

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nanoélectronique / Nanotechnologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Sébastien AVERTIN**

Thèse dirigée par **Olivier Joubert**  
et codirigé par **Erwine Pargon, François Leverd**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (UMR-5129)** et de la société **STMicroelectronics**  
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique & Traitement du Signal**

# Développement et caractérisation de procédés de gravure plasma de T.S.V (Through Silicon Via) pour l'Intégration Tridimensionnelle de Circuits Intégrés

Thèse soutenue publiquement le **12 Juillet 2012**,  
devant le jury composé de :

**M. René-Louis Inglebert**

Professeur à l'Université de Grenoble, (Président)

**M. Rémi Dussart**

Maitre de Conférences à l'Université d'Orléans (GREMI), Rapporteur

**M. Ahmed Rhallabi**

Professeur à l'Université de Nantes (IMN), Rapporteur

**M. Olivier Joubert**

Directeur de Recherche à Grenoble (CNRS-LTM), Directeur de thèse

**Mlle Erwine Pargon**

Chargée de Recherche à Grenoble (CNRS-LTM), Co-Encadrant

**M. François Leverd**

Ingénieur à Crolles (STMicroelectronics), Co-Encadrant

**M. Ferdinand Bell**

Ingénieur à Munich (Lantiq), Invité

**M. Thierry Chevolleau**

Ingénieur de Recherche à Grenoble (CNRS-LTM), Invité





# Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (CNRS-LTM-UMR-5129) sur le site du CEA-Léti à Grenoble. Ils n'auraient pas pu aboutir sans la collaboration, l'aide et le soutien de plusieurs personnes que je tiens tout particulièrement à remercier ici.

Je souhaite remercier Monsieur René-Louis Inglebert, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je tiens également à remercier MM. Rémi Dussart, Maître de conférences à l'Université d'Orléans (GREMI) et Ahmed Rhallabi, Professeur à l'Université de Nantes (IMN), qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie les deux invités exceptionnels que sont Monsieur Ferdinand Bell, Ingénieur à Lantiq près de Munich, et Monsieur Thierry Chevolleau, Ingénieur de Recherche jadis au LTM et maintenant à le PTA, pour leurs remarques spécifiques.

Je tiens à remercier Monsieur Olivier Joubert, Directeur de Recherche CNRS, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire, m'avoir donné les moyens nécessaires pour mener à bien ces travaux, et m'avoir suivie tout le long de cette thèse. Merci à Mlle Erwine Pargon, M. François Leverd, Christophe Vérove, Jean Charbonnier et également M. Thierry Chevolleau pour leur encadrement, et leurs compétences, au cours de ces trois années.

Remerciements également à Camille Petit-Etienne et Xavier Mellahoui, Olivier Luere pour votre aide plus qu'importante quant aux résultats présentés dans ce mémoire.

Merci aux conseils des autres thésards, post-doctorats et ingénieurs qui sont devenus des amis: Laurent A. alias « Chico », Laurent D. « Petit-Sauce », Charbel, Titi « les bons tuyaux », Thomas, Kévin, Mika, « Séb. Babaud », Billel, Pierre, Guillaume, Céline, Romuald, Nadder, Romain, Florian, Moritz, Paul, Issam, Mohamed S., Kate, et tous les autres que je n'ai pu citer.

N'oublions pas nos formidables secrétaires que sont Mariel Clot, Sylvaine Cetrat et Stéphanie Berger qui nous permettent d'éviter la paperasse, le tout dans la bonne humeur.

J'associe cette thèse à tous les autres permanents du laboratoire de m'avoir accueilli notamment Maxime Darnon, Jumana Boussey, Bernard Pellisier, Thibault David...

Je remercie également toutes les personnes du Léti avec qui j'ai eu des affinités, merci aux filles de la zone de caractérisation (Christiane Tallaron, Marie-Laure Cordini) pour avoir des créneaux MEB abondants. Merci à Thomas Magis Ingénieur dans l'équipe TTH pour m'avoir dépanné bien souvent en substrats d'oxyde épais.

Enfin, je tiens à remercier les amis et la famille pour le soutien apporté durant cette thèse, et surtout ma chérie, ma mère et ma sœur qui m'ont encouragé tout le long de cette éprouvante rédaction.

Je souhaite enfin un bon courage à tous les thésards du laboratoire qui sont actuellement en pleine rédaction. Courage !!!



*« Il n'existe rien de constant si ce n'est le changement » (Shakyamuni)*

*« Il suffit de bien juger pour bien faire, et de juger le mieux qu'on puisse pour faire aussi tout son mieux. » (Descartes)*

*A ma famille, à Sihem, à mes amis*



# **Table des matières**

Sigles et Abréviations utilisés .....	11
<b>Chapitre I .....</b>	<b>15</b>
<b><u>Les enjeux du "More than Moore": l'Intégration 3D</u></b>	
<b>I.1 Le contexte .....</b>	<b>17</b>
I.1.1 La microélectronique et son évolution .....	17
I.1.2 Le circuit intégré CMOS planaire .....	19
I.1.2.1 Architecture d'un circuit intégré .....	19
I.1.2.2 Limitations des Circuits Intégrés planaires .....	20
I.1.3 Les Systèmes électroniques intégrés .....	22
I.1.3.1 Les « System on Chip » (SoC) .....	22
I.1.3.2 Les « System in Package » (SiP) .....	23
<b>I.2 L'intégration tridimensionnelle .....</b>	<b>24</b>
I.2.1 Historique .....	24
I.2.2 Avantages de l'intégration tridimensionnelle .....	24
I.2.3 Les différentes architectures tridimensionnelles .....	26
I.2.3.1 L'intégration verticale moyenne densité : « 3D-WLP » .....	26
I.2.3.2 L'intégration verticale haute densité : « 3D-IC » .....	26
I.2.3.3 L'intégration verticale très haute densité : « 3D-Monolithique » .....	27
I.2.4 Les applications de l'intégration tridimensionnelle .....	27
I.2.5 Conception de l'intégration 3D .....	28
I.2.5.1 Etapes impliquées dans l'intégration 3D .....	29
I.2.5.2 Réalisation de la puce avec « TSV » intégré .....	31
<b>I.3 La gravure par Plasma .....</b>	<b>35</b>
I.3.1 Le Plasma .....	35
I.3.2 Les mécanismes de la gravure plasma .....	36
I.3.2.1 La gravure chimique .....	36
I.3.2.2 La gravure physique .....	37
I.3.2.3 La Synergie ion/neutre .....	37
I.3.3 La gravure de motifs par plasma .....	39
I.3.3.1 La sélectivité .....	39
I.3.3.2 L'anisotropie .....	40
I.3.3.3 Le contrôle dimensionnel .....	41
I.3.3.4 La rugosité .....	41
I.3.3.5 Les résidus .....	42
I.3.3.6 Des vitesses de gravures élevées .....	42
I.3.4 Les Défauts induits par la gravure .....	42
I.3.4.1 Déformation de profils induite par la non-directionnalité des ions .....	42
I.3.4.2 Les non uniformités de gravure .....	44
<b>I.4. Etat de l'art de la gravure profonde du silicium .....</b>	<b>48</b>
I.4.1 Historique de la gravure du silicium .....	48
I.4.2 Etats de l'art des procédés de gravure profonde du silicium .....	49
I.4.2.1 Le procédé de gravure Bosch™ .....	50
I.4.2.2 Le procédé de gravure cryogénique .....	51
I.4.2.3 Le procédé de gravure STiGer™ .....	52
<b>I.5 Objectif de la thèse .....</b>	<b>53</b>

<b>Bibliographie du Chapitre I.....</b>	<b>55</b>
<b>Chapitre II.....</b>	<b>56</b>
<b><u>Les Dispositifs Expérimentaux</u></b>	
<b>II.1 Les plates-formes de gravure .....</b>	<b>63</b>
II.1.1 La plate-forme 200mm (Centura 5200B™) .....	63
II.1.1.1 Le réacteur MERIE (« Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching »).....	64
II.1.1.2 Le réacteur DPS (« Decoupled Plasma Source ») .....	64
II.1.1.3 Le réacteur DPS+ .....	66
II.1.1.4 La Chambre d'analyse XPS (200mm) .....	66
II.1.2 La Plateforme 300mm (DPS II) .....	68
II.1.2.1 La Chambre d'analyse XPS (300mm) .....	68
<b>II. 2 Les outils de caractérisations .....</b>	<b>69</b>
II.2.1 Les systèmes de détection de fin d'attaque.....	69
II.2.1.1 La spectroscopie d'émission optique (« OES ») .....	70
II.2.1.2 L'interférométrie (LSR) .....	70
II. 2.2 L'ellipsométrie.....	72
II.2.3 La Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	72
II.2.3.1 Le principe de la photoémission .....	72
II.3.3.2 L'analyse des résultats .....	74
II.3.3.3 L'effet de charge et le Canon à Electron .....	76
II.3.3.4 Procédure d'analyse topographique des motifs .....	78
II.2.4.5 L'Analyse Angulaire Spectroscopique de Photoélectrons X (ARXPS).....	79
II.2.4.6 La technique de l'échantillon flottant.....	80
II.2.5 La microscopie électronique à balayage (MEB).....	81
<b>II.3 Description des masques lithographiques .....</b>	<b>83</b>
II.3.1 Les substrats 200mm.....	83
II.3.1.1 Le Masque TUBA.....	83
II.3.1.2 Le Masque XPS.....	83
II.3.1.3 Le Masque « Demo-TSV » .....	84
II.3.1.3 Le Masque « Demo-TSV-2 » .....	85
<b>Bibliographie du Chapitre II .....</b>	<b>85</b>
<b>Chapitre III .....</b>	<b>87</b>
<b><u>La Chimie de gravure: SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr</u></b>	
<b>III.1 Le Choix de l'intégration .....</b>	<b>91</b>
III.1.1 Le Choix de la chimie.....	91
III.1.1.1 La chimie de gravure SF <sub>6</sub> /BCl <sub>3</sub> .....	91
III.1.1.2 Les chimies de gravure SF <sub>6</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> .....	92
III.1.1.3 La chimie de gravure SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> .....	93
III.1.2 Stratégie de masquage.....	96
III.1.2.1 Utilisation d'un masque en résine .....	96
III.1.2.2 Utilisation d'un masque en SiO <sub>2</sub> .....	98
III.1.3 Optimisation de l'ouverture du masque dur (SiO <sub>2</sub> ).....	98
III.1.3.1 Développement du procédé de gravure dans la plateforme « 200mm » .....	98
III.1.3.2 Développement du procédé de gravure dans la plateforme « 300mm » : « CCP ».....	99
III.1.4 Stratégie de conditionnement des parois du réacteur.....	100
III.1.5 Détermination et influence du « BreakThrough » .....	104
III.1.5.1 Chimies de « BreakThrough » utilisées.....	104
III.1.5.2 Influence du temps de « BreakThrough » sur les profils de gravure.....	106

