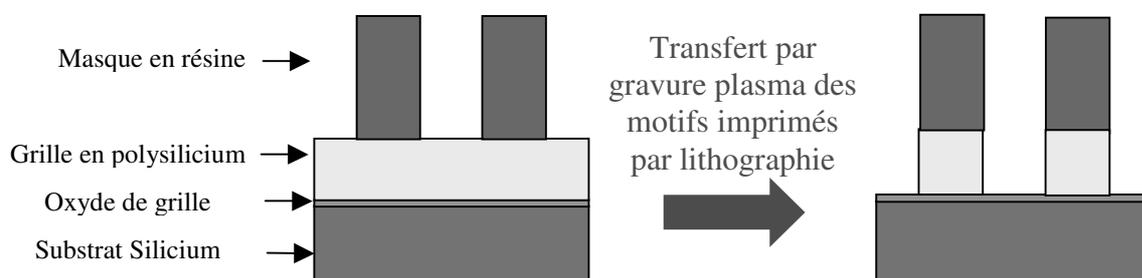
On appelle plasma un milieu gazeux ionisé globalement neutre qui contient des ions (négatifs et positifs), des électrons, des neutres (atomes, molécules, ou radicaux) qui sont soumis à des interactions collectives. Ce terme plasma a été proposé par Langmuir en 1923 pour décrire un gaz composé d'ions et d'électrons et de particules neutres présentant un comportement collectif. Le plasma est connu comme étant le 4<sup>ième</sup> état de la matière et compose 99% de la matière de l'univers sous une forme plus ou moins dense. On distingue plusieurs catégories de plasma suivant leur taux de dissociation et surtout leur température : les plasmas dits « chauds » (plasma thermonucléaire dont la température est de l'ordre de  $5.10^7$  K) et les plasmas dits « froids » (dont la température est inférieure à 50 000 K). Pour classer les plasmas froids, on utilise la notion d'Equilibre Thermodynamique Local (ETL). L'ETL est obtenu dans le cas où les températures respectives des ions, des électrons et des neutres sont voisines. Parmi les plasmas froids, on peut donc distinguer deux catégories :

- les plasmas thermiques (arcs électriques, torches plasma par exemple) en équilibre thermodynamique.
- les plasmas hors ETL dans lesquels la température électronique (quelques  $10^5$  K) est nettement supérieure à la température des ions et des neutres ( $\sim 300$  K). Les plasmas utilisés pour la gravure en microélectronique font partie de cette catégorie.

Les principales notions sur les plasma basse pression sont rappelées en annexe (cf. Chapitre VII, section VII..2.)

### I.3.1. Les enjeux de la gravure par plasma.

Depuis son introduction dans les années 70, la gravure par plasma occupe une place prépondérante dans les étapes de fabrication des circuits intégrés à base de silicium (front-end et back-end), car elle permet de définir des motifs fortement sub-micrométriques dans tous les types de matériaux (semi-conducteurs, isolants ou conducteurs). Elle consiste à transférer des motifs initialement définis par la lithographie dans les couches actives des dispositifs (cf. Figure I-5).



**Figure I-5 : Schéma de principe du transfert par gravure plasma de motifs imprimés par la lithographie.**

Les deux applications principales des procédés de gravure par plasma sont la fabrication de structures ultra-denses comme les mémoires DRAM, et la fabrication des circuits logiques. Dans les deux cas, les technologies de gravure par plasma se heurtent aux mêmes problèmes, à savoir la réduction en dimension des structures à graver et l'émergence de tout un ensemble de nouveaux matériaux et de nouvelles structures nécessitant la mise au point de procédés de plus en plus pointus. Il apparaît donc que, quelle que soit l'application visée, les étapes de gravure par plasma doivent répondre à des critères très sévères de contrôle des profils gravés dans des dimensions inférieures à 50 nm, avec des facteurs d'aspect de plus en plus importants, des couches d'arrêt de plus en plus fines, et ce, dans les nouveaux matériaux de la micro-électronique. Les critères requis pour les procédés de gravure par plasma sont les suivants :

- **La sélectivité :**

L'étape de gravure consiste à éliminer une couche mince sélectivement par rapport à une ou plusieurs autres. Dans l'exemple de la gravure d'une grille en polysilicium avec un masque résine et arrêt sur oxyde de grille, la sélectivité s'exprime sous la forme du rapport des vitesses de gravure de deux matériaux différents :  $S = \frac{V(\text{silicium})}{V(\text{masque})}$  et  $S = \frac{V(\text{silicium})}{V(\text{oxyde de grille})}$ . Une bonne sélectivité est telle que  $S \gg 1$ .

- **L'anisotropie :**

Elle est mesurée par  $1 - \frac{V_H}{V_V}$  où  $V_H$  est la vitesse de gravure horizontale et  $V_V$  la vitesse de gravure verticale. Une anisotropie de gravure parfaite correspond à une vitesse de gravure horizontale nulle et à un profil final de grille vertical. La vitesse de gravure latérale est la résultante de deux composantes : une gravure latérale des flancs des motifs par les neutres du plasma (les ions bombardant très peu les flancs des motifs) et la formation d'une couche de passivation protectrice sur les flancs (cf. I.3.2.3). La nature et l'épaisseur de cette couche dépendent de la chimie, de la nature du masque (résine ou masque dur  $\text{SiO}_2$ ), du matériau à graver. Dans le cas de la gravure de la grille de silicium avec une chimie du type  $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ , il a été montré qu'une couche très fine (2 nm) du type  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  se dépose sur les flancs du silicium et permet d'assurer l'anisotropie de gravure en protégeant les flancs du silicium des espèces neutres du plasma.

- **Le contrôle de la dimension critique :**

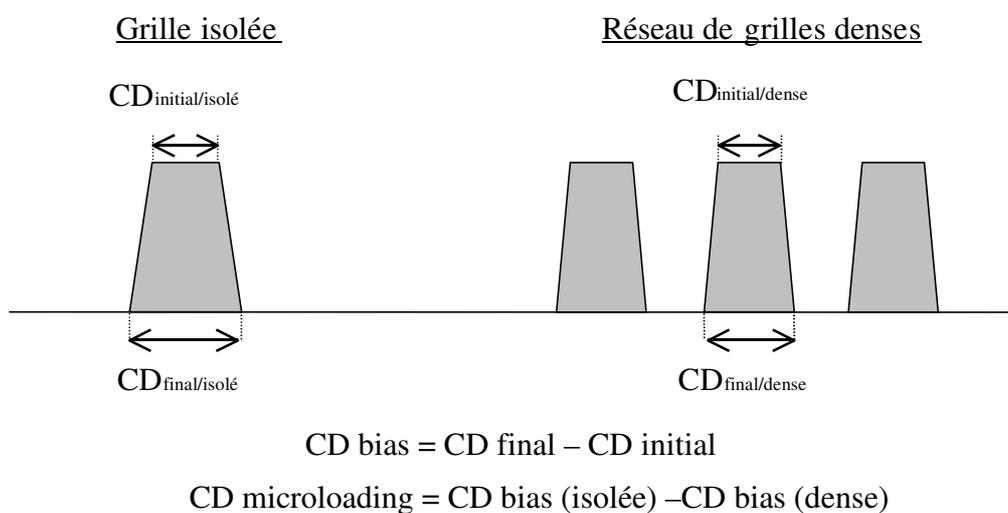
La dimension nominale (dimension initialement envisagée) est fixée par l'étape de lithographie (ou maintenant par l'étape de procédé de réduction de cote résine cf. I.4.1). L'objectif de la gravure est de transférer aussi fidèlement que possible cette dimension avec une tolérance maximale de 10%. L'écart par rapport à la dimension nominale est appelée dimension critique (CD). Cette norme industrielle qui impose un contrôle de la dimension à 10% près devient un vrai défi dans la réalisation des transistors à grille ultime. En effet, si l'on part d'une dimension nominale de 20 nm, il faut transférer cette dimension à +/- 2 nm près. Or, les procédés de gravure grille élaborés jusqu'à maintenant (et adaptés à des tailles nominales de 50 nm environ) engendrent au minimum 5 nm de déviation de dimension. On voit bien à travers ce petit exemple qu'il va falloir repenser les procédés de gravure grille

utilisés pour les générations actuelles de transistor afin de les adapter à la gravure des plus petites grilles.

Pour qualifier la qualité de contrôle de la dimension des structures, on définit le terme de  $CD_{bias}$  qui correspond à la différence entre la dimension initiale  $CD_I$  (définie par la lithographie) et la dimension finale  $CD_F$  (prise au pied de la structure gravée) :

$$CD_{bias} = CD_F - CD_I.$$

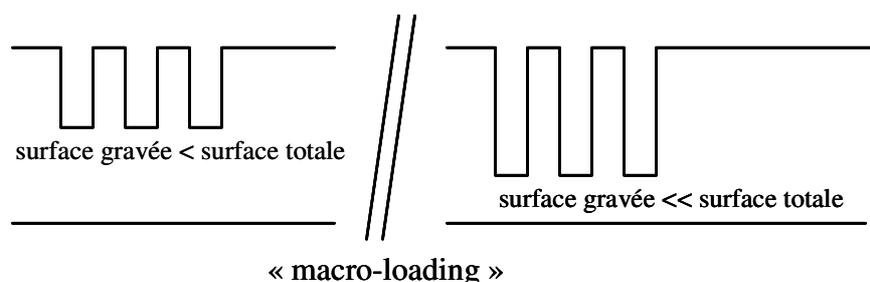
Le  $CD_{bias}$  peut être très différent si l'on grave un motif isolé ou des motifs denses en réseaux. Pour chiffrer cette différence, on définit le terme de  $CD_{microloading}$  qui correspond à la différence entre le  $CD_{bias}$  des motifs isolés et le  $CD_{bias}$  des motifs en réseaux. **Le  $CD_{microloading}$  est le paramètre important à minimiser lors du contrôle du procédé de gravure grille.** Ces deux définitions sont schématisées dans le cas de la gravure d'une grille en silicium sur la Figure I-6.



**Figure I-6 : Définition du  $CD_{bias}$  et  $CD_{microloading}$**

- **l'uniformité macroscopique :**

La gravure doit être la même en tout point du substrat, actuellement de 300 mm de diamètre. On parle aussi de “**loading effect**” ou “**macroloading**” (Figure I-7) qui caractérise la dépendance de la vitesse de gravure moyenne avec le taux de couverture du matériau à graver sur l'ensemble de la tranche. Les vitesses de gravure tendent à diminuer avec l'augmentation de la surface à graver. Un moyen de minimiser les effets de macroloading est de travailler avec des flux de gaz élevés dans le réacteur.



**Figure I-7 : Représentation schématique du phénomène de macroloading.**

- **l'uniformité microscopique**<sup>3</sup> :

Des problèmes d'uniformité de gravure peuvent apparaître selon la taille et la densité des motifs. Deux types d'effet peuvent survenir (cf. Figure I-8):

- **“ARDE”** ou **“Aspect Ratio Dependent Etching”**<sup>4</sup> : il s'agit de la dépendance de la vitesse de gravure avec le facteur d'aspect (AR) de la structure à graver. Ce terme a été introduit pour traduire la plus faible vitesse de gravure des structures ayant un rapport profondeur/largeur plus important. Cet effet est caractéristique d'une gravure limitée par le flux des espèces neutres réactives dans les structures ; la vitesse de gravure est alors fortement corrélée à l'angle solide de collection de ces neutres et donc fortement dépendante du facteur d'aspect des structures.
- **“microloading”**<sup>5</sup> : désigne la dépendance localisée de la vitesse de gravure avec la proportion locale de matériau à graver exposé au plasma de gravure, à la différence du «loading effect» qui concerne la surface globale de l'échantillon (totalité de la surface de la tranche). C'est ainsi que des structures de type dense seront gravées moins rapidement que des structures isolées, même si elles présentent la même dimension.

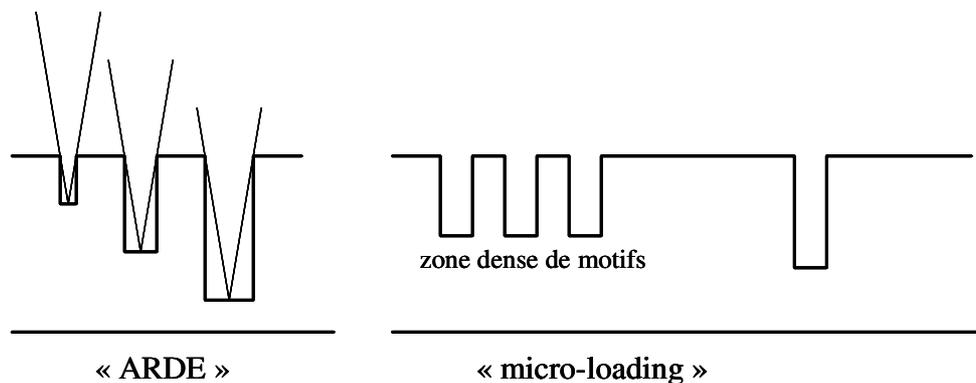


Figure I-8 : Représentation schématique du phénomène d'ARDE et de microloading.

- **Les résidus de gravure**

Les procédés de gravure conduisent parfois à la formation de résidus de gravure non volatils (produits de réaction de la gravure). Ces produits non volatils peuvent venir se déposer sur les flancs de motifs du matériau gravé pour former une couche de passivation (cf. I.3.2.3 ) mais ils sont également susceptibles de se déposer sur les parois du réacteur<sup>6</sup> (cf. Chapitre III, section III.2.). Or, une modification de l'état de surface des parois du réacteur peut avoir des conséquences sur la reproductibilité et donc sur le contrôle des procédés<sup>7,8</sup>. Ce problème majeur pour les industriels est connu de longue date mais un important travail de recherche est nécessaire dans ce domaine pour venir caractériser la nature des couches se déposant sur le réacteur, afin de pouvoir développer des procédés de nettoyage. Dans le cadre de cette thèse, nous avons déterminé la nature chimique des couches qui se déposent sur les parois du réacteur lors de chaque étape du procédé de gravure grille (cf. chapitre V).

### I.3.2. Mécanismes de gravure

La gravure par plasma est basée sur une synergie ions/neutres mise en évidence par J. Coburn et H.F. Winters<sup>9,10</sup> en 1979. En effet, elle met en jeu deux types de gravure aux effets complémentaires :

- la gravure chimique : action des espèces **neutres**.
- la gravure physique : régie par le bombardement énergétique et directionnel des **ions**.

#### I.3.2.1. La gravure chimique<sup>11</sup>

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, i.e. si le bilan énergétique de la réaction de gravure est exothermique. Le mécanisme d'une gravure chimique peut se décomposer en quatre étapes élémentaires décrites ci-après et appuyées sur l'exemple de la gravure du silicium par un plasma à base de CF<sub>4</sub><sup>12,13</sup> (les lettres g ou s indiquent l'état, gaz ou solide, des produits concernés):

- création d'espèces chimiquement réactives dans le plasma  
**ex :**  $\text{CF}_4(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{C}(\text{g}) + 4\text{F}(\text{g}) + \text{e}^-$
- adsorption des espèces réactives à la surface  
**ex :**  $\text{Si}(\text{s}) + \text{F}(\text{g}) \longrightarrow \text{SiF}(\text{s})$
- formation des produits de réaction volatils,  
**ex :**  $4 \text{F}(\text{g}) + \text{Si}(\text{s}) \longrightarrow \text{SiF}_4(\text{g})$
- désorption et pompage hors de l'enceinte des produits de réaction (d'où réalisation de la gravure).

Il est important que le produit de gravure (SiF<sub>4</sub> dans l'exemple) soit **volatil** et **stable** afin qu'il puisse rapidement quitter la surface, puis être évacué du milieu par le système de pompage. Le gaz, ou le mélange de gaz, est donc choisi pour chaque matériau en fonction de la volatilité et de la stabilité du produit de gravure. Par exemple, les chimies à base d'halogènes sont souvent utilisées dans la gravure du silicium car elles permettent la formation de produits de réaction volatils de type SiX<sub>4</sub> (où X= F, Cl, ou Br). De même, la réaction de l'oxygène atomique sur la résine aboutit à la formation de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Ces réactions sont spontanées, elles sont parfaitement sélectives puisqu'elles ne dépendent que de l'interaction entre le matériau et le réactif.

L'avantage de la gravure chimique est donc sa **sélectivité**. De plus, elle ne provoque pas de dommage en volume du matériau en cours de gravure.

Par contre, ses inconvénients sont que c'est une gravure lente (qqes nm/s) et totalement **isotrope**. Elle est donc inadaptée à la réalisation de motifs sub-micrométriques pour laquelle une attaque latérale sous le masque est inacceptable.

#### I.3.2.2. La gravure physique<sup>14,15</sup>

Elle correspond au bombardement du substrat par les ions du plasma dont l'énergie est ajustable entre le potentiel plasma (15 eV) et quelques centaines d'eV. Lorsque ces ions entrent en collision avec les atomes de la surface, ces derniers peuvent gagner assez d'énergie sous l'impact ionique pour quitter ainsi la surface de l'échantillon. Cette gravure est aussi

appelée **pulvérisation physique par bombardement ionique**. Sigmund<sup>15</sup> est un des premiers à avoir proposé un modèle pour la pulvérisation.

Les ions extraits du plasma et accélérés vers la surface arrivent sur celle-ci avec une certaine énergie. Lors de l'interaction ion-surface, l'ion est neutralisé et se fragmente s'il s'agit d'un ion moléculaire (dans ce cas, l'énergie se répartit entre les différents fragments en fonction de leur masse). Le transfert d'énergie de l'ion au solide ne peut être efficace que si la masse de l'ion ou des fragments est voisine de celle des atomes du solide. Les principaux phénomènes résultant de l'impact d'un ion sur la surface sont généralement classés en fonction de l'énergie :

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

Le seul mécanisme direct conduisant à une gravure est donc la pulvérisation, lorsque les ions sont assez énergétiques. Ce processus est défini par un rendement (nombre d'atomes éjectés par ion incident), ce rendement suit théoriquement la relation<sup>16,17</sup> :

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

Le facteur de proportionnalité  $A$  et l'énergie seuil ( $E_{\text{seuil}}$ ) dépendent du matériau, de l'état de la surface, de la masse de l'ion et de l'angle d'incidence des ions. Il faut cependant noter que les variations sont relativement faibles, rendant ainsi la gravure par pulvérisation physique peu sélective. La gravure en plasma de gaz rare est l'exemple type de gravure purement ionique et physique.

Les autres processus induits par les ions cités ci-dessus ne portent effets que par action combinée avec une attaque chimique (cf. I.3.2.3 de cette section).

La gravure physique présente le grand intérêt d'être **anisotrope** du fait de la directivité du flux d'ions. Cependant, elle souffre généralement d'une **absence de sélectivité** (faible différence entre les rendements de pulvérisation des différents matériaux couramment utilisés en micro-électronique) et peut induire dans les matériaux des dégradations conséquentes en raison de l'énergie assez élevée des particules incidentes.

### I.3.2.3. La gravure plasma.

La grande force de la gravure plasma est qu'elle combine les effets des gravures chimique et physique. Elle possède les qualités de ces deux procédés (anisotropie de gravure et sélectivité) tout en minimisant leurs inconvénients. En combinant ces deux types de gravure, les vitesses obtenues par plasma sont 10 à 30 fois supérieures aux vitesses obtenues par gravure chimique ou physique séparément, d'où l'intérêt d'utiliser les plasmas pour la fabrication des circuits intégrés.

La synergie ions (aspect physique du plasma)/ neutres (aspects chimique du plasma) se traduit par deux types de mécanismes de gravure :

- **La gravure chimique assistée par les ions ou gravure chimique réactive.**

Ce mécanisme de gravure a été évoqué la première fois par J. Coburn et H.F. Winters<sup>9</sup>. C'est un processus par lequel les ions accélèrent les cinétiques de gravure des étapes élémentaires de la gravure chimique :

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

- **La pulvérisation activée chimiquement ou gravure ionique réactive**

La gravure ionique réactive se situe à mi-chemin entre gravure physique et gravure chimique<sup>18</sup> : les ions, se neutralisant à l'approche de la surface du substrat<sup>19</sup> deviennent alors des neutres réactifs hautement énergétiques qui participent directement à la gravure chimique de l'échantillon. Elle ne peut avoir d'importance que si le flux d'ions sur la surface est comparable au flux de neutres, cette situation exige un plasma basse pression (1 à 10 mTorr) haute densité ( $10^{11}$  à  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>).

La gravure ionique réactive diffère de la gravure chimique réactive par le fait que les ions deviennent des neutres réactifs. Pour la gravure chimique réactive, les ions apportent seulement de l'énergie par bombardement mais ne réagissent pas avec le matériau gravé.

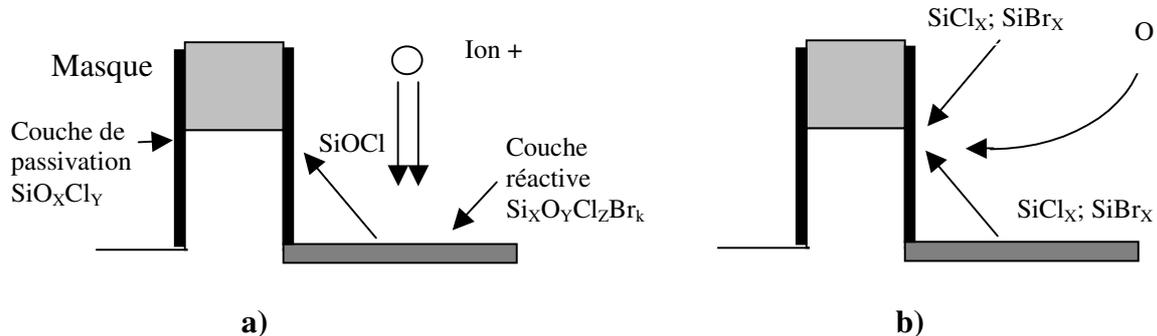
La gravure anisotrope du matériau est possible car les ions sont accélérés quasi perpendiculairement au substrat (grâce aux gaines électrostatiques, cf. chapitre VII, annexe 2). Cependant, la composante latérale de la gravure, due essentiellement à l'aspect chimique, n'est pas négligeable, et peut induire des distorsions dans les profils de gravure (cf. chapitre VII annexe3 sur les défauts induits par la gravure). Cette composante latérale de la gravure peut néanmoins être minimisée en jouant sur la chimie du plasma. En effet, en plus des ions et des neutres réactifs, le plasma peut aussi produire des molécules dites inhibitrices. Ces molécules peuvent alors s'adsorber sur les flancs des motifs en cours de gravure pour former une couche mince de passivation sur les flancs du matériau à graver et ainsi bloquer la gravure latérale, en isolant le matériau des espèces réactives du plasma.

La passivation (ou le blocage) des flancs, qui permet de limiter la gravure latérale des motifs par les espèces chimiquement réactives du plasma, peut provenir à la fois :

- de l'introduction intentionnelle d'espèces additionnelles dans le mélange gazeux du plasma afin de déposer une barrière protectrice sur les flancs des structures gravées. Par exemple, l'introduction de gaz fluorocarbonés (CF<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Br..) qui permettent la formation d'un dépôt du type polymère (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>) est souvent utilisé pour assurer l'anisotropie de gravure des trous de contacts en SiO<sub>2</sub><sup>20,21,22</sup>
- du dépôt de produits de gravure peu volatils par pulvérisation physique de l'échantillon à graver qui viennent se re-déposer.

Les mécanismes de formation des couches de passivation sur les flancs de la grille de silicium, gravé avec une chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ont fait l'objet de nombreux articles scientifiques<sup>23,24,25,26,27,28</sup>. Des analyses par XPS des flancs des motifs après gravure<sup>23,24,25</sup> indiquent que la nature chimique de ces couches est du type SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>, et qu'elle peut évoluer selon la nature du masque utilisé (masque dur ou masque résine<sup>24</sup>). De plus, il a été montré que ces couches sont d'autant plus épaisses que la densité d'oxygène dans le plasma est

importante. Partant de ces observations, deux types de mécanismes ont été proposés pour expliquer leur formation, comme indiqué sur la Figure I-9:



**Figure I-9 : Deux mécanismes possibles de formation des couches de passivation sur les flancs de la grille en silicium en chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>: (a) à gauche, pulvérisation de produits SiOCl du fond des tranchées et redépôt direct sur les flancs des motifs. (b) à droite: re-dépôt de produits de gravure volatils (SiCl<sub>x</sub>) provenant du plasma, suivi d'oxydation de ces produits sur les flancs.**

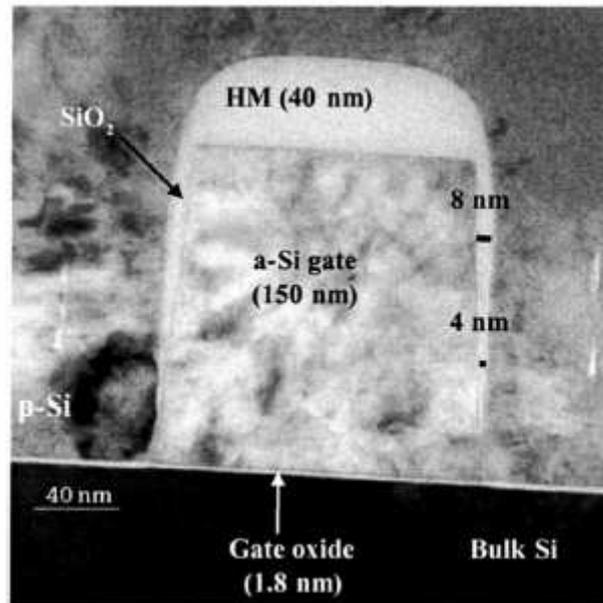
Dans le premier mécanisme<sup>23</sup>, la couche réactive qui se forme au fond des motifs sous la double influence du bombardement ionique et de l'adsorption d'atomes d'halogène, est pulvérisée par bombardement ionique. Parmi les produits de gravure résultant de ce mécanisme, des espèces de type SiOCl sont susceptibles de se re-déposer directement sur les flancs du motif menant à la croissance de la couche de passivation.

Dans le second mécanisme<sup>26,27</sup>, ce sont directement les produits de gravure du silicium (SiCl<sub>x</sub> et SiBr<sub>x</sub>) présents dans la phase gazeuse qui se re-déposent sur les flancs. Ce re-dépôt d'espèces SiCl<sub>x</sub> ne peut pas être considéré comme une couche de passivation protectrice car cette couche re-déposée peut elle-même être gravée par les atomes de chlore (Cl) et de brome (Br) issus du plasma. Cependant, les surfaces exposées au plasma sont également soumises à un flux d'oxygène atomique qui peut oxyder les produits SiCl<sub>x</sub>, SiBr<sub>x</sub> qui se re-déposent. Ces produits oxydés ne pouvant être gravés par Br ou Cl en l'absence de bombardement ionique, la couche peut ainsi croître.

Dans les deux cas, la couche de type SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> qui se forme sur les flancs des motifs bloque la composante de gravure latérale du silicium en isolant ce dernier des espèces réactives présentes dans le plasma. Il est probable que les deux mécanismes décrits ci-dessus cohabitent sans que l'on puisse facilement quantifier leurs contributions respectives.

De plus, ces couches se déposent également sur le masque en résine, qui va donc voir sa dimension nominale augmenter pendant la gravure, générant ainsi une pente marquée dans le silicium. Cette hypothèse est étayée par la différence de comportement des lignes isolées et des réseaux de lignes<sup>29</sup>. En effet, avec le mécanisme de passivation le plus couramment admis (Figure I-9 (b)), la vitesse de dépôt des couches de passivation est limitée par le flux d'oxygène atomique et le flux des produits de gravure du type SiCl<sub>x</sub> arrivant sur les flancs des motifs. Par conséquent, la vitesse de dépôt de la couche de passivation va dépendre du facteur de forme: dans les réseaux très denses, le faible angle solide de collection des espèces neutres aboutit à la formation de couches de passivation très fines, alors que dans les lignes isolées ces espèces sont collectées sous un fort angle solide conduisant à des couches de passivation plus épaisses sur les flancs du silicium. Ceci est parfaitement cohérent avec des observations qui indiquent une forte pente dans les lignes isolées, alors que les profils des réseaux sont anisotropes ou présentent même un léger « bowing » (c'est-à-dire un profil rentrant significatif de l'absence de couche de passivation ; cf. chapitre VII, annexe 3 sur les défauts

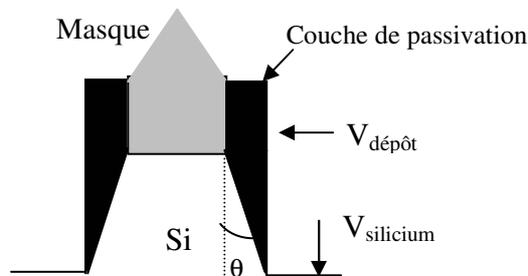
induits par la gravure). Cela est également cohérent avec des images TEM (cf. Figure I-10) extraites de la littérature<sup>25</sup>, et montrant que la couche est beaucoup plus épaisse au sommet qu'au pied de la grille (ce qui est logique, le sommet étant exposé au plasma beaucoup plus longtemps).



**Figure I-10 : Image TEM d'une grille en polysilicium après gravure en plasma HBr/O<sub>2</sub> et en utilisant un masque dur en SiO<sub>2</sub>**

Le mécanisme de gain dimensionnel proposé est résumé sur le schéma ci-dessous, et l'angle (la pente) observé est simplement donné géométriquement par:

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{V_{\text{dépôt}}}{V_{\text{Si}}} \right)$$



où  $V_{\text{dépôt}}$  est le taux de dépôt de la couche et  $V_{\text{Si}}$  la vitesse de gravure de la grille

Ce résultat a une conséquence importante : il montre l'existence d'une limitation majeure des procédés de gravure actuels pour la réalisation des transistors du futur. Puisque les gains dimensionnels observés actuellement sont au minimum de 10 nm (pour une épaisseur gravée de 75 à 100 nm, car le gain dimensionnel dépend effectivement de l'épaisseur gravée), même si nous disposions d'une lithographie ayant une résolution de 10 nm, nous ne serions pas capables de réaliser une grille de moins de 20 nm! Paradoxalement les couches de passivation qui permettent à la gravure plasma actuelle d'être anisotrope pourraient bien être une limitation à la gravure anisotrope des grilles nano-métriques du futur! Aussi partant de l'idée que les couches de passivation induisent de la pente aux petites dimensions, nous avons pensé que le meilleur moyen d'éviter ce genre de profil était de

développer de nouvelles chimies n'aboutissant pas à la formation de couches de passivation (cf. Chapitre V, section V.1.3).

**Pour résumer, la gravure anisotrope par plasma résulte de la synergie entre gravure chimique et physique, et d'une compétition entre gravure chimique par des neutres réactifs et dépôt de produits de gravure formant une couche de passivation.**

Plusieurs auteurs ont cherché à modéliser la gravure par plasma<sup>30,31,32,33</sup>.

### I.4. Les challenges de la microélectronique pour le « front-end ».

Les objectifs fixés par l'ITRS pour les générations futures de transistor sont de plus en plus contraignants. Le Tableau I-1 présente les principaux critères requis au niveau « front-end » pour les dix années à venir, dans le cas de circuits intégrés destinés à des microprocesseurs (les circuits intégrés destinés au mémoire DRAM sont légèrement moins exigeants au niveau de la dimension de la grille).

Année de production	2003	2004	2005	2007	2010	2013	2016
Génération technologique (nm)	100	90	80	65	45	32	22
Diamètre du substrat (mm)	200-300	200-300	300	300	300	300-450	450
Dimension imprimée par la lithographie (nm)	65	53	45	35	25	18	13
Dimension de la largeur de grille (nm)	45	37	32	25	18	13	9
Epaisseur de l'électrode de grille (nm)	45-90	37-64	32-64	25-50	18-36	13-26	9-18
Epaisseur d'oxyde de silicium (nm)	1.3	1.2	1.1	0.9	0.7	0.6	0.5

**Tableau I-1 : Exigences de la roadmap pour le « Front-end ».**

Le problème est qu'actuellement et pour les années à venir, les exigences en terme de dimension des grilles de transistors vont au delà des possibilités de la lithographie correspondant à chaque filière technologique. Ainsi, par exemple, en 2005, les dispositifs les plus avancés devront disposer de grille de largeur 32 nm alors que la lithographie ne pourra réaliser que des motifs de résine de 45 nm, si les difficultés rencontrées actuellement au niveau lithographique sont surmontées.

Ce problème de limitations lithographiques est contourné actuellement et certainement encore pour quelques années par l'introduction d'une étape supplémentaire dans le procédé classique de gravure grille, l'étape de réduction de cote résine (ou resist trimming). Cette étape fait l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de cette thèse, puisque c'est actuellement le moyen utilisé par les industriels pour obtenir des dimensions nominales inférieures à 30 nm.

A court terme (les cinq années à venir), les exigences de la roadmap en terme de miniaturisation seront certainement atteintes grâce à cette étape de réduction de cote résine (à moins que la lithographie ne progresse) et en poussant la technologie CMOS actuelle jusqu'à ses limites physiques. En effet, la miniaturisation engendre des effets parasites (effet canaux courts, déplétion de grille, courants de fuite...) intolérables pour le bon fonctionnement du CMOS. C'est ainsi qu'à moyen terme, il va falloir développer de nouveaux matériaux ou de

nouvelles architectures qui pourront répondre aux exigences de la roadmap (et ceci pour les vingt ans à venir). Mais, à long terme, que va devenir la microélectronique ?

## I.4.1. A court terme : réduire la taille des dispositifs

### I.4.1.1. Introduction

Comment répondre aux exigences de la roadmap pour les cinq années à venir ? C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. Comme déjà mentionné plus haut, nous nous sommes affranchis des limites lithographiques en introduisant une étape de gravure supplémentaire dans le procédé classique de gravure grille, l'étape de réduction de cote résine. Cette étape particulière a fait l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de cette thèse (cf Chapitre IV). Les autres différentes étapes nécessaires à la réalisation d'une grille sub-20 nm sont décrites Figure I-11 .

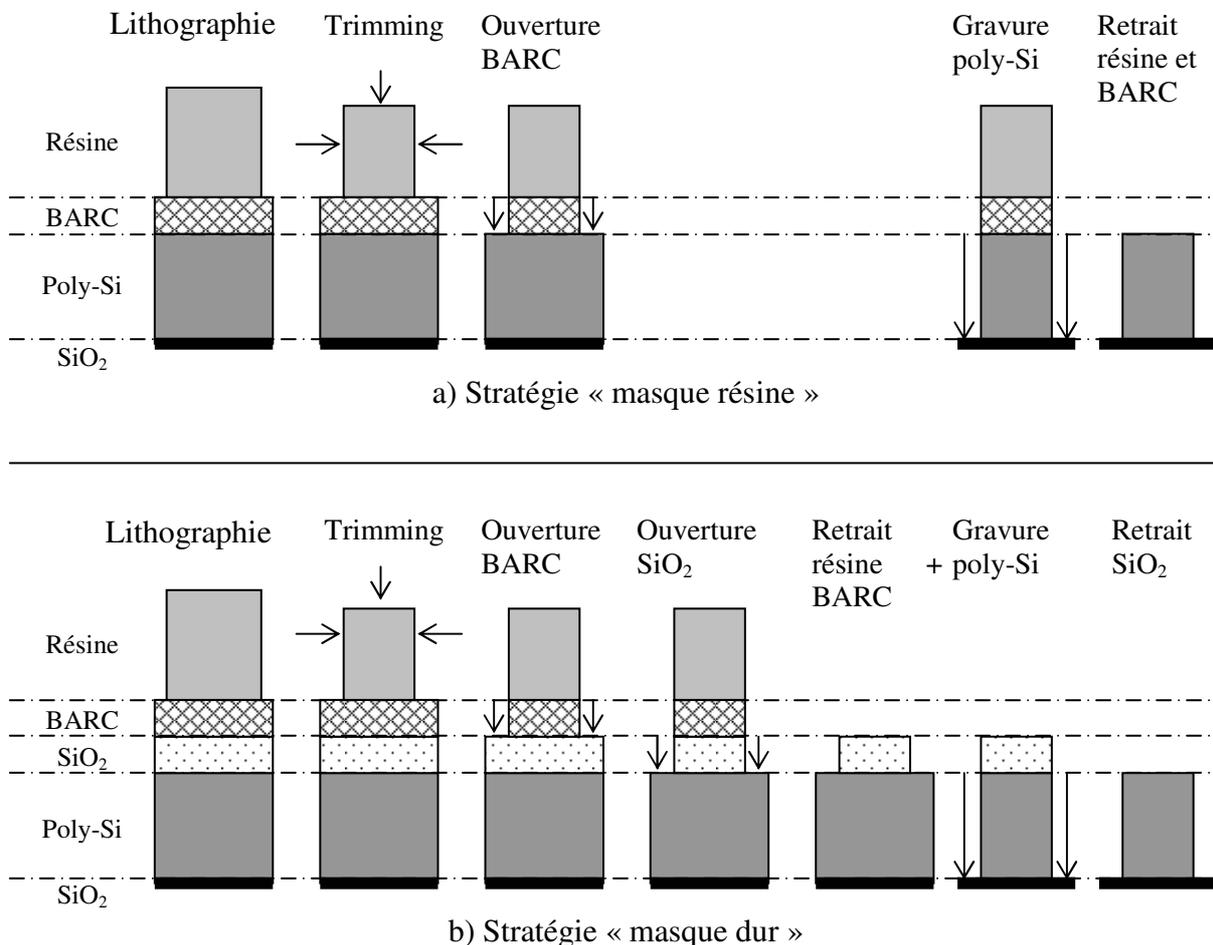


Figure I-11 : Etapes de fabrication d'une grille en polysilicium (a) avec un masque résine, (b) avec un masque dur.

Le principe de base de la réalisation d'une grille de transistor est nommé « approche top-down ». Cette approche « top-down » consiste à réaliser un masque dans un matériau X et de transférer ensuite les motifs de ce masque dans le matériau à graver. Dans le

cas de la réalisation des grilles en polysilicium, ce principe est utilisé pour transférer les motifs du masque dans des empilements complexes de différents matériaux. On trouve aujourd'hui deux stratégies différentes pour graver la grille en silicium : la stratégie masque résine ou masque dur. Les Figure I-11 a) et b) résumant les différentes étapes lors de la gravure des grilles en polysilicium dans chaque cas (le cas masque dur est traité ici avec un masque en oxyde de silicium).

La différence entre les deux approches est la nature du masque utilisé lors de la gravure du poly-silicium. Dans le cas masque résine, on utilise directement la résine comme masque alors que dans le cas masque dur, les motifs obtenus sont d'abord transférés dans une couche plus sélective vis-à-vis du silicium qui servira ensuite de masque à la gravure du polysilicium. Les épaisseurs des couches sont de l'ordre de 2 nm pour l'oxyde de grille, 100 à 75 nm pour le poly-Silicium, 40 nm pour le masque dur en SiO<sub>2</sub>, 51 nm pour le BARC (épaisseur calculée en fonction de la longueur d'onde d'insolation de la résine et de l'indice optique du BARC) et 420 nm pour la résine (lithographie 248 nm). Ces deux stratégies ont été utilisées et comparées dans ce travail de thèse (cf chapitre V.1.3).

### a) La lithographie

Cette étape permet d'imprimer dans la résine les motifs qui seront ensuite transférés dans les autres matériaux. Elle comprend une étape d'insolation à travers un masque, puis de révélation chimique de la résine (cf. Figure I-12). A l'issue de l'étape de lithographie, le polysilicium se retrouve recouvert d'un masque en résine reproduisant les motifs désirés.

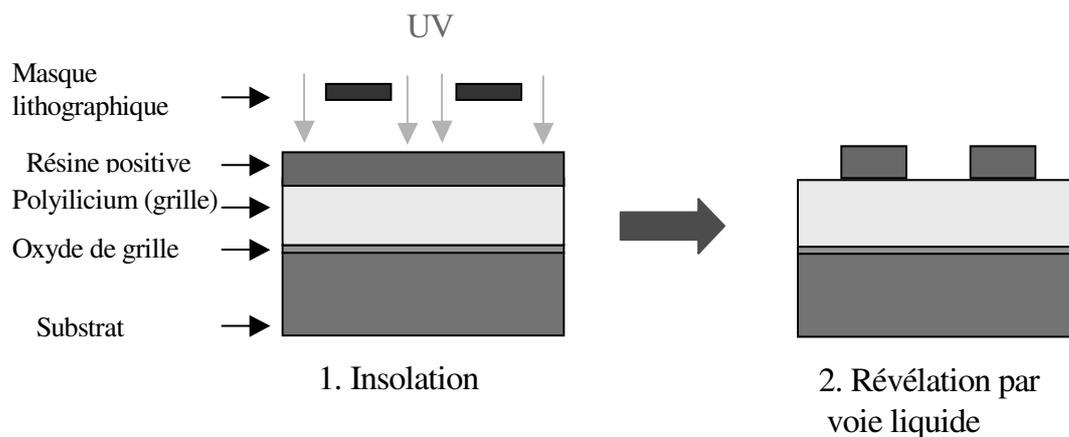


Figure I-12 : Schéma de principe de la photolithographie.

Il existe deux types de lithographie à notre disposition, dans l'environnement du LETI : la photolithographie et la lithographie par faisceau électronique (ou « e-beam »).

La photolithographie est la méthode utilisée aujourd'hui en production industrielle. Elle consiste à imprimer des motifs dans une résine photosensible à l'aide d'une longueur d'onde monochromatique. La résine photosensible est insolée à travers un masque en quartz dont certaines zones sont protégées par une couche de chrome imperméable au rayonnement monochromatique. Les zones de résine insolées subissent des modifications chimiques qui les différencient des zones non insolées. Ainsi, suivant la polarité de la résine (négative ou positive), les zones insolées (cas résine positive) ou les zones non insolées (cas résine négative) sont ensuite retirées par voie humide de manière sélective. La présence d'une couche anti-réfléchissante (BARC) est nécessaire avec ce type de lithographie pour limiter les rugosités de flanc des motifs de résine. En effet, lors de l'insolation de la résine sans BARC,

les faisceaux réfléchis d'une part au niveau de la surface de la résine et d'autre part au niveau de l'interface résine-matériau sous-jacent (par ex. : silicium) interfèrent de manière constructive et destructive. Ce qui implique que sur les flancs des motifs de résine, des zones ont vu des interférences constructives et sont donc insolées, alors que d'autres zones ont vu des interférences destructives et ne sont donc pas insolées. La conséquence directe est que lors de la révélation chimique, les flancs de résine présentent une certaine rugosité périodique. Le BARC permet d'absorber en grande partie le rayonnement monochromatique incident et, ainsi éviter la rugosité sur les flancs des motifs de résine.

Actuellement, la photolithographie est réalisée à une longueur d'onde de 193 nm (permettant l'obtention de motifs isolés de 90-100 nm) qui fait suite à la génération à 248 nm (conduisant à des résolutions de l'ordre de 150 nm). Le développement de nouveaux procédés lithographiques qui permettraient d'atteindre des résolutions inférieures à 50 nm, comme la lithographie 157 nm, ou la lithographie extrême UV ou encore la lithographie par immersion coûte très cher à l'industrie microélectronique. A chaque génération de dispositifs, il faut développer de nouvelles résines, de nouveaux masques, et des nouveaux appareils d'exposition (cf. section IV.1.1 du chapitre IV).

Contrairement à la photolithographie, la lithographie par faisceau électronique permet l'écriture directe des motifs dans le matériau polymère qui sert de masque à la gravure. Le bombardement électronique modifie les caractéristiques chimiques du matériau. Deux types de matériaux sont actuellement utilisés pour ce type de lithographie : des résines à amplification chimique négative (polymère organique) ou un polymère minéral dont le monomère de base est constitué de silicium, d'oxygène, et d'hydrogène (on parle alors de lithographie FOX). L'avantage de ce matériau inorganique est que l'on peut obtenir de meilleures résolutions (20 nm pour un motif isolé) que dans le cas de l'utilisation d'une résine négative à amplification chimique (40 nm pour un motif isolé). L'autre atout est que l'insolation de la résine FOX permet d'obtenir après recuit un masque dur du type SiO<sub>2</sub> compatible avec les exigences de sélectivité de la gravure du silicium sur un oxyde ultra-mince. L'inconvénient de la lithographie FOX est qu'elle requiert des temps d'écriture par faisceaux d'électrons encore plus longs que dans le cas classique de lithographie e-beam utilisant des résines organiques (ceci parce que les électrons doivent briser des liaisons du type Si-H plus résistantes que des liaisons C-H ou O-H présentes dans le polymère organique). N'étant pas soumise aux mêmes contraintes de réflexion de la lumière au niveau des interfaces entre les différentes couches, il n'est pas nécessaire dans ce cas d'utiliser une couche anti-réfléctive (BARC). Ce type de lithographie permet de développer et surtout d'étudier des procédés pour des générations avancées de grilles en poly-Silicium tout en s'affranchissant des problèmes liés aux précédentes étapes de gravure (resist trimming et ouverture BARC). La lithographie par faisceau électronique est une technique très lente qui n'est pour l'instant pas assez performante en terme de production pour être industrialisée.

### **b) Le « resist trimming » ou étape de réduction de cote résine.**

Première étape dans la fabrication de grilles de dimension inférieure à 50 nm, l'étape de réduction de cote résine ou « resist trimming » a été rendue nécessaire car les photo-répétiteurs actuels à 193 nm ne permettent pas de réaliser des motifs aux dimensions imposées dans l'industrie. Cette étape consiste à consommer latéralement et verticalement les motifs de résine afin de réduire leurs dimensions. On utilise pour cela des chimies à base d'oxygène développées dans les mêmes réacteurs que ceux utilisés pour la gravure du poly-silicium. Les vitesses typiques de consommation sont de l'ordre de 2 nm/sec. Des dimensions de motifs de 40 nm peuvent aisément être obtenues à partir de motifs de dimension initiale de 100 nm définis par l'étape de photolithographie.

Cette étape est actuellement incontournable si l'on veut élaborer des grilles de dimension sub-20 nm, c'est pourquoi le chapitre IV lui est entièrement dédié dans le cadre de cette thèse.

### c) La gravure du « BARC »

Nécessaire à l'étape de photolithographie, cette couche anti-réfléctive doit être gravée afin de déboucher sur le poly-silicium (dans le cas d'une stratégie avec masque résine) ou sur la couche d'oxyde de silicium (dans le cas d'une stratégie avec masque dur). Classiquement on utilise lors de cette étape des chimies du type  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  ou  $\text{CF}_4$ .

### d) La gravure du masque dur

Dans le cas d'une stratégie avec masque dur, il nous faut transférer les motifs de la résine dans la couche en  $\text{SiO}_2$  qui servira de masque lors de la gravure du poly-silicium. Dans notre cas, cette couche est une couche d'oxyde de silicium déposé par PECVD ou PACVD (Plasma Enhanced - ou Assisted - Chemical Vapor Deposition = dépôt en phase vapeur assisté par plasma). Nous utilisons ici un procédé avec un bombardement ionique très énergétique en chimie fluoro-carbonée ( $\text{CF}_4$  ou  $\text{CF}_4/\text{Ar}$ ). Cette étape est cependant mal maîtrisée aujourd'hui et les problèmes d'élargissement des dimensions sont importants.

### e) La gravure du poly-silicium

La gravure du poly-silicium est l'étape principale dans la réalisation des grilles de transistor CMOS. En effet, c'est le profil final de cette grille qui va déterminer en partie les caractéristiques électriques du dispositif final.

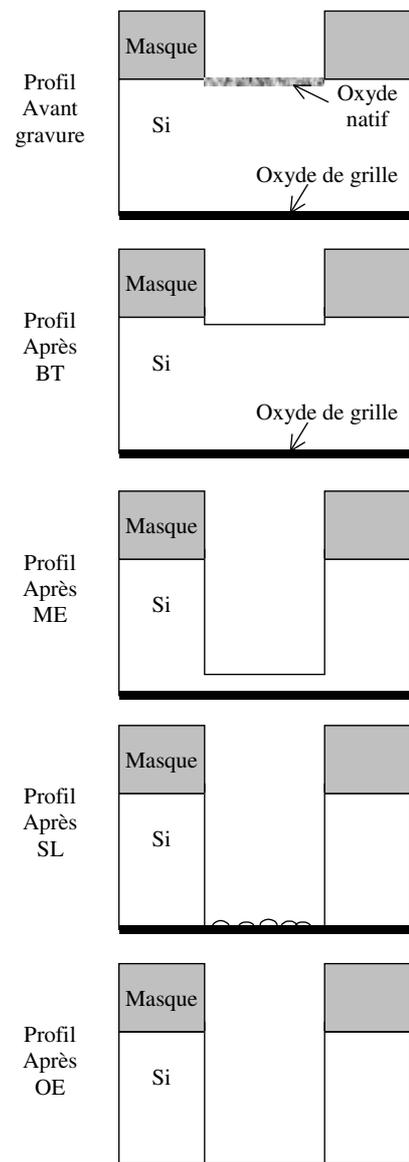
Cette gravure est réalisée aujourd'hui en quatre étapes successives qui sont : le perçage de l'oxyde natif « BreakThrough » (BT), la gravure principale (ou « Main Etch » : ME), l'atterrissage sur l'oxyde « Soft Landing :SL » et la sur-gravure (ou « Over-Etch » : OE).

Ces différentes étapes sont résumées ci-contre.

Le rôle du BT est la destruction de l'oxyde natif en surface du silicium, oxyde natif qui s'est formé soit pendant le transport entre les étapes de lithographie et de gravure, soit lors du retrait par plasma d'oxygène de la résine et de la couche anti-réfléctive. C'est une étape de typiquement 5 secondes en chimie  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  difficile à étudier car les outils de métrologie ne sont pas assez sensibles pour observer le profil de gravure après cette étape.

L'étape de gravure principale consiste à graver en grande partie la grille et à s'arrêter peu avant de déboucher sur l'oxyde de silicium (15nm de l'oxyde environ). On utilise aujourd'hui des chimies halogénées telle que  $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$  ou  $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{CF}_4$ .

L'étape d'atterrissage sur l'oxyde a été introduite récemment car il a été démontré qu'un procédé de gravure principale classique pouvait détruire l'oxyde grille et entraîner une consommation du silicium sous-



jacent<sup>34</sup>. Cette étape a donc été introduite afin de protéger l'oxyde de grille lorsque le plasma arrive dessus. Il utilise une chimie sans fluor du type HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et les paramètres du plasma sont ajustés pour obtenir un bombardement ionique de faible énergie.

Quant à l'étape de surgravure, elle permet de terminer la gravure des résidus de silicium sur l'oxyde de grille. La chimie du plasma est HBr/O<sub>2</sub> et le bombardement ionique est peu énergétique.

### f) Le retrait du masque

En ce qui concerne le retrait de la résine et du BARC, cette étape, également appelée « stripping », consiste à retirer, sélectivement vis-à-vis de l'oxyde de silicium ou du polysilicium, la résine et la couche d'anti-réfléctif. Cette étape est généralement réalisée par voie « sèche » avec un plasma d'oxygène pur dans un réacteur à source inductive telle que celui présentée au Chapitre II.

Pour ce qui est du retrait du masque dur, la seule voie possible est l'utilisation de bains chimiques. Par exemple, les masques en oxyde de silicium sont retirés dans une solution d'acide fluorhydrique dilué à quelques %. Ce bain liquide HF est aussi utilisé pour retirer les couches de passivation du type SiOCl qui se forment sur les flancs du silicium.

### I.4.1.2. Difficultés

Toute la difficulté de l'élaboration de la grille de transistor sub-20 nm réside dans la maîtrise des différents procédés de gravure par plasma utilisés pour chacune des étapes, le but final étant de répondre aux exigences de la roadmap en terme de contrôle dimensionnel : la dimension finale de la grille après gravure complète de l'empilement de matériaux qui la constituent doit correspondre à la dimension définie après l'étape de réduction de cote résine avec une tolérance de 10%, et ce pour les différentes structures (denses et isolées) présentes sur le substrat.

Pour chaque étape de gravure (ouverture BARC, ouverture masque dur, et gravure grille), on peut définir un CD<sub>bias</sub>. Le CD<sub>bias</sub> total, noté CD<sub>bias</sub><sup>Total</sup> est la somme de toutes les étapes et ne doit pas dépasser +/- 10% de la dimension critique obtenue après le procédé de réduction de cote résine (notée CD<sub>initial</sub> (après procédé de réduction de cote résine)) :

$$CD_{bias}^{Total} = CD_{final} \text{ (après gravure grille)} - CD_{initial} \text{ (après réduction de cote résine)} = CD_{bias}^{BARC} + CD_{bias}^{HM} + CD_{bias}^{grille}$$

De plus, pour chaque étape de gravure (resist trimming, ouverture BARC, ouverture masque dur, et gravure grille), on peut définir un CD<sub>μloading</sub> (différence de CD<sub>bias</sub> entre les structures denses et isolées), le CD<sub>μloading</sub> total, noté CD<sub>μloading</sub><sup>Total</sup> étant la somme des CD<sub>μloading</sub> de chaque étape :

$$CD_{\mu loading}^{Total} = CD_{\mu loading}^{RT} + CD_{\mu loading}^{BARC} + CD_{\mu loading}^{HM} + CD_{\mu loading}^{grille}$$

La tolérance sur le CD<sub>μloading</sub> total est identique à celle du CD<sub>bias</sub> total.

Un moyen de répondre aux exigences de la roadmap est de jouer sur les différentes étapes du procédé de gravure grille complet, qui selon les conditions plasma peuvent présenter des CD<sub>bias</sub> et des CD<sub>μloading</sub> négatifs ou positifs. En combinant des étapes de gravure complémentaires (par ex. : l'une présentant un CD<sub>bias</sub> négatif, l'autre positif), il est possible de réaliser des structures de grille denses et isolées aux dimensions voulues.

Un autre défi est l'arrêt du procédé de gravure grille sur un oxyde encore plus fins (0.8 à 1.3 nm) sans le percer.

Ce sont ces problèmes que nous avons essayé de résoudre dans le cadre de cette thèse.

### I.4.2. A moyen terme : changer les matériaux et les architectures de la technologie CMOS actuelle.

La miniaturisation du transistor MOS possède cependant des limites physiques incontournables avec les architectures et matériaux actuels.

#### I.4.2.1. De nouveaux matériaux

Les lois d'échelle qui imposent la miniaturisation de la taille de la grille imposent également la diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille du même facteur. Or, à partir d'une épaisseur minimale, les électrons traversent l'oxyde de grille par effet tunnel. L'augmentation du courant tunnel varie de façon exponentielle avec la diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille. Par exemple, pour une tension de grille de 1 V, la perte de courant passe de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> pour 3 nm de SiO<sub>2</sub> à 10 A/cm<sup>2</sup> pour 1,5 nm. Cependant à cause de la rugosité de l'interface Si/SiO<sub>2</sub>, l'épaisseur limite pratique est estimée à 1,2 nm. L'ITRS montre que cette dimension sera atteinte vers 2005 (cf. Tableau I-1).

Une réduction en dimension de l'oxyde en-dessous de 1,2 nm ne lui permet donc plus de jouer correctement son rôle d'isolant. De plus, à de telles épaisseurs, la durée de vie de l'oxyde de grille a tendance à diminuer fortement, compromettant la fiabilité des transistors. Aux vues des problèmes rencontrés par la diminution drastique de l'épaisseur d'oxyde, l'idée est de le remplacer par des diélectriques à haute permittivité ou encore appelés « high-K ». En effet, de par leur constante diélectrique élevée, ces matériaux présentent une épaisseur physique plus élevée qu'un oxyde de silicium pour une capacité équivalente. Rappelons l'expression de la capacité surfacique  $C_i$  d'un matériau I de permittivité  $\epsilon_{ri}$ , d'épaisseur  $d_i$ ,

$$\text{(avec } \epsilon_0, \text{ la permittivité du vide) : } C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ri}}{d_i}$$

L'utilisation d'un nouveau matériau comme oxyde de grille, de capacité surfacique identique à celle obtenue avec le SiO<sub>2</sub> permet d'écrire, d'après l'expression de la capacité:

$$C = \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2} \epsilon_0}{d_{\text{SiO}_2}} = \frac{\epsilon_{\text{mat}} \epsilon_0}{d_{\text{mat}}}$$

$\epsilon_{\text{SiO}_2}$  : constante diélectrique relative de SiO<sub>2</sub> égale à 3,9  
 $d_{\text{SiO}_2}$  : épaisseur de SiO<sub>2</sub> en nm  
 $\epsilon_{\text{mat}}$  : constante diélectrique relative du matériau  
 $d_{\text{mat}}$  : épaisseur du matériau en nm

soit :

$$\frac{d_{\text{mat}}}{d_{\text{SiO}_2}} = \frac{\epsilon_{\text{mat}}}{\epsilon_{\text{SiO}_2}}$$

D'après le rapport ci-dessus, l'utilisation d'un diélectrique de permittivité quatre fois plus grande ( $\epsilon_{\text{mat}}=16$ ) que le SiO<sub>2</sub> permettrait d'obtenir la même valeur de capacité qu'un

oxyde de grille en  $\text{SiO}_2$ , mais le nouveau matériau aurait une épaisseur quatre fois plus grande que celle du  $\text{SiO}_2$  limitant ainsi les courants de fuite. Les études actuelles s'orientent vers des diélectriques ayant une permittivité de l'ordre de 20 comme l'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  ( $\epsilon=20-25$ ), l'oxyde d'hafnium  $\text{HfO}_2$  ( $\epsilon=20-25$ ), et l'oxyde d'Yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon=11-15$ ). Les recherches s'orientent surtout actuellement vers le  $\text{HfO}_2$  considéré comme « Si-friendly », c'est-à-dire thermodynamiquement stable vis-à-vis du silicium.

Parallèlement, le matériau de grille actuellement en polysilicium dopé touche à ses limites. En effet, lors de l'application de la tension de grille une zone de déplétion (appauvrissement en charges mobiles) est créée à l'interface grille/oxyde de grille, ce qui crée une capacité parasite en série avec la capacité de l'oxyde de grille. Ceci a pour conséquence d'altérer le couplage grille/substrat (ie tout se passe comme si la capacité de l'oxyde était diminuée par rapport à ce qu'elle vaut vraiment), et donc d'altérer le courant de saturation du transistor (directement proportionnel à la capacité de l'oxyde). Un moyen de limiter la déplétion de la grille semi-conductrice est d'augmenter la densité d'impuretés dopantes à l'interface avec l'oxyde. Le problème de l'augmentation des doses d'implantation est la pénétration des dopants à travers l'oxyde de grille (particulièrement pour les dispositifs PMOS dopés au bore). Cependant, l'utilisation d'oxyde de grille nitruré a permis de réduire la diffusion des dopants à travers l'oxyde de grille.

Le moyen radical de s'affranchir du phénomène de déplétion de grille est de revenir à l'utilisation d'une grille métallique. Non seulement, elle présente des caractéristiques intrinsèques de plus en plus recherchées pour le transistor MOS ultime, mais aussi son intégration avec les matériaux high-k (candidats potentiels pour l'oxyde de grille) semble plus aisée que pour le polysilicium. Une autre raison de s'orienter vers la grille métal est la résistivité trop élevée de la grille en polysilicium dopée avec la réduction de la taille des grilles, ce qui peut devenir très gênant pour les applications haute-fréquence. Plusieurs candidats métalliques sont possibles pour remplacer la grille en silicium : le tungstène W, le nitrure de titane  $\text{TiN}$ , le nitrure de Tantale  $\text{TaN}$  ou même des siliciures ( $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ...)

Même si l'introduction de nouveaux matériaux de grille ou d'oxyde de grille permet de s'affranchir des limites intrinsèques de la technologie silicium, d'autres problèmes vont survenir. Toute la difficulté de l'utilisation de ces nouveaux matériaux réside dans leur possibilité d'être intégrés et de leur compatibilité avec les autres matériaux utilisés (est-ce qu'une grille métallique est thermodynamiquement stable sur l'oxyde de grille choisi aux températures utilisées en microélectronique ?) et les autres étapes d'élaboration du circuit intégré (par exemple, est-ce que la grille métallique peut supporter des recuits d'activation des dopants source/drain à  $1000^\circ\text{C}$  ?). De plus, changer de matériaux implique la mise au point de nouveaux procédés de dépôt et de gravure.

La mise en place de tous ces nouveaux matériaux laisse encore une bonne quinzaine d'années d'existence au transistor MOS avec une grille en polysilicium comme moyen d'intégration ultra-haute densité la plus compétitive.

### I.4.2.2. De nouvelles architectures

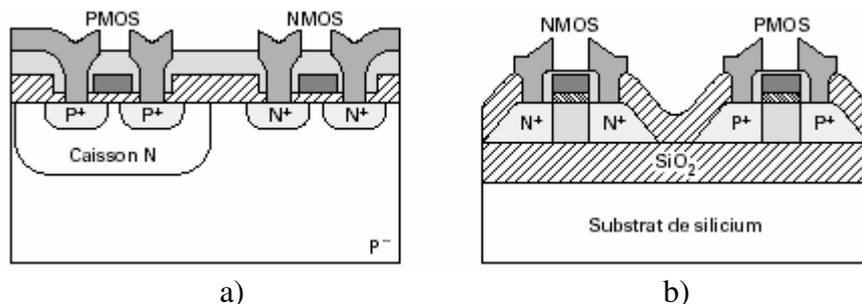
La diminution de la dimension du canal entraîne ce qu'on appelle des effets de canaux courts. Lorsqu'on diminue la taille du canal, on réduit la distance source/drain, ce qui conduit à la superposition des zones de charges d'espaces des deux jonctions source/canal et canal/source, dont le rôle est d'éviter le passage d'un courant de fuite entre les caissons et le substrat. Ceci a comme conséquence de diminuer la barrière de potentiel qui empêchent les

électrons de passer de la source au drain. L'affaissement de la barrière de potentiel permet donc le passage de porteurs de charges de la source au drain bien qu'aucune tension ne soit appliquée sur la grille : ceci modifie terriblement les caractéristiques du transistor MOS.

Pour résumer, les effets de canal court tendent à détériorer la commande de la grille avec, pour conséquence, une forte augmentation du courant à l'état bloqué. Ce phénomène est encore amplifié quand une tension est appliquée au drain (effet DIBL, Drain Induced Barrier Lowering).

Ce phénomène de canaux courts peut être minimisé en diminuant l'épaisseur de l'oxyde de grille (mais on atteint déjà les limites), ou en augmentant le dopage du substrat (mais ceci n'est possible que jusqu'à une concentration limite qui est de l'ordre de une impureté pour 10000 atomes de silicium) ou encore en diminuant la profondeur des jonctions (la limite réside dans les techniques d'implantation).

Un moyen de s'affranchir radicalement de ces effets de canaux courts est d'adopter une nouvelle architecture du transistor. La technologie CMOS classique utilise un substrat massif en silicium. Une nouvelle technique est de réaliser le transistor sur un isolant (oxyde de silicium) : on parle alors de transistors sur substrat SOI<sup>35</sup> (Silicone On Insulation). L'architecture de ces deux types de transistor est illustrée Figure I-13.



**Figure I-13 : Comparaison de l'architecture d'un transistor MOS (a) sur substrat massif de silicium et (b) sur SOI.**

Les substrats SOI de base sont constitués d'une couche épaisse d'oxyde de silicium sur du silicium massif et enterré sous une autre couche de silicium qui constitue le matériau de grille (selon l'épaisseur de cette couche de silicium, on parle de technologie partiellement déplétée (400nm) ou complètement déplétée (10-20 nm)).

Grâce à ce nouveau type de substrat, il n'est plus nécessaire d'isoler les différentes zones actives par la gravure de tranchées peu profondes dans le silicium massif (étape STI), les zones actives sont directement gravées dans la couche de silicium en s'arrêtant sur l'oxyde enterré. Cette architecture permet d'obtenir un isolement total des transistors, un meilleur contrôle des effets de canaux courts (profondeur de la jonction est limitée à l'épaisseur du film de silicium sur l'oxyde), une réduction des capacités des jonctions (dispositif plus rapide) et une suppression des fuites des jonctions.

La technologie SOI est déjà relativement mûre et jouera certainement un rôle important dans la microélectronique du futur car elle présente des caractéristiques très prometteuses en terme de performance et d'intégration ultime. Cependant, certains problèmes doivent être résolus avant son utilisation : des effets parasites propres (auto-échauffement, effet de porteurs chauds, claquage prématuré...), mais surtout des problèmes de conception. En effet, le premier défi est la production en masse de substrat SOI avec de larges diamètres et un coût raisonnable (au plus 2 à 3 fois supérieur à un substrat de silicium massif), et le deuxième défi est de repenser l'organisation des éléments actifs sur ce nouveau substrat et de créer une bibliothèque CAO dédiée au SOI.

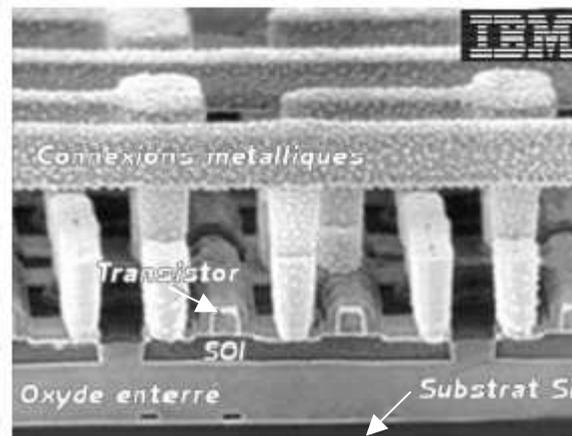


Figure I-14 :Circuit IBM CMOS en technologie SOI <sup>36</sup>

Outre ses avantages dans la limitation des effets de canaux courts, la technologie SOI a aussi favorisé l'émergence d'architectures dans lesquelles le canal de conduction du transistor est commandé par la même tension de grille sur deux, trois, voire quatre côtés (un schéma de principe du transistor à double grille est présenté en Figure I-15).

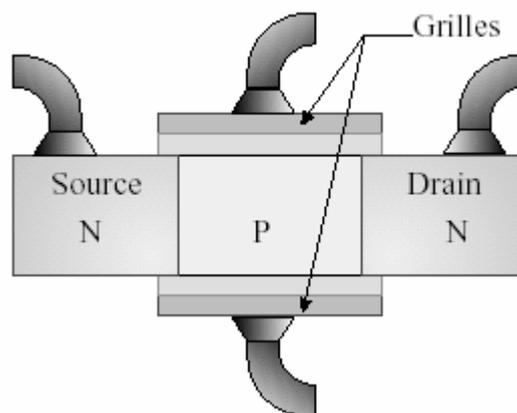


Figure I-15 :Schéma de principe d'un transistor double grille

L'idée repose sur le fait que, si l'épaisseur du film actif de silicium entre les différentes grilles est suffisamment faible, la tension de grille peut commander le volume global de silicium entre la source et le drain. La conduction s'effectuant alors de manière volumique et non plus surfacique, on s'attend à des effets avantageux pour la valeur du courant de saturation. De plus, la prise de contrôle du canal se révélant plus importante, on s'affranchit des effets de canal court liés à l'influence de la tension de drain : la diminution drastique de l'épaisseur d'isolant devient moins cruciale.

Les transistors à architecture à grilles multiples font l'objet actuellement de recherches intenses, tant en ce qui concerne la modélisation que la réalisation. Les dimensions de la zone active étant réduites à moins de quelques dizaines de nanomètres dans toutes les directions, beaucoup de questions se posent sur la physique du transport dans ces dispositifs : importance du transport balistique<sup>37</sup> ou par effet tunnel<sup>38</sup> entre source et drain,... Le point noir de ces dispositifs réside, bien entendu, dans leur fabrication qui nécessite la mise en œuvre de procédés plus que délicats.

### I.4.3. A long terme :

On aura compris que la microélectronique " silicium " va encore largement progresser et permettra l'écllosion de multiples applications nouvelles. Malheureusement il va bien falloir trouver un remplaçant quand ses limites seront effectivement atteintes d'ici une vingtaine d'année. Qu'en est-il de l'électronique moléculaire, dont les molécules ayant des fonctionnalités semblables à celles des composants semiconducteurs permettraient d'atteindre la miniaturisation ultime ? De l'ordinateur optique grâce à la maîtrise des propriétés des cristaux photoniques ? De la nanoélectronique ? Plusieurs projets futuristes émergent déjà depuis quelques années pour préparer le remplacement de la microélectronique telle qu'elle est conçue actuellement.

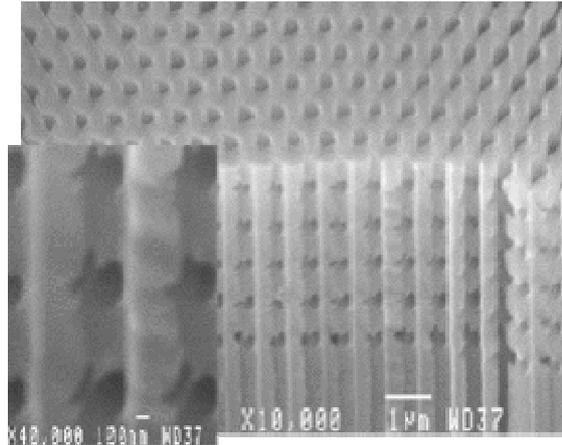
#### I.4.3.1. L'ordinateur optique

Sur le plan du transport de l'information, c'est la vitesse des électrons, dans les fils métalliques et dans les éléments semiconducteurs, qui limite le rendement à haut débit. Alors, pourrait-on utiliser un « moyen de transport » plus rapide que les électrons ? La lumière, évidemment, car sa vitesse est environ 1000 fois plus grande que la vitesse de dérive maximale des électrons dans les solides ! De plus, la lumière ne requiert pas de fils : des lentilles, des prismes et des miroirs feraient parvenir la lumière d'une puce à l'autre ! Voilà le grand principe de l'ordinateur optique<sup>39</sup>.

Outre sa vitesse extrême, l'utilisation de la lumière comporte plusieurs avantages. Entre autres, les photons n'interagissent pas les uns avec les autres. Cette particularité de la lumière signifie qu'aucune interférence ne sera créée, même si plusieurs rayons lumineux s'entrecroisent. Ainsi, on pourrait transmettre une multitude de données par une multitude de rayons lumineux, et ce, dans un tout petit espace, sans détruire l'information véhiculée. De plus, comme la lumière n'exige pas de support physique, les bits pourraient voyager, par l'intermédiaire des photons, directement dans l'air. En supposant que l'on puisse intégrer toutes les composantes optiques dans des circuits de dimensions comparables aux puces électroniques, il serait possible d'envoyer mille fois plus de bits à la seconde qu'avec un ordinateur actuel !

Au début des recherches en informatique optique, les scientifiques voulaient créer un ordinateur fonctionnant entièrement à l'aide de l'optique, c'est-à-dire que le transport et le traitement des données seraient assurés par des dispositifs optiques. Toutefois, les puces électroniques sont devenues tellement performantes au niveau du traitement de l'information, que les chercheurs optent maintenant pour un ordinateur hybride. Ainsi, l'ordinateur opto-électronique du futur bénéficiera autant de la qualité des puces électroniques déjà existantes que des avantages découlant du transport optique de l'information entre ces puces.

Une question subsiste cependant : comment contrôler la lumière ? Depuis une trentaine d'année, les chercheurs essaient de fabriquer des dispositifs microscopiques qui leur permettent de guider, capter, piéger ou filtrer la lumière. Dans cet optique, les cristaux photoniques semblent être de bons candidats. (découverts en 1987 par l'américain Eli Yablonovitch). Constitués d'empilements réguliers d'atomes, élaborés le plus simplement en perçant de minuscules trous périodiques dans un semi-conducteur, ces cristaux peuvent guider la lumière sans aucune perte (cf. Figure I-16). Il suffit pour cela d'y créer une voie que les photons seront obligés de suivre. S'ils ont la bonne longueur d'onde, ils ne pourront jamais s'écarter du chemin, étant incapables de se propager au-delà des parois. Non contents de diriger la lumière, ces cristaux peuvent aussi la filtrer – puisqu'ils interdisent certaines longueurs d'onde – et la confiner.



**Figure I-16 : Cristal photonique tridimensionnel en silicium<sup>40</sup>**

Toutes ces caractéristiques font que les cristaux photoniques constituent une voie intéressante pour la réalisation de micro-composants optiques ou de circuits intégrés photoniques. Ils pourraient constituer la base des futures interconnexions optiques en microélectronique.

### I.4.3.2. L'électronique moléculaire

Les performances en microélectronique étant actuellement régies par la miniaturisation des composants d'une puce électronique, quoi de plus naturel que de s'orienter vers des composants moléculaires voire atomiques! L'idée est donc de remplacer peu à peu les microcomposants par des homologues moléculaires<sup>41,42</sup> de taille nanométrique qui rempliraient les mêmes fonctions. Si la fabrication atome par atome de nanocomposants est possible grâce à des outils comme le STM, elle n'est pas reproductible à l'échelle industrielle : trop longue, trop chère...D'où la piste de l'auto-assemblage sur laquelle se sont lancés les chercheurs. À défaut de construire un circuit et ses nano-composants, ils envisagent la conception d'entités moléculaires dotées de fonctions électroniques et capables de s'organiser entre elles toutes seules. Pour les fabriquer, les scientifiques disposent de quatre briques de base aux qualités diverses : les molécules de synthèse sont faciles à obtenir, les biomolécules comme l'ADN existent déjà, les nanoparticules métalliques ou semi-conductrices sont robustes, tout comme les nanotubes de carbone qui, en plus, supportent bien les traitements thermiques. Même avec ces bons matériaux, les constructions en sont toujours au stade de l'ébauche car toutes les étapes de fabrication d'un éventuel dispositif moléculaire posent problème.

La première difficulté est de créer des matériaux et des assemblages de matériaux moléculaires capables de fournir les fonctions simples utilisées en électronique, en optique ou en optoélectronique. Il s'agit donc de faire des conducteurs, isolants, semiconducteurs, émetteurs de lumière, matériaux non linéaires, capteurs chimiques... Il existe quelques réalisations prometteuses de l'électronique moléculaire parmi lesquelles des diodes<sup>43</sup>, des interrupteurs, des transistors<sup>44,45</sup>, des mémoires (cf. Figure I-17)<sup>46</sup>.

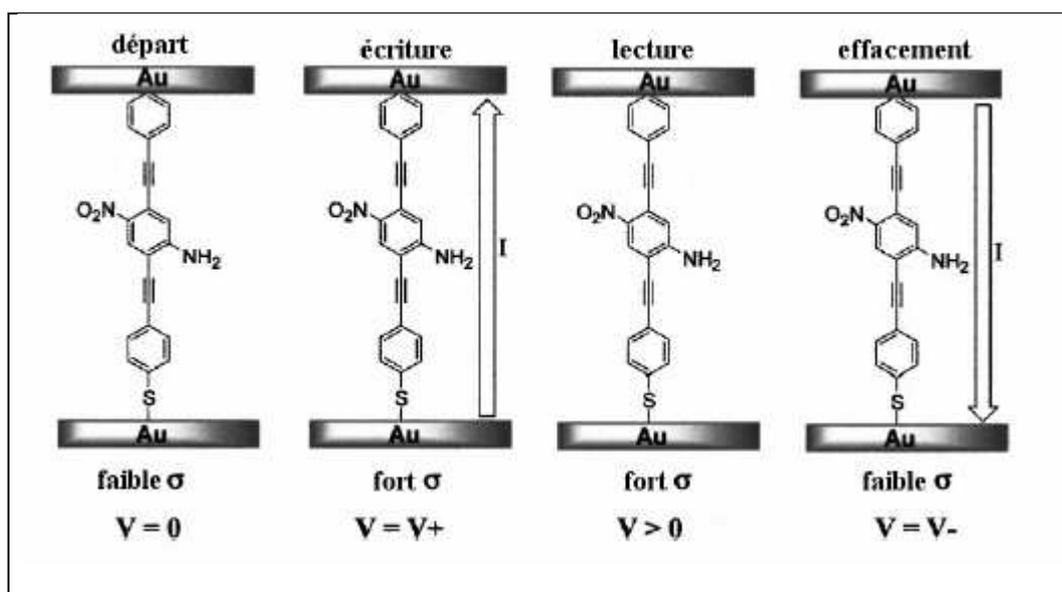


Figure I-17 : Fonctionnement d'une mémoire composée d'une molécule de 2-amino-4-éthynylphényl-5-nitro-1-benzenthioate prise en sandwich entre deux électrodes d'or . La conductivité  $\sigma$  de la molécule varie avec la tension  $V$  appliquée entre les deux électrodes et montre un effet d'hystérésis.

L'autre difficulté est la connexion des différentes molécules aux fonctions spécifiques entre elles, ainsi que la jonction entre les composants moléculaires d'un circuit et l'environnement extérieur. Ce passage obligé d'un univers à l'autre est un véritable casse tête qui doit être impérativement résolu...

Il faudra attendre au moins vingt à trente ans pour envisager une nanoélectronique entièrement moléculaire et industriellement viable. En attendant, pas question d'opposer filière silicium et électronique moléculaire. L'avenir proche est placé sous le signe de la complémentarité. D'ici trois à cinq ans, les premiers composants moléculaires intégrés dans des circuits silicium pourraient voir le jour.

#### I.4.3.3. Les nanotubes

Depuis leur découverte 1991 en par Sumio IJIMA, les nanotubes de carbone n'ont cessé de passionner les physiciens, toutes disciplines confondues et, notamment, en électronique.

Ces cylindres de quelques nanomètres de diamètre (cf. Figure I-18 (a)) et de plus de 100 nm de longueur, sont composés d'un plan de graphite enroulé sur lui-même et dont l'orientation décide du caractère métallique ou semi-conducteur du nanotube. Aidés par l'engouement actuel des industriels pour ce type de technologie, des remplaçants potentiels aux transistors ont été réalisés en laboratoire à partir de ces nanotubes (Figure I-18 (b)). Les applications ne se limitent naturellement pas aux transistors et des composants plus complexes tels que des portes logiques simples<sup>47</sup> ou des mémoires<sup>48</sup> ont déjà été réalisées avec succès. Les nanotubes souffrent toutefois d'un problème délicat lié à leur réalisation : si leur fabrication en grand nombre ne pose aucun souci, les procédés utilisés ne permettent que difficilement d'opérer une sélection des nanotubes produits tant du point de vue de leurs dimensions que du point de vue de leurs propriétés électroniques (métallique ou semiconductrice) et typologique

(monoparoi, multiparoi). Tout comme les molécules, les difficultés d'interconnexions avec les électrodes extérieures sont aussi, pour l'heure, un frein à la production industrielle.

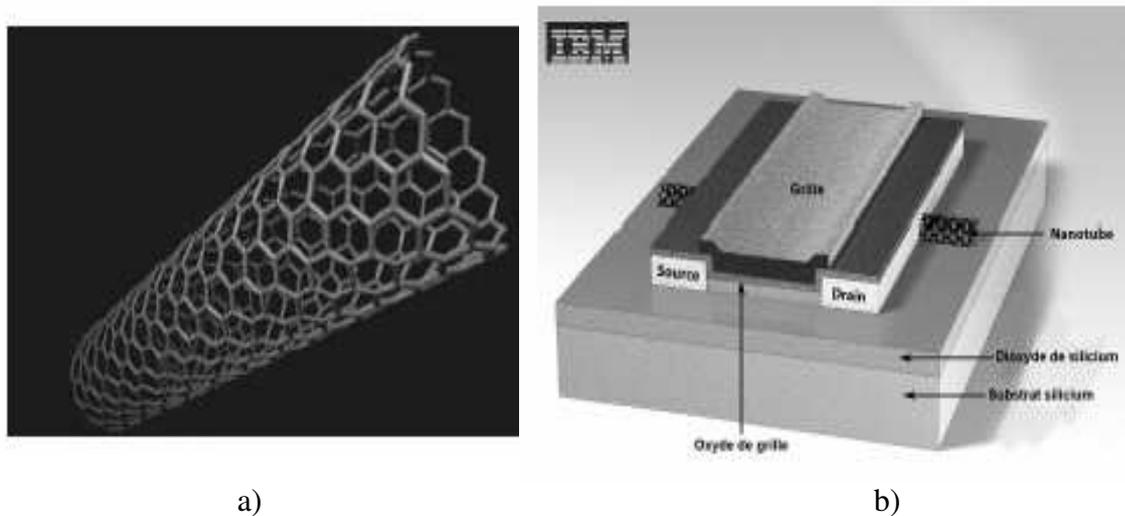


Figure I-18 : (a) Représentation d'un nanotube de carbone monoparoi, (b) Coupe schématique d'un transistor à effet de champ à nanotube de carbone<sup>49</sup>

### I.4.3.4. Electronique quantique

Dans la recherche de solutions innovantes assurant la pérennité de la micro-électronique sur silicium, les dispositifs à blocage de Coulomb<sup>50</sup> à semi-conducteur ont su dévoiler des atouts plus que prometteurs. Ces nouveaux composants, basés sur le caractère quantique de la charge électrique, utilise à leur profit le phénomène dit de *blocage de Coulomb* (effet découvert par Gorter<sup>51</sup> en 1951) qui permet le transit des électrons de manière individuelle, afin de contrôler très précisément le courant véhiculé.

Les transistors métalliques à un électron (Figure I-19)<sup>52</sup> furent les premiers transistors basés sur le blocage de Coulomb à être réalisés. Dans ces dispositifs, les matériaux utilisés pour les électrodes ainsi que l'îlot sont métalliques, le plus souvent en aluminium ou en or. L'îlot métallique unique est relié aux électrodes source et drain par deux jonctions tunnel.

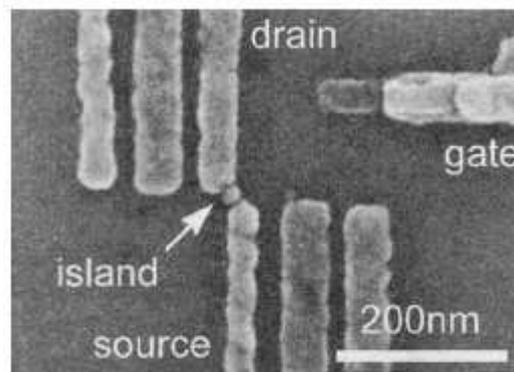


Figure I-19 : Image, au microscope électronique à balayage, du transistor à un électron (dont l'îlot mesure 20 nm)

Actuellement, les recherches s'orientent vers des dispositifs à blocage de coulomb à base de silicium : l'îlot n'est plus en métal, mais utilise des nanocristaux de silicium (diamètre inférieur à 10 nm). La croissance par CVD (chemical vapor deposition) est une des techniques pour réaliser des îlots de silicium monocristallin de taille nanométrique<sup>53,54</sup>. Si la réalisation de nanocristaux de silicium commence à être maîtrisée, le grand problème reste l'organisation de ces cristaux sur le substrat, car en effet la croissance de ces cristaux se fait de manière aléatoire sur le substrat.

L'utilisation de tels dispositifs semble très avantageuse puisqu'elle permettrait l'apparition, à long terme, de technologies hybrides alliant à la technologie CMOS actuelle les avantages de ces nouveaux composants. De plus, elle permet d'envisager la réalisation de remplaçants potentiels pour les cellules mémoire à haute densité d'intégration, très fiables, fonctionnant sous de faibles tensions et ayant la possibilité de stocker plusieurs bits à la fois.

### I.5. Objectif de thèse

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'objectif de cette thèse est de maîtriser chacune des étapes du procédé de gravure grille décrites section I.4.1.1 afin de réaliser une grille de dimension sub-20 nm. Nous avons déjà mentionné au I.3.2.3 qu'un des facteurs impactant le contrôle dimensionnel est la formation de couches de passivation sur le motif gravé et surtout sur le masque utilisé. C'est pourquoi nous avons mis au point un protocole expérimental utilisant des analyses XPS et décrit au chapitre III afin de caractériser les couches de passivation se formant sur le masque durant les différentes étapes du procédé grille. Ces analyses XPS nous ont permis d'expliquer certains mécanismes de gravure mis en jeu lors de procédés de réduction de cote résine utilisant des chimies HBr/O<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Ces procédés ont fait l'objet d'une étude approfondie dans le chapitre IV regroupant des études de contrôle dimensionnel, des analyses XPS et de la spectrométrie de masse. Ce même protocole expérimental nous a également permis de comprendre comment le masque est modifié lors de son exposition à des plasmas de gravure. Pour chaque étape du procédé de gravure grille (ouverture BARC, ouverture du masque dur, et gravure de la grille) une étude de contrôle dimensionnel a été corrélée à des analyses XPS utilisant le protocole du chapitre III afin de comprendre l'impact des modifications du masque sur le profil de gravure et le contrôle dimensionnel (cf. chapitre V, section V.I).

Un autre facteur qui peut impacter le contrôle dimensionnel et étudié dans ce travail de thèse sont les couches qui se forment sur les parois du réacteur. Un deuxième protocole expérimental basé sur des analyses XPS et décrit au chapitre III, section III.2. nous a permis d'étudier la nature chimique des couches qui se déposent sur les parois du réacteur lors des différents procédés de gravure (cf. chapitre V, section V.2). Ainsi, nous avons pu caractériser l'impact du procédé de gravure sur les parois du réacteur. Selon la nature chimique de la couche déposée sur les parois, un procédé de gravure de nettoyage peut être mis au point entre chaque étape de gravure afin de travailler avec des parois toujours propres.

Ce même protocole expérimental nous a également permis de comprendre comment le masque est modifié lors de son exposition à des plasmas de gravure. Pour chaque étape du procédé de gravure grille (ouverture BARC, ouverture du masque dur, et gravure de la grille) une étude de contrôle dimensionnel a été corrélée à des analyses XPS utilisant le protocole du chapitre III afin de comprendre l'impact des modifications du masque sur le profil de gravure et le contrôle dimensionnel (cf. chapitre V, section V.I).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1 **S.M. Sze,**  
*Physics of Semiconductor Devices,*  
2nd ed, John Wiley & Sons (New-York), (1981)
- 2 **T. Skotnicki,**  
*“Transistor MOS et sa technologie de fabrication”*,  
Technique de l’ingénieur, E 2 430
- 3 **R.A. Gottsho, C.W. Jurgensen, et D.T. Vitkavage,**  
*“Microscopic uniformity in plasma etching”*,  
J. Vac. Sci. Technol. B10, 2133 (1992).
- 4 **E.S.G. Shaqfeh et C.W. Jurgensen,**  
*“Simulation of reactive ion etching pattern transfer”* ,  
J. Appl. Phys. 66, 4664 (1989).
- 5 **C. Hedlund, H.-O. Blom and S. Berg,**  
*“Microloading effect in reactive ion etching”*  
J. Vac. Sci. Technol. A 12, 1962 (1994).
- 6 **S. C. McNevin, K. V. Guinn, and J. Ashley Taylor,**  
*“Chemical challenge of sub-micron oxide etching”*  
J. Vac. Sci. Technol. B 15, 214 (1997).
- 7 **Gabriel I. Font, Iain D. Boyd, and J. Balakrishnan,**  
*“Effects of wall recombination on the etch rate and plasma composition of an etch reactor”*  
J. Vac. Sci. Technol. A 16, 2057, (1998).
- 8 **James A. O’Neill and Jyothi Singh,**  
*“Role of the chamber wall in low-pressure high-density etching plasmas”*  
J. Appl. Phys. 77, 497, (1995).
- 9 **J. W. Coburn et H. F. Winters,**  
*“Ion-and electron-assisted gas phase surface chemistry. An important effect in plasma etching”*,  
J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 3189-3196 (1979).
- 10 **J. W. Coburn et H. F. Winters,**  
*“Plasma etching-A discussion of mechanisms”*,  
J. Vac. Sci. Technol. 16, 391 (1979).
- 11 **H. F. Winters, J. W. Coburn, and T. J. Chuang**  
*“Surface processes in plasma-assisted etching environments”*,  
J. Vac. Sci. Technol. B 1, 469 (1983).
- 12 **D. L. Flamm, V. M. Donnelly and J. A. Mucha,**  
*“The Reaction of Fluorine Atoms with Silicon”*,  
J. Appl. Phys., Vol. 52, pp. 3633-3639 (1981).

- 13 **D. L. Flamm**,  
“*Mecanisms of Silicon Etching in Fluorine and Chlorine-Containing Plasmas*”,  
Pure and Appl. Chem., Vol. **62**, p. 1709 (1990).
- 14 **J. M. E. Harper**,  
“Ion Beam Etching”, in D. M. Manos and D. L. Flamm (eds.),  
“Plasma Etching - An Introduction”,  
Academic Press, San Diego, pp. 391-423 (1989).
- 15 **P. Sigmund**,  
“*Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*”,  
Phys. Rev., Vol. **184**, pp. 383-416 (1969).
- 16 **N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, et H. Tawara**, «  
“*Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monotomic solids*”,  
At. Data Nucl. Data Tables **31**, 1 (1984).
- 17 **Christophe Steinbrüchel**,  
“*Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy*”,  
Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989)
- 18 **G. C. Schwartz, L. B. Zielinski and T. Schopen**,  
“Reactive ion etching”, in M. J. Rand and H. J. Hugues (eds), «Etching»,  
Electrochem. Soc. Symp. Series, Electrochem. Soc., Princeton, N. J. , pp. 122-132 (1976).
- 19 **H. Hagstrom**,  
“*Theory of Auger Neutralization of Ions at the Surface of a Diamond-Type Semiconductor*”,  
Phys. Rev., Vol. **122**, pp. 83-113 (1961).
- 20 **S. Fang, C. Chiang, D. Fraser, B. Lee, P. Keswick, M. Chang, and K. Fung**,  
“*The role of polymer deposited in differential dielectric etch*”  
J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1092 (1996)
- 21 **M. J. Sowa, M. E. Littau, V. Pohray, and J. L. Cecchia**,  
“*Fluorocarbon polymer deposition kinetics in a low-pressure, high-density, inductively coupled plasma reactor*”,  
J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2122, (2000).
- 22 **T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton**,  
“*Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide*”,  
J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 53 (2004).
- 23 **K.V. Guinn, C.C. Cheng and V.M. Donnelly**,  
“*Quantitative chemical topography of polycrystalline Si anisotropically etched in Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> high density plasmas*”  
J.Vac.Sci.Technol. B **13**, 214, (1995).

- 24 **F.H. Bell et O. Joubert,**  
“*Polysilicon gate etching in high density plasmas. V. Comparison between quantitative chemical analysis of photoresist and oxide masked polysilicon gates etched in HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasmas*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 88, (1997).
- 25 **L.Desvoisvres, L.Vallier and O. Joubert,**  
“*X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch processes*”  
J.Vac.Sci.Technol. B **19**, 420, (2001).
- 26 **S. Hamaguchi and M. Dalvie,**  
“*Microprofile simulations for plasma etching with surface passivation*”,  
J.Vac.Sci.Technol. A **12**, 2745, (1994).
- 27 **G.S. Oehrlein, J.F. Rembetski and E.H. Payne,**  
“*Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine-based reactive ion etching of silicon trenches*”,  
J.Vac.Sci.Technol. B **8**, 1199, (1990).
- 28 **J.C. Arnold, H.H. Sawin, M. Dalvie, and S. Hamaguchi,**  
“*Simulation of surface topography evolution during plasma etching by the method of characteristics*”,  
J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 620 (1994).
- 29 **X Detter, R. Palla, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and L. Vallier,**  
“*Impact of chemistry on profile control of resist masked silicon gates etched in high density halogen-based plasmas*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 2174, (2003).
- 30 **T. M. Mayer, R. A. Barker and L. J. Whitman,**  
“*Investigation of plasma etching mechanisms of reactive gas ions*”,  
J. Vac. Sci. Technol., Vol. **18**, pp. 349-352 (1981).
- 31 **D. Dane and T. D. Mantei,**  
“*Parametric modeling and measurement of silicon etching in high density chlorine plasma*”,  
Appl. Phys. Lett., Vol. **65**, pp. 478-480 (1994).
- 32 **S. Tachi and S. Okudaira,**  
“*Chemical sputtering of silicon by F<sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup>, and Br<sup>+</sup> ions: reactive spot model for reactive ion etching*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. **4**, pp. 459-467 (1986).
- 33 **E. Zawaideh and N. S. Kim,**  
“*A plasma etching model based on a generalized transport approach*”,  
J. Appl. Phys., Vol. **62**, pp. 2498-2507 (1987).

- 34 **L. Vallier, L. Desvoivres, M. Bonvalot, and O. Joubert,**  
“*Thin gate oxide behavior during plasma patterning of silicon gates*”  
Appl. Phys. Lett. **75**, 1069, (1999).
- 35 **Sorin Cristoloveanu et Francis Balestra,**  
« *Technologie silicium sur isolant, SOI* »,  
Technique de l'ingénieur, E 2 380.
- 36 « IBM Microelectronics Gallery: Silicon-on-Insulator (SOI) Chip ». IBM.  
<http://www-3.ibm.com/chips/gallery/soichip.html>.
- 37 **Jung-Hoon Rhew, Zhibin Ren, et Mark S. Lundstrom.**  
“*A numerical study of ballistic transport in a nanoscale MOSFET*”  
Solid-State Electron., **46**(11):1899–1906, (2002).
- 38 **M. Mouis et A. Poncet.**  
« *Coupling between 2D and quantum confinement effects in Ultra-Short Channel Double-Gate MOSFETs* ».  
ESSDERC'2001, pages 211–214, Nuremberg (Allemagne), septembre (2001).
- 39 **F. Demarthon,**  
« *Le jour où le photon détrônera l'électron* »,  
Les défis du CEA n°91, p15, Mai-Juin( 2002)
- 40 “*Photonics crystal*”  
[http://www.lps.u-psud.fr/Collectif/gr\\_05/crystphoto.htm](http://www.lps.u-psud.fr/Collectif/gr_05/crystphoto.htm)
- 41 **F. Dupuy-Maury,**  
“*L'électronique moléculaire prépare la relève*”,  
Les défis du CEA n°91, p10, Mai-Juin (2002).
- 42 **Arieh Aviram et Mark A. Ratner.**  
“*Molecular rectifiers*”.  
Chem. Phys. Lett., 29(2):277–283, (1974).
- 43 **S. Lenfant, C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, et D. Vuillaume,**  
« *Molecular Rectifying Diodes from Self- Assembly on Silicon* ».  
Nano Lett., **3** (6):741–746, (2003).
- 44 **C. Joachim.**  
“*Bonding more atoms together for a single atom computer*”.  
Nanotechnology, **13**:R1–R7, (2002).
- 45 **C. Joachim, J. K. Gimzewski, et A. Aviram,**  
« *Electronics using hybrid molecular and mono-molecular devices*”.  
Nature, 408 (6812):541–548, novembre (2000).

- 46 **M. A. Reed, J. Chen, A. M. Rawlett, D.W. Price, et J. M. Tour,**  
“*Molecular random access memory cell*”.  
Appl. Phys. Lett., **78** (23):3735–3737, (2001).
- 47 **V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, PENZELLER, et Ph. Avouris,**  
“*Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates*”.  
Nano Lett., **1**(9):453–456, (2001).
- 48 **T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C.-L. Cheung, et C. M. Lieber,**  
“*Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing*”.  
Science, **289**(5476):94–97, juillet (2000).
- 49 « IBM research ». IBM.  
<http://www.research.ibm.com/>.
- 50 **H. Grabert, M.H. Devoret,**  
« *Single Charge Tunneling* »,  
Nato ASI Series B: Physics volume **294**
- 51 **C.J. Gorter,**  
“*A possible explanation of the increase of the electrical resistance of thin metal films at low temperatures and small field strengths*”  
Physica **17**, 777, (1951)
- 52 **J. Sée, P. Dollfus, S. Galdin et P. Hesto,**  
“*Simple one dimensional model for electronic structure calculation of unbiased and biased silicon quantum dots in Coulomb blockade applications*”.  
J. App. Phys., **94**(8):5053–5063, (2003).
- 53 **F. Mazen,**  
« *Etude de la nucléation et de la croissance de nano-cristaux de silicium par dépôt chimique en phase vapeur* »,  
Thèse de doctorat de l’institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- 54 **T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, M. Dupuy,**  
“*Silicon quantum dot nucleation on  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$  and  $SiO_xN_y$  substrates for nanoelectronic devices*”,  
Journal of crystal growth **209**, 1004, (2000).



# Chapitre II

## Dispositif expérimental

Ce chapitre est consacré à la description du matériel utilisé dans le cadre de cette thèse. La gravure des divers échantillons a été réalisée dans un réacteur haute densité (DPS) qui est le mieux adapté pour graver des structures de petites dimensions. Pour comprendre les mécanismes de gravure de nos différents procédés de gravure, nous avons utilisé différents outils de diagnostic :

- la spectroscopie de photo-électrons X (XPS) pour l'analyse quasi in-situ de la surface des matériaux après gravure, ce qui nous renseigne sur les interactions plasma/surface.
- la spectrométrie de masse, outil de caractérisation in-situ de la phase gazeuse des plasmas de gravure.
- la microscopie électronique à balayage, outil de caractérisation ex-situ utilisé pour l'analyse morphologique des profils de gravure.

Une dernière partie est consacrée à la description des échantillons utilisés dans le cadre de cette thèse.

### II.1. Plate-forme de gravure 5200 Applied Materials

#### II.1.1. Eléments constituant la plate-forme

La plate-forme 5200 d'Applied Materials est un bâti de gravure industriel<sup>1,2</sup> modifié pour recevoir des outils de diagnostic qui permettent l'analyse in-situ ou quasi in-situ de nos procédés de gravure.

Cette plate-forme, représentée sur la Figure II-1 , se constitue :

- d'un sas de chargement : permettant de charger et décharger jusqu'à 25 plaquettes de silicium de 200 mm de diamètre (2 sas disponibles).
- d'une chambre de transfert : constituée d'un bras robotisé permettant le transfert des plaquettes d'une chambre à une autre. Le vide dans le sas de chargement et la chambre de transfert, au voisinage du mTorr, est assuré par une pompe primaire.

## CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- chambre d'orientation de substrat : équipée d'un laser permettant le repérage de l'encoche des tranches silicium. Il permet l'introduction de celles-ci dans la chambre de gravure toujours suivant la même orientation.
- d'une chambre de gravure DPS (Decoupled Plasma Source) : équipée d'une source à couplage inductif et essentiellement réservée à la gravure des grilles en poly-silicium.
- d'une deuxième chambre de gravure de type MERIE<sup>3</sup> (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching): équipée d'une source à couplage capacitif et réservée à la gravure de matériaux diélectriques.
- récemment, d'une troisième chambre de gravure DPS<sup>+</sup> : équipée d'une source à couplage inductif et d'un porte-substrat chauffant . Elle est essentiellement réservée à la gravure des métaux et des oxydes métalliques (HfO<sub>2</sub>).
- d'une chambre d'analyse de surface par XPS « Meca 2000 », qui est reliée à la chambre de transfert du bâti DPS 5200 par une seconde chambre robotisée maintenue à 10<sup>-7</sup> Torr. Ceci permet des caractérisations quasi in-situ, sans exposition de l'échantillon à une atmosphère oxydante, ce qui constitue un atout fondamental pour les études envisagées.
- un système de détection de fin d'attaque combinant les techniques d'émission optique et d'interférométrie : l'EyeD de Verity Instrument.
- un spectromètre de masse « Analytical EQP » commercialisé par la société Hiden.

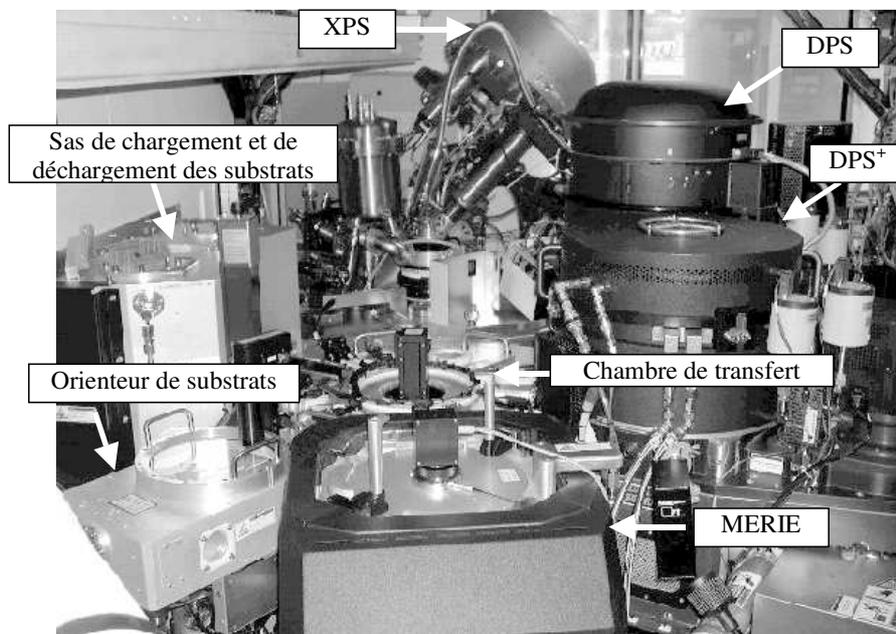


Figure II-1 : vue d'ensemble de la plate-forme de gravure centura 5200.

## II.1.2. Le réacteur DPS

Le réacteur plasma de la DPS, représenté Figure II-2, est un réacteur plasma haute densité<sup>4</sup> ( $10^{11}$ - $10^{12}$  ions.cm<sup>-3</sup>) qui permet de graver des substrats de 200 mm de diamètre.

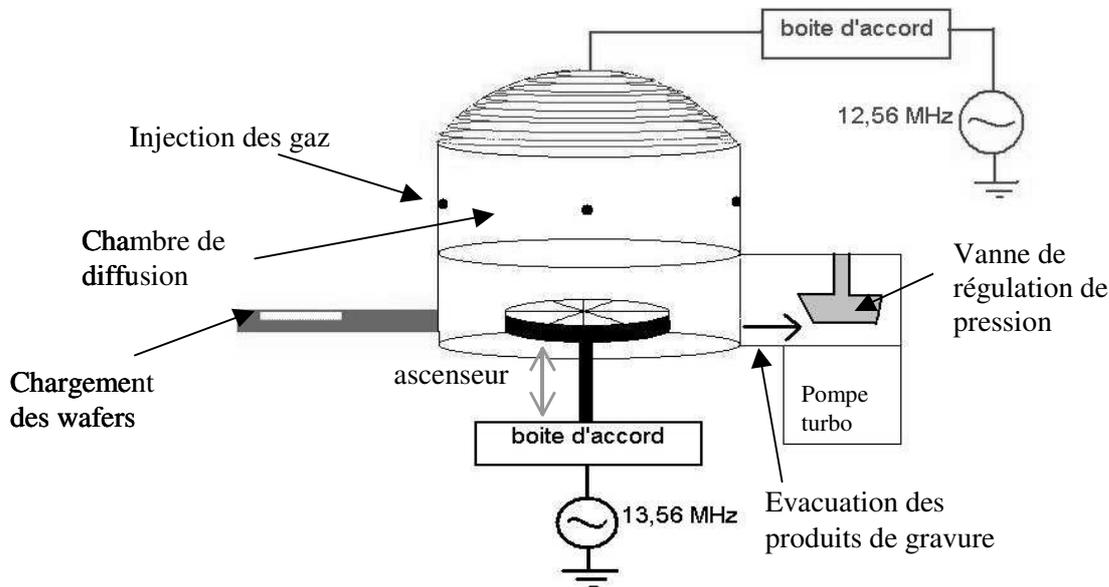


Figure II-2 : Schéma du réacteur de gravure DPS.

Tout l'intérêt de ces sources dites de « haute densité » est qu'elles permettent de travailler à basse pression (quelques mTorr) avec un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions bombardant le substrat. Ces réacteurs de gravure haute densité sont massivement employés actuellement dans l'industrie micro-électronique et en particulier pour la gravure de la grille de transistor en silicium où le contrôle de l'énergie des ions indépendamment de leur flux est primordial pour obtenir une bonne anisotropie et sélectivité de gravure.

Notre réacteur plasma est muni de deux générateurs radiofréquences :

- un à la fréquence de 12.56 Mhz pour la création du plasma via un couplage inductif qui permet de contrôler la valeur du flux ionique bombardant le substrat,
- le second à la fréquence de 13.56 Mhz, couplé de manière capacitive au substrat et qui permet de contrôler l'énergie des ions bombardant ce dernier.

Les générateurs de puissance RF de la source et du substrat sont de fréquences différentes afin d'éviter tous phénomènes d'interférences, car ces deux sources sont physiquement placées à une dizaine de centimètres l'une de l'autre.

### II.1.2.1. La source ICP

Il existe deux catégories principales de sources haute densité qui diffèrent par la façon dont la puissance électrique est couplée au plasma : les sources utilisant un couplage excitant

des ondes progressives comme les Hélicons et ECR<sup>5,6</sup> (Résonance Cyclotronique Electronique), et les sources à couplage inductif dites ICP (Inductive Coupled Plasma)<sup>7,8,9,10,11</sup> dont fait parti notre réacteur de gravure DPS.

Dans une source ICP, le transfert de la puissance électrique au plasma se fait par couplage inductif au moyen de spires enroulées autour du réacteur et à travers une fenêtre de diélectrique comme représenté Figure II-3.

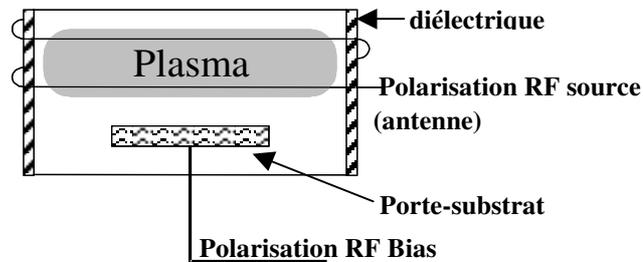


Figure II-3 : Schéma d'une source de type ICP

Le principe de fonctionnement de ce type de sources est le suivant: une antenne séparée du plasma par une paroi diélectrique est alimentée en puissance radiofréquence (RF) via une boîte d'accord en impédance. Le courant RF circulant dans l'antenne,  $i_{RF}$ , induit un champ électromagnétique  $B$  dans le plasma. Les oscillations RF de ce flux magnétique induisent alors un champ électrique oscillant  $E$  (et par conséquent une densité de courant RF,  $J$ ) dans le plasma conformément aux équations de Maxwell. Le couple antenne / plasma se comporte comme un transformateur, le primaire étant représenté par l'antenne et le secondaire par la boucle de courant RF induite dans le plasma. Pour la géométrie cylindrique représentée, il apparaît en effet que le champ électrique induit (typiquement  $2V.cm^{-1}$ ) et la densité de courant sont azimutaux ce qui confère un intérêt immédiat à ces sources ICP. Contrairement aux réacteurs RIE à couplage capacitif, les électrons sont ici accélérés par le champ électrique dans une direction parallèle aux parois du réacteur, et ils parcourent donc une distance beaucoup plus importante avant d'être perdus sur une paroi, ce qui permet d'entretenir le plasma à très basse pression (1 mTorr).

### II.1.2.2. Porte-substrat à clampage électrostatique

Le porte-substrat à clampage électrostatique<sup>12</sup> permet de maintenir les substrats à la température désirée ( $50^{\circ}C$  dans notre cas). Le contrôle en température est assuré par circulation d'un liquide thermostaté dans le porte-substrat, et les transferts d'énergie entre le porte-substrat et l'échantillon sont assurés par un film d'hélium dont la pression est ajustable (une pression minimale de 10 Torr est requise pour assurer un transfert thermique efficace). Le porte-substrat est polarisé grâce à un générateur RF de 13.56 MHz, délivrant une puissance maximale de 190 W. Le système de clampage électrostatique permet d'éviter les problèmes de contamination et de reproductibilité qui se présentent avec un clampage mécanique.

### II.1.2.3. Les boîtes d'accord

Les deux générateurs radiofréquence du réacteur fonctionnent sur des impédances réelles de  $50 \Omega$ . Des boîtes d'accord automatiques dont le schéma de principe est donné Figure II-4 ont pour fonction d'assurer cette valeur vue par les générateurs quelles que soient

les conditions plasma utilisées. Des moteurs d'asservissement permettent de régler la valeur de deux condensateurs (C1 et C2) afin d'adapter l'impédance. Ceci a pour but d'éviter qu'une grande partie de l'énergie radiofréquence ne soit réfléchié plutôt que d'être absorbée par le plasma.

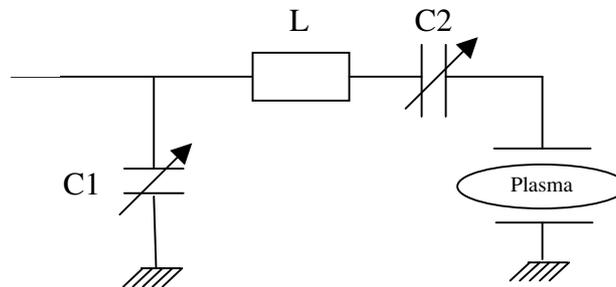


Figure II-4 : Schéma électrique de la boîte d'accord

### II.1.2.4. Les groupes de pompage

Le vide dans le réacteur est assuré par l'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire (2000 l/s), qui fournit un vide secondaire limite de quelques  $7.10^{-4}$  mTorr. La puissance de ces groupes de pompage permet de travailler avec des débits de gaz élevés (environ 200 sccm au total), ce qui augmente la vitesse de gravure tout en maintenant des pressions de travail adaptées à la gravure (quelques mT). Le contrôle de la pression est permis par une vanne motorisée, asservie automatiquement pour conserver une pression constante dans le réacteur en cours de procédé. Une pompe primaire sert à assurer le vide dans le sas de chargement (quelques 10 mTorr) et une autre dans la chambre de transfert (quelques 10 mTorr).

### II.1.2.5. Les différents paramètres du réacteur

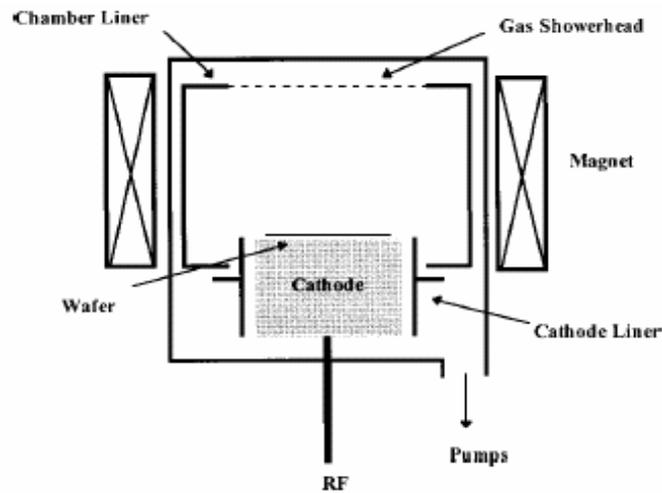
Pour établir nos procédés de gravure à partir du réacteur DPS 5200, nous pouvons jouer sur quatre paramètres :

- la puissance source injectée dans l'antenne qui contrôle la densité des ions (0 à 2000 W)
- la puissance bias appliquée au substrat et qui contrôle l'énergie des ions (0 à 190 W)
- la pression de travail (4 à 80 mT)
- les gaz injectés et leur débit. Les gaz disponibles sont :  $Cl_2$ , HBr,  $O_2$ ,  $N_2$ , He- $O_2$ ,  $CF_4$ ,  $SF_6$  et Ar, et leur injection dans le réacteur est assurée par des contrôleurs de débit massique. Les débits des gaz sont exprimés en sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute), soit des  $cm^3 \cdot min^{-1}$  dans les conditions normales de température et de pression (à  $273^\circ K$  et à 1bar, 1sccm =  $1,67 \cdot 10^{-8} m^3/s$ ). Les débitmètres massiques utilisés peuvent fournir un débit de gaz compris entre 10% et 100% de leur débit maximal. (Un débitmètre pouvant fournir 200sccm de gaz au maximum pourra fournir une plage de débits comprise entre 20 et 200 sccm).

## II.1.3. **Le réacteur MERIE**

Ce réacteur a été utilisé dans le cadre de cette thèse pour développer des procédés d'ouverture BARC.

C'est un réacteur équipé d'une source à couplage capacitif, de moyenne densité ( $10^9$ - $10^{11}$  ions.cm<sup>-3</sup>). (cf. Figure II-5)



**Figure II-5 : Schéma du réacteur de gravure MERIE (eMax de chez Applied Materials).**

Le substrat est déposé sur une électrode alimentée par un générateur radiofréquence à 13.56 MHz délivrant une puissance variant de 100W à 2000W. Son intérêt comparé à un simple réacteur RIE est qu'il est entouré de quatre aimants qui produisent un champ magnétique rotatif (0.5Hz et 0-200 Gauss). Ce champ magnétique permet de confiner les électrons du plasma, limitant ainsi leur perte sur les parois du réacteur. Les électrons ont ainsi plus de chances d'effectuer des collisions avec les neutres et ces sources peuvent donc opérer à plus basse pression et plus haute densité que les réacteurs RIE conventionnels<sup>13</sup>.

Dans cette étude, le champ magnétique est fixé à 20 G pour tous les procédés de gravure. Le vide dans le réacteur est assuré par une pompe turbo moléculaire ( $1600 \text{ l.s}^{-1}$ ). Le contrôle de la pression est permis par une vanne papillon asservie automatiquement afin de conserver une pression constante dans le réacteur en cours de procédé. Pour les procédés présentés la pression d'étude est fixée à 200 mTorr. Le substrat est maintenu par un porte substrat électrostatique à une température de 15°C. Le transfert en énergie entre le porte substrat et l'échantillon est assuré par un flux d'hélium. Enfin les mélanges gazeux injectés dans le réacteur sont assurés à l'aide de contrôleurs de débit massique et les gaz disponibles pour les gravure sont :  $\text{CF}_4$  ; Ar ;  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ;  $\text{C}_4\text{F}_8$  ;  $\text{C}_4\text{F}_6$  ;  $\text{CHF}_3$  ;  $\text{N}_2$  ; CO ;  $\text{O}_2$  et  $\text{NH}_3$ .

## II.2. Les outils de diagnostic

La plate-forme de gravure est équipée d'outils de diagnostic in-situ permettant :

- de contrôler la cinétique de gravure en temps réel par des systèmes de détection de fin d'attaque.
- de caractériser la phase gazeuse du plasma par spectrométrie de masse.
- d'analyser la surface des échantillons avant et/ou après gravure par XPS.

Après gravure, les échantillons de 200 mm sont clivés afin d'être observés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Grâce à cet outil de caractérisation ex-situ, le profil des motifs est observé, des vitesses de gravure peuvent être calculées.

## II.2.1. Systèmes de détection de fin d'attaque (DFA).

Compte tenu des critères très sévères de sélectivité des procédés de gravure, notre réacteur est équipé d'un système de détection de fin d'attaque très puissant, appelé EyeD de Verity Instrument qui combine les techniques d'émission optique et d'interférométrie pour arrêter le procédé une fois la couche mince à graver éliminée.

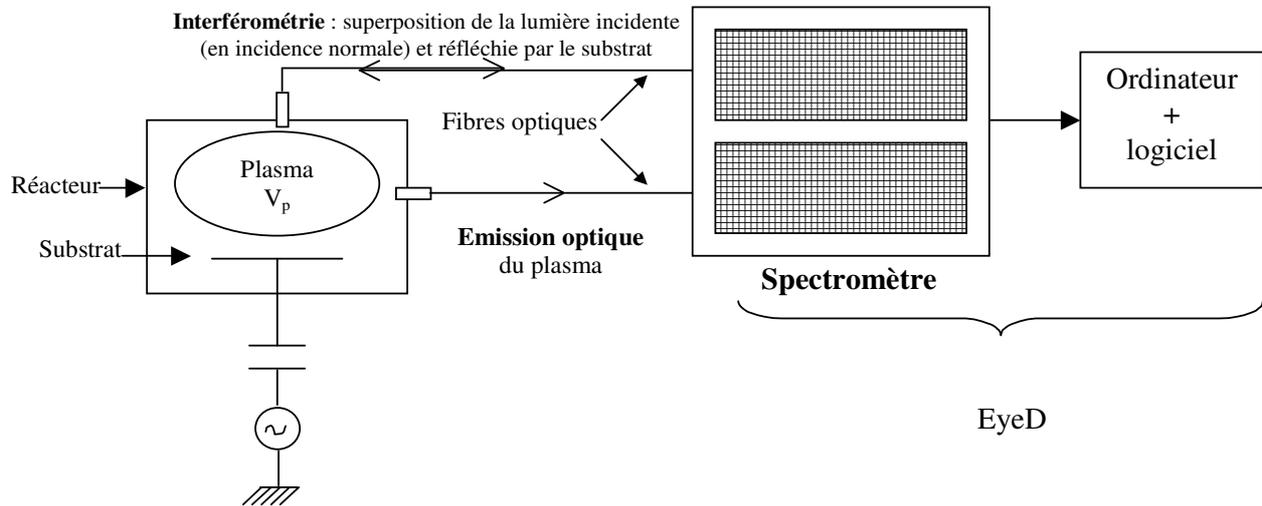


Figure II-6 : Principe de fonctionnement de l'EyeD

Cette DFA est constituée de deux fibres optiques, l'une véhiculant le signal de l'émission optique, l'autre celui de l'interférométrie, qui sont toutes les deux reliées au même spectromètre (cf. Figure II-6). Le spectromètre est équipé de deux canaux permettant l'acquisition simultanée des signaux de l'émission et de l'interférométrie. Sur chaque canal, le signal lumineux passe par un réseau de diffraction qui disperse les différentes longueurs d'onde du signal lumineux sur une caméra CCD (Charged coupled device) constituée de  $1024 \times 62$  pixels. Les 1024 colonnes représentent chacune une longueur d'onde, et l'intensité lumineuse pour chaque longueur d'onde est comptabilisée sur les 62 pixels correspondant. Le spectromètre peut détecter simultanément des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm, avec une résolution optique de 1,7 nm ( $=1024 / (800-200)$ ).

### II.2.1.1. L'émission optique du plasma

Le plasma émet de la lumière du fait des désexcitations radiatives des atomes ou molécules présentes dans la phase gazeuse. Grâce au logiciel associé au spectromètre, il est possible de sélectionner une raie d'émission atomique ou moléculaire n'existant que durant la gravure de la couche voulue et de suivre l'évolution dans le temps de l'intensité de cette raie. Par exemple, pendant la gravure du silicium, on peut suivre la raie d'émission du silicium à 288 nm. Lorsque tout le silicium est gravé, l'intensité lumineuse de cette raie va chuter significativement : l'oxyde de grille est atteint et la gravure sera terminée. Lors de la gravure d'un oxyde de silicium à partir d'une chimie fluorocarbonée, la raie d'émission du produit de gravure CO à 483 nm peut être suivie : lorsque celle-ci chute, la gravure est terminée.

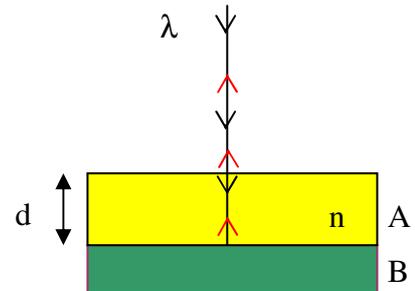
L'inconvénient de l'émission optique comme système de détection de fin d'attaque est qu'elle manque de précision : elle nous permet de déterminer quand la gravure est terminée mais elle nous permet de savoir en temps réel l'épaisseur qu'il reste à graver. Cette méthode

n'est donc pas bien adaptée pour la gravure de la grille en silicium où il est nécessaire d'arrêter le procédé de gravure principale (Main etch) à quelques dizaines de nanomètres avant l'oxyde de grille.

### II.2.1.2. L'interférométrie.

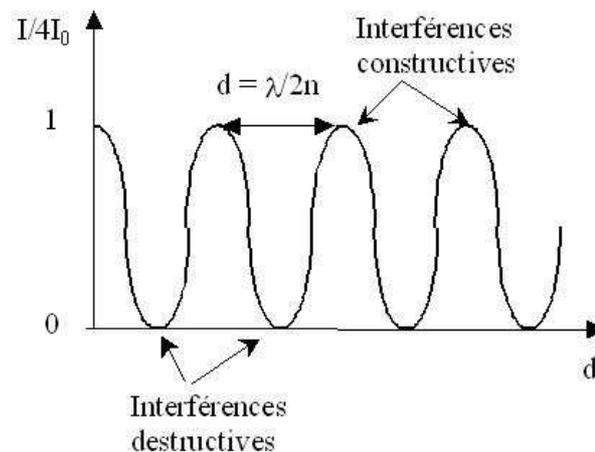
Cette technique consiste à envoyer une lumière en incidence normale au substrat et le spectromètre enregistre un signal sinusoïdal représentant les interférences entre le faisceau réfléchi à la surface du matériau à graver et celui réfléchi à la surface du matériau sous-jacent.

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



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

L'intensité lumineuse détectée et combinant les deux faisceaux réfléchis peut s'exprimer par :  $I = 4I_0 \cos^2(\Delta\Phi / 2) = 4I_0 \cos^2(2\pi nd / \lambda)$  (cf. interféromètre de Michelson<sup>14</sup>). Cette intensité lumineuse peut être tracée en fonction de l'épaisseur  $d$  du matériau A qui varie dans le temps au cours de la gravure :



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

La lumière incidente est produite par une lampe à xénon dont la plage spectrale est continue et comprise entre 225 nm et 800 nm. Selon le matériau gravé, on choisit de suivre dans le temps les interférences créées pour une longueur d'onde qui n'est pas absorbée par le matériau en cours de gravure. Par exemple, pour le silicium polycristallin, il faut choisir des longueurs d'ondes supérieures à 500 nm.

L'avantage de cette DFA est qu'elle permet de suivre en temps réel l'épaisseur gravée.

### II.2.2. Spectrométrie de masse.

#### II.2.2.1. Principe

La spectrométrie de masse<sup>15</sup> est un outil de diagnostic communément utilisé dans le monde de la recherche car relativement facile à mettre en œuvre et très utile pour caractériser la phase gazeuse d'un plasma. Elle permet d'identifier et de quantifier toutes les espèces présentes dans le plasma (molécules, atomes, radicaux, les neutres, les ions positifs ou négatifs) à partir de leur rapport  $m/q$  ( $m$ , étant la masse de l'espèce et  $q$  sa charge).

Le spectromètre de masse utilisé dans notre étude est un Analytical EQP 500 commercialisé par la société Hiden, et fait parti de la catégorie des spectromètres de masse à analyseur quadripolaire qui ont commencé à être étudiés au début des années 50 par Paul et al<sup>16</sup>.

Le principe de fonctionnement est le suivant : les ions ou les espèces neutres préalablement ionisées sont filtrés en énergie puis analysés par le filtre de masse à quadripôle, pour être finalement collectés par un détecteur. Deux types d'acquisition peuvent être réalisées :

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

Il est nécessaire d'avoir un bon vide dans le spectromètre pour ne pas avoir de collisions entre le gaz résiduel et les espèces collectées. La limite de pression imposée dans l'instrument est  $5.10^{-6}$  Torr. Pour assurer ce vide, le spectromètre de masse possède sa propre pompe turbo moléculaire, Varian V60 dont la vitesse de pompage est  $60 \text{ l.s}^{-1}$ . Elle est assistée d'un pompage primaire (10 mTorr). Un vide de base (sans introduire de gaz dans la chambre de réaction) de l'ordre de  $8.10^{-8}$  Torr est obtenu. A la pression de travail de 4-10 mT dans la chambre du réacteur,  $2.10^{-7}$  Torr sont typiquement mesurés dans le spectromètre de masse.

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

### II.2.2.2. Description du dispositif <sup>17,18</sup>

La Figure II-7 montre les différents éléments constitutifs de notre spectromètre de masse:

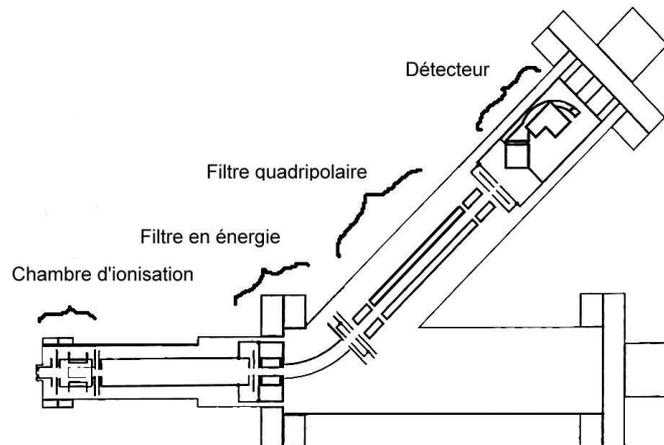


Figure II-7 : Schéma de principe du spectromètre de masse Hiden Analytical EQP 500.

#### a) L'extracteur (voir schéma Figure II-8):

Sa fonction est double :

- d'une part, il permet aux espèces du plasma de pénétrer dans le spectromètre de masse grâce à l'orifice d'extraction, placé derrière la tête du spectromètre. Le choix du diamètre de l'orifice résulte d'un compromis entre l'obtention d'un flux de neutres suffisamment important tout en maintenant une pression suffisamment basse dans le spectromètre de masse. Dans notre cas, il a été choisi de 100  $\mu\text{m}$ , permettant une pression maximale dans le réacteur de 100 mT.
- d'autre part, il réalise un premier tri selon la charge de l'espèce collectée grâce à un potentiel appliqué sur la tête d'extraction : polarisé fortement positivement (100V), il repousse les ions positifs du plasma afin d'en analyser que les neutres, et polarisé légèrement négativement (-2V), il attire les ions et leur confère une certaine énergie afin de permettre leur analyse.

Si une analyse des ions négatifs veut être réalisée, alors la tête d'extraction est polarisée légèrement positivement.

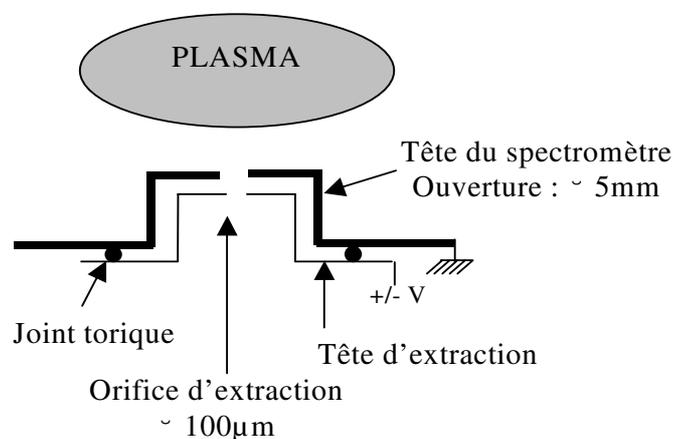


Figure II-8 : Schéma de l'extracteur du spectromètre de masse

### b) La source d'ions ou « cage à ions » :

Elle permet l'ionisation des espèces neutres afin que celles-ci puissent être analysées par la suite du dispositif. La source dont le schéma est donné Figure II-9 est constituée d'une cage d'ionisation où les neutres pénètrent par simple diffusion du plasma. Ils y sont ionisés par impact électronique avec un faisceau d'électrons créé par chauffage d'un filament. L'énergie des électrons, variable, peut être ajustée jusqu'à 150 eV. Une valeur de 70 eV est souvent choisie, ce qui permet d'assurer la ionisation de pratiquement toutes les espèces neutres. Cependant, cette énergie peut dans certain cas être trop importante et conduire à la dissociation de la molécule mère dans le spectromètre. Il faut donc faire attention quand une quantification des neutres du plasma veut être réalisée : l'espèce atomique peut être surestimée par rapport à l'espèce moléculaire mère.

Une électrode d'extraction placée juste après la source à ions est portée à un potentiel légèrement positif (3V), pour permettre l'éjection des ions ainsi formés en vue de leur analyse en masse.

Contrairement au modèle standard du HAL-EQP 500, notre spectromètre de masse a été légèrement modifié au niveau de sa tête d'extraction. Dans la version standard, les particules suivent le chemin suivant : extracteur-lentilles électrostatiques-chambre d'ionisation, alors que dans notre cas, les lentilles électrostatiques ont été placées derrière la chambre d'ionisation comme indiqué Figure II-9. Cette modification a pour but d'optimiser la détection de particules neutres.

Quand des ions sont analysés, le filament qui émet le faisceau d'électrons n'est pas activé et le potentiel d'extraction est nul car, il n'est pas nécessaire de leur conférer une énergie supplémentaire.

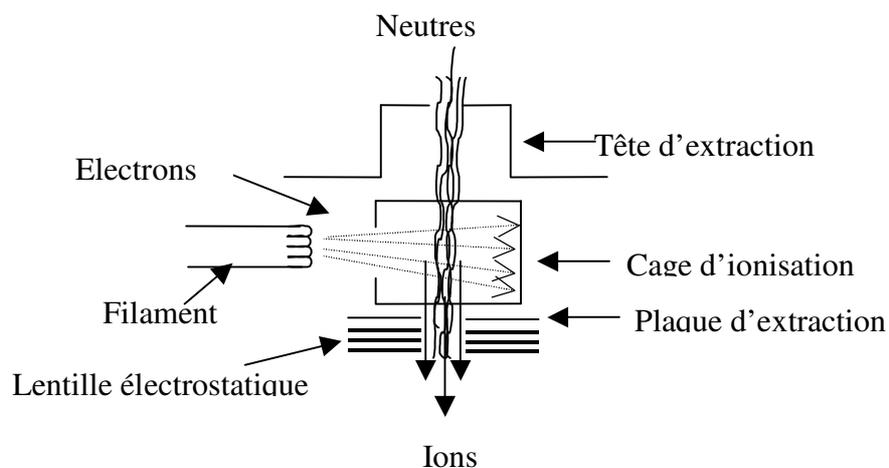


Figure II-9 : Schéma de principe d'une chambre d'ionisation par impact électronique.

### c) Le filtre en énergie

Les ions issus directement du plasma ou formés dans la source sont déviés et triés suivant leur énergie dans le filtre en énergie électrostatique à 45°, schématisé Figure II-10. Le principe de l'analyseur électrostatique tient dans la déviation des ions par un champ électrique créé entre deux secteurs courbes portés aux potentiels  $V_1$  et  $V_2$  ( $V_1 < V_2$ ), de rayon de courbure  $R_1$  et  $R_2$ , respectivement. L'énergie incidente  $E_i$  que doivent avoir les ions pour traverser le filtre en énergie sans être perdus sur les parois est obtenue en équilibrant la force centripète et la force électrostatique créée par la différence de potentiel entre les deux secteurs courbes :

$$\frac{mv^2}{r} = qE \Rightarrow E_i = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}qEr \quad [1]$$

avec E le champ électrique radial créé, r le rayon de courbure de la trajectoire dans le secteur et v la vitesse de l'ion dans le filtre en énergie.

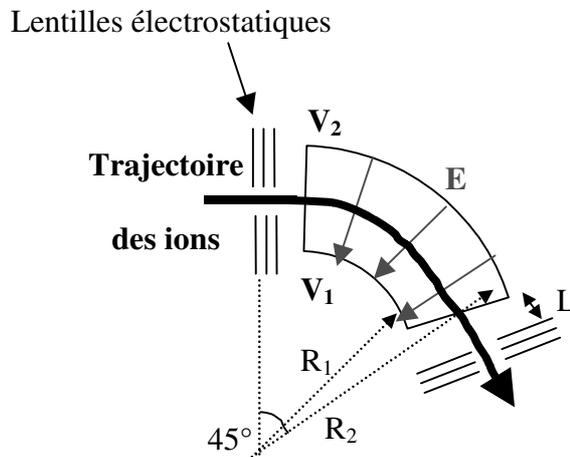


Figure II-10 : Schéma de principe d'un analyseur à énergie à 45°.

Pour exprimer l'énergie cinétique  $E_i$  que doivent avoir les ions en fonction de la différence de potentiel  $\Delta V = V_2 - V_1$  entre les deux secteurs courbes, il faut calculer le champ électrique E radial dans le filtre par le théorème de Gauss. Comme c'est une géométrie sphérique, la surface de gausse adaptée est aussi une sphère, de rayon  $R_2 > r > R_1$ . Notons  $\sigma$ , la densité surfacique de charge sur l'électrode au potentiel  $V_1$ , alors le théorème de Gauss s'écrit :

$$\int \sigma \times 4\pi r^2 E = -\frac{\sigma}{\epsilon_0} \times 4\pi R_1^2 \Rightarrow E = -\frac{\sigma R_1^2}{\epsilon_0 r^2} = -\text{grad}V \quad [2]$$

D'où

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \int_{V_1}^{V_2} \text{grad}V = \int_{R_1}^{R_2} \frac{\sigma R_1^2}{\epsilon_0 r^2} dr = \frac{\sigma R_1^2}{\epsilon_0} \left[ \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right] = E r^2 \left[ \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right] \quad [3]$$

On obtient l'expression du champ électrique en fonction de la différence de potentiel et de sa trajectoire de rayon r à partir de [2] :

$$E = \frac{1}{r^2} \frac{\Delta V}{\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}} \quad [2]$$

L'expression de l'énergie incidente que doivent avoir les ions pour traverser le filtre avec une trajectoire de rayon r donné par  $r = \frac{R_1 + R_2}{2}$  est obtenue à partir de [1] et [3] :

$$E_i = \frac{q\Delta V}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}} \quad (E_i \text{ est aussi appelée énergie de passage) [4]$$

Le filtre en énergie du spectromètre utilise un mode d'analyse à énergie  $E_i$  constante, soit la différence de potentiel  $\Delta V$  entre les secteurs du filtre est maintenue constante. Il serait bien sûr peu pratique de disposer d'un spectromètre capable de mesurer qu'une seule énergie. Pour palier cet inconvénient et pouvoir mesurer un spectre en énergie plus complet, le spectromètre travaille de la façon suivante : après la chambre d'ionisation et la première lentille électrostatique, le potentiel de référence de tous les éléments (filtre en énergie, deuxième lentille électrostatique, filtre en masse...) est modifié au cours de l'acquisition d'un spectre en énergie. La différence entre le potentiel de référence et celui de l'ensemble « extracteur-chambre de ionisation-première lentille », notée  $\Delta V_{\text{ref}}$  implique une perte ou un gain en énergie cinétique des ions arrivant sur le filtre en énergie. Soit  $E_0$ , l'énergie des ions à la sortie de la première lentille électrostatique, les ions arrivent avec une énergie cinétique  $E_C$  au niveau du filtre en énergie, telle que  $E_C = E_0 + q\Delta V_{\text{ref}}$  avec  $\Delta V_{\text{ref}}$  négatif ou positif. Or pour traverser le filtre en énergie, il faut que les ions aient une énergie cinétique  $E_i$ , définie par l'équation [4], donc les ions qui seront détectés sont tels que  $E_C = E_i$ , soit

$$E_0 = \frac{q\Delta V}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}} - q\Delta V_{\text{ref}}. \text{ De cette façon, les ions d'énergies initiales } E_0, \text{ très diverses à l'entrée}$$

du spectromètre pourront tous, successivement et selon le ralentissement ou l'accélération ( $q\Delta V_{\text{ref}}$ ) appliqué, atteindre la valeur  $E_i$  correcte pour traverser le filtre en énergie.

Le filtre en énergie utilisé ici permet un balayage en énergie de 0 à 100 eV avec une résolution en énergie<sup>18</sup> donnée par l'équation [5] :  $\Delta E = \frac{wE_i}{R(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}) + \frac{\sqrt{2}}{2}L}$  [5]

- Avec :  $w$ , le diamètre de l'ouverture du filtre en énergie (3mm)
- $E_i$ , l'énergie de passage des ions dans le filtre (40 eV, ajustable)
- $R_1$ , le rayon du secteur interne (68 mm)
- $R_2$ , le rayon du secteur externe (82 mm)
- $R$ , le rayon moyen des secteurs (75 mm)
- $L$ , la distance entre le filtre et la fente de sortie (35.4 mm)

Pour les paramètres définis ci-dessus et une énergie de passage choisie de 40 eV, la résolution en énergie du filtre est 2.55 eV d'après [5].

#### **d) Le filtre en masse quadrupolaire**

L'élément principal du spectromètre est le filtre en masse quadrupolaire dont le rôle est de séparer les ions de masses différentes. Les ions qui arrivent sur le filtre en masse ont la même énergie puisqu'ils ont été triés au préalable, dans le filtre en énergie. Le principe de séparation du filtre en masse quadrupolaire est basé sur le fait que l'accélération et la trajectoire des ions sous l'effet d'un champ électrique sont fonction du rapport  $m/q$ .

Le quadrupole est constitué de quatre barreaux cylindriques alignés parallèlement dans la direction (Oz) comme schématisé sur la Figure II-11.

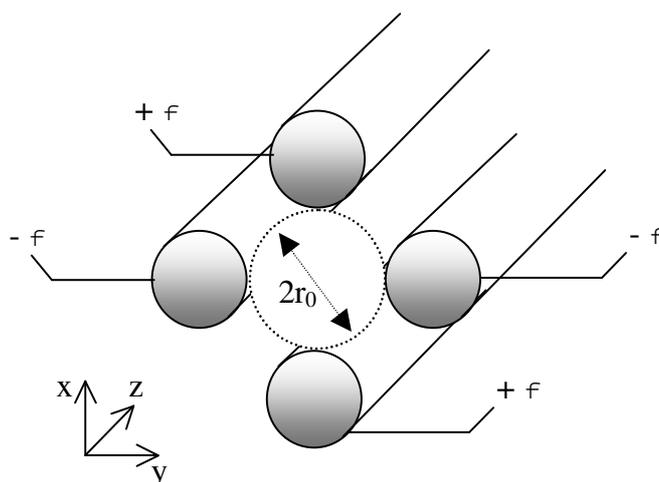


Figure II-11 : Schéma de principe de l'analyseur quadrupolaire

Ces barreaux sont distants de  $2r_0$  et les barreaux opposés sont connectés électriquement ensemble, et soumis au même potentiel  $\pm \Phi$ . Ce potentiel  $\Phi$  est la superposition d'un potentiel continu  $U$ , et d'un potentiel alternatif  $V \cos(\omega t)$  tel que  $\Phi = U + V \cos(\omega t)$  avec  $U < V$ . Les équations régissant la trajectoire des ions dans le champ électrique créé par les barreaux polarisés au potentiel  $\pm \Phi$  sont données dans plusieurs ouvrages<sup>19,20,21</sup>. La résolution de ces équations aboutit à l'interprétation proposée ci-dessous.

Les barreaux ainsi polarisés produisent un champ électrique quadrupolaire qui permet de fixer des conditions d'oscillations stables ou instables des trajectoires ioniques. On parle d'oscillations stables si l'amplitude de la trajectoire de l'ion n'excède pas la valeur  $r_0$  autour de l'axe ( $Oz$ ) alors qu'on parle d'oscillations instables si l'amplitude augmente jusqu'à ce que l'ion heurte un des barreaux et se décharge. Lorsqu'un ion de masse lourde pénètre dans le quadrupôle, il subit peu l'influence du potentiel alternatif du fait de sa grande inertie, contrairement aux ions de masse plus faible. De ce fait, et d'après la Figure II-11, un ion positif de masse lourde va directement se décharger sur l'une des deux électrodes où est appliquée la tension continue négative  $-U$ , alors qu'un ion de masse faible va être refocalisé par les fluctuations du champ électrique induites par la tension alternative pour finalement atteindre la sortie de l'analyseur. Le plan ( $yz$ ) se comporte donc comme un filtre passe-bas en masse.

Inversement, dans le plan ( $xz$ ), un ion de masse lourde est successivement réfléchi par le champ créé par la tension continue positive  $+U$  appliquée à deux des barreaux, alors que les ions de masse faible sont défocalisés vers les barreaux par la tension alternative. Le plan ( $xz$ ) se comporte comme un filtre passe-haut en masse.

La combinaison des deux plans permet de réaliser un filtre passe-bande en masse.

Pour des valeurs de  $U$  et  $V$  données, la masse spécifique  $m/q$  de l'ion détermine si la trajectoire est stable ou instable, c'est-à-dire si l'ion est transmis par le filtre quadrupolaire ou non. Par ailleurs, le rapport  $\beta = U/V$  permet de préciser l'échelle de masse  $\Delta m$  pour laquelle les ions sont filtrés, déterminant ainsi la sélectivité du quadrupôle. En faisant varier  $U$  et  $V$ , les ions peuvent être transmis séquentiellement selon leur rapport  $m/q$ , ce qui permet d'obtenir le spectre de masse.

L'inconvénient majeur de ces filtres est que leur facteur de transmission diminue pour des rapports  $m/q$  élevés. (cf. Chapitre IV.2.3. où la calibration en masse du spectromètre Hiden utilisé ici est donnée).

### e) La détection des ions

Les ions ayant traversé les filtres en énergie et en masse sont détectés et comptabilisés. Le système de détection utilisé est constitué d'un multiplicateur d'électrons secondaires (SEM) de type channeltron (Figure II-12). Le channeltron est constitué d'un tube auquel est appliqué une différence de potentiel entre ces deux extrémités. Sa surface (souvent en alliage CuBe) est caractérisée par un fort coefficient d'émission d'électrons secondaires. Les ions sont attirés et accélérés par la première extrémité, polarisée à un potentiel extrêmement négatif, d'environ  $-3\text{kV}$ . A la suite de l'impact de l'ion sur la surface, une bouffée d'électrons secondaires est émise et est accélérée sur une succession d'autres surfaces (phénomène d'avalanche), le nombre d'électrons secondaires se multipliant à chaque impact avec la surface, avant d'atteindre un collecteur où elle crée un pic de courant mesuré. A chaque paquet d'électrons collectés, l'électronique du spectromètre de masse attribue par une méthode de comptage la collection d'un ion.

Le gain de notre détecteur est de l'ordre de  $10^5$  et permet un taux de comptage compris entre une dizaine de coups par seconde et  $5 \cdot 10^6$  coups par seconde. La sensibilité de ce type de détecteur n'est pas constante et dépend fortement de l'état de surface du SEM. L'utilisation même du spectromètre conduit à une dégradation de la sensibilité du détecteur. Pour éviter de réduire trop vite la longévité du spectromètre, la mesure de taux de comptage élevé ( $>10^6$ ) sur de longues périodes est à éviter.

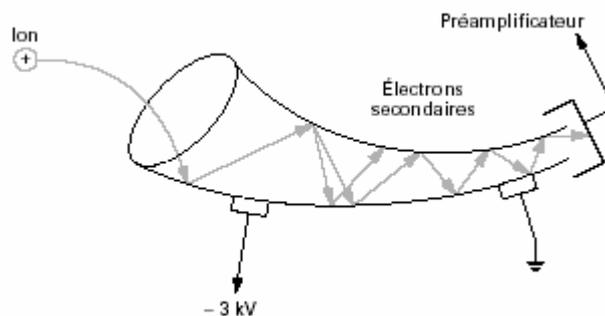


Figure II-12 : Schéma de principe d'un détecteur du type channeltron <sup>22</sup>

## II.2.3. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Dans cette section, la spectroscopie de photoélectrons X est décrite sous ses aspects théorique et instrumental. Cette technique d'analyse de surface s'est avérée particulièrement adaptée dans le cadre de cette thèse et a fourni la quasi-totalité des informations qui ont permis l'étude des couches de passivation formées sur les sommets et les flancs des motifs gravés.

### II.2.3.1. Aspect théorique.

#### a) Généralité sur l' XPS.

La spectroscopie XPS <sup>23,24,25,26,27,28</sup> est une technique d'analyse de surface applicable à tous les solides (et notamment aux isolants) et éventuellement aux liquides et aux gaz. C'est une méthode non destructive qui permet la détection de tous les éléments à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène. Les profondeurs moyenne et maximale d'analyse sont

respectivement de 5 nm et 10 nm. Elle permet l'identification et la quantification des atomes présents dans un échantillon. Elle est quantitative avec une répétitivité de 3 % et une justesse de l'ordre de 20 à 30 % (pour des quantifications absolues).

### b) Principe de l'XPS.

L'XPS est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie  $h\nu$  connue de l'ordre du keV. Elle repose sur le principe de photoémission.

#### - Principe de la photoémission

Spicer<sup>29,30</sup> a décrit le phénomène de photoémission comme la succession de trois types de processus distincts :

1. La photoexcitation : Lorsqu'un échantillon est excité par une radiation électromagnétique X, d'énergie  $h\nu$ , il émet des électrons appelés photoélectrons. L'analyse de l'énergie cinétique  $E_0$  de ces photoélectrons permet d'accéder à leur énergie de liaison  $E_1$  au sein des atomes de la cible :  $E_1 = h\nu - E_0$  (cf. Figure II-13(b)).

A partir de ces énergies de liaison, deux informations peuvent être obtenues :

- l'identification des atomes présents dans l'échantillon, caractérisés par l'énergie de liaison de leurs électrons de cœur.
- la nature des liaisons chimiques, déterminée par le déplacement chimique des niveaux de cœur.

Ce processus est essentiellement régi par la section efficace de photoionisation<sup>31</sup>

2. Le transfert de ce photoélectron vers la surface à travers l'échantillon au cours duquel il peut subir des interactions inélastiques se traduisant par l'existence d'un libre parcours moyen  $\lambda$  qui joue un rôle primordial en limitant l'épaisseur analysée.
3. Le franchissement de la surface dont le mécanisme n'est à considérer que lors d'étude de photoémission angulaire caractérisée par le vecteur d'onde  $k$  du photoélectron.

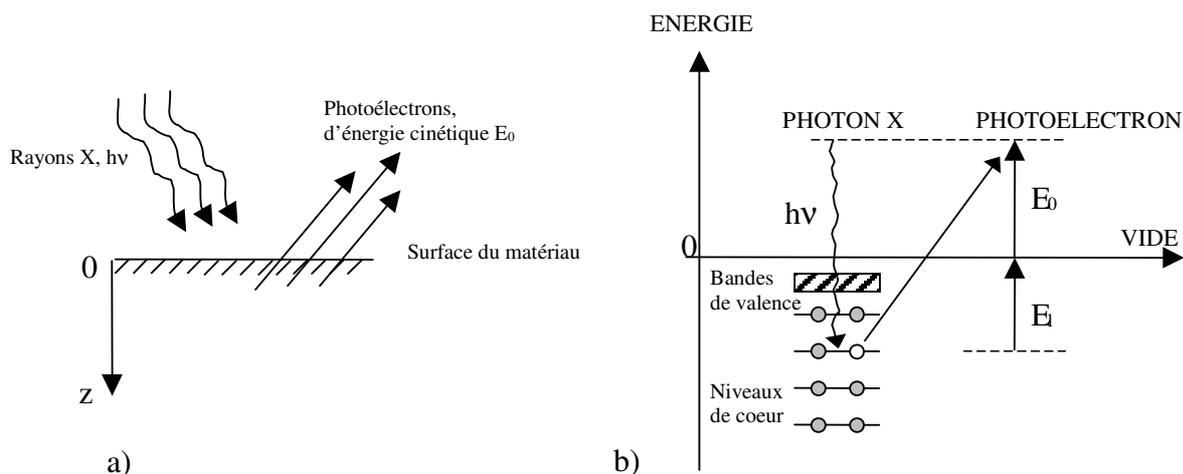


Figure II-13 : (a) Schéma de principe de L'XPS, (b) Diagramme énergétique du principe de l'XPS.

Au cours de la deuxième étape (le transfert du photoélectron à travers le matériau), le photoélectron peut soit :

Atteindre la surface avec son énergie cinétique initial  $E_0$  sans en avoir dissipé une partie dans le matériau ; il contribue alors au pic photoélectrique.

Subir une collision inélastique, donc une perte d'énergie quantifiée et arrive à la surface avec l'énergie  $E_0 - \Delta E$ , il contribue aux différents pics de perte (interaction électron-électron ou interaction électron-plasmon).

Subir une succession de chocs inélastiques et devient un électron secondaire qui contribue à un fond continu de basse énergie cinétique.

ou être absorbé et ne jamais atteindre la surface.

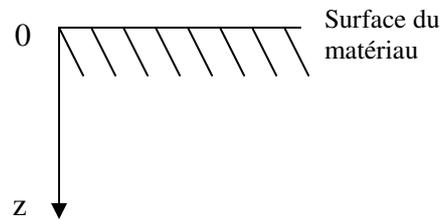
- Profondeur d'échappement <sup>32</sup>

Le mécanisme de transfert du photoélectron d'énergie  $E_0$  vers la surface est quantifié par le libre parcours moyen des électrons à travers le matériau,  $\lambda$ , défini à partir du modèle simple suivant :

-soit le flux  $I$  de photoélectrons d'énergie  $E_0$  émis à la profondeur  $z$  de l'échantillon, et  $I_0$  le flux de photoélectrons atteignant la surface avec la même énergie  $E_0$ .

La variation du flux  $I$  par unité de profondeur est donnée par la formule suivante :

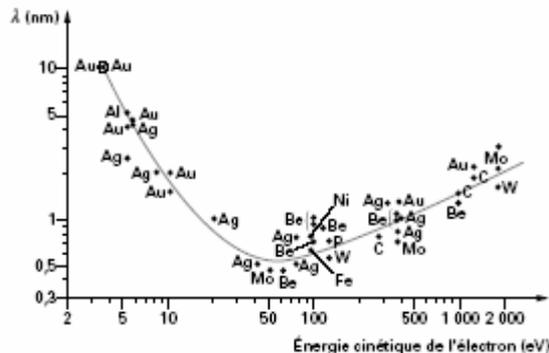
$$\frac{dI}{dz} = -\sigma NI$$



Où  $N$  est la densité de particules cibles dans le matériau supposé homogène, et  $\sigma$  est la section efficace de collision inélastique.

Par intégration, la loi d'atténuation s'écrit :  $I_0 = I \exp(-\frac{z}{\lambda})$  [1] avec  $\lambda = \frac{1}{\sigma N}$

Le libre parcours moyen,  $\lambda$ , est une grandeur empirique qui dépend de l'énergie cinétique initiale  $E_0$  du photoélectron, ainsi que de la nature du matériau, de sa composition chimique, de sa structure et de sa densité.  $\lambda$  varie de quelques Angströms à quelques dizaines d'Angströms dans la gamme d'énergie comprise entre quelques dizaines d'électrons-volts à quelques kilo électrons-volts. La Figure II-14 montre quelques valeurs expérimentales obtenues pour  $\lambda$  en fonction du matériau et de l'énergie cinétique du photoélectron.



**Figure II-14 : Libre parcours moyen**

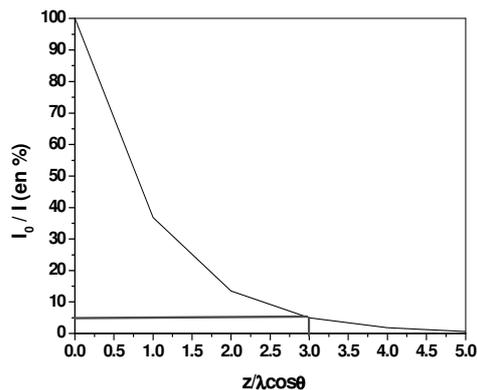
Les valeurs de libre parcours moyen ont été théoriquement calculées par différents auteurs<sup>33,34,35,36</sup>

### - Profondeur analysée

La profondeur analysée n'est pas limitée par la profondeur de pénétration des rayons X dans le matériau (qui est de l'ordre de  $10\mu\text{m}$ ), mais par la capacité du photoélectron (qui est soumis à de nombreux chocs inélastiques) à atteindre la surface.

La proportion de photoélectrons émis à la profondeur  $z$  et atteignant la surface avec leur énergie cinétique initiale  $E_0$  est donnée par [1] : 
$$\frac{I_0}{I} = \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos(\theta)}\right).$$

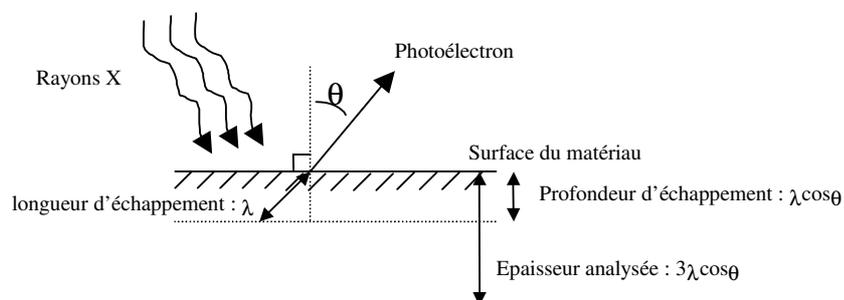
La FigureII-15 représente l'évolution de ce pourcentage en fonction de  $z/\lambda \cos(\theta)$ :



**FigureII-15 : Pourcentage de photoélectrons émergents de la surface avec leur énergie cinétique initiale en fonction de la profondeur à laquelle ils ont été émis.**

Pour  $z = 3\lambda \cos\theta$ , seulement 5% des photoélectrons atteignent la surface avec l'information initiale, et les autres 95% ont interagi inélastiquement avec le matériau. C'est pour cela qu'on considère que la profondeur analysée en XPS est de l'ordre de  $3\lambda \cos\theta$  avec  $\theta$  qui est l'angle d'émission du photoélectron (cf. **Figure II-16**).

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



**Figure II-16 : Profondeur analysée en XPS**

### - Expression de l'intensité d'un pic photoélectrique

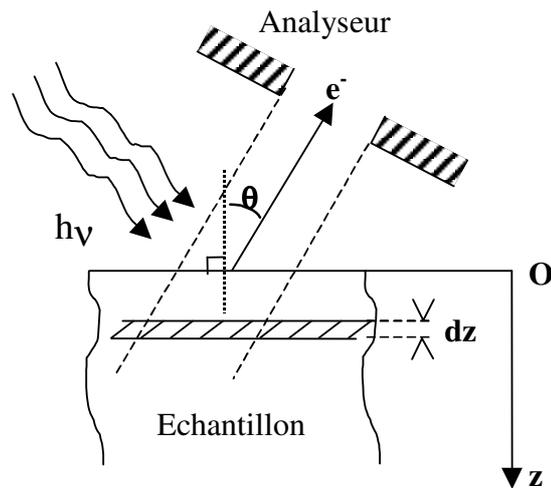
Lors d'une détection angulaire, le flux de photoélectrons issus d'un niveau de cœur d'un élément A considéré et provenant d'une couche d'épaisseur  $dz$  située à la profondeur  $z$  est exprimé par :

$$dI = K \frac{d\sigma}{d\Omega} NT \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right) \frac{dz}{\cos\theta} \quad [2]$$

Où  $K$  est un facteur caractéristique de l'angle solide d'acceptance de l'analyseur et du flux de photons  $X$  ;  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  est la section efficace

différentielle de photo-ionisation ;  $N$  est la densité supposée uniforme d'atomes  $A$  dans

l'échantillon ;  $T$  est le facteur de transmission de l'analyseur et  $\theta$  l'angle d'analyse défini par rapport à la normale de la surface de l'échantillon. Le terme  $\exp(-z/\lambda \cos\theta)$  représente la fraction des électrons transmis n'ayant subi aucune perte d'énergie par collisions inélastiques au cours du parcours  $z/\cos\theta$  dans le matériau (avec  $\lambda$  le libre parcours moyen des électrons dans le matériau considéré).



L'intensité provenant d'une couche comprise entre  $z=0$  et  $z$  est alors obtenue par intégration

de l'équation [2] : 
$$I = K \frac{d\sigma}{d\Omega} NT \lambda \left[ 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right) \right] \quad [3]$$

Pour  $z$  tendant vers l'infini, cette intensité devient : 
$$I^\infty = K \frac{d\sigma}{d\Omega} NT \lambda \quad [4]$$

Donc [3] peut s'écrire 
$$I = I^\infty \left[ 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right) \right] \quad [5]$$

L'expression [5] donne la contribution d'une couche de surface d'épaisseur  $z$  dans l'intensité du pic XPS, dans la direction d'analyse  $\theta$ .

Un calcul plus détaillé avec une explicitation de tous les termes contribuant au pic XPS est donné dans la revue « technique de l'ingénieur »<sup>27</sup>.

### c) Détermination de l'énergie de liaison

Lors de l'excitation de l'électron d'un niveau de cœur par l'absorption d'un photon  $X$ , d'énergie excitatrice  $h\nu$ , la conservation de l'énergie (cf. diagramme énergétique de Figure II-13(b)) se traduit par :

$$h\nu = E_0 + E_1 \quad [6]$$

avec  $E_0$ , l'énergie cinétique acquise par le photoélectron .

$E_1$ , l'énergie de liaison du niveau de cœur dont est issu le photoélectron.

L'énergie de liaison théorique  $E_1$  est calculée par rapport au niveau du vide de l'échantillon. Or, lors de l'analyse d'échantillons solides, il n'est pas possible d'étalonner les spectres XPS par rapport au niveau du vide, il faut trouver une autre référence en énergie. Dans le cas d'un échantillon conducteur en contact électrique avec le spectromètre, il s'établit un équilibre thermodynamique entre ceux-ci et leurs niveaux de Fermi  $E_F$  s'égalisent comme le montre la Figure II-17. Si le niveau de Fermi est pris comme référence des énergies, alors le

niveau du vide du spectromètre (resp. de l'échantillon) est séparé du niveau de Fermi de  $\phi_{\text{spec}}$  (resp.  $\phi_{\text{ech}}$ ), la fonction d'extraction du spectromètre (resp. de l'échantillon).

Soit  $E_1$  et  $E_1^F$ , les énergies de liaison du niveau de cœur considéré référencées par rapport au niveau du vide et à celui du niveau de Fermi respectivement, alors  $E_1 = E_1^F + \phi_{\text{ech}}$ . [7]

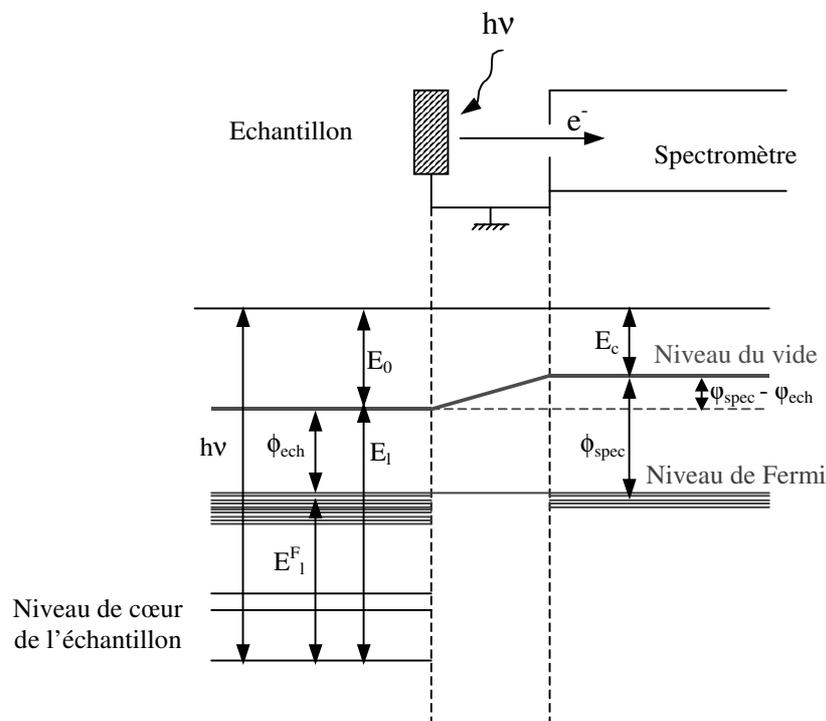
En quittant la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique  $E_0$  pour entrer dans le spectromètre, le photoélectron va subir une accélération (ou une décélération) due au potentiel de contact entre le spectromètre et l'échantillon. Ce potentiel est égal à la différence entre les fonctions d'extraction respectives de l'échantillon et du spectromètre qui représentent la différence en énergie entre le niveau de Fermi commun et leurs niveaux du vide respectifs. On obtient alors la relation suivante :  $E_c = E_0 + (\phi_{\text{ech}} - \phi_{\text{spec}})$  [8] avec  $E_c$ , l'énergie cinétique du photoélectron mesurée par le spectromètre.

Par conséquent, à partir de [7] et [8], la relation [6] devient :

$$h\nu = E_0 + E_1 = E_c - (\phi_{\text{ech}} - \phi_{\text{spec}}) + E_1 = E_c + \phi_{\text{spec}} + E_1^F$$

soit

$$E_1^F = h\nu - E_c - \phi_{\text{spec}} \quad [9]$$



**Figure II-17 : Diagramme énergétique en XPS dans le cas d'un échantillon métallique en équilibre thermodynamique avec le spectromètre.**

L'énergie cinétique  $E_c$  mesurée par le spectromètre permet donc de remonter à l'énergie de liaison  $E_1^F$  du photoélectron émis d'un niveau de cœur de l'atome, sans faire intervenir le travail de sortie de l'échantillon (cf. [9]). La fonction d'extraction du spectromètre est obtenue avec l'analyse d'échantillon métallique de référence (tel que l'argent ou l'or) dont les niveaux de Fermi sont connus. Il faut également remarquer que les énergies de liaisons mesurées sont étalonnées par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon solide, alors que les énergies de liaisons théoriques sont calculées par rapport au niveau du vide. Pour une comparaison exacte, il faudrait calculer expérimentalement la valeur de  $\phi_{\text{ech}}$ .

Le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur étant spécifique d'un atome donné, la spectroscopie de photoélectrons permet d'identifier les atomes présents à la surface de l'échantillon.

Une information sur la nature des liaisons chimiques peut également être obtenue car l'énergie de liaison d'un électron dépend de l'environnement chimique de l'atome dont il est extrait. L'énergie de liaison des niveaux de cœur peut être modifiée du fait d'un changement de l'environnement chimique de l'atome (voir section (d) suivante)

La relation [9] est vraie pour un échantillon conducteur où la détermination du niveau de Fermi est connue. Dans le cas d'isolants ou de semi-conducteurs, la détermination du niveau de Fermi n'est pas chose facile, et la référence du zéro des énergies n'est pas bien définie dans l'échantillon. Un terme peut être rajouté pour le calcul des énergies de liaison comme mentionnée dans la section (d) suivante.

### d) Exploitation qualitative des spectres XPS

#### - Indexation et identification des pics photoélectriques.

Chaque spectre XPS est constitué d'un fond continu induit par le rayonnement de freinage de la source X et par l'émission d'électrons secondaires, et de pics spécifiques de photoélectrons. Chaque pic est dénommé comme le niveau électronique (caractérisé par les nombres quantiques n, l et j) dont le photoélectron est issu. Par exemple, un photoélectron émis du niveau électronique 2s de l'atome de silicium contribuera au pic photoélectrique dénommé Si 2s. L'intensité relative des pics est directement liée à la section efficace de photoionisation des orbitales atomiques et à la concentration atomique (cf. équation [5]). L'identification des pics se fait par comparaison avec les énergies de liaison tabulées dans des ouvrages qui rassemblent les spectres des différentes raies de tous les éléments<sup>25</sup>.

La largeur des raies XPS, exprimée par la largeur à mi-hauteur,  $\Delta E$ , est la convolution essentiellement de deux termes :  $\Delta E_{\text{nat}}$ , la largeur naturelle de la raie liée à  $\tau$  la durée de vie de l'état final ionisé, et  $\Delta E_{\text{inst}}$ , la largeur instrumentale dont la contribution prédominante est la largeur de la source X, celle de l'analyseur d'électrons étant moindre :  $\Delta E = (\Delta E_{\text{nat}}^2 + \Delta E_{\text{inst}}^2)^{1/2}$

La largeur naturelle s'exprime en fonction de la durée de vie  $\tau$ (s) de l'état final ionisé d'après le principe d'incertitude de Heisenberg, selon la relation [exprimée en unités pratiques (eV)] :

$$\Delta E_{\text{nat}} = 4,1 * 10^{-15} / \tau$$

Les valeurs de  $\tau$  oscillent entre  $10^{-13}$  et  $10^{-15}$  s, ce qui donne des largeurs de raies comprises entre 0,1 et 5 eV. En général, la majorité des éléments présentent au moins un pic XPS dont la largeur à mi hauteur est de l'ordre de 1 eV ; ce pic est souvent une des raies principales qui sont en général intenses et fines.

#### - Déplacement chimique.

A partir des pics photoélectriques, la spectroscopie de photoélectrons permet d'identifier les atomes présents à la surface de l'échantillon, mais elle peut aussi renseigner sur la nature des liaisons chimiques. En effet, l'énergie de liaison des niveaux de cœur peut être modifiée du fait d'un changement de l'environnement chimique de l'atome dont est extrait le photoélectron. Cette perturbation est exprimée par la variation de l'énergie de liaison par rapport à l'énergie de liaison de référence :

$$\Delta E_l = E_{l(\text{mes})} - E_{l(\text{ref})} = \Delta \epsilon + \Delta E_R + \Delta E_F$$

Le terme généralement prépondérant est le déplacement chimique  $\Delta\varepsilon$  (de l'ordre de quelques dixièmes d'électron volt). Ce déplacement chimique est le reflet d'une modification du potentiel subi par l'électron de cœur, causée par la différence d'électronégativité entre l'atome A considéré,  $\chi_A$  et les atomes B voisins,  $\chi_B$ . En conséquence, le déplacement chimique d'un niveau de cœur d'un atome A, lié à un atome B, est fonction croissante de la différence d'électronégativité entre les deux atomes :

$$\Delta\varepsilon > 0 \text{ lorsque } \chi_B > \chi_A$$

$$\Delta\varepsilon \approx 0 \text{ lorsque } \chi_B \approx \chi_A$$

$$\Delta\varepsilon < 0 \text{ lorsque } \chi_B < \chi_A$$

Les effets des différents voisins B, constituant l'environnement chimique de A, sont indépendants et additifs.

Par exemple, l'énergie de liaison d'un photoélectron émis par un atome de silicium depuis son niveau 2p dans une matrice de silicium vaut 99,6 eV. Si maintenant, l'environnement de l'atome de silicium est constitué d'atomes d'oxygène plus électronégatifs que le silicium (matrice d'oxyde de silicium), alors le photoélectron émis par cet atome de silicium aura une énergie de liaison de 103,5 eV ( $\Delta\varepsilon = 3,9\text{eV}$ ).

Le terme d'énergie de relaxation  $\Delta E_R$  traduit la réorganisation des orbitales atomiques de l'atome ionisé. Il est donc lié aux propriétés de l'état final ionisé tandis que  $\Delta\varepsilon$  traduit celles de l'état initial de l'atome lors du processus de photo-ionisation.

$\Delta E_F$  est l'énergie de déplacement du niveau de Fermi dans le cas de semi-conducteurs ou des isolants.

### - Effet de charge.

Un effet de charge apparaît lors de l'analyse XPS d'un isolant. Le processus de photo-émission s'accompagne de la création d'une charge positive dans le matériau qui ne peut être évacuée puisque le matériau est isolant. Il en résulte l'apparition d'un potentiel à la surface de l'échantillon. Le champ électrique créé provoque donc une atténuation de l'énergie cinétique des photoélectrons. Cet effet de charge se traduit dans le spectre par une augmentation de l'énergie de liaison pouvant atteindre plusieurs électrons-volts. De plus, le potentiel positif créé à la surface de l'échantillon est souvent inhomogène, ce qui élargit les pics photoélectriques.

L'effet de charge est surtout important quand une source monochromatique de rayons X est utilisée. En effet, avec un faisceau X non-monochromatique, il y a toujours une ambiance d'électrons secondaires venant de la rétro-diffusion des électrons primaires excitateurs sur l'anode. La présence de ces électrons secondaires dans la chambre d'analyse permet d'assurer la neutralisation des charges positives résiduelles sur la surface de l'échantillon isolant. Avec une source monochromatique, ces électrons secondaires sont éliminés et n'assurent plus cette neutralisation. Une des solutions pour pallier à l'effet de charge est l'utilisation d'un canon à électron (cf. II.2.3.2.e).

### e) **Analyse semi-quantitative des spectres XPS**

#### - Traitement des spectres XPS

La procédure de traitement des spectres comporte deux principales étapes : la détermination de la ligne de base et la décomposition spectrale :

- **La détermination de la ligne de base :** les signaux XPS caractéristiques reposent sur un fond spectral important (photo-électrons freinés dans la couche analysée par chocs inélastiques avant de sortir de l'échantillon) qu'il faut retrancher pour avoir une

estimation la plus précise possible de l'aire du pic photoélectrique à calculer. Il est donc important de définir la ligne de base délimitant ce fond spectral et les limites du spectre de part et d'autre du signal considéré : la méthode la plus couramment utilisée est la méthode de Shirley<sup>37</sup>. La fonction de Shirley propose un fond inélastique sous le pic dont l'intensité à une énergie donnée est proportionnelle à celle des photoélectrons émis aux énergies cinétiques immédiatement supérieures. Elle présente une forme en S entre deux extrémités prises de part et d'autre du pic XPS. Bien que d'expression empirique, cette procédure repose sur une base physique et elle est très largement adoptée dans la pratique. Pour chaque spectre, l'aire finale correspond donc à la surface délimitée par l'enveloppe du spectre, la ligne de base et les deux extrémités de part et d'autre du pic. D'autres méthodes sont proposées pour le calcul de la ligne de base : la forme linéaire et la procédure de Tougaard<sup>26</sup>.

- **La décomposition spectrale** : elle consiste à déterminer dans une enveloppe spectrale complexe la répartition des signaux élémentaires représentant les photoélectrons caractéristiques d'une orbitale, d'un atome et d'un environnement chimique donnés. Cette décomposition nécessite de choisir un nombre défini de composantes pour lesquelles seront fixés ou calculés les paramètres suivants : la position en énergie de liaison, la hauteur du pic, la largeur à mi-hauteur et la forme (gaussienne, lorentzienne ou combinée). L'aire de chaque pic est déterminée en utilisant la convolution d'une lorentzienne (largeur naturelle de la raie) et d'une gaussienne (tenant compte de l'élargissement instrumental). Pour chaque pic, des restrictions doivent être respectées : les composantes telles que les énergies de liaison ou largeurs à mi-hauteur, répertoriées dans la littérature, doivent être imposées pendant le traitement informatique des spectres. Par exemple, pour un doublet, l'écart énergétique entre deux pics doit être égal à celui de la littérature (0,6 eV pour Si2p), le rapport des aires des deux pics doit correspondre à la théorie (0,5 pour les pics Si2p<sub>3/2</sub> et Si2p<sub>1/2</sub>). De plus, les pics d'un doublet doivent avoir la même largeur à mi-hauteur. De même, les écarts en énergies de liaison pour deux sortes de liaison associées à un même élément doivent être respectés. Une régression numérique permet d'ajuster certains paramètres comme l'énergie de liaison, l'intensité et la largeur à mi-hauteur de chaque pic. Finalement, il faut vérifier que la solution trouvée durant le traitement est réaliste.

### - Détermination de la concentration

Les concentrations peuvent être obtenues à partir de l'expression de l'intensité du pic photoélectrique calculée section II.2.3.1.b).

En XPS, on n'effectue pas la détermination de concentration absolue car certains paramètres contenus dans le terme K (comme le flux de photons) de la relation [2] de la section II.2.3.1.b) sont difficilement accessibles. Aussi procède-t-on par analyse quantitative relative, c'est-à-dire en exprimant la concentration d'un élément A, C<sub>a</sub>, présent dans un matériau M comme étant le rapport du nombre d'atomes A, N<sub>a</sub>, présents dans M sur la somme d'atomes détectés :

$$C_a = \frac{N_a}{\sum_i N_i}$$

Il est à noter que cette somme ne comporte pas les éléments non détectés, ou non détectables (comme l'hydrogène), ce qui constitue une limite importante de la technique pour l'analyse des polymères riches en hydrogène.

D'après la relation [2] de la section II.2.3.1.b), le nombre d'atome A noté  $N_a$ , contenu dans un

matériau M homogène est donné par: 
$$N_a = \frac{I_a^\infty}{K \frac{d\sigma_a(E_{ca})}{d\Omega} T_a(E_{ca}) \lambda_M(E_{ca})}$$

où  $I_a^\infty$  représente l'aire du pic XPS après traitement du spectre XPS (ligne de base + décomposition spectrale),  $\frac{d\sigma_a}{d\Omega}(E_{ca})$  est la section efficace différentielle de photoionisation de l'atome A (qui est directement proportionnelle à la section efficace de photoionisation  $\sigma_a$  et qui dépend de l'énergie cinétique  $E_{ca}$  du photoélectron), K est une constante indépendante de l'atome A,  $\lambda_M(E_{ca})$  est le libre parcours moyen du photoélectron d'énergie cinétique  $E_{ca}$  (émis par l'atome A) dans le matériau M considéré et  $T_a$  est le facteur de transmission de l'analyseur qui dépend de l'énergie cinétique du photoélectron.

Donc, la concentration  $C_a$  de l'élément A est donné par : 
$$C_a = \frac{\frac{I_a^\infty}{\sigma_a T_a \lambda_{Ma}}}{\sum_i \frac{I_i^\infty}{\sigma_i T_i \lambda_{Mi}}}$$

Avec  $\sigma_i$  qui est assimilée à une section efficace totale d'émission de photoélectrons à partir du matériau analysé, qui tient également compte de facteurs d'asymétrie.

Les valeurs des sections efficaces totales de photoionisation ont été calculées par Scofield<sup>38</sup> pour la raie  $AlK\alpha$  et  $MgK\alpha$ . Le facteur de Scofield de référence est celui du niveau 1s du carbone, qui est égal à 1. Il est généralement admis que les valeurs relatives calculées par Scofield sont exactes et peuvent être utilisées pour l'analyse quantitative en admettant une incertitude absolue de 20 %.

Néanmoins, le fait de ne s'intéresser qu'aux variations relatives des concentrations des éléments chimiques détectés dans la zone analysée suivant la chimie de gravure utilisée, permet de s'affranchir de cette source d'erreur et nous aboutissons à une précision finale de 5 % sur l'aire des pics.

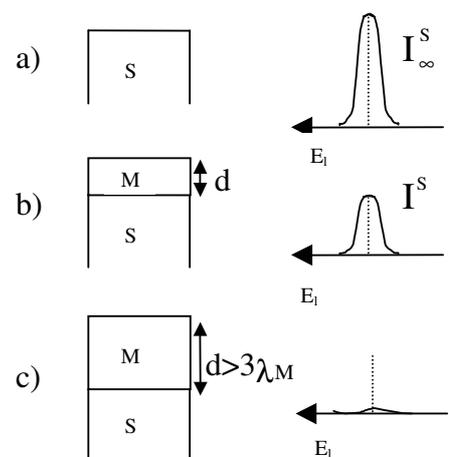
- Estimation de l'épaisseur d'une couche mince déposée sur un substrat

Une application très importante de la relation [2] et beaucoup utilisée dans ce travail de thèse est l'estimation de l'épaisseur d d'une couche mince d'un matériau M sur un substrat S.

L'intensité du pic photo-électronique considéré et provenant du substrat exempt de dépôt est  $I_\infty^S$  (cf. Figure I-18 (a)).

Lorsque le substrat est recouvert de la couche mince M d'épaisseur d (cf. Figure I-18 (b)), cette intensité devient :

$$I^S = I_\infty^S \left[ \exp\left(\frac{-d}{\lambda_M \cos \theta}\right) \right]$$



**Figure II-18**

obtenue en intégrant la relation [2] entre d et l'infini et avec  $\lambda_M$ , la longueur d'atténuation du photoélectron considéré dans le matériau M supposé homogène.

On peut alors évaluer l'épaisseur  $d$  :  $d = \lambda_M \cos \theta \ln\left(\frac{I_\infty^S}{I^S}\right)$  [10]

Dès que l'épaisseur  $d$  devient supérieure à  $3\lambda_M$  (cf. Figure II-18(c)), l'atténuation est telle que l'intensité du pic photoélectrique est très faible ( $<5\%$  de  $I_\infty^S$ ).

A partir de la relation [10], nous avons pu estimer des épaisseurs de couches réactives qui se sont formées sur le masque en résine pendant l'exposition à des plasmas de gravure.