<b>III.2 Optimisation d'un procédé de gravure profonde en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr</b> .....	<b>108</b>
III.2.1 Influence des rapports des flux de gaz utilisés .....	108
III.2.1.1 Influence de l'hexafluorure de soufre (SF <sub>6</sub> ).....	108
III.2.1.2 Influence de l'oxygène (O <sub>2</sub> ).....	109
III.2.1.3 Influence du rapport SF <sub>6</sub> -O <sub>2</sub> .....	111
III.2.1.4 Influence du bromure d'hydrogène (HBr) .....	112
III.2.2 Influence des autres paramètres plasma.....	114
III.2.2.1 Influence de la puissance d'autopolarisation.....	114
III.2.2.2 Influence de la puissance « rf » source .....	115
III.2.2.3 Influence de la pression d'enceinte .....	117
III.2.2.4 Influence du flux total .....	118
III.2.2.5 Influence du taux d'ouverture.....	119
<b>III.3 Influence du temps de gravure</b> .....	<b>122</b>
III.3.1 Etude des cinétiques verticales de gravure.....	122
III.3.2 Consommation du masque dur et sélectivité.....	124
III.3.3 Evolution des profils au cours du temps.....	126
III.3.4 Etude des cinétiques latérales de gravure .....	127
III.3.5 Le « Micromasking » en SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /HBr .....	128
<b>III.4 Etude des mécanismes de gravure et de passivation à partir d'analyse XPS</b> .....	<b>129</b>
III.4.1 Protocole expérimental .....	129
III.4.2 Analyses XPS au cours du temps sur le fond et les flancs .....	130
III.4.2.1 Mécanismes de gravure: analyses de la composition chimique au fond des cavités .....	130
III.4.2.2 Mécanismes de passivation : analyses de la composition chimique des flancs des cavités .....	134
III.4.3 Etude des mécanismes de gravure et de passivation en fonction des paramètres plasma .....	137
III.4.3.1 Mécanismes de gravure verticale : Influence de la puissance d'autopolarisation du substrat.....	137
III.4.3.2 Mécanismes de gravure et passivation : Influence du rapport SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> sur les structures .....	139
III.4.4 Etude des mécanismes de gravure et de passivation : Technique de l'échantillon flottant.....	142
III.5 Conclusions générales : Mécanismes de gravures et de passivation.....	147
<b>Bibliographie du Chapitre III</b> .....	<b>149</b>
<b>Chapitre IV</b> .....	<b>151</b>
<b><u>La Chimie de gravure: SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub></u></b>	
<b>IV.1 Choix de l'intégration</b> .....	<b>155</b>
IV.1.1 Choix de du précurseur de passivation.....	155
IV.1.1.1 Le plasma SiCl <sub>4</sub> .....	155
IV.1.1.2 Le plasma SiF <sub>4</sub> .....	156
IV.1.2 Stratégie de masquage.....	156
IV.1.2.1 Utilisation d'un masque en résine.....	157
IV.1.2.2 Utilisation d'un masque en SiO <sub>2</sub> .....	158
IV.1.3 Stratégie de conditionnement.....	159
<b>IV.2. Optimisation d'un procédé de gravure profonde en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub></b> .....	<b>161</b>
IV.2.1 Influence des gaz utilisés.....	161
IV.2.1.1 Influence du rapport SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> en plasma SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /SiF <sub>4</sub> .....	161
IV.2.1.2 Influence de HBr en plasma SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /HBr/SiF <sub>4</sub> .....	163
IV.2.1.3 Influence du SiF <sub>4</sub> -en plasma SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /HBr/SiF <sub>4</sub> .....	165
IV.2.2 Influence de la puissance d'autopolarisation.....	166
IV.2.3 Influence du temps de gravure.....	170
IV.2.3.1 Etude des cinétiques verticales de gravure.....	170
IV.2.3.2 Consommation du masque dur et sélectivité .....	171
IV.2.3.3 Evolution des profils de gravure au cours du temps .....	172

IV.2.3.4 Etude des cinétiques de gravure latérales.....	173
<b>IV.3. Etude des mécanismes de gravure et de passivation à partir d'analyse XPS.....</b>	<b>175</b>
IV.3.1 Analyses XPS au cours du temps sur le fond et les flancs des structures .....	175
IV.3.1.1 Mécanismes de gravure: analyses de la couche réactive formée au fond des structures.....	175
IV.3.1.2 Mécanismes de passivation: analyses de la composition chimique des flancs des cavités .....	179
IV.3.2 Etude des mécanismes de gravure en fond de tranchées en fonction de paramètres plasma ...	181
IV.3.2.1 Influence de la puissance d'autopolarisation du substrat.....	181
IV.3.2.2 Influence du rapport F/O de la phase gazeuse .....	183
IV.3.3 Mécanismes de gravure et de passivation :.....	185
<b>IV.4 Etude d'un procédé de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> pulsé.....</b>	<b>193</b>
IV.4.1 Influence du temps de gravure.....	193
IV.4.1.1 Etude des cinétiques verticales de gravure.....	193
IV.4.1.2 Consommation du masque dur et sélectivité .....	194
IV.4.1.3 Evolution des profils au cours du temps .....	195
IV.4.1.4 Etude des cinétiques latérales de gravure.....	196
IV.4.1.5 Profils de gravure après un HF.....	197
IV.4.2 Analyse XPS : Comparaison procédé continu et pulsé.....	199
IV.4.2.1 Epaisseur de la couche réactive .....	199
IV.4.2.2 Nature chimique de la couche réactive.....	200
Conclusions : Mécanismes de gravures et de passivation : Mode Pulsé.....	201
<b>IV.5 Gravure à travers le silicium de structures à fort facteur d'aspect (H.A.R.S.) .....</b>	<b>202</b>
IV.5.1 Gravure de microstructures.....	202
IV.5.1.1 Gravure de tranchées de silicium .....	202
IV.5.1.2 Gravure de TSV .....	202
IV.5.1.3 Gravure de MEMS.....	202
IV.5.1.4 Gravure de Micropiliers .....	203
IV.5.2 Gravure de nanostructures .....	203
<b>Bibliographie du Chapitre IV .....</b>	<b>205</b>

# Sigles et Abréviations utilisés

ARDE	Aspect Ratio Dependent Etching
AR	Aspect Ratio
a.u	unité arbitraire (arbitrary unit)
BEOL	Back End of Line
Bow	Gravure latérale occasionnée par les ions
Bowing	Gravure isotrope en forme d'arc
BS	Black Silicon
BT	Amorçage de la gravure (Breakthrough)
CCP	Capacitively Coupled Plasma
CD	Dimension Critique (Critical Dimension)
C.N.T.P.	Conditions Normales de Température et de Pression (1,013.10 <sup>5</sup> Pa & 273,15°K)
CVD	Dépôt Chimique par phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
dc	direct current
DC	Duty Cycle
DPS	Decoupled Plasma Source: source plasma permettant de contrôler indépendamment la densité et de l'énergie des ions
DRAM	Dynamic Random Access Memory
DT	Deep Trench
E-Beam	Electron Beam : faisceau d'électrons
e.g	exempli gratia (par exemple)
ER	Etch Rate (vitesse de gravure)
ESC	Electrostatic chuck
et al.	Et alii (et d'autres)
FA	Facteur d'Aspect
FEOL	Front End Of Line
FOUP	Front Opening Unified Pod
FWHM	Full Width at Half Maximum
HAR	High Aspect Ratio
HM	Hard Mask
IAR	Ion Angular Distribution
ICP	Inductively Coupled Plasma
i.e	id est (c'est)
IEAD	Ion Energy and Angular Distribution
lf	low frequency
ME	Main Etch
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEMS	Micro-Electro-Mechanical-Systems
MERIE	Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher
Micromasking	Autre dénomination du « Black Silicon »
MSC	MicroStructures Colonnaires
NEMS	Nano-Electro-Mechanical-Systems
NWs	Nano-Wires
O.R	Open Rate
rf	radio fréquence
RIE	Reactive Ion Etching
RIE Lag	Reactive Ion Etching Lag : perte de gravure ionique réactive
Scalloping	rugosité de flancs due à l'alternance d'étapes de gravure/passivation lors de l'utilisation du procédé Bosch™

sccm	standard cubic centimeter per minute ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) dans les C.N.T.P.
SEM	Scanning Electron Microscopy
SI	Système International
TEOS	Tetraethylorthosilicate ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ )
TSV	Through Silicon Via
OE	Over Etch
Undercut	gravure latérale présente sous le masque
XPS	X-ray Photoelectrons Spectroscopy

**Conversion des unités utilisées en microélectronique  
dans le système international :**

Grandeur concernée	Unité couramment utilisée en microélectronique	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.	$1,667 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Température électronique (k.T <sub>e</sub> )	1 eV	11600°K

## ***La Microélectronique un tournant ?***

Depuis plus d'un demi-siècle et l'avènement du circuit intégré, les micro-technologies ont permis de grandes avancées technologiques, scientifiques et historiques. Citons les premiers pas sur la lune (1969 : Apollo 11), le lancement des premiers satellites de télécommunications géostationnaires (1972 : Anik 1), l'ordinateur familial (l'Apple II) ou l'Imagerie par Résonance Magnétique (1977), le baladeur Compact-Disque (1984), le télescope Hubble (1990), le lecteur MP3 (1998). En outre, cette dernière décennie a vu l'explosion de la bulle internet, des réseaux sociaux, ainsi que de la démocratisation de diverses technologies notamment par l'intermédiaire de l'apparition des écrans plats, de la téléphonie mobile dite intelligente (« *smartphones* »), et autres tablettes numériques.

La course quant à l'amélioration et à l'augmentation des applications disponibles ou désirées par le consommateur nécessite une recherche et un développement de plus en plus agressifs, soutenus par les principaux acteurs de l'industrie des semi-conducteurs. Cependant, certains signes de ralentissement apparaissent à un moment pour toutes évolutions ; et les micro-technologies ne font pas exception à cette règle. Effectivement, les limites physiques, technologiques et économiques sont un frein quant à la course à la miniaturisation des composants semi-conducteurs, et la loi de Moore qui prédit le doublement de la densité des transistors tous les 18 mois, est quasiment obsolète. Pour remédier à ces phénomènes, doit-on explorer et exploiter dans les prochaines années de nouvelles voies technologiques, de nouveaux types de composants, de nouvelles fonctionnalités ? Et si oui comment concevoir de telles approches technologiques ?

Si une des solutions prometteuses consiste à utiliser **l'intégration tridimensionnelle** ; concevoir une telle technologie impose de relever de nombreux défis techniques. L'un de ces défis est la réalisation de cavités à travers le silicium nommée « *Through Silicon Via* » (pour « *T.S.V.* ») qui permet la connexion de puces empiler les unes sur les autres. Pour la conception de *TSV*, deux procédés de gravures profondes du silicium sont principalement utilisés. Le premier d'entre eux, le procédé Bosch™ est largement employé par les industriels, tandis que le second le procédé cryogénique, l'est essentiellement par des laboratoires universitaires. L'objet de cette thèse s'inscrit dans le **développement d'un procédé de gravure plasma innovant et alternatif** à ceux actuellement utilisés, en limitant leurs divers inconvénients (gravure latérale importante, rugosité de flancs, basse température...). Pour tenter de répondre aussi rigoureusement que possible à la problématique, ce manuscrit est constitué de quatre chapitres.

Le propos du premier chapitre décrit brièvement l'histoire de la microélectronique et ses dernières avancées afin de se positionner dans le contexte dans lequel se situe cette thèse. Puisque les technologies exploitant l'intégration tridimensionnelle sont innombrables et éclectiques, un important état de l'art a été réalisé, présentant simultanément les recherches menées actuellement à travers le monde ainsi que les applications visées et présentement industrialisées, avec constamment en arrière plan le leitmotiv du coût. La continuité de ce chapitre évoque succinctement les généralités de la gravure sèche afin d'appréhender l'état de l'art de la gravure profonde du silicium, permettant ainsi de synthétiser de façon concise le sujet pour lequel cette étude a été réalisée.

Le second chapitre présente les dispositifs expérimentaux qui ont été exploités au cours de cette étude, comme le réacteur à couplage inductif (« *ICP : Inductively Coupled Plasma* ») et le spectromètre de photoélectrons X (« *XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy* »). Ce dernier outil donne des informations sur la quantification chimique et l'épaisseur moyenne de la surface

analysée. L'utilisation de ces moyens expérimentaux a contribué aux deux études exposées dans les chapitre III et IV.

Le chapitre III de ce manuscrit est en partie dédié à la sélection de la chimie de gravure profonde du silicium, ainsi qu'aux différentes stratégies de gravure adoptées (conditionnement des parois du réacteur de gravure, masque de gravure utilisé...). Finalement le choix se portera sur la chimie de gravure  $SF_6/O_2/HBr$  présentant de meilleurs compromis vis-à-vis du cahier des charges de la gravure profonde et, fera l'objet d'une étude paramétrique. En parallèle un protocole expérimental a été développé afin d'appréhender la compréhension des mécanismes de gravures et de passivation, principalement à l'aide d'analyses de surface par XPS.

Le chapitre IV constitue la synthèse des résultats expérimentaux avec la chimie de gravure profonde  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$ , où nous présentons notamment l'influence de  $SiF_4$  comme précurseur de passivation lors de la gravure de diverses structures en silicium (TSV, MEMS, Nanofils...) dans les modes continu et/ou en exploitant la possibilité de pulser la puissance d'autopolarisation. L'objectif de ce chapitre est d'analyser la possibilité de substituer ce procédé aux procédés de gravure profonde du silicium actuellement utilisables dans l'industrie des semi-conducteurs. En outre, comme dans le chapitre III, les mécanismes de gravures et de passivation seront analysés par XPS.

Le prologue de ce manuscrit permettra enfin de conclure sur les expérimentations menées jusqu'à présent et sur les perspectives ouvertes quant à la suite de ces travaux.

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

# Chapitre I

---

## *Les enjeux du « More Than Moore » : l'Intégration Tridimensionnelle*



## I.1 Le contexte

### I.1.1 La microélectronique et son évolution

Les prémices de la microélectronique datent de 1947 lorsque les américains *John Bardeen*, *William Shockley* et *Walter Brattain*, tous trois travaillant pour les laboratoires Bell [1], inventèrent le transistor (la contraction de « *transfer resistor* »), pour lequel ils obtinrent le Prix Nobel de physique (1956). Cependant le premier pas vers la microélectronique date réellement de 1958, avec la conception par *Jack Kilby* [2], du premier circuit intégré au sein des laboratoires de Texas Instruments™ (Nobel de physique en 2000).