### II.2.3.2. Dispositif expérimental

La chambre d'analyse XPS fabriquée par MECA 2000 et utilisée dans le cadre de cette thèse est représentée Figure II-19 :

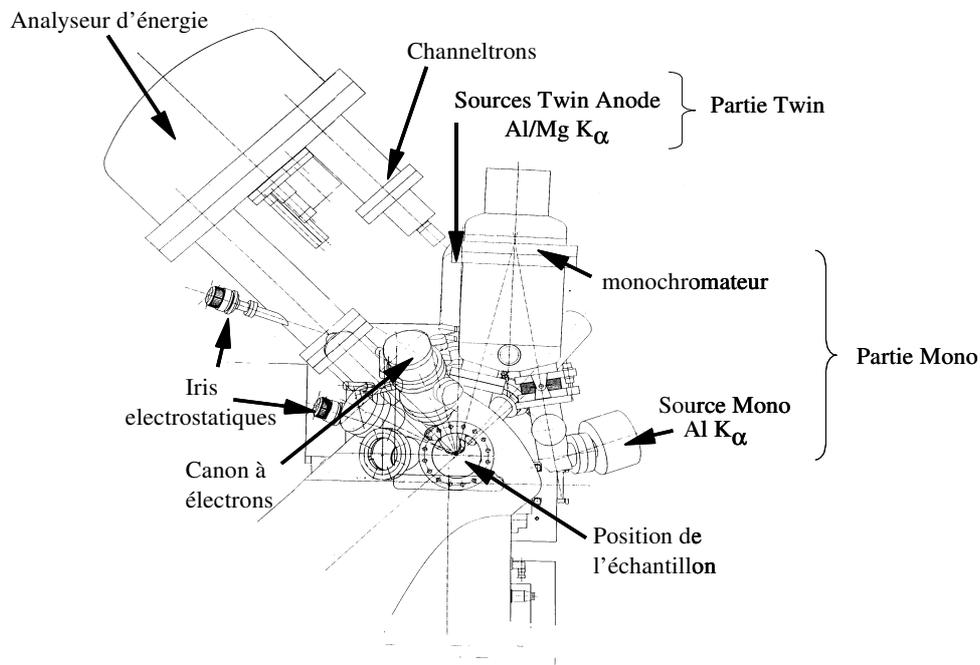


Figure II-19 : la chambre d'analyse XPS MECA 2000

Elle est équipée de deux sources de photons X, d'un analyseur de photo-électrons X (Fisons Surface systems ESCALAB 220i), d'un canon à électrons (VG modèle 41) et de deux systèmes de chargement (un pour les petits échantillons, l'autre pour des plaques de silicium de 200 mm de diamètre). Pour ce type d'analyse de surface, il est important de travailler sous ultra-vide pour limiter au mieux l'adsorption de molécules polluantes ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $O_2\dots$ ) sur la surface de l'échantillon et donc pour garder une surface d'analyse propre. Le pompage est

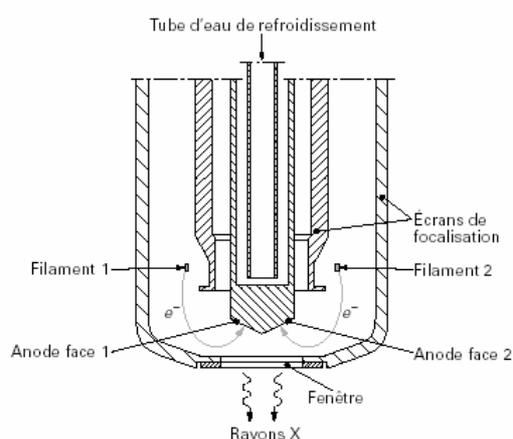
effectué par une pompe ionique d'une capacité de 300 l/s, couplée d'une pompe à sublimation de titane refroidie par eau qui maintient la chambre sous ultravide à une pression de base de  $10^{-10}$  Torr. Une autre pompe ionique (Varian, d'une capacité de 8 l/s) est localisée entre la source Mono  $AlK_{\alpha}$  et le monochromateur. La pression durant les analyses XPS demeure constante et se situe autour de  $5.10^{-10}$  Torr.

### a) Les sources X

Sur notre chambre d'analyse sont montées deux sources de photons X :

#### - La twin anode

C'est une source non-monochromatique, où l'anode est constituée d'une anode standard double, dite 'Twin anode', en aluminium et en magnésium, dont le schéma est donné Figure II-20. Elle permet de travailler avec l'une ou l'autre source de rayons X ( $AlK_{\alpha}$  à 1486,6 eV, ou  $MgK_{\alpha}$  à 1253,6 eV) non-monochromatiques.



**Figure II-20 : Schéma de principe d'une source non monochromatique du type twin anode<sup>26</sup>**

L'émission de photons X est obtenue par le bombardement de l'anode d'aluminium ou de magnésium avec des électrons énergétiques. Ces électrons sont créés par effet thermoélectronique par un filament parcouru par un courant modulable (environ 5A) de telle sorte que le courant d'émission électronique arrivant sur la cible métallique puisse être de 5, 10, 20, ou 34 mA. A la sortie du filament, ces électrons sont accélérés vers l'anode métallique sous l'effet d'une différence de potentiel entre le filament et l'anode, la tension d'accélération étant de 15kV. L'anode est refroidie par un circuit d'eau car soumise à un courant électronique de puissance pouvant aller jusqu'à 500W.

Le spectre d'émission de la source est constitué d'un fond continu en énergie constituant le rayonnement de freinage, et des raies d'émission caractéristiques de la source utilisée. La source X seule n'est donc pas parfaitement monochromatique, puisqu'elle délivre une raie principale  $K_{\alpha}$  et des raies satellites moins intenses. Ceci a comme conséquence l'apparition de pics photoélectriques satellites qui interfèrent avec le pic principal sur le spectre XPS. Le Tableau II-1 donne les différentes raies d'émission et leur intensité relative pour une source non monochromatique en aluminium et en magnésium.

Le rayonnement émis par l'anode traverse une fenêtre en aluminium de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur perméable aux rayons X mais imperméable aux électrons secondaires pouvant également être émis par la source. La taille du faisceau X arrivant sur l'échantillon est diffus et irradie la surface sur une dizaine de mm<sup>2</sup>.

Elément	Raie d'excitation	$\alpha_{12}$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta$
Al	Energie (eV)	1486,6	1495,3	1496,9	1503,9	1506,3	1535
	Intensité relative <sup>(1)</sup>	100	8	4	0.5	0.5	0.5
Mg	Energie (eV)	1253,6	1263,1	1265,1	1273,1	1275,1	1323,6
	Intensité relative <sup>(1)</sup>	100	6	3	0.4	0.3	0.6

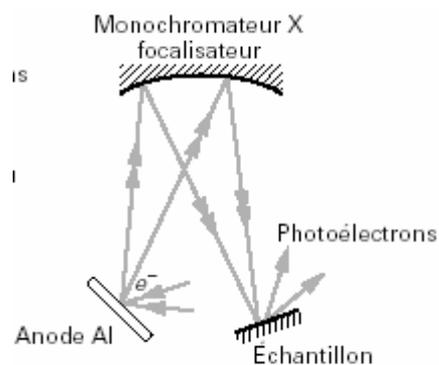
(1) Les intensités relatives ne sont qu'indicatives, elles dépendent du taux d'ionisation des anodes, donc des conditions de fonctionnement du tube à rayons X.

**Tableau II-1 : Raies satellites accompagnant les raies d'excitation Mg et Al  $K\alpha_{12}$  avec une source non monochromatique**

- Une source monochromatique, avec une anode en aluminium, dite 'Mono anode'.

L'émission de photons X se fait par bombardement de l'anode d'aluminium par des électrons d'énergie de 10 keV (même principe que pour une source non monochromatique), et le courant d'émission est modulé en fonction de la taille du faisceau d'électrons qui arrive sur l'anode en aluminium afin que la puissance reçue par unité de surface sur l'anode soit à peu près constante pour éviter de faire fondre la cible. Par exemple, pour une taille de faisceau électronique bombardant l'anode de 600 $\mu$ m, le courant d'émission sera de l'ordre de 12  $\mu$ A alors que pour une taille de 1000 $\mu$ m, le courant sera de 20 $\mu$ A.

Contrairement à la source twin, le faisceau de rayons X émis par l'anode est rendu monochromatique par réflexion sur un miroir de Bragg ou monochromateur (cf. Fig II-21). Ces miroirs sont souvent constitués de cristaux de quartz courbés sphériquement. L'intérêt d'utiliser un monochromateur est double. D'une part, il élimine toutes les sources d'interférences (les raies satellites de  $AlK\alpha$ , le rayonnement de freinage ainsi que les émissions dues à des contaminations ou oxydations de l'anode) et permet d'obtenir un spectre XPS pur uniquement excité par la raie principale de la source.



**Figure II-21** <sup>26</sup>

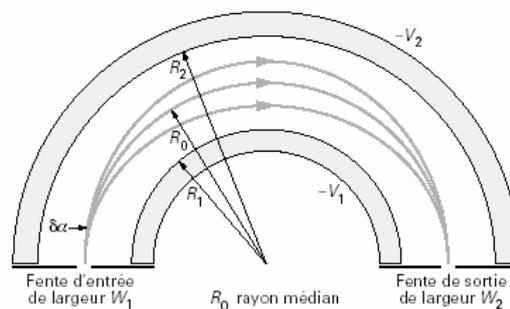
De plus, l'utilisation d'un monochromateur réduit très sensiblement la largeur naturelle de la raie  $AlK\alpha$  d'excitation et donc permet d'augmenter la résolution énergétique des spectres XPS (la largeur de la raie  $AlK\alpha$  peut être réduite à partir de sa largeur naturelle de 1 eV jusqu'à une valeur de 0,3 eV).

D'autre part, du fait de sa géométrie sphérique, le monochromateur joue aussi un rôle de focaliseur de faisceau X. Du coup, le diamètre du faisceau X est directement corrélé au diamètre du faisceau d'électrons qui vient bombarder l'anode d'aluminium. Le diamètre du faisceau X avec une source monochromatique est donc beaucoup plus petit qu'avec la twin, et peut aller de 600 $\mu$ m à 1000 $\mu$ m selon les conditions d'utilisation. Le fait que la source X soit focalisée impose à l'échantillon à analyser d'être placé dans le plan focal de la source afin de récolter le maximum de signal, alors qu'avec la source « twin », le rayonnement X est diffus et la place de l'échantillon a moins d'importance.

**b) L'analyseur dispersif**

L'analyseur dont est équipée la chambre d'analyse est du type condenseur hémisphérique dont le principe est résumé Figure II-22. Le principe de fonctionnement est identique à celui de l'analyseur en énergie du spectromètre de masse (cf. II.2.2.2.c), la seule différence est que pour le spectromètre de masse, l'analyseur est hémisphérique à 45° et non 180°.

Cet analyseur est constitué de deux surfaces hémisphériques concentriques, de diamètre intérieur  $R_1$  et de diamètre extérieur  $R_2$ . Une différence de potentiel  $\Delta V$  est appliquée entre ces deux surfaces de telle sorte que la surface extérieure soit polarisée négativement comparée à la surface intérieure. Les fentes d'entrée et de sortie, de largeur  $w$ , de l'analyseur sont centrées sur la trajectoire de rayon moyen  $R_0 = \frac{R_1 + R_2}{2}$ .



**Figure II-22 : Schéma d'un analyseur hémisphérique à 180°.**<sup>26</sup>

La trajectoire des électrons dans l'analyseur dépend de leur énergie cinétique à l'entrée de l'analyseur et de la différence de potentiel  $\Delta V$  entre les deux secteurs hémisphériques. Les électrons qui atteindront la fente de sortie sont ceux qui possèdent l'énergie  $E_a$  à l'entrée de

l'analyseur telle que :

$$E_a = \frac{q\Delta V}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}}$$

Ce calcul a déjà été effectué au chapitre précédent, pour l'analyseur en énergie du spectromètre de masse.

La résolution absolue<sup>39</sup> d'un analyseur hémisphérique à 180° s'exprime par

$$\Delta E = E_a \left( \frac{W}{R_0} + \alpha^2 \right)$$

où  $R_0$  est le rayon moyen de l'analyseur,  $W$  la largeur des fentes d'entrée

et de sortie, et  $\alpha$  l'angle d'acceptance de l'analyseur. La résolution optimale est obtenue

pour  $\alpha^2 \approx \frac{W}{R_0}$  soit  $\Delta E \approx \frac{W}{2R_0} E_a$ .

Il existe deux modes d'analyse possibles :

-l'analyse à résolution relative  $\Delta E/E_a$  constante. Les photoélectrons sont tous décélérés du même facteur constant à l'entrée de l'analyseur, l'énergie d'analyse (ou énergie de passage) varie donc pendant la mesure. La résolution  $\Delta E$  se dégrade quand l'énergie cinétique des électrons croît (car l'énergie de passage,  $E_a$  croît aussi et il faut maintenir  $\Delta E/E_a$  constant).

-l'analyse à énergie de passage  $E_a$  constante. Les photoélectrons émis par l'échantillon sont retardés ou accélérés par l'optique d'entrée de l'analyseur qui modifie l'énergie cinétique initiale,  $E_c$ , des photoélectrons jusqu'à leur énergie d'analyse,  $E_c - eV_R$ , où  $V_R$  représente le potentiel retardateur (la référence des potentiels est celui de l'échantillon). Les électrons

détectés sont alors ceux dont l'énergie cinétique initiale est  $E_c = E_a + eV_R$ . Un balayage du potentiel retardateur permet le balayage de toutes les énergies cinétiques et donc l'obtention du spectre XPS.

La résolution absolue,  $\Delta E$ , est alors constante sur tout le domaine des énergies cinétiques, mais la transmission de l'optique d'entrée diminue quand l'énergie cinétique augmente (en effet, la fonction de transmission d'un spectromètre diminue avec l'augmentation de l'énergie cinétique du photoélectron :  $T(E) = E^{-p}$  avec  $p$  compris entre 0.35 et 1).

C'est le mode d'analyse à énergie de passage constante qui a été utilisé dans le cadre de cette thèse, avec une énergie de transmission  $E_a = 20\text{eV}$ . En effet, ce mode est préférable si une quantification veut être réalisée puisque la résolution absolue est constante sur tout le spectre en énergie.

Dans le cas d'une transmission où  $E_a = 20\text{eV}$ , et sachant que l'analyseur a les caractéristiques suivantes :  $W = 2\text{mm}$  ;  $R_0 = 150\text{mm}$ , alors la résolution absolue est  $\Delta E \cong 0.2\text{eV}$ .

### c) Optique d'entrée

Tous les spectromètres modernes sont équipés d'une optique d'entrée de collection des électrons très évoluée assurant plusieurs fonctions dont la première est de collecter des photoélectrons émis et de les transférer sur la fente d'entrée au point focal de l'analyseur. Cette fonction permet d'éloigner l'analyseur de l'échantillon et donc de dégager l'environnement autour de ce dernier afin d'implanter soit d'autres techniques d'analyse complémentaires soit des procédés de traitement de surface de l'échantillon tels que l'érosion ionique ou l'évaporation de films minces. Une deuxième fonction de ce système de lentilles électroniques est de retarder les électrons pour les amener à l'énergie d'analyse et de balayer ce potentiel retard pour enregistrer les spectres en énergie. Les lentilles doivent également donner une image de l'aire d'émission dont le grandissement conditionne la résolution en imagerie. Cette multi-fonctionnalité nécessite un système optique avec plusieurs lentilles (de cinq à dix selon les modèles) optimisées chacune pour une fonction particulière. Les performances du spectromètre en termes de transmission et sensibilité, résolution énergétique, résolution spatiale et résolution angulaire dépendent essentiellement du système de lentilles d'entrée.

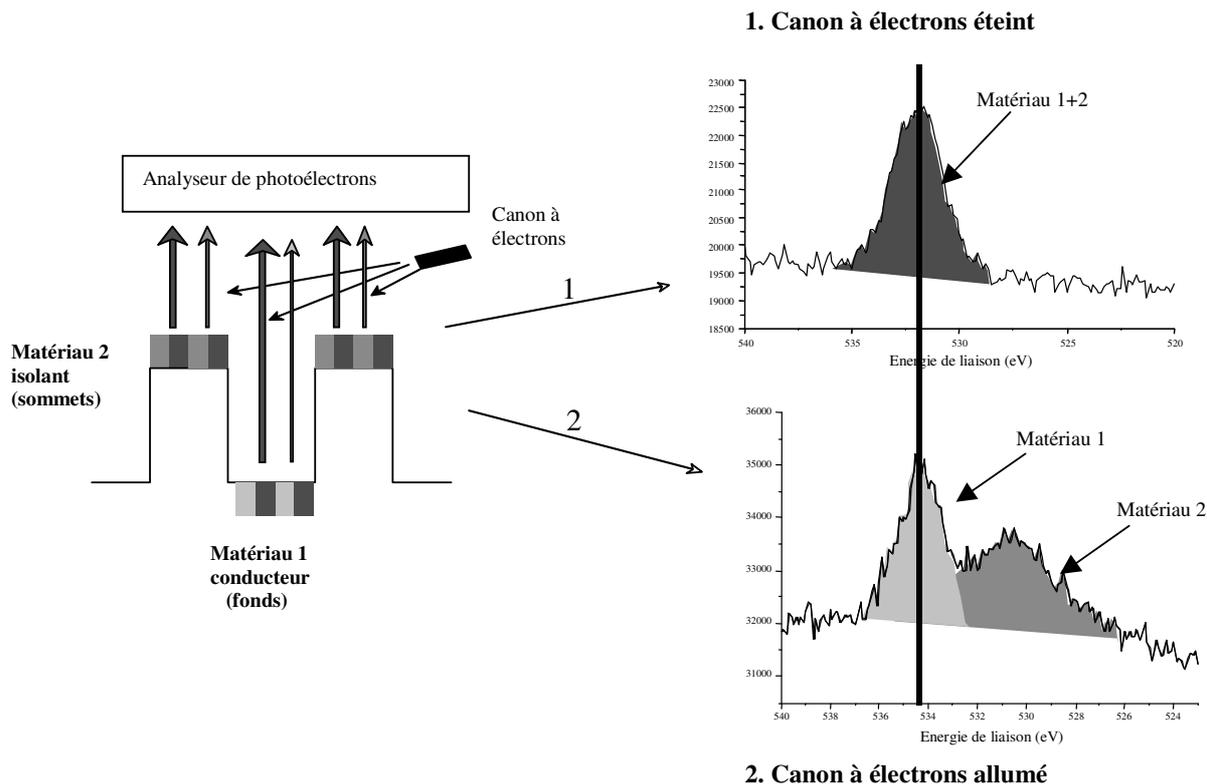
### d) La détection

Le détecteur est un multiplicateur d'électrons, placé après la fente de sortie de l'analyseur. Dans notre système, six détecteurs de type channeltron permettent de recueillir les photoélectrons en mode spectroscopique. Ils ont les mêmes caractéristiques que ceux utilisés dans le système de détection du spectromètre de masse (cf. II.2.2.2.e).

### e) Le canon à électrons

Lors de l'analyse par XPS d'échantillons isolants, les charges positives créées au sein de l'échantillon résultant de la photoionisation ne sont pas complètement neutralisées par les électrons présents dans l'échantillon et par les électrons secondaires la frappant. Il en résulte que la surface de l'échantillon est portée à un potentiel légèrement positif atteignant quelques volts à quelques dizaines de volts selon les cas, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des électrons, soit d'augmenter fictivement leur énergie de liaison. Un canon à électrons délivrant un flux d'électrons de faible énergie peut être utilisé pour compenser partiellement cet effet de charge afin de mesurer des valeurs absolues d'énergie de liaison. L'utilisation d'un canon à électrons peut avoir un autre intérêt lors de l'analyse d'échantillons présentant à la fois des surfaces isolantes et conductrices.

Sous l'effet du flux d'électrons arrivant sur l'échantillon, les surfaces isolantes se chargent négativement, ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie cinétique des photoélectrons et donc de décaler les pics photoélectriques de ces surfaces isolantes vers des énergies de liaison plus faibles. Le principe de cette technique d'utilisation du canon à électron est résumé Figure II-23. Ainsi les contributions provenant des surfaces isolantes peuvent être séparées de celles provenant des surfaces conductrices dont les pics photoélectriques n'ont pas été affectés par le flux d'électrons, comme expliqué sur la Figure II-23. Cette technique de charger les surfaces isolantes avec un canon à électrons a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour pouvoir séparer les contributions provenant de la grille de silicium de celles provenant du masque isolant (en résine ou oxyde de silicium).



**Figure II-23 : Principe de l'utilisation d'un canon à électron pour séparer les contributions provenant de surfaces isolantes ou conductrices.**

Le canon à électrons utilisé fournit des électrons peu énergétiques d'énergie inférieure à 80 eV, le courant à la surface de l'échantillon ne dépassant pas 70 mA.

### f) Système de chargement

L'avantage de notre système d'analyse est que les plaques de silicium gravées dans le réacteur DPS peuvent être analysées par XPS de manière quasi-intu. Après gravure, les plaques sont transférées sous vide via la chambre de transfert dans la chambre d'analyse XPS. La partie basse de la chambre d'analyse est équipée d'un système mécanique qui permet d'amener la plaque de silicium dans le plan focal de l'analyseur en énergie et de la source de rayons X, de la translater dans le plan horizontal, et de la faire pivoter autour de son axe vertical. Grâce à ce système mécanique, une méthode expérimentale dite «analyse topographique chimique» décrite plus en détail dans la section suivante (cf. II.2.3.3) a pu être développée dans le cadre de cette thèse.

Une caméra CCD est alignée avec le point focal du faisceau X et permet ainsi de visualiser la zone analysée.

### II.2.3.3. Analyse topographique chimique

L'un des principaux objectifs de cette thèse est de caractériser les modifications physico-chimiques des surfaces exposées à un plasma de gravure afin de mieux comprendre les mécanismes de gravure. Dans tous les cas étudiés, la surface analysée présente une certaine topographie puisque des motifs définis par la lithographie sont transférés par gravure plasma dans les couches sous-jacentes. Il est donc intéressant de pouvoir remonter aux modifications apparues au sommet des motifs mais aussi sur les flancs car nous avons vu dans le chapitre d'introduction (Chapitre I) que lors de la gravure d'une grille de silicium, des couches de passivation peuvent se former sur les flancs du masque et de la grille.

La technique d'analyse topographique chimique a donc été mise au point dans l'objectif de mieux comprendre ce qui se passe sur les différentes surfaces des motifs gravés.

Dans un premier temps, un masque spécifique a été dessiné pour ces analyses XPS. Ce masque est un assemblage de plusieurs zones régulières de tranchées, de trous et de zones ouvertes substrat et de zones ouvertes résine. Le descriptif du masque est donné plus loin section II.3.

L'aire de chaque zone est d'environ  $9 \text{ mm}^2$ , ce qui permet de focaliser le faisceau de rayons X de la source monochromatique dans une zone précise et le signal récolté ne proviendra que de la zone désirée. Si la source twin est utilisée pour ce type d'analyse, alors la surface irradiée est de quelques  $\text{cm}^2$ , donc à priori le signal récolté par l'analyseur provient de plusieurs zones différentes. En ajustant les iris de l'optique d'entrée de l'analyseur le signal provenant d'une seule et même zone peut être analysé. Le signal enregistré est une moyenne caractéristique des photo-électrons émis par l'ensemble des structures identiques présentes dans la zone visée. Ce signal représente la somme des contributions provenant des flancs, des fonds et des sommets des structures.

L'analyse des différentes surfaces des structures est rendue possible par les propriétés géométriques et mécaniques de notre système. La configuration de la chambre d'analyse XPS est schématisée Figure II-24 :

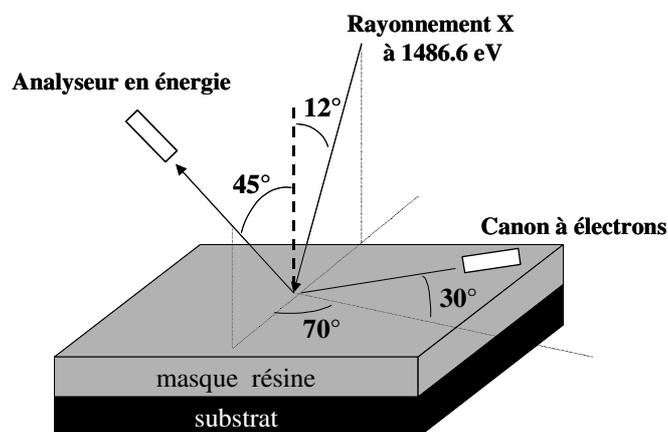
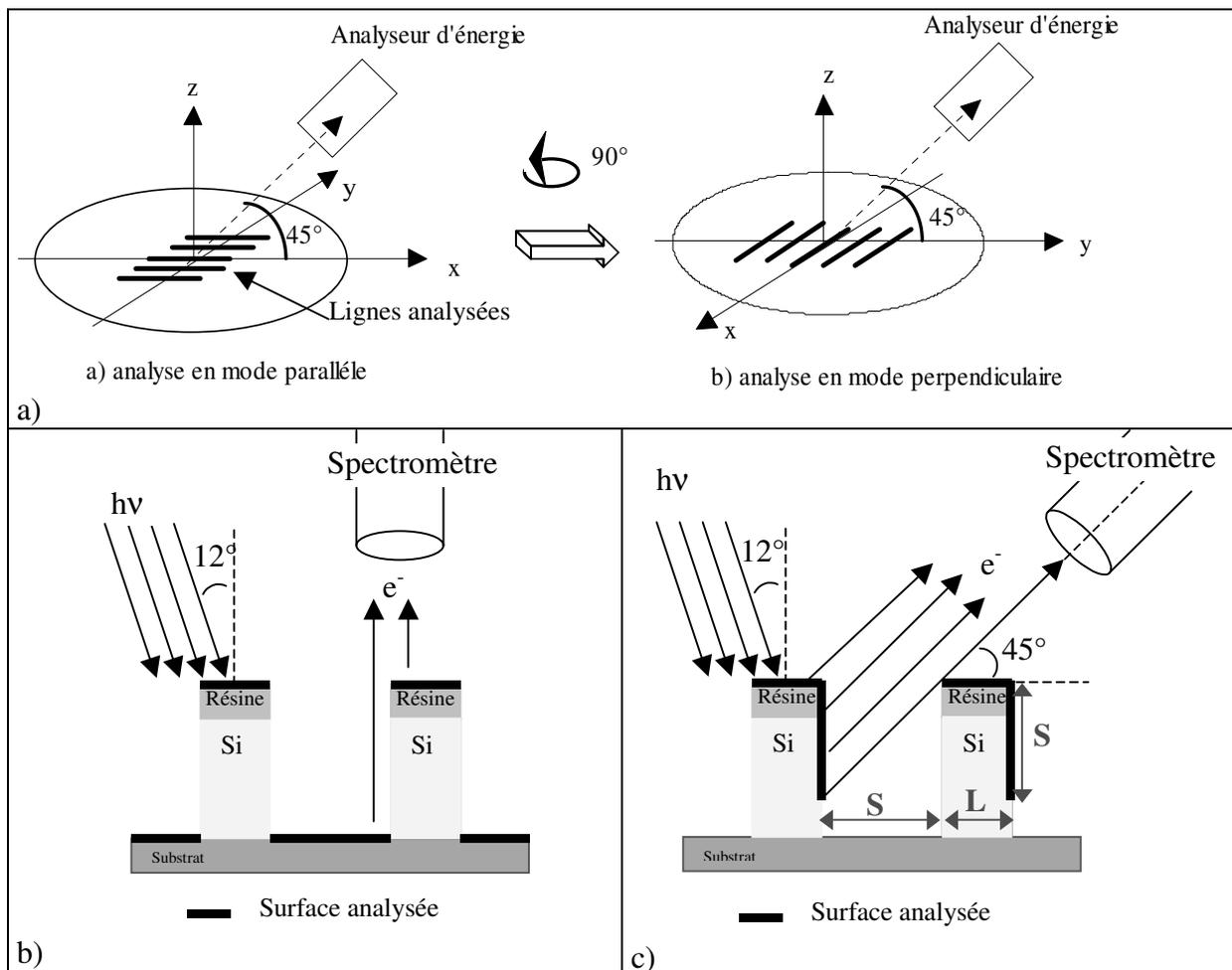


Figure II-24 : configuration du système d'analyse XPS

La source de rayons-X monochromatique et l'analyseur sont tous les deux dans un plan perpendiculaire à celui de la tranche, comme représenté Figure II-24. L'axe central de l'analyseur en énergie est fixé à  $45^\circ$  par rapport à la normale à la tranche, et l'axe central de la source de rayons-X est fixé à  $12^\circ$  par rapport à cette normale (à l'opposé de l'analyseur, avec un angle de  $57^\circ$  entre la source et l'analyseur d'énergie). Seuls les photo-électrons émis à  $45^\circ$  vers l'analyseur d'énergie sont détectés, et des études préliminaires ont confirmé lors de l'installation du système que l'angle d'acceptance de l'analyseur, de  $\pm 6^\circ$ , est conforme aux spécifications souhaitées.

Grâce au système mécanique constituant la partie basse de l’XPS, le substrat de 200 mm peut être translaté dans le plan horizontal afin que la zone choisie du masque puisse être analysée. De plus, la possibilité de tourner la plaque autour de son axe vertical comme indiqué sur la Figure II-25 (a) permet d’orienter et d’analyser les structures selon deux ‘modes’ :

- le mode ‘parallèle’, ( Figure II-25 (b)), dans lequel les tranchées sont parallèles au plan de l’analyseur. Seuls les fonds et les sommets des tranchées sont analysés dans ce mode.
- le mode ‘perpendiculaire’, (Figure II-25 (c)), dans lequel les tranchées sont perpendiculaires au plan de l’analyseur. Ici, seuls les flancs et les sommets de tranchées sont analysés. La hauteur de flanc analysé peut être réglée à partir du choix de la zone XPS analysée, car cette hauteur dépend de l’ombrage des photo-électrons émis par les structures voisines, et donc de l’espacement entre les structures comme il est possible de le voir sur Figure II-25 (c). Le choix de la zone adéquate sur le masque XPS (zone ‘lignes/espaces’ adaptée) est déterminée avant analyse XPS par observation MEB d’un échantillon témoin exposé au plasma que l’on veut étudier. Les profils et les épaisseurs des motifs mesurés après gravure permettent la sélection de la zone adéquate sur le masque XPS qui correspond, en fonction de la profondeur maximale des structures après gravure, à la surface de flanc analysée la plus grande possible dans les structures en mode perpendiculaire, sans qu’il y ait apparition de contributions provenant du fond des structures.



**Figure II-25 : (a) Visualisation du mode parallèle et perpendiculaire dans la chambre XPS ; (b) Surface analysée en mode parallèle ; (c) Surface analysée en mode perpendiculaire. La distance analysée sur les flancs est égale à l'espace entre les lignes S.**

En utilisant l'effet d'ombrage et la rotation de la plaque décrits ci-dessus, les contributions des fonds et des sommets des structures peuvent être séparées des contributions provenant des flancs et des sommets. Si le motif est constitué de deux matériaux dont les compositions chimiques sont très différentes (ex. Aluminium sur silicium), la technique présentée est suffisante pour remonter à toutes les informations voulues car il ne peut pas y avoir de confusion sur la provenance des pics photoélectriques.

Par contre, si le motif est constitué de deux matériaux qui sont susceptibles de présenter les mêmes éléments chimiques (une grille de silicium avec un masque dur), il est alors nécessaire d'utiliser une technique supplémentaire pour pouvoir discriminer les différentes contributions.

Lorsqu'un des matériaux est isolant et l'autre conducteur, l'utilisation d'un canon à électron est utilisé pour séparer les contributions du matériau isolant de celle du matériau conducteur. Cette technique a déjà été mentionnée dans la section II.2.3.2e). Dans le cadre de cette thèse, l'analyse des couches de passivations formées sur les flancs d'une grille en silicium avec un masque dur ou résine (cf. CHAPITRE V.1.3) a été réalisée en combinant les modes parallèles et perpendiculaires et l'utilisation d'un canon à électrons.

Si les matériaux sont tous les deux conducteurs ou isolants, d'autres techniques doivent être mises au point. Pour la gravure du SILK avec un masque oxyde (deux matériaux isolants), Fuard<sup>40</sup> et al se sont servis au mieux de la configuration du système d'analyse (Figure II-24) et ont optimisé l'angle de rotation du substrat autour de son axe vertical afin que seul le sommet des motifs soit sensible aux flux d'électrons émis par le canon à électron, permettant ainsi de discriminer les contributions du masque au sommet de celles des flancs en SILK.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé une procédure expérimentale dérivant de l'analyse topographique chimique développée ici pour l'analyse des sommets et des flancs des motifs de résine (isolants) déposés sur une couche d'antiréfléctif (composé organique isolant) après exposition à un plasma de réduction de cote résine. Ce protocole expérimental est développé au chapitre III.

### II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB)<sup>41,42</sup> est la technique d'imagerie de surface la plus fréquemment utilisée pour observer des structures de taille sub-micronique. C'est un moyen rapide et efficace pour étudier la morphologie de l'échantillon analysé. Elle donne des informations sur les dimensions des structures observées et les épaisseurs des différentes couches de l'échantillon.

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 40 keV dans notre cas). Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et balaye la surface à observer : les électrons secondaires de faible énergie, résultant des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé, sont émis à partir de la surface (seuls les électrons proches de la surface peuvent s'échapper de l'échantillon à cause de leur faible énergie). L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires en fonction des paramètres de balayage permet de reconstituer une image essentiellement topographique de la surface de l'échantillon.

Cette technique d'analyse possède un plus fort grandissement (jusqu'à fois 1 000 000 pour les MEB haute résolution) et une plus forte profondeur de champ que la microscopie optique, avec l'obtention d'une résolution latérale de l'ordre de 5 nm. Des observations réalisées en

vue de dessus ou en section (après clivage) sont possibles : la première sert à analyser la surface de l'échantillon alors que la seconde renseigne sur la morphologie des profils, après gravure.

Le MEB utilisé au cours de ce travail de thèse est un HITACHI S5000 et cet outil nous a permis de caractériser nos procédés en terme de profil et de vitesse de gravure.

### II.3. Description des masques lithographiques

Deux types de lithographie ont été utilisés pendant ce travail de thèse :

- Des substrats avec une lithographie utilisant une résine positive photosensible à la longueur d'onde de 248 nm, qui sont en général utilisés pour les analyses XPS. Le masque utilisé pour ce type d'insolation est décrit Figure II-26 : une puce est donc constituée de 7\*7 zones qui sont des zones de trous ou de lignes ou sans motifs. Les zones colorées de la Figure II-26 sont celles utilisées au cours de ce travail de thèse. Quand la plaque n'a subi aucune gravure, la zone masque est une zone couverte de résine 248 nm sans motifs, et la zone ouverte est une zone couverte de BARC. Après ouverture BARC, la zone masque est toujours une zone de résine et la zone ouverte est une zone de SiO<sub>2</sub> ou Silicium selon la couche sous-jacente du BARC.
- Des substrats destinés à l'élaboration de procédés de gravure grille ultime qui utilisent une lithographie e-beam (avec résine polymère carbonée ou minérale), aux résolutions plus agressives que la lithographie optique à 248 nm. Selon la nature de la résine utilisée, les motifs e-beam présents sont différents (cf. Figure II-27) :
  - Quand un masque en résine organique à amplification chimique est utilisé, le motif e-beam comporte des lignes de résine de 9 largeurs différentes : 50 nm, 75 nm, 100 nm, 125 nm, 150 nm, 175 nm, 200 nm, 250 nm, et 300 nm. Pour chaque dimension, les structures de résine sont une ligne isolée et un réseau de 5 lignes denses espacées de la taille de la ligne.
  - Quand un masque en résine minérale (du type SiO<sub>2</sub>, lithographie FOX) est utilisé, le motif e-beam est constitué uniquement de lignes isolées aux dimensions suivantes : 10 nm, 20 nm, 30nm et 40 nm. Pour la plupart des lots, les lignes de 10 nm n'apparaissent pas.

3 mm	3 mm						
	T 1 μm D/S	T 0.5 μm D/S	T 0.2 μm D/S	Zone ouverte	Zone masque	Zone SEM	
	L 90 nm L 140 nm S	L 90 nm L 170 nm S	L 120 nm L 140 nm S	L 120 nm L 170 nm S	L 150 nm L 140 nm S	L 150 nm L 170 nm S	L 200 nm L 140 nm S
	L 90 nm L 300 nm S	L 120 nm L 300 nm S	L 90 nm L 400 nm S	L 120 nm L 400 nm S	L 90 nm L 500 nm S	L 120 nm L 500 nm S	L 90 nm L 600 nm S
	L 120 nm L 600 nm S	L 150 nm L 300 nm S	L 200 nm L 300 nm S	L 150 nm L 400 nm S	L 150 nm L 600 nm S	L 150 nm L 500 nm S	L 200 nm L 500 nm S
	L 200 nm L 400 nm S	L 200 nm L 600 nm S	L 2 μm L/S	L 5 μm L/S	L 10 μm L/S	L 15 μm L/S	L 20 μm L/S
	L 300 nm L 200 nm S	L 300 nm L 400 nm S	L 300 nm L 600 nm S	L 100 μm L/S	L 80 μm L/S	L 60 μm L/S	L 40 μm L/S
L 300 nm L 800 nm S	L 300 nm L 300 nm S	L 300 nm L 500 nm S	L 200 μm L/S	L 500 μm L/S	E-beam	E-beam	

Figure II-26 : Description du masque XPS utilisé pour la lithographie utilisant une longueur d'onde de 248 nm. L=dimension de la ligne ; S=espace entre les lignes ; T= zone de trous de contact, L =zone de lignes de résine avec des dimensions de lignes et d'espaces entre lignes variables

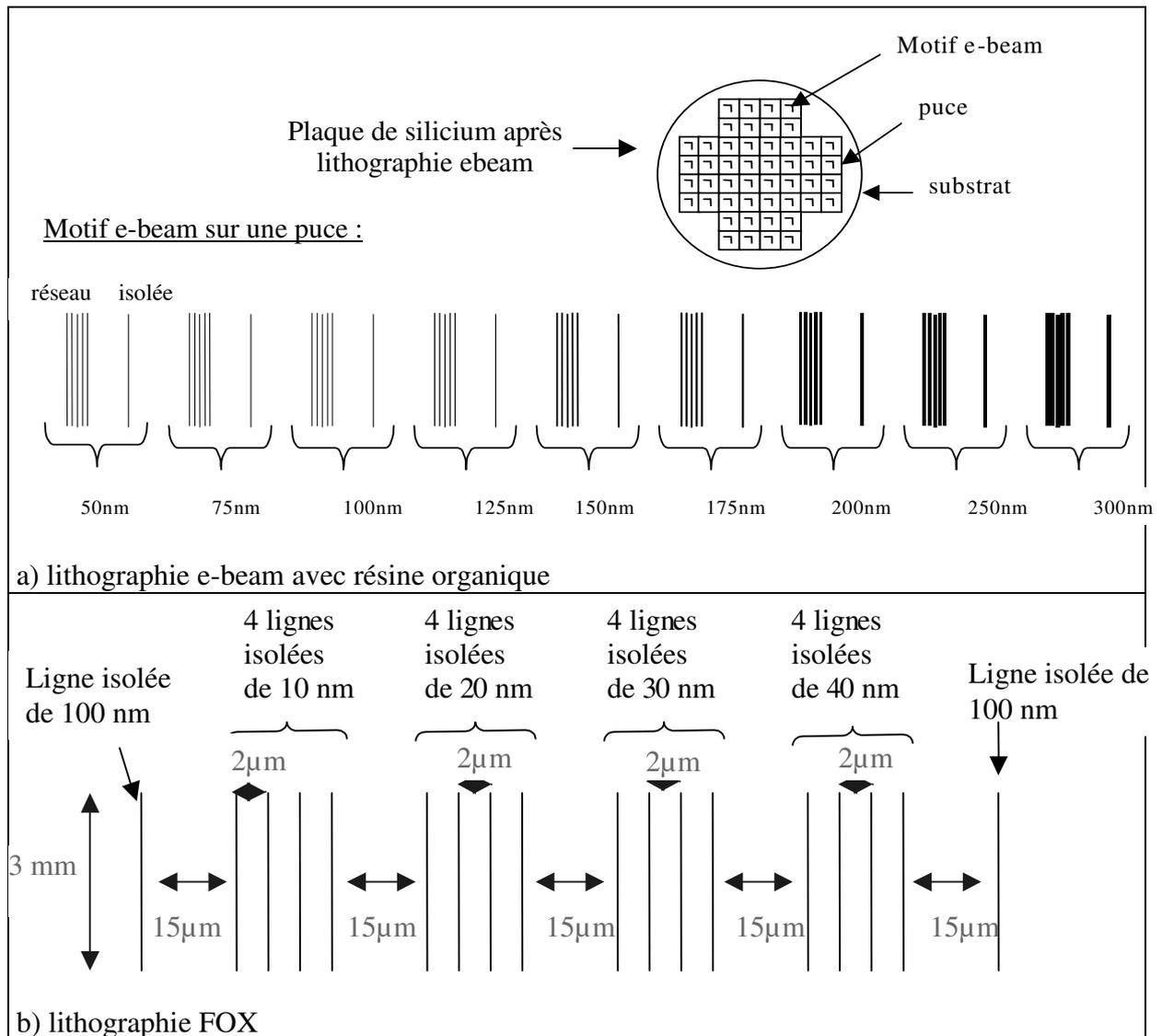


Figure II-27 : Description du masque lithographique utilisé pour (a) une lithographie e-beam avec une résine organique, (b) une lithographie FOX avec un masque minéral du type SiO<sub>2</sub>

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II**

- 1 **S.Pan, S. Xu and D.Podlesnik,**  
“*Decoupled Plasma Source Technology: Process Region Choices For Silicide Etching*”,  
Jap. J. Appl. Phys. **36**, 2514, (1997).
- 2 **S. Ma, M. Jain and J. D. Chinn,**  
“*Evaluation of plasma charging damage during polysilicon gate etching process in a decoupled plasma source reactor*”,  
J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1440, (1998).
- 3 **M. J. Buie, J. T. P. Pender, and M. Dahimene,**  
“*Characterization of the etch rate non-uniformity in a magnetically enhanced reactive ion etcher*”,  
J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1464 (1998).
- 4 **J. Marks, K. Collins, C. L. Yang, D. Groechel, P. Keswick, C. Cunningham,**  
“*Introduction of a new high-density plasma reactor concept for high-aspect-ratio oxide etching*”,  
Proc. SPIE, **1803**, 235 (1993).
- 5 **M. A. Lieberman, R.A. Gottscho,**  
“*Design of High Density Plasma Sources for Materials Processing*”,  
Physics of Thin Films, Vol. **18**, Ed. M. H. Francombe and J. L. Vossen, Academic Press, San Diego, pp. 2-121 (1994).
- 6 **L. Desvoivres,**  
“*Gravure de la grille en silicium pour les filières CMOS sub-0.1 $\mu$ m*”,  
Thèse de doctorat de l’INPG à Grenoble (2000).
- 7 **P. Singer,**  
Semiconductor International, p. 52 (July 1992).
- 8 **J. W. Denneman,**  
“*Determination of electromagnetic properties of low-pressure electrodeless inductive discharges*”,  
J. Phys D. **23**, 293 (1990).
- 9 **J. Hopwood,**  
“*Review of inductively coupled plasmas for plasma processing*”,  
Plasma Sources Sci. Technol.**1**, 109, (1992).
- 10 **M. Cook, D. E. Ibbotson and D. L. Flamm,**  
“*Application of a low-pressure radio frequency discharge source to polysilicon gate etching*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 1, (1990).

- 11 **R. B. Piejak, V. A. Godyak and B. M. Alexandrovitch,**  
“A simple analysis of an inductive RF discharge”,  
Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 179 (1992).
- 12 **M. Nakasuji et H. Shimizu,**  
“Low voltage and high speed operating electrostatic wafer chuck”,  
J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3573 (1992).
- 13 **R.A.Lindley, C.H. Bjorkman, H. Shan, K.H. Ke, K. Doan, R.R. Mett, M. Welch,**  
“Magnetic field optimization in a dielectric magnetically enhanced reactive ion etch reactor to produce an instantaneously uniform plasma”  
J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1600 (1998)
- 14 **G. Lipinski ,**  
« Mesures dimensionnelles par interférométrie laser »,  
Technique de l'ingénieur **R 1320**.
- 15 **E. de Hoffeman, J. Charrette, V. Stroobant,**  
« Spectrométrie de masse » .
- 16 **W. Paul, H. P. Reinhard and U. von Zahn,**  
Z. Phys., Vol. **152**, p. 143 (1958).
- 17 **Walter Schwarzenbach,**  
« Interactions des atomes de fluor et des radicaux d'un plasma de CF<sub>4</sub> avec une surface de polymère »,  
Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier de Grenoble 1, (1999).
- 18 Notice technique du spectromètre HAL-EQP 500 de chez HIDEN ANALYTICAL
- 19 **P.H. Dawson,**  
« Quadripole Mass spectrometry and its applications »,  
Elsivier, New-York (1976).
- 20 **R. Botter, et G. Bouchoux,**  
« Spectrométrie de masse »,  
Technique de l'ingénieur **PE 2615**
- 21 **J. Perrin,**  
“Mass spectrometry of reactive plasma”,  
dans “Plasma processing semiconductor”, ed. P.F. Williams, NATO ASI series E,  
Applied Sciences **336**, 397 (1996).
- 22 **J.M. Mermet, et E. Poussel,**  
« Couplage plasma induit par haute fréquence-Spectrométrie de masse »  
Technique de l'ingénieur **P 2 720**.

- 23 **D. Briggs and M.P. Seah**,  
“*Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*”,  
Ed. John Wiley and Sons (1983).
- 24 **G. Hollinger et P. Pertosa**,  
“*Spectroscopies d’électrons*”,  
dans « Surfaces, Interfaces et films minces » ; Ed. Dunod. Chapitre 3, 1990, p129.
- 25 **John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben**,  
“*Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy*”,  
Ed. Perkin-Elmer Corp. (1992).
- 26 **T.M. Duc**,  
“*Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation*”,  
Technique de l’ingénieur **P 2 625**.
- 27 **T.M. Duc**,  
« *Analyse élémentaire et applications* »,  
Technique de l’ingénieur, **P2 626**.
- 28 **Jacques Royer**,  
“*Etude par spectroscopie de photoélectrons de l’interaction entre de l’hexafluorure de soufre adsorbé et du silicium monocristallin à basse température* »,  
Thèse de doctorat de l’université de Nantes, (1994).
- 29 **C.N. Berglund and W.E. Spicer**,  
“*Photoemission studies of Copper and Silver: Theory*”,  
Physical review **136A**, 1030 (1964).
- 30 **W.E. Spicer**,  
“*Photoemissive, Photoconductive and optical absorption Studies of Alkali-Antimony compounds*”,  
Physical review **112**, 114 (1958).
- 31 **J.S. Johannessen, W.E. Spicer, and Y.E. Strausser**,  
“*An auger analysis of the SiO<sub>2</sub>-Si interface*”,  
J. Appl. Phys., **47**, 3028, (1976).
- 32 **L.C. Feldman et J.W. Mayer**,  
“*Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*”.  
Ed. North Holland, 1986.
- 33 **D.R. Penn**,  
“*Quantitative chemical analysis by ESCA*”,  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **9**, 29 (1976).
- 34 **S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn**,  
“*Calculations of electron inelastic mean free path*”  
Surface and interface Analysis **17**, 911 (1991)

- 35 **S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn,**  
“ *Calculations of electron inelastic mean free path for 31 materials*”  
Surface and interface Analysis **11**, 577 (1988)
- 36 **A. Jablonski,**  
“ *Universal Energy dependence of the inelastic mean free path*”  
Surface and interface Analysis **20**, 317 (1993)
- 37 **D. A. Shirley,**  
“ *High-resolution X-ray photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*”,  
Phys. Rev. B **5**, 4709, (1972).
- 38 **J.H. Scofield,**  
“ *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487eV*”,  
J. Electron Spectrosc. **8**, 129, (1976).
- 39 **C.E. Kuyatt, J.A. Simpson,**  
“ *Electron monochromator Design*”  
Rev.Sci.Instrum.**38**,103, (1967)
- 40 **D. Fuard,**  
« *Etude et caractérisation avancées des procédés plasma pour les technologies sub-0,1 $\mu$ m* »,  
Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, (2003).
- 41 **Robert Edward Lee**  
*Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*  
PTR Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J. (1993).
- 42 **C. Le Gressus,**  
“ *Microscopie électronique à balayage*”  
Technique de l'ingénieur **PE 865**.

# Chapitre III

## Nouveaux protocoles expérimentaux dérivant d'analyses XPS.

Dans le contexte technologique visant l'élaboration d'une grille de silicium ultime (sub-20 nm), il est important de connaître et d'étudier tous les facteurs pouvant induire un gain ou une perte de contrôle dimensionnel à chaque étape de gravure constituant le procédé complet. Les deux aspects qui ont été étudiés dans le cadre de cette thèse sont d'une part les modifications du masque en résine sous l'exposition à un plasma de gravure pouvant générer un gain (ou une perte) dimensionnel dans la gravure des couches sous-jacentes, et d'autre part l'état de propreté des parois du réacteur. Pour chacun des deux aspects, un protocole expérimental utilisant des analyses XPS a été mis au point pour pouvoir remonter à la nature des couches réactives qui se forment sur les motifs de résine d'une part, et celles qui se forment sur les parois du réacteur d'autre part.

Ce chapitre est donc destiné à la description des deux protocoles expérimentaux qui nous ont permis de caractériser les différents procédés de gravure étudiés (procédés de réduction de cote résine, d'ouverture BARC, d'ouverture masque dur et de gravure grille) développés dans les chapitres IV et V.

## **III.1. Etude des modifications du masque en résine exposé à un plasma de gravure.**

### **III.1.1. Introduction**

Il est bien établi maintenant qu'un matériau exposé à un plasma de gravure est modifié à sa surface par la formation d'une couche réactive qui contrôle l'interaction plasma/surface et donc les vitesses de gravure. Cette couche réactive se forme suite à la chimisorption des espèces du plasma, et de leur diffusion dans le matériau à graver. Lorsque la surface du matériau est plane, la couche réactive formée est soumise au bombardement ionique et est donc gravée à mesure qu'elle se forme. Lorsque le matériau présente une certaine topographie, les surfaces verticales du matériau sont surtout soumises aux flux des neutres du plasma<sup>1</sup>, et les couches réactives qui se forment sur les flancs sont moins susceptibles d'être gravées par bombardement ionique que celles formées sur des surfaces planes. Les couches réactives formées sur les flancs peuvent parfois devenir assez épaisses pour empêcher la gravure du matériau, on parle alors de couches de passivation. Ces couches de passivation ont beaucoup été étudiées lors de l'étape de gravure de la grille en silicium<sup>2,3,4,5</sup> ou lors de l'élaboration d'interconnexions<sup>6,7</sup> (gravure métal et oxyde). Les procédés de gravure grille actuels se sont même orientés vers des chimies de plasma qui favorisent la formation de ces couches de passivations sur les flancs de la grille de silicium afin d'obtenir un profil de gravure anisotrope<sup>8</sup>.

Le problème est que ces couches de passivations ne se déposent pas seulement sur les flancs du matériau gravé mais également sur le masque utilisé lors de la gravure<sup>9</sup>, impactant ainsi les dimensions du masque définies par la lithographie. Une modification de la dimension initiale du masque lors d'une étape de gravure peut présenter de graves conséquences sur le profil de gravure, ainsi que sur le contrôle dimensionnel. Ces dérives de la dimension du masque lors des différentes étapes de gravure peuvent conduire à des gains de CD allant jusqu'à 20 nm. Pour des générations technologiques qui visent une dimension finale de la grille de 200 nm, un gain de CD de 20 nm n'est pas critique (10% d'erreur), mais dans l'optique de réaliser des grilles de transistor de dimension sub-20 nm, cette dérive de procédé n'est pas tolérable. C'est pourquoi il est capital de maîtriser les modifications subies par le masque en résine lors des différentes étapes de la gravure grille, s'il on veut atteindre l'objectif de la grille ultime. Ces modifications peuvent être de deux types : soit le masque en résine est érodé latéralement durant la gravure de la couche sous-jacente entraînant une diminution de la dimension initiale du motif de résine, soit une couche de passivation se forme sur les flancs des motifs de résine, élargissant la dimension initiale du motif de résine. Dans les deux cas, il y aura un impact sur le contrôle dimensionnel qui peut être critique pour la réalisation d'une grille ultime. C'est pourquoi nous avons cherché à comprendre comment le masque en résine était modifié à chaque étape de gravure constituant le procédé complet de gravure grille.

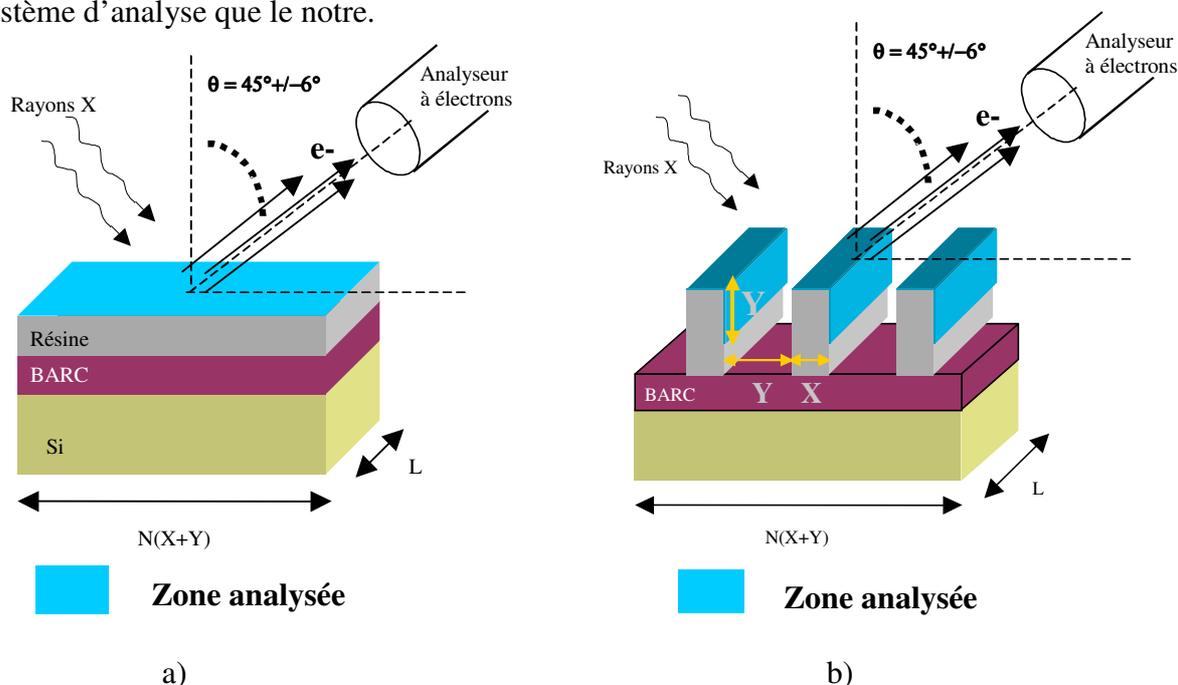
Pour cela, nous avons mis au point un protocole expérimental dérivant des analyses topographiques par XPS décrites au chapitre II.1.2, qui nous permet de caractériser en terme de nature chimique et d'épaisseur, les couches réactives qui se forment sur le sommet et les flancs des motifs de résine lors de l'exposition à un plasma de gravure. Les modifications subies par le masque en résine lors de l'exposition plasma et caractérisées par XPS peuvent ensuite être corrélées avec les performances du procédé de gravure étudié en terme de profil et

contrôle dimensionnel. Le protocole expérimental nous renseignant sur les couches réactives formées sur les motifs de résine est décrit ci-après.

### III.1.2. Protocole expérimental.

Dans toutes nos études par XPS, la résine est déposée sur une couche d'antiréfléctif aussi appelée BARC qui est un polymère organique comme la résine et qui présente des propriétés isolantes similaires. Dans ces conditions, l'analyse topographique chimique en mode parallèle (cf. section II.2.3.3) qui permet usuellement de séparer les contributions provenant du sommet du motif de celles provenant du fond ne peut pas être utilisée ici puisque les matériaux aux sommets et aux fonds des motifs sont de même nature chimique. L'utilisation d'un canon à électrons ne résoudra pas non plus le problème puisque les deux matériaux analysés sont isolants.

Pour surmonter cette difficulté, il a fallu mettre au point une technique d'acquisition légèrement différente en utilisant aux mieux les différentes zones du masque XPS. Nous sommes partis de l'hypothèse que le sommet des motifs de résine est modifié de la même manière qu'une zone entièrement recouverte de résine, sans motifs. En effet, nous pouvons considérer que le sommet des motifs voit un plasma réactif (bombardement ionique et réaction chimique) similaire à celui que voit la zone recouverte de résine sans motifs, contrairement aux flancs des motifs de résine qui voient surtout un plasma constitué de neutres. A partir de cette hypothèse, en faisant une acquisition sur la zone résine sans motifs de notre substrat, nous aurons une information sur les modifications de la résine au niveau de ses sommets (cf. Figure III-1(a)). F. Bell10.a eu l'occasion de vérifier que les concentrations obtenues sur une zone couverte de résine sans motifs étaient similaires à 5% près à celle obtenues sur les sommets des motifs de résine après une étape de gravure grille avec le même système d'analyse que le notre.



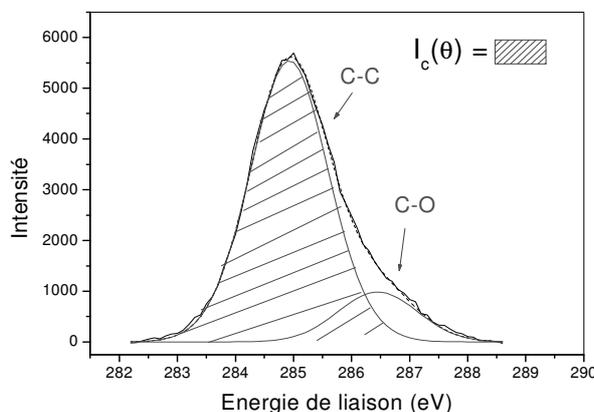
**Figure III-1 : Schéma de principe des deux acquisitions XPS à réaliser pour l'étude des modifications physico-chimiques des motifs de résine. (a) Acquisition sur une zone de résine sans motifs pour avoir une information sur les sommets des motifs de résine ; (b) Acquisition dans le mode perpendiculaire sur une zone de résine avec motifs pour avoir une information sur les sommets et les flancs de la résine.**

En faisant une seconde acquisition en mode perpendiculaire sur une zone avec des motifs de résine et en utilisant l'effet d'ombrage correctement par un choix judicieux de la zone à analyser, nous aurons une information sur le sommet et les flancs de nos motifs de résine (cf. Figure III-1 (b)).

Grâce aux deux acquisitions précédentes, nous allons pouvoir extraire les contributions provenant uniquement du flanc et celles du sommet de la résine.

**a) Détermination de la nature chimique et de l'épaisseur d'une couche réactive formée sur une zone de résine sans motifs : détermination des caractéristiques de la couche réactive formée aux sommets des motifs de résine.**

Pour déterminer les perturbations induites sur la résine pendant l'exposition à un plasma, il faut au préalable faire une acquisition XPS avant gravure pour nous renseigner sur la nature chimique de notre résine non modifiée. Le spectre XPS du carbone C1s avant gravure est composé de deux pics principaux : un pic de carbone C1s (vers 285 eV) et un pic d'oxygène à 533 eV. La Figure III-2 nous montre le spectre XPS de carbone de la résine avant exposition à un plasma de gravure, obtenu avec la source non monochromatique en aluminium de notre système.



**Figure III-2 : Spectre XPS de référence du carbone C1s de la résine avant gravure.**

Celui-ci présente deux composantes : un pic à 285 eV représentatif des liaisons Carbone-Carbone dans la résine et un pic à 286.6 eV caractéristique des liaisons Carbone-Oxygène dans la résine. Le Tableau III-1 nous donne les concentrations relatives obtenues pour les différentes espèces présentes dans la résine avant gravure :

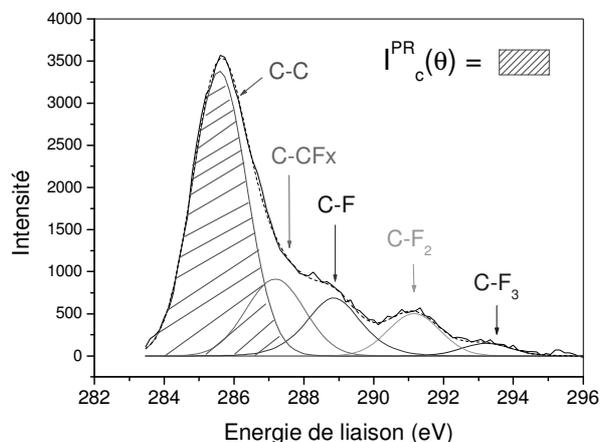
Carbone %		Oxygène %
C-C	C-O	O-C
72	15	13

**Tableau III-1 : Composition chimique de la résine avant gravure**

Les concentrations données par le Tableau III-1 sont à reproductibles +/- 5% pour chacune des acquisitions XPS réalisées avec la même résine avant exposition à un plasma sur une zone sans motifs.

Notre résine est donc essentiellement composée de carbone mais nous n'avons pas d'informations quant à la présence d'hydrogène dans la résine, qui est indétectable par XPS mais qui devrait être présent en quantité non négligeable dans la résine qui est un polymère organique.

Un exemple de spectre XPS du pic de carbone C1s de la résine après exposition à un plasma fluoro-carboné et obtenu sur une zone de résine sans motifs est donné Figure III-3. Les conditions expérimentales pour obtenir ce spectre sont exactement identiques à celles utilisées pour l'obtention du spectre de carbone C1s de référence ci-dessus.



**Figure III-3 : Spectre XPS du carbone C1s enregistré sur une zone de résine sans motifs après exposition de la résine à un plasma fluorocarboné.**

Le spectre après gravure de la Figure III-3 est très différent du spectre C1s de la résine enregistré avant gravure (Figure III-2). Il est composé de 5 pics : le pic principal à 285 eV qui représente les liaisons carbone-carbone et les 4 autres contributions à 286.6eV, 288.5 eV, 290.8 eV et 293.2 eV qui représentent respectivement des liaisons C-CF, C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>. En comparant les spectres de carbone avant et après gravure, on comprend bien que la résine a été modifiée en surface par l'adsorption de fluor atomique pour créer des liaisons de type C-F<sub>x</sub>.

Le signal XPS enregistré avant gravure est représentatif de la résine non modifiée et le spectre après gravure englobe une information sur la résine modifiée à sa surface proche (sur les premiers nanomètres) et sur la résine non modifiée sous-jacente. En comparant les spectres avant et après gravure, nous pouvons ainsi remonter aux modifications engendrées par le plasma.

**Nous définissons la couche réactive du point de vue des analyses XPS comme la couche composée de tous les éléments et de toutes les liaisons qui n'existaient pas dans le spectre XPS avant gravure.**

Ainsi, dans la Figure III-3, le pic à 285 eV représente les liaisons carbone-carbone présentes dans la couche de résine sous jacente non perturbée, et les quatre autres contributions sont représentatives des liaisons présentes dans la couche réactive.

Lors de la détermination de concentrations des espèces présentes dans la couche réactive, nous avons considéré toutes les aires de pics sauf celle du pic carbone-carbone. En ce qui concerne l'espèce oxygène qui peut se trouver à la fois dans la résine non modifiée et dans la couche réactive, on détermine sa concentration dans la couche réactive, en utilisant le fait que dans la résine non modifiée, il y a 13% de liaisons O-C pour 72% de liaisons C-C (d'après Tableau III-1). Si on obtient après exposition plasma x % de liaisons C-C (que l'on assume appartenir à la résine non modifiée sous-jacente), alors le pourcentage de liaisons O-C

associé est donné par  $\frac{13}{72} \times \%$ . Pour obtenir le pourcentage d'oxygène appartenant à la couche réactive uniquement, on soustraira de la concentration totale en oxygène obtenue après exposition plasma sur une zone résine, le pourcentage correspondant aux liaisons O-C de la résine sous-jacente.

Le Tableau III-2 donne les concentrations des différentes espèces présentes sur la zone résine après exposition à un plasma. La première ligne du tableau donne les concentrations de toutes les espèces présentes après gravure, et la deuxième ligne celles des espèces présentes uniquement dans la couche réactive. Pour calculer la contribution de l'espèce oxygène dans la couche réactive, nous avons dit que pour 34% de liaisons C-C présentes après exposition au plasma sont associées  $\frac{13}{72} * 34 \%$ , soit 6% de liaisons O-C. Or, d'après le Tableau III-2, seulement 3% (+/- 5%) d'oxygène sont détectés après gravure. Ce qui implique que tout l'oxygène détecté après gravure provient de la résine non modifiée sous jacente et que donc la concentration d'oxygène dans la couche réactive est nulle.

	Carbone %					Oxygène %	Fluor %
	C-C	C-CFx	C-F	C-F <sub>2</sub>	C-F <sub>3</sub>	O-C	F-C
Couche réactive + résine non modifiée	34	11.5	9	7	2	3	33.5
Couche réactive	0	18.5	14.5	11	3	0	53

**Tableau III-2 : Concentrations (déterminées par XPS) des espèces présentes sur une zone résine après exposition à un plasma fluorocarbonné. La première ligne donne les concentrations obtenues après traitement des données XPS et englobe les signaux provenant de la couche de résine non modifiée et de la couche réactive. La deuxième ligne représente les contributions des espèces de la couche réactive exclusivement.**

A partir de la relation définie dans la section II.2.3.1.d) du chapitre II, nous pouvons également remonter à une épaisseur de couche réactive. Comme la résine est essentiellement composée de carbone, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la variation de l'intensité du pic de carbone C1s à 285 eV d'énergie de liaison et représentatif des liaisons Carbone-Carbone que nous supposons appartenir à la résine non modifiée. La formation d'une couche réactive à la surface de la résine non modifiée conduit à une atténuation de l'intensité du pic C1s, à 285 eV, obtenue après gravure (notée  $I_{cPR}$ , cf. Figure III-3 ) comparée à l'intensité de référence obtenue avant gravure (notée  $I_c^\infty$ , cf. Figure III-2). Cette atténuation est directement liée à l'épaisseur de la couche perturbée :

$$I_c^{PR} = I_c^\infty \left[ \exp\left(\frac{-d_s}{\lambda_c(E_c) \cos \theta}\right) \right]$$

où  $d_s$  est l'épaisseur de la couche réactive formée sur une surface plane,  $\lambda_c(E_c)$  est la longueur d'atténuation d'un photoélectron de carbone d'énergie de liaison 285 eV, (soit d'énergie cinétique  $E_c$  de 1200 eV environ), traversant une matrice carbonée, et  $\theta$  est l'angle de collection des photoélectrons par rapport à la normale à la surface de l'échantillon, et vaut 45° dans notre cas de figure (cf. Figure III-1).

Dans le cadre de cette thèse, le photoélectron traverse une matrice carbonée où se sont greffés des atomes de fluor, de chlore ou de brome selon la chimie utilisée, et aucune étude théorique n'a jamais été faite sur ce genre de matrice. Nous avons donc choisi d'utiliser la

valeur de  $\lambda=31.1 \text{ \AA}$  calculée par Tanuma et al.<sup>11</sup> pour une matrice de carbone amorphe. Nous avons fait intervenir cette valeur pour tous nos calculs d'épaisseurs faisant intervenir une matrice carbonée.

Nous pensons que l'erreur commise sur cette valeur en fonction de la nature chimique de la couche est au plus de +/-5 angströms. Il faut bien avoir en vue que nous ne voulons pas obtenir une mesure absolue de l'épaisseur de la couche réactive mais pouvoir déterminer une évolution de cette épaisseur mesurée en fonction des paramètres du plasma. Nous avons estimé que cette incertitude sur  $\lambda$  résulte en une incertitude maximale sur la valeur de l'épaisseur trouvée de 20%.

Si nous reprenons l'exemple de l'exposition de la résine à un plasma fluorocarboné, nous pouvons à partir des spectres XPS avant et après gravure du pic C1s donnés Figure III-2 et Figure III-3 remonter à l'épaisseur de la couche réactive. Le traitement des spectres nous donne accès aux aires du pic C-C avant et après gravure. Ces aires représentent l'intensité des photoélectrons émis par le carbone de la résine non modifiée avant et après gravure, soit ce que nous avons nommé plus haut  $I_c^\infty$  et  $I_c^c$  respectivement. Nous pouvons donc déterminer l'épaisseur de la couche perturbée :

$$d_s = \lambda_c \cos \theta \ln\left(\frac{I_c^\infty}{I_c^{PR}}\right)$$

avec  $\lambda_c = 31.1 \text{ \AA}$ ,  $\theta=45^\circ$  et les valeurs  $I_c^\infty = 595$  et  $I_c^{PR} = 392$  données par le traitement des spectres, donc  $d_s = 0.9 \text{ +/- } 0.2 \text{ nm}$

A travers cet exemple, nous avons montré comment une surface plane de résine est modifiée après exposition à un plasma fluorocarboné. D'après le Tableau III-2, la couche réactive est une couche fluorocarbonée principalement constituée de carbone et de fluor, d'épaisseur 0.9 nm.

Nous venons de caractériser la couche réactive qui se forme sur les sommets des motifs de résine d'après l'hypothèse formulée plus haut. Nous allons maintenant aborder le cas légèrement plus complexe de la caractérisation des couches réactives qui se forment sur les flancs des motifs de résine.

#### **b) Détermination de la nature chimique et de l'épaisseur d'une couche réactive formée sur une zone de résine avec motifs.**

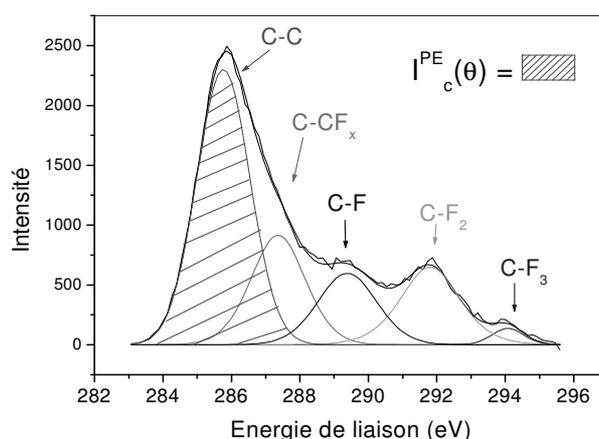
Dans tous les cas, une acquisition XPS est réalisée avant gravure pour avoir une référence de l'aire du pic de carbone C1s à 285 eV. Cette acquisition peut être réalisée sur plusieurs zones du masque XPS : soit une zone de résine sans motifs (en mode parallèle ou perpendiculaire, cf. cas précédent), ou soit sur une zone avec motifs en mode perpendiculaire. Ces deux acquisitions de référence sur deux zones différentes du masque donne les mêmes résultats en terme de composition chimique et d'aire de pics à 5 % près. En effet, l'intensité du pic photoélectrique dépend comme nous l'avons vu au chapitre II (section II.2.3.1.b)), du matériau analysé, de l'instrumentation et de la surface analysée. Les deux acquisitions ayant été réalisées avec les mêmes conditions expérimentales (même taille de faisceau X) et avec la même résine, le seul facteur qui pourrait influencer sur l'intensité du pic C1s, c'est la surface analysée. Or, nous savons que la configuration de notre système d'analyse en mode perpendiculaire entraîne que la surface analysée sur les flancs des motifs est égale à la distance entre les lignes, soit Y (cf. Figure III-1). Par conséquent, la surface totale de résine analysée en mode perpendiculaire dans une zone avec motifs est égale à  $N(X+Y)L$  (avec N le nombre de lignes de résine, X la dimension de la ligne et Y la dimension de l'espace entre les

lignes et L la longueur des lignes), ce qui correspond également à l'aire d'une zone sans motifs (cf. Figure III-1).

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

-une acquisition sur la zone résine sans motifs qui nous donne directement l'information sur les concentrations des éléments présents au sommet de la résine ainsi que l'épaisseur de la couche réactive formée au sommet (cf. paragraphe précédent III.1.2.a)). On émet l'hypothèse que les sommets de la résine sont modifiés de la même manière qu'une zone de résine sans motif car exposés au même bombardement réactif des ions. Cette hypothèse semble légitime tant que le motif de résine n'est pas facetté par la gravure plasma, puisque la création de facettes implique des rendements de pulvérisation de la résine différente, et donc une gravure différente. Ce problème de facettage est limité dans notre étude car les motifs de résine analysés par XPS ont été exposés à des temps de gravure assez courts (15s) pour éviter tout facettage. Ce temps est cependant suffisant pour modifier en surface la résine.

-une deuxième acquisition sur une zone avec motifs en mode perpendiculaire qui nous donne une information globale sur les sommets et les flancs des motifs. Le spectre XPS du carbone C1s enregistré sur une zone de résine avec motifs (X=300nm, Y=300nm) en mode perpendiculaire dans les mêmes conditions expérimentales que les spectres présentés dans le paragraphe précédent est donné Figure III-4.



**Figure III-4 : Spectre XPS du carbone C1s enregistré sur une zone de résine avec motifs en mode perpendiculaire après exposition de la résine à un plasma fluorocarboné.**

Ce spectre présente les mêmes caractéristiques que celui enregistré sur une zone sans motifs. Il est composé du pic principal à 285 eV qui représente les liaisons carbone-carbone de la résine non modifiée sous-jacente et des 4 autres contributions à 286,6eV, 288,8 eV, 291,8 eV et 294 eV qui représentent respectivement des liaisons C-CF, C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub> présentes dans la couche réactive formée en surface de la résine.

Pour déterminer les concentrations des espèces présentes sur les flancs des motifs de résine à partir des deux acquisitions citées précédemment, il faut d'abord déterminer les contributions des flancs et celles des sommets dans le signal total enregistré sur la zone résine avec motifs en mode perpendiculaire. D'après la Figure III-1, la contribution des sommets de la résine au signal total est directement corrélée à l'aire que représentent les sommets de la résine par

rapport à l'aire totale dont provient le signal, soit le rapport  $\frac{NXL}{N(X+Y)L} = \frac{X}{X+Y}$  ; de même

la contribution du flanc au signal total est  $\frac{NYL}{N(X+Y)L} = \frac{Y}{X+Y}$  avec X qui représente la

taille de la ligne de résine et Y l'espace entre les lignes (aussi égale à la distance analysée sur les flancs). Ces deux paramètres sont obtenus après gravure et analyses XPS grâce à des observations au MEB.

Si l'on nomme respectivement  $C_{\text{sommet}}$ ,  $C_{\text{PE}}$  et  $C_{\text{Flancs}}$ , la concentration obtenue pour l'élément C après traitement des spectres XPS obtenus sur la zone de résine sans motifs (qui représente également la concentration de l'élément C sur les sommets de motifs de résine), celle obtenue sur la zone de résine avec motifs dans le mode perpendiculaire (qui englobe l'information du sommet et des flancs), et celle que l'on veut déterminer sur les flancs de la résine, alors on peut écrire la relation suivante :

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

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

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

En appliquant la relation [1] à tous les éléments présents sur les motifs de résine, on peut remonter à la concentration de ces espèces sur les flancs de la résine. Le Tableau III-3 donne les concentrations des espèces présentes sur les flancs obtenues en utilisant la relation [1]. La première ligne du tableau correspond aux concentrations des espèces présentes sur les flancs en tenant compte de la résine sous-jacente et la deuxième ligne ne garde que les concentrations des espèces présentes dans la couche réactive, comme expliqué dans la section a) précédente.

	Carbone %					Oxygène %	Fluor %
	C-C	C-CFx	C-F	C-F <sub>2</sub>	C-F <sub>3</sub>	O-C	F-C
Couche réactive + résine non modifiée	22.5	10.5	9	12	2	4	40
Couche réactive	0	14.5	12.5	16	3	0	54

**Tableau III-3 : Concentrations (calculées avec la relation [1]) des espèces présentes sur les flancs des motifs de résine après exposition à un plasma fluorocarbonné. La première ligne englobe les signaux provenant de la couche de résine non modifiée et de la couche réactive. La deuxième ligne représente les contributions des espèces de la couche réactive exclusivement.**

On peut également extraire l'épaisseur de la couche réactive formée sur les flancs de la résine à partir des deux acquisitions réalisées avec et sans motifs de résine. L'intensité du pic de Carbone C1s, notée  $I_C^{\text{PE}}$ , obtenue sur une zone de résine avec motifs en mode perpendiculaire (cf. Figure III-4) est la somme de deux contributions : celle issue du sommet où les photoélectrons du carbone doivent traverser une couche réactive d'épaisseur  $d_s$  (intensité notée  $I_C^{\text{sommet}}$ ), et celle issue du flancs des motifs de résine où les photoélectrons doivent traverser une couche réactive d'épaisseur  $d_f$  (intensité notée  $I_C^{\text{Flancs}}$ ) :

$$I_C^{\text{PE}} = I_C^{\text{Sommet}} + I_C^{\text{Flancs}} \quad [2]$$

Or,  $I_c^{\text{sommet}}$  et  $I_c^{\text{Flancs}}$  peuvent être exprimés à partir de la relation [10] du chapitre

$$\text{II.2.3.1.e) } \{ I^S = I_\infty^S \exp \left( \frac{-d}{\lambda_M \cos(\theta)} \right) \} :$$

$$I_c^{\text{sommet}} = I_c^{\text{sommet} \infty} \exp \left( \frac{-d_s}{\lambda_c(E_c) \cos(\theta)} \right) \text{ et } I_c^{\text{Flancs}} = I_c^{\text{Flancs} \infty} \exp \left( \frac{-d_f}{\lambda_c(E_c) \cos(\frac{\pi}{2} - \theta)} \right)$$

$$\text{avec } I_c^{\text{sommet} \infty} = \frac{X}{X+Y} I_c^\infty \text{ et } I_c^{\text{Flancs} \infty} = \frac{Y}{X+Y} I_c^\infty .$$

Les facteurs  $X/(X+Y)$  et  $Y/(X+Y)$  tiennent compte du fait que la surface des sommets et celle des flancs des motifs représentent respectivement  $X/(X+Y)$  et  $Y/(X+Y)$  de la surface totale analysée.

Il est à noter que dans la formule donnant l'intensité  $I_c^{\text{Flancs}}$ , provenant des flancs, le «  $\cos\theta$  » devient «  $\cos(\pi/2-\theta)$  ». En effet, quand on utilise la relation [10] du chapitre II.2.3.1.e), l'angle  $\theta$  considéré est l'angle que fait la normale de la surface analysée avec l'axe de l'analyseur en énergie. Dans notre cas,  $\theta$  est défini comme l'angle entre la normale de la surface horizontale (les sommets des motifs) et l'axe de l'analyseur. Pour des surfaces verticales (les flancs des motifs), l'angle que fait la normale de la surface avec l'axe de l'analyseur est l'angle complémentaire de  $\theta$ , d'où le «  $\cos(\pi/2-\theta) = \sin\theta$  ».

Finalement,  $I_c^{\text{sommet}}$  et  $I_c^{\text{Flancs}}$  sont données par les relations [3] et [4] :

$$I_c^{\text{sommet}} = \frac{X}{X+Y} I_c^\infty \exp \left( \frac{-d_s}{\lambda_c(E_c) \cos(\theta)} \right) = \frac{X}{X+Y} I_c^{\text{PR}} \quad [3]$$

$$I_c^{\text{Flancs}} = \frac{Y}{X+Y} I_c^\infty \exp \left( \frac{-d_f}{\lambda_c(E_c) \sin(\theta)} \right) \quad [4]$$

Finalement, en réintroduisant [3] et [4] dans [2], on obtient :

$$I_c^{\text{PE}} = \frac{X}{X+Y} I_c^\infty \exp \left( \frac{-d_s}{\lambda_c(E_c) \cos(\theta)} \right) + \frac{Y}{X+Y} I_c^\infty \exp \left( \frac{-d_f}{\lambda_c(E_c) \sin(\theta)} \right) \quad [5]$$

De cette relation [5], on peut extraire l'expression de l'épaisseur de la couche réactive formée sur les flancs de la résine,  $d_f$  :

$$d_f = -\lambda_c(E_c) \sin(\theta) \ln \left[ \frac{X+Y}{Y} \frac{I_c^{\text{PE}}}{I_c^\infty} - \frac{X}{Y} \exp \left( \frac{-d_s}{\lambda_c(E_c) \cos(\theta)} \right) \right] \quad [6]$$

Si l'on reprend l'expression [3] de l'épaisseur calculée au sommet des motifs, on peut simplifier la relation [6] :

$$d_f = -\lambda_c(E_c) \sin(\theta) \ln \left[ \frac{X+Y}{Y} \frac{I_c^{\text{PE}}}{I_c^\infty} - \frac{X}{Y} \frac{I_c^{\text{PR}}}{I_c^\infty} \right] \quad [7]$$

où  $I_c^\infty$  est l'aire de référence du pic C-C de la fenêtre C1s obtenue avant gravure,  $I_c^{PR}$  l'aire du pic C-C de la fenêtre C1s obtenue après gravure sur une zone de résine sans motifs et  $I_c^{PE}$  l'aire du pic C-C de la fenêtre C1s obtenue après gravure sur une zone de résine avec motifs dans le mode perpendiculaire.

$\lambda_c(E_c)$  est le paramètre déjà défini au III.1.2.a), soit la longueur d'atténuation d'un photoélectron de carbone d'énergie de liaison 285 eV qui traverse une matrice carbonée (on considère un  $\lambda_c(E_c)$  identique aux sommets et sur les flancs des motifs, les couches réactives déposées étant de nature chimique relativement identique). On a pris  $\lambda_c = 31.1 \text{ \AA}$ , valeur théorique calculée par Tanuma<sup>11</sup>

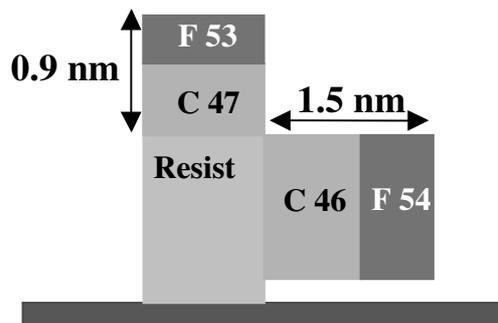
$\theta$  est défini comme l'angle entre la normale de la surface horizontale (les sommets des motifs) et l'axe de l'analyseur,  $\theta = 45^\circ$

X et Y représentent respectivement les distances analysées sur les sommets et les flancs des motifs de résine. Plus concrètement, X représente la largeur du motif de résine, et Y l'espace entre les motifs de résine. Ce sont des paramètres déterminés après analyses XPS grâce à des observations MEB.

Dans toutes les analyses XPS utilisant ce protocole expérimental, les zones de motifs analysées sont celles présentant une dimension de ligne de 300 nm et un espace entre les lignes de 200 nm ou 300 nm selon les cas (cf. description du masque XPS, Chapitre II.3). Ce qui implique que la proportion de flancs analysée représente environ 50% du signal XPS total en mode perpendiculaire sur une zone avec motifs quand l'espace entre les lignes est 300 nm, et environ 40% quand l'espace entre les lignes est 200 nm.

Si l'on applique la formule [7] pour déterminer l'épaisseur de la couche réactive formée sur les flancs de la résine après exposition à un plasma fluorocarboné, nous obtenons  $d_f = 1.5 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$

Finalement, les modifications engendrées par l'exposition d'un masque en résine à un plasma fluorocarboné en terme de nature chimique et épaisseur de couches réactives est résumé Figure III-5 :



**Figure III-5 : Composition chimique et épaisseur des couches réactives se formant sur les sommets et les flancs des motifs de résine après exposition à un plasma fluoro-carboné.**

Nous obtenons une couche réactive sur les flancs et aux sommets des motifs de même composition chimique (couche fluorocarbonée) qui est plus épaisse sur les flancs que sur les sommets, ce qui traduit le fait que la couche au sommet est bombardé par les ions et pas celle des flancs.

Il est à noter que les épaisseurs de couches réactives déterminées à partir de ce protocole expérimental sont sous estimées et représentent des valeurs minimales d'épaisseur. En effet, nous sommes partis de l'hypothèse que le pic à 285 eV après gravure représentant la

liaison C-C provient exclusivement de la résine non modifiée sous-jacente, ce qui n'est pas tout à fait vrai, surtout dans le cas d'une chimie fluorocarbonée traitée dans l'exemple. Il existe certainement des liaisons C-C dans les couches réactives, mais il nous a été impossible d'introduire cette composante supplémentaire dans le traitement des pics de carbone XPS (le logiciel de Fit n'aboutissait dans ce cas-là à aucun résultat satisfaisant). De ce fait, les intensités du pic C-C après gravure provenant de la résine non-modifiée sont sur-estimées, les épaisseurs des couches réactive s'en trouvent sous-estimées.

Ce protocole expérimental a cependant été très utile pour expliquer l'influence des différents paramètres plasma sur les procédés d'érosion de cote résine développés dans le chapitre IV. Il nous a également permis de confirmer des résultats obtenus par une étude de contrôle dimensionnel réalisée à partir d'observations MEB pour les procédés d'ouverture BARC et d'ouverture masque dur développés dans le chapitre V.

## III.2. Influence des parois du réacteur et protocole expérimental.

### III.2.1. Introduction

Une des causes qui peut conduire à une dérive des procédés de gravure est l'état de surface des parois du réacteur. En effet, lors d'un procédé de gravure, des dépôts peuvent se former sur les parois du réacteur. Les espèces qui viennent se déposer sont soit produites par dissociation des gaz de gravure introduits ou soit elles proviennent de la gravure du matériau et du masque considéré. Selon les conditions plasma utilisées et le matériau à graver, les surfaces des parois du réacteur initialement en alumine ( $Al_2O_3$ ) se recouvre d'une couche minérale ou organique<sup>12,13</sup>. Une modification de l'état de surface du réacteur impacte dramatiquement le taux de recombinaison des espèces réactives sur les parois, modifiant ainsi la nature chimique et les concentrations des espèces de la phase gazeuse du plasma<sup>14,15,16,17</sup>. Un exemple bien connu est la formation de couches de type  $SiOCl_x$  sur les parois du réacteur lors de la gravure par le chlore de grilles de transistor en silicium<sup>14,15,18</sup>. La présence de cette couche minérale sur les parois du réacteur peut avoir des conséquences importantes sur les performances du procédé de gravure. En effet, il a été montré que les concentrations de Cl et de Br dans la phase gazeuse peuvent être 60% plus faibles lorsque les parois du réacteur sont propres<sup>14</sup>, que lorsque celles-ci sont recouvertes d'une couche du type  $SiOCl_x$ , impactant directement la vitesse et le profil de gravure.

Pour être sûr de la reproductibilité de nos procédés de gravure, il faudrait donc travailler avec des parois toujours propres, donc mettre au point des procédés de nettoyage des parois du réacteur entre chaque substrat gravé mais aussi peut-être entre chaque étape du procédé de gravure. Le problème, c'est qu'avant de les nettoyer, il faudrait pouvoir connaître la nature chimique des couches qui se déposent sur les parois. Malheureusement, il existe actuellement peu de techniques de caractérisation de surface in-situ pour venir observer les modifications chimiques des parois du réacteur lors d'un procédé de gravure. Récemment, Godfrey et al<sup>12</sup> ont développé une technique utilisant l'absorption infra-rouge (MTR-FTIR) pour venir caractériser la nature des couches venant se déposer sur les parois du réacteur lors de la gravure du silicium par le chlore.

Joubert et al<sup>19</sup> proposent quant à eux un protocole expérimental utilisant des analyses XPS pour venir caractériser la composition chimique des couches se formant sur les parois du réacteur lors de la gravure du silicium. La technique consiste à reproduire ce qui se passe sur les parois du réacteur sur un petit échantillon d'alumine « scotché » sur un substrat de 200 mm de silicium de telle sorte qu'il y ait une couche d'air isolante entre l'échantillon et le substrat. Si la surélévation du petit échantillon par rapport au substrat est suffisante, alors la surface en alumine du petit échantillon sera au potentiel flottant comme les parois du réacteur, bien que le substrat de 200 mm soit polarisé avec une puissance RF. Pendant le procédé de gravure, le petit échantillon d'alumine est exposé aux mêmes conditions plasma que les parois du réacteur. Le substrat de silicium avec le petit échantillon, une fois gravé, peut être transféré sous vide dans la chambre d'analyse XPS afin que les couches formées sur le petit échantillon en alumine soient caractérisées.

C'est la technique que nous avons utilisée dans le cadre de cette thèse pour venir étudier les différentes couches qui se déposent lors des différentes étapes de la gravure grille (Ouverture du BARC et du masque dur, puis gravure de la grille). Ceci nous a permis de savoir comment les parois du réacteur sont modifiées après chaque étape de gravure grille et s'il est possible d'enchaîner les différentes étapes de gravure grille sans avoir à nettoyer les parois du réacteur.