A partir du milieu des années 60, la microélectronique progresse en suivant les conjectures empiriques de *Gordon Moore* co-fondateur de la société Intel™, qui constata que la complexité des semi-conducteurs proposés en entrée de gamme, doublait à coût constant tous les ans, et prédit que cette tendance continuerait au moins 10 ans. En 1975, il réévalua sa prédiction en proposant que le nombre de transistors de microprocesseurs double tous les deux ans. Cette prédiction s'est révélée étonnamment exacte, puisque depuis presque 40 ans, la densité des transistors double toutes les 1.96 années. La figure 1.1 illustre en effet l'évolution de la densité des transistors dans les microprocesseurs de marque Intel™ au cours des différentes décennies.

Depuis 1997, la loi empirique de *Moore* est complétée par la feuille de route internationale qui prédit l'évolution à court, moyen ou long terme du secteur de la microélectronique. Ces prédictions techniques décrites par l'« *International Roadmap of Semiconductors* » (« *ITRS* »), sont établies par des experts de la microélectronique, et permettent de guider la recherche et le développement des technologies des semi-conducteurs, en termes de performances, de coût des systèmes, et de dimensions critiques. L'industrie de la microélectronique a d'ailleurs l'habitude de nommer chaque nœud technologique par sa dimension critique caractéristique, qui est au centre de la feuille de route établie par l'*ITRS*. Le nœud technologique est défini comme la moitié du pas (le pas étant la période d'un réseau comprenant la ligne et l'espacement entre deux lignes) de la structure la plus dense dans le circuit. Et à titre d'exemple l'*ITRS* prévoit pour 2013, des dimensions de 32nm de demi-pas pour une cellule mémoire « *DRAM* » (« *Dynamic Random Access Memory* »), ce qui signifie que la période des structures les plus denses dans cette cellule sera de 64nm.

La course à la miniaturisation, engagée depuis 40 ans déjà, a été possible par la maîtrise des procédés technologiques qui sont impliqués dans la réalisation d'un circuit intégré à base de technologie CMOS. Néanmoins différentes voies alternatives à la technologie CMOS décrites ci-après, font l'objet d'une étude minutieuse.

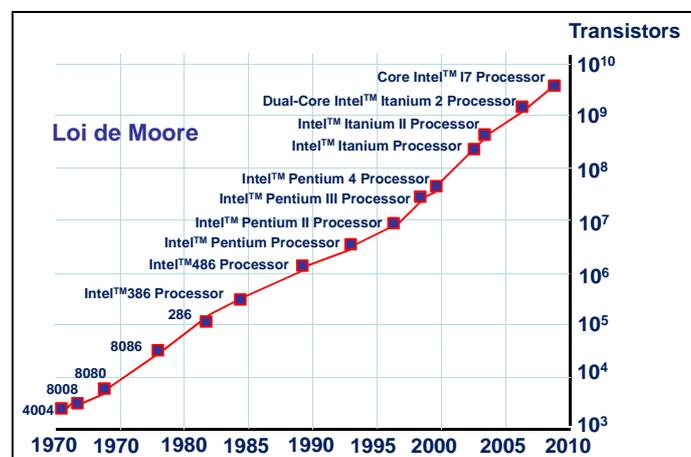


Figure 1.1: Evolution de la densité de transistors

dans les microprocesseurs Intel™ depuis 1970 (Source Intel™)

La première de ces voies, nommée communément « **More Moore** », (Cf. Fig.1.2) se consacre à l'amélioration des performances de la technologie CMOS pour les nœuds technologiques 22nm et au delà, via l'incorporation de nouveaux matériaux (un empilement de grille métal/high-k plutôt que polysilicium/SiO<sub>2</sub>), ou le développement de nouvelles techniques de lithographie (la photolithographie par immersion combinée à des techniques de double « *patterning* » [3], la lithographie extrême ultra violet). Cette technologie est utilisée pour la réalisation de Système sur Puce (SoC, Cf. Section I.1.3.1), pouvant comprendre de la mémoire (Flash, ROM, EEPROM...), un ou plusieurs microprocesseurs, des périphériques d'interface, ou tout autre composant nécessaire à la réalisation de la fonction escomptée.

Une autre voie alternative dite « **More Than Moore** » (Cf. Fig.1.2), est caractérisée par la diversification fonctionnelle des semi-conducteurs à base de dispositifs (intégration hétérogène). Ces fonctionnalités non numériques ne contribuent pas à la miniaturisation des systèmes électroniques et se satisfont donc des dimensions actuelles, au contraire de la « **More Moore** ». Cette approche consiste à multiplier et à diversifier les applications des puces (MEMS, capteurs, biopuces, RFID, OLED...) à travers des SiP (« *System In Package* », Cf. Section I.1.3.2)

Une des solutions prometteuses située à lisière de la voie du « **More Moore** » et du « **More than Moore** » consiste à l'intégration tridimensionnelle (Cf. Section I.2).

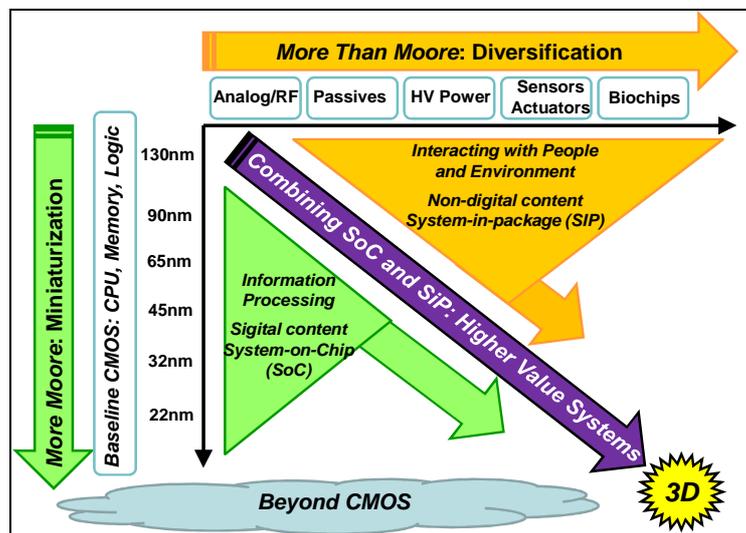


Figure 1.2: Les différents axes de développement de la microélectronique (selon l'ITRS)

Enfin depuis plusieurs années, la communauté scientifique mondiale recherche de nouveaux concepts n'utilisant pas l'architecture du transistor CMOS classique ni la filière silicium, on nomme cette approche le « **Beyond CMOS** » (Cf. Fig.1.2). En effet, actuellement la barrière isolante qui sépare la grille du transistor et le canal n'est que de quelques atomes, et en poursuivant la miniaturisation, autour de 2020, celle-ci deviendra si fine, que l'effet tunnel quantique commencera à se manifester, créant un courant de fuite et réduisant alors la fiabilité des transistors. Cependant, la limite économique pourrait intervenir bien plus rapidement que la limite physique en raison du coût de développement des nœuds technologiques à venir. En effet actuellement seuls Intel™, et l'alliance entre IBM™ et TSMC™ sont capables de financer la recherche et le développement des technologies de 32 nm et 22 nm (le coût de la recherche et du développement augmente d'environ 30% par nœud technologique).

Citons les thématiques suivantes : La spintronique (MRAM, composant magnétiques...), la photonique (stockage d'informations : Blu-ray, HDV...), l'électronique moléculaire (nanofils de silicium, nanotubes de carbone...), l'électronique quantique et les composants à base de III-V

notamment. Même si cet axe technologique semble être prometteur, celui-ci reste pour l'instant dans le domaine de la recherche fondamentale, car aucune de ces thématiques ne s'est jusqu'ici imposée.

Pour suivre les lignes directives de ces trois différentes voies, de nouvelles architectures sont nécessaires pour la conception de circuits intégrés planaires, ainsi que pour la conception de systèmes électroniques intégrés complexes (décrit ci-après).

## ***1.1.2 Le circuit intégré CMOS planaire***

### ***1.1.2.1 Architecture d'un circuit intégré***

Le transistor MOS (« *Metal Oxide Semiconductor* ») est le composant logique de base d'un circuit intégré. Un circuit intégré CMOS (« *Complementary Metal Oxide Semiconductor* ») connecte des transistors n-MOS et des transistors p-MOS sur un même substrat afin de réaliser des fonctions logiques (OR, XOR, NAND,...). Sa réalisation nécessite plus de 400 étapes technologiques [4] qui peuvent être classées en 8 différentes familles :

- *L'épitaxie* (par jet moléculaire, en phase vapeur, en phase liquide), qui est caractérisée par la croissance d'un cristal sur un autre cristal,
- *Le dopage*, qui consiste à introduire des éléments chimiques dans un matériau,
- *Le traitement thermique*, qui consiste à changer les propriétés d'un substrat en élevant sa température,
- *Le dépôt*, qui consiste à déposer un matériau sur un substrat (« *Chemical Vapor Deposition* », « *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* »...)
- *La lithographie*, qui permet de définir des motifs dans une résine photosensible,
- *La gravure* (humide ou sèche), qui consiste à ôter un matériau,
- *Le polissage mécano-chimique* (« *CMP* »), consiste à affiner et aplanir une surface,
- *Les nettoyages*, afin de supprimer les résidus présents en surface.

On distingue deux catégories d'étapes technologiques dans la fabrication d'un circuit intégré: celles qui concernent la réalisation des dispositifs actifs (étapes dites de « *Front End Of Line* » ou « *FEOL* ») et celles qui concernent la réalisation des interconnexions entre ces dispositifs afin de réaliser la fonction logique escomptée (étapes dites de « *Back End Of Line* » ou « *BEOL* »).

#### ***a) Le "Front End Of Line" ("FEOL")***

Le « *FEOL* » regroupe toutes les étapes nécessaires, qui sont réalisées simultanément sur un même substrat, à la conception des composants actifs. Initialement le substrat d'origine est en silicium monocristallin, ayant un diamètre de 200 mm ou de 300 mm et dans quelques années de 450 mm. Afin de concevoir un transistor MOS (Cf. Fig.1.3), différentes étapes successives sont à réaliser telles que:

- la réalisation de tranchées d'isolation STI (de l'anglais « *Shallow Trench Isolation* ») qui servent à isoler électriquement les transistors entre eux,
- l'implantation des extensions ou caissons (de type N ou P),
- l'implantation des régions du drain et de la source (qui sont des réservoirs de charges et sont des zones actives dopées N dans le cas d'un transistor n-MOS ou P dans le cas d'un transistor p-MOS)

- la formation de l'oxyde de grille (auparavant du  $\text{SiO}_2$ , actuellement du  $\text{HfO}_2$ )
- la formation de la grille (à canal N ou P) qui est l'électrode de commande du transistor,
- l'implantation des régions faiblement dopées (type N et P), (extension Source-Drain)
- la formation « d'espaceurs » de part et d'autre de la grille, permettant l'alignement de la grille avec la source et le drain lors de la réalisation, et la limitation de la diffusion des porteurs de charges (électrons ou trous) sous la grille,
- enfin la siliciuration de la grille.

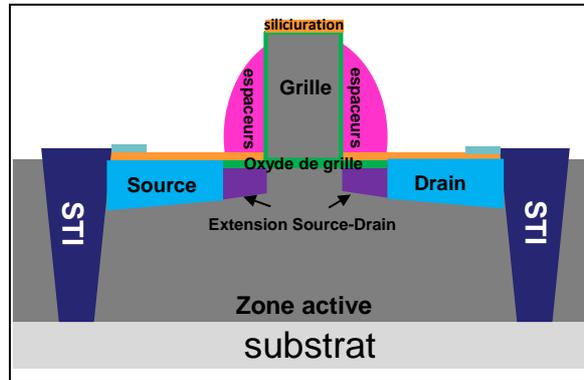


Figure 1.3 : Représentation en coupe d'un transistor MOS et description de ses éléments principaux

## b) Le « Back End Of Line » (« BEOL »)

Le « BEOL » comprend toutes les étapes d'interconnexions métalliques (Cf. Section I.1.2.2 : Fig.1.5.a), des différents éléments actifs de la puce (Cf. Section I.1.2.2 : Cf. Fig.1.5.c). Ces interconnexions sont regroupées sur plusieurs niveaux qui sont connectés entre eux par des plots verticaux conducteurs (vias) isolés entre eux par un matériau diélectrique (Cf. Section I.1.2.2 : Cf. Fig.1.5.a). Les technologies actuelles utilisent jusqu'à 12 niveaux d'interconnexions. Elles sont réalisées à partir d'un procédé de type Damascène qui comprend les étapes suivantes: le dépôt d'une couche diélectrique, la gravure de vias et de lignes à travers cette couche, le remplissage des cavités ainsi élaborées par un dépôt métallique en cuivre et enfin la réalisation d'un polissage mécano-chimique (« CMP ») pour éliminer l'excès de métal.