### III.2.2. Protocole expérimental

La principale difficulté de cette technique est de surélever le petit échantillon d'alumine par rapport au substrat 200mm polarisé en RF de telle sorte que celui-ci soit au potentiel flottant. L'idée de principe est que la présence d'une couche d'air entre l'échantillon et le substrat se comporte comme une capacité ( $C_{air}$ ) qui se trouve en série avec la capacité de la gaine ( $C_{gaine}$ ) de charge d'espace (cf.

Figure III-6). Le potentiel RF appliqué au substrat se répartit entre le potentiel de gaine et le potentiel engendré par la capacité de la couche d'air :  $V_{RF} = V_{air} + V_{gaine}$ . Comme les deux capacités sont en série, alors

$$V_{air} = \frac{C_{gaine}}{C_{air} + C_{gaine}} V_{RF}$$

où

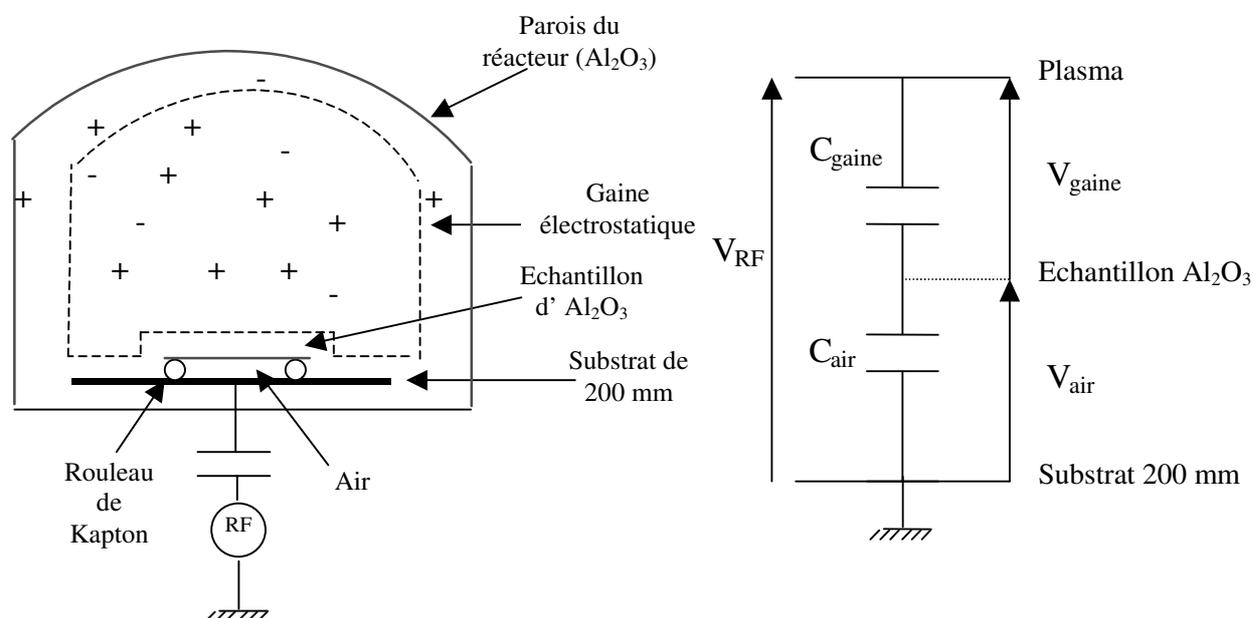
$C_{air} = \epsilon_0 S / d_{air}$  and  $C_{gaine} = \epsilon_0 S / d_{gaine}$ , avec S l'aire du petit échantillon,  $d_{air}$  l'épaisseur de la couche d'air, et  $d_{gaine}$  celle de la gaine.

Si la couche d'air est suffisamment épaisse de telle sorte que sa capacité soit plus petite que celle de la gaine, alors le potentiel RF chutera essentiellement à travers la couche d'air, et la surface de l'échantillon en alumine sera au potentiel flottant :

$C_{air} \ll C_{gaine} \Rightarrow V_{air} \approx V_{RF} \Rightarrow V_{gaine}$  tend vers zéro.

Joubert et al<sup>19</sup> ont estimé qu'il fallait une épaisseur d'air minimale de 3 mm pour que la surface de l'échantillon d'alumine soit au potentiel flottant. Pour réaliser cette couche d'air isolante, un échantillon de 6cm<sup>2</sup> de silicium où un dépôt d'alumine de 15nm d'épaisseur a été réalisé par ALD (Atomic Layer Deposition) est surélevé par rapport au substrat de 200 mm

grâce à un scotch adhésif Kapton™ enroulé sur lui-même pour constituer des cylindres de 3 mm de diamètre qui sont collés face arrière du petit échantillon (cf. Figure III-6).



**Figure III-6 : Schéma de principe de la sur-élévation d'un échantillon d'alumine pour simuler les parois du réacteur**

Une fois notre petit échantillon d'alumine positionné sur la plaque, celle-ci est gravée avec le procédé que l'on souhaite étudier, puis transférée in-situ dans la chambre d'analyse XPS. Les analyses XPS sont réalisées sur le petit échantillon surélevé avec la source magnésium non-monochromatique (avec la source aluminium, un pic satellite de la source d'aluminium interfère avec le pic de silicium 2p). Ces analyses nous ont permis de déterminer la composition chimique des couches qui se forment sur le petit échantillon, qui sont représentatives des couches formées sur les parois du réacteur.

A partir de cette technique, nous avons pu suivre l'évolution de l'état des parois de notre réacteur au cours des différentes étapes constituant un procédé de gravure grille, les résultats étant exposés au chapitre V.2

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- 1 **R.A. Gottsho, C.W. Jurgensen, et D.T. Vitkavage,**  
“*Microscopic uniformity in plasma etching*”  
J. Vac. Sci. Technol. B10, 2133 (1992).
- 2 **K.V. Guinn et V.M. Donnelly,**  
« *Chemical topography of anisotropic etching of polycrystalline Si masked with photoresist* »,  
J.Appl.Phys.75, 2227, (1994).
- 3 **K.V. Guinn, C.C Cheng, et V.M. Donnelly,**  
“ *Quantitative chemical topography of polycrystalline Si anisotropically etched in Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> high density plasmas*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B13, 214 (1995).
- 4 **F.H. Bell, O. Joubert et L. Vallier,**  
“*Polysilicon gate etching in high density plasmas. II. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of silicon trenches etched using a chlorine-based chemistry*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B14, 1796 (1996).
- 5 **M. Haverlag, G.S. Oehrlein, et D. Vender,**  
“*Sidewall passivation during the etching of poly-Si in an electron cyclotron resonance plasma of HBr*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B12, 96 (1994).
- 6 **O. Joubert, P. Czuprynski, P. Berruyer, F. Vinet,**  
“*Analyses of the chemical topography of silicon dioxide contact holes etched in a high density plasma source*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B15, 629, (1997).
- 7 **P. Czuprynski, O. Joubert, L. Vallier, M. Heitzmann,**  
“*X-ray photoelectron spectroscopy analyses of metal stacks etched in Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> high density plasmas*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B16, 147, (1998).
- 8 **F.H. Bell et O. Joubert,**  
“*Polysilicon gate etching in high density plasmas. V. Comparison between quantitative chemical analysis of photoresist and oxide masked polysilicon gates etched in HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasmas*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B15, 88 (1997).
- 9 **X. Detter, R. Palla, I. Thomas-Boutherin, G.Cunge, E. Pargon, O. Joubert,**  
“*Impact of chemistry on profile control of resist masked silicon gates etched in high density halogen-based plasmas*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B 21, 2174 (2003).

- 10 **F.H. Bell**,  
“*Développement et caractérisation des procédés de gravure de la grille en polysilicium dans une source plasma haute densité* »  
Thèse de doctorat de l’université de Nantes, (1996).
- 11 **S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn**,  
“*Calculations of electron inelastic mean free path*”  
Surface and interface Analysis **17**, 911 (1991)
- 12 **A. R. Godfrey, S. J. Ullal, L. B. Braly, E. A. Edelberg, V. Vahedi, and E. S. Aydil**,  
“*New diagnostic method for monitoring plasma reactor walls: Multiple total internal reflection Fourier transform infrared surface probe*”,  
Review of Scientific Instruments **72**, 3260 (2001).
- 13 **G. Cunge and J. P. Booth**,  
“*CF<sub>2</sub> production and loss mechanisms in fluorocarbon discharges: Fluorine-poor conditions and polymerisation*”,  
J. Appl. Phys. **85**, 3952 (1999).
- 14 **S. Xu, Z. Sun, X. Qian, J. Holland, and D. Podlesnik**,  
“*Characteristics and mechanism of etch process sensitivity to chamber surface condition*”,  
J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 166 (2001).
- 15 **J. A. O'Neill and J. Singh**,  
“*Role of the chamber wall in low-pressure high-density etching plasmas*”,  
J. Appl. Phys. **77**, 497 (1995).
- 16 **E. Meeks, J. W. Shon, Y. Ra, and P. Jones**,  
“*Effects of atomic chlorine wall recombination: Comparison of a plasma chemistry model with experiment*”  
J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 2884 (1995).
- 17 **G. I. Font, I. D. Boyd, and J. Balakrishnan**,  
“*Effects of wall recombination on the etch rate and plasma composition of an etch reactor*”,  
J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2057 (1998).
- 18 **S. J. Ullal, A. R. Godfrey, E. A. Edelberg, L. B. Braly, V. Vahedi, and E. S. Aydil**,  
“*Maintaining reproducible plasma reactor wall conditions: SF<sub>6</sub> plasma cleaning of films deposited on chamber walls during Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma etching of Si*”,  
J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 43 (2002).
- 19 **O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelshatz and E. Pargon**,  
“*Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes*”,  
J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 553 (2004).

# Chapitre IV

## Etude de procédés de réduction de cote résine

### IV.1. Contexte général

#### IV.1.1. Limitations de la lithographie <sup>1</sup>

L'amélioration des performances des circuits intégrés nécessite la réduction en dimension des éléments constituant ces circuits. Or, la course à la miniaturisation est actuellement freinée par l'étape de lithographie qui consiste à transférer une image à travers un masque dans une couche de résine photosensible soit par insolation (lithographie optique), soit par écriture à partir d'une base de données informatiques (lithographie par faisceau d'électrons ou e-beam en anglais). Pour l'instant, seule la lithographie optique est utilisée dans l'industrie. La résolution limite (R) pouvant être obtenue par lithographie optique est définie selon le critère de Rayleigh :  $R = k \frac{\lambda}{NA}$  [1]

où k est une constante empirique qui dépend du procédé lithographique (elle varie de 0.6 à 1 selon le milieu de travail, le masque et les résines utilisées),  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source lumineuse utilisée pour insoler la résine, et NA est l'ouverture numérique du photorépéteur (c'est une constante dépendante des caractéristiques optiques de la lentille du photorépéteur, et de l'indice de réfraction du milieu où se trouve la lentille).

D'après la relation [1], on comprend que le seul moyen de diminuer la résolution R, soit la taille des motifs que l'on veut dessiner dans la résine, est de diminuer la longueur d'onde ou d'augmenter l'ouverture numérique NA.

Jusqu'à maintenant la réduction de la dimension des motifs de résine a été obtenue en diminuant la longueur d'onde d'insolation utilisée pendant l'étape d'exposition. C'est ainsi qu'en microélectronique, les générations successives de lithographie ont utilisé des longueurs d'onde de 365 nm (jusqu'en 1995 environ), 248 nm (jusqu'en 2000) et que depuis peu la longueur d'onde utilisée est de 193 nm. Celle-ci permet d'imprimer des résolutions dans la résine de l'ordre de 0.15-0.13  $\mu\text{m}$  et permet d'accéder au mieux à des motifs de 80 nm. Toujours est-il qu'on est loin des motifs de 20 nm que l'on veut atteindre dans un futur

proche. Une longueur d'onde de 157 nm qui permettrait théoriquement de reproduire des motifs inférieurs à 70 nm est actuellement en étude. Mais, ce procédé de lithographie rencontre de nombreuses difficultés techniques (comme l'élaboration d'un masque et d'une résine qui n'absorbent pas la longueur d'onde de 157 nm) et a peu de chances d'apparaître sur le plan industriel. En parallèle, des études sont menées sur une lithographie Extrême Ultra-Violet (EUV) utilisant une longueur d'onde d'environ 13 nm et qui permettrait la réalisation de motifs de résine de l'ordre de 20 nm voire 10 nm pour des résolutions ultimes. Pour ce type de lithographie EUV, tout est à repenser. En effet, les lithographies utilisant des longueurs d'onde de 248 nm ou 193 nm utilisent une optique en transmission, ce qui n'est plus possible avec la lithographie EUV dont la longueur d'onde serait absorbée par le système optique. En EUV, des masques réfléchissants interférentiels sont ainsi utilisés. Les principales difficultés en lithographie EUV sont d'une part la réalisation d'une source puissante et stable qui émet dans l'extrême UV ainsi que le choix de la résine photosensible qui ne doit pas absorber le rayonnement. Actuellement, les sources utilisées sont des plasmas de Xénon qui émettent avec un pic d'intensité à 13.6 nm, mais elles manquent encore de stabilité. Il reste beaucoup à faire tant sur la source que sur les masques ou les résines à utiliser avant que la lithographie EUV soit mise en place industriellement (surtout que cette technique reste très coûteuse).

En attendant la maturation de la lithographie EUV, des études pour améliorer la résolution de la lithographie 193 nm sont également menées. La technologie de masque à décalage de phase<sup>2</sup> est une technique qui permet de diminuer la résolution du système, c'est-à-dire que ce nouveau type de masque permet de diminuer la constante  $k$  de la relation [1].

Un autre moyen est aussi d'augmenter l'ouverture numérique du photorépéteur en jouant sur l'indice  $n$  de réfraction du milieu. Ceci peut être obtenu en travaillant dans un milieu autre que l'air ( $n=1$ ), comme l'eau ( $n=1.33$ ). C'est la lithographie dite « par immersion ».

Une autre méthode qui permet de réaliser des motifs de quelques dizaines de nanomètres est la lithographie par faisceau d'électrons. L'inconvénient majeur de cette technique est que le temps d'écriture est extrêmement long et ce procédé n'est donc pas viable pour l'industrie. Cependant, cette méthode a fait ses preuves car des dimensions de motifs atteignant 50 nm peuvent aisément être obtenus.

Pour toutes les nouvelles méthodes lithographiques présentées, il faut préciser que l'obtention de motifs de dimensions inférieures à 50 nm est aisément réalisable pour une structure isolée, mais que les choses se compliquent quant il s'agit de réaliser un réseau de lignes de dimension très petite (sub-50 nm) espacées d'une distance également très petite.

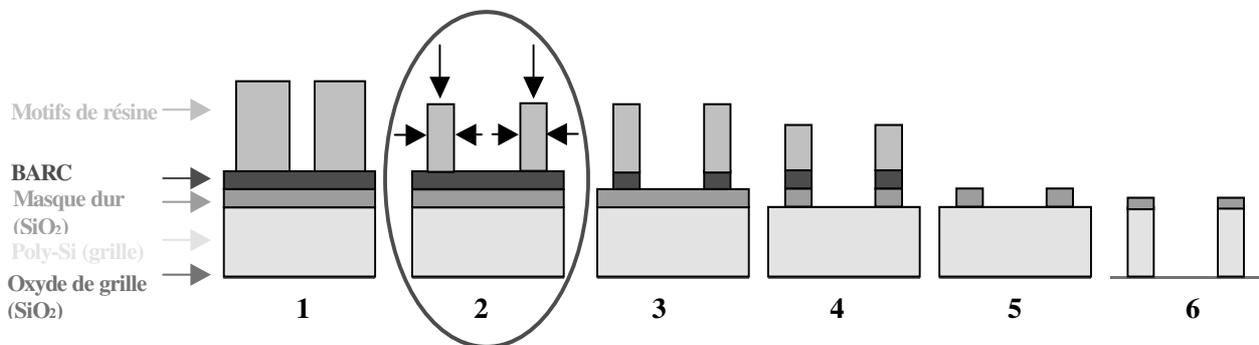
Dans l'objectif de réaliser des grilles de transistor de dimensions sub-50 nm, voire sub-20 nm, il faut trouver un moyen de contourner les limites en résolution des lithographies actuelles. C'est le but du procédé de gravure dit « d'érosion latérale contrôlée de la résine » ou « resist trimming » en anglais, que nous avons étudié dans ce chapitre.

### IV.1.2. Une solution pour l'obtention de dimensions ultimes : le procédé de réduction de cote résine.

#### IV.1.2.1. Principe

Actuellement pour contourner les limites lithographiques de la miniaturisation de la grille de transistor, une étape intermédiaire dite de « réduction de cote résine » ou « resist trimming » en anglais est introduite entre celle de la lithographie et les étapes de transfert dans les couches actives. Cette étape consiste à éroder latéralement par gravure plasma les motifs de résine définis par les lithographies actuelles (optique ou par faisceau d'électron) afin d'atteindre des dimensions sub-20 nm non réalisable actuellement avec ces lithographies. Les motifs de petites dimensions ainsi réalisés peuvent ensuite être transférés dans les couches sous-jacentes du dispositif comme schématisé

Figure IV-1 qui résume les différentes étapes nécessaires à la réalisation d'une grille sub-20 nm de transistor en polysilicium.



**Figure IV-1 : Etapes de gravure pour la réalisation d'une grille de transistor sub-20 nm: 1. Etape de lithographie ; 2. Etape de réduction de cote résine ; 3. Gravure du BARC ; 4. Gravure du masque dur ; 5. Elimination de la résine et du BARC ; 6. Gravure de la grille en polysilicium.**

Cependant, si cette technique d'érosion de cote résine permet la réduction en dimension des motifs de résine et donc après transfert dans les couches actives la réduction de la largeur de la grille de transistor, elle ne permet pas d'accroître la densité d'intégration. En effet, la réduction de la largeur des lignes s'accompagne d'une augmentation identique de l'espace entre ces lignes, préservant ainsi la densité d'intégration. Pour cette raison, ce procédé n'est pas intéressant pour l'augmentation des capacités de stockage des DRAMs. Par contre, cette technique est particulièrement adaptée pour la fabrication de circuits logiques MOS plus rapides (car plus la largeur de la grille du transistor est petite, plus les électrons pourront circuler rapidement de la source au drain).

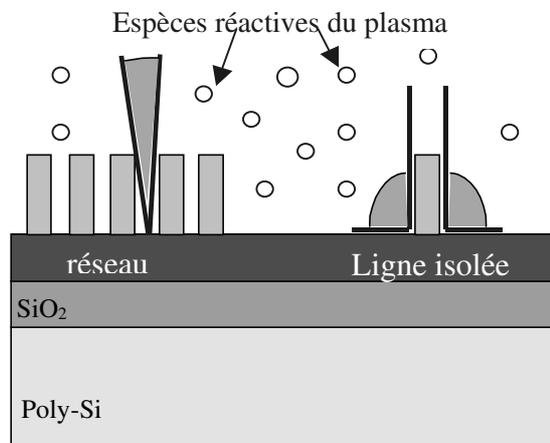
#### IV.1.2.2. Exigences d'un procédé de réduction de cote résine.

La complexité de cette étape d'érosion de cote résine est triple :

- Il faut établir des conditions plasma qui minimisent la consommation verticale de la résine. Cet aspect devient d'autant plus crucial qu'à chaque nouvelle génération de lithographie, l'épaisseur de résine diminue avec la longueur d'onde d'insolation. Cette

épaisseur qui est de l'ordre de 400-500 nm pour la lithographie 248 nm, n'est plus que de 400-300 nm pour la génération de lithographie 193 nm, et risque de descendre vers 100 nm avec les lithographies EUV en étude. Il faut donc optimiser un procédé d'érosion de cote résine qui minimise la gravure verticale afin qu'il reste une épaisseur suffisante pour pouvoir transférer les motifs de résine dans les couches actives sous-jacentes.

-L'autre aspect qui doit être contrôlé et minimisé est la différence de vitesse latérale entre des lignes isolées et des lignes en réseau (encore appelé le  $CD_{\text{microloading}}$  en anglais). En effet, la vitesse d'érosion latérale dépend du flux d'espèces réactives qui arrivent sur le flanc des motifs de résine. Si le motif est isolé l'angle de collection des espèces réactives sera plus important que si le motif est un réseau (cf. Figure IV-2). Par conséquent, la vitesse de gravure latérale est en générale plus grande dans les lignes isolées que dans les réseaux. Cette différence de gravure latérale peut être minimisée voire inversée (cad que les lignes denses sont gravées plus vite que les lignes isolées) pour des conditions plasma appropriées.



**Figure IV-2: Effet de micro-loading : l'angle de collection des espèces réactives dans les lignes denses (à gauche) est plus petit que celui des lignes isolées (à droite).**

-Finalement, il faut que le procédé d'érosion de cote résine soit sélectif vis-à-vis de la couche active présente sous les motifs de résine (souvent un masque dur en  $SiO_2$  ou du polysilicium).

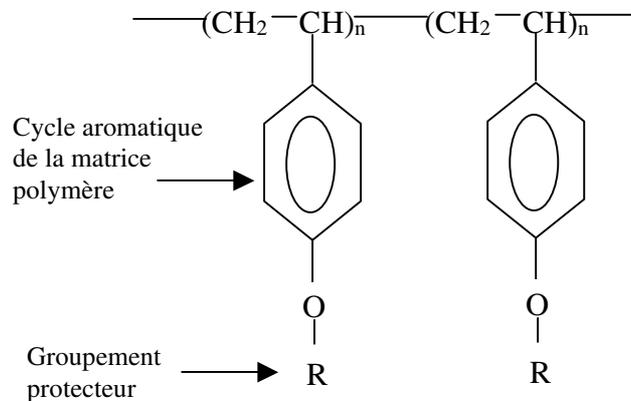
Parfois, la couche sous-jacente est un antiréfléctif (BARC). Cette couche de polymère est déposée pour améliorer les profils des motifs de résine pendant l'insolation lithographique et éviter une trop grande rugosité des flancs des motifs de résine après lithographie. Cette couche étant d'une nature chimique très proche de la résine (polymère carboné), il est très difficile voire impossible de trouver une chimie de plasma qui grave latéralement la résine et qui soit sélective vis-à-vis de la couche sous-jacente d'antiréfléctif. Dans ce cas particulier, le procédé d'érosion latérale de la résine a également pour objectif d'ouvrir la couche de BARC (épaisse d'environ 60 nm)

### IV.1.2.3. Mécanisme de gravure

#### a) **Généralités sur les résines**<sup>3</sup>

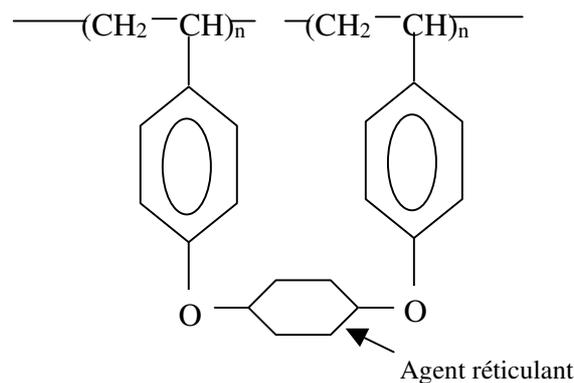
Les résines photosensibles à 248 nm ou 193 nm sont des polymères organiques dont la structure de base est souvent le PolyHydroxyStyrène (PHS) dont le groupement hydroxyle

(OH) a été remplacé par un groupement protecteur (O-R avec R qui représente une chaîne carbonée) qui rend insoluble la résine dans le solvant (cf. Figure IV-3). Ce sont dans la plupart des cas des résines positives, c'est-à-dire que les zones de résine insolées sont solubles dans un solvant et seules restent après révélation les zones non insolées.



**Figure IV-3 : Structure d'une résine positive après insolation puis développement.**

Le mécanisme de révélation est inverse avec des résines dites négatives, ce sont les zones insolées qui restent après révélation. Ces résines négatives sont souvent utilisées pour des lithographies par faisceaux d'électrons. La structure de base de ces résines est aussi un polymère carboné mais on leur ajoute un composé qui permet la réticulation de la matrice polymère pendant l'insolation. La Figure IV-4 représente la structure d'une résine négative après insolation puis développement. La présence d'un agent réticulant dans les résines négatives leur confère une résistance à la gravure supérieure aux résines positives. De ce fait, les comportements face aux procédés d'érosion latérale par gravure plasma peuvent varier d'une résine à l'autre même si les mécanismes de gravure sont identiques.



**Figure IV-4 : Structure d'une résine négative après insolation et développement.**

### b) Choix de la chimie de plasma

Nous venons de voir que les résines utilisées sont essentiellement composées de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Trouver de bonnes conditions plasma, c'est d'abord choisir des gaz de gravure qui ont une bonne réactivité chimique avec la résine et qui conduisent à la formation de produits de gravure volatils.

Il est connu depuis les années 80 que les polymères carbonés comme la résine peuvent être gravés par plasma d'oxygène. L'oxygène atomique est connu pour être l'espèce la plus réactive vis à vis de chaînes carbonées, car il conduit par oxydation du polymère à la formation de produits de gravure volatils du type  $H_2O$ ,  $CO$ , ou  $CO_2$ .

Le pouvoir réducteur de l'hydrogène face à une matrice carbonée a aussi été mis en évidence. Celui-ci peut casser des chaînes carbonées en faisant apparaître un carbocation ( $C^+$ ). L'hydrogène n'est pas assez réactif vis à vis de la résine pour être utilisé seul, mais mélangé à un gaz plus réactif il facilite la gravure plasma par la formation de ce carbocation qui peut être plus facilement attaqué par une espèce plus réactive comme l'oxygène.

L'utilisation de gaz fluorés ( $CF_4$  ou  $SF_6$ ) peut aussi être intéressante. Le fluor atomique présente deux aspects :

- Il peut graver la résine de manière à former des produits volatils du type  $HF$  ou  $CF_4$ . Sa réactivité vis à vis de la résine est cependant beaucoup moins importante que celle de l'oxygène atomique.
- Il crée des sites d'adsorption sur les molécules de résine en réagissant avec l'hydrogène de celle-ci (formation de  $HF$  volatil)<sup>4</sup>, permettant ainsi la fixation d'une espèce atomique très réactive vis à vis du carbone de la résine (comme l'oxygène atomique) sur le carbocation ainsi créé.

De plus, l'ajout d'une petite quantité de  $CF_4$  dans un plasma d' $O_2$  a pour effet d'augmenter la concentration de l'oxygène atomique dans la phase gazeuse, et par conséquent d'augmenter la vitesse de gravure du polymère carboné<sup>5</sup>.

Un procédé d'érosion latérale de la résine utilise logiquement une chimie de plasma à base d'oxygène. Mais celui-ci ne peut être utilisé seul car il est tellement réactif que les vitesses de gravure latérale et verticale seraient beaucoup trop élevées pour pouvoir être contrôlées. Ainsi, des chimies de plasma à base d'oxygène dilué dans un gaz plus inerte vis à vis de la résine comme l'acide bromique ( $HBr$ ) ou le dichlore ( $Cl_2$ ) ont été utilisées dans le cadre de cette thèse pour ralentir les vitesses de gravure et pour mieux contrôler le procédé d'érosion de cote résine.

Le procédé de réduction de cote résine est un procédé qui doit privilégier l'action des neutres du plasma, soit l'aspect chimique du plasma pour pouvoir engendrer une gravure latérale des motifs de résine. C'est pourquoi il est préférable de travailler à des puissances sources peu élevées (de l'ordre de 500W), et de limiter le bombardement ionique (pour éviter le facettage des motifs de résine et être plus sélectif vis à vis de la couche sous-jacente) en travaillant avec des puissances d'autopolarisation pas trop importantes (de l'ordre de 50W).

Le paragraphe suivant retrace l'étude réalisée dans le cadre de cette thèse sur le procédé d'érosion par plasma de cote résine utilisant deux types de chimies de plasma :  $HBr/O_2$  et  $Cl_2/O_2$ .

## IV.2. Etude de procédés de Resist Trimming.

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre les mécanismes de gravure mis en jeu lors d'un procédé d'érosion latérale de la résine utilisant comme chimie de plasma  $HBr/O_2$  ou  $Cl_2/O_2$ . Une étude paramétrique a tout d'abord été réalisée pour connaître l'influence des différents paramètres de la gravure plasma (pourcentage d'oxygène introduit dans la phase gazeuse, la puissance de polarisation appliquée au substrat, la puissance source et la pression dans l'enceinte du réacteur) sur les vitesses de gravure latérale et verticale.

Cette étude paramétrique nous donne des tendances sur le procédé de réduction de cote résine mais ne permet pas de vraiment comprendre les phénomènes mis en jeu. C'est pourquoi cette étude a été complétée par des analyses XPS pour mieux comprendre l'interaction plasma-résine.

Les analyses XPS utilisent le protocole expérimental établi au chapitre III 1.2. et nous permettent de caractériser les couches réactives qui se forment sur les sommets et les flancs des motifs de résine pendant la gravure plasma. Les transformations physico-chimiques de la résine ainsi obtenues par XPS ont alors été corrélées avec les vitesses de gravure déterminées à partir de photos réalisées au microscope électronique et ont permis l'explication de certaines tendances du procédé de réduction de cote résine.

Dans un deuxième temps, des analyses de spectrométrie de masse ont été conduites pour compléter l'étude des procédés de réduction de cote résine. Ces analyses sont révélatrices des espèces présentes dans le plasma lors de la gravure et surtout des produits de gravure susceptibles de se former selon les différentes conditions plasma.

### IV.2.1. Etude paramétrique d'un procédé de réduction de cote résine

Dans cette section, les effets des principaux paramètres plasma sont étudiés pour deux chimies de plasma HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Dans toutes les expériences, la quantité totale de gaz introduits (HBr (ou Cl<sub>2</sub>) + O<sub>2</sub>) est maintenue constante et égale à 100 sccm.

Ces études ont été réalisées sur des motifs de résine utilisant une résine 248 nm. Les résultats en terme de contrôle de procédé ont été obtenus par des observations au microscope électronique avant et après gravure plasma. La perte de cote résine est définie comme la différence de dimension critique (CD) avant et après gravure. C'est une valeur négative puisque nous venons éroder le motif de résine latéralement et donc la dimension finale du motif de résine est plus petite que la dimension initiale. La vitesse de gravure latérale est simplement obtenue en divisant la perte de cote résine par le temps de gravure qui est fixé à 30s pour toutes les expériences. Par commodité, nous prendrons des valeurs absolues de vitesses pour travailler avec des vitesses positives. Les vitesses de gravure verticale sont obtenues en comparant les épaisseurs de résine avant et après procédé de gravure. Pour tous les graphes présentés dans cette section, les vitesses de gravure ont été mesurées sur des lignes isolées de résine de 180 nm de dimension initiale et pour des réseaux de lignes de résine dont les tailles de lignes sont égales aux espaces entre ces lignes et égales à 180 nm.

#### IV.2.1.1. Influence de la concentration d'oxygène.

L'étude de l'influence de l'oxygène dans un procédé de réduction de cote résine a été réalisée à une puissance source fixée à 500 W, une pression dans le réacteur de 10 mT et une puissance d'auto-polarisation du substrat de 50 W. La Figure IV-5 nous montre l'évolution de la vitesse de gravure latérale dans les lignes isolées et denses pour les deux chimies de plasma qui nous intéressent.

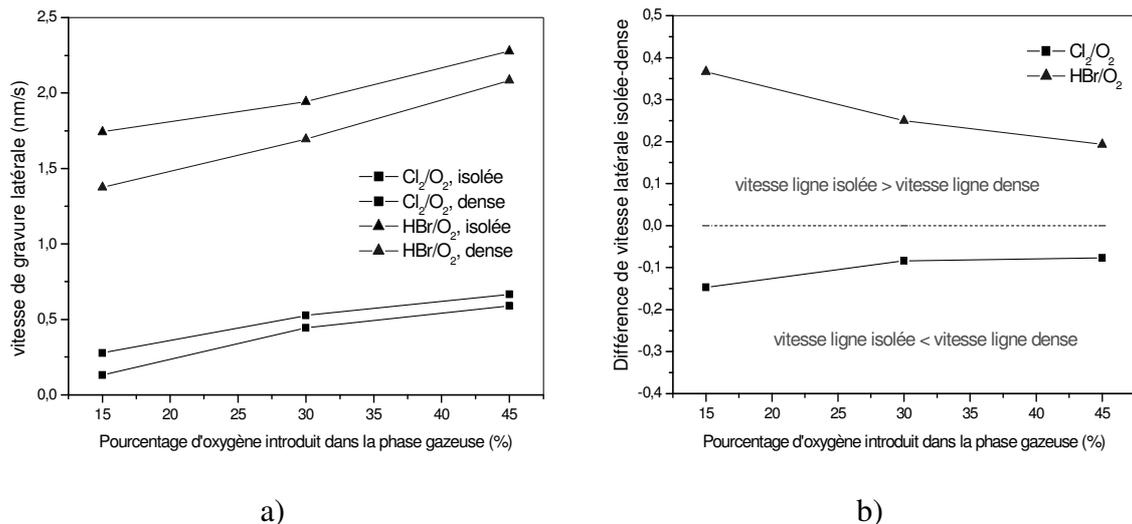


Figure IV-5 : (a) Evolution des vitesses de gravure latérale dans les lignes denses et isolées pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en fonction du pourcentage initial d'O<sub>2</sub> introduit dans le réacteur ; (b) Différence de vitesses de gravure latérale entre les lignes denses et les lignes isolées pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

L'évolution de la vitesse de gravure verticale en fonction du pourcentage d'oxygène dans la phase gazeuse est donnée par la Figure IV-6.

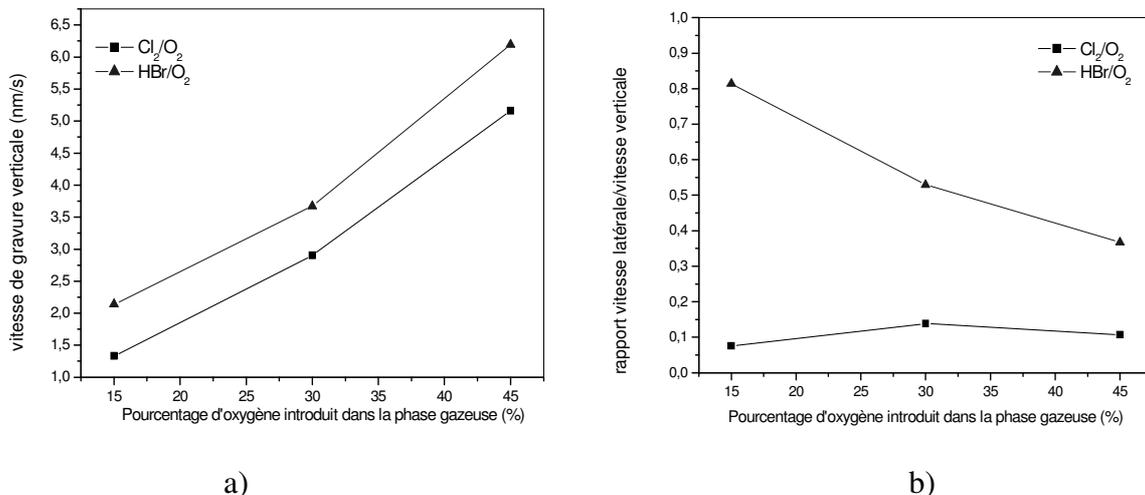


Figure IV-6 : (a) Evolution des vitesses de gravure verticale pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en fonction du pourcentage initial d'O<sub>2</sub> introduit dans le réacteur ; (b) Rapport de la vitesse de gravure latérale sur celle de gravure verticale en fonction du pourcentage d'O<sub>2</sub> introduit dans le réacteur pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Nous observons que quelque soit la chimie de plasma utilisée, les vitesses de gravure verticale (Figure IV-6 (a)) et horizontale (Figure IV-5 (a)) augmentent avec le pourcentage d'oxygène introduit dans le réacteur. Ce résultat n'a rien de surprenant étant donné que l'oxygène est connu pour sa grande réactivité chimique vis à vis du carbone et pour sa faculté à graver des matériaux carbonés. Il n'y a rien de surprenant non plus de voir que la vitesse verticale est plus grande que la vitesse latérale (cf. Figure IV-6 (b)) étant donné que le flanc des motifs de résine est essentiellement gravé par le flux d'espèces neutres réactives y arrivant alors que sur le sommet des motifs de résine l'attaque chimique des espèces neutres est

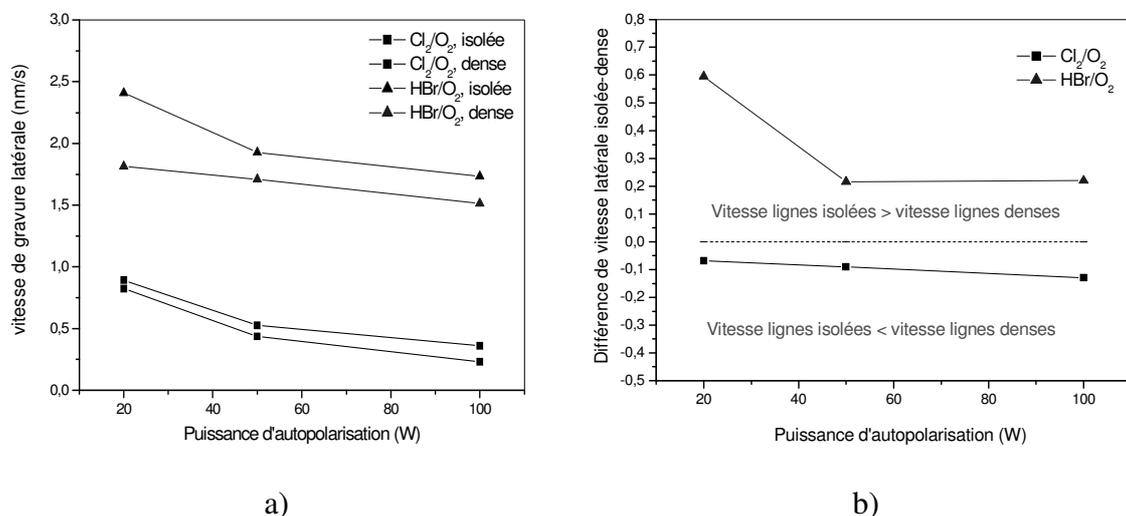
assistée par un bombardement ionique énergétique qui favorise la désorption de produits de gravure.

Nous pouvons également remarquer que la vitesse de gravure latérale lorsqu'une chimie  $\text{HBr}/\text{O}_2$  est utilisée est 4 à 5 fois supérieure à celle d'une chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ , et de 1,2 fois supérieure pour la vitesse verticale. L'autre aspect qui différencie ces deux chimies est la différence de vitesse entre les lignes isolées et denses (cf. Figure IV-5 (b)). En effet, quand une chimie  $\text{HBr}/\text{O}_2$  est utilisée, les lignes isolées sont gravées plus vite que les lignes denses, alors que le comportement inverse est observé avec une chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ . De plus, avec une chimie  $\text{HBr}/\text{O}_2$ , une augmentation de la concentration de l'oxygène tend à diminuer l'écart de vitesse de gravure latérale entre les lignes denses et isolées, alors qu'elle n'a pas de réel impact avec la chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ .

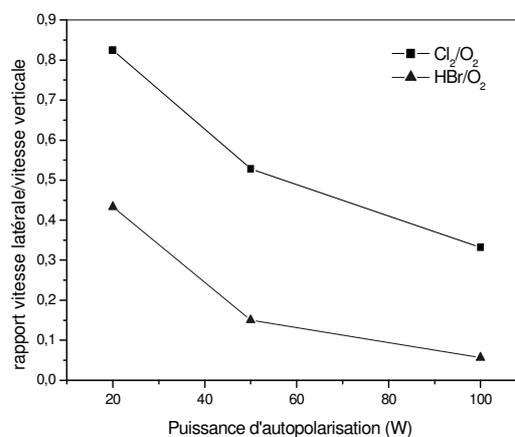
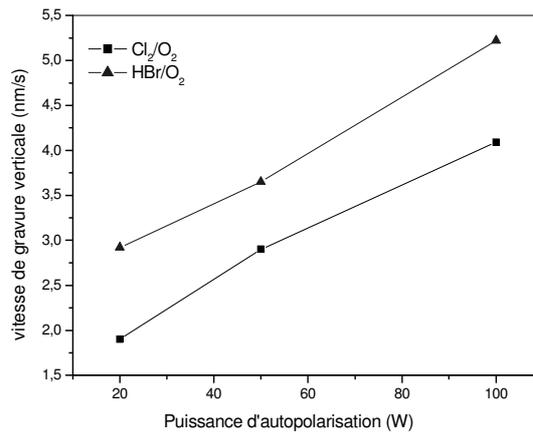
Ces différences traduisent un comportement de gravure différent selon la chimie utilisée, ainsi qu'une réactivité différente du chlore et du brome atomiques vis à vis de la résine. Ce sujet sera discuté plus en détail dans la section IV.2.2 avec la présentation des résultats XPS.

### IV.2.1.2. Influence de la puissance de polarisation du substrat

L'étude de l'influence de la puissance d'autopolarisation dans un procédé de réduction de cote résine a été réalisée avec une puissance source fixée à 500 W, une pression dans le réacteur de 10 mTorr et une concentration d'oxygène de 30 % ( $\text{HBr}$  (ou  $\text{Cl}_2$ ) : 70sccm /  $\text{O}_2$  : 30sccm). La Figure IV-7 nous montre l'évolution de la vitesse de gravure latérale dans les lignes isolées et denses pour les deux chimies de plasma qui nous intéressent et la Figure IV-8, l'évolution de la vitesse de gravure verticale (seulement pour les lignes isolées) en fonction de la puissance d'autopolarisation.



**Figure IV-7 : (a) Evolution des vitesses de gravure latérale dans les lignes denses et isolées pour les chimies  $\text{HBr}/\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  en fonction de la puissance d'autopolarisation; (b) Différence de vitesses de gravure latérale entre les lignes denses et les lignes isolées pour les chimies  $\text{HBr}/\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ .**



a)

b)

**Figure IV-8 : (a) Evolution des vitesses de gravure verticale pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en fonction de la puissance d'autopolarisation; (b) Rapport de la vitesse de gravure latérale sur celle de gravure verticale en fonction de la puissance d'autopolarisation.**

L'effet de la puissance d'autopolarisation sur les vitesses de gravure est identique quelque soit la chimie utilisée : une augmentation de cette puissance entraîne une augmentation de la vitesse de gravure verticale (cf. Figure IV-8 (a)) et une diminution des vitesses de gravure latérale (cf. Figure IV-7 (a)). La différence entre les deux chimies réside dans le fait qu'une augmentation de cette puissance tend à resserrer l'écart de vitesse latérale entre les denses et les isolées avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>, alors qu'elle l'augmente légèrement avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (cf. Figure IV-7 (b)).

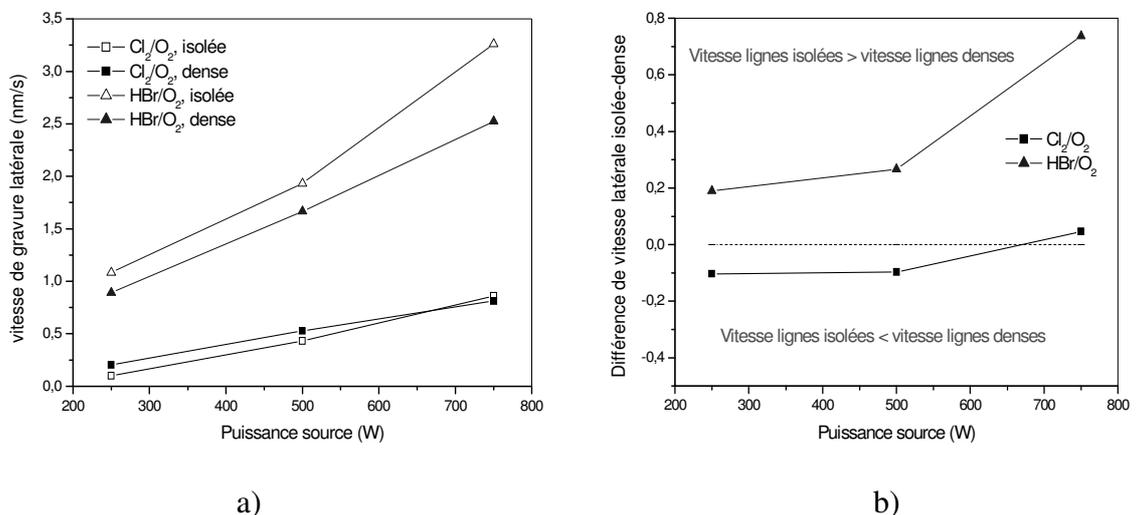
Une augmentation de la vitesse de gravure verticale avec la puissance d'autopolarisation du substrat n'a rien de surprenant car cette puissance est directement corrélée avec l'énergie des ions qui bombardent le substrat. Plus on augmente la puissance d'autopolarisation (à puissance source constante), plus les ions arrivant sur le substrat sont énergétiques et donc plus la désorption des produits de gravure non volatils est activée.

Pour la diminution de la vitesse de la gravure latérale avec l'augmentation de la puissance d'autopolarisation, une hypothèse peut être avancée sans pouvoir vraiment conclure à ce stade des expériences : avec l'augmentation de la puissance d'autopolarisation, les produits de gravure créés par pulvérisation réactive du sommet des motifs de résine sont d'autant plus nombreux dans la phase gazeuse. Or, ces produits de réaction sont susceptibles de se déposer sur les flancs des motifs de résine. La vitesse de gravure latérale serait alors le

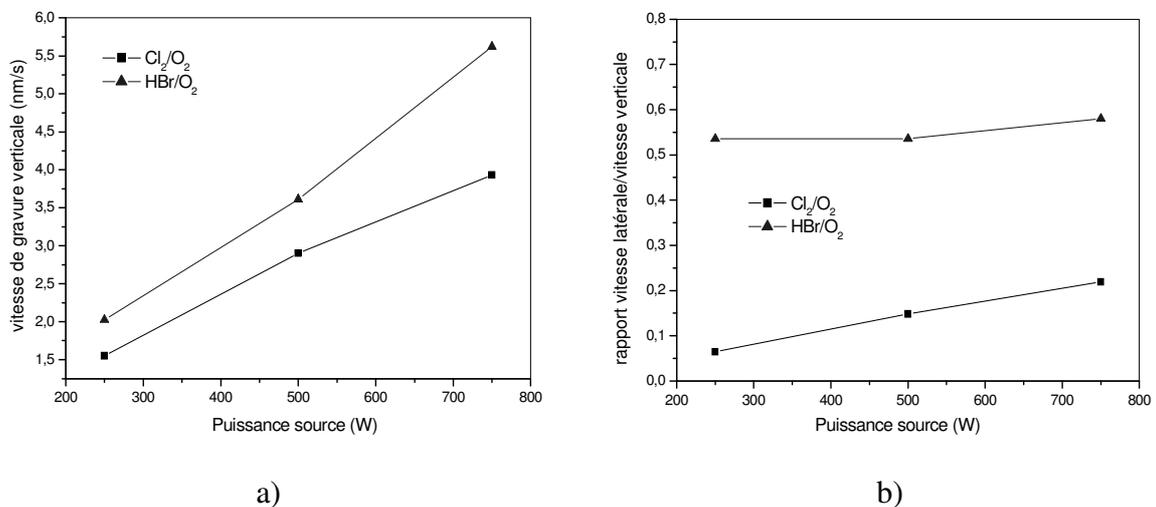
résultat de deux phénomènes : une érosion latérale par les espèces neutres réactives et le dépôt de produits de réaction issus de la gravure verticale de la résine. Cette compétition entre gravure et dépôt peut être une explication à la diminution de la vitesse latérale avec l'augmentation de la puissance d'autopolarisation. Les analyses XPS et de spectrométrie de masse des sections suivantes viendront confirmer cette hypothèse.

**IV.2.1.3. Influence de la puissance source**

L'étude de l'influence de la puissance source dans un procédé de réduction de cote résine a été réalisée avec une puissance d'autopolarisation fixée à 50 W, une pression dans le réacteur de 10 mT et une concentration d'oxygène de 30 % (HBr (ou Cl<sub>2</sub>) : 70sccm / O<sub>2</sub> : 30sccm). La Figure IV-9 nous montre l'évolution de la vitesse de gravure latérale dans les lignes isolées et denses pour les deux chimies de plasma qui nous intéressent et la Figure IV-10, l'évolution de la vitesse de gravure verticale (seulement pour les lignes isolées) en fonction de la puissance source.



**Figure IV-9 : (a) Evolution des vitesses de gravure latérale dans les lignes denses et isolées pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en fonction de la puissance source; (b) Différence de vitesses de gravure latérale entre les lignes denses et les lignes isolées pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.**



**Figure IV-10 : (a) Evolution des vitesses de gravure verticale pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en fonction de la puissance source; (b) Rapport de la vitesse de gravure latérale sur celle de gravure verticale en fonction de la puissance source.**

L'augmentation de la puissance source entraîne une augmentation des vitesses de gravure verticale (cf. Figure IV-10 (a)) et latérale (cf. Figure IV-9 (a)), pour les deux chimies étudiées. Il est intéressant de souligner que le rapport de la vitesse latérale sur la vitesse verticale en fonction de la puissance source (cf. Figure IV-10 (b)) peut être considéré constant pour la chimie HBr/O<sub>2</sub>, ce qui voudrait dire que les mêmes phénomènes sont responsables de l'augmentation des vitesses de gravure sur les sommets et sur les flancs des motifs de résine. Et en effet, une augmentation de la puissance source favorise la dissociation du plasma, donc la formation d'oxygène atomique qui est l'espèce chimique la plus réactive vis à vis de la résine dans le plasma.

Les variations des vitesses de gravure latérale et verticale avec la puissance source seraient donc simplement dues à l'augmentation de la concentration de l'oxygène atomique en phase gazeuse. Ce qui expliquerait également pourquoi les lignes isolées semblent être plus sensibles à l'augmentation de la puissance source que les lignes denses surtout pour la chimie HBr/O<sub>2</sub> (quand la puissance source est augmentée de 250 W à 750 W, avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>, les lignes isolées voient leur dimension décroître de 65 nm).

En effet, si augmenter la puissance source favorise l'aspect chimique du plasma, soit la création d'espèces neutres réactives, alors cela favorise également un type de gravure dépendant du facteur d'aspect. Comme l'angle de collection des espèces réactives est plus important dans les lignes isolées, celles-ci seront donc plus sensibles à l'augmentation de la concentration atomique d'oxygène que les lignes denses et seront donc gravées plus vite.

Ce phénomène a deux conséquences différentes sur l'écart de vitesse latérale entre les lignes isolées et les lignes denses selon la chimie utilisée. Avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>, comme les lignes isolées sont gravées plus vite que les lignes denses, augmenter la puissance source ne fait qu'augmenter cet écart. Par contre, avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, les lignes denses sont gravées plus vite que les lignes isolées, donc augmenter la puissance source favorise la vitesse de gravure des lignes isolées plutôt que celle des lignes denses réduisant ainsi l'écart de vitesse entre ces deux structures.

#### IV.2.1.4. Influence de la pression

L'étude de l'influence de la pression dans un procédé de réduction de cote résine a été réalisée avec une puissance d'autopolarisation fixée à 50 W, une puissance source de 500 W et une concentration d'oxygène de 30 % (HBr (ou Cl<sub>2</sub>) : 70sccm / O<sub>2</sub> : 30sccm).

La Figure IV-11 nous montre l'évolution de la vitesse de gravure latérale dans les lignes isolées et denses pour les deux chimies de plasma qui nous intéressent et la Figure IV-12, l'évolution de la vitesse de gravure verticale en fonction de la pression dans le réacteur.

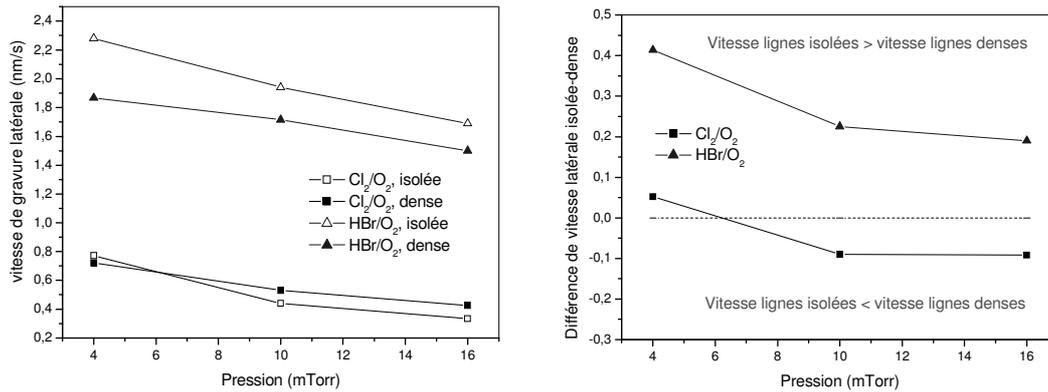


Figure IV-11 : (a) Evolution des vitesses de gravure latérale dans les lignes denses et isolées pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en fonction de la pression dans le réacteur; (b) Différence de vitesses de gravure latérale entre les lignes denses et les lignes isolées pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

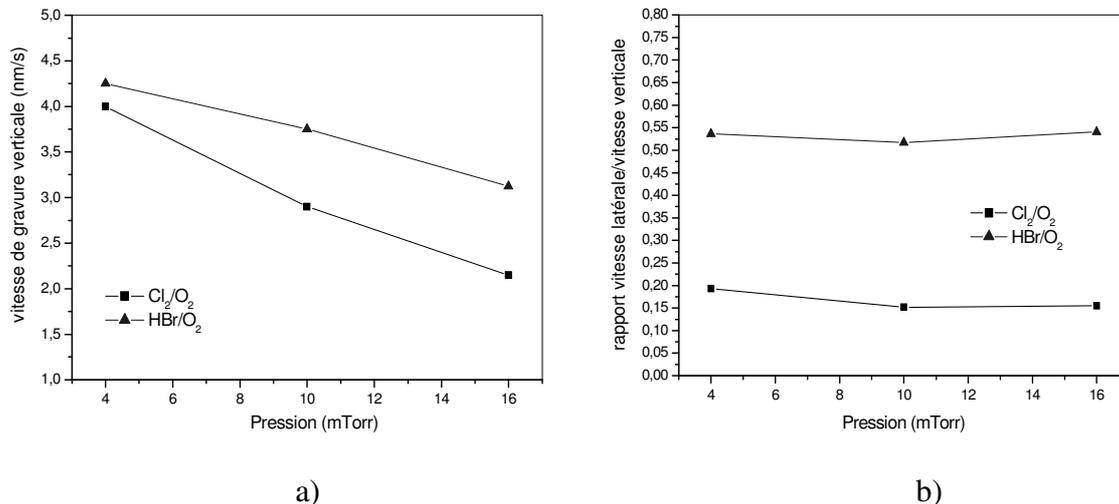


Figure IV-12 : (a) Evolution des vitesses de gravure verticale pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en fonction de la pression dans le réacteur; (b) Rapport de la vitesse de gravure latérale sur celle de gravure verticale en fonction de la pression.

L'augmentation de la pression entraîne une diminution des vitesses de gravure verticale et latérale, pour les deux chimies étudiées. Comme pour la puissance source, le rapport de la vitesse latérale sur la vitesse verticale en fonction de la pression (cf. Figure IV-12 (b)) est constant, ce qui nous amène à penser que les vitesses de gravure sont intimement liées à la pression partielle de l'oxygène atomique qui tendrait ici à diminuer avec l'augmentation de la pression totale dans le réacteur. Si cette hypothèse est vérifiée, elle permet d'expliquer le fait que les lignes isolées soient le plus affectées par une diminution de la pression totale (soit une augmentation de la pression partielle de l'oxygène atomique), et qu'à basse pression, l'écart de vitesse latérale entre les lignes denses et les lignes isolées augmente avec la chimie HBr/O<sub>2</sub> et diminue avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (même explication que pour une augmentation de la puissance source).

### IV.2.1.5. Résumé

A travers cette première étude, nous pouvons conclure que l'évolution des vitesses de gravure latérales et verticales en fonction des différents paramètres plasma étudiés ici est identique quelque soit la chimie utilisée, comme résumé dans le Tableau IV-1

Paramètres plasma	HBr/O <sub>2</sub>		Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	
	Vitesse verticale	Vitesse latérale	Vitesse verticale	Vitesse latérale
% O <sub>2</sub> introduit	+	+	+	+
Puissance d'autopolarisation	+	-	+	-
Puissance source	+	+	+	+
Pression totale	-	-	-	-

**Tableau IV-1 : Résumé de l'influence des paramètres plasma sur les vitesses de gravure latérale et verticale pour les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Le signe + signifie que les vitesses de gravure augmentent avec l'augmentation du paramètre considéré ; le signe - signifie que les vitesses de gravure diminuent avec l'augmentation du paramètre considéré.**

L'hypothèse que les évolutions des vitesses de gravure soient essentiellement liées à la concentration de l'oxygène atomique dans la phase gazeuse semble l'explication la plus rationnelle (même si elle reste à être vérifiée), sauf pour l'évolution en fonction de la puissance d'autopolarisation où d'autres phénomènes semblent intervenir.

La principale différence entre les deux chimies réside dans le fait que les lignes isolées sont gravées latéralement plus vite que les lignes denses avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>, alors que c'est l'inverse avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Les analyses XPS et de spectrométrie de masse présentées dans les sections à venir nous ont permis d'éclaircir certains points et de préciser certaines hypothèses formulées dans cette section consacrée à l'étude paramétrique du procédé de réduction de cote résine.

### IV.2.2. **Etude par XPS du procédé de réduction de cote résine.**

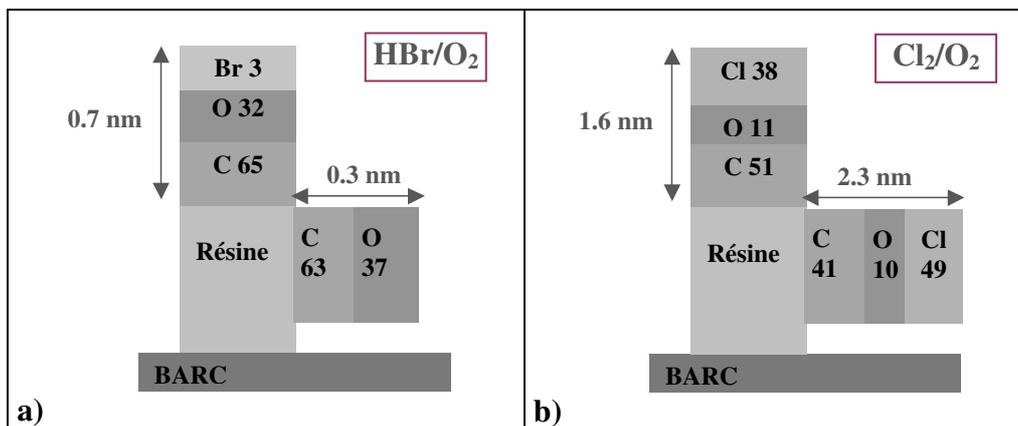
Les analyses XPS ont été réalisées selon le protocole expérimental décrit Chapitre III, section III.1.2. Elles nous ont permis de déterminer la nature chimique et l'épaisseur des couches réactives qui se forment sur les sommets et les flancs des motifs de résine. Ces analyses ont été réalisées sur des substrats de silicium présentant des motifs de résine 248 nm réalisés à partir du masque XPS décrit dans le chapitre II, section II.3. La zone du masque analysée par XPS est celle présentant des réseaux de lignes de résines avec des dimensions de lignes égales aux espaces entre ces lignes égales à 300 nm. De telles études XPS ne peuvent être menées que dans des réseaux de lignes de résines car elles utilisent l'effet d'ombrage. Par conséquent, aucune information sur les couches réactives qui se forment sur les flancs de motifs isolés de résine ne peut être obtenue, alors que la section précédente IV.2.1 nous montre que ce sont surtout les lignes isolées qui sont affectées par la variation des paramètres plasma. Cependant, ces analyses XPS nous ont permis d'expliquer certains phénomènes déjà présentés section IV.2.1.

**IV.2.2.1. Comparaison des chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>**

La Figure IV-13 compare les couches réactives obtenues sur les sommets et les flancs des motifs de résine pour les deux chimies étudiées ici, avec les conditions plasma suivantes : une puissance source de 500W, une puissance d'autopolarisation de 50W, une pression totale de 10 mT et un pourcentage d'oxygène de 30%.

Nous constatons qu'avec la chimie HBr/O<sub>2</sub> (cf. Figure IV-13 (a)), les couches réactives formées sur le motif de résine sont essentiellement composées de carbone et d'oxygène, et que de très petites quantités de brome sont présentes. De plus, les épaisseurs de couches mesurées sont inférieures au nanomètre.

Quand une chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> est utilisée (cf. Figure IV-13 (b)), les couches réactives sont cette fois très riches en carbone et en chlore, et cinq fois plus épaisses qu'avec une chimie HBr/O<sub>2</sub>.



**Figure IV-13 : Composition chimique et épaisseur des couches réactives formées au sommet et sur les flancs des motifs de résine avec (a) une chimie HBr/O<sub>2</sub> ; (b) une chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Les compositions chimiques sont données en pourcentage ; C, O, Br, et Cl représentent respectivement le carbone, l'oxygène, le brome et le chlore.**

Ces analyses XPS montrent que le brome est très peu réactif vis à vis du carbone et qu'il joue certainement un rôle plus physique que chimique dans les mécanismes de gravure avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>. L'oxygène atomique semble donc être la principale espèce réactive de cette chimie et son attaque du carbone est connue pour être très spontanée conduisant à la formation de produits de gravure volatils comme le CO et le CO<sub>2</sub> dès son adsorption sur le polymère. Une couche réactive très fine et très riche en oxygène sur les flancs de la résine est révélatrice d'une adsorption monocouche de l'oxygène atomique sur le polymère et est cohérente avec des vitesses de gravure latérales très grandes. Le caractère très chimique du plasma HBr/O<sub>2</sub> avec l'attaque spontanée du carbone par l'oxygène atomique explique également le fait que les lignes isolées soient gravées plus vite que les lignes denses.

Avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, l'oxygène n'est plus la seule espèce réactive et le chlore joue un rôle important dans les mécanismes de gravure puisqu'il représente 49% de la couche réactive des flancs. Il y a une compétition pour les sites d'adsorption entre le chlore et l'oxygène atomiques, conduisant alors à un type d'adsorption multicouches, ce qui explique

que les épaisseurs des couches réactives soient plus importantes qu'avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>. Le chlore qui est moins réactif que l'oxygène vis à vis du carbone vient gêner l'attaque de celui-ci, ce qui se traduit par des vitesses de gravure latérales et verticales plus faibles qu'avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>.

De plus, la gravure verticale de la résine par le chlore conduit par pulvérisation chimique à la production dans la phase gazeuse de produits de gravure du type CCl<sub>x</sub> moins volatils que les produits issus de l'attaque de l'oxygène (Cette hypothèse sera vérifiée par les analyses de spectrométrie de masse de la section suivante). Ces produits CCl<sub>x</sub>, une fois éjectés dans la phase gazeuse sont susceptibles de se déposer sur les flancs des motifs de résine, formant ainsi une couche réactive épaisse qui bloque la vitesse de gravure latérale. Ceci expliquerait pourquoi nous mesurons une épaisseur de couches réactives supérieures sur les flancs des motifs (2.3 nm) que sur les sommets (1.6 nm) et aussi pourquoi les lignes denses sont gravées plus vite que les lignes isolées. En effet, le dépôt d'espèces CCl<sub>x</sub> sur les flancs des motifs est plus important pour un motif isolé que pour un motif dense car l'angle de collection de ces espèces est plus grand pour des lignes isolées.

Les analyses XPS de la Figure IV-13 nous ont donc permis d'expliquer la différence de vitesses de gravure entre les chimies HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Les vitesses de gravure latérale sont directement corrélées à l'épaisseur de la couche réactive sur les flancs et à la concentration d'oxygène atomique présent dans cette couche. On comprend donc pourquoi, la vitesse de gravure latérale est plus grande avec la chimie HBr/O<sub>2</sub> qui présente 30% d'oxygène (contre 10% avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) dans ses couches réactives épaisses de 0.4 nm (contre 2.3 nm avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). La chimie HBr/O<sub>2</sub> présente des mécanismes de gravure très spontanés avec une adsorption monocouche de l'oxygène, conduisant à des vitesses de gravure importantes. La gravure latérale avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> résulte de la compétition de deux mécanismes : la gravure spontanée des flancs par l'oxygène atomique (gênée par l'adsorption du chlore sur certains sites d'adsorption) et le dépôt de produits de gravure non volatils du type CCl<sub>x</sub> sur les flancs, qui ralentit donc les vitesses de gravure latérale.

### IV.2.2.2. Influence du pourcentage d'oxygène.

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence du pourcentage d'oxygène introduit dans le réacteur sur les couches réactives qui se forment sur les sommets et les flancs des motifs de résine au cours d'un procédé plasma d'érosion de cote résine.

La Figure IV-14 présente la nature chimique et l'épaisseur des couches réactives qui se forment sur les motifs de résine après exposition à un plasma de Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> contenant 30%, 45% et 60% d'oxygène dans la phase gazeuse, les autres conditions plasma étant maintenues constantes (puissance source : 500W ; puissance d'autopolarisation : 50 W ; pression dans le réacteur : 10 mTorr).

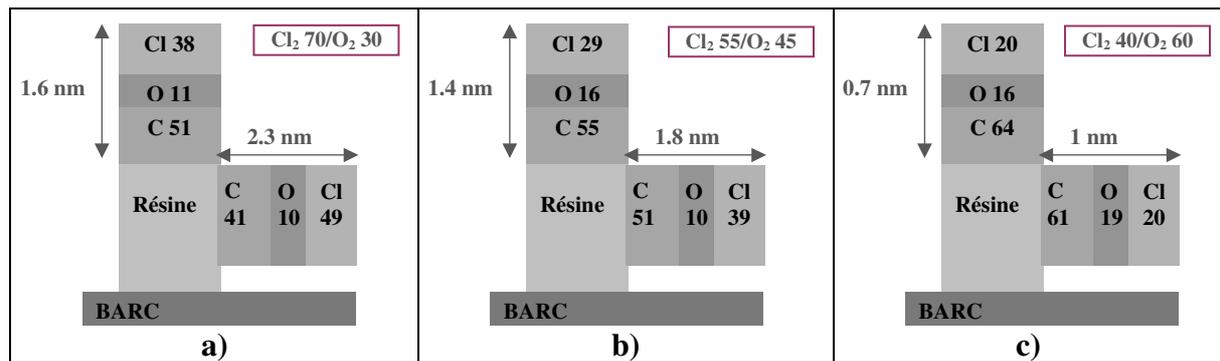


Figure IV-14: Influence du pourcentage d'oxygène introduit dans le réacteur (a) 30%, (b) 45%, (c) 60%, sur la composition chimique et l'épaisseur des couches réactives formées sur le sommet et le flanc des motifs de résine avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Nous constatons que l'augmentation de la concentration d'oxygène de la phase gazeuse a le même impact sur les couches réactives formées au sommet et sur les flancs des motifs : elle conduit à une diminution de leurs épaisseurs et à une augmentation du rapport O/Cl dans la couche. Ces deux phénomènes sont corrélés à une augmentation des vitesses de gravure latérale et verticale avec l'augmentation de l'oxygène introduit dans le réacteur, observée Figure IV-5 (a) et Figure IV-6 (a). La décroissance de l'épaisseur des couches réactives sur les flancs avec l'augmentation de l'oxygène dans la phase gazeuse peut être expliquée d'une part par une adsorption des espèces réactives qui tend vers une adsorption monocouche car le chlore gêne de moins en moins l'attaque de l'oxygène (puisque'il est de moins en moins présent en phase gazeuse), et d'autre part par un changement de la volatilité des produits de gravure formés dans la phase gazeuse. En effet, quand la concentration d'oxygène de la phase gazeuse augmente, les produits issus de la gravure de la résine et éjectés dans la phase gazeuse deviennent de plus en plus volatils, c'est-à-dire que la concentration des produits de gravure du type CO, CO<sub>2</sub> tend à augmenter, alors que celle des produits de gravure moins volatils tels que CCl<sub>x</sub> issus de la gravure de la résine par le chlore et qui contribuent à la formation d'une couche de dépôt sur les flancs tend à diminuer. A 60% d'oxygène dans la phase gazeuse, on tend vers des couches réactives de mêmes épaisseurs (de l'ordre du nanomètre) que celles obtenues avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>. A ces fortes concentrations d'oxygène, le rôle du chlore est amoindri ainsi que la présence d'espèces du type CCl<sub>x</sub> dans la phase gazeuse issues de la gravure de la résine par le chlore. Le dépôt d'espèces chlorées sur les flancs de la résine est donc minimisé et ce d'autant plus dans les motifs isolés. Ceci permet d'expliquer la diminution de l'écart de vitesse de gravure latérale entre les lignes denses et les lignes isolées avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène (cf. Figure IV-5 (b)).

Des expériences similaires ont été réalisées avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>. La Figure IV-15 présente les résultats XPS obtenus pour deux concentrations d'oxygène différentes introduites dans le réacteur (10% et 60%), les autres paramètres plasma étant fixés (puissance source : 500W ; puissance d'autopolarisation : 50 W ; pression dans le réacteur : 10 mT).

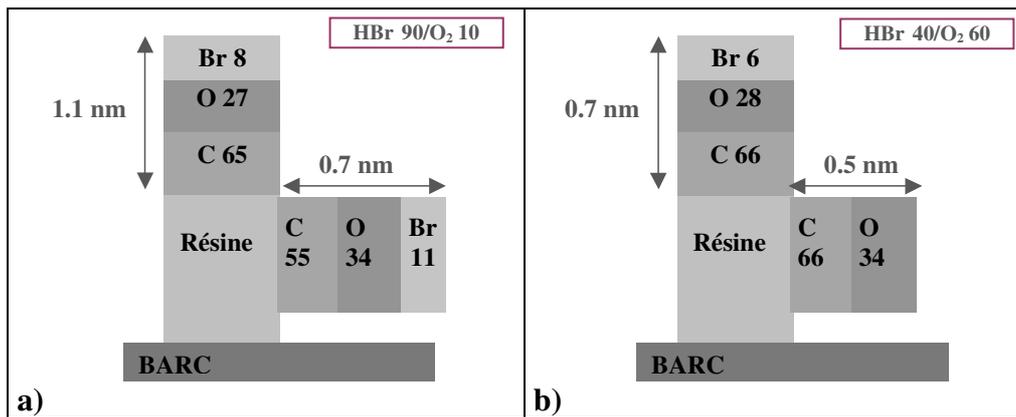


Figure IV-15 : Influence du pourcentage d'oxygène introduit dans le réacteur (a) 10%, (b) 60%, sur la composition chimique et l'épaisseur des couches réactives formées sur le sommet et le flanc des motifs de résine avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>.

Nous n'observons que de très petites variations de la composition chimique et de l'épaisseur des couches réactives qui se forment sur les motifs de résine en fonction du pourcentage d'oxygène introduit dans la phase gazeuse. Il est donc difficile de conclure quant à une éventuelle corrélation entre les couches réactives et les vitesses de gravure. Pour de très faibles concentrations d'oxygène (10%) dans la phase gazeuse, le brome commence à jouer un rôle non négligeable dans la gravure de la résine, puisque 11% de brome est détecté dans la couche réactive formée sur les flancs.

Cependant, la seule chose que nous pouvons réellement affirmer est que quelque soit la concentration d'oxygène initiale dans la phase gazeuse, les couches réactives restent très fines (inférieures au nanomètre) et très riches en oxygène. Le plasma HBr/O<sub>2</sub> reste très réactif et spontané, avec des vitesses de gravure élevées.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer le manque de corrélation entre les vitesses de gravure et les résultats XPS avec la chimie HBr/O<sub>2</sub> :

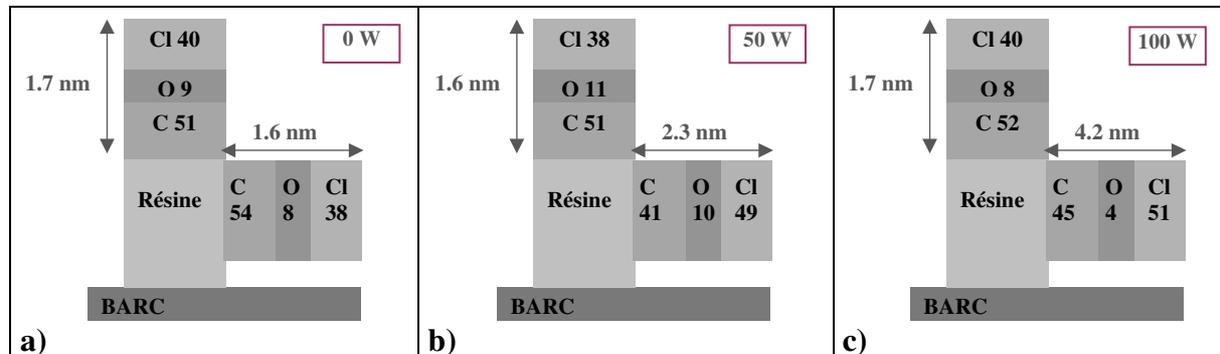
- D'une part, les variations en terme de composition chimique et d'épaisseur des couches réactives sont dans l'erreur du protocole expérimental avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>. En effet, le signal du carbone provenant de la couche perturbée des flancs des motifs représente au mieux 10 % du signal de carbone total obtenu sur une zone avec motifs en mode perpendiculaire. Donc, si la variation d'un paramètre plasma engendre réellement une variation de la nature chimique et de l'épaisseur de la couche réactive sur les flancs, la modification de la couche réactive ne sera détectée que dans les 10 % du signal de carbone total. Ce qui veut dire qu'une variation de 50 % de l'épaisseur de la couche réactive des flancs correspondra à une modification de 50 % des 10% du signal XPS total de carbone, soit 5%. Ce simple exemple montre que des grandes variations (50%) de la couche réactive des flancs généreront des variations du signal XPS qui sont dans la précision expérimentale de la technique (5%).

- D'autre part, comme observé sur la Figure IV-5 (a), les variations de vitesses de gravure latérale sont surtout importantes dans les motifs isolés plutôt que dans les motifs denses qui sont les seuls analysables par XPS. Donc, si les vitesses de gravure latérales sont effectivement corrélées aux variations de la composition chimique et de l'épaisseur des couches réactives sur les flancs des motifs de résine, il sera d'autant plus difficile de détecter ces modifications dans les lignes denses.

Pour ces deux raisons, il est difficile de détecter par XPS des modifications de couches réactives en fonction des variations de paramètres plasma avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>.

**IV.2.2.3. Influence de la puissance d'autopolarisation**

La Figure IV-16 montre l'impact d'une augmentation de la puissance d'autopolarisation (0, 50 et 100 W) sur la nature et l'épaisseur des couches réactives qui se forment sur les motifs de résine lors de l'exposition à un plasma Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, contenant 30% d'oxygène, avec une puissance source fixée à 500 W et une pression dans le réacteur fixée à 10mT.



**Figure IV-16 : Influence de la puissance d'autopolarisation (a) 0W, (b) 50W, (c) 100W, sur la composition chimique et l'épaisseur des couches réactives formées sur le sommet et le flanc des motifs de résine avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.**

La puissance d'autopolarisation semble n'avoir aucun effet sur l'épaisseur et la composition chimique des couches réactives qui se forment au sommet des motifs de résine. Ceci tend à suggérer que le bombardement ionique ne joue aucun rôle dans la formation de ces couches réactives et que seul le rapport initial Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de la phase gazeuse semble impacter la nature chimique et l'épaisseur des couches réactives qui se forment au sommet des motifs comme le montre la Figure IV-14. La vitesse de gravure verticale dépend donc:

- du rapport initial Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> introduit dans le réacteur, qui impacte directement la nature des couches réactives formées au sommet des motifs (plus la chimie initiale est riche en O<sub>2</sub>, plus les couches réactives seront riches en oxygène, et plus facilement elles pourront être gravées)
- du bombardement ionique qui n'a aucun effet sur la nature des couches réactives, mais qui facilite la désorption des produits de gravure au sommet des motifs.

En ce qui concerne les couches réactives formées sur les flancs des motifs, une augmentation de la puissance d'autopolarisation entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche réactive (épaisse de 1.7 nm à 0W et de 4.2 nm à 100W), et une diminution du rapport O/Cl dans la couche réactive (0.2 à 0W et 0.08 à 100W). Ces tendances sont cohérentes avec les remarques établies au IV.2.2.2, où un parallèle entre vitesses de gravure latérale et couches réactives formées sur les flancs a été établi. Une augmentation de la puissance d'autopolarisation favorise la pulvérisation de la couche réactive riche en chlore (40%) formée au sommet des motifs de résine, ce qui entraîne une production plus importante de produits de gravure riches en chlore dans la phase gazeuse. Ces produits qui sont peu volatils sont susceptibles de se déposer sur les flancs des motifs de résine conduisant à la formation de couches réactives relativement épaisses (4.2 nm à 100W d'autopolarisation), et ralentissant ainsi la vitesse de gravure latérale (comme observé Figure IV-7 (a)). Les lignes isolées sont plus affectées par ce dépôt de produits de réaction sur les flancs que les lignes denses, ce qui a pour effet de diminuer plus vite la vitesse d'érosion latérale dans les isolées que dans les denses, d'où une augmentation de l'écart de vitesses entre denses et isolées avec l'augmentation de la puissance d'autopolarisation avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (cf. Figure IV-7 (b)).

Nous pouvons également remarquer qu'à 0W de puissance d'autopolarisation, les couches réactives qui se forment sur les sommets et les flancs des motifs présentent les mêmes nature chimique et épaisseur, et qu'en parallèle les vitesses de gravure latérale et verticale tendent à être identiques puisque sur la Figure IV-8 (b), le rapport vitesse latérale sur vitesse verticale tend vers 1 quand on diminue la puissance d'autopolarisation. Ceci confirme qu'à faible bombardement ionique des sommets de la résine, le dépôt de produits de réaction sur les flancs est limité et que les couches réactives obtenues à 0W sont représentatives de l'attaque purement chimique des espèces réactives.

Des expériences similaires ont été réalisées avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>, mais pour les raisons évoquées section IV.2.2.2 les analyses XPS n'ont révélé aucune modification chimique des couches réactives assez significative pour être corrélées avec une variation des vitesses de gravure. Cependant, il semble plausible que la diminution de la vitesse d'érosion latérale avec l'augmentation de la puissance d'autopolarisation observée Figure IV-7 (a) pour la chimie HBr/O<sub>2</sub> puisse être expliquée de la même manière que pour la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>: une pulvérisation plus intense du sommet des motifs de résine avec l'augmentation de la puissance d'autopolarisation conduit à la formation dans la phase gazeuse de produits carbonés plus lourds et moins volatils, qui peuvent se déposer sur les flancs réduisant ainsi la vitesse de gravure latérale. Ce phénomène a déjà été observé lors de la gravure par plasma SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de polymères à faible permittivité électrique utilisés dans les interconnexions<sup>6</sup>.

Cette hypothèse est cohérente avec le fait que l'écart des vitesses de gravure latérale entre les denses et isolées se resserre avec l'augmentation de la puissance d'autopolarisation, puisque le dépôt se fait de manière plus intense dans les lignes isolées induisant une diminution plus importante de la vitesse de gravure latérale de celles-ci.

### IV.2.2.4. Influence de la puissance source et de la pression

Dans cette section, nous ne rapporterons que les résultats XPS obtenus pour la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, puisque dans les sections précédentes, nous avons vu que le protocole expérimental utilisé ici n'apportait aucune information pertinente dans le cas de la chimie HBr/O<sub>2</sub>.

Les Figure IV-17 et Figure IV-18 montrent respectivement l'effet d'une augmentation de la pression et de la puissance source sur les couches réactives formées sur les motifs de résine.

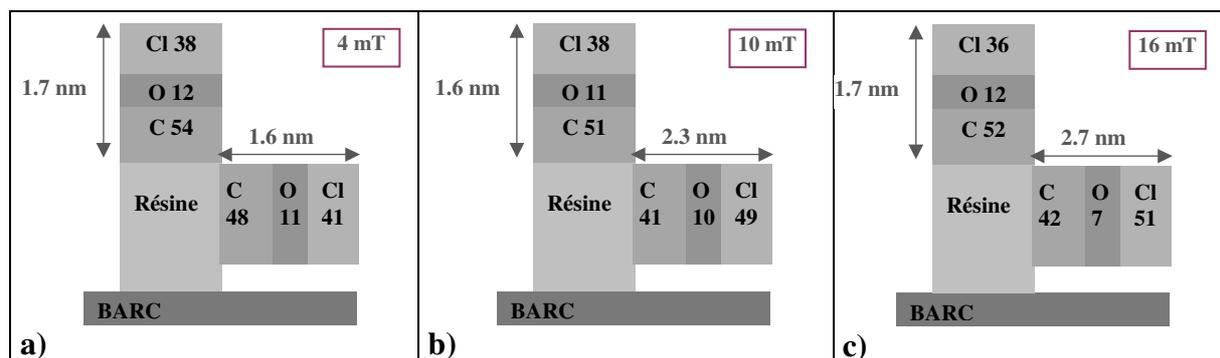


Figure IV-17 : Influence de la pression (a) 4 mT, (b) 10 mT, (c) 16mT, sur la composition chimique et l'épaisseur des couches réactives formées sur le sommet et le flanc des motifs de résine avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

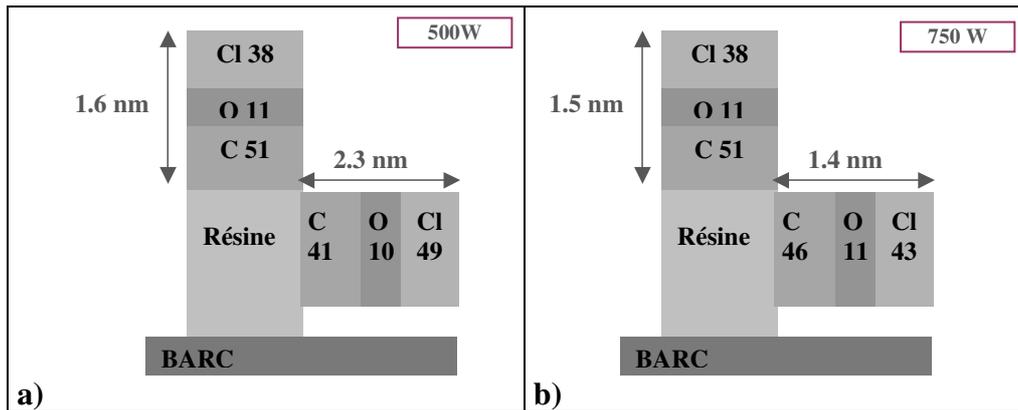


Figure IV-18 : Influence de la puissance source (a) 500W, (b) 750W sur la composition chimique et l'épaisseur des couches réactives formées sur le sommet et le flanc des motifs de résine avec la chimie  $Cl_2/O_2$ .

Comme pour l'influence de l'autopolarisation, la puissance source et la pression n'ont pas de réel impact sur les couches réactives qui se forment sur les sommets des motifs. Une augmentation de la pression résulte en une augmentation des épaisseurs des couches réactives formées sur les flancs, et en une diminution du rapport O/Cl dans ces couches. Ces évolutions sont cohérentes avec une diminution de la vitesse de gravure latérale, comme déjà observé à la section IV.2.2.3 avec l'influence de la puissance d'autopolarisation. En augmentant la pression, le temps de résidence des espèces dans le réacteur, (et en particulier celui des produits de gravure moins volatils comme  $CCl_x$ ) augmente, ce qui favorise le dépôt d'espèces chloro-carbonées sur les flancs de la résine entraînant ainsi une diminution de la vitesse de gravure latérale avec la pression. A basse pression, le dépôt d'espèces telles que  $CCl_x$  est minimisé et ce d'autant plus dans les lignes isolées que dans les lignes denses, ce qui a pour conséquence un resserrement des vitesses de gravure latérale entre denses et isolées à basse pression (cf. Figure IV-11 (b))

Une augmentation de la puissance source entraîne une diminution des épaisseurs et une augmentation du rapport O/Cl, une fois de plus cohérentes avec une augmentation de la vitesse de gravure latérale. Une augmentation de la puissance source favorise une meilleure dissociation du plasma, et donc la production d'oxygène atomique qui est la principale espèce active. Un plasma plus riche en oxygène atomique permet la formation de produits de gravure plus volatils et donc moins susceptibles de se déposer sur les flancs de la résine, d'où la diminution des épaisseurs des couches réactives cohérentes avec une augmentation des vitesses de gravure latérale. De plus, pour des puissances sources élevées, l'écart de vitesse latérale entre les lignes denses et isolées se resserre puisque la composante de dépôt de produits de gravure est minimisée.

#### IV.2.2.5. Résumé

Les analyses XPS utilisant le protocole expérimental décrit Chapitre III ont permis l'éclaircissement de certains mécanismes de gravure intervenant dans les procédés de réduction de cote résine.

Il semble que la principale différence entre les procédés de réduction de cote résine utilisant une chimie  $HBr/O_2$  et  $Cl_2/O_2$  est la différence de réactivité du brome et du chlore vis à vis de la résine. Le brome est un atome relativement encombrant qui s'adsorbe très peu sur les surfaces carbonées alors que le chlore est relativement réactif avec le carbone.

Dans toutes les expériences réalisées avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>, le pourcentage de brome sur les surfaces de résine reste très faible (inférieur à 10%), confirmant la faible réactivité du brome vis à vis de la résine. Le principal rôle de l'ajout de HBr dans la chimie HBr/O<sub>2</sub> est de diluer la concentration d'oxygène dans la phase gazeuse pour pouvoir limiter, donc contrôler son attaque. Les analyses XPS ont pu confirmer qu'avec cette chimie, l'attaque de l'oxygène se fait par adsorption monocouche sur le polymère de manière spontanée, conduisant à des vitesses de gravure latérales importantes. Il n'a cependant pas été possible de comprendre l'influence des paramètres plasma avec cette chimie à partir des analyses XPS, car les variations observées restaient dans la précision expérimentale.

Avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, deux facteurs sont responsables de vitesses de gravure latérale plus faibles qu'avec la chimie HBr/O<sub>2</sub> :

- Il y a une compétition pour les sites d'adsorption entre l'oxygène et le chlore atomiques. Le chlore moins réactif que l'oxygène vis à vis du carbone vient gêner son attaque.
- La gravure latérale est en compétition avec le dépôt de produits de gravure de la résine non volatils du type CCl<sub>x</sub>.

Avec cette chimie, de bonnes corrélations ont pu être établies entre vitesses de gravure latérale et modifications des couches réactives sur les flancs des motifs : une diminution de la vitesse de gravure latérale semble directement corrélée à une augmentation de l'épaisseur des couches réactives formées sur les flancs des motifs ainsi qu'à une diminution du rapport O/Cl dans ces couches.

### IV.2.3. Etude par spectrométrie de masse du procédé de réduction de cote résine.

La spectrométrie de masse est un outil qui nous a permis de déterminer les espèces de gravure présentes dans la phase gazeuse lors d'un procédé de réduction de cote résine utilisant une chimie HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. L'approche suivie ici a été de déterminer de manière qualitative les concentrations des espèces ioniques plutôt que celles des espèces neutres. L'étude des neutres nous renseigne de manière plus précise que celle des ions sur les concentrations réelles des espèces présentes, mais l'analyse des neutres du plasma par spectrométrie de masse est difficile à mettre en œuvre. En effet, l'étude des neutres nécessite la connaissance de leurs sections efficaces d'ionisation dans la chambre d'ionisation du spectromètre, de leurs coefficients de transmission spécifiques à travers l'orifice d'extraction du quadrupole, et surtout des spectres de fragmentation des neutres dans la chambre d'ionisation du spectromètre<sup>7</sup>. Or, la gravure de la résine par les chimies étudiées ici conduit à la formation de nombreuses espèces dans la phase gazeuse, dont il serait difficile d'obtenir pour chacune toutes ces informations. Ainsi, l'étude qualitative et quantitative des neutres, qui conduit nécessairement à une étude fine soit par la méthode des spectres de fragmentation, soit par la méthode d'ionisation près du seuil<sup>7,8,9</sup>, représente à elle seule une étude complexe et fastidieuse. Nous avons donc choisi de n'étudier que les espèces ioniques présentes dans la phase gazeuse. Ces ions peuvent être considérés comme la signature des espèces neutres (molécules et radicaux) dont elles sont issues. Par exemple, la détection de l'ion Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> (masse 70) par spectrométrie de masse est révélatrice de la présence de l'espèce neutre correspondante Cl<sub>2</sub> dans la phase gazeuse.