Cependant ce type de circuit intégré présente des limitations, notamment en raison des interconnexions, la partie suivante traite donc de ces inconvénients.

### I.1.2.2 Limitations des Circuits Intégrés planaires

L'un des enjeux de l'industrie de la microélectronique est de réaliser des interconnexions qui constituent un compromis acceptable entre valeurs de délai (ou temps de propagation du signal électrique), de dimensionnement, de coût et de fiabilité. Assurément, le principal facteur limitant les performances du circuit intégré est le délai qui est généré par les interconnexions. En effet, alors que le délai généré par la grille du transistor diminue en même temps que les générations technologiques, le délai généré par les interconnexions est quant à lui de plus en plus important (Cf. Fig.1.4) [5].

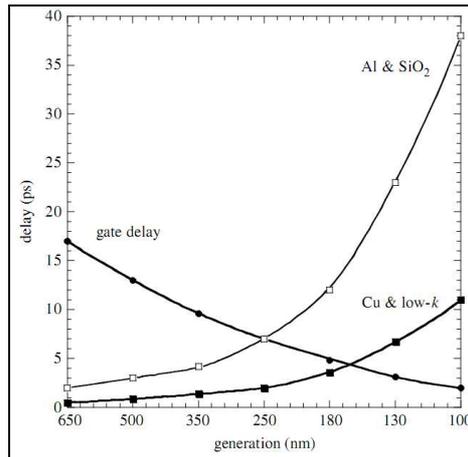


Figure 1.4 : Délai de la grille et des interconnexions en fonction de la génération technologique (Adaptation de l'ITRS 1999) [5]

En « BEOL », la réduction des dimensions est également problématique car elle dégrade les propriétés des interconnexions en termes de délai, de diaphonie de puissance dissipée et d'électromigration. Prenons l'exemple du délai d'une ligne d'interconnexions (nommé  $\tau$  ou « RC Delay »), qui représente le temps de propagation du signal électrique à travers une ligne d'interconnexion [4]. Si on considère deux lignes conductrices, séparées par un matériau diélectrique, au dessus d'un plan métallique (Cf. Fig.1.5.b), le délai est défini comme le produit RC avec R la résistance linéique du métal (proportionnelle à la résistivité du matériau), et C la capacité de la ligne (proportionnelle à la permittivité diélectrique du matériau) qui est égale à  $2.C_{in}+2.C_{il}$  avec  $C_{in}$ ,  $C_{il}$  et R qui sont défini ci-dessous.

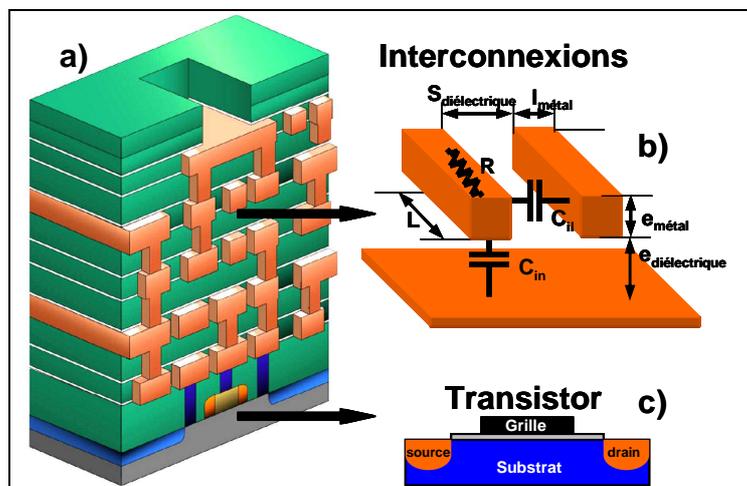


Figure 1.5: a) Vue en coupe d'un circuit intégré constitué de c) transistors et b) des interconnexions

$$R = \frac{\rho}{e_{\text{métal}} \cdot I_{\text{métal}}}$$

$$C_{in} = \frac{k \cdot \epsilon_0 \cdot I_{\text{métal}}}{e_{\text{diélectrique}}}$$

$$C_{il} = \frac{k \cdot \epsilon_0 \cdot e_{\text{métal}}}{S_{\text{diélectrique}}} \quad [1]$$

Où :

$C_{il}$  capacité interlignes,  $C_{in}$  capacité inter-niveau

$\rho$  est la résistivité du métal,  $k$  est la permittivité diélectrique relative de l'isolant

$\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide, et les autres grandeurs étant décrites sur la figure 1.5.b.

En outre, une diminution des dimensions des interconnexions ( $e_{\text{métal}}, l_{\text{métal}}, e_{\text{diélectrique}}, S_{\text{diélectrique}}$ ) d'un facteur  $r$  conduira à une augmentation du délai d'un facteur  $r^2$ , ce qui est inappropriée à l'échelle industrielle.

Cependant, afin de limiter le délai dans l'interconnexion et de poursuivre la voie du « **More Moore** », une des solutions vise à minimiser la valeur du produit  $RC$  en introduisant de nouveaux métaux présentant une plus faible résistivité, ainsi que des isolants à faible permittivité. Depuis une dizaine d'années, l'aluminium qui était utilisé initialement pour les interconnexions, a été remplacé par du cuivre (une résistivité de  $1.67 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  au lieu de  $2.65 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ). De plus, l'oxyde de silicium (permittivité de 4.2) a également été remplacé par des matériaux low-K (faible permittivité) et plus récemment par une couche de SiOCH poreux (permittivité de 2.5 et une porosité de 27%) qui est déposé par PECVD sur du SiOCH dense (permittivité de 3) [4] (cette technologie est utilisée aujourd'hui sur les nœuds 45 nm et 32 nm).

En outre, au cours des dernières années la tension et le courant d'alimentation ont respectivement diminué d'un facteur 5 et augmenté d'un facteur 60, imposant l'amélioration de la fiabilité des réseaux d'interconnexions qui permettent la distribution de la puissance au circuit intégré. L'augmentation du « *RC-delay* » dans les interconnexions, et également celle de la longueur totale des interconnexions (d'un facteur 50 par puce) est responsable de l'accroissement de la capacité  $C$  (inhérente au réseau d'interconnexion, Cf. Fig.1.5.b), paramètre qui est directement lié à la puissance dynamique consommée par le circuit intégré et peut s'exprimer par :

$$P = C \cdot V_{dd}^2 \cdot f_c \quad [2] \text{ avec } V_{dd} \text{ la tension d'alimentation et } f_c \text{ la fréquence d'horloge}$$

On estime d'ailleurs que plus de 50% de l'énergie dissipée par un circuit est due au réseau d'interconnexions [6].

Toutes ces évolutions qui imposent désormais des limitations sur la dissipation d'énergie, le délai et l'intégrité du signal dans un circuit intégré pèsent sur les performances des interconnexions. À terme, la course à la miniaturisation finira par se heurter aux limites physiques fondamentales, technologiques, et également financières. C'est pourquoi depuis peu, d'autres voies sont envisagées, telle l'intégration tridimensionnelle à travers des systèmes électroniques intégrés.

### ***1.1.3 Les Systèmes électroniques intégrés***

Nous venons d'aborder les principaux inconvénients et limitations technologiques inhérents aux interconnexions des actuels circuits CMOS. Ces restrictions ont pour conséquence de ralentir l'accroissement de la densité d'intégration et de rendre plus incertaine que jamais le dictat de la ***loi de Moore***.

L'évolution perpétuelle des performances et des fonctionnalités des circuits intégrés, a généré l'apparition de dispositifs complexes intégrés sur une même puce (Cf. Fig.1.2), pouvant être des systèmes complexes homogènes (nommés « *SoC* » pour « *System On Chip* ») ou hétérogènes (nommés « *SiP* » pour « *System In Package* »).

#### ***1.1.3.1 Les « System on Chip » (SoC)***

Les systèmes sur puce se situent dans la voie du « **More Moore** », et regroupent sur une même puce des composants passifs et actifs lesquels sont collectivement fabriqués avec des procédés compatibles. Le « *SoC* » est un composant unique composé de fonctions logiques,

analogiques, RF et signaux mixtes tous conçus avec le même nœud technologique (le plaçant dans la catégorie des « *ULSI* », pour « *Ultra Large Scale Integration* » de l'ordre de plusieurs centaines de mm<sup>2</sup>). En outre, une autre limitation de ce type de composant, est le futur coût engendré par le développement des prochains nœuds technologiques (conception et logiciels de design ne seront plus adaptés à gérer de telles architectures complexes).

### 1.1.3.2 Les « *System in Package* » (*SiP*)

Les systèmes en boîtier se situent dans la voie du « *More Than Moore* », et sont des véritables systèmes électroniques intégrés (Cf. Fig.1.2), qui associent au sein d'un même boîtier des structures hétérogènes à la différence du « *SoC* » (qui est limité à des systèmes de même nature technologique). Ainsi il est possible de retrouver dans un même « *SiP* » des composants hétéroclites comme des MEMS, des composants RF, des biopuces, etc. Ce dispositif d'intégration hétérogène de fonctionnalités numériques dans des systèmes compacts sera le facteur clé, pour une grande variété de domaines d'application tels que la communication, l'automobile, le contrôle de l'environnement, la santé, la sécurité et le divertissement.

De surcroît, ce composant propose un gain de place considérable comparé au « *SoC* » puisque celui-ci est constitué de systèmes empilés les uns sur les autres, et connectés à travers des interconnexions utilisant soit la technique de « *Flip Chip*<sup>1</sup> » (Cf. Fig.1.6.a) ou de « *Wire-Bonding*<sup>2</sup> » (Cf. Fig.1.6.b) [7]. Dans le cadre de la technologie « *Flip Chip* », différents niveaux de puces sont retournés et connectées entre elles par l'intermédiaire de « *Through Silicon Via* » (Cf. Section I.2.5.1) et de micro-billes (Cf. Fig.1.6.a). Un exemple de ce type de connexion entre différents niveaux de puces électroniques est présenté figure 1.9.a.

Enfin la technique de « *Wire-Bonding* » qui est majoritairement utilisée par l'industrie microélectronique, permet la superposition de plusieurs niveaux de puces électroniques par l'intermédiaire de câble externe à chaque puce, nécessitant ainsi un volume considérable et complexe lors de la connexion de plusieurs niveaux.

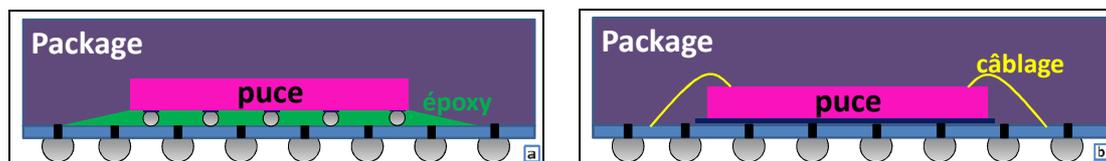


Figure 1.6: Principe de connexion par report (a : « *Flip-Chip* ») et par câblage (b : « *Wire-Bonding* »)

Les circuits intégrés utilisant les avantages du « *More Moore* » (« *SoC* ») qui se consacrent à la miniaturisation des composants et du « *More than Moore* » (« *SiP* ») qui en parallèle se voue à la diversification croissante des fonctionnalités des systèmes, peuvent être envisagées notamment par l'utilisation de l'intégration tridimensionnelle qui fera l'objet du sous chapitre suivant.

<sup>1</sup> *Flip-Chip* : technique de report de puce électronique sur un substrat de packaging par collage face à face à l'aide de billes métalliques (« *micro-bumps* »).

<sup>2</sup> *Wire-Bonding* : technique d'interconnexions d'au minimum 2 puces par l'intermédiaire de câblage métallique.

## ***1.2 L'intégration tridimensionnelle***

### ***1.2.1 Historique***

Le concept de l'empilement vertical de dispositifs électroniques date des premiers temps des semi-conducteurs vers 1956, où un seul niveau de composant actif était empilé sur des couches de composants passifs, et où l'ensemble était connecté à travers un câblage extérieur à la puce [8]. Vers 1986, la publication de *Akasaka et al.* [9], bien qu'un peu optimiste, présente les grandes lignes conceptuelles d'un circuit intégré tridimensionnel, avec des similitudes relativement proches des concepts développés aujourd'hui. Finalement au cours des années 1990 et 2000, les améliorations des techniques, des méthodes de conceptions, ainsi que celles des procédés de fabrications de dispositifs intégrés ont affirmé que cette technologie bénéficie des attributs nécessaires à la réalisation de systèmes innovants. L'illustration des innovations industrialisables apportées durant cette période est la réalisation de « *3D-Die-Stacking* » (à partir de 1998 notamment pour les mémoires de types SRAM<sup>3</sup>, DRAM<sup>4</sup> et SDRAM<sup>5</sup>) qui sont constituées de différents niveaux de puces empilées les unes sur les autres et reliées entre elles à travers la technique de « *Wire-Bonding* » (Cf. Fig.1.6.b).