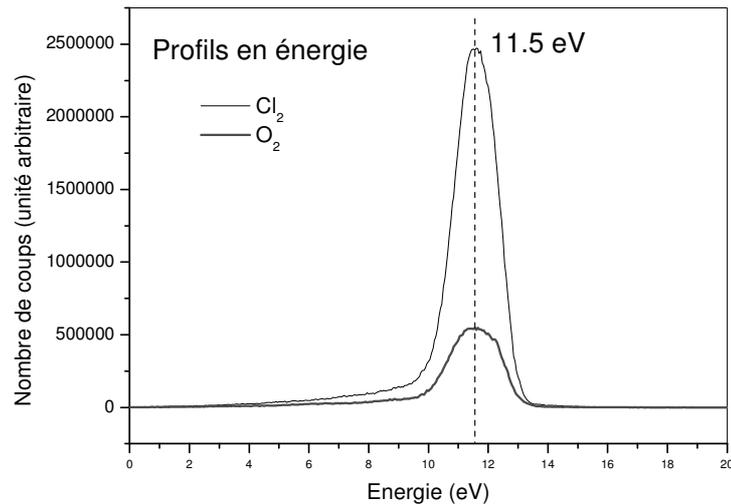
Le spectromètre de masse présente un certain facteur de transmission qui dépend de la masse analysée : plus la masse est élevée, plus la transmission se dégrade. Plusieurs méthodes

ont été proposées dans la littérature<sup>10,11</sup> pour calculer ce facteur de transmission. Cunge et al<sup>10</sup> ont calibré la transmission en masse du spectromètre utilisé dans le cadre de cette thèse en utilisant des plasmas de gaz rares (Argon : 40 uma, Krypton : 84 uma, et Xénon : 132 uma) qui ne présente qu'une espèce ionique sur leur spectre en masse ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$  et  $\text{Xe}^+$ ). Ils en sont venus à la conclusion que la sensibilité S du spectromètre de masse n'est pas affecté pour les mas

ses inférieures ou égales à la masse 40 ( $S=1$ ) et que pour les masses supérieures à 40 uma, la sensibilité du spectromètre suit la loi :  $S = 0.089 + 2.42 \exp(-\frac{M}{40.96})$  avec M la masse considérée (supérieure à 40 uma).

Avant l'acquisition de chaque spectre en masse, il faut régler plusieurs paramètres du spectromètre afin d'optimiser le signal : la valeur du potentiel d'extraction qui attire les ions au sein du spectromètre, les potentiels des différentes lentilles et électrodes du système qui régissent la trajectoire des ions à travers le spectromètre, les potentiels des différents channeltrons qui assurent la détection et surtout l'énergie de passage des ions à travers le filtre en énergie, qui est le principal paramètre. En effet, les ions du plasma arrivant sur le spectromètre ont une certaine distribution en énergie. Pour obtenir le profil en énergie d'une masse donnée, il suffit de choisir une masse présente dans le plasma (par exemple, la masse 32 qui représente la molécule d'oxygène), et de balayer l'énergie de passage des ions dans le filtre en énergie. Pour chaque énergie, on compte le nombre d'ions transmis par le filtre en énergie, ce qui nous donne une distribution en énergie de la masse 32. La Figure IV-19 montre la distribution en énergie des ions  $\text{Cl}_2^+$  et  $\text{O}_2^+$  dans un plasma  $\text{Cl}_2$  70 sccm/ $\text{O}_2$  30sccm/Source : 500W/Bias : 0W/ Pression : 10 mT.

Pour être sûr de collecter le maximum d'ions positifs pour la réalisation du spectre en masse, il faut que l'énergie de passage des ions dans le filtre en énergie soit égale à l'énergie pour laquelle le profil en énergie présente un maximum de signal (soit 11.5 eV dans les conditions plasma citées ci-dessus (cf. Figure IV-19)). Nous pouvons souligner le fait que comme le nez du spectromètre est au même potentiel que l'enceinte du réacteur, soit à la masse, alors la majorité des ions arrivant sur le spectromètre auront une énergie équivalente au potentiel plasma. Par conséquent, l'énergie correspondant au maximum du signal de la distribution en énergie des ions donne la valeur de l'énergie équivalente au potentiel plasma, soit 11.5V dans l'exemple ci-dessus. Il est souhaitable de vérifier pour plusieurs espèces présentes dans le plasma que le maximum du profil est obtenu pour la même valeur de l'énergie. Dans le cas contraire, le signal d'une masse pourrait être sous-estimée par rapport à une autre.



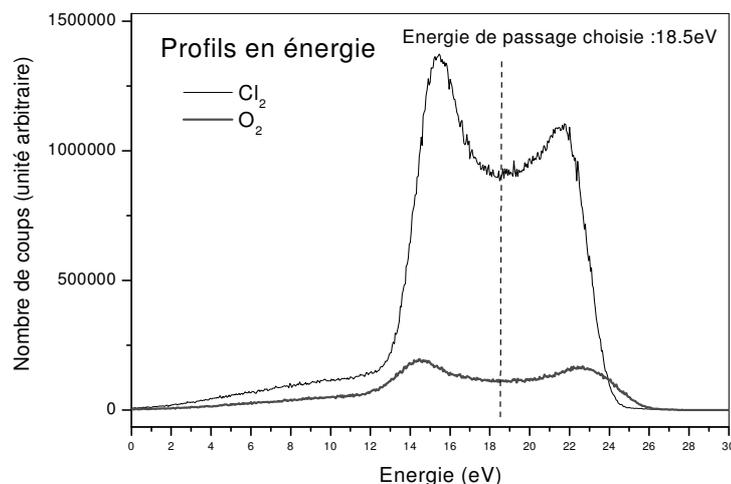
**Figure IV-19 : Profils en énergie des masses 32 ( $O_2$ ) et 70 ( $Cl_2$ ) dans un plasma  $Cl_2 / O_2$  avec les conditions suivantes :  $Cl_2$  70 sccm/ $O_2$  30sccm/Source : 500W/Bias : 0W/ Pression : 10 mT.**

Il peut se produire également que le profil en énergie d'une masse donnée présente deux maxima, comme le montre la

Figure IV-20 obtenue avec les conditions plasma suivantes :  $Cl_2$  70 sccm/ $O_2$  30sccm/Source : 500W/Bias : 100W/ Pression : 10 mT. Ce type de profil est obtenu lorsque les ions sont sensibles à la fréquence d'excitation ou d'autopolarisation<sup>12</sup>. De ce fait, l'énergie d'un ion arrivant sur le spectromètre dépendra de la phase du cycle RF à laquelle il est entré dans la gaine. En effet, si un ion peut traverser la gaine en un temps court par rapport aux variations du potentiel de gaine, cet ion atteindra le substrat avec une énergie égale à celle de la chute de potentiel à l'instant où l'ion est entré dans la gaine.

En général, lorsque les profils en énergie sont du type de la

Figure IV-20, l'énergie de passage choisie correspond à la moyenne des deux valeurs en énergie associées aux maxima. Dans ce cas de figure, une étude quantitative à partir des spectres en masse est faussée, car le signal d'une masse peut se trouver sous estimée par rapport à une autre.



**Figure IV-20 : Profils en énergie de la masse 32 ( $O_2$ ) et 70 ( $Cl_2$ ) dans un plasma  $Cl_2 / O_2$  avec les conditions suivantes :  $Cl_2$  70 sccm/ $O_2$  30sccm/Source : 500W/Bias : 100W/ Pression : 10 mT.**

## CHAPITRE IV : ETUDE DE PROCÉDES DE REDUCTION DE COTE RESINE

Une fois l'énergie de passage fixée, deux spectres en masse sont réalisés pour les mêmes conditions plasma mais avec deux substrats différents :

- une première acquisition est réalisée sur un substrat d'oxyde de silicium. Comme cette couche d'oxyde n'est pas gravée avec les conditions plasma utilisées dans notre étude, cette acquisition reflète les espèces ioniques présentes dans le plasma et qui servent à graver la résine.
- Une deuxième acquisition est réalisée sur un substrat couvert de résine. Elle nous permet de déterminer les espèces qui apparaissent lors de la gravure de la résine.

L'objectif de ces analyses de spectrométrie de masse est juste d'apporter une information qualitative et non quantitative des espèces présentes dans le plasma. Pour traiter les spectres en masse, nous avons listé les masses présentes, puis calculé l'aire des pics représentant chacune des masses, puis associé chaque aire à un pourcentage par une simple règle de trois. Par exemple, si  $A_{\text{dioxygène}}$  représente l'aire du pic de la masse 32, et  $A_{\text{total}}$  représente la somme des aires de tous les pics présents dans le spectre de masse, alors la contribution de la molécule d'oxygène dans la phase gazeuse est estimée par la relation suivante :

$$[O_2] = \frac{A_{\text{dioxygène}}}{A_{\text{total}}} * 100 \quad [2]$$

Certaines espèces comme le chlore ou le brome ont des isotopes à l'état naturel. Ceci se traduit sur un spectre de masse par l'apparition de plusieurs pics qui représentent la même espèce. Par exemple, le brome se trouve sous deux formes à l'état naturel  $^{79}\text{Br}$  et  $^{81}\text{Br}$  dont le rapport d'abondance  $^{81}\text{Br} / ^{79}\text{Br}$  est 0,96. Le spectre en masse du brome sera donc constitué de deux pics, l'un à la masse 79 et l'autre à la masse 81 avec un rapport d'intensité de pics égal à 0,96. De même, le chlore se présente sous la forme  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$  avec un rapport  $^{37}\text{Cl} / ^{35}\text{Cl}$  égal à 0,32.

Pour l'évaluation de la contribution des espèces bromées ou chlorées dans la phase gazeuse en utilisant la relation [2] ou [3], les aires des pics de tous les isotopes sont pris en compte. Le Tableau IV-2 donne les différents isotopes rencontrés dans notre étude ainsi que les rapports isotopiques qui peuvent être très utiles pour lever l'indétermination sur certaines masses.

Espèces	Isotopes	Intensités relatives
Chlore, Cl	$^{35}\text{Cl}$ , $^{37}\text{Cl}$	1; 0.32
Brome, Br	$^{79}\text{Br}$ ; $^{81}\text{Br}$	1; 0.97
Dichlore, Cl <sub>2</sub>	$^{70}\text{Cl}_2$ ; $^{72}\text{Cl}_2$ ; $^{74}\text{Cl}_2$	1; 0.64; 0.105
Dibrome, Br <sub>2</sub>	$^{158}\text{Br}_2$ ; $^{160}\text{Br}_2$ ; $^{162}\text{Br}_2$	1; 1.94; 0.94
Trichlore, Cl <sub>3</sub>	$^{105}\text{Cl}_3$ ; $^{107}\text{Cl}_3$ ; $^{109}\text{Cl}_3$ ; $^{111}\text{Cl}_3$	1; 0.96; 0.31; 0.033

**Tableau IV-2 : Isotopes et rapport isotopiques des espèces étudiées dans cette section.**

Un autre moyen plus fiable pour déterminer les contributions des différentes espèces présentes dans le plasma est d'étudier le profil en énergie pour toutes les masses présentes. En effet, nous avons vu que lors d'une quantification à partir des spectres de masse, une masse peut être sous-estimée par rapport à une autre. En étudiant directement la distribution en énergie des ions, on s'affranchit de ce problème. En effet, un profil en énergie pour une masse donnée M comptabilise tous les ions de masse M qui ont des énergies différentes. Ainsi la

contribution de la masse M est donnée par la relation [3] :  $[M] = \frac{A_M}{A_{\text{total}}} * 100 \quad [3]$

où  $A_M$  est le nombre de coup totalisé pour la masse M (à partir du profil en énergie de la masse M) et  $A_{\text{totale}}$  est le nombre de coup total totalisé en sommant le nombre de coup obtenu

pour chacune des masses. L'inconvénient de cette deuxième méthode est qu'il faut d'abord connaître les masses présentes dans le plasma, donc faire un spectre en masse au préalable, avant de faire des profils en énergie. De plus, cette méthode est intéressante si peu de masses sont présentes sur le spectre.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé ces deux méthodes d'analyse semi-quantitative. Pour déterminer les espèces réactives présentes dans le plasma quand un substrat de  $\text{SiO}_2$  est utilisé (soit quand il n'y a pas gravure du substrat), la méthode des profils en énergie et la relation [3] ont été utilisées.

Pour déterminer les contributions des différents produits issus de la gravure de la résine (spectre de masse réalisé sur substrat résine), c'est l'aire des pics représentatifs des différentes masses composant le spectre en masse (la relation [2]) qui a été utilisée.

### IV.2.3.1. Chimie de plasma d' $\text{O}_2$ , d' $\text{HBr}$ , ou de $\text{Cl}_2$

Avant d'aborder l'étude par spectrométrie de masse des chimies de plasma utilisées dans les procédés de réduction de cote résine, nous avons d'abord étudié les cas plus simples où la chimie de plasma n'est constituée que d'un seul gaz :  $\text{O}_2$ ,  $\text{HBr}$ , ou  $\text{Cl}_2$ . Pour 100 sccm du gaz étudié, les conditions plasma sont les suivantes : puissance source de 500W, puissance d'autopolarisation de 50W, pression de 10mT. Pour chacun des deux substrats ( $\text{SiO}_2$  et résine), des spectres de masse des espèces ioniques et des espèces neutres ont été réalisés afin de confirmer l'hypothèse que les ions détectés sont la signature des espèces neutres correspondantes. Les neutres détectés sont ionisés dans la cage d'ionisation du spectromètre avec une énergie de 25 eV. Les spectres en masse réalisés sur un substrat d'oxyde de silicium vont nous permettre de déterminer les espèces réactives présentes dans la phase gazeuse sans qu'il y ait de réaction chimique avec le substrat, et ceux réalisés sur un substrat de résine, les produits de gravure de la résine.

#### a) 100 sccm d' $\text{O}_2$

La Figure IV-21 montre les spectres en masse des espèces ioniques et neutres présentes avec un substrat d'oxyde de silicium.

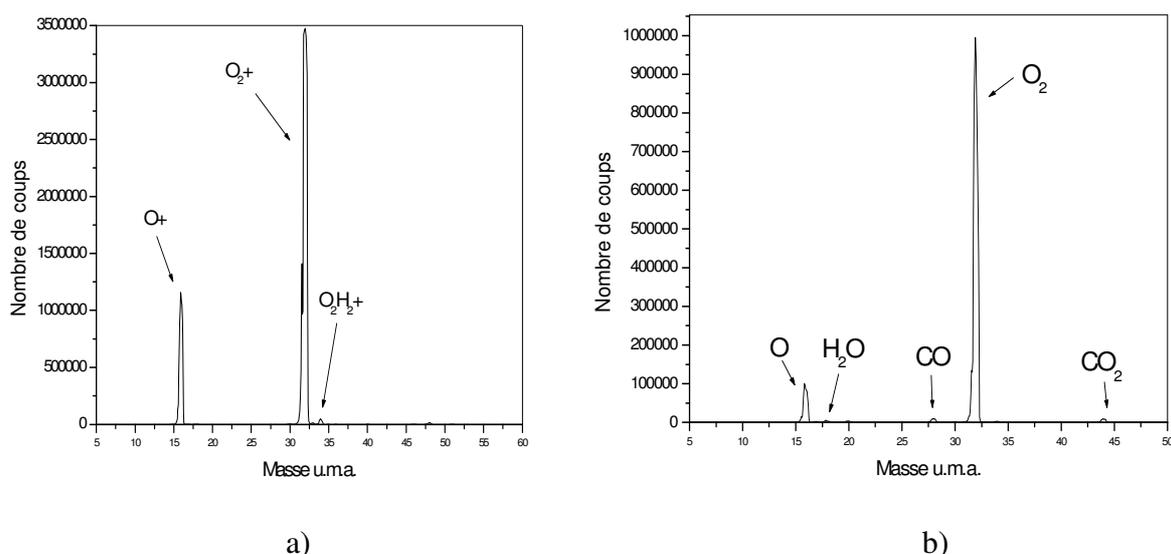


Figure IV-21 : Spectres de masse réalisés sur un substrat d'oxyde de silicium pour les conditions plasma suivantes :  $\text{O}_2$  (100sccm)/Bias (50W)/Source (500W)/Pression (10mT) : (a) espèces ioniques ; (b) espèces neutres.

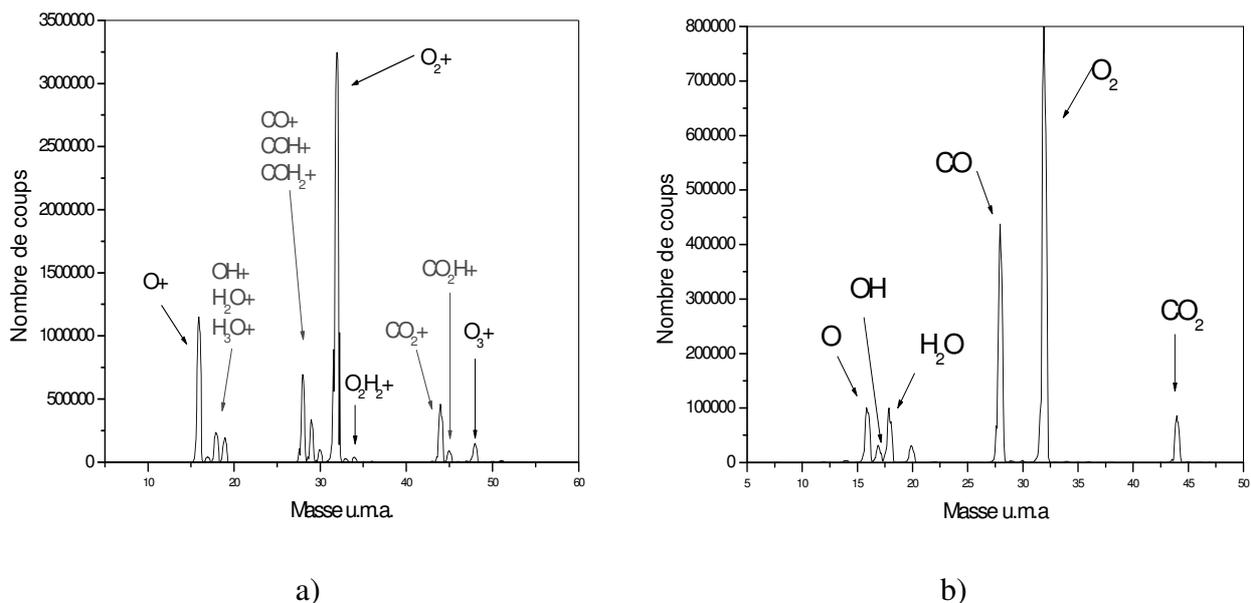
Sur oxyde de silicium, les espèces ioniques détectées sont  $O_2^+$ ,  $O^+$  et en très faible proportion  $O_2H_2^+$ . Ces espèces sont représentatives de la présence des espèces neutres correspondantes  $O_2$  et  $O$  dans la phase gazeuse, comme cela a été vérifié par l'acquisition d'un spectre en masse des espèces neutres sur substrat de  $SiO_2$  (cf.

Figure IV-1 (b)). La présence de  $H_2O$ ,  $CO$  et  $CO_2$  sur le spectre de neutre est due au vide résiduel. Il a également été vérifié que la présence d'oxygène atomique sur le spectre de masse des neutres n'est pas uniquement due à la dissociation de l'oxygène moléculaire dans la cage d'ionisation du spectromètre grâce à un spectre de masse réalisé avec le plasma non allumé qui nous donne le spectre de fragmentation de la molécule d'oxygène. Le pic d'oxygène atomique observé sur le spectre est la somme de deux contributions : la dissociation de la molécule d'oxygène dans la phase gazeuse et dans la cage d'ionisation. Dans un plasma d'oxygène pur, les espèces réactives qui vont participer à la gravure sont donc  $O_2$  et  $O$ , comme nous nous y attendions.

Si on s'intéresse aux spectres obtenu sur résine (cf. Figure IV-22), on s'aperçoit que de nouveaux pics apparaissent comparés aux spectres sur  $SiO_2$  :

- des produits du type  $OH^+$ ,  $H_2O^+$  et  $H_3O^+$  qui sont des espèces formées à partir de l'hydrogène de la résine et de l'oxygène de la phase gazeuse. Ils sont représentatifs des espèces neutres  $OH$  et  $H_2O$  de la phase gazeuse (cf. Figure IV-22 (b)).
- Des produits du type  $CO^+$ ,  $COH^+$ ,  $COH_2^+$  (masse 28, 29, 30) et  $CO_2^+$ ,  $CO_2H^+$  (masse 44 et 45) qui sont la signature de la formation de produits de gravure de la résine du type  $CO$  et  $CO_2$ , comme le montre le spectre de neutres réalisé sur résine (cf. Figure IV-22 (b)).

Il est à souligner que les espèces ioniques issues des molécules neutres ont tendance à subir un attachement protonique (recombinaison sur les surfaces) qui est une réaction facile sur les espèces à base d'oxygène (l'hydrogène atomique est issu de la gravure de la résine très riche en cette espèce). Ainsi, l'espèce neutre  $CO$  se retrouve sous la forme ionique  $CO^+$ ,  $COH^+$ ,  $COH_2^+$ , et l'espèce  $H_2O$  sous la forme  $H_2O^+$  et  $H_3O^+$

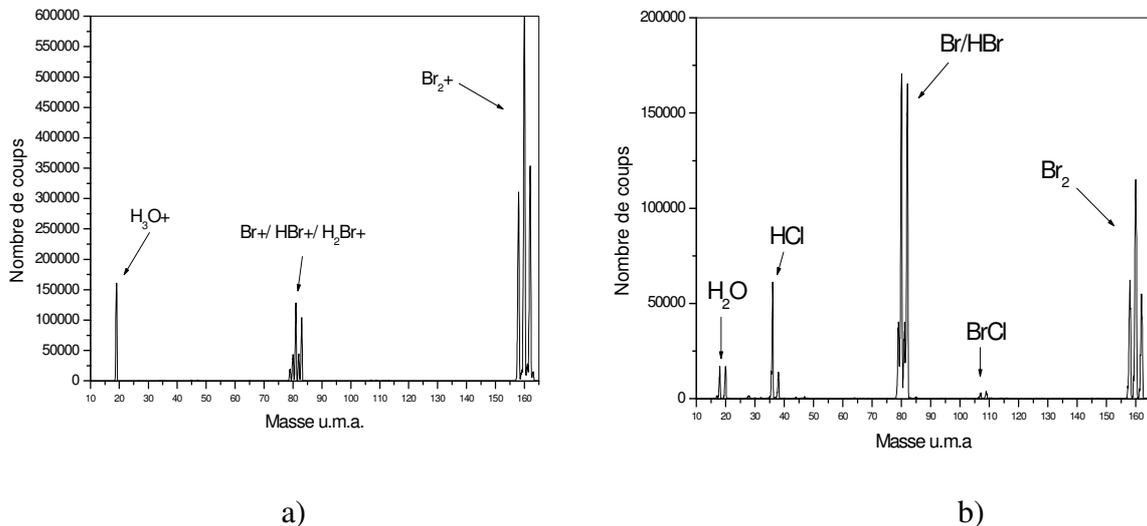


**Figure IV-22 : Spectres de masse réalisés sur un substrat de résine pour les conditions plasma suivantes :  $O_2$  (100sccm)/Bias (50W)/Source (500W)/Pression (10mT) : (a) espèces ioniques ; (b) espèces neutres.**

Tous les produits de gravure obtenus avec une chimie d'oxygène pur sont des produits volatils, qui se forment spontanément. La vitesse de gravure verticale très élevée de 10 nm/s confirme la rapidité de réaction d'une chimie d'oxygène pur avec la résine.

**b) 100 sccm d'HBr**

La Figure IV-23 montre les spectres en masse des espèces ioniques (a) et neutres présentes (b) avec un substrat d'oxyde de silicium.



**Figure IV-23: Spectres de masse réalisés sur un substrat d'oxyde de silicium pour les conditions plasma suivantes : HBr (100sccm)/Bias (50W)/Source (500W)/Pression (10mT) : (a) espèces ioniques ; (b) espèces neutres.**

Les espèces ioniques présentes sur substrat d'oxyde de silicium sont Br<sub>2</sub><sup>+</sup>, Br<sup>+</sup>, HBr<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>Br<sup>+</sup> et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, représentatives des espèces neutres Br<sub>2</sub>, Br, HBr et H<sub>2</sub>O. La présence de HCl et BrCl sur le spectre de neutres est due à la recombinaison sur les parois du spectromètre des espèces bromées issues du plasma et du chlore résiduel présent sur les parois du spectromètre. Avec des conditions de parois propres, les espèces HCl et BrCl ne devraient pas être observées.

De plus, la présence de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est surprenante puisque aucune source d'oxygène a été introduite dans le réacteur. Deux explications peuvent s'affronter : soit cette espèce provient d'une légère gravure de l'oxyde de silicium ou soit elle s'est formée à partir de l'oxygène résiduel présent sur les parois du réacteur. Une acquisition avec les mêmes conditions plasma a été réalisée sur un substrat de silicium qui est légèrement gravé avec cette chimie. Le spectre de masse non montré ici présente les masses Br<sub>2</sub><sup>+</sup>, Br<sup>+</sup>, HBr<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>Br<sup>+</sup>, mais pas l'espèce H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Donc les espèces H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et H<sub>2</sub>O observées ici sont issues de la gravure spontanée du substrat de SiO<sub>2</sub>.

Les espèces susceptibles de graver la résine sont donc Br<sub>2</sub> (masses 158, 160, 162), Br (masses 79 et 81), HBr (masses 80 et 82). L'espèce Br<sub>2</sub> est une espèce certainement formée par recombinaison du brome atomique sur les parois du réacteur.

On peut constater que les spectres de masse obtenus sur résine (cf Figure IV-24) sont très pauvres en nouvelle masse. En effet, la vitesse de gravure verticale de la résine mesurée avec ce type de chimie est de l'ordre de 0.4 nm/s, ce qui est typique d'un régime de pulvérisation. Ceci confirme ce que les analyses XPS présentaient, à savoir que HBr et ses dérivés sont peu réactifs vis à vis de la résine, d'où la faible quantité de produits de gravure détectés par le spectromètre.

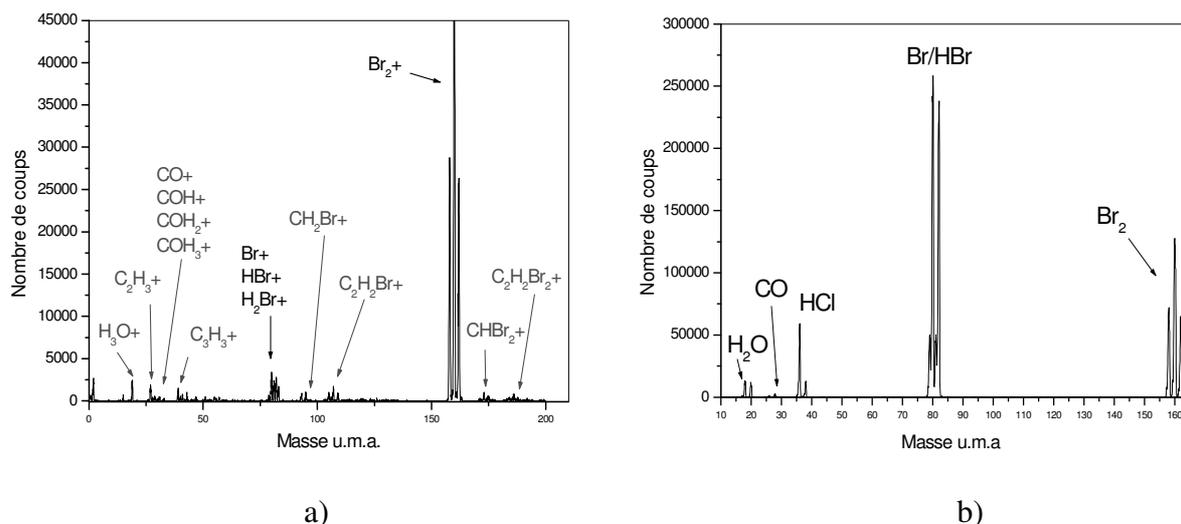


Figure IV-24 : Spectres de masse réalisés sur un substrat de résine pour les conditions plasma suivantes :HBr (100sccm)/Bias (50W)/Source (500W)/Pression (10mT) : (a) espèces ioniques ; (b) espèces neutres.

Le spectre des espèces neutres réalisé sur résine ne révèle pas la présence de nouvelles espèces, alors que le spectre des ions apporte quelques informations sur les produits de gravure de la résine. Les produits ioniques majoritaires sont des halogénures d'alkyles représentés par  $\text{CH}_2\text{Br}^+$  (masse 93 et 95),  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}^+$  (masse 105 et 107),  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2^+$  (masse 184, 186 et 188),  $\text{CHBr}_2^+$  (masse 171,173 et 175),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^+$  (masse 107 et 109). D'autres halogénures d'alkyles sont présents mais de manière minoritaire comme  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}^+$  (masse 117 et 119),  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}^+$  (masse 119 et 121)  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}^+$  (masse 129 et 131). Des produits minoritaires du type  $\text{C}_x\text{H}_y^+$  sont également présents comme  $\text{CH}_3^+$  (masse 15),  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  (masse 27),  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  (masse 39),  $\text{C}_4\text{H}_3^+$  (masse 51). D'autres produits du type  $\text{COH}_x^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont formés bien qu'il n'y ait pas d'oxygène dans la phase gazeuse. L'oxygène provient en fait de la résine, et ces produits oxygénés très volatils sont formés par pulvérisation physique de la résine.

Il est fort probable que ces espèces ioniques sont représentatives d'espèces neutres telles que  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_4$ ... qui ne sont pas détectés sur le spectre des neutres.

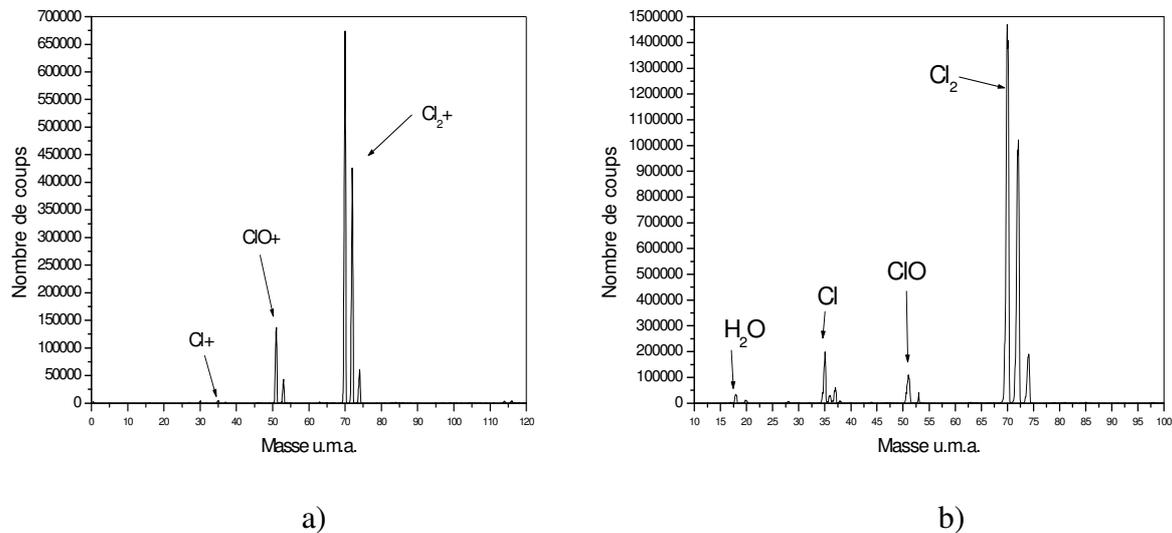
La majorité des produits de gravure de la résine par une chimie HBr sont des espèces relativement lourdes ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{Br}_z$ ) et moins volatiles que les espèces obtenues avec un plasma d'oxygène ( $\text{COH}_x$ ).

### c) 100 sccm de $\text{Cl}_2$

La Figure IV-25 présente les spectres de masse des ions et des neutres obtenus sur oxyde de silicium pour une chimie pure de dichlore.

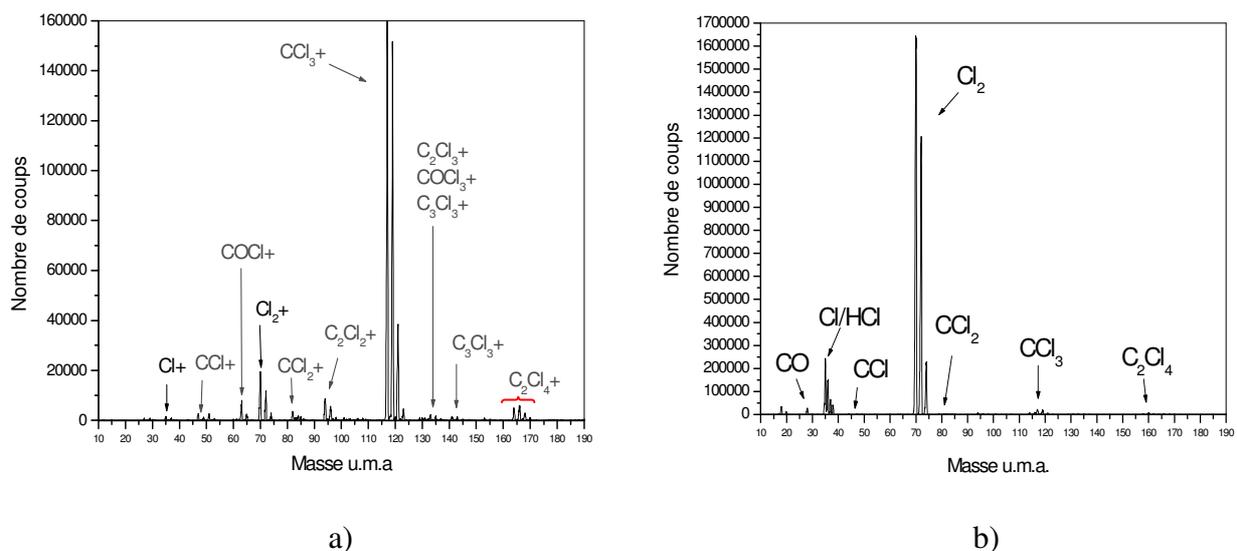
Les espèces ioniques présentes dans la phase gazeuse d'un plasma de chlore pur sont principalement des ions  $\text{Cl}_2^+$  (masses 70, 72 et 74) et quelques ions  $\text{Cl}^+$  (masses 35 et 37) issus de l'ionisation des espèces neutres  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}$ . Des ions  $\text{ClO}^+$  (masses 51 et 53) issus de l'ionisation de l'espèce  $\text{ClO}$  (présent sur le spectre des espèces neutres) sont également présents dans la phase gazeuse alors qu'aucune source d'oxygène n'est introduite dans le réacteur. C'est le même problème qu'avec une chimie pure d'HBr où l'espèce  $\text{H}_3\text{O}^+$  apparaissait. Le substrat d'oxyde de silicium est légèrement gravé dans ces conditions plasma et on voit même apparaître en très faible proportion des espèces telles que  $\text{SiCl}^+$  (masses 63 et 65) ou  $\text{SiCl}_3^+$  (masses 133, 135, 137, 139).  $\text{ClO}$  résulte donc de la gravure de l'oxyde et ne peut être considéré comme une espèce réactive formé dans le plasma (Ceci a été vérifié en réalisant la même acquisition sur un substrat de silicium où l'espèce  $\text{ClO}^+$  n'apparaissait pas).

La phase gazeuse d'un plasma de chlore pur est donc essentiellement constituée de chlores moléculaire et atomique et de leurs ions respectifs.



**Figure IV-25 : Spectres de masse réalisés sur un substrat d'oxyde de silicium pour les conditions plasma suivantes : Cl<sub>2</sub> (100scm)/Bias (50W)/Source (500W)/Pression (10mT) : (a) espèces ioniques ; (b) espèces neutres.**

Si on s'intéresse maintenant aux spectres de masse réalisés sur un substrat de résine (cf. Figure IV-26), on constate que les pics correspondant aux masses de Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> et Cl<sup>+</sup> voient leur contribution diminuer (par rapport à ce qui a été obtenu sur oxyde de silicium) au profit de nouveaux pics correspondant aux espèces ioniques issues de la gravure de la résine. Parmi les effluents de gravure de la résine, l'espèce largement majoritaire est CCl<sub>3</sub><sup>+</sup> (masse 117, 119, 121, 123) qui représente 82 % de la totalité des produits de gravure. Parmi les autres produits de gravure présents de manière minoritaire, on retrouve des produits du type C<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> tels que C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>+</sup> (4%), C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> (4%), CCl<sub>2</sub><sup>+</sup> (2%), CCl<sup>+</sup> (1%), ainsi que des produits du type C<sub>x</sub>OCl<sub>y</sub> comme COCl<sup>+</sup> (2%) et COCl<sub>3</sub><sup>+</sup> (1%). Pour la plupart de ces ions, on retrouve leur homologues neutres sur le spectre de masse de la Figure IV-26 (b), mais dans des proportions plus faibles.



**Figure IV-26 : Spectres de masse réalisés sur un substrat de résine pour les conditions plasma suivantes : Cl<sub>2</sub> (100scm)/Bias (50W)/Source (500W)/Pression (10mT) : (a) espèces ioniques ; (b) espèces neutres.**

Une chimie pure de dichlore conduit à des vitesses de gravure verticale de la résine plus élevées (2.3 nm/s) qu'avec une chimie pure d'HBr (0.4 nm/s), ce qui se traduit sur le spectre de masse par l'apparition de nombreux effluents de gravure. Ces produits de gravure sont pour la majorité des produits chloro-carbonés lourds et peu volatils. Ceci prouve également que le chlore est une espèce plus réactive que le brome vis à vis de la résine, car il conduit facilement à la formation d'espèces du type  $C_xCl_y$ .

### d) Résumé

Le tableau ci-dessous résume les principales propriétés de la gravure de la résine quand des chimies d' $O_2$ , de  $Cl_2$  et de HBr sont utilisées.

	Vitesse de gravure verticale (nm/s)	Produits majoritaires de gravure de la résine	Caractère de la gravure
$O_2$ pur	10	CO, $CO_2$	Gravure réactive chimique
HBr pur	0.4	$C_xH_yBr_z$	Gravure physique
$Cl_2$ pur	2.3	$CCl_4$	Gravure réactive physique

De plus, nous avons vu à travers cette section que le spectre de masse des espèces ioniques peut être représentatif des espèces neutres présentes dans le plasma. Dans les trois chimies utilisées, les spectres de masse des espèces neutres sont très pauvres en masse représentant les effluents de gravure de la résine soit parce que ces espèces réagissent entre elles dans le spectromètre, soit parce que l'énergie d'ionisation utilisée (25eV) conduit à une dissociation de ces produits (par exemple,  $CCl$  peut être dissocié en C et Cl). C'est pourquoi nous avons préféré travailler par la suite qu'avec les espèces ioniques du plasma qui nous donnent une information sur les neutres du plasma.

### IV.2.3.2. Etude de la chimie HBr/ $O_2$

Dans cette section, nous avons étudié dans un premier temps une condition plasma particulière sur oxyde de silicium et sur résine pour connaître les espèces présentes avec une telle chimie. Puis, dans un deuxième temps, nous avons essayé de comprendre l'évolution des espèces intéressantes en fonction des différents paramètres plasma comme la puissance source, d'autopolarisation, le pourcentage d'oxygène injecté dans le réacteur et la pression.

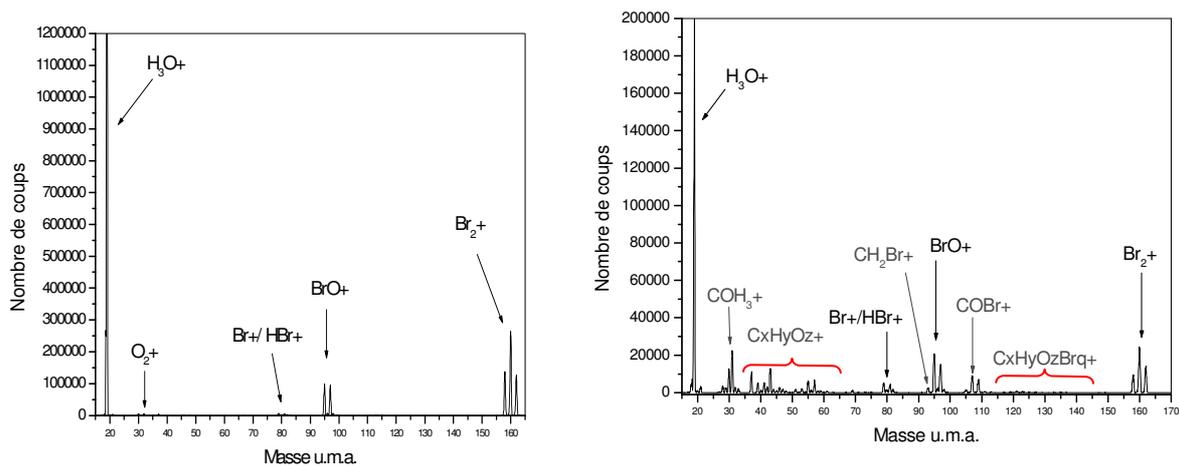
#### a) Etude d'une condition particulière : HBr 70 sccm/ $O_2$ 30 sccm/ source : 500W/ bias : 50W/pression : 10mT.

La Figure IV-27 compare les spectres de masse des espèces ioniques présentes dans le plasma lorsqu'un substrat d'oxyde de silicium et de résine sont utilisés. Avec une telle concentration d'oxygène dans la phase gazeuse, l'oxyde de silicium n'est pas gravé, donc le spectre de masse de la Figure IV-27 est bien représentatif des espèces ioniques présentes dans le plasma et susceptibles d'interagir avec la résine.

La phase gazeuse du plasma obtenue pour la chimie mixte HBr/ $O_2$  (cf. Figure IV-27 (a)) est complètement différente de celle obtenue pour une chimie HBr (cf. Figure IV-23 (a)) ou  $O_2$  (Figure IV-21 (a)) pure. Alors que l'espèce prépondérante avec un plasma d' $O_2$  pur est l'ion  $O_2^+$ , et avec un plasma d'HBr, l'ion  $HBr^+$  ou  $Br^+$ , ces espèces sont en infime quantité avec un plasma mixte HBr/ $O_2$ . L'espèce ionique majoritaire de la chimie HBr/ $O_2$  est  $H_3O^+$  (il a été vérifié que cette espèce  $H_3O^+$  ne vient pas de la gravure du substrat en oxyde de silicium

comme c'était le cas pour une chimie d'HBr pur. Un spectre de masse réalisé sur un substrat de silicium qui n'est pas gravé avec ce type de chimie révèle également la présence d'  $H_3O^+$  dans la phase gazeuse). Le fait que  $H_3O^+$  soit l'espèce prédominante quand on ajoute de l'oxygène à de l'acide bromique n'est pas si surprenant quand on voit les proportions de  $H_3O^+$  qui ont été obtenues spontanément avec une chimie pure d'HBr sur substrat d'oxyde de silicium (cf. Figure IV-23 (a)), alors que ce substrat était à peine gravé (vitesse de gravure inférieure à 0.1nm/s). Quand de l'oxygène est en présence d'hydrogène, la recombinaison de ces deux espèces sur les parois du réacteur (ou sur la surface du substrat) pour former  $H_3O^+$  est une réaction très facile. Pour résumer, tant que l'atome H est présent de manière suffisante, la formation de  $H_3O^+$  sera favorisée à celle de  $H_2O^+$  et  $OH^+$ . L'homologue neutre de  $H_3O^+$  est  $H_2O$ . Cette réaction d'attachement protonique est tellement favorable que l'oxygène introduit dans le réacteur se retrouve majoritairement sous forme d' $H_2O$  et peu d'oxygène moléculaire et atomique sont détectés.

Le brome se trouve principalement sous la forme de  $Br_2^+$  (également formée par recombinaison du brome atomique sur les parois) au détriment de  $HBr^+$  ou de  $Br^+$ . Une autre espèce bromée,  $BrO^+$  est également présente de manière significative dans la phase gazeuse. Si l'on considère que les ions reflètent le comportement des neutres, une équation bilan de réaction peut être écrite quand le plasma est allumé:  $2 HBr + \frac{1}{2} O_2 = Br_2 + H_2O$



**Figure IV-27 : Spectres de masse réalisés (a) sur un substrat d'oxyde de silicium et (b) sur un substrat de résine pour les conditions plasma suivantes :HBr (70 sccm) /O<sub>2</sub> (30 sccm)/Bias (50W)/Source (500W)/Pression (10mT).**

Si maintenant, nous nous intéressons au spectre de masse réalisé sur un substrat de résine (Figure IV-27 (a)), nous constatons que les produits de gravure de la résine avec un plasma HBr/O<sub>2</sub> peuvent être classés en quatre catégories :

- **Des produits du type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>** (10% de la totalité des produits de gravure)

Ces espèces sont peu nombreuses. Parmi elles, il y a principalement  $C_2H_2^+$  et  $C_2H_3^+$  aux masses 26 et 27, signatures de  $C_2H_2$  et  $C_2H_3$ . Elles apparaissent également en très faible quantité lorsqu'une chimie pure d'HBr ou d'O<sub>2</sub> est utilisée.

- **Des produits du type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>**

Ce sont les masses que l'on voit apparaître de 28 à 60 uma. Cette catégorie de produits peut être scindée en deux sous-catégories :

Les espèces à un seul atome de carbone ( $x=1$ ). (25% de la totalité des produits de gravure)

Ce sont les produits de gravure qui ont été obtenus avec une chimie pure d' $O_2$ . Parmi eux, on retrouve CO (masse 28) et  $CO_2$  (masse 44), qui sont représentés sur le spectre de masse par les ions  $CO^+$  et  $CO_2^+$  ainsi que tous les ions issus de l'attachement protonique sur ces deux molécules, soit  $COH_3^+$ ,  $COH_2^+$ ,  $COH^+$ ,  $CO_2H_3^+$ ,  $CO_2H_2^+$ ,  $CO_2H^+$ . Il est à remarquer que  $CO^+$  et  $CO_2^+$  ne sont pas les espèces créées majoritairement comme avec la chimie pure d' $O_2$ , mais que la formation des ions  $COH_3^+$  et  $CO_2H_3^+$  est plus favorable car de nombreux protons (provenant de la dissociation d' $HBr$ ) sont présents dans la phase gazeuse et s'attachent facilement à l'oxygène. Ces produits sont d'une grande volatilité.

Des espèces à chaîne carbonée plus longue (type alcool) (15% de la totalité des produits de gravure) représentées par  $C_2H_3O^+$  (masse 43),  $C_3H_3O^+$  (masse 55),  $C_3H_5O^+$  (masse 57),  $C_2HO^+$  (masse 41).

- **Des produits du type  $C_xH_yBr_z$**  (22% de la totalité des produits de gravure)

Ce sont les produits qui ont été obtenus lors de la gravure de la résine par un plasma d' $HBr$  pur. Parmi eux, on trouve  $C_2H_2Br^+$  (masses 105 et 107),  $CH_2Br^+$  (masses 93 et 95),  $CB_r^+$  (masses 91 et 93),  $CHBr_2^+$  (masses 171, 173 et 175),  $C_2H_2Br_2^+$  (masses 184, 186 et 188) et leurs homologues neutres.

- **Des produits du type  $C_xH_yOBr$**  (28% de la totalité des produits de gravure)

Ce sont des produits mixtes qui n'existent ni avec le plasma d' $HBr$  pur ni avec celui d' $O_2$  pur. Parmi eux, on peut citer  $COBr$  (masses 107 et 109 isotopes) qui est le produit le plus abondant de cette catégorie, puis  $C_2OBr$  (masses 119 et 121),  $C_2H_2OBr$  (masses 121 et 123),  $C_2H_4OBr$  (masses 123 et 125),  $C_3OBr$  (masses 131 et 133),  $C_4H_4OBr$  (masse 147 et 149). À part  $COBr$  qui est le deuxième produit de gravure majoritaire, les autres produits du type  $C_xH_yOBr$  sont présents en très faible quantité.

Comme autres produits de gravure, il y certainement des produits du type  $H_2O$  qui seraient représentés par les espèces ioniques  $H_3O^+$ ,  $H_2O^+$  et  $OH^+$  formés à partir de l'hydrogène de la résine et de l'oxygène de la phase gazeuse, comme c'est le cas avec une chimie pure d'oxygène. Or, ceux-ci ne peuvent pas être déduits de la comparaison entre les spectres de masse réalisés sur substrat résine et oxyde de silicium, car ces espèces sont à la fois espèces présentes dans le plasma et effluents de gravure.

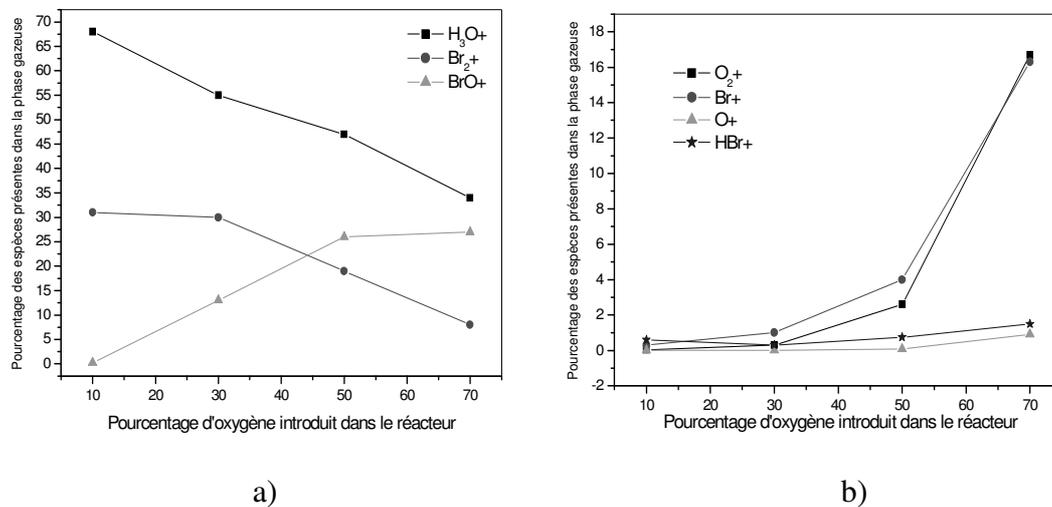
Ces premières remarques générales sur le plasma  $HBr/O_2$  nous ont permis de déterminer les espèces qui jouent effectivement un rôle dans la gravure de la résine, ainsi que les différents produits issus de cette gravure. Dans la section suivante, nous allons essayer de comprendre l'influence des paramètres plasma sur la concentration des espèces réactives susceptibles de graver, ainsi que sur la nature des produits de gravure de la résine obtenus.

### b) **Influence des paramètres plasma sur les espèces réactives du plasma et sur les effluents de gravure.**

#### • Influence du pourcentage d'oxygène dans la phase gazeuse initiale

Le Figure IV-28 représente l'évolution des espèces réactives qui sont présentes sur un substrat d'oxyde de silicium en fonction du pourcentage de dioxygène introduit dans le réacteur, les autres paramètres plasma étant identiques à ceux du paragraphe précédent. La concentration des espèces présentes dans le plasma de la Figure IV-28 a été calculée à partir

des profils en énergie de ces différentes espèces (relation [3]). Ce sont des concentrations relatives, en aucun cas nous cherchons à faire du quantitatif ici.



**Figure IV-28 : Evolution des espèces (a) majoritaires et (b) mineures présentes dans la phase gazeuse quand un substrat d'oxyde est utilisé en fonction du pourcentage d'oxygène introduit**

Nous constatons que la concentration de l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> diminue de 35% quand l'oxygène introduit dans le réacteur passe de 10 à 70%. Parallèlement, celles de O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup> et BrO<sup>+</sup> augmentent. La concentration d'O<sub>2</sub><sup>+</sup> qui est de l'ordre de 1% pour des pourcentages d'O<sub>2</sub> introduits dans le réacteur inférieurs à 40% représente 16% des espèces quand le pourcentage d'O<sub>2</sub> introduit dans le réacteur est 70%. En effet, pour de faibles pourcentages d'oxygène introduits dans le réacteur, la présence importante d'atomes d'hydrogène dans la phase gazeuse (apportés par HBr) doit favoriser la dissociation de la molécule d'oxygène et conduire de manière spontanée à la formation d'H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O pour les neutres). C'est pour cela que pour de faibles pourcentages d'oxygène introduit dans le réacteur (<40%), l'espèce oxygène se retrouve sous la forme d'H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> majoritairement et non O<sub>2</sub><sup>+</sup> ou O<sup>+</sup>. Pour de forts pourcentage d'O<sub>2</sub> introduits dans le réacteur (>40%), il n'y a plus assez d'hydrogène atomique pour former l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. C'est ainsi que les ions O<sub>2</sub><sup>+</sup> et O<sup>+</sup> voient leur contribution augmenter. L'oxygène atomique en surplus réagit (de manière moins spontanée qu'avec l'hydrogène) avec le brome pour former du BrO<sup>+</sup>, d'où l'augmentation de la concentration de cette espèce avec le pourcentage d'oxygène dans la phase gazeuse initiale. En augmentant le pourcentage d'oxygène dans la chimie de départ, on favorise l'action de O<sub>2</sub><sup>+</sup> et O<sup>+</sup> à celle de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> pour graver la résine.

Nous pouvons également remarquer qu'augmenter le pourcentage d'O<sub>2</sub> dans le réacteur défavorise la recombinaison du brome atomique sur les parois pour former du Br<sub>2</sub>, c'est pour cela que le pourcentage de Br<sup>+</sup> augmente alors que celui de Br<sub>2</sub><sup>+</sup> tend à diminuer quand on augmente le pourcentage d'O<sub>2</sub>.

## CHAPITRE IV : ETUDE DE PROCEDES DE REDUCTION DE COTE RESINE

Le Tableau IV-3 montre la contribution (calculée à partir de la relation [2]) des différents types de produits de gravure de la résine en fonction du pourcentage d'oxygène introduit dans le réacteur.

	0% d'O <sub>2</sub>	10% d'O <sub>2</sub>	30% d'O <sub>2</sub>	50% d'O <sub>2</sub>	70% d'O <sub>2</sub>	100% d'O <sub>2</sub>
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup> (%)	20	15	10	8	10	1
CO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup> (%)	10	28	25	38	51	98
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	15	15	15	17	15	1
COBr <sup>+</sup> (%)	10	13	21	23	16	0
C <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Br <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	3	3	7	4	2	0
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> Br <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	42	26	22	10	6	0

Tableau IV-3 : Evolution de la nature des produits de gravure de la résine en fonction du pourcentage d'O<sub>2</sub> introduit dans le réacteur.

On constate d'après ce tableau qu'il y a un changement de la nature des produits de gravure : pour des fortes concentrations d'oxygène, les produits du type CO, CO<sub>2</sub> sont largement majoritaires (51% du total des produits de gravure quand 70% d'O<sub>2</sub> est introduit dans le réacteur), alors que pour des faibles concentrations, ces produits sont toujours présents de façon non négligeable mais les produits du type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Br<sub>z</sub> prennent de plus en plus d'importance (26% quand 10% d'O<sub>2</sub> est introduit dans le réacteur).

A partir de la nature des produits de gravure, on peut conclure quant à la spontanéité de la gravure plasma. En effet, des produits comme CO et CO<sub>2</sub> sont représentatifs d'une attaque chimique spontanée de la résine conduisant à des vitesses de gravure élevée. Les produits du type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Br<sub>z</sub> sont des produits de gravure plus lourds et moins volatils issus d'une attaque plus physique que chimique de la résine par les espèces réactives du plasma.

- Influence de la puissance bias

Le Figure IV-29 représente l'évolution des espèces majoritaires du plasma en fonction de la puissance d'autopolarisation.

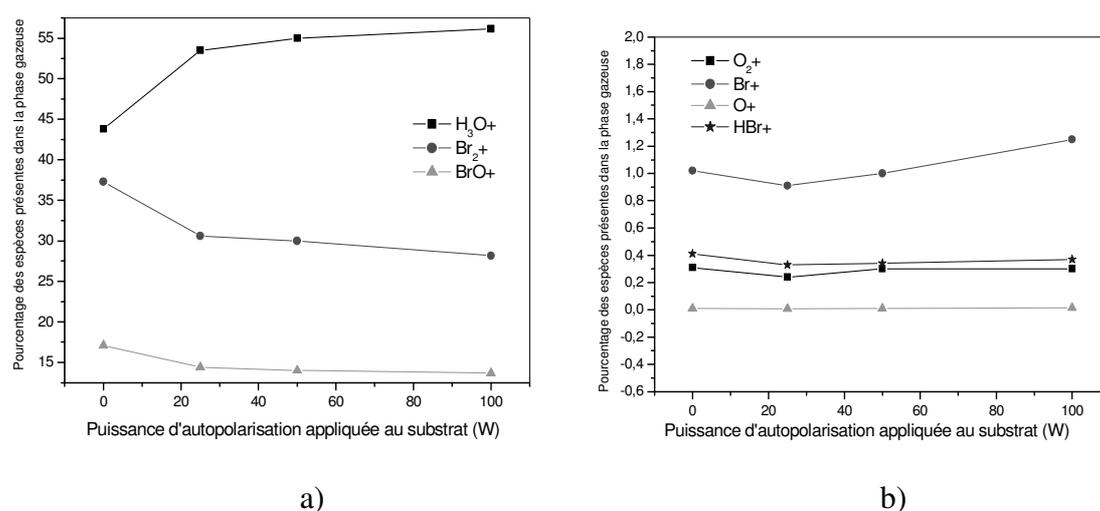


Figure IV-29: Evolution des espèces (a) majoritaires et (b) minoritaires présentes dans la phase gazeuse quand un substrat d'oxyde est utilisé en fonction de la puissance d'autopolarisation.

D'après la Figure IV-29, il apparaît que les contributions des différentes espèces sont relativement constantes en fonction de la puissance d'autopolarisation (sauf pour le point à 0W). En effet, augmenter la puissance d'autopolarisation conduit à une augmentation de l'énergie des ions mais n'a pas d'influence sur la dissociation ou l'ionisation des espèces présentes dans le réacteur. Ce résultat n'est donc pas surprenant.

Par contre, si on regarde la contribution des différents produits de gravure en fonction de la puissance d'autopolarisation (cf Tableau IV-4), on constate une évolution des produits qui sont majoritairement de type CO et CO<sub>2</sub> à faible puissance d'autopolarisation à des produits du type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Br<sub>z</sub> pour les fortes puissances. Ceci confirme le fait que l'apparition de produits comme C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Br<sub>z</sub> sont issus d'une gravure plasma plus physique (bombardement ionique énergétique) que chimique. Sans assistance ionique (à 0W d'autopolarisation), le rôle du brome est minimisé puisque les produits du type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Br<sub>z</sub> représentent seulement 5% de la totalité des produits de gravure.

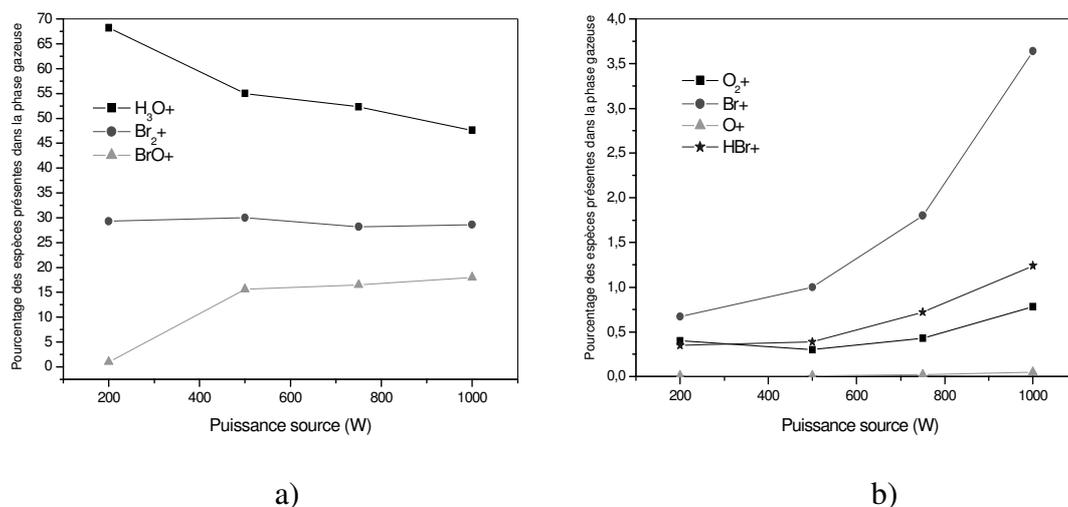
	0W	25W	50W	100W
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup> (%)	16	12	10	11
CO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup> (%)	45	25	25	19
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	13	15	15	14
COBr <sup>+</sup> (%)	18	22	21	20
C <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Br <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	3	7	7	8
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> Br <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	5	19	22	28

**Tableau IV-4 : Evolution de la nature des produits de gravure de la résine en fonction de la puissance d'autopolarisation du substrat.**

La présence de produits lourds du type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Br<sub>z</sub> dans la phase gazeuse pour des puissances d'autopolarisation importantes peut expliquer que dans ces conditions l'attaque latérale de la résine est ralentie par le redépôt de ces espèces sur les flancs des motifs de résine

- Influence de la puissance source

Le Figure IV-30 représente l'évolution des espèces réactives du plasma en fonction de la puissance source.



**Figure IV-30 : Evolution des espèces (a) majoritaires et (b) minoritaires présentes dans la phase gazeuse quand un substrat d'oxyde est utilisé en fonction de la puissance source.**

## CHAPITRE IV : ETUDE DE PROCEDES DE REDUCTION DE COTE RESINE

D'après le graphe ci-dessus, augmenter la puissance tend à diminuer la contribution de  $H_3O^+$  dans la phase gazeuse et à augmenter celles de  $O_2^+$ ,  $O^+$  et  $BrO^+$ .

Si on s'intéresse maintenant aux produits issus de la gravure de la résine en fonction de la puissance source appliquée (cf. Tableau IV-5), on s'aperçoit que l'augmentation la puissance source est corrélée avec une augmentation des produits du type CO et  $CO_2$  et une diminution des produits du type  $C_xH_yBr_z$  dans la phase gazeuse.

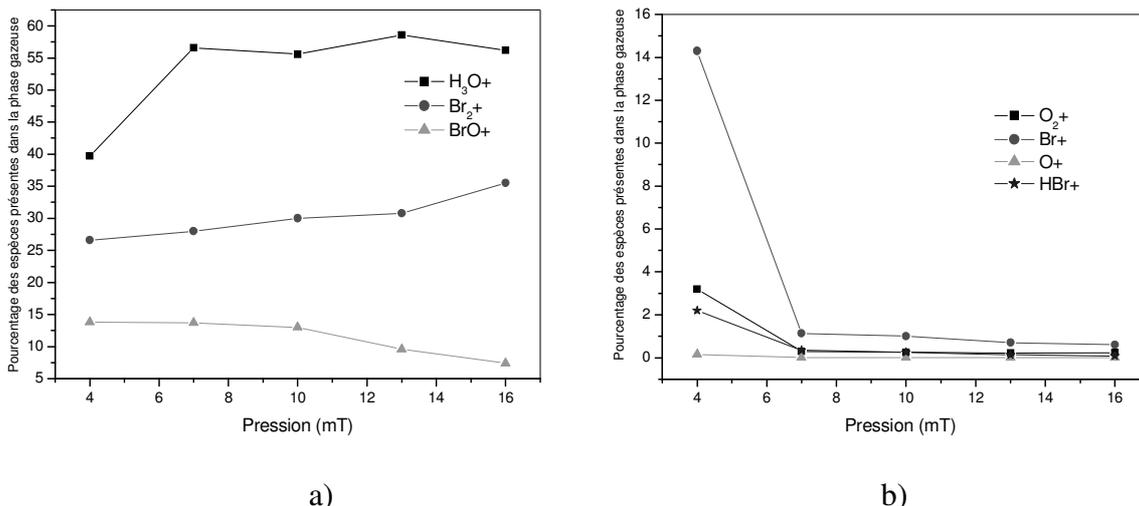
	200W	500W	750W	1000W
$C_xH_y^+$ (%)	12	10	11	17
$CO_xH_y^+$ (%)	12	25	30	49
$C_xH_yO_z^+$ (%)	13	15	16	17
$COBr^+$ (%)	22	21	20	12
$C_xO_yBr_z^+$ (%)	11	7	5	1
$C_xH_yBr_z^+$ (%)	30	22	18	4

**Tableau IV-5 : Evolution de la nature des produits de gravure de la résine en fonction de la puissance source.**

A 200W, les produits du type CO et  $CO_2$  ne représentent que 12% des produits de gravure, alors qu'ils représentent 49% des produits de gravure à 1000W. Ceci traduit le fait qu'une augmentation de la puissance source aboutit à une gravure plasma plus chimique (cohérente avec une augmentation de l'oxygène atomique dans la phase gazeuse) conduisant à la formation de produits de gravure plus volatils et moins susceptibles de se redéposer sur les flancs de la résine.

- Influence de la pression

La Figure IV-31 montre l'évolution des espèces réactives du plasma en fonction de la pression.



**Figure IV-31 : Evolution des espèces (a) majoritaires et (b) minoritaires présentes dans la phase gazeuse quand un substrat d'oxyde est utilisé en fonction de la pression dans le réacteur.**

Les contributions des différentes espèces évoluent peu avec la pression sauf à faible pression (4mT) où une diminution de  $H_3O^+$  est corrélée avec une augmentation de  $O_2^+$ ,  $O^+$  et  $BrO^+$ .

L'influence de la pression sur la nature des produits de gravure de la résine est donnée par le Tableau IV-6 :

	4 mT	7 mT	10 mT	13 mT	16 mT
$C_xH_y^+$ (%)	13	10	10	10	15
$CO_xH_y^+$ (%)	27	28	21	18	17
$C_xH_yO_z^+$ (%)	17	17	16	13	16
$COBr^+$ (%)	16	19	23	26	28
$C_xO_yBr_z^+$ (%)	3	5	8	11	10
$C_xH_yBr_z^+$ (%)	24	21	23	23	14

**Tableau IV-6 : Evolution de la nature des produits de gravure de la résine en fonction de la pression.**

La pression n'a qu'une légère influence sur la nature des produits de gravure. Une augmentation de la pression fait que les contributions des produits du type  $CO_xH_y$  et  $C_xH_yBr_z$  tendent à diminuer au profit de  $COBr$ .

### c) Premières conclusions sur la chimie $HBr/O_2$

Une étude qualitative des espèces réactives présentes dans le plasma et des produits issus de la gravure de la résine nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de gravure de la chimie  $HBr/O_2$ .

D'une manière générale, les conditions plasma pour lesquelles nous obtenons les vitesses de gravure verticale les plus élevées (fort pourcentage d' $O_2$  introduit, forte puissance source et faible pression) sont celles où la contribution de  $H_3O^+$  dans la phase gazeuse est minimisée au profit de celles d' $O^+$  et  $O_2^+$ . Dans le cas de l'influence de la puissance d'autopolarisation où les contributions des différentes espèces sont constantes, c'est une élévation de l'énergie des ions qui favorisera une augmentation de la vitesse verticale.

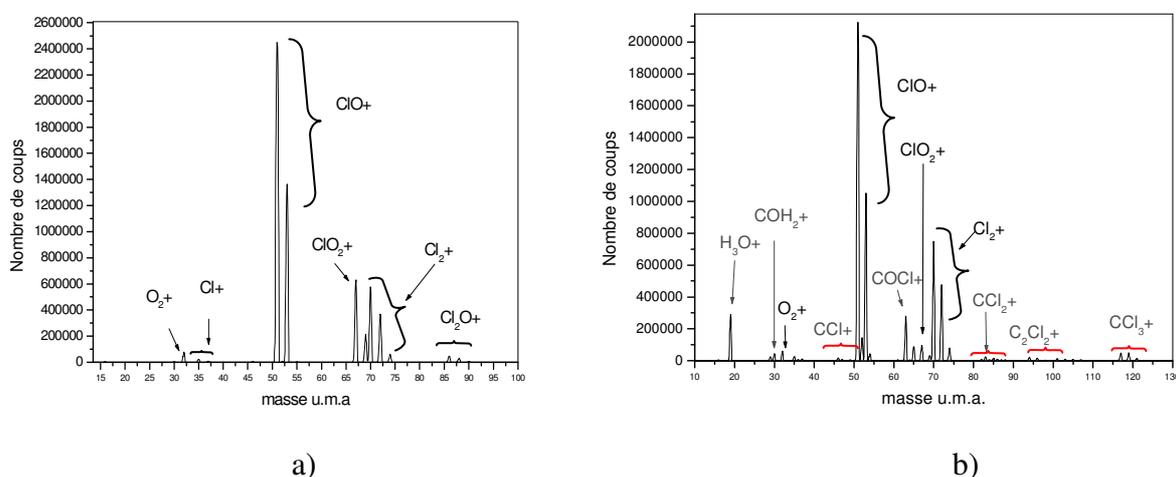
Pour les vitesses de gravure latérales, deux facteurs entrent en compte : la concentration de  $O_2^+$  et  $O^+$  dans la phase gazeuse et la nature des produits de gravure. Des conditions plasma où la formation d' $O^+$  est favorisée conduit à la formation de produits de gravure qui sont du type  $CO$  et  $CO_2$ . Ces produits sont très volatils et seront facilement éliminés de la phase gazeuse. Ces produits sont typiquement obtenus quand la composante chimique du plasma est favorisée, à savoir pour des bombardements ioniques peu énergétiques et pour des concentrations d' $O^+$  suffisantes. Quand la composante physique du plasma est favorisée (augmentation du bias, diminution de la puissance source et augmentation de la pression, alors des produits de gravure lourds (halogénures d'alkyles) apparaissent de manière majoritaire dans la phase gazeuse. Ces produits sont susceptibles de se déposer sur les flancs des motifs de résine, venant ainsi gêner l'attaque latérale des motifs de résine, conduisant à des vitesses de gravure latérales plus faibles dans ces conditions. Effectivement, nous avons vu section IV.2.1 qu'une augmentation de la puissance d'autopolarisation, de la pression et une diminution de la puissance source aboutissent à une diminution des vitesses de gravure latérale.

**IV.2.3.3. Etude de la chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$**

Comme pour l'étude de la chimie  $\text{HBr}/\text{O}_2$ , nous allons d'abord présenter les résultats pour une condition plasma particulière puis dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'influence des paramètres plasma sur les espèces réactives présentes dans le plasma ainsi que sur la nature des produits de gravure de la résine.

**a) Etude d'une condition particulière :  $\text{Cl}_2$  70 sccm/ $\text{O}_2$  30 sccm/ source : 500W/ bias : 50W/pression : 10mT.**

Comme pour la chimie  $\text{HBr}/\text{O}_2$ , deux spectres en masse sont réalisés pour une même condition plasma: un sur substrat de  $\text{SiO}_2$  non réactif vis à vis des conditions plasma utilisées et qui nous donne une image des espèces réactives présentes dans la phase gazeuse, et un autre sur substrat résine réactif vis à vis du plasma, qui montre les espèces issues de la gravure de la résine. Les deux spectres de masse obtenus avec les conditions plasma suivantes :  $\text{Cl}_2$  70 sccm/ $\text{O}_2$  30 sccm/ source : 500W/ bias : 50W/pression : 10 mT sont donnés Figure IV-32.



**Figure IV-32 : Spectre de masse réalisé (a) sur un substrat d'oxyde de silicium et (b) sur un substrat de résine pour les conditions plasma suivantes :  $\text{Cl}_2$  (70 sccm) / $\text{O}_2$  (30 sccm)/Bias (50W)/Source (500W)/Pression (10mT).**

D'après le spectre de masse obtenu sur  $\text{SiO}_2$  (Figure IV-32 (a)), l'espèce ionique majoritaire de la phase gazeuse est  $\text{ClO}^+$  représentative de l'espèce neutre  $\text{ClO}$  et non  $\text{Cl}_2^+$  ou  $\text{O}_2^+$  comme on aurait pu le penser. Cette espèce n'est pas issue de la gravure du substrat en  $\text{SiO}_2$  comme dans le cas d'une chimie pure de dichlore car un spectre de masse réalisé sur silicium donne les mêmes résultats. Cette espèce est certainement formée par recombinaison de l'oxygène et du chlore atomiques sur les parois du réacteur. Cette réaction semble très favorable, comme si le chlore pompait l'oxygène atomique de la phase gazeuse. En effet, dans le cas de la chimie de chlore pur où le substrat de  $\text{SiO}_2$  était à peine gravé, l'espèce  $\text{ClO}^+$  apparaissait sur le spectre en masse de manière non négligeable (cf. Figure IV-25 (a)). Les autres espèces présentes sont  $\text{Cl}_2^+$  et  $\text{ClO}_2^+$ , et de manière secondaire  $\text{O}_2^+$  et  $\text{Cl}_2\text{O}^+$ .  $\text{ClO}_2^+$  et  $\text{Cl}_2\text{O}^+$  sont des espèces triatomiques formées par recombinaison radicalaire sur les parois du réacteur.

On peut également remarquer que  $\text{Cl}^+$  et  $\text{O}^+$  sont présents en très faible proportion.

Le spectre réalisé sur un substrat résine (Figure IV-32 (b)) présente les mêmes espèces réactives que sur substrat d'oxyde, ainsi que d'autres masses correspondant aux produits issus de la gravure de la résine. Parmi eux, nous détectons  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{COCl}^+$ ,  $\text{CCl}_3^+$ ,  $\text{COH}_2^+$ ,  $\text{CHCl}_2^+$ ,

$C_2Cl_2^+$ ,  $COH^+$ ,  $C_2Cl_4^+$ ,  $COH_3Cl_2^+$ ,  $CO_2H_2^+$ ,  $CCl_2^+$  et  $CCl^+$  représentatifs de leur homologue neutre.

$H_3O^+$  est formé à partir de l'hydrogène de la résine, et les autres produits à partir du carbone de la résine.

Les produits carbonés peuvent être classés en trois catégories :

- **les produits du type  $CO_xH_y$**  qui sont issus de la gravure de la résine par l'oxygène comme déjà vu Figure IV-22. Ils représentent 11% de la totalité des produits de gravure carbonés.
- **les produits du type  $C_xH_yCl_z$**  qui sont issus de la gravure de la résine par le chlore (cf. Figure IV-26). Ils représentent 45% de la totalité des produits de gravure carbonés.
- **les produits mixtes du type  $COCl_x$**  : comme dans la chimie  $HBr/O_2$  où  $COBr$  est le deuxième produit de gravure majoritaire,  $COCl$  est aussi le deuxième produit de gravure après  $H_2O$ . Ils représentent 44% de la totalité des produits de gravure carbonés.

Cette étude préliminaire nous permet déjà d'établir les premières différences qui existent entre la chimie  $HBr/O_2$  et la chimie  $Cl_2/O_2$ . L'espèce majoritaire dans la phase gazeuse avec une chimie  $HBr/O_2$  est une espèce uniquement à base d'oxygène,  $H_3O^+$  ( $H_2O$ ) alors qu'avec la chimie  $Cl_2/O_2$ , c'est une espèce mixte  $ClO^+$  ( $ClO$ ). Ceci souligne le fait que le chlore joue un rôle dans la gravure de la résine que le brome ne joue pas. Ou plutôt, le rôle du brome est inhibé par la présence d'hydrogène dans la phase gazeuse avec la chimie  $HBr/O_2$ . En effet, comme la formation de  $H_3O^+$  est plus favorable que celle de  $BrO^+$ , c'est l'hydrogène qui pompe l'oxygène avec une chimie  $HBr/O_2$  alors qu'avec une chimie  $Cl_2/O_2$ , c'est le chlore. Or il est fort possible que l'hydrogène modifie peu l'attaque de la résine par l'oxygène alors que le chlore doit la gêner en diminuant le caractère oxydant de l'oxygène. Ceci peut expliquer pourquoi les vitesses de gravure obtenues en  $Cl_2/O_2$  sont plus faibles qu'avec  $HBr/O_2$ .

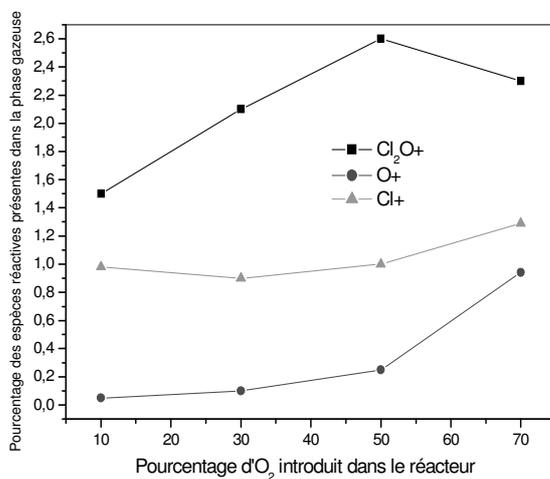
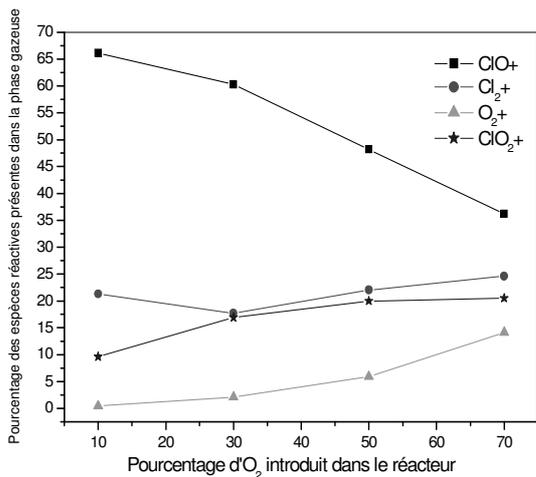
La compétition entre oxygène et chlore atomique pour graver la résine est aussi mis en évidence par la nature des produits de gravure de la résine obtenus avec la chimie  $Cl_2/O_2$ . En effet, les produits de gravure chloro-carbonés représentent 45% de la totalité des produits de gravure quand une chimie  $Cl_2/O_2$  est utilisée, alors que les produits bromo-carbonés ne constituent que 22% de la totalité des produits de gravure avec une chimie  $HBr/O_2$ .

La prochaine section étudie l'évolution des espèces du plasma en fonction de différentes conditions plasma.

### b) **Influence des paramètres plasma sur les espèces réactives du plasma et sur les effluents de gravure.**

- Influence du pourcentage initial d'oxygène dans la phase gazeuse.

La Figure IV-33 représente l'évolution des espèces réactives du plasma en fonction du pourcentage d'oxygène introduit dans la phase gazeuse. Ces évolutions d'espèces ont été obtenues à partir des profils en énergie des différentes masses considérées.



a)

b)

**Figure IV-33 : Evolution des espèces (a) majoritaires et (b) minoritaires présentes dans la phase gazeuse quand un substrat d'oxyde est utilisé en fonction du pourcentage d'oxygène introduit dans le réacteur.**

Une augmentation du pourcentage d'oxygène conduit à une diminution de ClO<sup>+</sup> au profit de O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>+</sup> et Cl<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, la concentration de Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> ne semblant pas être affecté. Les concentrations d'O<sup>+</sup> et de Cl<sup>+</sup> très infimes tendent également à augmenter.

Le Tableau IV-7 résume la contribution des différents produits de gravure de la résine en fonction du pourcentage initial d'oxygène introduit dans la phase gazeuse. Les pourcentages du Tableau IV-7 ont été obtenu à partir de l'analyse des spectres de masse et de la relation [2].

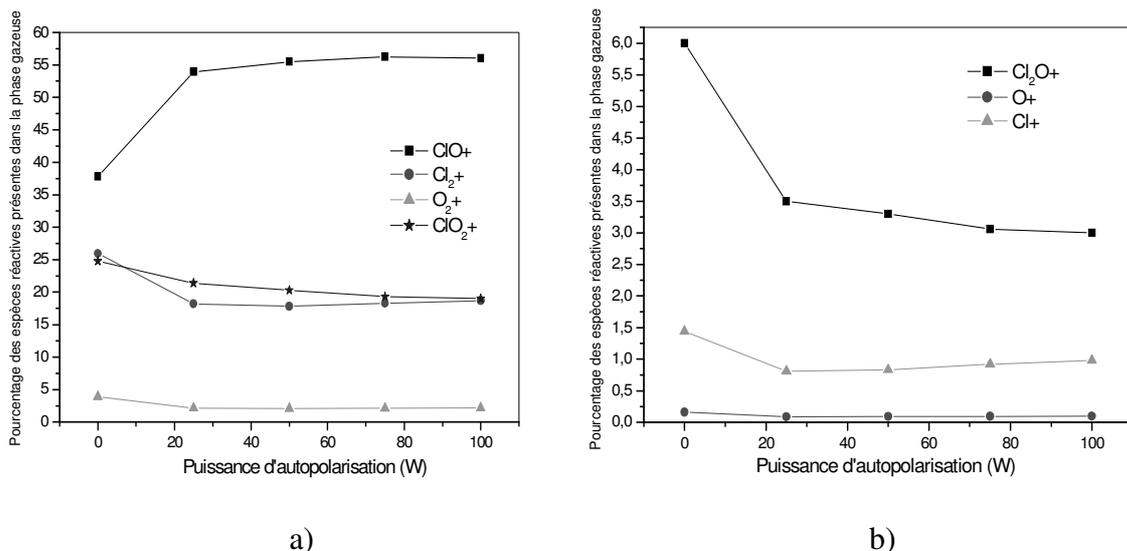
	0% d'O <sub>2</sub>	10% d'O <sub>2</sub>	30% d'O <sub>2</sub>	50% d'O <sub>2</sub>	70% d'O <sub>2</sub>
CO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup> (%)	1	6	11	15	20
COCl <sup>+</sup> (%)	2	25	40	47	56
C <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	2	6	4	4	3
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	95	63	45	34	21

**Tableau IV-7 : Evolution de la nature des produits de gravure de la résine en fonction du pourcentage d'O<sub>2</sub> introduit dans le réacteur.**

Il apparaît clairement que la nature des produits de gravure évolue en fonction du pourcentage d'oxygène introduit dans le réacteur. Les produits du type  $C_xH_yCl_z$  qui représentent 63% des produits de gravure à 10% d'oxygène dans la phase gazeuse ne constituent plus que 21% des produits de gravure à 70% d'oxygène. En parallèle, les produits du type CO passent de 6 % à 20% des produits de gravure et ceux du type  $COCl$  de 25% à 56% quand la concentration d'oxygène passe de 10% à 70%. Ceci montre que l'action de l'oxygène dans la gravure de la résine est favorisée lorsqu'on augmente la concentration d'oxygène introduit dans le réacteur, ce qui en somme est tout à fait logique. Or, la gravure de la résine par l'oxygène conduit à la formation de produits plus volatils que la gravure par le chlore, ce qui conduit à des vitesses de gravure plus élevées.

- Influence de la puissance d'autopolarisation.

La Figure IV-34 montre l'évolution des espèces ioniques présentes dans le plasma selon la puissance d'autopolarisation appliquée au substrat.



**Figure IV-34 : Evolution des espèces (a) majoritaires et (b) minoritaires présentes dans la phase gazeuse quand un substrat d'oxyde est utilisé en fonction de la puissance d'autopolarisation appliquée au substrat.**

Mis à part le point particulier à puissance d'autopolarisation nulle, on retrouve les résultats observés pour la chimie  $HBr/O_2$ , à savoir que les concentrations des différentes espèces réactives n'évoluent pas avec la puissance d'autopolarisation qui n'a d'effet que sur l'énergie des ions qui bombardent le substrat.

Si l'on s'intéresse aux produits issus de la gravure de la résine selon la puissance d'autopolarisation appliquée au substrat (résultats donnés dans le Tableau IV-8), on s'aperçoit qu'une augmentation de l'énergie des ions n'a pas de réel effet sur la nature des produits de gravure sauf pour le point particulier à 0W où la concentration des espèces du type  $CO_xH_y$  et

## CHAPITRE IV : ETUDE DE PROCEDES DE REDUCTION DE COTE RESINE

COCl sont largement majoritaires par rapport aux produits  $C_xH_yCl_z$ . Pour les autres puissances bias, COCl et les produits  $C_xH_yCl_z$  sont présents dans les mêmes proportions.

	0W	25 W	50W	100W
$CO_xH_y^+$ (%)	25	10	11	10
$COCl^+$ (%)	61	37	40	40
$C_xO_yCl_z^+$ (%)	2	5	4	4
$C_xH_yCl_z^+$ (%)	12	48	45	44

Tableau IV-8 : Evolution de la nature des produits de gravure de la résine en fonction de la puissance d'autopolarisation du substrat.

- Influence de la puissance source.

La Figure IV-35 présente l'évolution des espèces réactives du plasma en fonction de la puissance source.

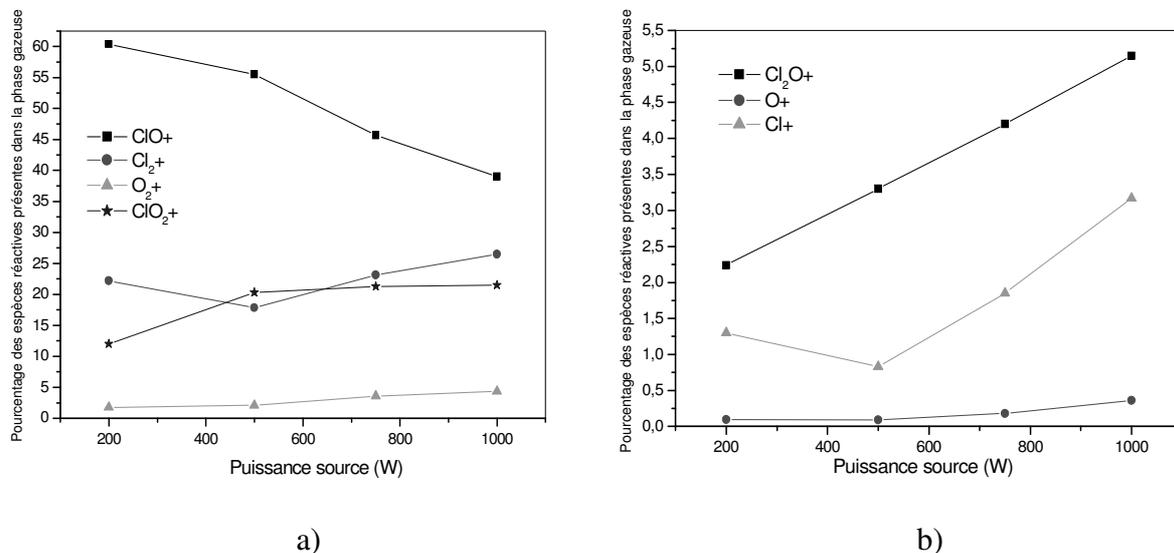


Figure IV-35 : Evolution des espèces (a) majoritaires et (b) mineures présentes dans la phase gazeuse quand un substrat d'oxyde est utilisé en fonction de la puissance source.

Une augmentation de la puissance source conduit à une diminution de ClO<sup>+</sup> au profit de O<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup>, O<sup>+</sup> et Cl<sub>2</sub>O<sup>+</sup>.