Cependant, ce type de technologie se heurte au câblage externe (qui d'une part augmente le temps de transmission) qui occupe une grande surface et impose également des connexions sur les bords des puces et non- au centre de celles-ci. En outre, ces connexions sont obligatoirement de faible densité en raison de l'encombrement. Par conséquent une alternative à cette approche envisagée est la connexion des puces les unes aux autres par l'intermédiaire d'interconnexions inter-circuit, que l'on nomme « *TSV* » pour « *Through Silicon Via* », c'est cette étape technologique qui sera traitée dans l'ensemble de ce manuscrit.

### ***1.2.2 Avantages de l'intégration tridimensionnelle***

La technologie tridimensionnelle est à la fois adaptée pour l'intégration de dispositifs homogènes (comme des « *SoC* », Cf. Fig.1.2) et hétérogènes (comme des « *SiP* » Cf. Fig.1.2). L'intégration et la conception de circuits homogènes planaires deviennent de plus en plus complexes et délicates notamment en raison du temps de propagation du signal à travers les interconnexions. Il est envisageable de réduire l'aire d'une puce et la longueur des interconnexions en intégrant verticalement ces mêmes entités chacune à un niveau physique indépendant.

En effet, si actuellement les systèmes planaires sont constitués de différentes fonctions (Cf. Fig.1.7 : logiques, mémoires, RF, alimentation) lesquelles sont reliées les unes aux autres par l'intermédiaire de longues interconnexions horizontales (Cf. Fig.1.7). La réduction de la longueur des interconnexions horizontales actuelles par de courtes interconnexions verticales permettra d'obtenir les avantages suivants [10-11]:

- ***La diaphonie*** (ou « *crosstalk* ») entre interconnexions : diminution de la longueur des interconnexions et donc des interférences entre interconnexions,
- ***La consommation*** globale de la puce : diminution de la longueur de l'interconnexion et donc de « *Capacitance* » (Cf. Fig. 1.5.b) qui est elle-même liée à la puissance dynamique dissipée à travers le circuit (Cf. Section I.1.2.b),

---

<sup>3</sup> SRAM : « *Static Random Access Memory* »

<sup>4</sup> DRAM : « *Dynamic Random Access Memory* »

<sup>5</sup> SDRAM : « *Synchronous Dynamic Random Access Memory* »

- **Le temps de propagation** du signal (ou « RC Delay ») : diminution significative du temps de propagation du signal électrique (Cf. Fig. 1.5.b),
- **Le facteur de forme** : la dimension du circuit tridimensionnel comparée au circuit bidimensionnel est moins importante,
- **Le coût** comparé au « SoC » planaire : moins de cuivre utilisé lors du remplissage des cavités...

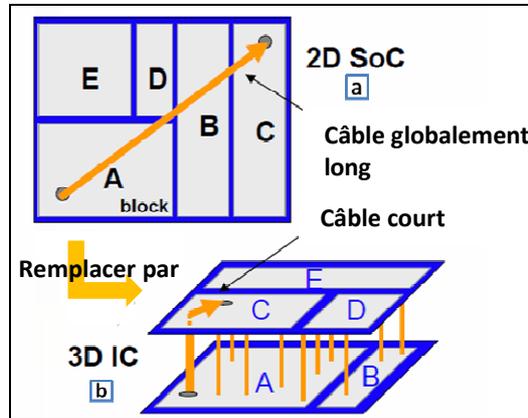


Figure 1.7: De l'Intégration 2D à l'Intégration 3D (Source CEA-Léti)

Comparée aux « SoC », la technologie tridimensionnelle autorise également l'intégration de dispositifs hétérogènes. Les diverses fonctions du circuit sont intégrées verticalement et non horizontalement, réduisant ainsi significativement la surface de la puce intégrée. Cette technologie permet aussi l'intégration de différentes technologies lesquelles fonctionnant à des tensions d'alimentations différentes. Les configurations tridimensionnelles permettent en termes d'intégration homogène et hétérogène, la mise en place d'une architecture avantageuse telle que la performance, la fonctionnalité, la densité d'intégration et le coût en comparaison des configurations bidimensionnelles actuelles (Cf. Fig.1.8).

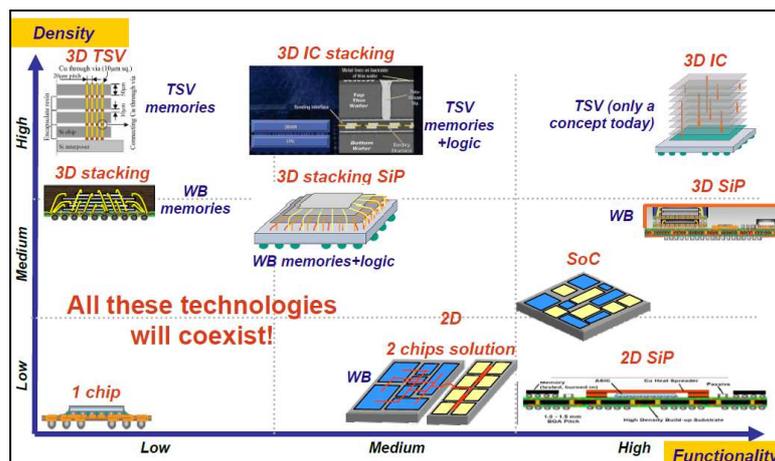


Figure 1.8 : Les possibilités de l'intégration tridimensionnelle (Source Yole™)

Cependant l'intégration 3D révèle un large spectre d'architectures physiques qui sont elles-mêmes reliées à un certain niveau d'interconnexions, de « packaging » ou d'assemblage. C'est pourquoi, suivant le type de problème à adresser (du circuit intégré de base au système intégré complexe), une des diverses configurations de l'intégration tridimensionnelle lui sera associée. En effet, citons les 4 dénominations de l'intégration tridimensionnelle :

- La « 3D-SiP » [12] : technologie qui consiste à l'empilement et l'encapsulation de puces qui sont reliées entre elles par des fils (« *Wire-Bonding* ») et non des « *TSV* » (« *Through Silicon Via* ») (Cf. Section I.2.3),
- La « 3D-WLP » [13] (« *Wafer Level Packaging* ») : technologie utilisant une moyenne densité d'interconnexions (« *TSV* »)
- La « 3D-IC » [14] : technologie utilisant une haute densité d'interconnexions (« *TSV* »)
- La « 3D-Monolithique » [15] : technologie utilisant une très haute densité d'interconnexions (« *TSV* »)

Les trois dernières catégories d'intégration verticales citées ci-dessus qui utilisent la technologie « *TSV* » sont détaillées dans le paragraphe suivant.

### I.2.3 Les différentes architectures tridimensionnelles

#### I.2.3.1 L'intégration verticale moyenne densité : « 3D-WLP »

Cette intégration concerne les connexions de type « plots », c'est-à-dire les entrées et sorties d'un système électronique comme l'alimentation, la masse, les signaux logiques (par exemple la fréquence d'horloge) et vise à connecter les diverses puces au même boîtier. L'utilisation de « *TSV* » de grande dimension (25-100 $\mu\text{m}$  de diamètre pour des facteurs de formes n'excédant pas 2, pour une densité de 16 à 100 *TSV*.mm<sup>2</sup>) paraît intéressante pour reporter les connexions d'une face vers une autre sans passer par un câble externe à la puce (système de « *Wire-Bonding* »). Pour réaliser ces connexions intra-puces, on utilise le plus souvent un substrat passif (nommé « *Interposer* ») pris en sandwich entre les deux puces à relier. La connexion entre les deux puces est réalisée par un routage de vias traversant la face avant et arrière (*TSV*) de l'« *Interposer* » (Cf. Fig.1.9.a).

En outre, cette technologie est dite « mature » puisque des composants de types « imageurs » (Cf. Section I.2.4) utilisant cette technologie d'intégration sont actuellement utilisés dans les téléphones mobiles de marques BlackBerry® et Nokia™.

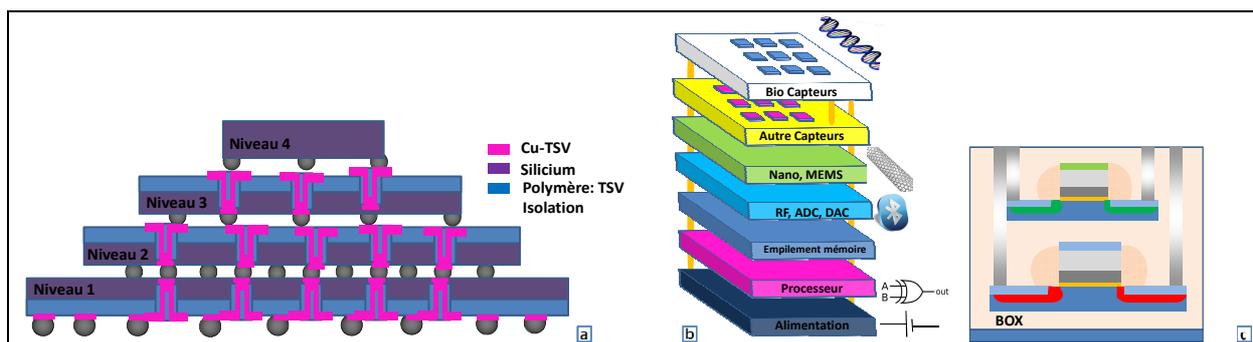


Figure 1.9 : Les différentes intégrations tridimensionnelles (a : 3D-WLP, b : 3D-IC, c : 3D-monolithique)

#### I.2.3.2 L'intégration verticale haute densité : « 3D-IC »

Cette intégration vise l'empilement de petits blocs logiques situés sur au moins deux niveaux distincts. Au vue du nombre important de signaux à interconnecter, une grande densité de vias est nécessaire (400 à 10<sup>4</sup> *TSV*.mm<sup>2</sup>). Ainsi, la technologie dite « 3D-IC » nécessite

L'utilisation de *TSV* de diamètre nettement plus faible et présentant un fort facteur de forme (typiquement un diamètre de quelques microns et des facteurs de forme entre 1 et 10 voire plus). Un exemple d'empilement de type hétérogène utilisant ce type d'intégration actuellement en cours de commercialisation est présenté figure 1.9.b (3D-IC).

### ***1.2.3.3 L'intégration verticale très haute densité : « 3D-Monolithique »***

L'intégration 3D de très haute densité vise l'empilement de plusieurs niveaux de transistors interconnectés par un seul empilement d'interconnexions (« *BEOL* »). Et contrairement aux deux autres intégrations précédemment décrites, qui consistent à reporter un circuit planaire sur un autre, l'intégration 3D monolithique est réalisée à l'échelle d'un seul substrat où deux niveaux de composants sont implémentés l'un après l'autre et interconnectés à l'aide de vias (de diamètre d'environ 100nm pour des profondeurs de quelques centaines de nanomètres). Le tout est relié par un réseau « *BEOL* » standard, constituant ainsi un seul et unique bloc intégré (d'où la dénomination de 3D-Monolithique). Un niveau étant réalisé l'un après l'autre, un des inconvénients est la dissipation thermique lors de la réalisation du second système qui ne doit en aucun cas endommager la couche de composants déjà fabriquée. Enfin cette technique qui est au stade de recherche amont, est prohibitive comparée aux précédentes voies de l'intégration 3D citées dans ce manuscrit, et actuellement les besoins applicatifs d'une telle technologie sont très peu présents. Un exemple de ce type d'intégration technologique est présenté figure 1.9.c, le transistor de type « *FDSOI : Fully Depleted Silicon On Insulator* » (Source : thèse de *Corinne Batude*).

Les diverses architectures tridimensionnelles utilisant la technologie d'interconnexion ont été exposées dans cette section. Les différentes applications actuellement développées par les industriels sont traitées dans la partie suivante.