Le Tableau IV-9 donne la contribution des différents produits de gravure de la résine en fonction de la puissance source appliquée :

	200W	500 W	750W	1000W
$CO_xH_y^+$ (%)	6	11	12	14

## CHAPITRE IV : ETUDE DE PROCÉDES DE REDUCTION DE COTE RESINE

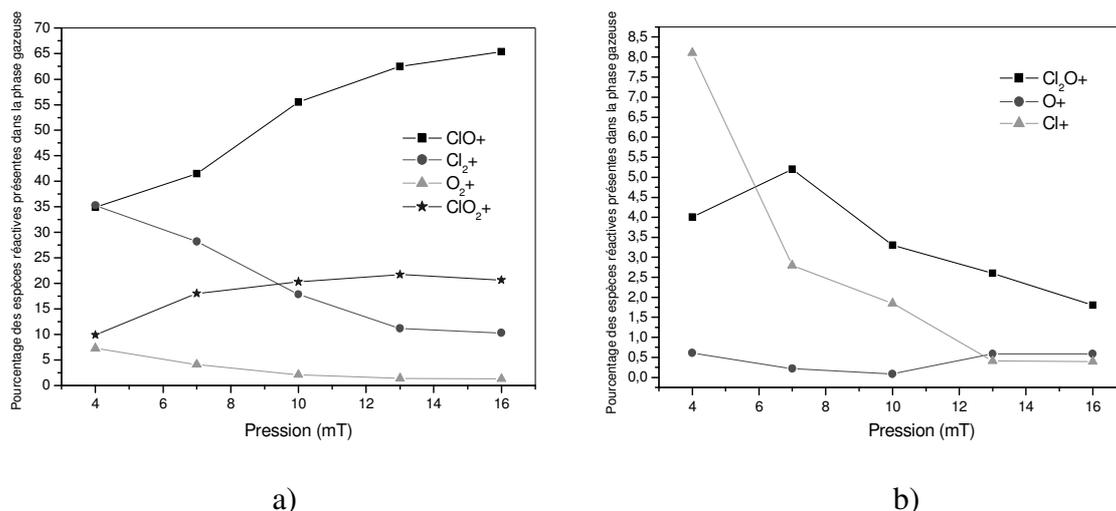
COCl <sup>+</sup> (%)	31	40	47	49
C <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	4	4	3	3
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	59	45	38	34

**Tableau IV-9 : Evolution de la nature des produits de gravure de la résine en fonction de la puissance source.**

Il semble qu'une augmentation de la puissance source soit corrélée à une augmentation des contributions des produits du type CO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> et COCl au détriment des produits C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>. Ceci est cohérent avec une augmentation de O<sup>+</sup> et O<sub>2</sub><sup>+</sup> dans la phase gazeuse avec la puissance source (Figure IV-35), qui sont les espèces à l'origine de la formation de produits de gravure tels que CO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> et COCl.

- Influence de la pression.

La Figure IV-36 donne l'évolution des espèces réactives du plasma présentes sur substrat de SiO<sub>2</sub> en fonction de la pression dans le réacteur.



**Figure IV-36 : Evolution des espèces (a) majoritaires et (b) minoritaires présentes dans la phase gazeuse quand un substrat d'oxyde est utilisé en fonction de la pression.**

Une augmentation de la pression résulte en une augmentation de la contribution de ClO<sup>+</sup> et ClO<sub>2</sub><sup>+</sup> et une diminution de toutes les autres espèces.

Le Tableau IV-10 donne la contribution des différents produits de gravure de la résine en fonction de pression dans le réacteur :

	4mT	7mT	10mT	16mT
CO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup> (%)	18	13	11	10
COCl <sup>+</sup> (%)	41	43	40	31
C <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	3	3	4	5
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub> <sup>+</sup> (%)	38	41	45	54

**Tableau IV-10 : Evolution de la nature des produits de gravure de la résine en fonction de la pression avec une chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.**

Une augmentation de la pression semble favoriser la formation des produits du type  $C_xH_yCl_z$  au détriment de  $COCl$  et  $CO_xH_y$ , ce qui semble cohérent avec une diminution légère de  $O^+$  et  $O_2^+$  dans la phase gazeuse avec l'augmentation de pression.

### c) Premières conclusions sur la chimie $Cl_2/O_2$

De manière générale, nous avons pu constater que les conditions plasma qui défavorisent la formation de l'ion majoritaire  $ClO^+$  (augmentation de  $O_2$ , de la puissance source et diminution de la pression) sont celles pour lesquelles les vitesses de gravure verticale sont les plus élevées. Une diminution de la contribution de l'ion  $ClO^+$  s'accompagne en général d'une augmentation de celles de  $O^+$  et  $O_2^+$ .

Les produits issus de la gravure de la résine sont pour la plupart chlorés (en moyenne, 80% des produits de gravure contiennent au moins un atome de chlore), montrant bien que le chlore joue un rôle non négligeable dans les mécanismes de gravure.

Une corrélation simple entre vitesse de gravure latérale et nature des produits issus de la gravure de la résine peut être établie. Les conditions plasma qui favorisent la formation des produits du type  $COCl$  et  $COH_x$  au détriment des produits  $C_xH_yCl_z$  sont celles pour lesquelles les vitesses de gravure latérale sont les plus élevées. Comme déjà mentionné, les espèces du type  $C_xH_yCl_z$  sont moins volatiles que celles du type  $COH_x$  et sont donc plus susceptibles de se déposer sur les flancs des motifs de résine, venant ainsi gêner la gravure latérale de la résine.

## IV.3. Conclusion.

A partir d'analyses XPS et de spectrométrie de masse, nous avons pu mieux comprendre les mécanismes de gravure impliqués dans les procédés de réduction de cote résine utilisant comme chimies de plasma  $HBr/O_2$  et  $Cl_2/O_2$ .

Les vitesses de gravure (verticales et latérales) plus élevées avec la chimie  $HBr/O_2$  qu'avec la chimie  $Cl_2/O_2$  peuvent être expliquées par la réactivité plus faible du brome vis à vis de la résine que celle du chlore.

En effet, avec la chimie  $HBr/O_2$ , l'oxygène atomique est la principale espèce qui grave la résine : ceci a été démontré par les analyses XPS qui révèlent une faible proportion de brome (inférieure à 10%) dans les couches réactives formées sur les motifs de résine, ainsi que par les expériences de spectrométrie de masse qui montrent qu'en moyenne 40% des produits de gravure de la résine sont issus de la gravure de la résine par l'oxygène contre 22% par le brome. Or, l'oxygène atomique est de loin l'espèce la plus réactive vis à vis du carbone de la résine et conduit de manière spontanée à la formation de produits de gravure du type  $CO, CO_2$ . C'est ainsi que nous observons par XPS des couches réactives très fines (inférieures au nm) sur les motifs de résine avec la chimie  $HBr/O_2$ , révélatrices de la spontanéité de la réaction.

Dans le cas de la chimie  $Cl_2/O_2$ , l'oxygène et le chlore atomiques sont les principales espèces réactives. Les analyses XPS ont effectivement révélées que les couches réactives formées sur les motifs de résine sont composées d'au moins 40% de chlore, et la spectrométrie de masse nous a montré que 45% des produits de gravure de la résine sont du type  $C_xH_yCl_z$ , c'est-à-dire qu'ils sont issus de la gravure de la résine par le chlore.

La gravure de la résine avec la chimie  $Cl_2/O_2$  résulte d'une compétition entre l'oxygène et le chlore atomiques pour les sites d'adsorption sur la surface de la résine. Ce qui entraîne que le chlore moins réactif que l'oxygène vis à vis de la résine vient gêner l'attaque que de celui-

ci. Les analyses XPS révèlent par ailleurs que les couches réactives formées sur les motifs de résine ont une épaisseur de l'ordre de 2nm, exprimant le caractère moins spontanée de la réaction qu'avec une chimie HBr/O<sub>2</sub> où les couches sont inférieures au nm. C'est ainsi que la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> conduit à des vitesses de gravure plus faibles que la chimie HBr/O<sub>2</sub>.

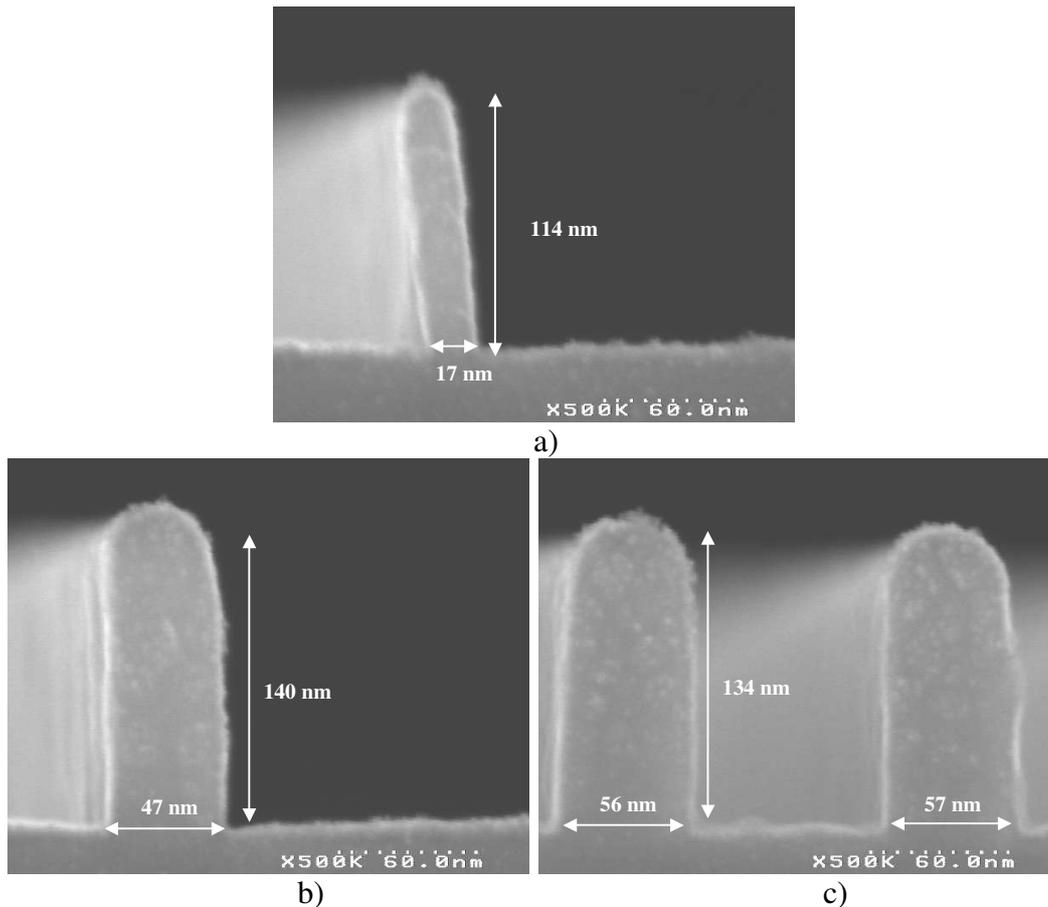
Pour comprendre l'impact des paramètres plasma sur les vitesses de gravure, les analyses XPS et de spectrométrie de masse nous ont été également très utiles. Pour les deux chimies étudiées, l'évolution des vitesses de gravure latérale en fonction des paramètres plasma peut être expliquée de la même manière.

Les analyses de spectrométrie de masse ont montré que les conditions plasma qui favorisent la formation de produits de gravure à base d'halogènes (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Br<sub>z</sub> avec la chimie HBr/O<sub>2</sub> et C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) dans la phase gazeuse au détriment de produits du type CO, CO<sub>2</sub> conduisent à des vitesses de gravure latérales plus faibles (par ex. : quand on diminue le pourcentage d'oxygène introduit dans le réacteur ou la puissance source, et quand on augmente la puissance bias ou la pression). En effet, ces produits plus lourds et moins volatils sont susceptibles de se re-déposer sur les flancs de la résine ralentissant ainsi les vitesses de gravure latérales. Cette hypothèse est confirmée par les analyses XPS réalisés avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> qui révèlent une augmentation de l'épaisseur des couches réactives formées sur les flancs de la résine, ainsi qu'une augmentation de la proportion de chlore dans ces couches quand les vitesses de gravure latérales sont plus faibles.

Nous avons adapté nos connaissances sur les procédés de réduction de cote résine développés sur une résine 248 nm sur une lithographie à faisceaux d'électrons aux dimensions nominales plus agressives.

La Figure IV-37 montre le résultat obtenu avec une chimie HBr/O<sub>2</sub> pour un motif isolé de dimension initiale 50 nm, un motif isolé de dimension initiale 75nm et un motif dense de dimension initiale de 75 nm.

En 30 secondes, la ligne isolée de 50 nm a été érodée de 33 +/-3 nm, celle de 75 nm de 28 +/-3 nm et les lignes denses de 18 +/-3 nm. Cette chimie de réduction de cote résine conduit à une vitesse de gravure latérale supérieure dans les lignes isolées que dans les lignes denses, et génère un CD<sub>microloading</sub> d'environ 10 nm.



**Figure IV-37 : Profil de motifs de résine après 30s d'exposition à un procédé de réduction de cote résine utilisant les conditions plasma suivantes : HBr 70 sccm / O<sub>2</sub> 30sccm/Autopolarisation : 10W/ Source : 300W/pression : 10mT (a) pour un motif isolé de dimension initiale de 50nm ; (b) pour un motif isolé de dimension initiale de 75nm (c) pour un réseau de ligne de dimension initiale de 75nm.**

Nous avons donc réalisé un motif de résine de dimension inférieure à 20 nm grâce à une étape de réduction de cote résine. L'objectif suivant est de transférer ces nouvelles dimensions dans les couches sous-jacentes du dispositif avec un contrôle dimensionnel meilleur que 10% de la dimension du motif de résine après réduction de cote résine (soit 1.7 nm pour la ligne de 17 nm), ainsi que de réduire le CD<sub>microloading</sub>

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

---

- 1 **H.J. Levinson,**  
« *Principles of lithography* »,  
published by SPIE press, (2001).
- 2 **M.D. Levenson, N.S. Viswanathan, R.A. Simpson,**  
« *Improving Resolution Photolithography with a phase shifting Mask* »,  
IEEE Trans. Elect. Dev., **ED-29**,1828, (1993).
- 3 **Laurent Pain,**  
« *Etudes des couches photosensibles à tonalité positive et développement humide pour la lithographie avancée en UV profonds (248nm)* »,  
Thèse de doctorat de l'INPG, Grenoble, (1992).
- 4 **S.R. Cain, F.D. Egitto, and F. Emmi,**  
“*Relation of polymer structure to plasma etching behavior: Role of atomic fluorine*”,  
J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 1578, (1986).
- 5 **F.D. Egitto, V. Vukanovic, F. Emmi, and R.S. Horwath,**  
“*Plasma etching of organic materials I. Polyimide in O<sub>2</sub>-CF<sub>4</sub>*”,  
J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 893, (1985).
- 6 **D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, and M. Bonvalot,**  
“*High density plasma etching of low k dielectric polymers in oxygen-based chemistries*”,  
J. Vac. Sci. Technol. **B19** ,447, (2001).
- 7 **T. Chevolleau,**  
« *Etude des mécanismes de gravure du silicium à basse température par un faisceau plasma de SF<sub>6</sub> extrait d'une source d'ions à décharge micro-onde.* »,  
Thèse de doctorat de l'université de Nantes, (1998).
- 8 **A. Tserepi, W. Schwarzenbach, J. Derouard, and N. Sadeghi,**  
“*Kinetics of F atoms and fluorocarbon radicals studied by threshold ionization mass spectrometry in a microwave CF<sub>4</sub> plasma*”,  
J. Vac. Sci. Technol. **A15** ,3120, (1997).
- 9 **W. Schwarzenbach, A. Tserepi, J. Derouard, and N. Sadeghi,**  
“*Mass spectrometric Detection of F atoms and CF<sub>x</sub> radicals in CF<sub>4</sub> plasmas*”,  
Jpn. J.Appl. Phys. **36**, 4644, (1997).
- 10 **G. Cunge, R.L. Inglebert, O. Joubert, and L. Vallier,**  
“*Ion flux composition in HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> chemistries in industrial high-density plasmas.*”,  
J. Vac. Sci. Technol. **B20** ,2137, (2002).

- 11 **Y. Wang and J.K. Olthoff,**  
“ *Ion energy distributions in inductively coupled radio-frequency discharges in argon, nitrogen, oxygen, chlorine and their mixtures.*”,  
J.Appl. Phys. **85**, 6358, (1999).
  
- 12 **E. Kawamura, V. Vahedi, M.A. Lieberman and C.K. Birdsall,**  
“ *Ion energy distributions in RF sheaths; review, analysis and simulation*”,  
Plasma sources Sci. technol. **8**, (1999).



# Chapitre V

## Etude des différentes étapes d'un procédé de gravure grille.

Ce chapitre est destiné à l'étude des différentes étapes de gravure grille (les procédés d'ouverture BARC, d'ouverture masque dur et de gravure grille).

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons tenté d'expliquer la perte ou le gain de contrôle dimensionnel observés lors des différents procédés étudiés. Pour ce faire, nous avons réalisé deux types d'études:

- une étude de contrôle dimensionnel à partir d'observations MEB qui nous renseigne sur les performances de notre procédé en terme de vitesses et profil de gravure.

- une étude basée sur des analyses XPS utilisant le protocole expérimental développé au Chapitre III, section III.1 qui nous informe sur les modifications du masque en résine (érosion latérale ou formation de couches) durant l'exposition au plasma de gravure.

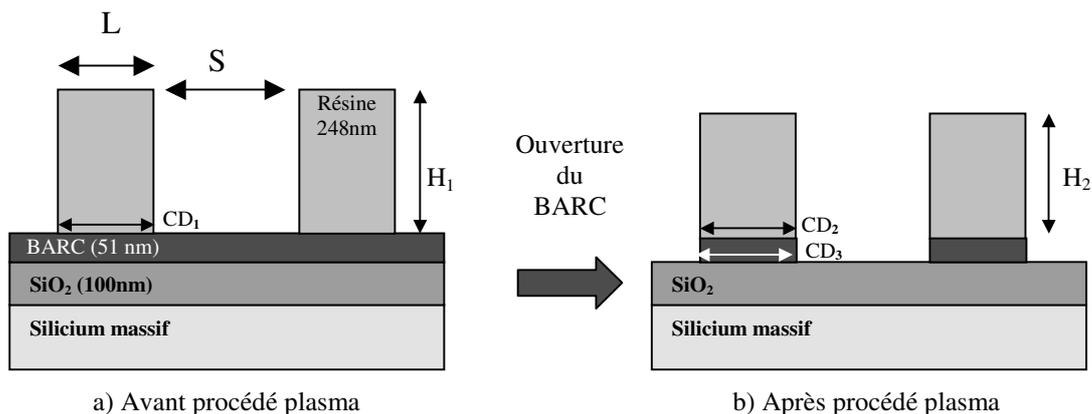
A partir de ces deux études, nous avons pu déterminer l'impact des modifications du masque sur le procédé de gravure.

Dans une deuxième partie, nous avons utilisé le protocole expérimental développé au Chapitre III, section III.2 pour déterminer l'état de surface des parois de notre réacteur après chaque étape du procédé de gravure grille. Cette étude nous a permis de déterminer la composition chimique des couches qui se forment sur les parois du réacteur, et de savoir si ces couches peuvent avoir un impact sur l'étape de gravure suivante.

## V.1. Impact du masque en résine sur le contrôle dimensionnel des différentes étapes d'un procédé de gravure grille.

### V.1.1. Procédés d'ouverture BARC

L'étude des procédés d'ouverture BARC a été réalisée sur des plaquettes de silicium du même lot présentant l'empilement décrit Figure V-1.



**Figure V-1 : Schéma de principe de l'ouverture du BARC. L représente la dimension initiale de la ligne, S l'espace entre les lignes. Les cotes  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $CD_1$ ,  $CD_2$ ,  $CD_3$  représente les dimensions mesurées à partir des observations MEB avant et après procédé d'ouverture BARC.**

La lithographie 248 nm utilise le masque XPS décrit Chapitre II (section II.3.). Les zones du masque utilisées pour réaliser les études de procédés en terme de contrôle dimensionnel et vitesses de gravure sont celles constituées de réseaux de lignes de dimension  $L = 300\text{ nm}$  et dont les espaces entre les lignes sont respectivement  $S = 300$  et  $800$  nm. Ces deux types de zones nous permettent d'évaluer l'impact du facteur d'aspect sur les procédés de gravure. L'épaisseur initiale de résine avant gravure étant de  $420$  nm, les zones ayant des espaces entre les lignes supérieurs à  $400$  nm peuvent être considérées comme des zones constituées de lignes dites « isolées », c'est-à-dire des zones dont la gravure n'est que peu affectée par le facteur d'aspect.

Les cotes indiquées sur la Figure V-1 sont celles qui ont été mesurées à partir de photos MEB réalisées avant et après gravure. Les dimensions obtenues à partir des observations MEB ( $H_1$ ,  $H_2$ ,  $CD_1$ ,  $CD_2$ ,  $CD_3$ ) sont données à  $\pm 4$  nm. Pour réaliser les photos de la résine avant gravure, une des puces de la plaque de silicium qui va être gravée est protégée du plasma par un morceau de silicium collé par du Capton sur la puce. Les dimensions obtenues pour chaque puce de référence ( $H_1$  et  $CD_1$ ) et pour chaque région de la puce ( $L = 300$  nm et  $S = 300$ , ou  $800$  nm) sont reproductibles et la dispersion des mesures est dans l'incertitude de la mesure MEB.

Une comparaison de  $CD_1$  et  $CD_2$  permet de déterminer si le motif de résine a subi une modification de sa dimension pendant le procédé de gravure (si  $CD_2 - CD_1 < 0$ , alors la résine est érodée latéralement pendant le procédé de gravure, et si  $CD_2 - CD_1 > 0$ , alors il y a formation d'un dépôt sur les flancs de la résine).

## CHAPITRE V : ETUDE DES ETAPES D'UN PROCÉDE DE GRAVURE GRILLE

La différence  $H_1-H_2$  permet de déterminer la consommation verticale de la résine durant l'ouverture BARC.

La différence  $CD_3-CD_2$  nous donne une information sur la qualité de l'anisotropie de gravure. Un profil de gravure parfaitement anisotrope correspond à une différence  $CD_3-CD_2$  nulle.

Finalement, la différence  $CD_3-CD_1$ , appelée  $CD_{\text{bias}}$ , est le paramètre important qui caractérise le procédé d'ouverture BARC, puisqu'elle définit le contrôle dimensionnel du procédé d'ouverture BARC. En effet, le but des différentes étapes de gravure grille est de transférer sans perte de contrôle dimensionnel la dimension  $CD_1$  dans les différentes couches à graver afin que la dimension de la grille de silicium à la fin du procédé complet soit  $CD_1$  à  $\pm 10\%$ .

Les chimies de plasma utilisées pour graver le BARC, qui est un composé organique sont souvent à base d'oxygène ou de gaz fluorocarbonés. Il est difficile de trouver des chimies d'ouverture BARC qui soient sélectives vis à vis du masque en résine qui est un polymère organique au même titre que le BARC.

Deux premiers procédés ont été élaborés dans un réacteur à source capacitive (MERIE, applied materials) :

Procédé 1 (MERIE) :  $CF_4$  (100 sccm) / Puissance source: 700 W/ Pression: 50 mT/ champ magnétique : 20 Gauss / **13.6s**

Procédé 2 (MERIE):  $O_2$  (18 sccm) /  $N_2$  (30 sccm) / Puissance source: 100W / Pression 25mT / champ magnétique : 20 Gauss/ **29s**

Les photos MEB de la Figure V-2 montrent le profil de gravure obtenu après ouverture BARC selon la chimie plasma utilisée pour la zone  $L=300\text{ nm}$  et  $S=300\text{ nm}$ .

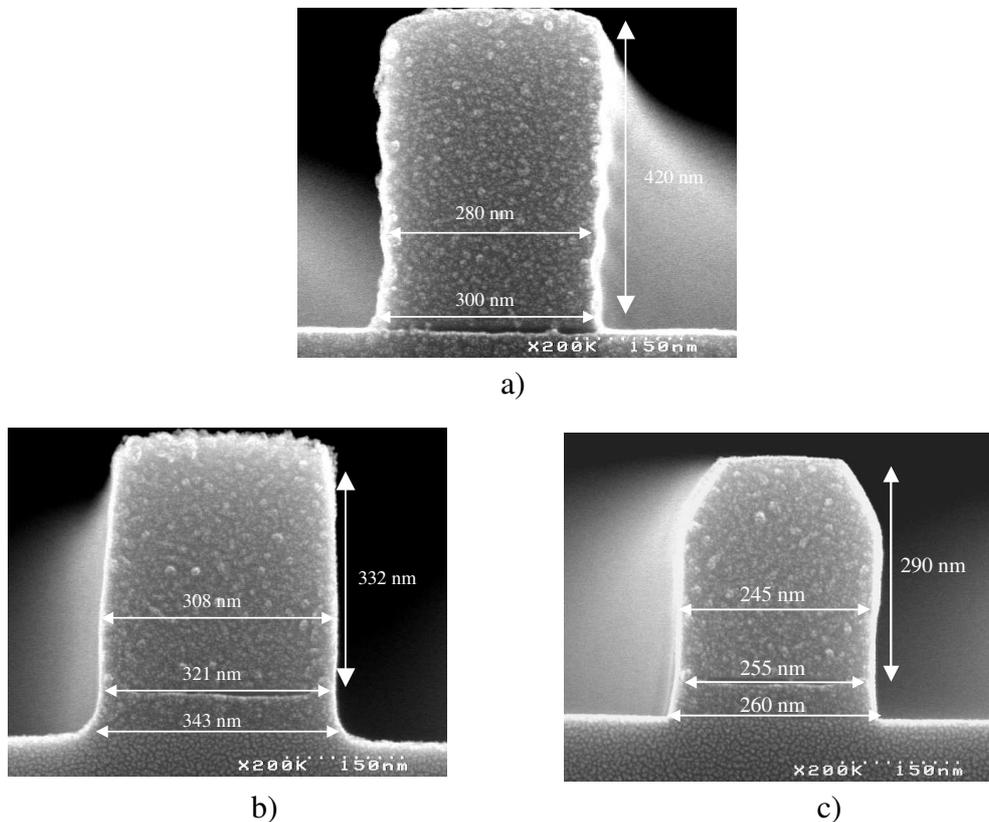
Le Tableau V-1 donne les résultats en terme de vitesse de gravure et de contrôle dimensionnel pour ces deux procédés.

	$CF_4$		$O_2/N_2$	
	L=300nm S=300nm	L=300nm S=800nm	L=300nm S=300nm	L=300nm S=800nm
Vitesse de gravure verticale de la résine (nm/s)	5.4	5.4	4.4	4.4
Vitesse de gravure verticale du BARC (nm/s)	3.1	3.1	1.7	1.7
Sélectivité : Vitesse BARC/Vitesse résine	0.6	0.6	0.4	0.4
Perte (-) ou gain de CD (+) de la résine durant l'ouverture BARC : ( $CD_2-CD_1$ en nm)	+21	+36	-45	-50
$CD_3-CD_2$ (nm)	22	22	20	19

**Tableau V-1 : Etude du contrôle dimensionnel des procédés de gravure d'ouverture BARC développés dans le réacteur MERIE**

La chimie à base de  $CF_4$  est presque deux fois plus rapide pour ouvrir le BARC que la chimie  $O_2/N_2$ , et elle est également plus sélective vis à vis du masque résine. Cette chimie présente cependant l'inconvénient d'être peu sélective vis à vis de l'oxyde de silicium sous-jacent qui se grave essentiellement à partir de chimies fluorocarbonées, alors que la chimie  $O_2/N_2$  n'attaque pas l'oxyde. Ceci peut être observé sur les photos de la Figure V-2 qui montrent une légère gravure de l'oxyde de silicium avec la chimie  $CF_4$ , alors qu'avec la chimie  $O_2/N_2$ , la surface de l'oxyde est non rugueuse, indiquant qu'il n'a pas été affecté par le

plasma. L'arrêt de la gravure avec la chimie  $\text{CF}_4$  est donc plus difficile à contrôler. De plus, la gravure du BARC avec la chimie  $\text{CF}_4$  est dépendante du facteur d'aspect car nous avons constaté que le BARC est gravé plus rapidement dans les zones isolées ( $S=800\text{nm}$ ) que dans les réseaux denses. Par conséquent, quand les zones denses sont ouvertes, l'oxyde de silicium est gravé dans les zones isolées. Ceci peut être très gênant pour avoir un bon contrôle dimensionnel à la fois dans les zones isolées et les zones denses pour la suite des étapes de gravure.



**Figure V-2: Profil de gravure obtenu après ouverture BARC (b) avec une chimie  $\text{CF}_4$ , (c) avec une chimie  $\text{O}_2/\text{N}_2$  pour la même zone du masque XPS  $L=300\text{nm}$  et  $S=300\text{nm}$ , la lithographie initiale étant celle de la figure (a)**

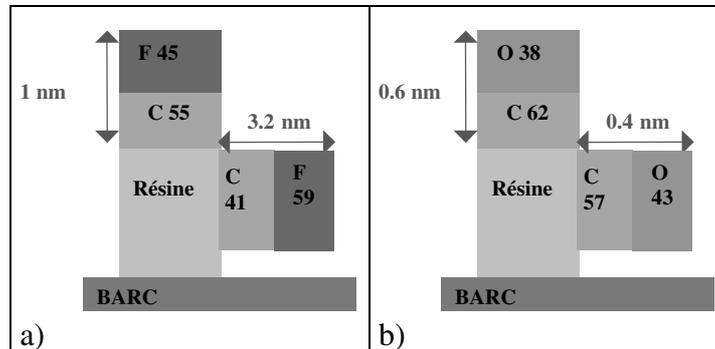
Quant à l'anisotropie de gravure, les deux procédés présentent une différence ( $\text{CD}_3-\text{CD}_2$ ) de l'ordre de 20 nm, qui ne semble pas dépendre du facteur d'aspect, ou sinon, la dépendance est comprise dans l'erreur de la mesure ( $\pm 8\text{nm}$ ) (cf. Tableau V-1).

La question qui se pose aux vues de ces premiers résultats est : comment est générée la pente dans le BARC ?

D'après les photos de la Figure V-2, il apparaît clairement que le masque en résine est modifié différemment selon la chimie plasma utilisée : un plasma à base de  $\text{CF}_4$  semble élargir le motif de résine, alors que le plasma  $\text{O}_2/\text{N}_2$  tend apparemment à diminuer la dimension du motif de résine.

Les mesures effectuées sur des photos MEB réalisées avant et après gravure et reportées dans le Tableau V-1 confirment cette observation. Ce tableau indique qu'avec la chimie  $\text{CF}_4$ , il y a formation d'un dépôt sur les flancs de la résine (de l'ordre de 15 nm de chaque côté des flancs) qui semble d'autant plus épais que l'espace entre les lignes augmentent, alors que la chimie  $\text{O}_2/\text{N}_2$  tend à réduire d'une quarantaine de nanomètres la dimension du motif de résine.

Des analyses XPS utilisant la méthodologie exposée au chapitre III (section III.1.2) ont permis la caractérisation des couches réactives qui se sont formées sur les sommets et les flancs des motifs de résine de la zone L= 300 nm et S=300nm pendant l'ouverture BARC avec les deux chimies étudiées, les résultats étant exposés Figure V-3.



**Figure V-3 : Détermination de la nature chimique et de l'épaisseur des couches réactives formées sur le sommet et les flancs des motifs de résine pendant un procédé d'ouverture BARC utilisant (a) une chimie CF<sub>4</sub>, (b) une chimie O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.**

Les analyses XPS montrent que la nature et l'épaisseur des couches réactives qui se forment sur les motifs de résine sont complètement différentes d'une chimie à l'autre. Une chimie CF<sub>4</sub> conduit à la formation d'une couche fluorocarbonée au sommet et sur les flancs de la résine relativement épaisses (3.2 nm sur les flancs), alors qu'une chimie O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> conduit à la formation de couches réactives très fines (<1nm) essentiellement constituée de carbone et d'oxygène. Les couches réactives très fines observées en chimie O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> sont typiques d'une gravure spontanée où l'espèce réactive adsorbée (ici l'oxygène) réagit instantanément pour former des produits de gravure volatils (ici du type CO, CO<sub>2</sub>). La nature et l'épaisseur des couches réactives déterminées sur les flancs de la résine sont en bon accord avec les observations MEB qui prévoient une gravure latérale de la résine avec la chimie O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et un dépôt sur les flancs de la résine en chimie CF<sub>4</sub>.

Dans le cas de la chimie CF<sub>4</sub>, nous avons réalisé des analyses XPS dans deux régions du masque qui présentent les mêmes dimensions de lignes de résine (L=300 nm) mais des espaces entre lignes différents (S=300 nm dans un cas, et 200 nm dans l'autre). La nature chimique des couches réactives observées par XPS sur les motifs de résine est identique pour ces deux régions, mais l'épaisseur de la couche mesurée sur les flancs diffère. Le Tableau V-2 montre que la couche fluorocarbonée déposée sur les flancs de la résine pendant une ouverture BARC en CF<sub>4</sub> dépend du facteur d'aspect : une augmentation du facteur d'aspect (i.e. quand l'espace entre les lignes diminuent) conduit à une diminution de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse d'un dépôt sur les flancs de la résine, car les mécanismes de dépôt dépendent de l'angle de collection des espèces neutres responsables du dépôt (ici CF<sub>x</sub>) qui augmente avec l'espace entre les lignes.

Régions	Epaisseur (Å)
L= 300 nm ; S = 300 nm	32
L= 300 nm ; S= 200 nm	17

**Tableau V-2 : Epaisseur (mesurée par XPS) des couches réactives formées sur les flancs des motifs de résine après ouverture BARC en CF<sub>4</sub> selon la zone analysée du masque XPS.**

## CHAPITRE V : ETUDE DES ETAPES D'UN PROCÉDE DE GRAVURE GRILLE

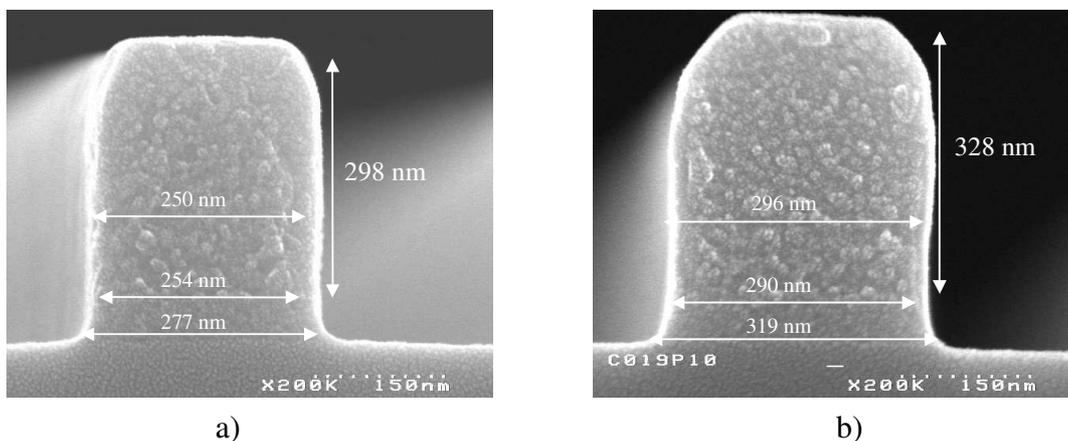
A travers ce premier exemple, nous avons montré qu'il est possible de corrélérer les résultats des analyses XPS avec les performances du procédé de gravure du BARC. Les analyses XPS confirment les observations MEB qui montrent la formation d'un dépôt de polymère sur les flancs de la résine avec une chimie  $CF_4$  et l'érosion latérale du motif de résine avec une chimie  $O_2/N_2$ .

Deux autres procédés d'ouverture BARC mis au point dans la DPS, réacteur à source inductive ont également été étudiés :

Procédé 3 :  $CF_4$  (70 sccm) / Puissance source: 1500 W/ Puissance bias: 100 W Pression: 4 mT/41s

Procédé 4 :  $O_2$  (20 sccm) /  $Cl_2$  (40 sccm) / Puissance source: 360 W/ Puissance bias: 140 W Pression: 4 mT/20s

Les résultats en terme de profil de gravure peuvent être observés sur les photos MEB de la Figure V-4 et les résultats en terme de vitesses de gravure pour ces deux procédés sont résumés dans le Tableau V-3.



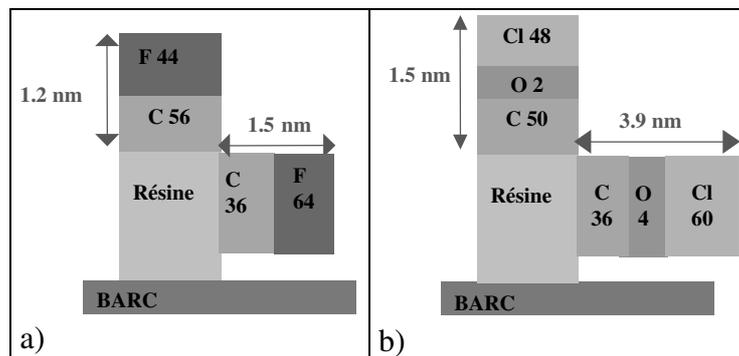
**Figure V-4 : Profil de gravure obtenu après ouverture BARC dans la DPS (a) avec une chimie  $CF_4$ , (b) avec une chimie  $O_2/Cl_2$  pour la même zone du masque XPS L=300 nm et S=300 nm.**

	$CF_4$		$O_2/Cl_2$	
	L=300nm S=300nm	L=300nm S=800nm	L=300nm S=300nm	L=300nm S=800nm
Vitesse de gravure verticale de la résine (nm/s)	2.9	2.9	3.9	3.9
Vitesse de gravure verticale du BARC (nm/s)	1.2	1.2	2.6	2.6
Sélectivité : Vitesse BARC/Vitesse résine	0.4	0.4	0.7	0.7
Perte (-) ou gain de CD (+) de la résine durant l'ouverture BARC : ( $CD_2-CD_1$ ) en nm	-26	-33	+2	+21
$CD_3-CD_2$ (nm)	23	21	28	32

**Tableau V-3 : Etude du contrôle dimensionnel des procédés de gravure d'ouverture BARC développés dans le réacteur DPS.**

Dans les conditions plasma du procédé 3, la chimie à base de  $CF_4$  présente une vitesse de gravure du BARC très faible, et des sélectivités vis à vis de la résine et de l'oxyde relativement mauvaises, alors que la chimie  $Cl_2/O_2$  présentent les meilleures sélectivités parmi les quatre procédés. Cependant, l'ouverture BARC avec la chimie  $Cl_2/O_2$  semble conduire au profil de gravure le moins anisotrope parmi les quatre procédés étudiés ici, car la différence  $CD_3-CD_2$  mesurée avec cette chimie est de l'ordre de 30 nm alors qu'elle est de l'ordre de 20 nm avec les autres procédés.

Des analyses XPS sur la zone  $L= 300$  nm et  $S= 300$  nm ont été réalisées pour caractériser les modifications engendrées sur les sommets et les flancs des motifs de résine durant les ouvertures BARC réalisées dans la DPS. La Figure V-5 compare les couches réactives obtenues pour les deux procédés 3 et 4.



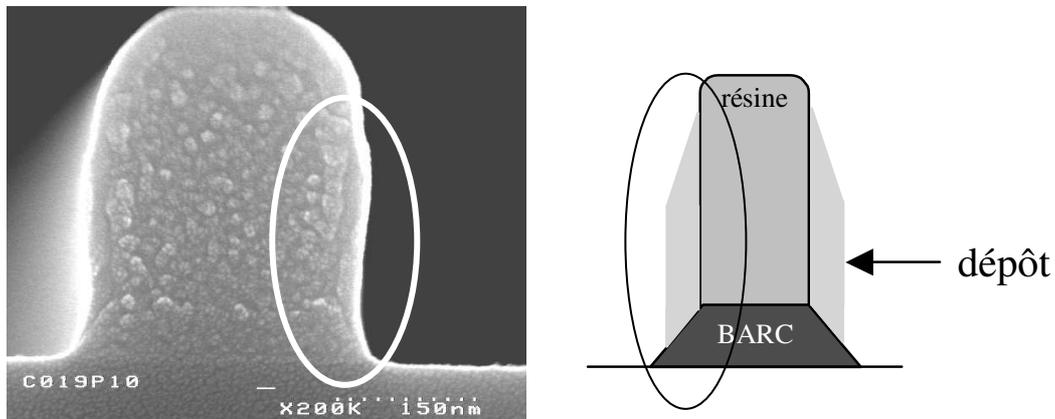
**Figure V-5 : Détermination de la nature chimique et de l'épaisseur des couches réactives formées sur le sommet et les flancs des motifs de résine pendant un procédé d'ouverture BARC dans la DPS utilisant (a) une chimie  $CF_4$ , (b) une chimie  $O_2/Cl_2$ .**

Alors que la chimie fluorocarbonée du procédé 1 développé dans la MERIE conduisait à la formation de couches fluorocarbonées relativement épaisses sur les flancs, la chimie  $CF_4$  du procédé 3 aboutit à la formation de couches fluorocarbonées relativement fines (de l'ordre du nm) sur les flancs de la résine.

La chimie  $Cl_2/O_2$  conduit à la formation de couches réactives très riches en chlore et presque trois fois plus épaisses qu'avec la chimie  $CF_4$ . L'épaisseur mesurée sur les flancs des motifs de résine dépend du facteur d'aspect car dans la zone  $L= 300$  nm et  $S=200$  nm, les analyses XPS mesure une épaisseur de couche perturbée de 3.3 nm (non montré ici), inférieure à celle mesurée dans la zone  $L= 300$  nm et  $S=300$  nm.

Les analyses XPS prévoient que la chimie  $CF_4$  conduit à l'érosion latérale du masque en résine alors, que la chimie  $O_2/Cl_2$  aboutit à la formation de couche chloro-carbonée sur les flancs de la résine. Ceci est cohérent avec les mesures réalisées à partir des photos MEB et regroupées dans le Tableau V-3. En effet, d'après les observations MEB, la chimie  $CF_4$  du procédé 3 conduit à une érosion latérale du motif de résine d'une vingtaine de nanomètre, alors que la chimie  $O_2/Cl_2$  aboutit à un élargissement du motif de résine de 11 à 37 nm selon le facteur d'aspect.

Dans la région  $L=300\text{nm}$  et  $S=800\text{nm}$ , là où le facteur d'aspect est le plus petit, le dépôt qui se forme sur les flancs des motifs de résine peut nettement être visualisé, comme le montre sur la Figure V-6.



**Figure V-6 : Profil de gravure obtenu après ouverture BARC en  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  dans la région  $L=300\text{nm}$  et  $S=800\text{nm}$ . La formation d'un dépôt sur les flancs de la résine est clairement visible. L'épaisseur du dépôt est estimée à 20 nm sur chaque flanc de la résine.**

### Conclusion

Dans tous les cas étudiés, le procédé d'ouverture BARC conduit à une perte d'anisotropie d'une vingtaine de nanomètres. Cette perte d'anisotropie est attribuée aux modifications du masque en résine lors de l'exposition au plasma de gravure. Ces modifications peuvent être de deux natures :

- soit il y a formation d'un dépôt sur les flancs de la résine, comme avec la chimie  $\text{CF}_4$  développée dans la MERIE, et la chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  dans la DPS
- soit, il y a érosion latérale du motif de résine comme avec la chimie  $\text{CF}_4$  développée dans la DPS, et la chimie  $\text{N}_2/\text{O}_2$  dans la MERIE.

Ces modifications ont été mises en évidence par des mesures réalisées à partir de photos MEB et par des analyses XPS. Les épaisseurs mesurées par XPS ne nous donnent pas des valeurs absolues. En effet, dans le cas de la chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ , nous obtenons pour la zone  $L=300\text{nm}$  et  $S=300\text{nm}$ , une épaisseur de dépôt sur les flancs de la résine de 3,9 nm (cf Figure V-5 (b)) et nous mesurons sur la photo MEB relative à cette région une épaisseur de 11 nm (cf Figure V-4 (b)). Cependant, les analyses XPS nous permettent de déterminer l'influence du procédé de gravure sur les motifs de résine : des épaisseurs mesurées sur les flancs par XPS de l'ordre du nanomètre semblent être bien corrélées avec une érosion latérale du motif de résine, alors que des épaisseurs supérieures à 3 nm sont représentatives d'un dépôt.

Comme nous venons de le voir, une érosion latérale de la résine ou un dépôt sur ses flancs a un impact sur l'anisotropie de gravure du BARC, que l'on chiffre à une vingtaine de nanomètres dans les deux cas. Mais, ces modifications du masque en résine pendant la gravure n'ont pas du tout les mêmes conséquences sur les valeurs du  $\text{CD}_{\text{bias}}$ , c'est-à-dire sur le contrôle dimensionnel.

## CHAPITRE V : ETUDE DES ETAPES D'UN PROCÉDE DE GRAVURE GRILLE

Le Tableau V-4 donne les valeurs du  $CD_{\text{bias}}$  mesurées pour les quatre procédés dans les lignes denses et isolées.

	CF <sub>4</sub> (MERIE)		O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		CF <sub>4</sub> (DPS)		O <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub>	
	L=300nm S=300nm	L=300nm S=800nm	L=300nm S=300nm	L=300nm S=800nm	L=300nm S=300nm	L=300nm S=800nm	L=300nm S=300nm	L=300nm S=800nm
CD <sub>bias</sub> en nm (CD <sub>3</sub> -CD <sub>1</sub> )	+43	+58	-25	-31	-3	-12	+27	+53
Différence isolé-dense (nm)	15		6		9		26	

**Tableau V-4 :  $CD_{\text{bias}}$  mesurés dans des lignes dites denses (S=300 nm) et des lignes dites isolées (S=800nm) selon le procédé de gravure utilisé pour ouvrir le BARC**

L'utilisation de chimies qui conduisent à la formation d'un dépôt sur les motifs de résine est catastrophique pour le contrôle dimensionnel. Ces chimies conduisent à un gain de dimension de 27 à 58 nm selon les cas. Ce gain est la combinaison d'une perte de l'anisotropie lors de l'ouverture BARC ((CD<sub>3</sub>-CD<sub>2</sub>) d'environ 20 nm) et de l'élargissement de la dimension nominale du motif de résine du fait de la formation du dépôt sur les flancs de la résine mais aussi certainement sur les flancs du BARC. De plus, comme le mécanisme de dépôt est favorisé dans les lignes isolées (S=800nm) où l'angle de collection des espèces neutres responsables du dépôt est plus grand que dans des réseaux denses, le contrôle dimensionnel dans les lignes isolées est encore plus mauvais et se chiffre à plus de 50 nm. Ceci est inacceptable si l'on veut réaliser des grilles de transistor de dimensions ultimes.

Dans le cas de chimies qui gravent latéralement la résine, la dimension finale au pied du BARC est inférieure à la dimension nominale définie par la lithographie (valeurs négatives du  $CD_{\text{bias}}$ ).

Dans le cas de la chimie CF<sub>4</sub> développée dans la DPS, l'érosion latérale du motif de résine (CD<sub>2</sub>-CD<sub>1</sub>) compense presque la perte d'anisotropie de l'ouverture BARC (CD<sub>3</sub>-CD<sub>2</sub>). Ainsi, avec l'utilisation de ce procédé 3, la conservation de la dimension nominale définie par la lithographie est respecté à 3 nm près dans les lignes denses et à 12 nm près dans les lignes isolées.

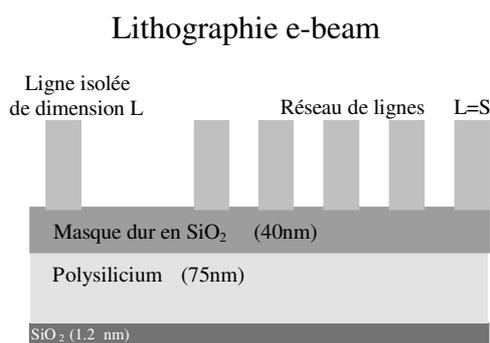
Dans le cas de la chimie O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, l'érosion latérale est plus importante que la perte d'anisotropie. Ceci a comme conséquence de diminuer d'une vingtaine de nanomètres la valeur de la dimension nominale. Ce procédé 2 combine à la fois un procédé d'érosion latérale de la résine et un procédé d'ouverture BARC et peut donc présenter un certain intérêt si l'objectif est de diminuer au maximum la dimension nominale.

En conclusion, il est préférable d'utiliser des chimies d'ouverture BARC qui ont tendance à éroder latéralement le motif de résine plutôt que celles qui conduisent à un dépôt. D'une part, ces chimies présentent l'avantage de mieux préserver la dimension nominale, voire de la diminuer dans le cas de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Rappelons qu'une diminution de la dimension nominale devient intéressant dans notre contexte, puisque le moyen actuel pour réaliser des grilles de transistors de dimensions ultimes est la réduction en dimension du masque en résine.

D'autre part, elles conduisent à des différences de gravure entre lignes denses et lignes isolées qui sont moins importantes qu'avec des chimies qui passivent les flancs de la résine et qui sont fortement dépendantes du facteur d'aspect.

## V.1.2. Procédés d'ouverture masque dur.

Dans cette étude, nous avons développé deux procédés d'ouverture masque dur dans le réacteur à couplage inductif (DPS) sur des plaques de silicium présentant l'empilement décrit Figure V-7. La lithographie utilisée pour les études de contrôle dimensionnel est une lithographie e-beam dont le motif comporte des lignes de résine de 9 largeurs différentes : 50 nm, 75 nm, 100 nm, 125 nm, 150 nm, 175 nm, 200 nm, 250 nm, et 300 nm. Pour chaque dimension, les structures de résine sont une ligne isolée et un réseau de 5 lignes denses espacées de la taille de la ligne. Une étude de contrôle dimensionnel a donc pu être menée pour des motifs isolés et des motifs denses.



**Figure V-7 : Schéma de l'empilement utilisé pour les études d'ouverture masque dur. La lithographie utilisée est une lithographie à faisceaux d'électrons, dont le motif est constitué de lignes de résine de neuf largeurs L différentes ( $L = 50 \text{ nm}, 75 \text{ nm}, 100 \text{ nm}, 125 \text{ nm}, 150 \text{ nm}, 175 \text{ nm}, 200 \text{ nm}, 250 \text{ nm}$ , et  $300 \text{ nm}$ ). Pour chaque dimension, le motif est constitué d'une ligne isolée et d'un réseau de 5 lignes de dimension L espacées d'une dimension  $S=L$ .**

Les chimies usuellement utilisées dans les procédés d'ouverture masque dur en SiO<sub>2</sub> sont fluorocarbonées, la source de carbone apportée réagit avec l'oxygène de l'oxyde pour former des produits du type CO et le fluor avec le silicium pour former du SiF<sub>4</sub>.

Les conditions plasmas des deux procédés d'ouverture masque dur sont les suivantes :

Procédé 1: CF<sub>4</sub> (70 sccm)/Source : 1500W/Bias : 100W /Pression : 4mT/16s

Procédé 2 : CF<sub>4</sub> (20sccm)/ Ar (130 sccm)/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (4 sccm)/Source : 500W/Bias : 120W /Pression : 10mT/26s

Le procédé 1 a déjà été utilisé dans la section précédente pour ouvrir le BARC. C'est un procédé optimisé avant tout pour l'ouverture masque dur, et pas forcément adapté pour ouvrir le BARC (en effet, nous avons vu qu'avec cette chimie, le BARC de 51 nm est gravé en 41s). Mais, nous avons vu également que ce procédé conduit à un bon contrôle dimensionnel quand il est utilisé pour ouvrir le BARC (cf. Tableau V-4). De plus, il est intéressant de pouvoir enchaîner deux étapes de gravure de matériaux différents avec le même procédé.

Les résultats en terme de vitesses de gravure verticale de la résine et du masque dur pour ces deux chimies sont donnés dans le Tableau V-5.

	CF <sub>4</sub>	Ar/CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub>
Vitesse de gravure verticale de la résine (nm/s)	2.6	2
Vitesse de gravure verticale du masque dur (nm/s)	2.5	1.5
Sélectivité : Vitesse Masque dur /Vitesse résine	0.9	0.75

Tableau V-5 : Vitesses de gravure verticale de la résine et du masque dur pendant un procédé d'ouverture masque dur utilisant soit une chimie de CF<sub>4</sub> pur (procédé 1), soit un mélange Ar/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> (procédé 2).

Il est très difficile d'obtenir une bonne sélectivité masque résine/masque dur avec une chimie fluorocarbonée. La meilleure sélectivité est obtenue avec le procédé 1 utilisant une chimie pure de CF<sub>4</sub> (sélectivité : 0.9).

Les Figure V-8 et Figure V-9 montrent les profils de gravure obtenus après ouverture masque dur utilisant respectivement le procédé 1 (chimie CF<sub>4</sub>) et le procédé 2 (chimie Ar/CF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) pour des lignes isolées de 75 nm de dimension initiale et les réseaux associés, avant et après retrait de la résine avec un plasma d'oxygène.

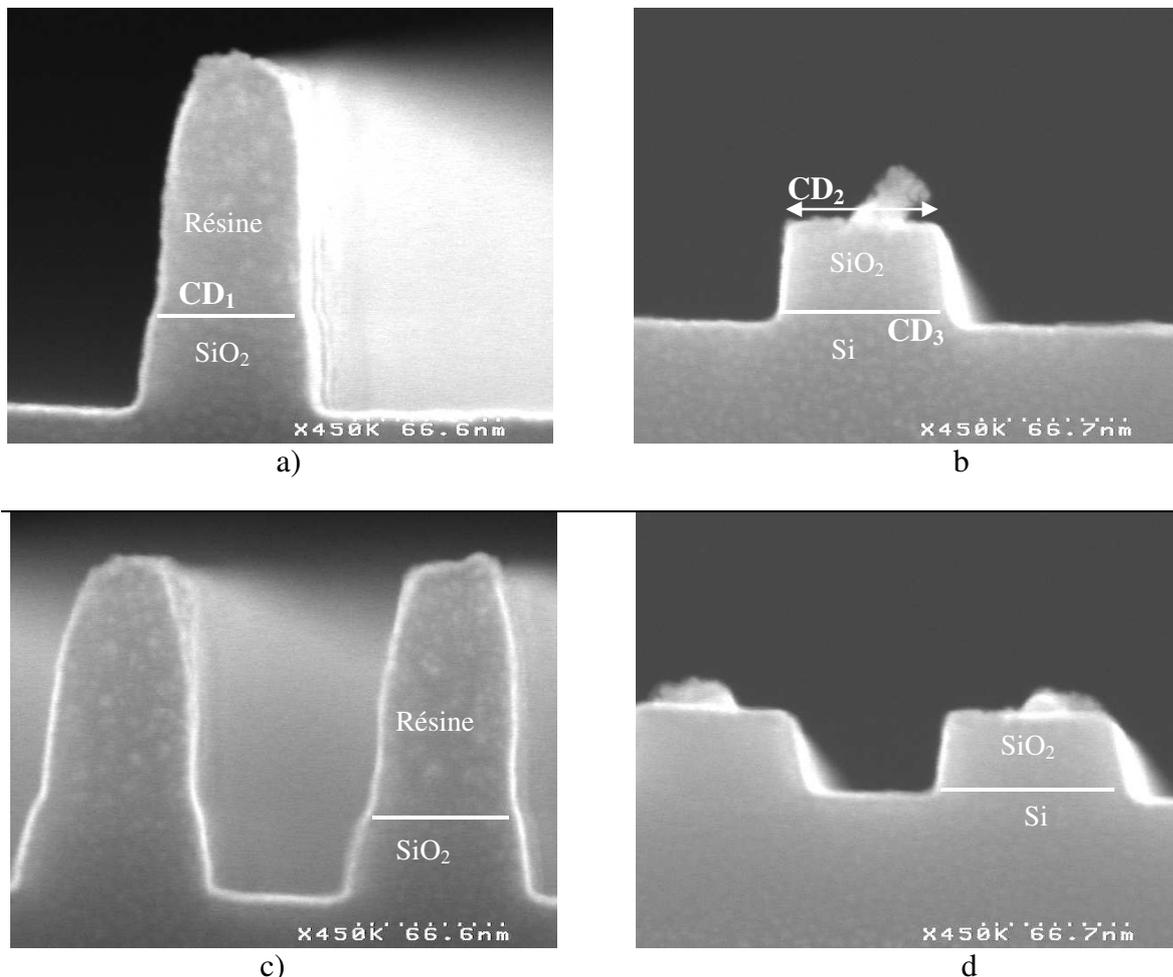
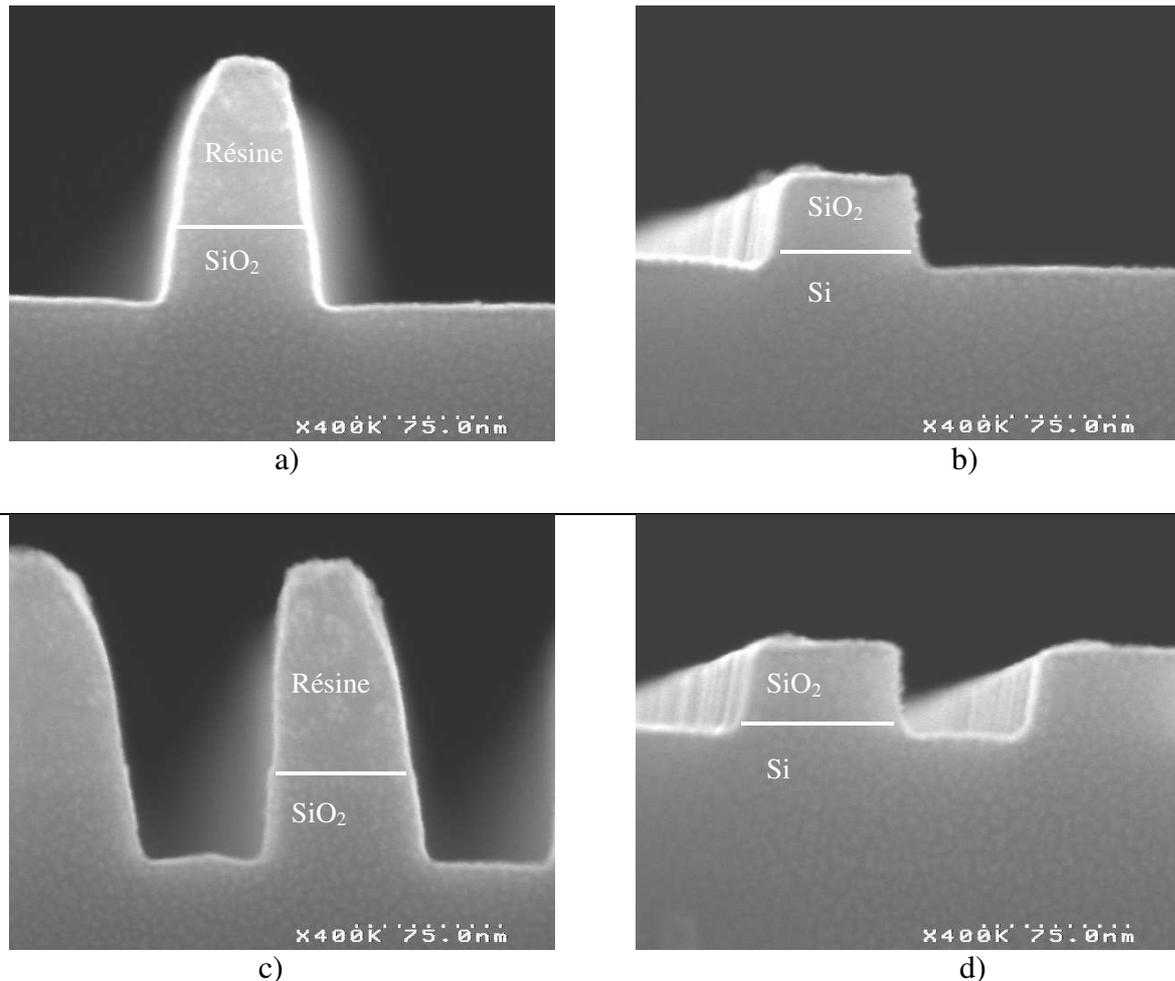


Figure V-8 : Photos MEB représentant la gravure du masque dur en SiO<sub>2</sub> utilisant le procédé CF<sub>4</sub> (70 sccm)/Source : 1500W/Bias : 100W /Pression : 4mT. Les photos a) et b) représentent respectivement l'ouverture masque dur pour une ligne isolée de dimension initiale de 75nm avant (a) et après retrait de la résine (b). Les photos c) et d) représentent respectivement l'ouverture masque dur pour un réseau de lignes de dimension 75nm, avant (c) et après retrait de la résine (d).



**Figure V-9: Photos MEB représentant la gravure du masque dur en  $\text{SiO}_2$  utilisant le procédé  $\text{CF}_4$  (20sccm)/ Ar (130 sccm)/ $\text{CH}_2\text{F}_2$  (4 sccm)/Source : 500W/Bias : 120W /Pression : 10mT. Les photos a) et b) représentent respectivement l'ouverture masque dur pour une ligne isolée de dimension initiale de 75 nm avant (a) et après retrait de la résine (b). Les photos c) et d) représentent respectivement l'ouverture masque dur pour un réseau de lignes de dimension 75 nm, avant (c) et après retrait de la résine (d).**

Ces deux chimies d'ouverture masque dur présentent les mêmes caractéristiques : elles sont peu sélectives vis à vis du silicium sous-jacent et elles dépendent du facteur d'aspect (la gravure du masque dur est plus rapide dans les lignes isolées que dans les lignes denses). Ce qui explique pourquoi on observe sur les photos de la Figure V-9 (b) et (d) que le silicium est gravé dans les lignes isolées (b) alors que la gravure du  $\text{SiO}_2$  dans les denses vient de s'achever (d).

Nous avons estimé l'anisotropie de gravure de l'ouverture masque dur en calculant la différence entre la dimension au pied du motif de  $\text{SiO}_2$  (notée  $\text{CD}_3$ ) et la dimension au sommet du motif de  $\text{SiO}_2$  après retrait de la résine (notée  $\text{CD}_2$ ) (cf. photos de la Figure V-8 b). Cette différence, notée  $\text{CD}_{\text{anis}}$ . ( $=\text{CD}_3-\text{CD}_2$ ) a été calculée pour les motifs isolés et les motifs denses, pour le procédé 1 (cf. Figure V-10 a) et pour le procédé 2 (cf. Figure V-10 b)). Une bonne anisotropie de gravure correspond à un  $\text{CD}_{\text{anis}}$ . nul.

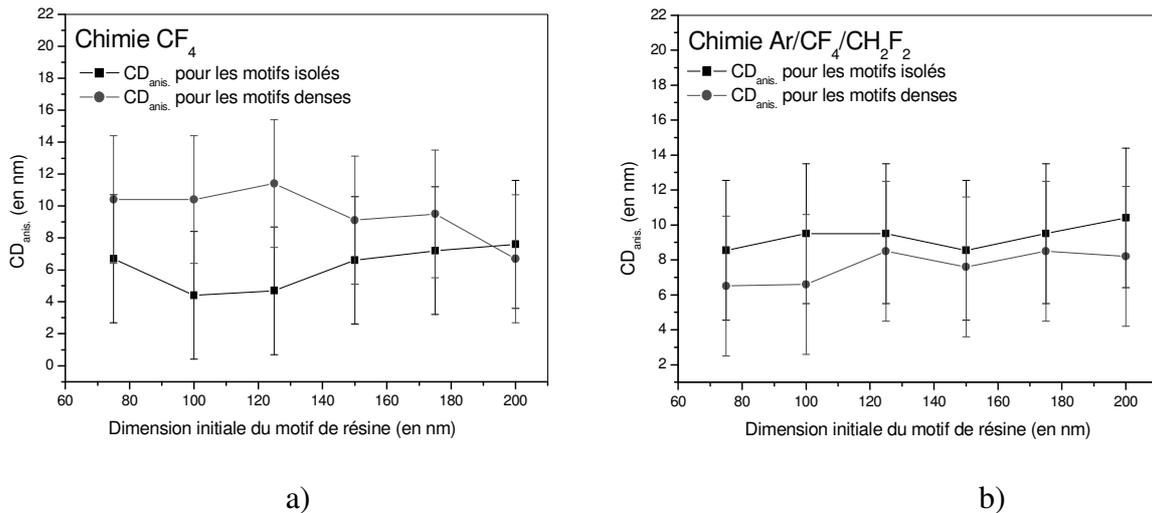


Figure V-10 : Evolution du CD<sub>anis.</sub> dans les lignes isolées et les lignes denses en fonction de la taille nominale de la ligne pour un procédé d'ouverture masque dur utilisant : a) le procédé 1 avec une chimie CF<sub>4</sub> ; b) le procédé 2 avec une chimie Ar/CF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

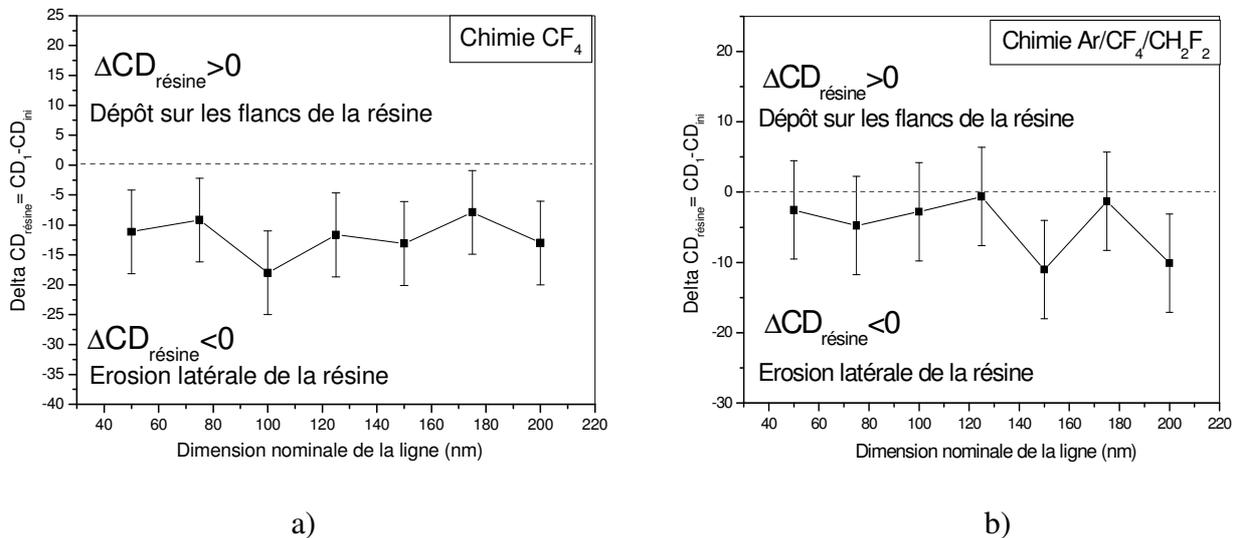
D'après la Figure V-10, nous mesurons un CD<sub>anis.</sub> moyen de 8 +/- 4nm dans les lignes isolées avec la chimie CF<sub>4</sub> et de 10 +/-4 nm dans les lignes isolées avec la chimie Ar/CF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Vu l'incertitude de la mesure MEB, il est difficile d'affirmer que la chimie CF<sub>4</sub> aboutit à une meilleure anisotropie de gravure que la chimie Ar/CF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

La valeur de CD<sub>anis.</sub> entre les lignes denses et les lignes isolées n'excède pas 2 nm avec les deux chimies. La chimie CF<sub>4</sub> semble conduire à une meilleur anisotropie de gravure dans les lignes isolées que dans les lignes denses, alors que le phénomène inverse est observé avec la chimie Ar/CF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

Nous avons cherché à comprendre l'origine de cette pente dans le profil du masque dur. Nous avons tout d'abord comparé la dimension au sommet du motif de SiO<sub>2</sub> avant (notée CD<sub>1</sub>, cf. Figure V-8 a)) et après (CD<sub>2</sub>, cf. Figure V-8 b)) retrait de la résine pour voir si une couche fluorocarbonée (qui se retire également avec un plasma d'oxygène) aurait pu se déposer sur les flancs du masque dur pendant la gravure engendrant ainsi une pente dans le profil de gravure. Nous avons trouvé des dimensions au sommet du masque dur avant et après retrait de la résine similaires, ce qui nous a permis de conclure que la perte d'anisotropie n'est pas due à la formation d'une couche sur les flancs du masque dur.

Il nous reste l'hypothèse d'une modification du masque en résine. Comme dans le cas de l'ouverture BARC, il se peut que la formation d'un dépôt sur les flancs de la résine ou l'érosion latérale du masque en résine soit responsable de la perte de contrôle dimensionnel de l'ouverture masque dur. Malheureusement, il est difficile de mesurer de manière fiable la variation en dimension du motif de résine pendant la gravure du masque dur, car il nous manque la donnée de la dimension avant gravure de la ligne de résine. Le problème réside dans la reproductibilité de la lithographie e-beam. Pour une dimension nominale visée de L nm, la lithographie e-beam imprime une ligne de résine de dimension L +/- 5nm. Par conséquent, d'une puce à l'autre, la dimension nominale d'un motif e-beam peut varier de 10 nm (Par exemple, une ligne isolée dont la dimension visée par la lithographie e-beam est de 75 nm peut avoir une dimension réelle comprise entre 70 et 80 nm). Si on prend comme dimension de référence (notée CD<sub>ini</sub>), la dimension visée par la lithographie e-beam et donnée à +/- 5 nm (CD<sub>ini</sub> = 50 nm, 75 nm, 100 nm, 125 nm, 150 nm, 175 nm, 200 nm, 250 nm, et 300 nm), et que l'on compare cette dimension à la dimension au pied de la ligne de résine mesurée

après ouverture masque dur ( $CD_1$ , cf. Figure V-8 a))(dimension donnée à  $\pm 2$ nm), on peut estimer la variation de la dimension des lignes isolées de résine pendant le procédé masque dur à  $\pm 7$ nm ( $\Delta CD_{résine} = CD_1 - CD_{ini}$ ).  $\Delta CD_{résine}$  a été calculée pour les lignes isolées dans le cas du procédé masque dur utilisant une chimie  $CF_4$  (cf. Figure V-11 a)) et celui utilisant une chimie  $Ar/CF_4/CH_2F_2$ .



**Figure V-11 : Variation  $\Delta CD_{résine}$  donnée à  $\pm 7$ nm de la dimension des lignes isolées de résine pendant l'ouverture masque dur utilisant a) une chimie  $CF_4$  ; b) une chimie  $Ar/CF_4/CH_2F_2$ .**

Sur la Figure V-11 a), nous mesurons un  $\Delta CD_{résine}$  négatif, ce qui signifie que la résine est érodée latéralement pendant l'ouverture masque dur utilisant une chimie  $CF_4$ . Ceci confirme les résultats obtenus lors de l'ouverture BARC utilisant les mêmes conditions plasma.

Avec la chimie  $Ar/CF_4/CH_2F_2$ , nous ne pouvons réellement conclure sur le type de modification subie par la résine durant l'ouverture masque dur, si modifications il y a. D'après les résultats obtenus sur la Figure V-11 b), il semble que si la résine est effectivement modifiée, c'est par une érosion latérale plutôt que par un dépôt. Mais les variations mesurées sont si faibles qu'il se peut très bien que le motif de résine n'ait subi aucune modifications.

Des analyses XPS utilisant le procédé expérimental décrit dans le chapitre III qui nous permet de caractériser les couches réactives formées sur les sommets et les flancs des motifs de résine ont été réalisées avec les conditions plasma du procédé 2 (cf. Figure V-12).

Les couches réactives obtenues sont des couches fluorocarbonées relativement similaires à celles obtenues avec un procédé d'ouverture BARC (ou masque dur) utilisant une chimie  $CF_4$  développée dans la DPS (Figure V-5 a) et les épaisseurs mesurées sur les flancs (1.4 nm) correspondent à une érosion latérale de la résine plus qu'à un dépôt. Ces analyses XPS tendent à confirmer que le procédé 2 d'ouverture masque dur conduit à une érosion du masque en résine.

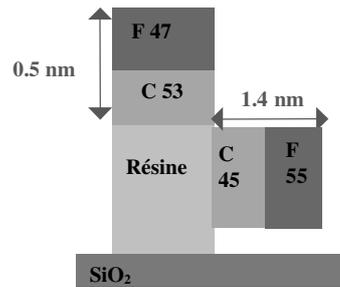


Figure V-12 : Détermination de la nature chimique et de l'épaisseur des couches réactives formées sur le sommet et les flancs des motifs de résine pendant un procédé d'ouverture masque dur utilisant les conditions plasma suivantes :  $CF_4$  (20scm)/ Ar (130 scm)/ $CH_2F_2$  (4 scm)/Source : 500W/Bias : 120W /Pression : 10mT.

Nous venons de montrer que les deux procédés d'ouverture masque dur utilisés ici conduisent à une érosion latérale du masque en résine, et que cette modification du masque pendant le procédé de gravure aboutit à une perte d'anisotropie de gravure.

Définissons maintenant le  $CD_{bias}$  comme la différence entre la dimension au pied du motif de  $SiO_2$  après gravure ( $CD_3$ , cf. Figure V-8 b), donnée  $\pm 2nm$  à la dimension initiale du motif de résine avant gravure ( $CD_{ini}$ , donnée  $\pm 5nm$ ). Ce paramètre est le paramètre important de cette étude puisqu'il caractérise le contrôle dimensionnel du procédé. La Figure V-13 représente l'évolution du  $CD_{bias}$  ( $=CD_3 - CD_{ini}$  donnée  $\pm 7nm$ ) pour les lignes denses et les lignes isolées selon la chimie d'ouverture masque dur utilisée.

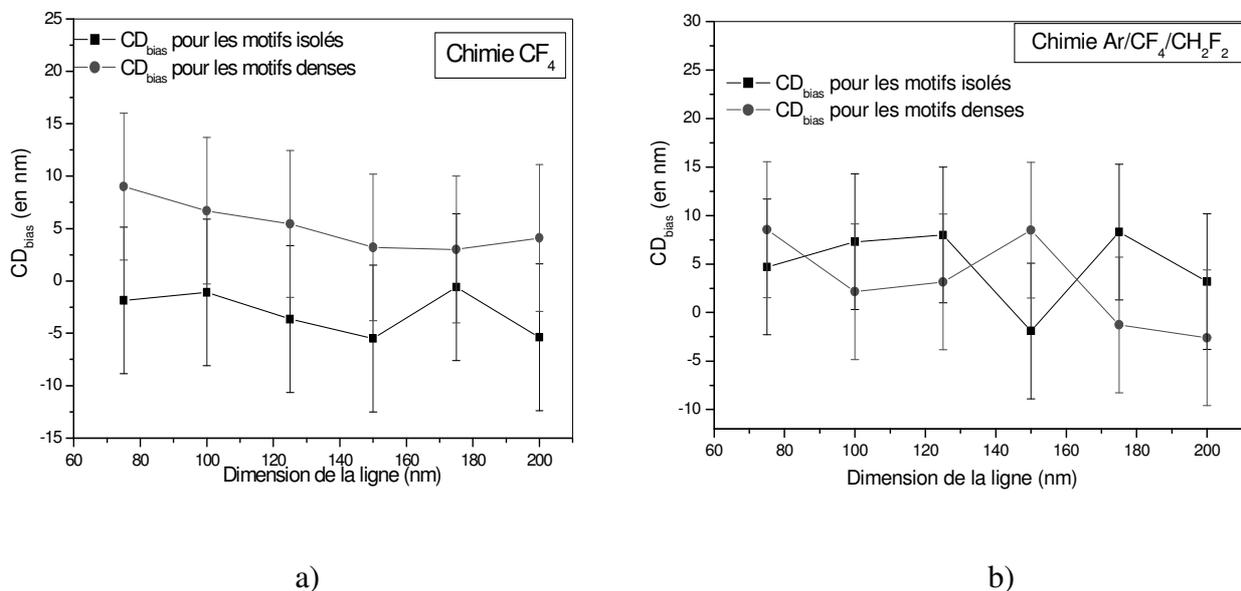


Figure V-13 : Evolution du  $CD_{bias}$  dans les lignes isolées et les lignes denses en fonction de la taille nominale de la ligne pour un procédé d'ouverture masque dur utilisant : a) le procédé 1 avec une chimie  $CF_4$  ; b) le procédé 2 avec une chimie  $Ar/CF_4/CH_2F_2$ .

La chimie  $CF_4$  conduit à un  $CD_{bias}$  moyen négatif de 4 nm dans les lignes isolées et d'un  $CD_{bias}$  moyen positif de 5 nm dans les lignes denses. Le  $CD_{bias}$  obtenu est en fait la résultante

de deux phénomènes : la modification du masque pendant la gravure ( $\Delta CD_{résine}$ ) et l'anisotropie de gravure ( $CD_{anis.}$ ),  $CD_{bias} = \Delta CD_{résine} + CD_{anis.}$ .

Dans les lignes isolées, l'érosion latérale de la résine compense largement la perte d'anisotropie, ce qui conduit à un  $CD_{bias}$  négatif. Par contre, dans les lignes denses, l'érosion latérale est moins importante et ne compense plus la perte d'anisotropie, aboutissant à un  $CD_{bias}$  positif de quelques nanomètres. Le  $CD_{microloading}$  est donc très important avec cette chimie et se chiffre à 9 nm environ.

Avec la chimie  $Ar/CF_4/CH_2F_2$ , nous pouvons estimer un  $CD_{bias}$  moyen de 6 nm dans les lignes isolées et de 4 nm dans les lignes denses. Avec cette chimie, les motifs de résine sont moins affectés par une érosion latérale pendant le procédé de gravure. C'est pourquoi le  $CD_{bias}$  est positif pour les lignes denses et isolées. Le microloading s'en trouve également minimisé.

Selon l'objectif, ces deux chimies d'ouverture masque dur peuvent être intéressantes.

Si l'on veut un procédé d'ouverture masque dur qui aboutit à un contrôle dimensionnel relativement similaire dans les lignes denses et les lignes isolées, on optera pour le procédé 2 avec la chimie  $Ar/CH_2F_2/CF_4$ .

Par contre, le procédé 1 devient intéressant si l'on veut assurer un meilleur contrôle dimensionnel dans les lignes isolées, plutôt que dans les lignes denses. En effet, dans la plupart des procédés de gravure (et surtout pour l'étape de gravure grille), le contrôle dimensionnel est meilleur dans les lignes denses que dans les lignes isolées (car les lignes denses sont moins affectées par des mécanismes de dépôt de couche de passivation). Pour assurer un contrôle dimensionnel identique dans les lignes denses et isolées lors d'un procédé de gravure grille complet, il peut donc être intéressant de combiner des étapes de gravure qui ont un impact différent dans les lignes denses et isolées.

### V.1.3. Procédés de gravure grille

Dans ce paragraphe, nous avons étudié le procédé de gravure grille indépendamment des procédés d'ouverture BARC et masque dur. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre d'introduction, ce procédé de gravure grille se déroule en trois étapes :

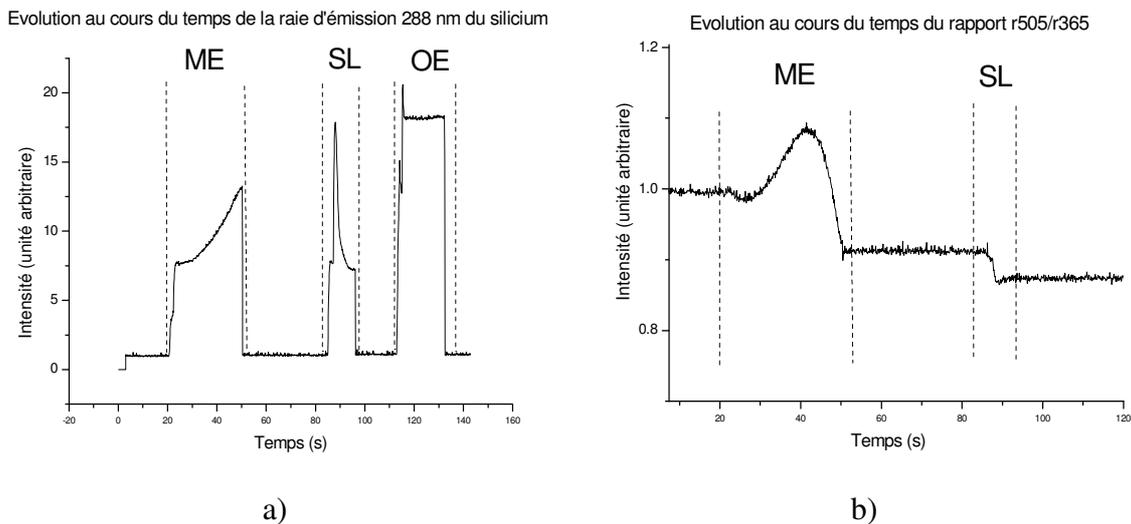
- L'étape de gravure principale qui consiste à graver les trois-quarts de la grille.
- L'étape d'atterrissage sur l'oxyde qui est une étape de gravure moins énergétique que l'étape précédente afin d'arriver sur l'oxyde en douceur pour ne pas le percer.
- L'étape de surgravure qui est une étape qui élimine les résidus de silicium encore présents sur l'oxyde de grille.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes surtout intéressés à l'étape de gravure principale qui est la plus importante des trois car c'est elle qui détermine l'anisotropie de gravure. Pour statuer au mieux sur la qualité de l'étape de gravure principale, nous avons préféré réaliser le procédé de gravure grille en entier, avec ces trois étapes, car avec la seule étape de gravure principale, la grille de silicium présente souvent un pied qui ne nous permet pas de conclure sur la qualité du procédé de gravure. Pour chaque expérience, les conditions plasmas des étapes d'atterrissage sur l'oxyde (SL) et de surgravure (OE) sont identiques :

SL : HBr 180 sccm /Cl<sub>2</sub> 30 sccm/O<sub>2</sub> 5 sccm/Pression : 30mT/Puissance source : 640W/puissance bias : 100W

OE : HBr 180 sccm /He-O<sub>2</sub> 7sccm/Pression : 65mT/Puissance source : 400W/puissance bias : 70W/15s

Pour pouvoir comparer un procédé à un autre, la durée de l'étape de surgravure est fixée à 15 s dans toutes les expériences, et les procédés de gravure principale et d'atterrissage sur l'oxyde sont arrêtés de manière reproductible grâce à la détection de fin d'attaque donnée par l'EyeD. Deux traces sont suivies au cours du temps de la gravure (cf. Figure V-14): celle du rapport des signaux d'interférométrie obtenus avec les longueurs d'onde 505 nm et 365 nm, r505/r365 (cf. Figure V-14 (a)), celle de la raie d'émission optique du silicium à 288 nm (cf. Figure V-14 (b)).



**Figure V-14 : Détection de fin d'attaque à partir de l'EyeD pour un procédé de gravure grille : (a) Utilisation d'un signal d'interférométrie, (b) Utilisation de l'émission optique de la raie du silicium à 288nm.**

Le rapport r505/r365 nous permet de décider à quel instant l'étape de gravure principale doit être arrêtée. Rappelons que lorsque ce signal n'oscille plus, cela indique que le silicium a été entièrement gravé. Il faut donc arrêter le procédé de gravure principale (ME) juste avant la fin de la dernière oscillation, lorsqu'il reste une dizaine de nanomètre à graver. Nous constatons effectivement sur la trace d'interférométrie que l'étape d'atterrissage sur l'oxyde termine effectivement la gravure et qu'ensuite le signal n'oscille plus (cf. Figure V-14 (a)). Pour arrêter l'étape d'atterrissage sur l'oxyde, il est préférable d'utiliser la raie d'émission optique à 288nm du silicium (cf. Figure V-14 (b)). Quand celle-ci commence à chuter brutalement, nous arrêtons le procédé (Cette raie chute car il n'y a plus de silicium à graver). Si pendant l'étape de surgravure (OE) le signal ne fluctue plus, alors la gravure a été arrêtée au bon moment. Remarquons que pendant l'étape de gravure principale, la raie d'émission du silicium augmente.

Les procédés de gravure grille ont été développés dans la DPS, équipée d'une source inductive. Ce type de réacteur haute densité est mieux adapté que la MERIE (source à couplage capacitif) pour optimiser un procédé de gravure grille, car il est capable de fournir un plasma dense à basse pression et est muni d'une polarisation indépendante de l'échantillon. Il permet ainsi d'avoir simultanément une cinétique de gravure élevée (importante production d'espèces actives et flux d'ions élevé) et un bon contrôle de l'énergie des ions.

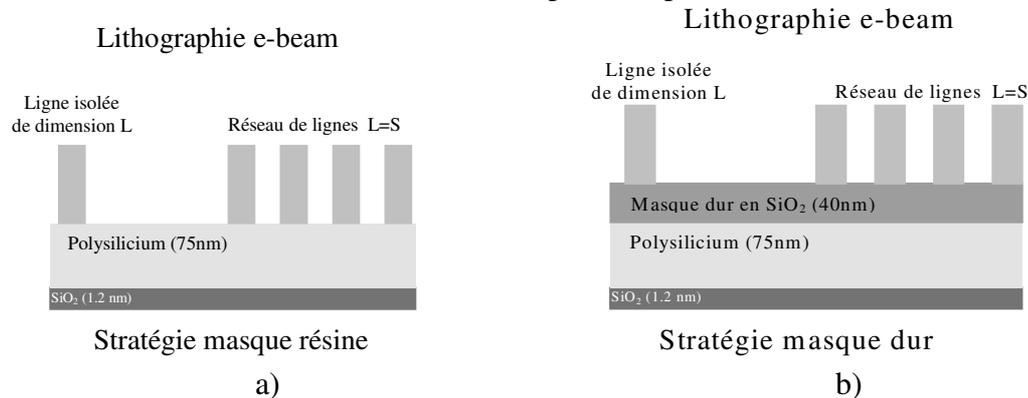
Une chimie plasma classiquement utilisée pour l'étape de gravure principale est un mélange d'HBr, de Cl<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub>. Les plasmas à base de gaz halogénés sont depuis longtemps utilisés pour graver le silicium. Le mécanisme de gravure du silicium avec des plasmas

chlorés ou bromés est une gravure réactive assistée par bombardement ionique<sup>1</sup>. Par conséquent, le chlore et le brome présentent l'avantage de ne pas réagir spontanément avec le silicium en absence de bombardement ionique<sup>2</sup> (contrairement au fluor), ce qui permet d'assurer l'anisotropie de gravure. De plus, les plasmas à base de chlore permettent d'obtenir des vitesses de gravure relativement élevées, pouvant atteindre 300 nm/mn<sup>3</sup>. Cependant, utilisé pur, ce gaz présente une faible sélectivité vis à vis de l'oxyde de grille et induit des distorsions dans les profils de gravure (microtrenching : une gravure plus rapide au pied des motifs)<sup>4</sup>. Un plasma d'HBr pur<sup>5,6,7</sup> conduit à des vitesses de gravure plus faibles (150 nm/mn), mais est plus sélectif vis à vis de l'oxyde de grille. Il engendre également des défauts dans le profil de gravure comme une gravure sous le masque.

Finalement, plusieurs travaux<sup>8,9</sup> ont montré que l'ajout d'oxygène dans un mélange d'HBr/Cl<sub>2</sub> permet d'améliorer la sélectivité vis à vis de l'oxyde de grille, de s'affranchir des défauts de gravure apparaissant avec les chimies à base d'halogène, et d'assurer une bonne anisotropie de gravure. En effet, dans le chapitre d'introduction, nous avons vu que l'ajout d'oxygène permet la formation d'une couche de passivation de type SiOCl<sub>x</sub> sur les flancs du silicium qui assure l'anisotropie de gravure.

Pour réaliser l'étude d'un procédé de gravure grille, deux types d'études ont été menés :

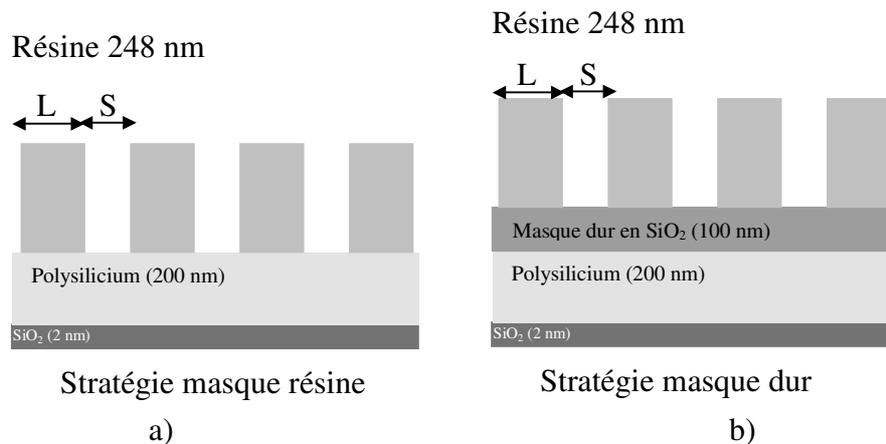
- des études de contrôle dimensionnel à partir de plaques de silicium présentant l'empilement décrit Figure V-15. L'utilisation d'une lithographie e-beam aux résolutions plus agressives que les lithographies optiques conventionnelles pour optimiser le procédé de gravure grille est nécessaire pour se mettre dans des conditions de réalisation de grilles sub-30nm. Après gravure, les plaques de silicium sont clivées afin d'être observées au MEB. Les études de contrôle dimensionnel ont été réalisées à partir de photos MEB.