### ***1.2.4 Les applications de l'intégration tridimensionnelle***

Les principales applications de l'intégration tridimensionnelle en cours de développement dans le secteur de la recherche industrielle et académique sont les suivantes (Cf. Fig.1.10) :

- Les « Imageurs CMOS » qui sont des capteurs d'image utilisés dans la téléphonie mobile ou les appareils photographiques numériques,
- Les MEMS (« *Micro-Electro-Mechanical-Systems* ») et autres capteurs (gyroscope, accéléromètre : utilisé notamment dans les iPhone™ d'Apple™),
- Les modules constitués de Diodes Electro Luminescentes de Hautes Luminosités,
- Les empilements de mémoires (Nand, DRAM...),
- Les composants pour l'alimentation,
- Les composants analogiques, RF et sans fil,
- l'empilement de mémoires sur un microprocesseur
- Les composants intégrant les 3D-SoC et 3D-SiP (analogique et numérique)

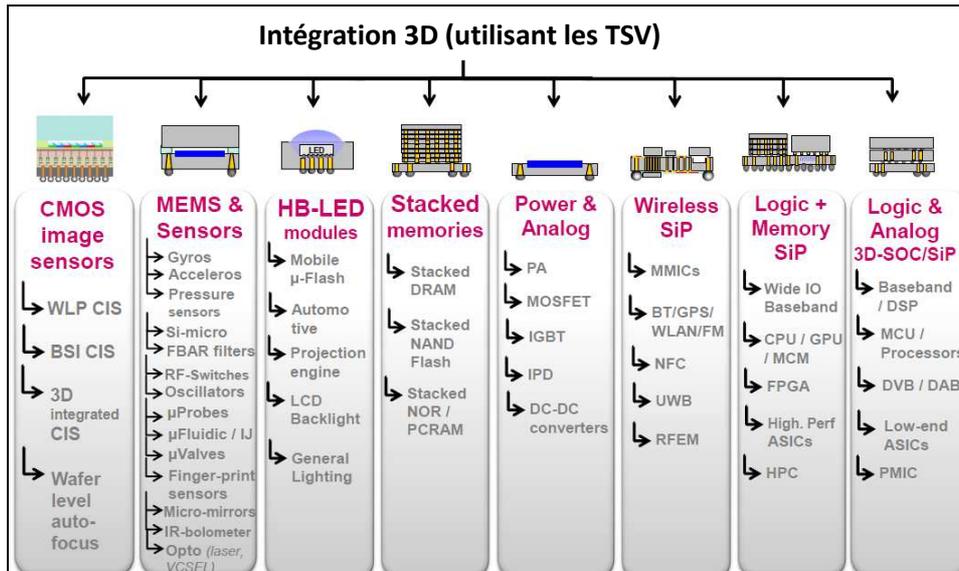


Figure 1.10 : Les différentes approches technologiques envisagées (source Yole™)

Enfin la figure 1.11 illustre les applications industrielles déjà en cours de production.

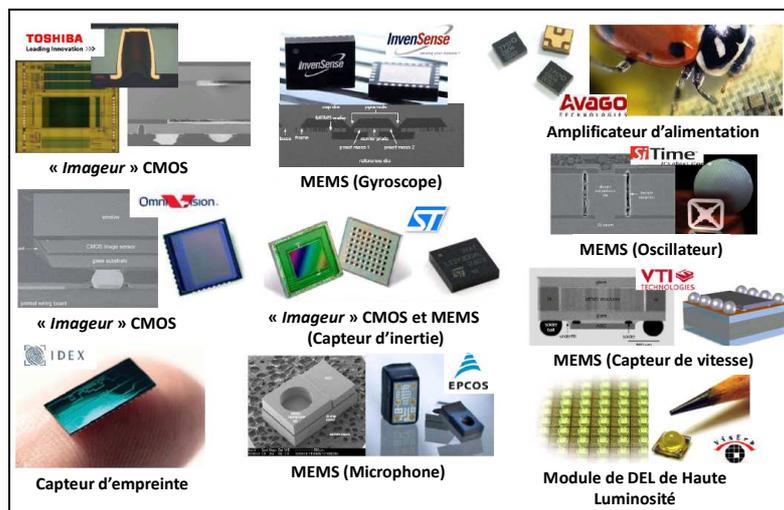


Figure 1.11: Diverses applications en cours de production de 3D-IC (source Yole™)

Les diverses applications et approches technologiques utilisant l'intégration tridimensionnelle sont nombreuses. Cependant l'élément clé de ces technologies est la réalisation de *TSV* qui eux-mêmes comporte trois diverses méthodes de conception développées dans la partie suivante.

### 1.2.5 Conception de l'intégration 3D

Le principe de l'intégration tridimensionnelle est de connecter différents niveaux de circuits intégrés par l'intermédiaire d'interconnexions à fort facteur d'aspect qui traversent le substrat de silicium (« *TSV* »).

### 1.2.5.1 Etapes impliquées dans l'intégration 3D

L'assemblage tridimensionnel nécessite deux étapes clés : l'alignement et le collage. La précision de l'alignement dépend du type d'intégration 3D recherché. En effet, pour les intégrations moyennes densités (« 3D-WLP »), les dimensions relâchées des « TSV » tolèrent un désalignement de quelques micromètres. Cependant, dans le cadre de la haute densité (3D-IC), les spécifications liées aux dimensions des « TSV » et leurs espacements impliquent que le désalignement doit être inférieur au micromètre. Une fois l'alignement réalisé, les deux surfaces sont mises en contact l'une avec l'autre et le collage est effectué. Le collage peut être moléculaire, polymérique, ou métal sur métal [16,17] (Cf. Tab.1.1 et 1.2). La connexion électrique entre deux puces empilées est réalisée soit par collage métal-métal (ce type de collage fournit à la fois la connexion physique et électrique des deux puces), soit par scellement métallique (formation d'un alliage eutectique de type  $Cu_xSn_y$ ). Des plots de connexions en surface des puces à sceller sont alignés. Enfin il y a l'établissement de la liaison électrique entre les puces à l'aide d'un matériau fusible se présentant sous la forme d'une bille de quelques dizaines de micromètres de diamètre en cuivre généralement. Ces collages sont également répertoriés par différents modes d'architecture qui sont décrits ci-dessous :

- **La plaque-à-plaque** [18] (« wafer-to-wafer » ou « W2W ») : les composants sont construits sur deux ou plusieurs substrats, qui sont ensuite alignés, collés (de façon permanente) et découpés en circuits intégrés 3D. Chaque substrat peut être aminci avant ou après le collage. De plus, les interconnexions peuvent être également intégrées au substrat avant ou après collage. Enfin ces TSV traversent le substrat entre les couches actives.

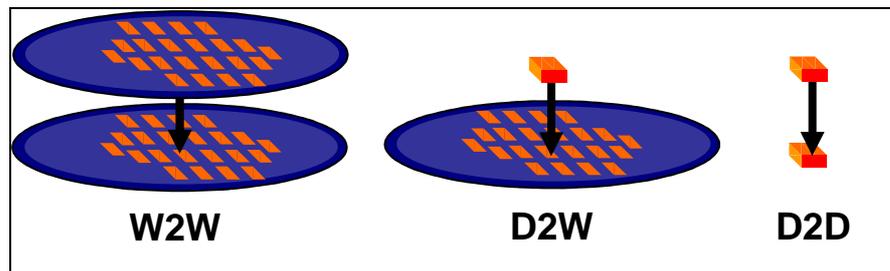


Figure 1.12 : Les différents types d'architectures dans l'intégration 3D

- **La puce sur plaque** (« die-to-wafer » [19] ou « D2W ») : Les composants électroniques sont construits sur deux substrats (temporairement collés entre eux). Un wafer est découpé en différentes puces. L'une de ces puces est alignée et collée sur un second substrat. Et comme dans la méthode précédente, l'amincissement et la réalisation de « TSV » sont réalisés avant ou après collage. Des puces peuvent être ajoutées à cet empilement avant de réaliser une nouvelle découpe.
- **La puce sur puce** (« die-to-die » [20] ou « D2D ») : les composants sont construits sur des matrices multiples, qui sont ensuite alignés et collés. L'amincissement et les « TSV » peuvent être réalisés avant et après collage.

Cependant, la réalisation d'une intégration 3D repose sur la maîtrise de 5 catégories d'étapes technologiques décrites ci après :

- la réalisation de la puce avec « TSV » intégré (description section suivante),
- l'empilement,
- l'amincissement du substrat,
- les connexions électriques,
- l'alignement et le collage.

Selon l'ordre dans lequel on réalise ces étapes technologiques, on parle de « *Via First* », de « *Via Middle* » ou de « *Via Last* » avec de nombreux débats très techniques sur la meilleure option possible (Cf. Fig.1.13) [21-25]. Les différentes approches technologiques de la conception des vias qui ne répondent pas au même cahier des charges sont développées ci-après.

### a) L'approche « *Via first* »

Les vias sont gravés durant le procédé dit de « *FEOL* » (« *Front End Of Line* »), lors des étapes de la réalisation des composants actifs. Cette approche utilise des diamètres de vias allant de  $0.5\mu\text{m}$  à  $5\mu\text{m}$  (Cf. Tab.1.1 et 1.2), pour des profondeurs atteignant 20 à  $50\mu\text{m}$  (Cf. Tab.1.1 et 1.2). Cette approche est favorable pour l'intégration d'une haute densité de via (Cf. Fig.1.13).

### b) L'approche « *Via middle* »

Les vias sont gravés après la réalisation des transistors (« *FEOL* »), mais avant les étapes d'interconnexions des composants actifs ou « *BEOL* » (« *Back End Of Line* »). Ces vias de diamètre de 3 à  $10\mu\text{m}$  (Cf. Tab.1.1 et 1.2) sont gravés à travers toute l'épaisseur du substrat, ou jusqu'à une certaine profondeur où une étape d'amincissement est nécessaire (Cf. Fig.1.13).

### c) L'approche « *Via last* »

Dans ce cas, les vias (de 8 à  $200\mu\text{m}$  de diamètres) sont gravés après les étapes de « *BEOL* » ou de collage, sur une épaisseur d'environ 50 à  $100\mu\text{m}$  (Cf. Tab.1.1 et 1.2). Pour cette approche, l'empilement (ou « *Stack* ») est bien plus complexe. Actuellement cette technique est utilisée pour la production de capteur d'image « *CMOS* » (Cf. Fig.1.13).

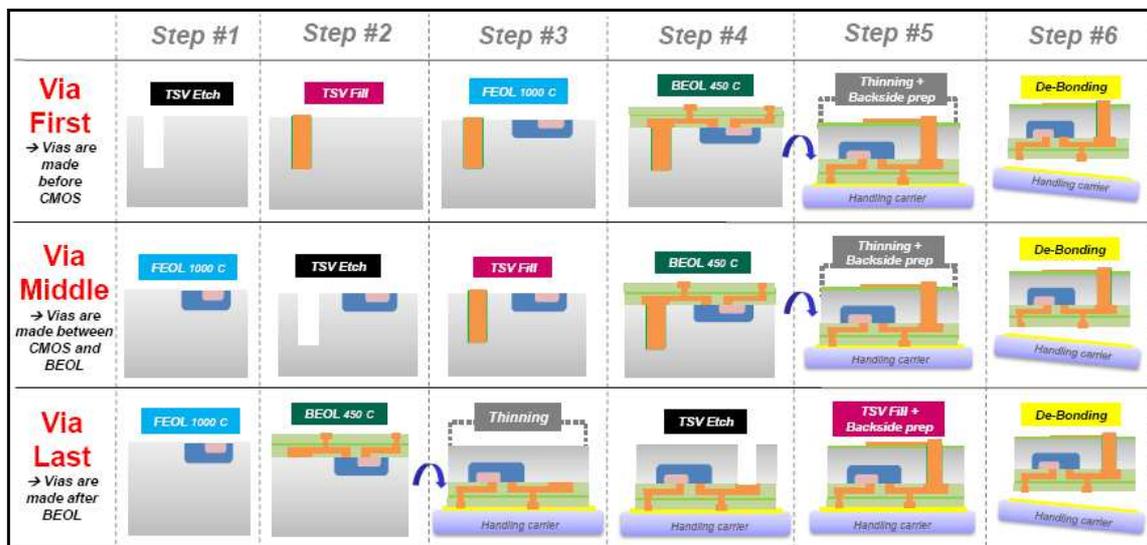


Figure 1.13: Les différentes façons de réaliser des TSV (d'après Yole™)

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'intégration « *Via-First* » utilisé par une majorité d'industrielle de la microélectronique (Cf. Tab.1.1 et 1.2).

### 1.2.5.2 Réalisation de la puce avec « TSV » intégré

Cette partie illustre et développe les 6 étapes technologiques nécessaires à la conception de l'approche « *Via-First* » [21-23].

#### a) Etape 1 : Elaboration du via

**Le via** [21, 24-28] est réalisé par une gravure plasma anisotrope (principalement des gaz fluorés ou fluoro-carbonés) à travers le silicium, communément par le procédé Bosch™ (développé dans la section I.4.2). Cette gravure peut traverser entièrement le substrat, cependant dans la majorité des cas la gravure du via est borgne (d'une profondeur de 20 à 25µm) (Cf. Tab.1.1 et 1.2). Le masque (en résine ou en oxyde de silicium) est par la suite supprimé des structures.