**Figure V-15 : Empilement utilisé pour le développement d'un procédé de gravure grille (a) avec un masque résine, (b) avec un masque dur. La lithographie e-beam présente une série de lignes isolées et de réseaux dont la taille des lignes, L, est égale à l'espace entre les lignes, S. La dimension L peut avoir les dimensions suivantes : 50 nm, 75 nm, 100 nm, 125 nm, 150 nm, 175 nm, 200 nm, 250 nm et 300 nm**

- Des analyses XPS qui utilisent des plaques de silicium avec une lithographie 248 nm et le masque XPS décrit Chapitre II (cf. Figure V-16). Les études XPS utilisent l'analyse topographique chimique classique décrite dans le Chapitre II, section II.2.3.3. qui consiste à utiliser les analyses en mode parallèle pour obtenir des informations sur le sommet du masque et le fond des motifs et les analyses en mode perpendiculaire pour obtenir des informations sur le sommet et flancs du masque et le flanc du polysilicium de grille. L'utilisation d'un canon à électrons a également été nécessaire pour séparer les contributions provenant du masque isolant (résine ou dur) et du polysilicium conducteur. Ces analyses XPS nous ont

permis de déterminer les modifications du masque durant l'exposition au plasma ainsi que les couches de passivation pouvant se former sur les flancs du silicium.



**Figure V-16 : Empilement utilisé pour les analyses XPS destinées à l'étude du procédé grille, (a) avec un masque résine, L=300nm et S=300nm ; (b) avec un masque dur, L=300nm et S=200nm.**

Le premier aspect de l'étude du procédé de gravure grille a été de déterminer la stratégie la mieux adaptée pour la réalisation de grille sub-30 nm. Rappelons que deux stratégies ont été proposées dans le chapitre d'introduction : un procédé grille utilisant un masque résine et un autre utilisant un masque dur en SiO<sub>2</sub> (avant de commencer l'étude d'un procédé grille développé avec un masque dur, il est donc nécessaire d'ouvrir le masque dur avec une des chimies développées dans la section précédente et de retirer la résine par un plasma d'oxygène). Nous avons vu, aux paragraphes précédents concernant l'ouverture BARC et l'ouverture masque dur, que le masque joue un rôle important dans l'anisotropie de gravure et que ces modifications au cours de la gravure sont les principales responsables de la perte du contrôle dimensionnel. C'est pourquoi il est primordial de déterminer le type de masque à utiliser pour assurer le meilleur contrôle dimensionnel du procédé de gravure grille.

Le deuxième aspect de cette étude a été de développer des chimies de gravure principale qui aboutissent à un contrôle dimensionnel conforme avec les exigences de la roadmap silicium. Rappelons que pour une dimension nominale L définie par la lithographie, la roadmap autorise une déviation inférieure à +/- 10 % autour de L, après l'ensemble des étapes de lithographie et de gravure permettant d'élaborer la grille de transistor.

### V.1.3.1. Stratégie masque résine ou masque dur ?

Nous avons donc commencé notre étude en utilisant une chimie standard de gravure principale à base d'HBr, de Cl<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub>, que nous avons testé avec les deux types de masques : HBr (120 sccm) /Cl<sub>2</sub> (40 sccm)/O<sub>2</sub> (5 sccm)/Pression : 4mT/Puissance source : 250W/puissance bias : 120W.

Ce procédé a tout d'abord été testé avec un masque résine. Après gravure plasma, la plaque de silicium est clivée pour les observations MEB. Pour un même procédé, trois types d'échantillons sont préparés pour les observations au microscope :

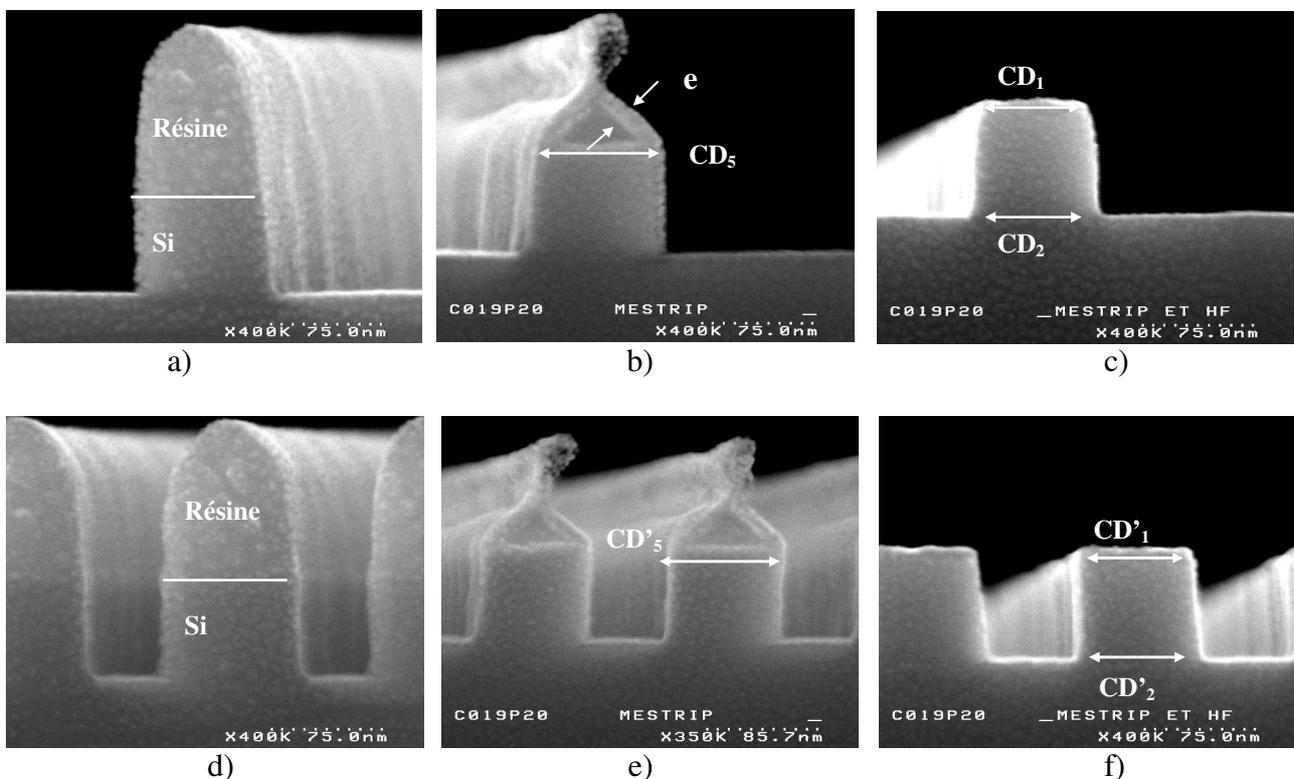
-un échantillon n°1 qui n'a subi aucun traitement,

-un échantillon n°2 qui a été soumis à un plasma d'oxygène dans le but de retirer le masque en résine.

-un dernier échantillon n°3 qui a été soumis à un plasma d'oxygène, ainsi qu'à un bain liquide d'acide fluorhydrique dont la propriété est d'attaquer les oxydes. Le but du bain liquide est donc de retirer les couches de passivation du type  $\text{SiOCl}_x$  susceptibles de se former sur le masque en résine et sur les flancs du silicium.

Une comparaison du premier et du deuxième échantillons nous donne des informations sur la gravure de la résine pendant le procédé de gravure grille et une comparaison des échantillons n°2 et n°3 nous renseigne sur les couches de passivations formées sur les flancs du silicium.

La Figure V-17 montre les résultats obtenus pour ces trois types d'échantillons pour une ligne isolée de 75 nm de dimension nominale et d'un réseaux de lignes dont l'espace entre les lignes est égal à la dimension de la ligne.

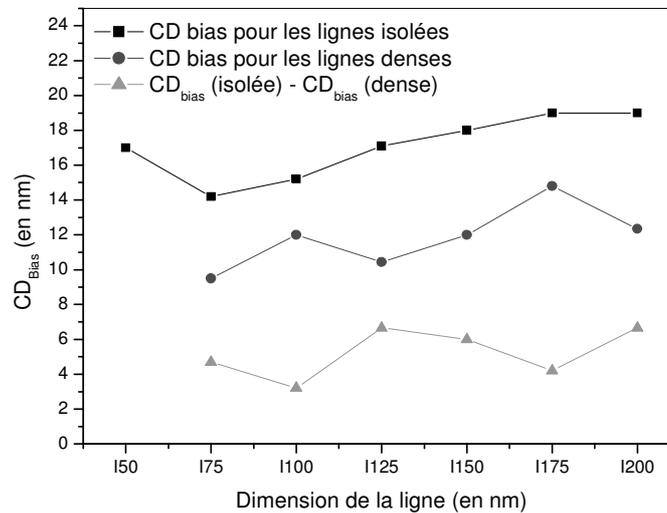


**Figure V-17 :**Photos MEB représentant la gravure d'une grille de transistor avec un masque en résine utilisant le procédé HBr 120 sccm /Cl<sub>2</sub> 40 sccm/O<sub>2</sub> 5 sccm/Pression : 4mT/Puissance source : 250W/puissance bias : 120W. Les photos a), b), c) correspondent à la gravure d'une ligne isolée de 75 nm et d) e), f) à celles d'un réseaux ligne =espace=75nm ((a) et (d) sans traitement, (b) et (e) après retrait de la résine, (c) et (f) après retrait de la résine et bain HF).

Avec ce procédé, la résine est gravée verticalement à une vitesse de 0.7 nm/s et le silicium à une vitesse de 1.7nm/s, soit une sélectivité de 2.4.

A partir des photos réalisées après retrait résine et bain HF (échantillon n°3), nous avons estimé le  $CD_{\text{bias}}$  pour les lignes isolées ( $CD_{\text{bias}} (\text{isolée}) = CD_2 - CD_1$ , cf. Figure V-17 c)) et les lignes denses ( $CD_{\text{bias}} (\text{dense}) = CD'_2 - CD'_1$ , cf. Figure V-17 f)), ainsi que le  $CD_{\text{microloading}} = CD_{\text{bias}} (\text{isolée}) - CD_{\text{bias}} (\text{dense})$ . L'évolution des  $CD_{\text{bias}}$  et  $CD_{\text{microloading}}$  en fonction de la taille initiale de la ligne est donnée Figure V-18.

Le  $CD_{bias}$  nous renseigne sur la qualité du contrôle dimensionnel et dans l'optique de réaliser des grilles de dimension sub-50 nm, il ne devrait pas excéder 5 nm. Le  $CD_{microloading}$  nous renseigne sur la dépendance de la gravure avec le facteur d'aspect, et ne devrait pas dépasser 5 nm également.



**Figure V-18 : Evolution du  $CD_{bias}$  dans les lignes isolées et denses, et du  $CD_{microloading}$  en fonction de la taille nominale de la ligne pour un procédé de gravure grille utilisant un masque résine.**

La Figure V-18 montre que le  $CD_{bias}$  obtenu, que ce soit dans les lignes denses ou les lignes isolées, est au moins deux fois supérieures aux 5 nm autorisés. De plus, ce procédé de gravure n'assure pas un contrôle dimensionnel équivalent dans les lignes denses et les lignes isolées, puisqu'un  $CD_{bias}$  moyen de 17 nm est mesurée dans les lignes isolées, alors que dans les lignes denses, celui-ci ne vaut que 12 nm.

Les résultats obtenus avec un tel procédé et un masque en résine ne sont pas satisfaisants dans l'objectif de réaliser une grille sub-50 nm.

Regardons ce qu'il en ait quand un masque dur est utilisé. Pour les observations MEB, deux types d'échantillons sont préparés :

- un n'ayant subi aucun traitement
- un deuxième ayant été trempé dans un bain HF afin de retirer le masque dur en  $SiO_2$  et les éventuelles couches de passivation.

La Figure V-19 montre le profil obtenu pour une ligne de dimension 75 nm et le réseaux de lignes associés avant et après révélation HF lors de la gravure d'une grille avec un masque dur.

La vitesse de gravure du masque dur est de 0.35 nm/s et celle du silicium est de 1.8 nm/s ce qui nous assure une sélectivité de gravure de 5.1, soit deux fois plus élevée qu'avec un masque en résine.

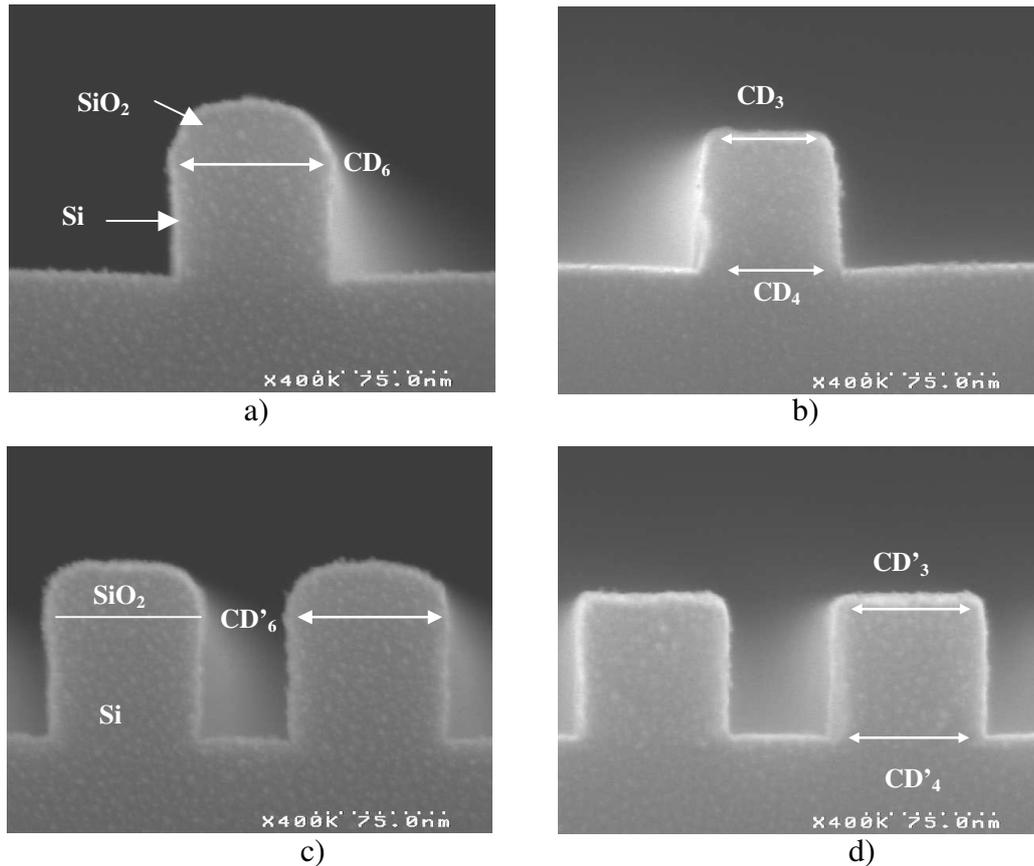


Figure V-19 : Photos MEB représentant la gravure d'une grille de transistor avec un masque dur utilisant le procédé HBr 120 sccm /Cl<sub>2</sub> 40 sccm/O<sub>2</sub> 5 sccm/Pression :4mT/Puissance source : 250W/puissance bias : 120W. Les photos a), b) correspondent à la gravure d'une ligne isolée de 75 nm et c),d) à celles d'un réseaux ligne =espace=75 nm ((a) et (c) sans traitement, (b) et (d) après bain HF).

La Figure V-20 montre l'évolution du  $CD_{bias}$  dans les lignes denses ( $CD_{bias} (dense)=CD'_4-CD'_3$ , cf. Figure V-19 (d)) et isolées ( $CD_{bias} (isolée)=CD_4-CD_3$ , cf. Figure V-19 (b)) dans le cas d'un procédé de gravure grille avec masque dur.

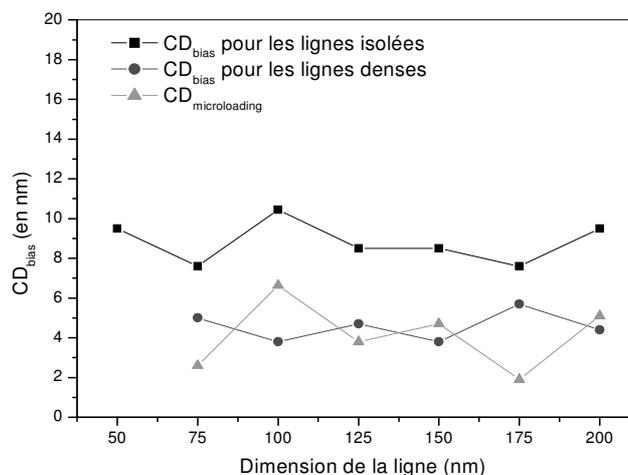


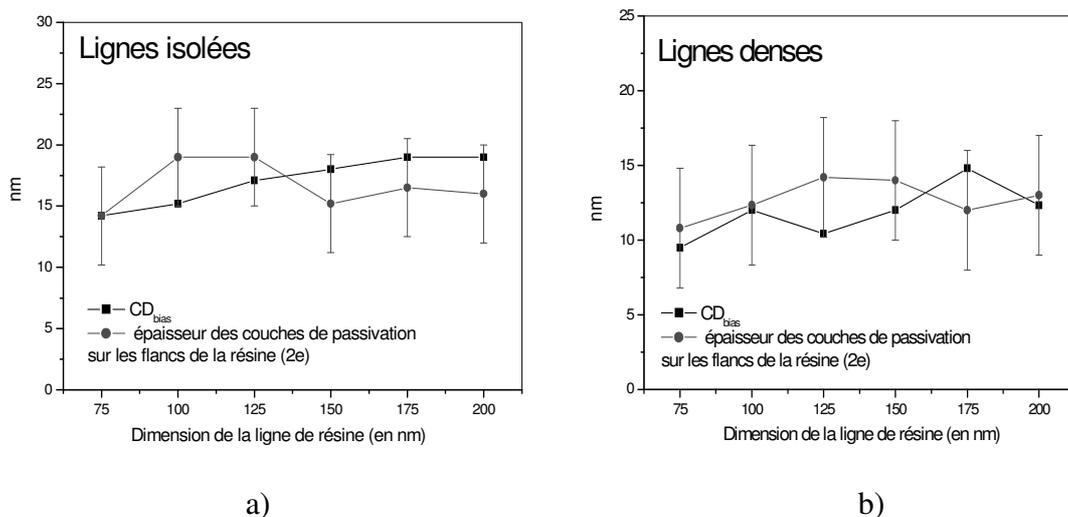
Figure V-20 Evolution du  $CD_{bias}$  dans les lignes isolées et denses, et du  $CD_{microloading}$  en fonction de la taille nominale de la ligne, dans le cas d'un procédé de gravure grille avec un masque dur.

Le contrôle dimensionnel obtenu avec un masque dur est meilleur que celui obtenu précédemment avec un masque résine. Le  $CD_{\text{bias}}$  moyen est estimé à 9 nm dans les lignes isolées et 5 nm dans les denses, alors qu'il était de 17 nm dans les isolées et 12 nm dans les denses avec un masque résine. Comme avec le masque résine, nous obtenons un contrôle dimensionnel meilleur dans les lignes denses que dans les lignes isolées.

Aux vues de ces premiers résultats, il semble que l'utilisation d'un masque dur permet un meilleur contrôle du procédé de gravure grille qu'un masque résine, à la fois dans les lignes isolées et denses.

Il s'agit maintenant de comprendre la principale cause de cette différence.

Quand on regarde les photos de la gravure grille avec un masque résine après retrait de la résine (cf. Figure V-17 b) et e)), on voit deux « oreilles de lapin », au dessus de la grille en silicium, qui sont en fait les couches de passivation qui se sont formées sur les flancs de la résine pendant la gravure grille. Ces couches qui sont du type oxyde ne peuvent pas être retirées par un plasma d'oxygène, et quand elles sont assez épaisses pour tenir debout, on les voit apparaître nettement après retrait de la résine. Nous avons pu estimer à +/- 2 nm une épaisseur, notée  $e$ , de cette couche de passivation sur les flancs de la résine pour chacun des motifs présents sur la puce. La Figure V-21 compare le  $CD_{\text{bias}}$  et la somme des épaisseurs de couches mesurées sur chaque flanc de la résine ( $2e$ ), pour les motifs isolés (cf. Figure V-21 (a)) et les motifs denses (cf. Figure V-21 (b)).

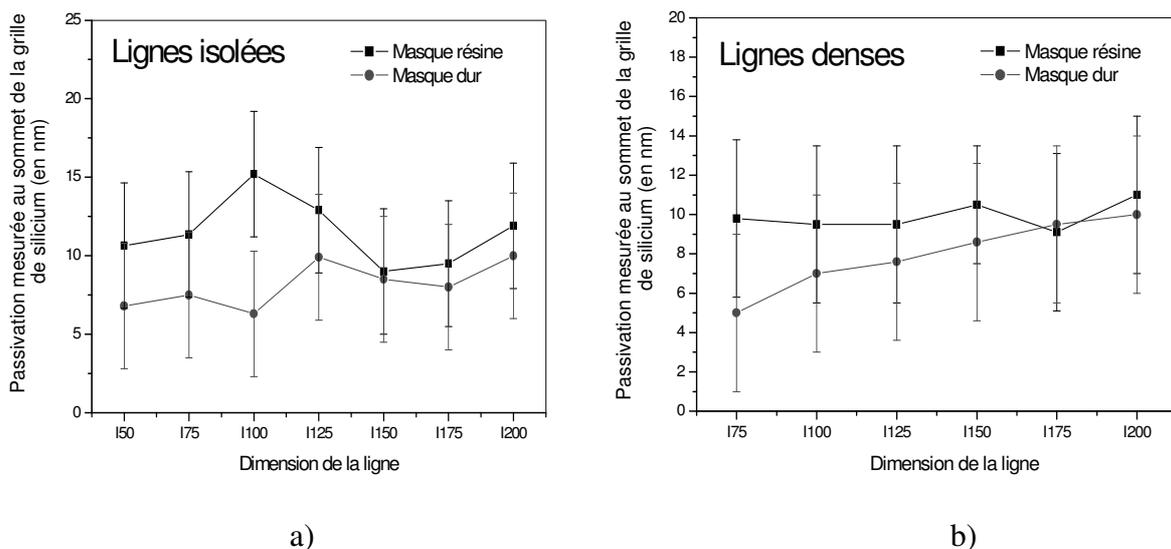


**Figure V-21 : Comparaison du  $CD_{\text{bias}}$  et de l'épaisseur de la couche de passivation formée sur les flancs de la résine pour les lignes isolées (a), pour les lignes denses (b).**

D'après la Figure V-21, il semble qu'il y ait une corrélation entre la perte de contrôle dimensionnel et les couches de passivation formées sur les flancs de la résine. Nous mesurons dans les lignes isolées, une épaisseur moyenne sur chacun des flancs de 8 nm +/- 2 nm (soit 16 nm +/- 4 nm au total) bien corrélée au  $CD_{\text{bias}}$  moyen calculée dans les lignes isolées (17 nm +/- 4 nm). De plus, nous mesurons dans les motifs denses, une épaisseur moyenne de couches de passivation plus faible que dans les lignes isolées, de 6 nm +/- 2 nm (soit 12 nm +/- 4 nm au total), qui semble également être corrélée au 12 nm de  $CD_{\text{bias}}$  moyen calculé dans les motifs denses avec un masque résine.

Il est vrai que les différences observées entre les lignes isolées et les lignes denses sont dans l'incertitude de la mesure obtenue à partir des photos MEB, et qu'il est difficile de conclure de manière sûre. Cependant, la tendance observée n'est pas dénuée de sens. Il est en effet logique que la formation de couches de passivation soit plus importante dans les motifs isolés que dans les denses. Ce phénomène a déjà été observé lors des procédés d'ouverture BARC utilisant une chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  (DPS) et  $\text{CF}_4$  (MERIE), et est simplement dû au fait que l'angle de collection des espèces responsables du dépôt est plus important dans les lignes isolées que dans les lignes denses. Si les couches de passivation sont réellement responsables de la perte d'anisotropie, alors ceci explique la différence de contrôle dimensionnel observée entre les lignes denses et isolées.

Nous avons également pu estimer l'épaisseur des couches de passivation qui se sont formées sur les flancs du silicium en comparant la dimension au sommet de la grille de silicium avant et après bain HF (ie.,  $(\text{CD}_2\text{-CD}_5)$ , pour une ligne isolée avec le procédé utilisant un masque résine (cf. Figure V-17) et  $(\text{CD}_3\text{-CD}_6)$ , pour une ligne isolée avec le procédé utilisant un masque dur (cf. Figure V-19)). La différence entre ces deux dimensions nous donnent une valeur de la somme des épaisseurs des couches qui se sont déposées sur chaque flanc du silicium. La Figure V-22 compare les résultats obtenus avec un masque dur et un masque en résine pour les lignes isolées (cf. Figure V-22 (a)) et denses (cf. Figure V-22 (b)).



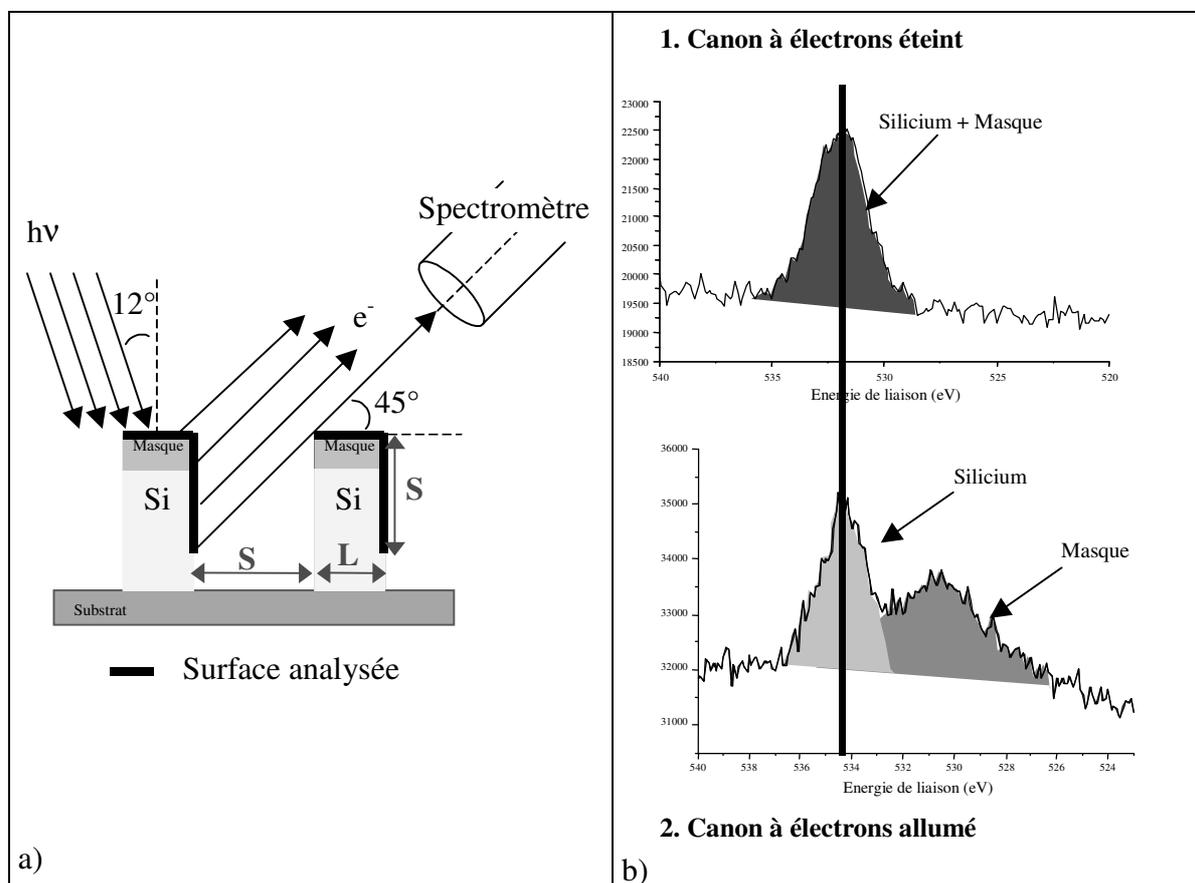
**Figure V-22 : Comparaison de l'épaisseur de la couche de passivation formée au sommet de la grille de silicium avec un masque dur et un masque en résine (a) pour les lignes isolées, (b) pour les lignes denses.**

La tendance qui se dégage de la Figure V-22 est que les épaisseurs des couches de passivation formées sur les flancs du silicium quand un masque dur est utilisé sont moins épaisses que celles obtenues avec un masque résine que ce soit dans les lignes isolées ou denses.

Ceci permettrait d'expliquer pourquoi le contrôle dimensionnel est meilleur quand un masque dur est utilisé.

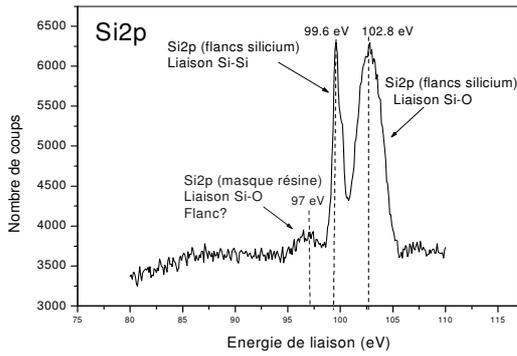
Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des analyses XPS en utilisant la technique d'analyse topographique chimique dont le protocole expérimental est décrit chapitre II. Ces analyses ont consisté à travailler en mode perpendiculaire (cf. Figure V-23 (a)) pour venir sonder les flancs des motifs de silicium après gravure. Il a été nécessaire d'utiliser un canon à électrons pour pouvoir séparer les contributions provenant du masque de celles provenant du flanc du silicium (cf. Figure V-23 (b)).

Pour chaque procédé (celui avec masque dur et celui avec masque résine), nous avons réalisé une acquisition XPS avant gravure sur la zone « masque » du masque XPS afin d'avoir une référence de l'état de surface de notre masque avant gravure. Puis, nous avons réalisé deux acquisitions après gravure avec le canon à électron allumé et en mode perpendiculaire, l'une sur la zone masque et l'autre sur la zone L=300 nm et S=200 nm pour le masque dur et la zone L=300 nm et S=300 nm pour le masque résine. Si nous n'avons pas réalisé les deux expériences sur la même zone du masque XPS, c'est que les épaisseurs de masque avant gravure sont différentes (420 nm pour la résine et 100 nm pour le masque dur) et que la zone à analyser par XPS se choisit en fonction du facteur d'aspect pour optimiser au mieux l'effet d'ombrage.

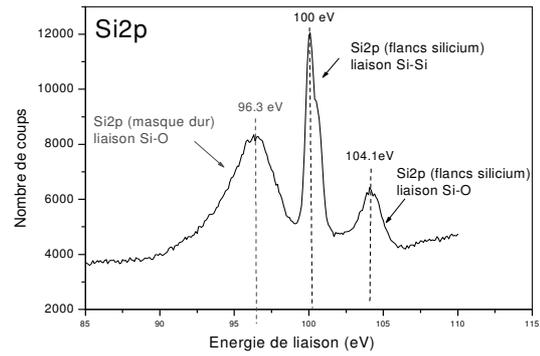


**Figure V-23 : Schéma résumant le protocole expérimental nécessaire pour analyser les flancs d'une grille de silicium après gravure : (a) acquisition en mode perpendiculaire pour avoir une information sur le flanc et les sommets des motifs, (b) utilisation d'un canon à électrons afin de séparer les contributions provenant du masque de celles provenant du flancs du silicium.**

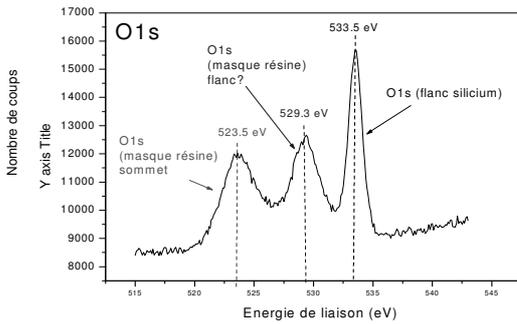
Les spectres XPS des éléments Si, O, Br et Cl obtenus avec un masque résine et un masque dur dans les conditions opératoires rappelées plus haut sont donnés Figure V-24.



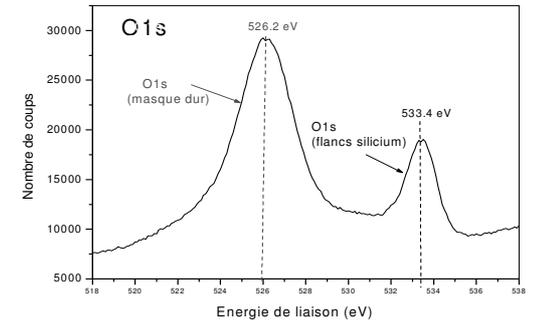
a)



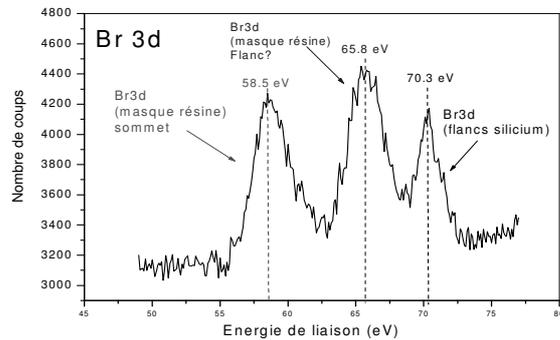
b)



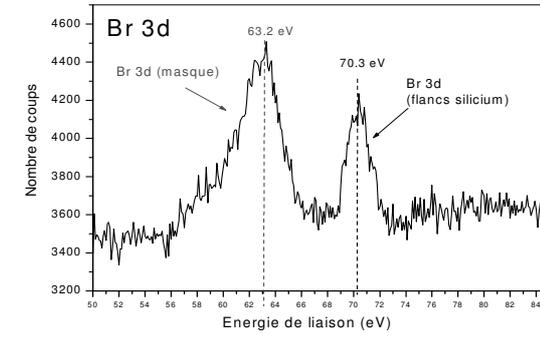
c)



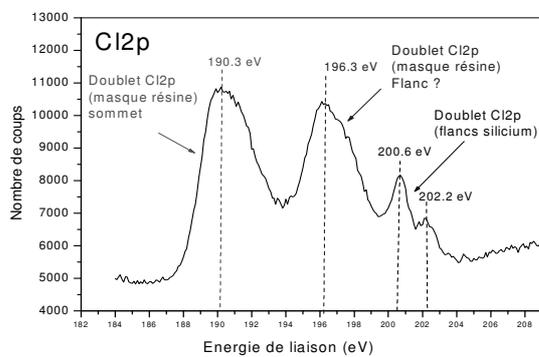
d)



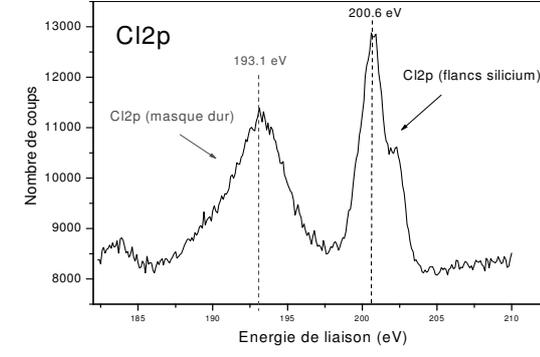
e)



f)



g)



h)

**Figure V-24 : Spectres XPS obtenus dans le mode perpendiculaire avec le canon à électrons allumé pour les éléments : Si2p ((a) et (b)) ; O1s ((c) et (d)) ; Br3d ((e) et (f)) et Cl2p ((g) et (h)) avec l'utilisation d'un masque résine ((a), (c), (e) (g)), et avec l'utilisation d'un masque dur ((b), (d), (f), (h))**

Les spectres XPS réalisés avec un masque dur (cf. Figure V-24 b), d), f), et h)) présentent pour chacun des éléments deux pics : un pic non décalé attribué au flanc du silicium et un pic décalé d'environ 7.5 eV vers les énergies de liaison plus faibles correspondant à la contribution du masque.

En revanche, les spectres XPS réalisés avec un masque résine (cf. Figure V-24 a), c), e), et g)) présentent pour chacun des éléments trois pics : un pic non décalé attribué au flanc du silicium, et deux autres pics décalés vers les énergies de liaison plus faibles, l'un d'environ 10.5eV et l'autre d'environ 4.5eV.

En fait, on ne s'attendait pas à obtenir trois pics avec le spectre en résine. Il y aurait dû en avoir que deux comme avec le masque dur : un correspondant à la contribution des flancs du silicium, l'autre pic décalé vers les énergies de liaison plus faibles correspondant à la contribution du masque résine. La présence de ce troisième pic signifie que l'on analyse une troisième surface qui est également isolante puisque les pics associés à cette troisième surface sont également décalés vers les énergies de liaison plus faibles. Or, nous savons que les flancs du masque en résine sont fortement modifiés du fait de la formation d'une couche de passivation (de type SiOCl ) relativement épaisse, épaisseur estimée de 6-8 nm à partir des photos MEB.

Il est donc fort possible que la surface au sommet du masque en résine se charge différemment de la surface des flancs de la résine sous l'effet du flux d'électrons, ce qui expliquerait la présence de deux pics décalés vers les énergies de liaisons plus faibles.

Le spectre XPS de Si2p de la Figure V-24 a) fait apparaître trois pics, un non décalé à 99,6 eV qui correspond aux liaisons Si-Si des flancs en silicium, un autre non décalé à 102.8 eV qui correspond aux liaisons Si-O des flancs du silicium, et un pic à 97eV qui peut représenter les liaisons Si-O sur les flancs de la résine, ce qui correspondrait à un décalage de 5.8 eV. A partir de là, nous avons donc attribué les pics les plus décalés (environ 10.5eV) aux sommets du masque en résine, et les pics décalés d'environ 4.5 eV aux flancs de la résine.

### 1. Quantifications obtenues à partir des pics décalés correspondant au signal du masque :

- Cas du masque dur :

Le Tableau V-6 nous donne les quantifications obtenues pour le masque dur avant et après gravure pour les différentes zones analysées (zone masque sans motifs et zones avec motifs L=300nm et S=200nm en modes parallèle et perpendiculaire) :

	Si-O (%)	O (%)	Cl (%)	Br (%)
Avant gravure Zone masque sans motif	43	57	0	0
Après gravure Zone masque sans motif	45	41	10	4
Après gravure Zone L=300 nm ,S=200nm ; Mode perpendiculaire + charging de 7.5 eV	36	46	15	3

Tableau V-6 : Quantification obtenue à partir des pics décalés de 7.5 eV correspondant aux éléments présents sur le masque dur.

## CHAPITRE V : ETUDE DES ETAPES D'UN PROCÉDE DE GRAVURE GRILLE

D'après les deux premières lignes du tableau, nous constatons que le masque en SiO<sub>2</sub> est faiblement modifié par le plasma de gravure, puisque l'on trouve seulement 10% de Cl et 4% de Br incorporés dans la surface de SiO<sub>2</sub>.

Les quantifications obtenues sur la zone avec motifs L=300 nm et S=200 nm sont à +/-5% près équivalentes à celles obtenues sur la zone masque sans motifs, ce qui ne fait que confirmer la faible modification du masque en SiO<sub>2</sub>.

- Cas du masque résine :

✓ Nous nous intéressons d'abord aux quantifications obtenues à partir des pics plus décalés d'environ 10.5 eV que nous assumons correspondre au signal provenant du sommet de la résine.

	C (%)	O (%)	Cl (%)	Br (%)
Avant gravure Zone masque sans motif	88	12	0	0
Après gravure Zone masque sans motif	69	6	22	3
Après gravure Zone L=300 nm ;S=300 nm ; <b>Mode perpendiculaire +charging de 10.5eV</b>	66	10	22	2

**Tableau V-7 : Quantification obtenue à partir des pics décalés de 10.5 eV correspondant aux éléments présents sur sommet du masque en résine.**

Le Tableau V-7 montre que la résine semble plus sensible au plasma de gravure que le masque dur, puisque 22% de Cl sont présents sur la zone masque après gravure contre 10% dans le cas du masque dur. De plus, l'hypothèse que les pics les plus décalés correspondent au signal du sommet de la résine uniquement semble être confirmé puisque nous retrouvons à quelques % près les mêmes quantifications sur la zone masque que sur la zone L=300 nm et S= 300 nm.

✓ Les quantifications obtenues à partir des pics décalés de 4.5 eV et supposés représenter les flancs de la résine sont données dans le Tableau V-8.

	C (%)	O (%)	Cl (%)	Si (%) (liaison type Si-O)	Br (%)
Après gravure Zone L=300nm ;S=300nm ; <b>Mode perpendiculaire</b>	38	17	35	7	3

**Tableau V-8 : Quantification obtenue à partir des pics décalés de 4.5 eV correspondant aux éléments présents sur les flancs du masque en résine.**

Les pourcentages obtenus sont différents de ceux du Tableau V-7 représentant les pourcentages des espèces présentes au sommet des motifs. La concentration du carbone est minimisée (-28%) au profit d'espèces comme Si (+7%), O (+7%), et Cl (+13%). Ceci est cohérent avec l'hypothèse que le signal décalé de 4.5 eV provient des flancs de la résine, et que la couche qui se forme sur les flancs est du type Si-O-Cl.

Cette première série de quantification nous permet de valider l'hypothèse que le masque en résine est modifié de manière beaucoup plus importante que le masque dur lors d'un procédé de gravure grille. De plus, nous validons également de manière inattendue que les couches de passivation qui se forment sur le masque en résine sont du type SiOCl<sub>x</sub>.

**2. Quantifications obtenues à partir des pics non décalés correspondant au signal provenant des flancs du silicium.**

Le Tableau V-9 donne les concentrations de toutes les espèces détectées sur le flanc du silicium dans le cas d'un masque dur et d'un masque résine.

Espèces	Si-Si (%)	Si-Ox (%)	O (%)	Cl (%)	Br (%)	C (%)
Avec masque résine	11	19	17	27	5	21
Avec masque dur	39	22	20	17	2	0

**Tableau V-9 : Quantification obtenue à partir des pics non décalés correspondant aux flancs du silicium, dans le cas d'un masque dur et d'un masque résine.**

Ce tableau montre que les flancs du silicium sont réellement affectés par la gravure, puisqu'on ne détecte que 39% de silicium massif dans le cas du masque dur, et que 11% dans le cas d'un masque en résine. La composition de la couche formée sur les flancs du silicium peut être obtenue en retirant la contribution Si-Si qui correspond au silicium sous-jacent, le résultat étant donné dans le Tableau V-10.

	Si-Ox (%)	O (%)	Cl (%)	Br (%)	C (%)
Avec masque résine	21	19	30	6	24
Avec masque dur	37	32	27	4	0

**Tableau V-10 : Composition chimiques de la couche de passivation formée sur les flancs du silicium avec un masque dur et un masque résine.**

Nous constatons que la couche déposée sur les flancs du silicium avec un masque dur est du type Si-O-Cl, alors qu'avec un masque résine, la couche formée sur les flancs contient une forte proportion de carbone (24%) incorporé dans la matrice Si-O-Cl. Ce carbone provient de la gravure de la résine durant le procédé grille.

Comme nous l'avons fait pour étudier les modifications de la résine lors d'un plasma de gravure, nous pouvons également remonter à des épaisseurs de couches à partir des aires des pics de Si-Si à 99.6eV et Si-O vers 103.5 eV des spectres XPS. L'épaisseur d'un film d'oxyde de silicium déposé sur du silicium est donnée par l'équation<sup>10,11</sup> :

$$d_{ox} = \lambda_{SiO_2}(E_{Si}) \cos(\theta) \ln\left(1 + \frac{I_{SiO_2}(\theta) I_{Si}^{\infty}(\theta)}{I_{Si}(\theta) I_{SiO_2}^{\infty}(\theta)}\right) \quad [1]$$

où :

- $\lambda_{SiO_2}(E_{Si})$  est le libre parcours moyen d'un photoélectron émis par le silicium (avec une énergie cinétique de 1387 eV), qui traverse une couche d'oxyde de silicium; Dans la littérature<sup>11,12,13,14,15</sup>, les valeurs pour  $\lambda_{SiO_2}(E_{Si})$  sont comprises entre 2.4 et 3.8 nm. Nous avons choisi de prendre la valeur de  $\lambda_{SiO_2}(E_{Si})$  calculée par Tanuma<sup>12</sup> et égale à 3.5 nm. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs expérimentales trouvées par R. Saoudi<sup>15</sup> (38 +/-4 Å) et Hill<sup>16</sup> (37 Å).
- $\theta$  est l'angle d'émergence des photoélectrons mesuré par rapport à la normal de l'échantillon, soit 45° dans notre configuration d'analyse
- $I_{SiO_2}^{\infty}(\theta)$  et  $I_{Si}^{\infty}(\theta)$  sont obtenus en intégrant respectivement l'aire du pic de Si2p à 103.5eV (énergie correspondante à une liaison Si-O) d'un film d'oxyde d'épaisseur infinie (au moins 20 nm) et l'aire du pic Si2p à 99.6eV d'un échantillon de silicium massif nettoyé au préalable dans un bain d'acide fluorhydrique pour retirer la couche

d'oxyde natif. Nous avons utilisé le rapport  $C = \frac{I_{SiO_2}^\infty(\theta)}{I_{Si}^\infty(\theta)}$  calculé par Bell et al.<sup>10</sup> qui ont travaillé avec la même chambre d'analyse XPS que nous. Ils ont trouvé pour un angle d'émergence de 45°, un rapport C égal à 1,08.

- $I_{SiO_2}(\theta)$  et  $I_{Si}(\theta)$  représentent respectivement l'aire du pic de Si2p à 103.5eV (liaison Si-O) et l'aire du pic Si2p (liaison Si-Si) à 99.6eV obtenus après procédé de gravure grille et traitement des datas XPS (cf. Figure V-24 a) et b)).

L'épaisseur  $d_{ox}$  est ainsi déterminée à 5Å près<sup>10</sup>.

En utilisant l'équation [1], nous avons pu estimé pour les deux procédés une épaisseur de couche de passivation sur les flancs du silicium dans le cas d'un masque dur et d'un masque résine :

	$I_{SiO_2}$	$I_{Si}$	$I_{SiO_2}/I_{Si}$	$d_{ox}$ (Å)
Avec un masque résine	163.4	128.44	1.4	23
Avec un masque dur	305.6	537.9	0.6	13

**Tableau V-11 : Comparaison de l'épaisseur mesurée par XPS de la couche de passivation formée sur les flancs du silicium avec une chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> avec un masque résine ou dur.**

Nous constatons que l'épaisseur obtenue sur les flancs du silicium avec un masque résine est presque deux fois plus épaisse qu'avec un masque dur. Ce qui est cohérent avec les résultats obtenus à partir des observations MEB de la Figure V-22.

### **Premières conclusions :**

Dans cette première partie, les études de contrôle dimensionnel ainsi que les analyses XPS ont montré que l'emploi d'un masque résine conduit à la formation de couches de passivation sur les flancs de la résine et du silicium plus épaisses que celles obtenues avec un masque dur, et que ces modifications sur les flancs des motifs sont à l'origine de la perte du contrôle dimensionnel.

Dans l'objectif de réaliser des grilles de dimensions sub-50 nm qui requièrent un contrôle dimensionnel à +/-5nm, nous savons donc maintenant qu'il est préférable d'utiliser un masque dur plutôt qu'un masque résine, et qu'il faut développer des chimies de gravure grille qui minimisent la formation des couches de passivation sur les flancs des motifs afin d'assurer la meilleure anisotropie possible.

C'est la stratégie que nous avons adoptée dans la deuxième partie de cette étude.

#### **V.1.3.2. Comment assurer un bon contrôle dimensionnel ?**

Nous savons maintenant qu'il faut nous orienter vers une stratégie masque dur. La question qui se pose maintenant est comment minimiser la formation des couches de passivation qui sont responsables de la perte d'anisotropie. Dans le chapitre d'introduction, nous avons rappelé le mécanisme de formation des couches de passivation sur les flancs du silicium<sup>17</sup>. Les produits du type SiCl<sub>x</sub> et SiBr<sub>x</sub> issus de la gravure du silicium par les espèces halogénées (Cl et Br) se déposent sur les flancs du silicium où ils subissent une oxydation avec l'oxygène introduit dans la phase gazeuse. Une couche du type SiOCl<sub>x</sub> ou SiOBr<sub>x</sub> se forme alors sur les flancs du silicium. Nous avons donc pensé qu'en diminuant l'apport d'oxygène dans la phase gazeuse, la réaction d'oxydation des produits de gravure serait minimisée et par conséquent la formation de la couche de passivation aussi.

Dans cette section, nous avons développé deux chimies de gravure grille : l'une avec une diminution de l'apport d'oxygène (comparé à notre chimie de base avec 5 sccm d'oxygène), l'autre sans oxygène à base de  $\text{Cl}_2/\text{SF}_6$ .

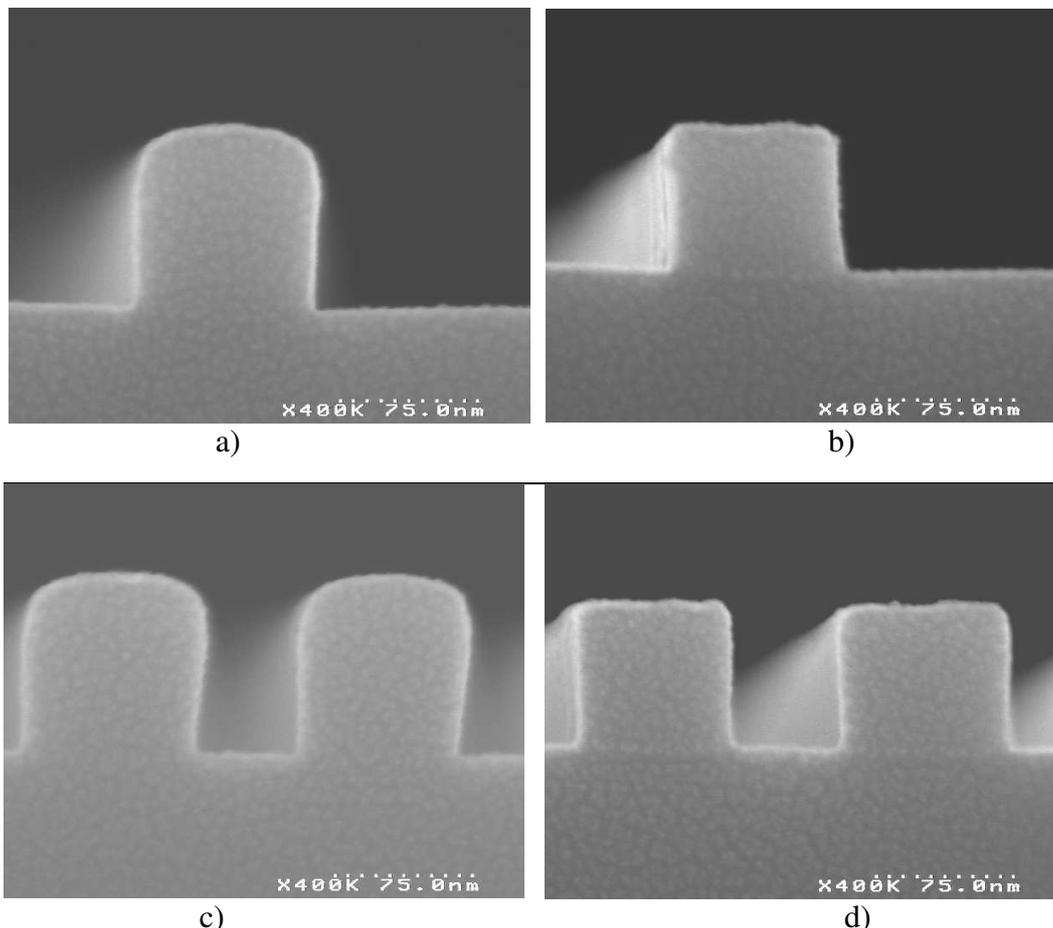
### a) Diminution de l'apport d'oxygène

Le procédé testé avec un masque dur est le suivant :  $\text{HBr}$  120 sccm /  $\text{Cl}_2$  40 sccm /  $\text{He-O}_2$  5 sccm / Pression : 4mT / Puissance source : 250W / puissance bias : 120W

Nous avons remplacé les 5 sccm d'oxygène dans le procédé utilisé précédemment par 5 sccm d'un mélange d'hélium-oxygène contenant 30% d'oxygène. Ceci nous permet d'introduire l'équivalent de 1.7 sccm d'oxygène dans le réacteur, débit de gaz qui n'aurait pu être obtenu autrement car le débitmètre d'oxygène utilisé ne peut délivrer un flux stable d'oxygène inférieur à 5 sccm.

Avec ce procédé, la vitesse de gravure du masque dur est de 0.39 nm/s, celle du silicium de 1.9 nm/s, ce qui nous donne une sélectivité de 4.9.

Les résultats en terme de profil de gravure sont donnés Figure V-25 et le graphe de la Figure V-26 compare les  $\text{CD}_{\text{bias}}$  dans les lignes isolées et denses obtenus avec les procédés utilisant 5 sccm d' $\text{O}_2$  et 5 sccm d' $\text{He-O}_2$ .



**Figure V-25** Photos MEB représentant la gravure d'une grille de transistor avec un masque dur utilisant le procédé  $\text{HBr}$  120 sccm/ $\text{Cl}_2$  40 sccm/ $\text{He-O}_2$  5 sccm/Pression : 4mT/Puissance source : 250W/puissance bias : 120W. Les photos a), b) correspondent à la gravure d'une ligne isolée de 75 nm et c), d) à celles d'un réseaux ligne =espace=75 nm ((a) et (c) sans traitement, (b) et (d) après bain HF).

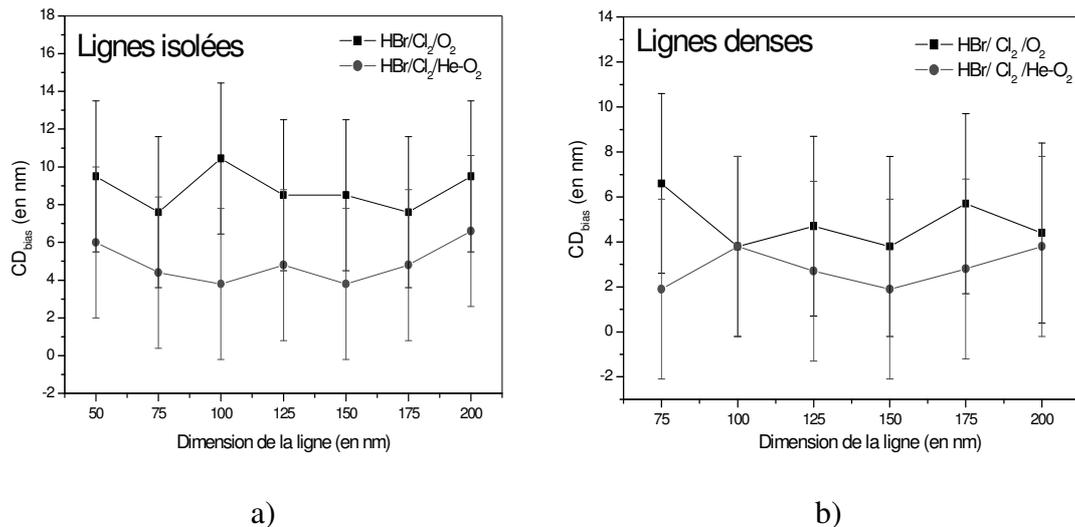


Figure V-26 : Comparaison des CD<sub>bias</sub> obtenus avec 5 sccm d'O<sub>2</sub> et 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>, (a) dans les lignes isolées et (b) dans les lignes denses

D'après la Figure V-26, on constate que la différence de CD<sub>bias</sub> entre le procédé utilisant 5 sccm d'O<sub>2</sub> et celui utilisant 5 sccm d'He-O<sub>2</sub> est dans l'incertitude de la mesure MEB et qu'il est difficile de conclure de manière sûre. Cependant, la tendance qui se dégage des graphes de la Figure V-26 est que la diminution du pourcentage d'oxygène introduit dans le réacteur diminue le CD<sub>bias</sub>, et ce surtout dans les lignes isolées. Un CD<sub>bias</sub> moyen de 5 nm est mesuré dans les lignes isolées avec 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>, alors qu'avec 5 sccm d'O<sub>2</sub>, il est de 9 nm. Dans les lignes denses, la différence observée est moins importante puisque avec 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>, on mesure un CD<sub>bias</sub> moyen de 3 nm et qu'avec 5 sccm d'O<sub>2</sub>, on le mesure à 5 nm. Donc, la diminution du pourcentage d'oxygène introduit aurait deux conséquences positives sur le contrôle dimensionnel : d'une part, elle améliore l'anisotropie de gravure (CD<sub>bias</sub> plus faibles), et elle diminue la différence de gravure entre les lignes denses et les lignes isolées (diminution du CD<sub>microloading</sub>).

Des analyses XPS similaires à celles effectuées précédemment ont été réalisées avec ce nouveau procédé afin de caractériser les éventuelles couches de passivation formées sur les flancs des motifs.

Le Tableau V-12 compare les quantifications obtenues pour le masque (pics décalés) avec 5 sccm d'O<sub>2</sub> et 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>.

	Si-O (%)	O (%)	Cl (%)	Br (%)
Zone L=300nm ,S=200nm ; 5 sccm d'O <sub>2</sub>	36	46	15	3
Zone L=300nm ,S=200nm ; 5 sccm d'He-O <sub>2</sub>	35	52	7	6

Tableau V-12 : Comparaison des quantifications XPS obtenues pour le masque dur entre un procédé de gravure grille utilisant avec 5 sccm d'O<sub>2</sub> et celui utilisant 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>.

Les résultats obtenus avec 5 sccm d'He-O<sub>2</sub> sont relativement similaires à ceux obtenus avec 5 sccm d'O<sub>2</sub>, et nous ne pouvons réellement conclure quant aux modifications du masque dur pendant la gravure grille selon la chimie de plasma. Avec 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>, la concentration de Cl sur le masque chute de 8%, au profit de la concentration d'oxygène, mais ce changement n'exprime rien de significatif.

## CHAPITRE V : ETUDE DES ETAPES D'UN PROCÉDE DE GRAVURE GRILLE

Les quantifications obtenues pour le flanc du silicium (pics non décalés) sont données dans le Tableau V-13 :

	Si-Si (%)	Si-Ox (%)	O (%)	Cl (%)	Br (%)
Zone L=300nm, S=200nm 5 sccm d'O <sub>2</sub>	39	22	20	17	2
Zone L=300nm, S=200nm 5 sccm d'He-O <sub>2</sub>	57	11	15	13	4

**Tableau V-13 : Comparaison des quantifications XPS obtenues pour le flanc du silicium entre un procédé de gravure grille utilisant avec 5sccm d'O<sub>2</sub> et celui utilisant 5sccm d'He-O<sub>2</sub>.**

Nous constatons qu'avec 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>, la contribution du silicium de la grille représente 57% du signal au lieu des 39% obtenu avec 5 sccm d'O<sub>2</sub>. Ce qui laisse supposer que la couche formée sur les flancs du silicium est plus fine avec 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>. Pour obtenir la composition chimique de la couche de passivation uniquement, la contribution du pic de silicium à 99.6eV est retirée, et les quantifications obtenues sont données dans le Tableau V-14 :

	Si-Ox (%)	O (%)	Cl (%)	Br (%)
Zone L=300nm, S=200nm 5 sccm d'O <sub>2</sub>	37	32	27	4
Zone L=300nm, S=200nm 5 sccm d'He-O <sub>2</sub>	27	34	30	9

**Tableau V-14 : Composition chimique de la couche de passivation qui se forme sur les flancs du silicium avec 5 sccm d'O<sub>2</sub> et 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>.**

La nature chimique de la couche de passivation avec 5 sccm d'He-O<sub>2</sub> est relativement similaire à celle obtenue avec 5 sccm d'O<sub>2</sub>.

Par contre, si nous comparons les épaisseurs obtenues à partir de l'équation [1], et rassemblées dans le Tableau V-15, nous constatons que la couche de passivation formée sur les flancs du silicium avec 5 sccm d'He-O<sub>2</sub> est deux à trois fois plus fine qu'avec 5 sccm d'O<sub>2</sub>.

	I <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	I <sub>Si</sub>	I <sub>SiO<sub>2</sub></sub> /I <sub>Si</sub>	d <sub>ox</sub> (Å)
5 sccm d'O <sub>2</sub>	305.6	537.9	0.6	13
5 sccm d'He-O <sub>2</sub>	189.3	955	0.22	5

**Tableau V-15 : Epaisseur mesurée par XPS des couches de passivation formées sur le flanc du silicium pour le procédé grille utilisant 5 sccm d'O<sub>2</sub> et celui utilisant 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>.**

Nous venons de montrer que la diminution de la concentration d'oxygène introduit dans le réacteur a comme conséquence principale de diminuer l'épaisseur de la couche de passivation formée sur les flancs du silicium, résultat que l'on voulait effectivement atteindre. De plus, il semblerait d'après les études de contrôle dimensionnel, qu'une diminution de la couche de passivation améliore en effet le contrôle dimensionnel puisque les CD<sub>bias</sub> obtenus sont plus faibles qu'avec la chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (cf. Figure V-26). Ceci confirme une fois de plus la corrélation qui existe entre couches de passivation sur les flancs du silicium et le contrôle dimensionnel.

Ceci explique également pourquoi le CD<sub>microloading</sub> diminue quand on diminue l'apport d'oxygène. En effet, ce sont surtout les lignes isolées qui sont affectées par la formation de couches de passivation (du fait d'un angle solide de collection des espèces plus important que dans les lignes denses). Le fait de diminuer l'apport d'oxygène dans le réacteur impacte

surtout la formation de la couche de passivation dans les lignes isolées, et donc impacte le  $CD_{\text{bias}}$  des motifs isolés plus que celui des motifs denses. C'est la tendance que l'on retrouve sur les graphes de la Figure V-26 où l'on voit que le  $CD_{\text{bias}}$  avec 5 sccm d'He-O<sub>2</sub> est surtout amélioré dans les motifs isolés, permettant ainsi d'obtenir un meilleur  $CD_{\text{microloading}}$  avec 5 sccm d'He-O<sub>2</sub>.

L'utilisation d'une chimie pauvre en oxygène est donc une solution intéressante pour la mise au point de procédés de gravure grille visant des dimensions sub-50 nm.

### b) Utilisation d'une chimie de gravure à base de Cl<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>

L'autre solution envisagée est une chimie à base de Cl<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>, le fluor étant connu pour attaquer le silicium de manière spontanée et isotrope.

Le procédé de gravure mis au point a les caractéristiques suivantes : Cl<sub>2</sub> 60 sccm/SF<sub>6</sub> 3/Pression : 4mT/Puissance source : 250W/puissance bias : 120W

Avec ce procédé, la vitesse de gravure du masque dur est de 0.73nm/s, celle du silicium de 2.9 nm/s, ce qui nous donne une sélectivité de 3,9.

Le profil de gravure obtenu avec ce procédé sur une ligne isolée de 75 nm et un réseau de ligne de 75 nm est donné Figure V-27 :

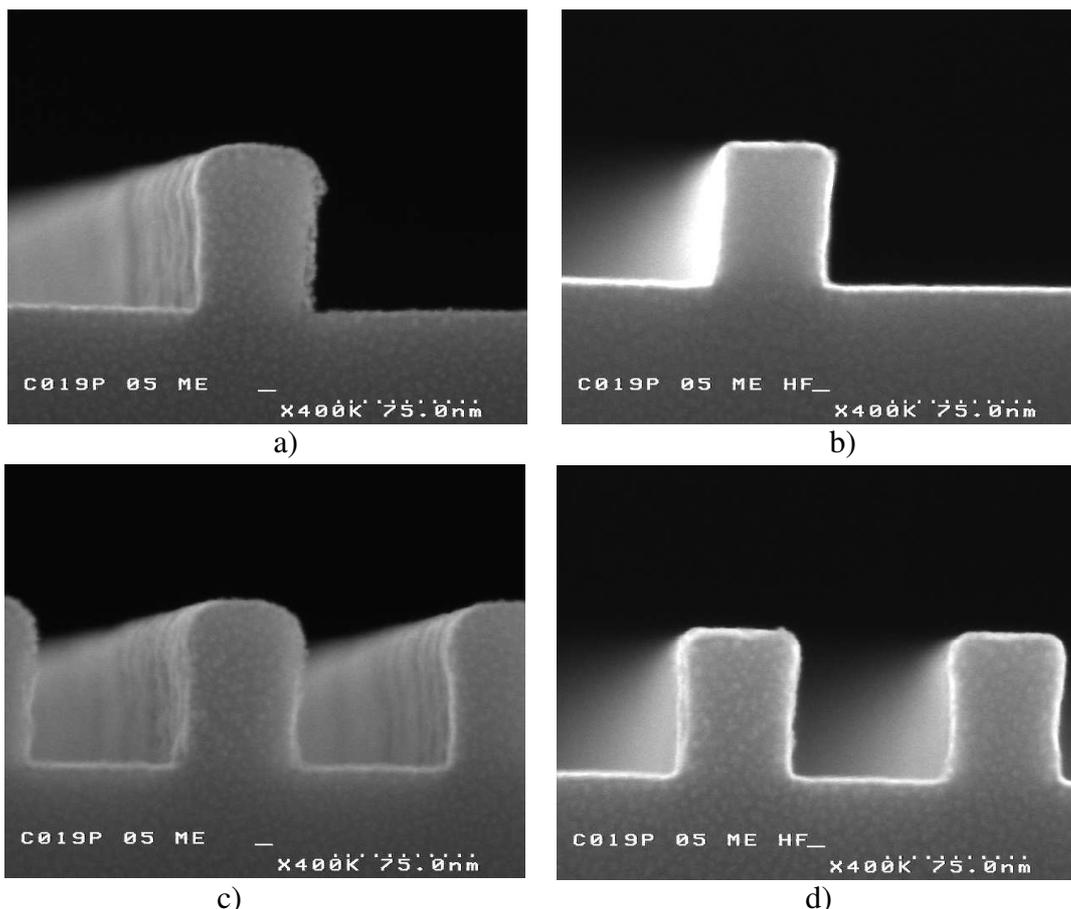
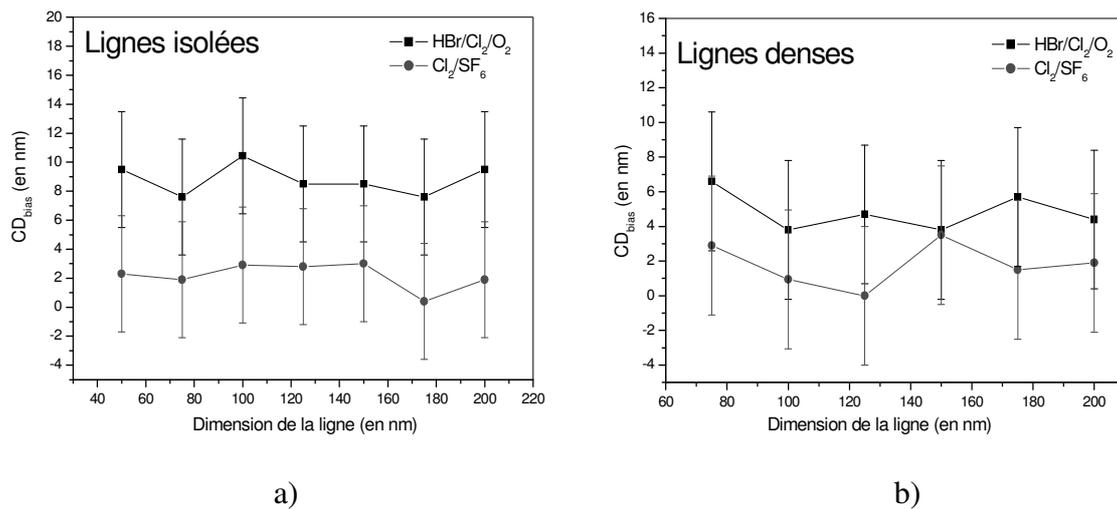


Figure V-27 : Photos MEB représentant la gravure d'une grille de transistor avec un masque dur utilisant le procédé Cl<sub>2</sub> 60 sccm/SF<sub>6</sub> 3sccm/Pression : 4mT/Puissance source : 250W/puissance bias : 120W. Les photos a), b) correspondent à la gravure d'une ligne isolée de 75 nm et c), d) à celles d'un réseaux ligne =espace=75nm ((a) et (c) sans traitement, (b) et (d) après bain HF).

Nous pouvons tout d'abord constaté qu'avec cette chimie, le profil est légèrement rentrant, c'est-à-dire que la dimension au milieu de la grille est plus faible qu'au sommet et au pied. Ce type de profil est classiquement obtenu quand la gravure est isotrope (effet du fluor). De plus, quand on regarde de plus près les photos avant révélation HF, quand le masque dur est encore présent, on s'aperçoit que la dimension de la grille est plus faible que la dimension du masque. Le procédé de gravure utilisé ici génère une érosion latérale du silicium, avec gravure sous le masque. Cependant, le profil de gravure obtenu est relativement anisotrope comme le confirme la mesure du  $CD_{\text{bias}}$  dans les lignes denses et isolées (cf. Figure V-28).



**Figure V-28 Comparaison des  $CD_{\text{bias}}$  obtenus avec la chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et la chimie SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub>, (a) dans les lignes isolées et (b) dans les lignes denses.**

La Figure V-28 nous montre que le  $CD_{\text{bias}}$  moyen calculé dans les lignes isolées avec la chimie Cl<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> est de l'ordre de 2 nm, alors qu'il est de 9 nm avec la chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. De plus, la différence entre lignes denses et isolées mesurée avec la chimie Cl<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> est inférieure au nm. Les résultats en terme de contrôle dimensionnel avec cette nouvelle chimie sont très bons et en accord avec les exigences de la roadmap.

Des analyses XPS sont venues compléter l'étude de contrôle dimensionnel et nous ont permis de caractériser les flancs des motifs.

Les quantifications obtenues pour le masque dur et pour les flancs du silicium avec cette nouvelle chimie sont comparées à celles obtenues avec la chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> respectivement dans le Tableau V-16 et le Tableau V-17.

	Si-O (%)	O (%)	Cl (%)	Br (%)	F (%)
HBr/Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	36	46	15	3	0
Cl <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	38	51	6	0	5

**Tableau V-16 : Comparaison des quantifications XPS obtenues pour le masque dur entre un procédé de gravure grille utilisant une chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et celui utilisant une chimie Cl<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>.**

Le masque dur est faiblement modifié avec la chimie Cl<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> : 6% de Cl et 5% de F sont détectés sur le masque.

	Si-Si (%)	Si-O <sub>x</sub> (%)	O (%)	Cl (%)	Br (%)	F (%)
HBr/Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	39	22	20	17	2	0
Cl <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	71	0	0	17	0	12

**Tableau V-17 : Comparaison des quantifications XPS obtenues pour le flanc du silicium entre un procédé de gravure grille utilisant une chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et celui utilisant une chimie Cl<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>.**

D'après le Tableau V-17, on constate qu'avec la chimie Cl<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>, le flanc du silicium n'est pas modifié par la formation d'une couche de passivation, car le signal de silicium massif représente 71% de la surface analysée (contre 39% avec la chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) et, aucune liaison du type SiO n'est détectée sur les flancs. La surface des flancs du silicium est modifiée par la présence de 17% de chlore et de 12% de fluor.

La chimie Cl<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ne conduit pas à la formation d'une couche de passivation, et la conséquence direct sur le contrôle dimensionnel est que la gravure est anisotrope avec un CD<sub>bias</sub> moyen mesuré dans les lignes isolées de 2 nm (cf. Figure V-28). De plus, comme cette chimie ne fait pas intervenir de mécanisme de formation de couches de passivation sur les flancs du silicium, la gravure dépend beaucoup moins du facteur d'aspect et le CD<sub>microloading</sub> est considérablement amélioré.

### V.1.3.3. Conclusion générale sur l'étape de gravure grille.

A partir d'études de contrôle dimensionnel associées à des analyses XPS, nous avons montré que les couches de passivations formées sur le masque et les flancs du silicium sont directement corrélées à la perte de contrôle dimensionnel.

Lorsqu'un masque résine est utilisé, ces couches de passivations sont très épaisses (6-8nm observé au MEB et 2nm mesuré par l'XPS). La sous-estimation de l'épaisseur mesurée par XPS comparée à celle obtenue par des observations MEB est certainement due à la valeur choisie pour  $\lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Si}})$ . En effet, la valeur choisie a été calculée à partir de couches minces de SiO<sub>2</sub> « idéales », alors que les couches de passivations formées sur le flanc du silicium sont poreuses et de type SiOCl.

Nous pensons que ces couches de passivation se forment à partir du re-dépôt de deux types d'espèces :

- les espèces issues de la gravure du silicium par le chlore comme SiCl<sub>x</sub> qui sont oxydés sur les flancs du silicium (SiOCl<sub>x</sub>)
- les espèces issues de la gravure de la résine par le chlore du type CCl<sub>x</sub> (c'est ce qu'on a pu observer par spectrométrie de masse lors d'un procédé de « resist trimming » en Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> au chapitre IV précédent).

C'est pourquoi les couches de passivation avec un masque résine sont riches en carbone.

Avec un masque dur, seules les espèces du type SiOCl<sub>x</sub> sont formées dans la phase gazeuse (il n'y a aucune source de carbone) et sont susceptibles de se re-déposer sur les flancs du silicium. C'est pourquoi avec un masque dur, les couches de passivation sont plus fines (1.2 nm mesurée par XPS) et majoritairement constituées de Si, Cl et O.

La stratégie masque dur s'impose donc face à la stratégie masque résine pour minimiser les couches de passivation et donc assurer un meilleur contrôle dimensionnel.

Puisque la formation des couches de passivation avec un masque dur est due à une oxydation des produits issus de la gravure du silicium par le chlore, nous avons pensé qu'un moyen de diminuer la formation de ces couches était de diminuer l'apport d'oxygène dans la

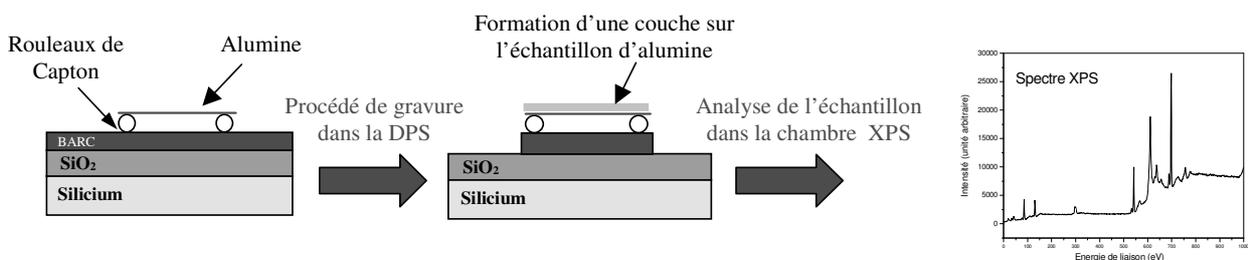
phase gazeuse. Cette démarche semble être la bonne, puisque nous avons réussi à mettre au point deux procédés qui répondent aux exigences de la roadmap en terme de contrôle dimensionnel pour une grille de dimension inférieures à 50 nm, à savoir un  $CD_{\text{bias}}$  dans les isolées inférieurs à 5 nm et un  $CD_{\text{microloading}}$  inférieur à 2 nm. Notons toutefois, que les exigences de la roadmap doivent être obtenues pour tous les transistors gravés sur un substrat de 300 mm, ce que nous n'avons pas vérifié dans cette étude.

L'un des procédés propose une diminution de l'oxygène introduit dans le réacteur, alors que l'autre procédé utilise une chimie de plasma sans oxygène. Des analyses XPS ont montré que le procédé utilisant une diminution de l'oxygène dans le réacteur conduit à la formation d'une couche de passivation sur les flancs du silicium d'épaisseur d'environ 5 Å et que le procédé sans oxygène ne produit aucune couche de passivation.

Aux vues de ces résultats, il semble donc que la réalisation de grilles de transistors aux dimensions sub-50 nm avec un bon contrôle dimensionnel ne puisse être obtenue qu'à partir d'un masque dur et d'un procédé de gravure grille minimisant la formation des couches de passivation sur le flanc du silicium.

## V.2. Influence des parois du réacteur sur les procédés de gravure grille.

Dans cette partie, nous avons utilisé le protocole expérimental développé au chapitre III, section III.2 qui consiste à reproduire ce qui se passe sur les parois du réacteur sur un petit échantillon d'alumine surélevé et placé sur une plaque destinée à être gravée. Après gravure, des analyses XPS sont réalisées sur le petit échantillon afin de déterminer la composition chimique de la couche qui s'y forme (cf. Figure V-29).



**Figure V-29 : Schéma de principe du protocole expérimental utilisé pour caractériser les modifications engendrées par un plasma de gravure sur les parois du réacteur en alumine.**

Les résultats présentés dans cette partie représentent les préliminaires d'une étude qui pourrait constituer un sujet de thèse à part entière. Dans le cadre de cette thèse, nous avons seulement déterminé la nature chimique des couches qui se déposent sur les parois du réacteur lors des différentes étapes de gravure grille et proposé des procédés de nettoyage.

## V.2.1. Procédés d'ouverture BARC

Deux procédés d'ouverture BARC développés dans la DPS et étudiés dans la section V.1.1 ont été testés avec le petit échantillon d'alumine, les conditions plasma étant les suivantes :

1.  $\text{CF}_4$  (70 sccm) / Puissance source: 1500 W/ Puissance bias: 100 W Pression: 4 mT
2.  $\text{O}_2$  (20 sccm) /  $\text{Cl}_2$  (40 sccm) / Puissance source: 360 W/ Puissance bias: 140 W/ Pression: 4 mT

Une acquisition XPS est réalisée avant gravure afin de connaître l'état de surface de notre échantillon d'alumine avant procédé plasma (cf. Figure V-30 a)). La couche d'alumine avant gravure a la composition suivante : 43% d'aluminium, 42% d'oxygène, 13% de carbone et 2% de fluor. Le carbone et le fluor détectés sont des espèces de contamination de surface.

La Figure V-30 montre la composition chimique de la surface de l'échantillon d'alumine avant gravure et après un procédé d'ouverture BARC utilisant la chimie  $\text{CF}_4$  (cf. Figure V-30 (a)) et celui utilisant la chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  (cf. Figure V-30 (b)).

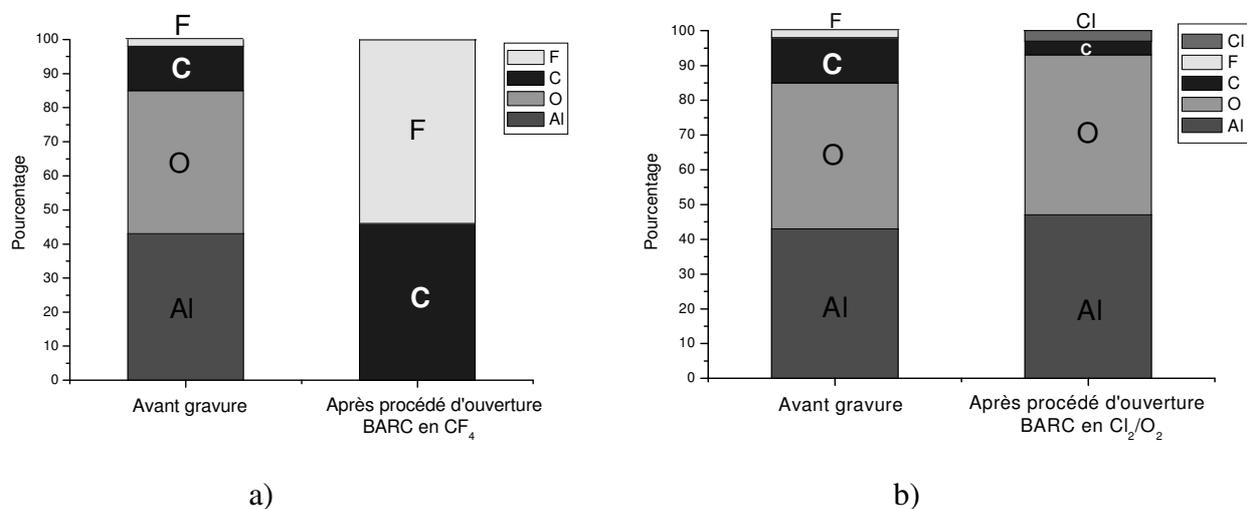


Figure V-30 : Comparaison de la composition chimique de la surface de l'échantillon d'alumine avant gravure et après un procédé d'ouverture BARC utilisant une chimie (a) à base de  $\text{CF}_4$ , (b) à base de  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ .

D'après la Figure V-30, on constate qu'après une ouverture BARC en  $\text{CF}_4$ , on ne détecte plus d'aluminium, ni d'oxygène, ce qui montre que l'on a déposé une couche suffisamment épaisse sur l'échantillon pour que le signal de l'alumine sous-jacent soit écranté. La couche déposée est fluorocarbonée avec 46% de carbone et 54% de fluor.

Avec une chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ , les parois du réacteur ne semblent pas être affectées par un dépôt. En effet, après gravure, les concentrations d'aluminium et d'oxygène dans la couche analysée sont à quelques % près les mêmes qu'avant gravure. Cette chimie permet même de nettoyer la surface de l'échantillon en éliminant une partie du carbone de contamination, ainsi que le fluor. On détecte 4% de chlore dans la surface analysée.

Il est intéressant de remarquer que la chimie  $\text{CF}_4$  conduit à la formation d'un dépôt sur les parois du réacteur, alors que cette chimie érode latéralement les motifs de résine. Il a été montré<sup>18</sup> que lors de la gravure du  $\text{SiO}_2$  par un plasma fluorocarboné ( $\text{CF}_4$  ou  $\text{CHF}_3$ ), les ions  $\text{CF}_x^+$  faiblement énergétiques participent à la formation d'un dépôt fluorocarboné sur la surface du  $\text{SiO}_2$ . Le même mécanisme peut expliquer la formation d'un dépôt fluorocarboné sur les parois du réacteur (soumis à un bombardement énergétique faible puisqu'au potentiel flottant) lors de l'ouverture BARC en  $\text{CF}_4$ . Le fluor atomique est quant à lui responsable de l'érosion latérale de la résine.

Parallèlement, la chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  conduit à la formation d'un dépôt du type C-O-Cl sur les flancs des motifs de résine, alors que les parois du réacteur restent propres.

La grande différence entre les flancs de la résine et les parois du réacteur est la nature des espèces qui arrivent sur ces surfaces. En effet, les flancs de la résine qui sont des surfaces verticales sont principalement soumis à des flux d'espèces neutres, et seuls quelques ions en incidence rasante ou déviés par des effets de charge arrivent sur les flancs des motifs. Les parois du réacteur voient, quant à elles, toutes les espèces présentes dans le plasma (neutres et ions), le bombardement ionique étant faiblement énergétique (dizaine d'eV) puisque les parois sont au potentiel flottant.

Ceci peut expliquer pourquoi un dépôt se forme sur les flancs de la résine avec la chimie  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ , et pas sur les parois du réacteur. Les ions qui arrivent sur les parois sont suffisamment énergétiques pour retirer la couche CCl (l'enthalpie de liaison de CCl est égale à  $397 \text{ KJ.mol}^{-1}$  soit 4 eV) qui peut se former sur les parois du réacteur.

Nous savons maintenant qu'en utilisant une chimie d'ouverture BARC en  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ , le procédé suivant ne sera pas impacté par un dépôt formé sur les parois du réacteur, alors qu'en utilisant une chimie  $\text{CF}_4$ , les parois du réacteur seront polluées par une couche fluorocarbonée. Dans ce dernier cas, si le procédé suivant est un procédé de gravure grille, il est préférable de nettoyer la chambre avec un plasma d'oxygène car nous avons vu dans la section V.1.3.1 que l'introduction d'une source de carbone lors d'un procédé de gravure grille entraînait la formation de couches de passivation épaisses sur les flancs du silicium, impactant directement le contrôle dimensionnel. Si le procédé suivant est une ouverture masque dur, la couche fluorocarbonée formée sur les parois ne devrait pas avoir trop d'impact, car les chimies utilisées pour ce type de procédés sont des chimies fluorocarbonées. Ceci n'a pas été vérifié.

### V.2.2. Procédé d'ouverture masque dur

Le procédé d'ouverture masque dur suivant a été testé avec l'échantillon d'alumine :  $\text{CF}_4$  (20sccm)/ Ar (130 sccm)/ $\text{CH}_2\text{F}_2$  (4 sccm)/Source : 500W/Bias :120W /Pression : 10 mT.

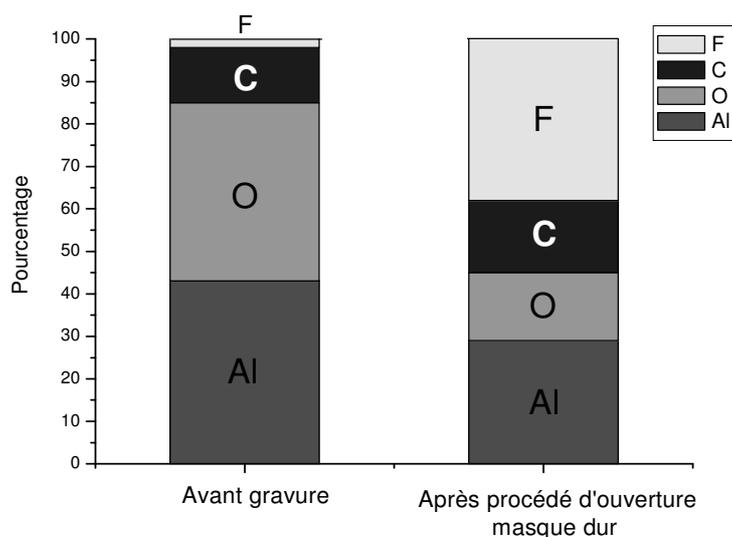


Figure V-31 : Comparaison de la composition chimique de la surface de l'échantillon d'alumine avant gravure et après un procédé d'ouverture masque dur.

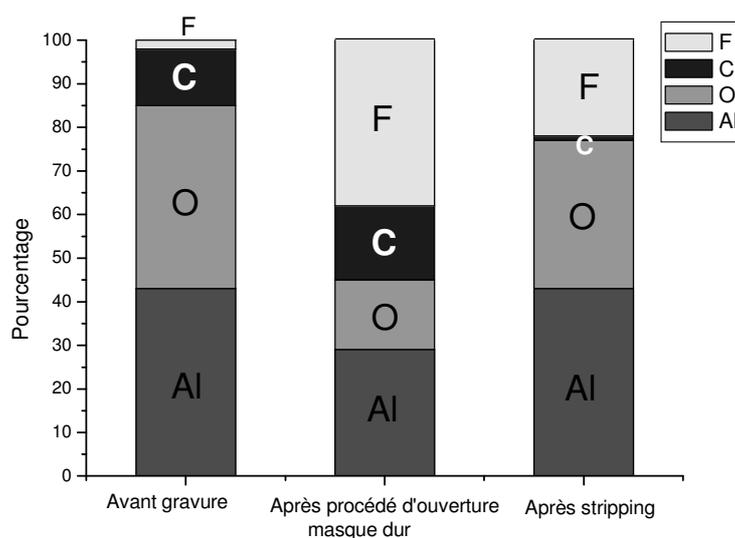
La chimie d'ouverture masque dur conduit à la formation d'une couche fluorocarbonée sur les parois du réacteur tout comme le procédé d'ouverture BARC utilisant la chimie  $CF_4$ . Cependant, la couche déposée ici semble être moins épaisse qu'avec l'ouverture BARC car l'alumine sous-jacent est toujours détecté (29% d'Al et 16% d'O). La différence observée entre ces deux chimies fluorocarbonées est attribuée à la présence d'argon qui permet de diluer largement le gaz fluorocarboné dans le cas du procédé masque dur. En effet, l'argon doit certainement pulvériser la couche fluorocarbonée au fur et à mesure qu'elle se forme sur les parois du réacteur (l'enthalpie de liaison de C-F est égale à  $552 \text{ kJ.mol}^{-1}$  soit  $5.7 \text{ eV}$ ).