#### b) Etape 2 : Remplissage du via

Le remplissage des cavités se fait en trois phases différentes (Cf. Fig.1.14) :

**L'isolation** : afin d'isoler le silicium du futur remplissage de la cavité, une couche diélectrique (ou « *liner* ») y est soit déposée (par dépôt chimique en phase vapeur, en SiO<sub>2</sub> à base de « TEOS » notamment), soit formée par oxydation thermique. Des polymères, des low-k ou des oxydes du type SiNO<sub>x</sub> sont également utilisés comme couche isolante.

**Le dépôt du matériau barrière** : Pour limiter la diffusion du métal qui va remplir la cavité, il est nécessaire de déposer un matériau dit barrière formé de trois couches (accrochage, barrière et sous-couche),. La couche d'accrochage également appelée « *Seed Layer* » à pour fonction d'initier le dépôt électrolytique du cuivre si celui-ci est utilisé pour le remplissage du via.

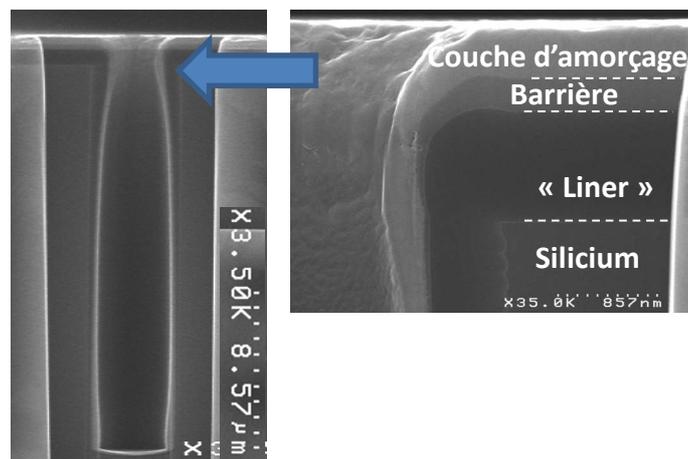


Figure 1.14: Isolation et dépôt de la barrière dans un via

**Le remplissage du via** (Cf. Tab.1.1 et 1.2): est réalisé soit par dépôt électrolytique (avec du cuivre, le métal actuellement le plus utilisé), par pulvérisation en polysilicium (dopé N) par « LPCVD » (« *Low Pressure Chemical Vapor Deposition* ») ou tungstène.

### c) Etape 3 et 4 : réalisation du « FEOL » et « BEOL »

Les différents niveaux actifs sont réalisés (« FEOL ») et reliés entre eux par l'intermédiaire d'interconnexion (« BEOL ») comme décrit section I.1.2.1.

### d) Etape 5 et 6 : Le collage temporaire et l'amincissement

Afin d'amincir le substrat, différentes étapes technologiques sont réalisées et décrites ci-dessous.

**Le collage temporaire :** Le substrat (ou la puce) est dans un premier temps retourné et collé temporairement sur un autre substrat qui sert de support (précédemment cité comme étant un « Interposer ») (Cf. Fig.1.15).

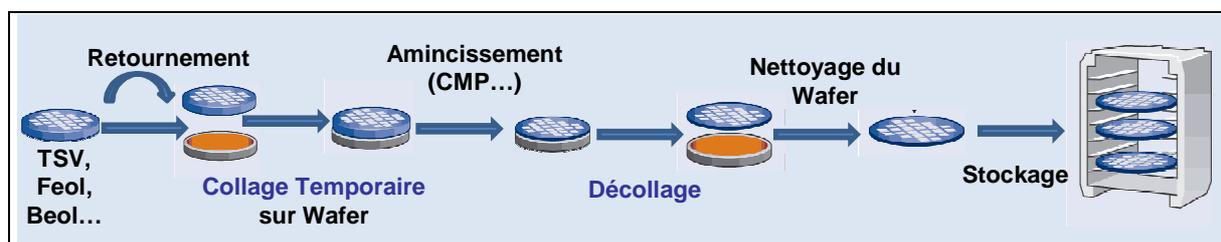


Figure 1.15: Principe du collage temporaire et de l'amincissement

**L'amincissement et la « planarisation » :** Les substrats ou puces sont d'abord amincis afin de faciliter certaines étapes technologiques. L'épaisseur initiale d'une puce ou d'un substrat est de plusieurs centaines de microns (environ  $775\mu\text{m}$  pour un substrat de 300mm de diamètre) et l'amincissement peut être poussé jusqu'à une épaisseur finale d'environ  $50\mu\text{m}$  (réalisation récente au sein du CEA-Léti sur des substrats de 300mm et 200mm de diamètre), et cette partie est réalisée en trois temps.

La première étape consiste à l'abrasion du substrat (ou « *grinding* ») à l'aide d'une meule. Ensuite un amincissement est réalisé par polissage mécano-chimique (ou « *CMP* » : « *Chemical-Mechanical-Polishing* »). Cette étape peut intervenir avant ou après la réalisation des vias. Enfin une étape de « planarisation » est appliquée, afin de réduire la rugosité de la puce ou du substrat, le but étant d'obtenir un état de surface excellent ainsi qu'une planéité contrôlée afin de faciliter l'assemblage des puces.

**Décollage :** La plaque ou puce est décollée de son support et nettoyée en face avant et face arrière. Suite à cela les plaques sont soit stockées, soit envoyées dans une machine pour l'alignement et la connexion électrique définitive (Cf. Section I.2.51).

Enfin pour résumer les principales entreprises, consortiums et laboratoires qui mènent des recherches dans les technologies tridimensionnelles, les tableaux 1.1 et 1.2, illustrent les différentes étapes technologiques citées précédemment dans ce chapitre.

Entreprise/ Laboratoire	IBM™	RPI™	RTI™	Intel™	IMEC	Infineon™ / Fraunhofer	
Applications visées	Processeurs ultra performants	Plateforme technologique	IR FPA (Focal Plane Array)	Processeurs ultra performants / SRAM Stacking	Plateforme Technologique	Plateforme Techno. / Applications automobiles	
Top wafer (Bulk/SOI) et épaisseur après aminçissement	SOI		Bulk				
Type d'architecture	Wafer-to-Wafer		Die-to- Wafer	Wafer-to- Wafer	Die-to-Wafer	W2W	D2W
Orientation de la puce supérieure / puce inférieure	Face-to- Back	Face-to-Face + Face-to-Back	Face-to- Back	Face-to-Face	Face-to-Back	Face-to-Face	
Nature du collage	Moléculaire (SiO <sub>2</sub> ), basse T°	Polymère basse T°, Contact TSV : Cu-Cu	Polymère basse T°, Contact TSV : Cu <sub>3</sub> Sn eutectique	Contact TSV : Cu-Cu	Thermocompression Cu-Cu (300-350°C) + polymère	Contact TSV : Cu <sub>3</sub> Sn eutectique	
Poignée temporaire	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Oui	
Précision alignement	±0.6µm	±1µm	±1µm			6 à 10µm	
Technologie des TSV	Via Last	Via First	Via Last	Via Last	Via First (and Middle)	Via Last	
Nature des TSV	Cu	Cu (isolant : oxyde et low-k)	Cu	Cu (isolant : low-k)	Cu « <i>nails</i> »	W	W ou Cu
Pitch des interconnexions	~0.4µm minimum	20µm	20µm	<10µm	10µm	< 15µm	30µm
Diamètre moyen des TSV	0.14µm (min), FA : 6 à 11	2-4µm	5-10µm	4µm, FA : 3	1-5µm, FA : 2-20	2µm, FA : 9	2µm, FA : 6

Tableau 1.1 : Intégration 3D (3D-IC) dans la recherche industrielle et académique

<b>Entreprise/ Laboratoire</b>	<b>Ziptronix</b> TM	<b>Tezzaron</b> TM	<b>ZyCube</b> TM / <b>Tohoku</b> <b>Univ.</b>	<b>MIT- Lincoln</b> <b>Laboratory</b>	<b>MIT-MTL</b> (Mycrosystems Technology Lab.)	<b>CEA- LETI/ST</b> TM		
<b>Applications visées</b>	Imageurs	Empilement Mémoire	Empilement de mémoires / Mémoire partagée	Imageurs	Plateforme Technologique	Plateforme Technologique		
<b>Top wafer (Bulk/SOI) et épaisseur après amincissement</b>	Bulk			SOI		SOI	Bulk	
<b>Type d'architecture</b>	D2W	W2W	W2W	Die-to- Wafer	Wafer-to-Wafer	Die-to-Wafer	W2W	D2W
<b>Orientation de la puce supérieure / puce inférieure</b>	Face-to-Face				Face-to-Back + Face-to-Face	Face-to-Face		
<b>Nature du collage</b>	Moléculaire (SiO <sub>2</sub> ), basse T°	Thermocompression Cu-Cu (300-350°C)	Microbilles in-Au (2x2µm) + Couche d'époxyde	Moléculaire (SiO <sub>2</sub> ), basse T°	Thermocompression Cu-Cu	Moléculaire (SiO <sub>2</sub> ), basse T°, Cu-Cu à T° ambiante		
<b>Poignée temporaire</b>	Non		Oui			Non		
<b>Précision alignement</b>	>3µm	±0.3µm	±1µm	±0.4µm	±3µm	±1.5µm		
<b>Technologie des TSV</b>	Via First (Middle)			Via Last	Via First (Middle)	Via Last Et Via First (Middle)		
<b>Nature des TSV</b>	Cu ou W	W	n+Poly-Si ou W	W	Cu	Cu		
<b>Pitch des interconnexions</b>	8-10µm	6µm	<5µm	6µm	0.5µm	<10µm		
<b>Diamètre moyen des TSV</b>			0.6µm (FA : 30) 2µm (FA : 25)	~2µm (FA : 4)	0.5µm (FA : 2-3)	Via- Last : 20- 200µm	Via Middle : 6-10µm Via- First : 3-5µm, FA : 5	

Tableau 1.2 : Intégration 3D (3D-IC) dans la recherche industrielle et académique (suite)

D'après *Wilfried Bair* manager général de SUSS MicroTec™, une entreprise qui a diverses spécialités comme le collage de substrat, la norme pour une production en terme de volume de 3D-IC sera l'utilisation de la technologie « *Via-first* » ou « *Via-middle* », ainsi que l'utilisation de l'architecture plaque sur plaque [29].

La réalisation de via par gravure par plasma est l'étape technologique de l'intégration 3D étudiée dans le cadre de cette thèse. La section suivante est dédiée à une description du concept de gravure par plasma.

## I.3 La gravure par Plasma

### I.3.1 Le Plasma

Historiquement, le terme « plasma » est employé la première fois par le physicien américain *Irving Langmuir* en 1928 ; et cela par analogie au plasma sanguin auquel il ressemblait visuellement. Le plasma qui est considéré comme le quatrième état de la matière (Cf. Fig.1.16), est un gaz partiellement ionisé, globalement électriquement neutre. Il est constitué de molécules, de radicaux neutres, d'ions (positifs et négatifs), et d'électrons. Cet état qui constitue 99% de notre univers est présent à l'état naturel (étoiles, cœur du soleil, nébuleuse, éclairs...) et artificielle dans notre quotidien pour de nombreuses applications industrielles, tels les télévisions à écran plat, les tubes fluorescents...

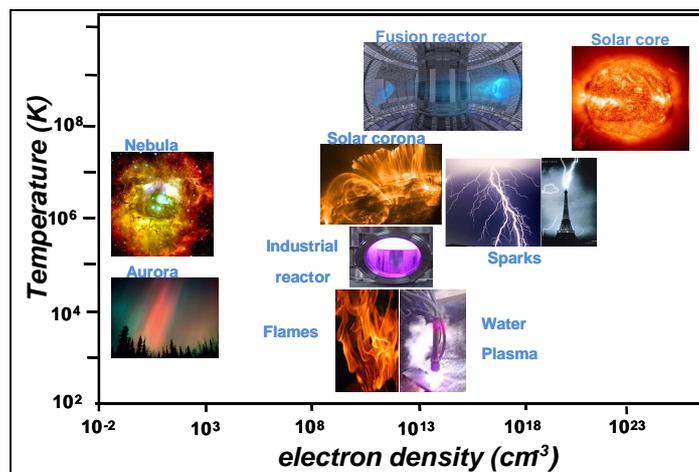


Figure 1.16: Types de plasmas (suivant la température et la densité électronique)

Les plasmas sont caractérisés par leur densité électronique ( $n_e$ ) et leur température électronique  $T_e$  qui est équivalente à l'énergie cinétique moyenne des électrons (or un électron-volt correspond à 11604.5K). La température électronique s'exprime de la façon suivante :

$$T_e(\text{eV}) = \frac{k_B}{e} \cdot T_e(\text{K}) \quad [3]$$

Avec :  $k_B$  : la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  
 $e$  : la charge élémentaire ( $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ).