L'étape d'ouverture masque dur est toujours suivie d'une étape dite de « stripping » qui consiste à retirer le masque en résine avec un plasma d'oxygène.

Les conditions plasma du stripping sont les suivantes :  $O_2$  (100 sccm)/Source : 1000W/Bias : 40W /Pression : 10 mT.

Nous avons voulu connaître l'influence de cette étape plasma sur la couche formée après procédé masque dur. Nous avons donc réalisé successivement sur le même échantillon : l'ouverture masque dur, puis les analyses XPS correspondantes, puis l'étape de stripping et les analyses XPS associées.

La Figure V-32 montre l'évolution de la surface des parois avec ces deux étapes.



**Figure V-32 : Comparaison de la composition chimique de la surface de l'échantillon d'alumine avant gravure, après un procédé d'ouverture masque dur utilisant une chimie fluorocarbonée et après stripping.**

Nous constatons que l'étape de stripping élimine une bonne partie de la couche fluorocarbonée, puisqu'il ne reste plus que 1% de carbone et 22% de fluor dans la surface analysée. Le fluor est très difficile à éliminer de la surface des parois car les liaisons Al-F sont très fortes ( $664 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , soit  $6.9 \text{ eV}$ ) et même plus résistantes qu'une liaison Al-O ( $511 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ).

Après un procédé d'ouverture masque dur suivi d'une étape de stripping, les parois du réacteur sont donc contaminées par du fluor. Nous n'avons pas essayé de retirer ce fluor en mettant au point une recette de nettoyage. Ce serait peut-être une étude à conduire : connaître l'impact de ce fluor sur les procédés de gravure grille qui suivent généralement cette étape de stripping, et mettre au point une chimie de nettoyage de ce fluor si cela paraît nécessaire.

### V.2.3. Procédé de gravure grille

Nous avons voulu connaître l'évolution de la couche qui se forme sur les parois du réacteur pendant les trois étapes du procédé de gravure grille (étape de gravure principale, étape d'atterrissage sur l'oxyde et étape de surgravure) avec un masque dur.

Les procédés analysés sont les suivants :

ME : HBr 120 sccm /Cl<sub>2</sub> 40 sccm/ O<sub>2</sub> 5 sccm/Pression : 4mT/Puissance source : 250W/puissance bias : 120W

SL : HBr 180 sccm /Cl<sub>2</sub> 30 sccm/O<sub>2</sub> 5 sccm/Pression : 30mT/Puissance source : 640W/puissance bias : 100W

OE : HBr 180 sccm /He-O<sub>2</sub> 7 sccm/Pression : 65mT/Puissance source : 400W/puissance bias : 70W

Ils ont été réalisés après l'étape d'ouverture masque dur et de stripping qui, nous l'avons vu au paragraphe précédent, aboutissent à des parois contaminées par du fluor.

Les résultats obtenus pour la couche formée sur l'échantillon d'alumine sont résumés Figure V-33

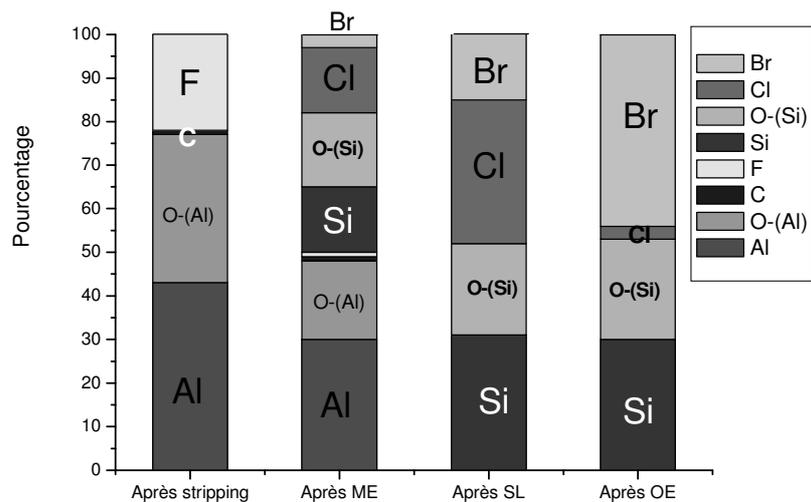


Figure V-33 : : Comparaison de la composition chimique de la surface de l'échantillon d'alumine après stripping, et après les trois étapes d'un procédé de gravure grille : gravure principale (ME), étape d'atterrissage sur l'oxyde (SL) et étape de surgravure (OE).

Nous constatons qu'après une étape de gravure principale utilisant une chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, le signal provenant de l'alumine est écarté par la formation d'une couche de type Si-O-Cl puisqu'on trouve que la surface analysée présente 15% de silicium engagé dans des liaisons du type Si-O, 17% d'oxygène et 15% de chlore. Si ces éléments sont représentatifs d'un dépôt homogène, la couche ainsi formée sur les parois du réacteur est composée de 32% de Si, 36% d'O et 31% de Cl, composition similaire à celle de la couche formée sur les flancs du silicium lors de l'étape de gravure principale avec un masque dur (cf. V.1.3.1).

L'étape d'atterrissage sur l'oxyde ne fait que renforcer la formation de la couche de SiOCl sur les parois puisque après cette étape, on ne détecte plus le signal de l'alumine sous-

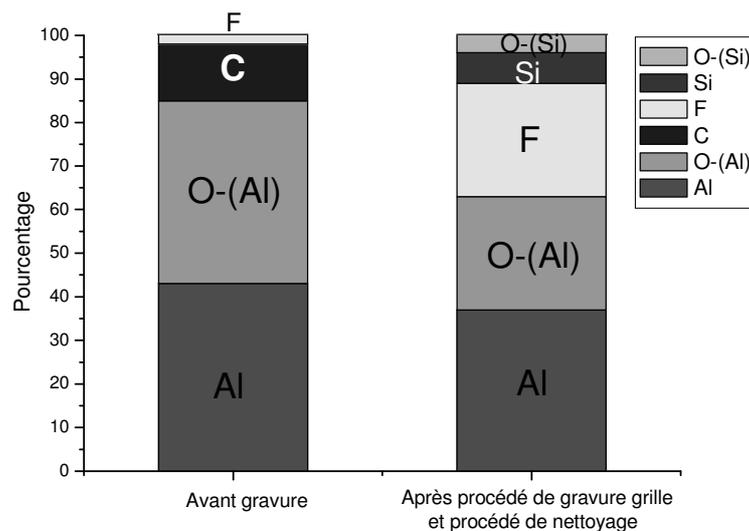
jaçant. La couche ainsi formée est constituée de 30% de Si, 21% d'O, 34% de Cl et 15% de Brome.

Après l'étape de surgravure, la couche formée sur les parois est aussi suffisamment épaisse pour écranter le signal de l'alumine, mais elle change de nature chimique. Lors de cette étape, le brome se substitue au chlore de la couche formée pendant l'étape d'atterrissage.

A la fin du procédé de gravure grille, les parois du réacteur sont donc couvertes d'une couche de type Si-O-Br.

On ne peut pas calculer l'épaisseur de la couche formée sur le petit échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais on peut dire qu'elle est au moins épaisse de  $3\lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Al}})\cos(\theta)$  (épaisseur maximale analysée, cf. Chapitre II, section II.2.3.1 b)) avec  $\lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Al}})$  qui est le libre parcours moyen d'un photoélectron émis par l'atome d'aluminium avec une énergie cinétique de 1179 eV traversant une couche de type  $\text{SiO}_2$  et  $\theta$  qui est l'angle d'analyse soit  $45^\circ$  dans notre configuration. Une valeur pour  $\lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Al}})$  de  $33.3 \text{ \AA}$  est donnée par Tanuma and al.<sup>19</sup>. Nous pouvons ainsi estimer que le dépôt formé sur l'échantillon a une épaisseur d'au moins 7nm.

Pour nettoyer cette couche, nous proposons un procédé de nettoyage à base de  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . L'état des parois après ce nettoyage est illustré Figure V-34 :



**Figure V-34 : Comparaison de la composition chimique de la surface de l'échantillon d'alumine avant gravure, et après procédé complet de gravure grille et procédé de nettoyage.**

Après le procédé de nettoyage, la surface de l'échantillon est presque propre, puisque nous retrouvons le signal de l'alumine qui avait disparu après les étapes d'atterrissage sur l'oxyde et de surgravure. Il reste encore 7% de silicium oxydé et 4% d'oxygène qui auraient certainement pu être éliminés en augmentant le temps de nettoyage.

Comparé à l'état de surface des parois avant gravure, on constate que le procédé de nettoyage élimine effectivement la couche d'oxyde formée mais pollue les surfaces du réacteur avec du fluor.

### V.3. Réalisation de grilles de transistor aux dimensions sub-30 nm.

A partir des procédés de gravure qui ont été étudiés dans ce travail de thèse, nous avons réalisé des grilles de transistor de dimensions inférieures à 30 nm, à partir de lithographie e-beam aux résolutions plus agressives que les lithographies optiques.

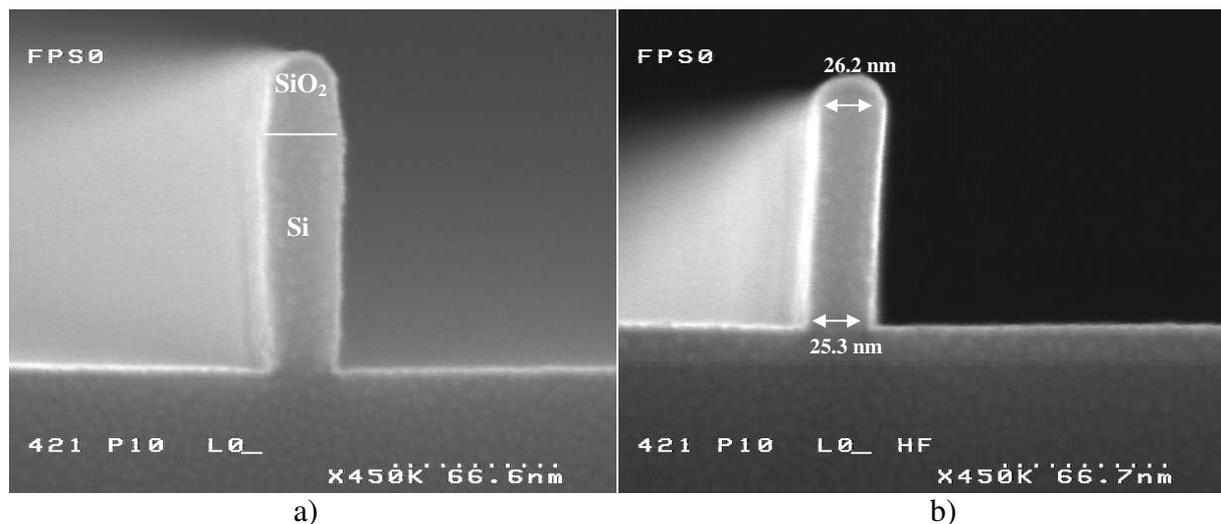
Le premier essai a consisté à transférer les dimensions imprimées par une lithographie FOX dans la couche de polysilicium sous-jacente épaisse de 100 nm. Le masque FOX est un masque dur du type SiO<sub>2</sub>. Les conditions plasma utilisées pour graver la grille sont les suivantes :

ME : HBr 120 sccm /Cl<sub>2</sub> 40 sccm/He-O<sub>2</sub> 5 sccm/Pression : 4mT/Puissance source : 250W/puissance bias : 120W/53s.

SL : HBr 180 sccm /Cl<sub>2</sub> 30 sccm/O<sub>2</sub> 5 sccm/Pression : 30mT/Puissance source : 640W/puissance bias : 100W/10s

OE : HBr 180 sccm /He-O<sub>2</sub> 7sccm/Pression : 65mT/Puissance source : 400W/puissance bias : 70W/15s

La Figure V-35 montre le profil de gravure obtenu à partir d'une ligne de résine FOX de dimension initiale de 25 nm avant et après retrait du masque dur .



**Figure V-35 : Photos MEB représentant la gravure d'une grille de transistor réalisée à partir d'une lithographie FOX (masque dur) utilisant le procédé de gravure principale suivant :HBr 120 sccm /Cl<sub>2</sub> 40 sccm/He-O<sub>2</sub> 5 sccm/Pression :4mT/Puissance source : 250W/puissance bias : 120W, (a) avant bain HF, et (b) après retrait du masque dur grâce à un bain HF.**

Nous avons réussi à réaliser une grille isolée de transistor de dimension 25 nm avec un profil de gravure parfaitement anisotrope.

Le deuxième essai consiste à partir d'une lithographie à faisceaux d'électrons utilisant une résine polymère aux résolutions moins agressives que la lithographie FOX. Avec cette lithographie à faisceaux d'électrons, nous disposons au mieux d'une ligne isolée de résine de dimension initiale de 50 nm. Pour cette étude, le procédé complet d'une gravure grille est appliqué au substrat de 200 mm: les motifs de résine imprimés par la lithographie sont érodés latéralement par un procédé de cote résine, puis les motifs de résine aux dimensions plus

petites sont transférés dans le masque dur en  $\text{SiO}_2$  (rappelons qu'avec les lithographies e-beam, il n'y a pas de couches d'antiréfléctif (BARC) à graver), puis la résine est retirée par un plasma d'oxygène, et finalement les motifs définis dans le masque dur sont transférés dans le polysilicium pour constituer la grille. Les conditions plasma utilisées pour les différentes étapes sont les suivantes :

### 1. Réduction de cote résine :

HBr 70 sccm /  $\text{O}_2$  30 sccm / Pression : 10mT / Puissance source : 300W / puissance bias : 10W / 27 s.

### 2. Ouverture masque dur :

$\text{CF}_4$  70 sccm / Pression : 4mT / Puissance source : 1500W / puissance bias : 100W / 16 s.

### 3. Retrait de la résine polymère :

$\text{O}_2$  (100 sccm) / Source : 1000W / Bias : 40W / Pression : 10 mT / 60 s

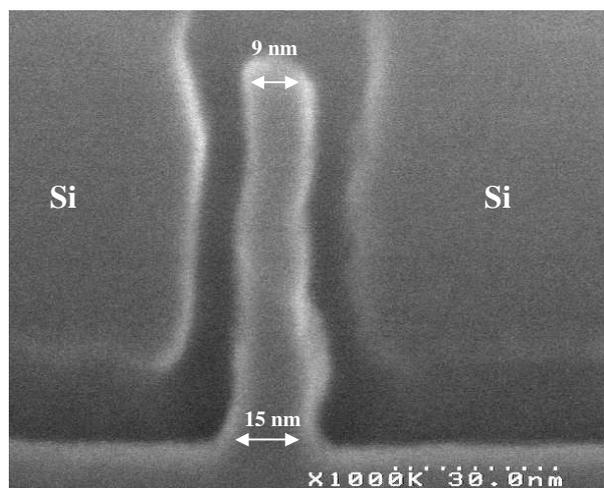
### 4. Gravure de la grille:

ME : HBr 120 sccm /  $\text{Cl}_2$  40 sccm / He- $\text{O}_2$  5 sccm / Pression : 4mT / Puissance source : 250W / puissance bias : 120W / 35 s.

SL : HBr 180 sccm /  $\text{Cl}_2$  30 sccm /  $\text{O}_2$  5 sccm / Pression : 30mT / Puissance source : 640W / puissance bias : 100W / 6 s

OE : HBr 180 sccm / He- $\text{O}_2$  7sccm / Pression : 65mT / Puissance source : 400W / puissance bias : 70W / 15 s

De cette manière, nous avons réussi à obtenir une grille de transistor isolée de 15 nm, dont la dimension initiale avant procédé de réduction de cote résine était de 50 nm (cf Figure V-36). Le motif a été encapsulé de manière à ce qu'il ne tombe pas lors du clivage. La méthode d'encapsulation est la suivante : après le procédé de gravure grille, le substrat de 200mm est plongé dans un bain HF pour retirer le masque dur, les couches de passivation, ainsi que l'oxyde de grille. Ensuite, un dépôt de 20 nm de  $\text{SiO}_2$ , et un dépôt de 100 nm de polysilicium sont successivement réalisés. Avant de procéder aux observations MEB, les motifs de résine sont clivés, et les petits échantillons sont trempés 30 s dans un bain HF pour retirer le dépôt de 20 nm de  $\text{SiO}_2$  (c'est pourquoi sur les photos de la Figure V-36, le contraste est noir là où il y avait le dépôt de  $\text{SiO}_2$ ), puis un plasma d'oxygène de 5 mn est réalisé pour éliminer toutes les impuretés résiduelles. En préparant les échantillons ainsi, il est possible de travailler avec la plus haute résolution de notre MEB (grossissement de 1000000), sans que le motif se charge ou s'affaisse sous le flux d'électrons.



**Figure V-36 : Réalisation d'une grille de transistor isolée de dimension sub-20 nm, à partir d'un motif e-beam de dimension initiale 50 nm.**

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

---

- 1 **H.F. Winters et J.W. Coburn,**  
*“Surface science aspects of etching mechanism”*  
Surf. Sci. Rep. **14**,161,(1992).
- 2 **D.L. Flamm et V.M. Donnelly,**  
Plasma chem&Plasma Proc 1, 317, (1981).
- 3 **F.H. Bell, O. Joubert, et L. Vallier,**  
*“Polysilicon gate etching in high density plasmas. II. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of silicon trenches etched using a chlorine-based chemistry”*,  
J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 1796 (1996).
- 4 **M. A. Vyvoda, H. Lee, M. V. Malyshev, F. P. Klemens M. Cerullo, V. M. Donnelly, D.B. Graves, A. Kornblit, and J. T. C. Lee,**  
*“Effects of plasma conditions on the shapes of features etched in Cl<sub>2</sub> and HBr plasmas. I. Bulk crystalline silicon etching”*,  
J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 3247 (1998) .
- 5 **Tim D. Bestwick and Gottlieb S. Oehrlein,**  
*“Reactive ion etching of silicon using bromine containing plasmas”*,  
J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1696 (1990)
- 6 **C. C. Cheng, K. V. Guinn, and V. M. Donnelly,**  
*“Mechanism for anisotropic etching of photoresist-masked, polycrystalline silicon in HBr plasmas”*,  
J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 85 (1996).
- 7 **M. Haverlag, G.S. Oehrlein, D. Vender,**  
*“Sidewall passivation during the etching of poly-Si in an electron cyclotron resonance plasma of HBr”*,  
J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 96 (1994).
- 8 **Mutumi Tuda, Kenji Shintani, and Hiroki Ootera,**  
*“Profile evolution during polysilicon gate etching with low-pressure high-density Cl<sub>2</sub>/HBr/O<sub>2</sub> plasma chemistries”*,  
J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 711 (2001).
- 9 **F. H. Bell and O. Joubert,**  
*“Polysilicon gate etching in high density plasmas. V. Comparison between quantitative chemical analysis of photoresist and oxide masked polysilicon gates etched in HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasmas”*,  
J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 88 (1997).

- 10 **F.H. Bell,**  
*"Développement et caractérisation des procédés de gravure de la grille en polysilicium dans une source plasma haute densité »*,  
Thèse de l'université de Nantes (1996).
- 11 **R. P. Vasquez and F. J. Grunthaner,**  
*"Intensity analysis of XPS spectra to determine oxide uniformity: Application to SiO<sub>2</sub>/Si interfaces"*,  
Surf. Sci. **99**, Issue 3, 681, (1980).
- 12 **S. Tanuma, C.J. Powell, S. Pen,**  
*"Calculations of Electron Inelastic mean free paths for 31 materials"*,  
Surf. interface Anal. **11**, 577, (1988).
- 13 **M. F. Hochella, Jr. A. H. Carim**  
*"A reassessment of electron escape depths in silicon and thermally grown silicon dioxide thin films"*,  
Surf. Sci. **197**, Issue 3, 260, (1988).
- 14 **Z. H. Lu and J. P. McCaffrey,**  
*"SiO<sub>2</sub> film thickness metrology by x-ray photoelectron spectroscopy"*,  
Appl.Phys.Lett. **71**, 2764, (1997).
- 15 **R. Saoudi, G. Hollinger, A. Gagnaire, P. Ferret and M. Pitaval,**  
*« Détermination des épaisseurs de films très minces de SiO sur silicium par microscopie électronique en transmission, ellipsométrie spectroscopique et spectroscopie de photoélectrons »*,  
J. Phys. III, vol.3, n°7, 1479 (1993).
- 16 **J. M. Hill, D. G. Royce, C. S. Fadley, L. F. Wagner and F. J. Grunthaner,**  
*"Properties of oxidized silicon as determined by angular-dependent X-ray photoelectronspectroscopy"*,  
ChemPhys. Lett. **44**, 225, (1976).
- 17 **G.S.Oehrlein, J.F.Rembetski and E.H.Payne,**  
*"Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine-based reactive ion etching of silicon trenches"*,  
J.Vac.Sci.Technol. B **8**, 1199, (1990).
- 18 **G.S.Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender et M. Haverlag,**  
*"Fluorocarbon high-density plasma I-Fluorocarbon film deposition and etching using CF<sub>4</sub> and CHF<sub>3</sub>"*,  
J.Vac.Sci.Technol. A **12**, 323, (1994).
- 19 **S. Tanuma, C.J. Powell, S. Pen,**  
*"Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths III"*,  
Surf. interface Anal. **17**, 927, (1991).

# Chapitre VI

## Conclusion générale

Les impératifs technologiques liés à la miniaturisation des dispositifs actifs des circuits intégrés nécessitent une maîtrise des procédés de gravure toujours plus pointue. Limités par les performances des procédés de lithographie actuels, les industriels ont opté pour le développement d'un procédé de gravure par plasma particulier, le procédé de réduction de cote résine. Cette étape consiste à éroder latéralement par gravure plasma les motifs de résine imprimés par la lithographie pour atteindre les dimensions de grille de transistor visées à chaque nœud technologique. Grâce à cette étape supplémentaire, il est possible d'atteindre des dimensions de motifs de résine inférieures à 30 nm à partir de motifs de dimensions initiales de 100 nm imprimés par des lithographies optiques classiques.

Notre objectif dans le cadre de cette thèse était tout d'abord d'étudier cette étape de réduction de cote résine qui est un moyen efficace d'obtenir des résolutions de motifs de résine inférieures à 30 nm. Le deuxième objectif était le transfert par gravure plasma anisotrope de ces motifs de résine aux dimensions ultimes dans les couches de matériaux sous-jacents (couche d'antiréfléctif (BARC), masque dur en SiO<sub>2</sub>, grille en polysilicium) afin de réaliser une grille de transistor aux dimensions sub-30 nm. Toute la difficulté de ce transfert réside dans le contrôle dimensionnel. Les normes industrielles exigent que partant de n'importe quel motif de résine (isolé ou dense) présent sur un substrat de 300 mm, de dimension L après l'étape de réduction de cote résine, la dimension au pied de la grille en polysilicium après toutes les étapes constituant un procédé de gravure grille complet doit être  $L \pm 10\%$ . Ce qui signifie que pour l'élaboration de grilles de transistor de dimension inférieure à 30 nm, il s'agit de contrôler le procédé de gravure grille complet (ouverture du BARC, ouverture du masque dur et gravure de la grille) avec un contrôle dimensionnel meilleur que 3 nm. Assurer un bon transfert de dimension nécessite donc de déterminer et d'étudier les facteurs qui impactent le contrôle dimensionnel du procédé de gravure grille. Le principal paramètre responsable de la perte du contrôle dimensionnel est la modification du masque en résine lors de son exposition à des plasmas de gravure grille. En effet, nous avons pu constater lors des différents procédés de gravure étudiés que le masque en résine pouvait soit être érodé latéralement, ou soit être affecté par un dépôt sur ses flancs. La conséquence directe de ces modifications du masque est une perte de l'anisotropie de gravure, et donc du contrôle dimensionnel.

Pour mieux comprendre l'impact de nos procédés de gravure sur le masque en résine, nous avons développé un protocole expérimental utilisant des analyses XPS. Ce protocole nous a

permis de déterminer la nature chimique et l'épaisseur des couches réactives qui se forment au sommet et sur les flancs des motifs de résine, exposés à des plasmas de gravure grille. Des épaisseurs de couches réactives sur les flancs de la résine de l'ordre de 1-2 nm ont été corrélées à des procédés de gravure qui érodent latéralement la résine, alors qu'une épaisseur de la couche réactive sur les flancs supérieure à 3 nm est corrélée à la formation d'un dépôt pendant la gravure.

Pour étudier les procédés de réduction de cote résine, nous avons tout d'abord déterminé l'impact des différents paramètres plasma sur les vitesses de gravure verticales et latérales des motifs de résine (denses et isolés) pour deux types de chimies de plasma HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Cette étude a tout d'abord montré que les procédés utilisant une chimie HBr/O<sub>2</sub> conduisent à des vitesses de gravure verticales et latérales plus élevées que ceux utilisant une chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. D'autre part, les paramètres plasma qui favorisent la présence d'oxygène atomique dans la phase gazeuse (comme une augmentation du pourcentage d'oxygène introduit dans le réacteur et une augmentation de la puissance source) aboutissent à des vitesses d'érosion latérale plus grandes, alors qu'une augmentation de la puissance d'autopolarisation et de la pression dans le réacteur conduisent à des vitesses latérales plus faibles, et ce quelque soit la chimie employée. Des analyses XPS utilisant le protocole expérimental mentionné plus haut et des analyses de spectrométrie de masse nous ont permis de compléter cette étude paramétrique et de comprendre certains mécanismes mis en jeu lors de ces procédés. Les analyses XPS ont montré que la différence des vitesses de gravure observée entre la chimie HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> est attribuée à une réactivité différente du brome et du chlore vis à vis de la résine. En effet, avec une chimie HBr/O<sub>2</sub>, les couches réactives formées sur les motifs de résine sont essentiellement composées de carbone et d'oxygène, et peu de brome est détecté (moins de 5%), alors qu'avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, les couches réactives sont essentiellement constituées de carbone et de chlore (environ 40%). De plus, les épaisseurs de couches mesurées avec la chimie HBr/O<sub>2</sub> sont inférieures au nanomètre alors qu'avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, elles sont de l'ordre de 2 nm selon les conditions plasma. Ceci traduit le fait qu'avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>, la résine est gravée latéralement de manière quasi-spontanée par l'oxygène atomique présent dans le réacteur, alors qu'avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, il y a une compétition pour les sites d'adsorption sur les flancs de la résine entre le chlore et l'oxygène atomiques, conduisant à des couches réactives plus épaisses et des vitesses de gravure plus faibles. De plus, les analyses XPS nous ont permis d'expliquer l'évolution des vitesses de gravure latérale en fonction des paramètres plasma avec la chimie Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Une diminution des vitesses de gravure latérale est directement corrélée à une augmentation de l'épaisseur de la couche réactive formée sur les flancs de la résine, ainsi qu'à une augmentation du pourcentage de chlore dans cette couche. Nous avons suggéré que les modifications chimiques de cette couche réactive sont attribuées au re-dépôt de produits de gravure de la résine peu volatils et riches en chlore sur les flancs de la résine, diminuant ainsi les vitesses de gravure latérale. Ceci a été confirmé par des analyses de spectrométrie de masse qui ont montré que les conditions plasma qui conduisent à des vitesses de gravure latérale plus faibles aboutissent également à la formation dans la phase gazeuse de produits de gravure de la résine moins volatils et riches en chlore du type C<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>. Nous avons également confirmé par spectrométrie de masse que les mêmes mécanismes de déposition de produits de gravure de la résine peu volatils et riches en brome contrôlent les vitesses de gravure latérale avec la chimie HBr/O<sub>2</sub>.

La deuxième partie de ce travail de thèse s'est concentrée sur le contrôle dimensionnel des différentes étapes du procédé de gravure grille (ouverture du BARC, ouverture du masque

dur et gravure de la grille). Dans cette étude, il a été montré que les modifications du masque en résine sont les principales responsables de la perte de contrôle dimensionnel.

Selon la chimie de plasma utilisée, le procédé d'ouverture BARC conduit à une érosion latérale de la résine (chimie  $O_2/N_2$  développée dans le réacteur MERIE, et la chimie  $CF_4$  développée dans le réacteur ICP), ou à un dépôt sur les flancs de la résine (chimie  $CF_4$  développée dans le réacteur MERIE, et la chimie  $O_2/Cl_2$  développée dans le réacteur ICP). Ces deux types de modifications du masque en résine conduisent à une perte de l'anisotropie de gravure du BARC (d'environ 20 nm), mais la conséquence sur le contrôle dimensionnel est différent. En effet, pour les chimies qui érodent latéralement la résine, la perte d'anisotropie de gravure est compensée par la diminution en dimension des motifs de résine, ce qui assure un bon transfert de la dimension initiale des motifs de résine, voire une diminution de celle-ci. Pour les chimies qui conduisent à un dépôt de produits de gravure sur les flancs des motifs de résine, l'augmentation de la dimension des motifs de résine du fait du dépôt vient s'ajouter au gain dimensionnel durant l'ouverture du BARC, la conséquence sur le contrôle dimensionnel étant une augmentation de la dimension initiale des motifs d'au moins 20 nm. Dans l'objectif de réaliser des grilles de transistor de dimension inférieure à 30 nm, il est donc préférable d'utiliser des chimies de procédé d'ouverture BARC qui érodent latéralement les motifs de résine.

Les deux chimies fluorocarbonées d'ouverture masque dur étudiées dans le cadre de cette thèse conduisent toutes deux à une érosion latérale du masque en résine lors du procédé de gravure. La conséquence directe de la modification du masque en cours de gravure est la perte d'anisotropie du profil du masque dur. Cependant, selon l'importance de l'érosion latérale du masque en résine pendant la gravure du masque dur, l'impact sur le contrôle dimensionnel peut être très différent. En effet, nous avons vu que la chimie d'ouverture masque dur en  $CF_4$  pur conduit à une érosion latérale relativement importante surtout dans les lignes isolées, alors que l'autre chimie fluorocarbonnée en  $Ar/CF_4/CH_2F_2$  affecte moins la dimension du masque en résine. Par conséquent, avec la chimie  $CF_4$ , l'érosion latérale du masque permet de compenser complètement l'anisotropie de gravure dans les lignes isolées, et partiellement dans les lignes denses, aboutissant ainsi à un bon contrôle dimensionnel dans les lignes isolées, mais à un  $CD_{\mu loading}$  important. Par contre, avec la chimie  $Ar/CF_4/CH_2F_2$ , l'érosion latérale compense partiellement l'anisotropie de gravure dans les lignes denses et les lignes isolées, aboutissant ainsi à un contrôle dimensionnel moins bon dans les lignes isolées qu'avec la chimie  $CF_4$ , mais à un bon  $CD_{\mu loading}$ .

Pour l'étape de gravure grille, nous avons montré par des études de contrôle dimensionnel corrélées à des analyses XPS (qui utilisent la technique d'analyse topographique chimique et le canon à électrons) que les couches de passivation du type  $SiOCl$  qui se forment sur les flancs du masque et les flancs de la grille en polysilicium sont responsables de la perte de contrôle dimensionnel. Lorsqu'un masque en résine est utilisé, les couches de passivation qui se forment sur les flancs des motifs sont près de deux fois plus épaisses que lorsqu'un masque dur est utilisé, conduisant ainsi à un moins bon contrôle dimensionnel. Dans l'objectif de réaliser des grilles de dimensions sub-30nm, il est donc préférable d'utiliser un masque dur plutôt qu'un masque résine. De plus, il est nécessaire de développer des chimies de gravure grille qui minimisent la formation des couches de passivation sur les flancs des motifs afin d'assurer la meilleure anisotropie possible. Puisque la formation des couches de passivation est due à une oxydation des produits de gravure du silicium (du type  $SiCl$ ) sur les flancs des motifs, nous avons pensé qu'un moyen de minimiser la formation de ces couches était de diminuer l'apport d'oxygène dans la phase gazeuse. Cette démarche semble être la bonne, puisqu'en développant une chimie de gravure grille avec très peu d'oxygène dans la phase gazeuse  $HBr$  120 sccm/ $Cl_2$  40 sccm / $He-O_2$  5 sccm et une chimie sans oxygène  $Cl_2$  60

sccm/SF<sub>6</sub> 3sccm, nous avons obtenu des très bons résultats en terme de contrôle dimensionnel : un CD<sub>bias</sub> inférieur à 5 nm et un CD<sub>microloading</sub> de l'ordre de 2 nm.

Pour réaliser des grilles de transistors aux dimensions sub-30 nm avec un bon contrôle dimensionnel, il est donc préférable d'adopter une stratégie « masque dur » et de développer des procédés de gravure grille qui minimisent la formation des couches de passivation sur les flancs des motifs.

A travers ce travail de thèse, nous avons vu toutes les difficultés auxquelles nous sommes confrontés à chaque étape d'un procédé de gravure grille. Des grilles de transistor de dimension inférieure à 30 nm ont pu être réalisées avec un bon contrôle dimensionnel (écart par rapport à la dimension du motif après réduction de cote résine inférieur à 3 nm) pour des motifs isolés. Mais l'enjeu devient de taille quand il s'agit d'assurer un bon contrôle dimensionnel pour tous les types de motifs (denses et isolés) présents sur le substrat. Pour y arriver, il faut combiner des procédés de gravure qui n'impactent pas les motifs de la même manière selon qu'ils soient en réseaux ou isolés. Par exemple, en combinant un procédé de réduction de cote résine qui grave plus vite les lignes isolées que les lignes denses avec des procédés d'ouverture BARC et d'ouverture masque dur qui assurent un meilleur contrôle dimensionnel dans les lignes denses, il peut être possible d'assurer un bon contrôle dimensionnel sur tous les types des motifs.

L'autre facteur qui limite cette étude est l'utilisation du MEB pour caractériser nos procédés de gravure. Les dimensions mises en jeu deviennent si petites que les tolérances sur le contrôle dimensionnel sont dans l'incertitude des MEB haute résolution que nous utilisons ici. D'autres techniques comme la microscopie électronique par transmission et l'AFM (le LETI vient d'acquérir un AFM 3D qui permet la caractérisation de substrat de silicium de 300 mm, reconstituant les motifs en trois dimensions au nanomètre près) devront être utilisés à l'avenir pour caractériser les procédés de gravure destinés à la réalisation de grilles aux dimensions ultimes, inférieures à 30 nm.

# Chapitre VII

## Annexes

### VII.1. Annexe 1 : Exemple de fonctionnement d'un transistor MOS.

Considérons un transistor MOS à enrichissement de type N (cf. Figure VII-1).

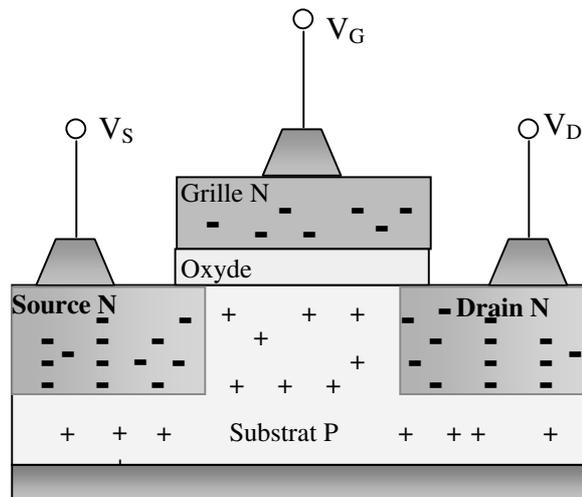


Figure VII-1 : Schéma de la structure d'un transistor N MOS à enrichissement avec canal surfacique

- Pour  $V_{DS} = 0$  :

- Cas 1 :  $V_G \leq 0$  :

Si on applique un potentiel de grille négatif, on induit l'accumulation de charges positives à l'interface oxyde de grille/substrat dopé P. Par conséquent, aucun courant de drain ne passera, car le circuit source-drain est composé de deux jonctions en série, l'une PN, l'autre NP : il y en aura toujours une en inverse **bloquant le passage du courant**.

Si  $V_G = 0$ , il n'y a pas accumulation de charges positives au niveau de l'interface, la région du canal est neutre. Le système source-drain se comporte cependant comme deux jonctions en série dont l'une est branchée en inverse : aucun courant ne passe.

- Cas 2 :  $0 < V_G < V_t$

Lorsque le potentiel de grille augmente positivement, les charges positives mobiles du substrat P sont progressivement repoussées de la surface, mais il y a toujours deux diodes têtes bêtes entre le drain et la source **bloquant le passage du courant**.  $V_t$  est la tension seuil du transistor MOS.

- Cas 3 :  $V_G > V_t$

Une fois la tension de seuil dépassée, les charges positives mobiles du substrat P sont entièrement repoussées de la surface, et une zone sub-surface ne comportant plus que des charges fixes négatives (les atomes accepteurs ionisés du substrat P) est créée entre la source et le drain. La surface est dite en déplétion et on parle de la formation d'une zone d'inversion entre la source et le drain, encore appelé canal induit. Il n'y a plus de jonction PN entre la source et le drain, **le courant circule**, la conduction est de type N.

• **Pour  $V_{DS} \neq 0$**

Une fois les porteurs mobiles induits dans le canal par effet de champ ( $V_G > V_t$ ), il faut imposer une tension au niveau du drain afin de créer un champ électrique parallèle à l'interface Oxyde/Semi-conducteur qui permet la mise en mouvement des charges dans le canal. En fonction de la polarisation du drain, trois régimes d'opération du transistor peuvent être distingués :

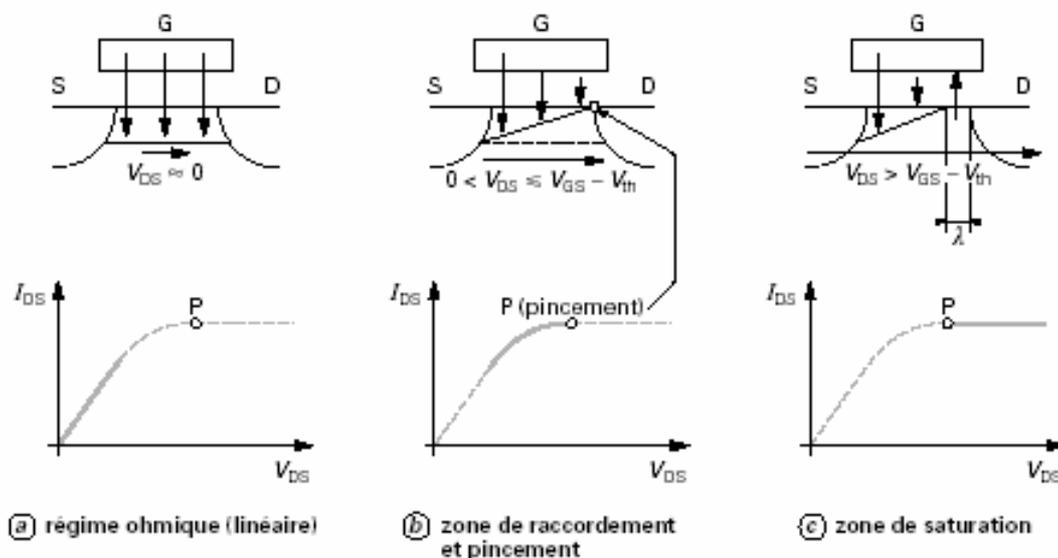


Figure VII-2 : Régime de fonctionnement du transistor MOS en fonction de la polarisation du drain.

- Quand  $V_{DS}$  est faible et négligeable devant  $V_{GS}$  (Figure VII-2 (a)), l'effet de champ est quasi uniforme le long du canal, qui se comporte donc comme une résistance

indépendante de la polarisation du drain. Par conséquent, la caractéristique  $I_{DS}-V_{DS}$  est linéaire comme pour une résistance. Le MOS travaille **en régime ohmique ou linéaire**.

- Quand  $V_{DS}$  n'est plus négligeable devant  $V_{GS}$  (Figure VII-2 (b)), le potentiel le long du canal se réduit considérablement du côté drain, ce qui entraîne une réduction de la densité de porteurs libres dans la couche d'inversion, cette dernière pouvant disparaître complètement quand :  $V_{DS} = V_{GS} - V_T$ , au point de pincement P avec champ transversal nul. Le canal devient, par conséquent, de plus en plus résistif. Sur la caractéristique  $I_{DS}-V_{DS}$ , cela se traduit par une augmentation de  $I_{DS}$  moins rapide jusqu'à une saturation complète au point de pincement. La zone entre le régime linéaire et le point de pincement est appelée zone de raccordement ou zone de transition. Ce régime est dit **non saturé ou régime triode**.
- Quand  $V_{DS}$  est plus grand que  $V_{GS} - V_T$  (Figure VII-2 (c)), le champ électrique côté drain change d'orientation et le point de pincement se déplace légèrement vers la source. Le potentiel au point de pincement est constant et indépendant de  $V_{DS}$  (il est déterminé par la condition de champ transversal nul). **Le MOS travaille en saturation**.

Le courant de saturation  $I_{D,sat}$  peut être approché par la formule suivante :

$$I_{D,sat} = \frac{W}{L} \mu C_{inv} \frac{(V_G - V_T)^2}{2}$$

avec :

W largeur du canal

L longueur du canal

$\mu$  mobilité des porteur dans le canal (considérée constante)

$C_{inv}$  capacité du diélectrique de grille en fonctionnement

$V_G$  et  $V_D$  tension appliquées respectivement sur la grille et le drain

$V_T$  tension de seuil

Le terme  $(V_G - V_T)$  diminuera progressivement dans les prochaines générations de circuits intégrés car la tension de grille est réduite (actuellement 1,2-1,5 V) pour minimiser la consommation. Dans une première approximation, la mobilité des porteurs ( $\mu$ ) peut être considérée comme constante le long du canal de conduction. La largeur W et la longueur L diminuent d'une génération de transistor à l'autre du fait de la miniaturisation de la grille. Pour éviter un affaiblissement du courant  $I_D$  dans les futures générations dû au terme W,  $(V_G - V_T)^2$ , il faut inmanquablement augmenter la capacité de l'oxyde de grille pour que le terme  $C_{inv}/L$  puisse augmenter suffisamment, c'est pourquoi chaque nouvelle génération de transistor tend à diminuer l'épaisseur de l'oxyde de grille (inversement proportionnelle à la capacité de l'oxyde).

Le courant de saturation correspond à l'état passant du transistor dans les applications logiques. L'état bloqué correspond à l'état où aucun ne courant ne circule même si dans la pratique, il y a toujours des courants de fuite.

La caractéristique complète d'un transistor NMOS est donnée Figure VII-3 :

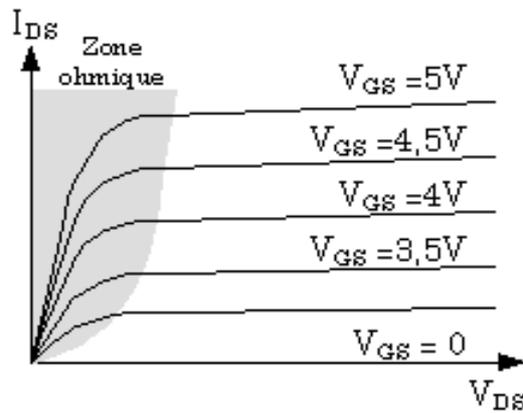


Figure VII-3 : Caractéristique électrique typique d'un transistor NMOS à enrichissement

Pour une description plus détaillée du principe de fonctionnement d'un transistor MOS, le lecteur pourra faire référence à l'ouvrage de S.M. Sze<sup>1</sup> ou à la revue de technique de l'ingénieur<sup>2</sup>.

## VII.2. Annexe 2 : Notions sur les plasmas basse pression<sup>3,4,5</sup>.

### VII.2.1. Introduction

Le terme plasma a été proposé par Langmuir en 1923 pour décrire un gaz composé d'ions et d'électrons et de particules neutres (appelées neutres) présentant un comportement collectif. Le plasma est connu comme étant le 4<sup>ème</sup> état de la matière et compose 99% de la matière de l'univers sous une forme plus ou moins dense. On distingue plusieurs catégories de plasmas suivant leur taux de dissociation et surtout leur température : les plasmas dits « chauds » (plasma thermonucléaire dont la température est de l'ordre de  $5 \cdot 10^7$  K) et les plasmas dits « froids » (dont la température est inférieure à 50 000 K). Pour classer les plasmas froids, on utilise la notion d'Equilibre Thermodynamique Local (ETL). L'ETL est obtenu dans le cas où les températures respectives des ions, des électrons et des neutres en un point donné sont voisines. Parmi les plasmas froids, on peut donc distinguer deux catégories :

- les plasmas thermiques (arcs électriques, torches plasma par exemple) en équilibre thermodynamique local (ETL)
- les plasmas hors ETL (cas du plasma dans un tube fluorescent ou bien nos plasma micro-onde par exemple) dans lesquels la température électronique (quelques  $10^4$  K) est nettement supérieure à la température des ions et des neutres ( $\sim 300$  K)

### VII.2.2. Création du plasma

On entend par plasma un ensemble de particules chargées qui doit satisfaire les conditions suivantes:

- La somme totale des charges est nulle dans un volume macroscopique. C'est la **quasi-neutralité**.
- En raison des forces coulombiennes à longue portée entre particules chargées, les effets collectifs sont importants.

Un gaz neutre soumis à des conditions particulières telles qu'une forte élévation de température, une irradiation par des photons énergétiques ou encore un champ électrique peut devenir un plasma et dans certaines conditions, cet état peut être entretenu. Le gaz est alors partiellement ionisé et composé d'une multitude d'espèces différentes :

- des neutres (densité :  $N \text{ cm}^{-3}$ )
- des ions positifs (densité :  $N_i \text{ cm}^{-3}$ )
- des ions négatifs (densité :  $N_- \text{ cm}^{-3}$ )
- des électrons (densité  $N_e \text{ cm}^{-3}$ )

Dans ce gaz ionisé, s'instaure spontanément une condition de neutralité macroscopique :

$$N_i = N_e + N_-$$

On définit le degré d'ionisation comme :  $\alpha = \frac{N_i}{N_i + N}$

Ordre de grandeur pour les plasmas de gravure:

$$\begin{aligned} N &= 10^{13} - 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ (Pression de travail: 1 mTorr à 1 Torr)} \\ N_e \approx N_i &= 10^8 - 10^{12} \text{ cm}^{-3} \\ N_- &\approx 10^6 - 10^{10} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

donc  $N \gg N_e, N_i$

$\alpha = 10^{-4}$  à  $10^{-1}$  : on parle de **plasmas froids faiblement dissociés**.

L'énergie thermique étant la forme d'énergie prépondérante dans le plasma, la fonction de distribution en énergie des espèces à l'ETL est du type Maxwell-Boltzmann (cf. Figure VII-4):

$$f_\alpha(E) = n_\alpha \frac{2}{(k_B T_\alpha)^{3/2}} \sqrt{\frac{E}{\pi}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_\alpha}\right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_\alpha \text{ est la densité de l'espèce } \alpha \text{ (cm}^{-3}\text{)} \\ T_\alpha \text{ est la température de l'espèce } \alpha \text{ (K)} \\ k_B \text{ est la constante de Boltzmann} \\ E \text{ est l'énergie totale} \end{cases}$$

A partir de cette fonction, on peut déduire :

- **La densité de la particule** :  $n_\alpha = \int f_\alpha(E) dE$
- **La vitesse moyenne de cette particule** :  $\overline{v_\alpha} = \frac{1}{n_\alpha} \int v_\alpha \cdot f_\alpha(E) dE = \sqrt{\frac{8k_B T_\alpha}{\pi m_\alpha}}$

- **La vitesse la plus probable** (vitesse thermique, maximum de  $f_\alpha(E)$ ) :  $v_{th,\alpha} = \sqrt{\frac{2k_B T_\alpha}{m_\alpha}}$
- **Le flux aléatoire** :  $\Gamma_\alpha = \frac{1}{4} n_\alpha \overline{v_\alpha}$

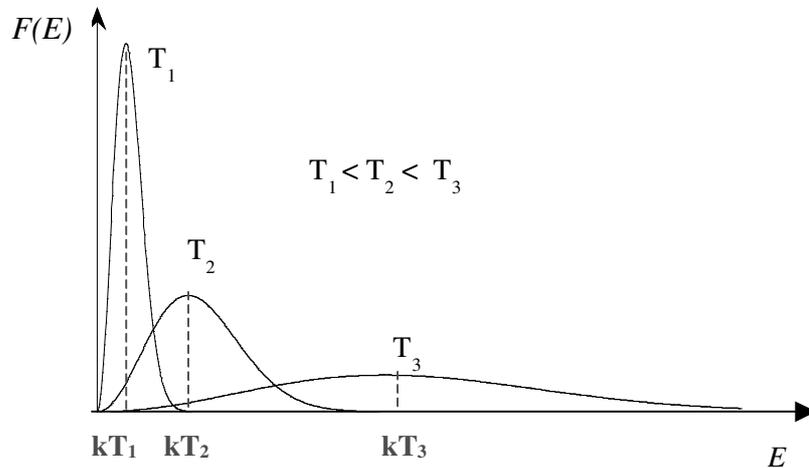


Figure VII-4 : Fonction de distribution maxwellienne en énergie pour trois températures différentes ( $T_1 < T_2 < T_3$ ).

**Ordre de grandeur pour les plasmas de gravure:**

- pour les électrons :  $k_B T_e \approx 1-10$  eV (soit  $\approx 10000$  à  $100000$  K !)
- pour les ions et les neutres :  $k_B T_i \approx k_B T_{neutre} \approx 300$  à  $1000$  K

$\Rightarrow$   $T_e \gg T_i$

La conséquence directe est que les électrons acquièrent une énergie cinétique moyenne définie par  $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$  (théorème de l'équipartition de l'énergie) beaucoup plus élevée que celle des neutres et des ions.

Pour que deux espèces soient en équilibre thermodynamique dans le plasma, il faut qu'elles aient la même température, c'est-à-dire que la moyenne de leur énergie cinétique soit identique. C'est donc le transfert d'énergie cinétique par collision élastique qui permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique d'une espèce par rapport à une autre. Or, les électrons ne transfèrent que très peu d'énergie cinétique par collisions élastiques aux neutres et aux ions du fait de leurs différences de masse (ils transfèrent en moyenne 1/10000 de leur énergie lors d'une collision avec un atome d'azote par exemple).

Dans les plasmas basse pression, les électrons ne peuvent donc jamais être en équilibre thermodynamique avec les ions et les neutres car le nombre de collisions élastiques électron-neutre (et ion) moyen durant le temps de séjour d'un électron dans le réacteur est faible (quelques collisions seulement alors qu'il faudrait environ 10000 collisions pour thermaliser un électron à 300K dans un plasma d'azote).

Dans nos plasmas, on a donc une population « lourde » (ions, neutres ...) thermalisée à 300K et une population « légère » (électrons) dont la température est de quelques 10000 K (1 eV = 11600K).

Les plasmas produits à basse pression sont dits "hors équilibre thermodynamique".

Pour maintenir le plasma, il faut transférer d'une manière ou d'une autre de l'énergie aux électrons. Ceci peut être réalisé par couplage capacitif, inductif, par une décharge DC, par ECR ... Selon l'énergie qu'ils ont emmagasinée, les électrons peuvent par impact électronique inélastique, ioniser une particule neutre, ou dissocier des molécules ou simplement exciter les atomes à l'état fondamental vers des états excités. **C'est ainsi que le plasma peut s'entretenir.** Les collisions électron-neutre vont ainsi déterminer à la fois le degré d'ionisation du plasma et la chimie en phase gazeuse en générant des espèces réactives par dissociation du gaz injecté dans le réacteur. D'autres types de collisions doivent être pris en compte dans les plasmas de gravure comme les collisions ion-neutre et neutre-neutre (diffusion et chimie en phase gazeuse).

### VII.2.3. Collision en phase gazeuse

#### a) Collisions électron-neutre

Dans les plasmas, les collisions rencontrées le plus fréquemment sont binaires (c'est-à-dire entre deux particules) et peuvent être élastiques ou inélastiques.

Les collisions élastiques induisent une composante aléatoire dans le mouvement des particules ce qui rend possible la définition de leur vitesse thermique en fonction de la température T et

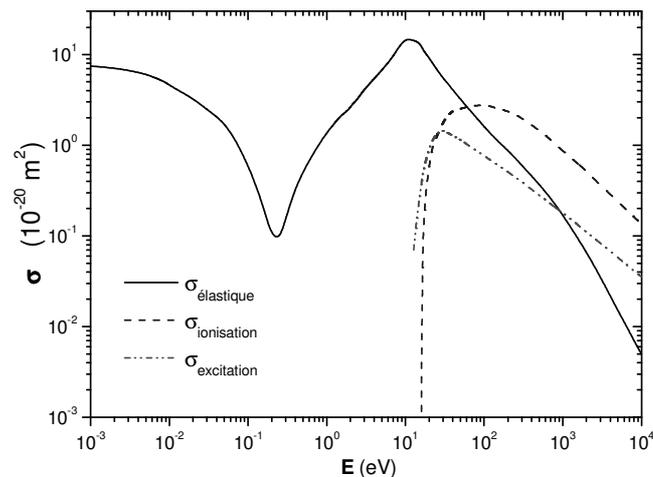
de leur masse m:  $v_{th} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$

Les collisions inélastiques les plus importantes incluent :

- **l'ionisation :**  $e^- + AB \rightarrow e^- + AB^+ + e^-$
- **l'excitation dissociative :**  $e^- + AB \rightarrow A^* + B + e^-$
- **l'ionisation dissociative :**  $e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$
- **l'attachement électronique simple :**  $e^- + AB \rightarrow AB^-$
- **l'attachement électronique dissociatif :**  $e^- + AB \rightarrow A^- + B$
- **l'excitation** des atomes ou molécules dans des états quantiques rotationnels, vibrationnels ou électroniques:  $e^- + A \rightarrow e^- + A^*$
- **la désexcitation radiative** de ces niveaux :  $A^* \rightarrow A + h\nu$   
(responsable de l'émission optique du plasma)

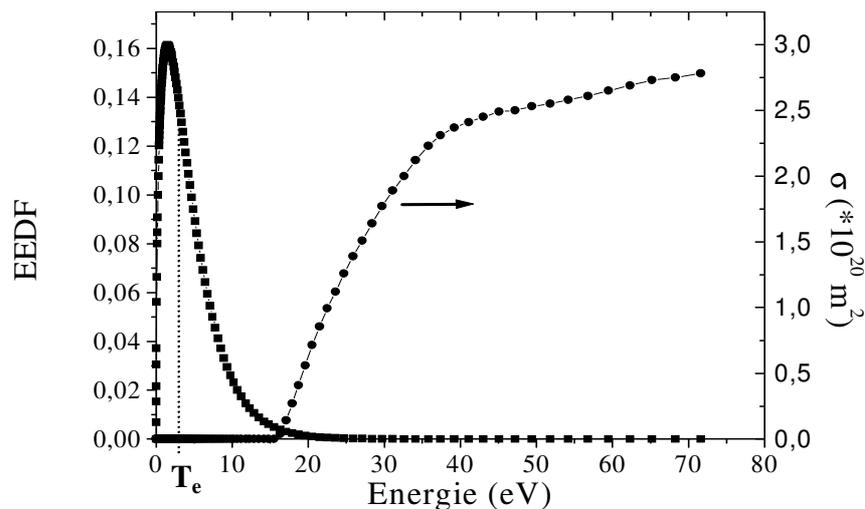
Les processus de collision électron-neutre sont dominés par les processus de dissociation ou d'ionisation qui ont des temps caractéristiques de réaction plus petits ( $\sim 10^{-14}$  à  $10^{-13}$  s) que les désexcitations radiatives ( $\sim 10^{-9}$  à  $10^{-8}$  s).

Pour connaître le processus inélastique prédominant dans les plasmas que l'on utilise, il faut considérer la section efficace du processus et la distribution en énergie des électrons dans le plasma. Par exemple, la Figure VII-5 montre les différentes sections efficaces de collisions électron-neutre pour l'argon en fonction de l'énergie d'impact de l'électron.



**Figure VII-5 : sections efficaces de collision élastiques, d’ionisation et d’excitation en fonction de l’énergie d’impact de l’électron, pour l’argon**

Nous constatons que seules les collisions élastiques ne présentent pas de seuil en énergie, et peuvent donc se produire quelque soit l’énergie de l’électron. Par contre, pour prévoir la probabilité de réaction pour des collisions inélastiques, il faut tenir compte de la distribution en énergie des électrons, que nous considérons être du type maxwellien (cf. Figure VII-4). La Figure VII-6 montre la fonction de distribution en énergie des électrons ayant une température électronique de 3 eV et la courbe de section efficace d’ionisation de l’argon en fonction de l’énergie. Elle met en évidence le fait que seul les électrons ayant une énergie supérieure à l’énergie seuil de la réaction d’ionisation peuvent participer à l’ionisation (soit une énergie supérieure à 15eV).



**Figure VII-6 : Formes qualitatives d’une fonction de distribution en énergie Maxwellienne ( $T_e= 3\text{eV}$ ) et d’une section efficace (ionisation) pour un processus par impact électronique.**

La probabilité de réaction est donnée comme le produit de ces deux fonctions. Ceci implique que seule une partie mineure de la population électronique sert à entretenir le plasma par ionisation.

Par contre, les collisions dissociatives ont des énergies seuils proches des énergies de liaison moléculaire (quelques eV) et donc la majorité des électrons du plasma sont susceptibles de casser ces liaisons lors des processus inélastiques. C'est pour cette raison que **les plasmas de gravure sont faiblement ionisés mais fortement dissociés.**

Enfin, le troisième type de collision électron-neutre jouant un rôle significatif dans les plasmas de gravure électronégatifs est l'attachement électronique, en général dissociatif, qui mène à la formation d'ions négatifs ( $e^- + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5^- + \text{F}$ ). Ces ions négatifs peuvent considérablement perturber la conductivité du plasma et jouent ainsi un rôle important sur l'équilibre de ce dernier. Les sections efficaces d'attachement présentent souvent un maximum marqué aux basses énergies (1 eV).

Ces trois types de collisions inélastiques sont des sources d'atomes, de radicaux, et d'ions positifs ou négatifs.

### b) Collisions neutre-neutre ou ion-neutre

Un autre type de collision ayant une importance significative pour les procédés de gravure est la collision ion-neutre. Cette collision peut être élastique ou d'échange de charge ( $A^+ \text{ (rapide)} + B \text{ (lent)} \rightarrow A \text{ (rapide)} + B^+ \text{ (lent)}$ ). Les collisions d'échange de charge jouent un rôle important lorsque la pression est suffisamment élevée pour qu'elles prennent place dans les gaines. En effet, l'échange de charge a pour effet de produire des ions de faible énergie en partant d'ions de forte énergie. Il est donc susceptible de modifier la fonction de distribution en énergie des ions bombardant le substrat en la décalant vers les basses énergies. Par ailleurs, l'échange de charge produit des neutres rapides et mène au chauffage du gaz (à des températures typiques de 400-1200 K).

Les collisions neutre-neutre entre atomes et molécules se traduisent par un régime de diffusion de ces espèces depuis leur région de création jusqu'au substrat. Par ailleurs, ces collisions déterminent la chimie en phase gazeuse du plasma, via deux types de réactions chimiques. Les réactions de recombinaison ( $\text{CF}_3 + \text{F} + \text{M} \rightarrow \text{CF}_4$ ) qui ne se produisent qu'à haute pression car elles nécessitent une collision avec un troisième corps (M) pour se stabiliser (le produit de réaction est créé dans un état vibrationnel très excité après recombinaison), et les réactions bi-moléculaire ( $A + B \rightarrow C + D$ ) qui se produisent à un taux indépendant de la pression de travail. Par conséquent, aux pressions usuelles (<10 mTorr), ce sont donc surtout ces dernières réactions qui peuvent influencer la chimie en phase gazeuse, en produisant par exemple des atomes de fluor réactifs via l'oxydation de radicaux fluorocarbonnés ( $\text{CF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{COF} + \text{F}$ ).

Alternativement, les réactions de recombinaison en surface (le troisième corps M est alors la surface (parois du réacteur ou substrat)) jouent un rôle important à basse pression car elles contrôlent les concentrations en phase gazeuse de certaines espèces réactives ( $\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{F}_2$ ). Le taux de réaction dépend alors de la nature chimique de la surface.

Les processus à trois corps sont peu probables dans le volume du plasma du fait de la faible pression et du grand libre parcours moyen des espèces (~ 0,5 à 5 cm) en revanche ils peuvent être importants sur les surfaces et en particulier sur les parois du réacteur.

## VII.2.4. Comportements collectifs du plasma

### a) Longueur de Debye

Le potentiel électrostatique d'une charge  $Q$  (ion ou électron par exemple) placée dans un plasma est écranté par les autres charges présentes dans son environnement proche. Ce potentiel a pour expression :

$$V(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right)$$

où  $\lambda_D$  est la longueur caractéristique d'écrantage ou longueur de Debye définie par :

$$\frac{1}{\lambda_D^2} = \frac{1}{\lambda_{De}^2} + \frac{1}{\lambda_{Di}^2}$$

avec  $\lambda_{D\alpha} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_\alpha}{e^2 n_\alpha}}$ , et  $\lambda_{De}$  et  $\lambda_{Di}$  étant les longueurs d'onde de Debye respectivement électronique et ionique.

Ordres de grandeur pour nos plasmas de gravure :

$$\begin{aligned} - n_e &\approx 10^{11} \text{ cm}^{-3} \\ - k_B T_e &\approx 3 \text{ eV} \\ - T_i &\approx 300 \text{ K} \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} \lambda_{De} &= 41 \mu\text{m} \\ \lambda_{Di} &= 3,78 \mu\text{m} \end{aligned} \Rightarrow \lambda_D = 3,76 \mu\text{m}$$

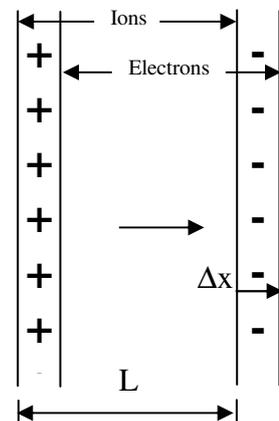
Pour des distances inférieures à  $\lambda_D$ , les espèces chargées se répartissent suivant une distribution de Maxwell-Boltzmann et il n'y a donc pas neutralité au sein de la sphère de Debye (rayon  $\lambda_D$ ). Au contraire, pour des distances supérieures à  $\lambda_D$ , le plasma peut être considéré comme neutre. Pour générer un plasma macroscopiquement neutre dans une enceinte, une condition nécessaire est que la dimension de l'enceinte soit supérieure à quelques  $\lambda_D$ .

### b) Fréquence plasma

Bien qu'un plasma soit quasi-neutre, nous avons vu qu'il pouvait exister des perturbations locales à la neutralité électrique dans des volumes inférieurs à celui définis par une sphère de Debye (sphère de rayon  $\lambda_{De}$ ). Nous avons vu aussi que sur une dimension supérieure à  $\lambda_D$ , le plasma est dominé par un comportement collectif. Ce comportement peut être mis en évidence lorsqu'on donne une petite perturbation électrique brève au plasma à l'aide d'une antenne.

Prenons par exemple le cas d'une tranche plasma, de largeur finie  $L$ , contenant une densité  $n_e = n_i = n_0$  d'électrons froids ( $T_e = 0$ ) et d'ions de masse infinie. Dans cette tranche, comme  $n_e = n_i$ , le champ  $E$  est nul. Déplaçons maintenant la tranche d'électrons vers la droite par rapport aux ions, sur une distance  $\Delta x \ll L$  (cf. ci-contre). Il existe alors une densité surfacique de charge  $\rho_s = e n_e \Delta x$  sur le bord gauche due au nuage d'ions non recouverts. Par symétrie, il existe aussi une densité de charge négative  $\rho_s = -e n_e \Delta x$  sur le bord droit.

Par utilisation du théorème de Gauss nous trouvons que ces surfaces de charges opposées et égales en norme, conduisent à la



création d'un champ électrique  $E_x$  à l'intérieur des tranches, qui agit comme une force de rappel et vaut :

$$E_x = \frac{e n_e \Delta x}{\epsilon_0}$$

En première approximation, les ions étant immobiles, le mouvement des électrons obéit à la relation :

$$m_e \frac{\delta^2 \Delta x}{\delta^2 t} = -e E_x \Rightarrow \frac{\delta^2 \Delta x}{\delta^2 t} = -\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0} \Delta x$$

C'est un mouvement sinusoïdal, de fréquence  $\omega_{pe}$  telle que :

$$\frac{\delta^2 \Delta x}{\delta^2 t} + \omega_{pe}^2 \Delta x = 0 \quad \text{avec} \quad \omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0}}$$

Par définition,  $\omega_{pe}$  est appelée pulsation plasma électronique. On peut lui associer une fréquence plasma électronique  $f_{pe} = \frac{\omega_{pe}}{2\pi}$ , donnée par la formule pratique :

$$f_{pe} = 9000 \sqrt{n_e} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} f_{pe} \text{ en Hz} \\ n_e \text{ en cm}^{-3} \end{cases}$$

Maintenant, si on ne fait plus l'hypothèse d'ions de masse infinie, alors ceux-ci vont aussi légèrement bouger suite à la perturbation locale, et ils effectuent alors des oscillations avec une pulsation plasma ionique :

$$\omega_{pi} = \left( \frac{e^2 n_i}{\epsilon_0 m_i} \right)^{1/2} = \omega_{pe} \left( \frac{m_e}{m_i} \right)^{1/2}$$

La fréquence plasma ionique associée  $f_{pi}$  est beaucoup moins élevée que la fréquence plasma électronique .

La pulsation plasma est définie par :

$$\omega_p = \left( \omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2 \right)^{1/2}$$

Ordre de grandeur pour un plasma d'argon de densité  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  :

$$f_{pe} = 9 \text{ GHz}$$

$$\Rightarrow \mathbf{f_{pe} \gg f_{pi}}$$

$$f_{pi} = 9 \cdot 10^9 \left( \frac{9,1 \cdot 10^{-31}}{40 \cdot 1,672 \cdot 10^{-27}} \right)^{1/2} = 33 \text{ MHz}$$

Les pulsations plasma électronique et ionique représentent la vitesse à laquelle les électrons et les ions du plasma peuvent répondre à une perturbation de fréquence  $f$ , ou encore dit autrement,  $1/f_{pi,pe}$  représente le temps de réactions des populations d'ions et d'électrons lorsqu'elles sont soumises à une perturbation.

-si  $f < f_{pe}$ , alors les électrons répondent instantanément à la perturbation afin de maintenir la quasi-neutralité du plasma. (C'est le cas avec nos plasmas de gravure excités par une fréquence de 13.56 MHz  $\ll$  9 GHz).

-si  $f < f_{pi}$ , les ions répondent instantanément à la perturbation.

-si  $f > f_{pi}$ , les ions répondent à la moyenne temporelle de la perturbation

Selon leur masse, les ions du plasma répondront de manière plus ou moins instantanée à la perturbation.

## VII.2.5. Les gaines électrostatiques

Seules les caractéristiques du plasma en volume ont été énumérées jusqu'à maintenant, mais que se passe-t-il lorsque le plasma est confiné dans une enceinte ? Que se passe-t-il au niveau des parois du réacteur ?

### a) Gaines électrostatiques et potentiel plasma.

Dès l'amorçage du plasma, les parois du réacteur vont être soumis aux flux thermiques

$\Phi = \frac{1}{4} n_{\alpha} \sqrt{\frac{8k_B T_{\alpha}}{\pi m_{\alpha}}}$  des différentes espèces  $\alpha$  (ions, électrons, neutres) présentes. Or, les

électrons beaucoup plus légers et avec des températures plus grandes vont se perdre plus rapidement que les ions positifs sur les parois.

Cette situation n'est pas viable pour le plasma qui doit conserver sa neutralité macroscopique. Pour limiter la perte d'électrons au niveau des parois, le plasma s'autopolarise positivement par rapport aux parois (potentiel plasma, noté  $V_p$ ) et développe entre lui-même et chaque surface une **gaine de charge d'espace positive** qui a pour effet de confiner les électrons dans le plasma et d'accélérer les ions positifs vers la surface. La valeur du potentiel plasma s'ajuste de telle sorte que les flux d'ions et d'électrons perdus sur les parois soient égaux en moyenne dans le temps.

Pour qu'une gaine de charge d'espace positive se forme à une position donnée, il faut que la densité ionique devienne supérieure à la densité électronique en cette position, ce qui impose que les ions aient acquis une vitesse dirigée minimum avant que la gaine ne puisse se former. Cette vitesse minimum  $U_b$  a été calculé par Bohm en 1949 pour une gaine non collisionnelle (cas des plasmas basse pression :  $p < 20$  mTorr et le libre parcours moyen des ions positifs est

supérieur à l'épaisseur de gaine) et vaut  $U_b = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$  ( $T_e$  température électronique,  $m_i$

masse de l'ion,  $q$  charge de l'ion).

Les ions arrivent donc en lisière de gaine avec une vitesse **dirigée** au moins égale à la vitesse de Bohm. Les ions acquièrent cette vitesse minimum (ou cette énergie cinétique

$E_c = \frac{1}{2} m_i U_b^2 = \frac{1}{2} k_B T_e$ ) dans une zone intermédiaire appelée pré-gaine, dans laquelle le

champ électrique est négligeable et où les densités ioniques et électroniques décroissent. Dans

la pré-gaine, il y a donc une chute de potentiel égale à  $\frac{1}{2} \frac{k_B T_e}{q}$  ( $q$  : charge de l'ion) qui permet

l'accélération des ions. Cette situation est résumée Figure VII-7 en termes de densités ioniques et électroniques et de potentiels:

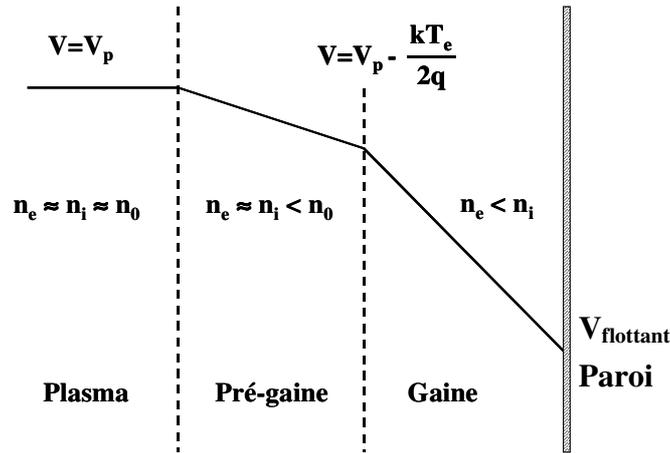


Figure VII-7 : Schéma représentant les densités ioniques et électroniques , et les chutes de potentiel entre le plasma et les parois du réacteur.

Le flux ionique arrivant sur les parois est égal au flux de Bohm :  $\Gamma_i = N_i U_b$  (avec  $N_i$ , la densité d'ions à la lisière de la gaine). Or, à la lisière de la gaine, on a encore  $N_e = N_i$ . Si on suppose que la densité d'électrons obéit à la loi de distribution de Boltzman en «  $\exp(-\frac{q\Delta V}{k_B T_e})$  », alors la densité électronique entre le centre du plasma  $N_{e_0}$  et la lisière de la

gaine  $N_e$  chute du facteur  $\frac{N_e}{N_{e_0}} = \exp\left(-\frac{q\Delta V}{k_B T_e}\right) = \exp\left(-\frac{k_B T_e/2}{k_B T_e}\right) = \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \approx 0.6$  à cause de la chute de potentiel dans la pré-gaine. D'où l'expression du flux ionique arrivant sur les parois :  $\Gamma_i = 0.6 N_{e_0} U_b = 0.6 N_{i_0} U_b$  (car le plasma est électriquement neutre et donc  $N_{e_0} = N_{i_0}$ ).

Par conséquent, nous pouvons aussi calculer la chute de potentiel dans la gaine ( $V_p - V_f = V_g$ ) qui est défini par l'égalité des flux d'ions et d'électrons perdus en surface :

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} N_e \bar{v}_e = \frac{1}{4} N_{e_0} \bar{v}_e \exp\left(-\frac{qV_g}{kT_e}\right)$$

$$\Gamma_e = \Gamma_i \Rightarrow \frac{1}{4} N_{e_0} \bar{v}_e \exp\left(-\frac{qV_g}{kT_e}\right) = N_{i_0} U_b \exp(-1/2) \Rightarrow V_g = \frac{kT_e}{q} \ln\left(\frac{\bar{v}_e}{4U_b \exp(-1/2)}\right)$$

$$\text{Avec } \bar{v}_e = \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} \text{ et } U_b = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$$

$$\boxed{V_g = V_p - V_f = \frac{kT_e}{2q} \ln\left(\frac{\exp(1) m_i}{2\pi m_e}\right)}$$

Cette différence de potentiel donne l'énergie des ions qui bombardent la paroi.

Si les parois sont à la masse ( $V_f = 0$ ), et pour un plasma d'argon :

$$V_p \approx 5.2 k_B T_e / q \text{ si } k_B T_e = 3 \text{ eV} \Rightarrow V_p \approx 15.6 \text{ V}$$

**b) Epaisseur de la gaine**

La gaine peut être considérée comme l'espace de largeur  $l_g$  compris entre une surface émettrice d'ions (ici le plasma) et un collecteur au potentiel  $-V_g$  (ici le substrat). La loi de Child-Langmuir donne le courant d'ions  $J_i$  de ce système :

$$J_i = \frac{4\epsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2q}{m_i}} \frac{V_g^{3/2}}{l_g^2}$$

en égalant ce courant à celui de Bohm  $j_i = n_i q \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i \exp(1)}}$ , on peut déterminer l'expression de l'épaisseur de gaine  $l_g$  :

$$l_g = \lambda_{De} \left( \frac{q V_g}{k T_e} \right)^{3/4}$$

Il apparaît donc que pour un plasma donné, le flux ionique à travers la gaine ne dépend que des paramètres du plasma ( $n_e$ ,  $n_i$ ,  $T_e$  et  $m_i$ ), tandis que l'épaisseur  $l_g$  de cette gaine varie avec la tension d'accélération  $V_g$ .

**Le point important pour la gravure plasma, découlant de la formation de gaines électrostatiques, est que la surface du matériau à graver reçoit un flux d'ions qui sont accélérés par la chute de potentiel entre la gaine et le substrat et dont le vecteur vitesse est quasi perpendiculaire à la surface du substrat. Ceci est un des points clés pour obtenir une gravure anisotrope.**

## VII.2.6. Polarisation du substrat

Lors de l'utilisation de réacteur plasma, une polarisation peut être appliquée au substrat afin d'y attirer les ions. Si la surface du substrat est petite devant la surface des parois du réacteur, le potentiel du plasma ne sera pas perturbé par cette polarisation. Quand la polarisation est obtenue par une simple application d'une tension continue  $V_0$ , la chute de potentiel dans la gaine est  $V_p - V_0$  et la taille de la gaine est celle calculée plus haut :

$$l_g = \lambda_{De} \left( \frac{q (V_p - V_0)}{k T_e} \right)^{3/4}$$

Une polarisation radiofréquence peut être obtenue sur un substrat par l'application d'une tension périodique ( $V = V_{RF} \cos(2\pi f_{bias} t)$ ) à travers une capacité présentant une faible impédance. Aux fréquences habituellement utilisées ( $f_{bias} = 13.56$  MHz), les ions ne voient au premier ordre que la valeur moyenne du champ électrique RF, alors que les électrons répondent instantanément aux oscillations de ce champ. Par conséquent, le flux d'électrons perdus sur les parois est modulé dans le temps, alors que le flux ionique peut être considéré comme constant et égal au flux de Bohm.

Au temps  $t=0$ , le substrat est au potentiel flottant, ie que les flux d'électrons et d'ions positifs qui arrivent sur le substrat sont égaux.

Au moment où on applique la tension radiofréquence au substrat, des électrons vont se perdre sur les parois quand la tension RF est plus grande que le potentiel flottant, alors que les ions

arrivent toujours avec le même flux (cf. Figure VII-8). Un flux plus important d'électrons que d'ions sur le substrat implique que la capacité associée à la RF va se charger progressivement et une tension négative apparaît aux bornes de la capacité : c'est le **phénomène d'autopolarisation**. A l'équilibre, la tension aux bornes de la capacité est telle que le flux d'électrons arrivant sur le substrat sur un cycle radiofréquence est égal aux flux d'ions (flux de Baum). Cette tension est dite tension d'autopolarisation ( $-V_{\text{bias}}$ ) du substrat et est généralement de l'ordre de  $V_{\text{RF}}$ .

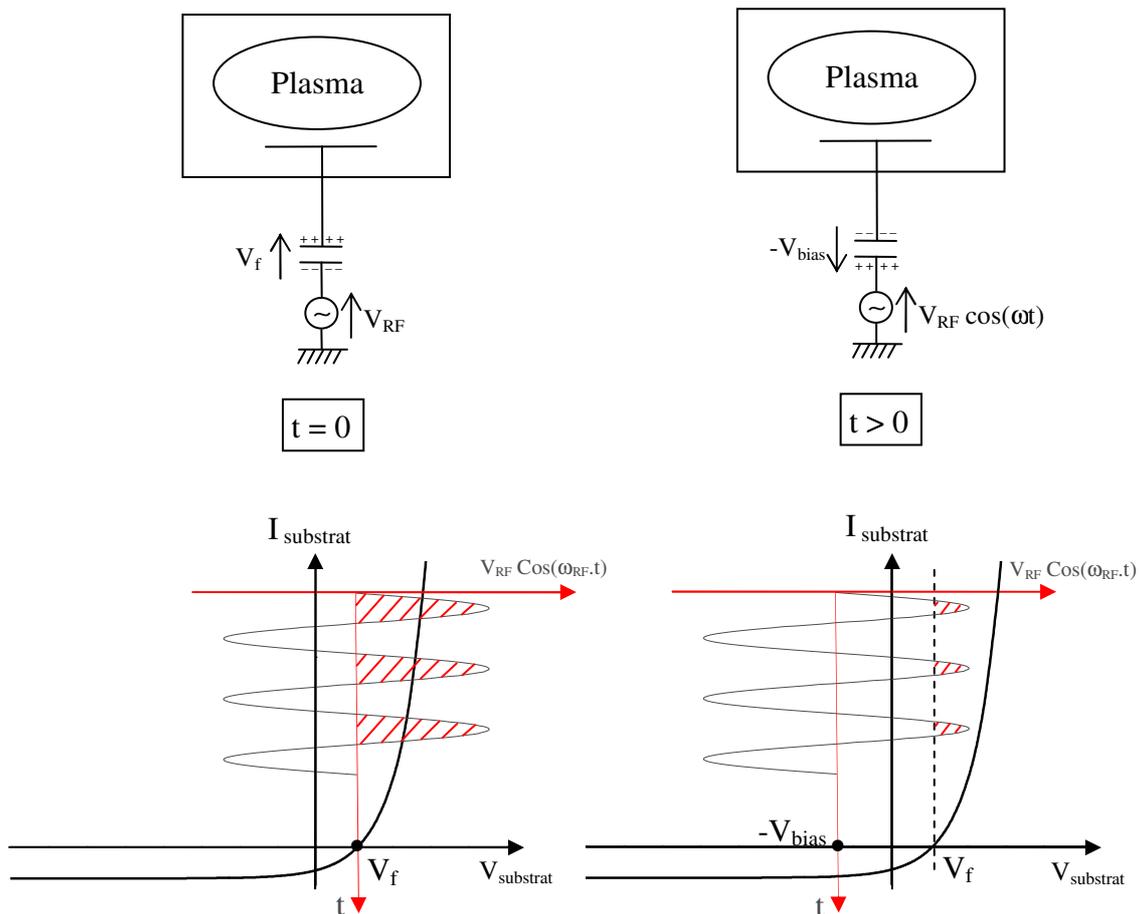


Figure VII-8 : Polarisation du substrat par l'application d'une tension périodique à travers une capacité. A  $t=0$ , le substrat est au potentiel flottant ; à  $t > 0$ , la capacité se charge , le substrat est autopolarisé à  $-V_{\text{bias}}$  pour assurer un flux d'électrons égal au flux d'ions sur une période radiofréquence.

Le fait d'appliquer une polarisation  $V_{\text{RF}}$  au substrat entraîne que le substrat est bombardé par des ions énergétiques. En effet, ceux-ci ne sont sensibles qu'à la valeur moyenne de la tension au niveau du substrat ( $-V_{\text{bias}}$ ) et arrivent sur le substrat avec une énergie  $E=q(V_p - (-V_{\text{bias}}))=q(V_p + V_{\text{bias}})$  avec  $q$  la charge de l'ion. Or,  $V_{\text{bias}} \approx V_{\text{RF}} \approx 100\text{V} \gg V_p \approx 15\text{V}$ . Dans les gaines radiofréquences les ions acquièrent donc une énergie plus grande que dans les gaines DC.

C'est ainsi que la polarisation du substrat est réalisée dans notre réacteur : le substrat est bombardé par des ions plus ou moins énergétiques selon la puissance RF appliquée au substrat (soit la tension  $V_{\text{RF}}$ ).

## VII.3. Annexe 3 : Les défauts de profil induits par la gravure.

En pratique, il est très difficile d'obtenir une gravure parfaitement anisotrope, et des déformations de profil sont observées et illustrées ci-dessous :

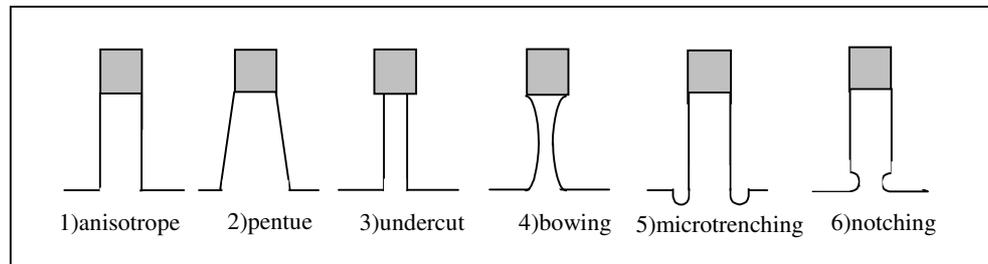


Figure VII-9 : : Défauts de profil de gravure les plus couramment rencontrés en gravure par plasma.

La forme du profil du motif est intimement liée à la couche de passivation qui s'est formée sur les flancs :

1-Le profil anisotrope est le profil idéal : on a gravé aussi vite que l'on a déposé une couche de passivation.

2-L'apparition d'une pente dans la gravure vient souvent de la formation d'une couche de passivation trop épaisse sur le masque en cours de gravure.

3,4- La gravure sous le masque ou «undercut» et la gravure concave des flancs des structures ou «bowing» sont provoqués essentiellement par l'attaque chimique isotrope des espèces neutres réactives. Ces phénomènes sont caractéristiques d'une absence plus ou moins totale de couche de passivation.

5-Le «microtrenching» est la gravure préférentielle aux pieds des structures. Elle est sans doute la conséquence d'un effet de charge : lors de la gravure, les surfaces isolantes (masque en résine, oxyde de grille en fin de processus) peuvent se charger en présence du plasma conduisant à l'apparition d'un champ électrique à l'intérieur de la structure gravée. Sous l'effet de ce champ, la trajectoire des ions est distordue et ces derniers viennent bombarder les flancs des motifs gravés et perturber le dépôt des couches de passivation. Ces phénomènes sont encore en cours d'étude.

6- Le «notching» : gravure des flancs du silicium aux pieds des motifs, du fait de la présence d'effets de charges électrostatiques et du manque de passivation à ce niveau de la grille. Elle est souvent associée à l'étape de surgrave du procédé de gravure grille. En effet, l'oxyde de grille plus isolant que la grille en silicium accumule des charges positives à sa surface qui dévient la trajectoire des ions aux pieds des motifs de la grille.

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII**

---

- 1     **S.M. Sze,**  
*Physics of Semiconductor Devices,*  
2nd ed, John Wiley & Sons (New-York), (1981)
- 2     **T. Skotnicki,**  
“*Transistor MOS et sa technologie de fabrication*”,  
Technique de l’ingénieur, E 2 430
- 3     **M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg,**  
“*Principles of plasma discharges and materials processing*”  
Wiley, New York ,1994
- 4     **J.L. Delcroix, A. Bers,**  
«*Physique des plasmas*»,  
Tome 1 et 2 , Edition 'Savoir Actuels', InterEditions/CNRS Editions (1995).
- 5     **G. Cunges,** « *les procédés de gravure par plasma* », non publié



## RÉSUMÉ

---

Ce travail de thèse vise la compréhension des mécanismes de gravure impliqués dans les procédés de gravure plasma de grilles en poly-silicium pour l'élaboration de transistors MOS de dimension inférieure à 20 nm. La réalisation d'une grille de transistor comprend une étape de lithographie suivie d'étapes de gravure. Actuellement, les techniques lithographiques constituent un frein à la réduction en dimension des grilles, car elles permettent au mieux d'atteindre des résolutions de 80 nm. La stratégie adoptée pour s'affranchir de ces limites lithographiques est l'introduction d'une nouvelle étape de gravure, l'étape de réduction de cote résine (ou resist trimming). Cette étape consiste à éroder latéralement par gravure plasma les motifs de résine préalablement définis par la lithographie.

Le premier objectif de ce travail de thèse a donc été la compréhension des mécanismes de gravure mis en jeu lors d'un procédé de réduction de cote résine. Deux chimies de plasma HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ont été étudiées et comparées. Pour ces deux chimies, une corrélation a été établie entre les vitesses de gravure latérale (observations MEB), les modifications physico-chimiques des flancs des motifs de résine après exposition à un plasma (obtenues par XPS), et la nature chimique des produits issus de la gravure de la résine (déterminée par spectrométrie de masse).

Les autres facteurs freinant le développement des grilles de dimensions inférieures à 20 nm sont les procédés de gravure grille actuels qui sont au mieux contrôlés à 5-10 nm, alors que la réduction d'échelle impose un contrôle des procédés de gravure inférieur à 2-3 nm.

Le deuxième volet de ce travail a donc consisté à étudier les facteurs responsables de la perte de contrôle dimensionnel lors des différentes étapes du procédé de gravure grille. Les aspects étudiés sont les modifications physico-chimiques du masque résine pendant la gravure, les couches de passivation qui se forment sur les flancs des motifs gravés, et l'état de surface des parois du réacteur, et ce grâce à la mise au point de deux protocoles expérimentaux utilisant des analyses XPS.

## ABSTRACT

---

This work focuses on the understanding of the mechanisms involved in plasma etching processes used to design sub-20 nm poly-silicon gates for MOS transistors.

The achievement of poly-silicon gates is based on two main steps: lithography followed by plasma etching. Nowadays, the lithographic step limits the scaling down of the silicon gates, since it only leads to a 80 nm resolution using conventional optic lithographies. The current strategy to overcome lithography limitations is to introduce a step of "resist trimming" prior to all the other classical gate etching steps. This particular plasma etching step consists in a controlled lateral erosion of the photoresist patterns elaborated by a classical lithography.

In this work, we have deeply studied the resist trimming processes, which are nowadays the only way to get sub-20 nm transistor gates from conventional lithography. Two plasma chemistries HBr/O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> have been investigated. For both chemistries, correlations between lateral etch rates (measured from SEM observations), the chemical surface modifications of the resist patterns (tops and sidewalls) determined by XPS analyses, and the chemical nature of the resist etch-by-products obtained by mass spectrometry have been established.

Moreover, controlling this particular step is not the only challenge when achieving sub-20nm transistor gates. A very accurate control and understanding of all the plasma steps (BARC, hard mask open and gate etching) involved in the gate stack processes is also required. It is then important to study the parameters that generate a deviation of the final gate dimension for each of these plasma steps. The aspects that have been investigated are the etching behaviour of the photoresist mask exposed to the plasma, and the chemical nature of the layers that deposit on feature sidewalls and on the reactor walls during the process. This has been done thanks to the development of two experimental procedures based on XPS analyses.

## MOTS CLÉS

---

Microélectronique, grille de silicium, gravure anisotrope par plasma, couches de passivation, procédé de resist trimming, analyses topographiques chimiques par XPS.