Les plasmas sont différenciés par leur degré d'ionisation et par leur température électronique qui peut aller de  $10^4 \text{ K}$  pour les tubes fluorescents à  $10^8 \text{ K}$  pour la fusion thermonucléaire. Or les plasmas sont classés en deux types, les plasmas chauds et les plasmas froids.

- Les plasmas chauds nommés également plasmas thermiques, où la température est dite élevée (au-delà de  $10^6 \text{ K}$ ). Pour ce type de plasma, la concentration d'ions est nettement supérieure à la concentration d'espèces neutres. Les étoiles et autres fusions thermonucléaires font parties des plasmas chauds.
- Les plasmas froids nommés également plasmas non thermiques, où la densité d'ions est nettement plus faible que la densité de neutres. Dans ce cas les plasmas ont une

température électronique inférieure à  $10^6$ K. En microélectronique, ce sont les plasmas froids qui sont utilisés.

Dans l'industrie des semi-conducteurs, la gravure plasma est nommée également gravure sèche en opposition à la gravure humide, qui consiste à graver des matériaux à l'aide de solutions réactives (comme des acides ou des bases). La gravure plasma a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour réaliser les interconnexions 3D.

Un plasma qui est reproduit artificiellement au cœur d'une enceinte, est également défini par son degré d'ionisation  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + N_g} \quad [4] \text{ Avec : } n_p, \text{ la densité d'ions (en cm}^{-3}\text{), } N_g \text{ la densité des espèces neutres (en cm}^{-3}\text{).}$$

Par conséquent si  $\alpha$  est nul, alors le gaz est dit neutre. Cependant si  $\alpha = 1$  alors le plasma est dit totalement ionisé. Dans le cadre des réacteurs de gravure, le taux d'ionisation est de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  et donc dans ce cas le plasma est dit faiblement ionisé.

### ***1.3.2 Les mécanismes de la gravure plasma***

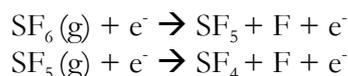
Les premières gravures assistées par plasma dans l'industrie de la microélectronique datent du début des années 70. A cette époque les premières gravures du silicium à base de gaz fluoro-carbonés et d' $O_2$  étaient utilisées [30]. Cependant dès les années 80, la gravure humide est définitivement remplacée par la gravure plasma qui présente les avantages d'offrir des profils anisotropes et d'être compatibles avec la gravure de structures sub-micrométriques.

La gravure par plasma repose sur la synergie de deux composantes. La première de ces composantes est la gravure dite chimique qui est la résultante de l'action des espèces radicalaires neutres du plasma sur le matériau à graver. La seconde gravure dite physique résulte quant à elle des réactions dues au bombardement ionique.

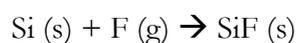
#### ***1.3.2.1 La gravure chimique***

La gravure chimique est principalement due à l'interaction entre les espèces réactives du gaz avec la surface et cela sans bombardement ionique. La gravure chimique également nommée gravure spontanée (Cf. Fig.1.17) est le résultat de l'interaction de radicaux libres réactifs (espèces électriquement neutres) avec la surface d'un substrat. Les mécanismes de la gravure chimique consistent en quatre étapes élémentaires. Prenons l'exemple des réactions de gravure spontanée du silicium lors de l'utilisation de gaz halogènes (en l'occurrence le  $SF_6$ ):

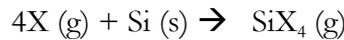
- Création d'espèces chimiquement réactives dans le plasma (dissociation) :



- Adsorption des espèces réactives sur la surface :



- Formation de produits de gravure volatils (en tenant compte que nous prenons ici X, comme étant un halogène (F, Cl, Br) [31]) :



- Désorption et pompage hors de l'enceinte.

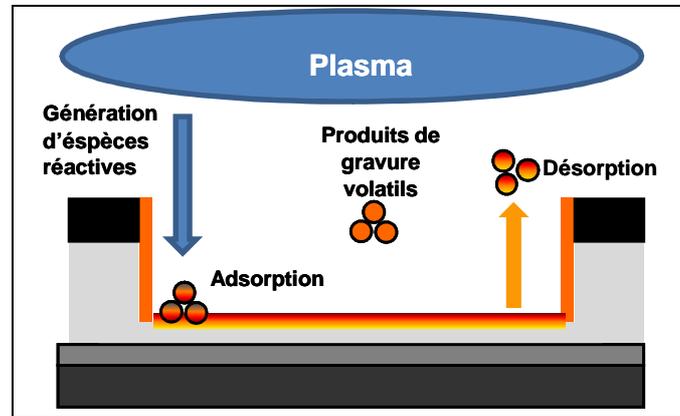


Figure 1.17: Interaction neutre-surface

Le matériau gravé est consommé (lentement de l'ordre de quelques  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) par les neutres réactifs du plasma par la formation de produits de gravure volatils qui sont éliminés de l'enceinte du réacteur par pompage. Une des applications d'un procédé de gravure chimique est le procédé de « Trim » (réduction de cote de résine) [32] qui consiste à exposer un motif de résine à un plasma d'oxygène (souvent au complément d'un halogène) afin d'en réduire sa dimension latérale.

### 1.3.2.2 La gravure physique

Lors de la gravure physique (nommé également « *Sputtering* » pour pulvérisation physique [33]), les ions énergétiques (de l'ordre de quelques centaines de volts) entrent en collisions avec des atomes de surface du matériau qui lors de l'impact ionique peuvent être pulvérisés. La pulvérisation (phénomène directionnel non sélectif qui permet l'anisotropie des profils de gravure) est donc le seul mécanisme conduisant directement à la gravure, et cela lorsque les ions sont assez énergétiques. Ce processus est défini par un rendement de gravure (nombre d'atomes éjectés par ion incident) par pulvérisation qui suit le théorème suivant [34-35]:

$$Y_{\phi} = A \cdot [\sqrt{E_{\text{ion}}} - \sqrt{E_{\text{seuil}}}] \quad [5] \quad \text{pour } E_{\text{ion}} > E_{\text{seuil}}$$

Avec :

$Y_{\phi}$  : le rendement de pulvérisation,

$A$  : le facteur de proportionnalité (constante dépendant du couple projectile substrat),

$E_{\text{seuil}}$  : l'énergie seuil de pulvérisation,

$E_{\text{ion}}$  : l'énergie des ions incidents.

### 1.3.2.3 La Synergie ion/neutre

La gravure plasma combine les avantages des gravures chimique et physique. En effet, la combinaison de ces deux types de gravures permet d'obtenir des profils anisotropes, ainsi qu'une importante sélectivité de gravure entre matériaux. L'utilisation de la gravure plasma permet d'obtenir des vitesses de gravures 10 à 30 fois supérieures à celle obtenues par les gravures chimiques ou physiques. La célèbre expérience de *Coburn & Winters* [36] (Cf. Fig.1.18) illustre parfaitement ce phénomène avec des ions argon ( $\text{Ar}^+$ ) sur un substrat de silicium [36]. Les auteurs utilisent lors de cette expérimentation dans un premier temps un plasma de type  $\text{XeF}_2$ . Cette gravure purement spontanée est très lente, de l'ordre de  $5\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$ . Suite à cela des ions fortement énergétiques (450eV) sont introduit à ce plasma afin d'accroître la vitesse de gravure du silicium (elle est ensuite d'environ  $55\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Enfin l'expérience se poursuit en utilisant une gravure purement physique, où la vitesse de gravure chute à nouveau pour être du même ordre que la gravure purement chimique ( $5\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

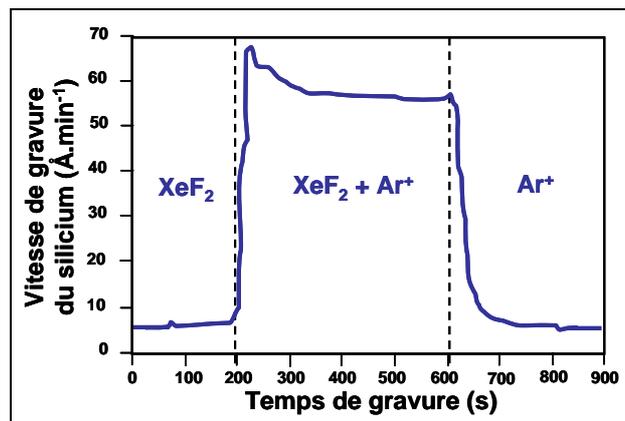


Figure 1.18: Synergie ions/neutres en gravure plasma (d'après *Coburn et al.* [36])

L'emploi de la combinaison de la gravure chimique et physique permet de gagner une décade en termes de cinétique de gravure. Ce phénomène est nommé synergie ions (action physique du plasma)/radicaux (aspect chimique du plasma) et se traduit par deux types de mécanismes de gravure :

#### a) La gravure chimique réactive ou gravure chimique assistée par les ions

Ce mécanisme de gravure a été évoqué la première fois par *Coburn et al.* [36]. Ce processus par lequel les ions accélèrent les cinétiques de gravure des étapes élémentaires de la gravure chimique :

**adsorption** : le bombardement peut favoriser la dissociation des neutres à la surface, ainsi qu'accroître le nombre de sites d'adsorption en générant une rugosité de surface et des liaisons pendantes,

**réaction** : en créant des défauts de structures et des liaisons pendantes à la surface, le bombardement ionique augmente la probabilité de réaction des radicaux incidents. De plus, l'apport énergétique par les 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, et pulvérise des espèces faiblement liées. En outre les ions peuvent éliminer sur la surface, les espèces inhibitrices de gravure ou les précurseurs de dépôt.

### ***b) La gravure physique assistée chimiquement ou gravure ionique réactive***

Ce mécanisme de gravure repose sur la pulvérisation d'un matériau par des ions réactifs (tels que le  $\text{Cl}^+$ ) et non inertes comme l'Ar. En effet, *Steven et al.* [37] ont montré que le taux de pulvérisation était considérablement augmenté (jusqu' à un facteur 8) et l'énergie de seuil de pulvérisation réduite.

Suivant les conditions de gravure utilisées qui contrôlent le ratio de flux de neutres par rapport aux flux d'ions, les mécanismes décrits ci-dessus seront plus ou moins prépondérants.

### ***1.3.3 La gravure de motifs par plasma***

La gravure par plasma est utilisée pour transférer des motifs préalablement définis par une étape de lithographie dans un matériau. La figure 1.19 illustre les différentes étapes de lithographie et de gravure réalisée lors d'un transfert de motif par plasma. L'étape de lithographie consiste à insoler une résine photosensible à travers un masque lithographique avec une longueur d'onde caractéristique (actuellement 193nm) (Cf. Fig.1.19.a).

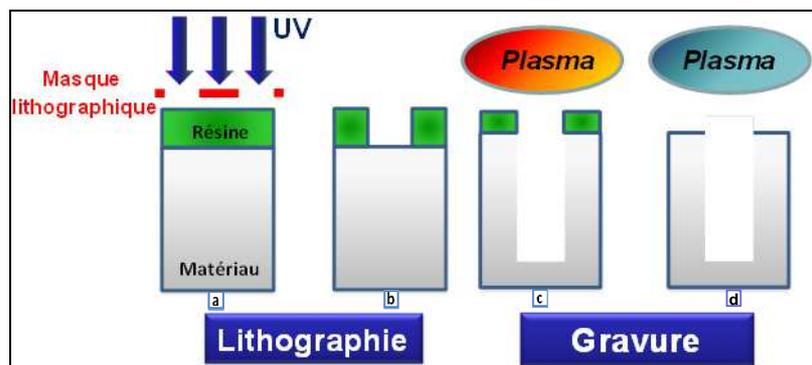


Figure 1.19: Les différentes étapes de lithographie et de gravure du TSV

Suivant si la résine est positive ou négative, la partie insolée partira ou restera lors du développement de la résine, reproduisant ainsi l'image du masque lithographique dans la résine (Cf. Fig.1.19.b). La gravure plasma anisotrope est ensuite réalisée afin de transférer les motifs dans le matériau sous-jacent (Cf. Fig.1.19.c). Par la suite les résidus du masque (ici organique) sont supprimés à l'aide d'un plasma (dans le cas d'un masque en résine par un plasma d'oxygène) (Cf. Fig.1.19.d).

Ces étapes sont à reproduire autant de fois qu'il y a de niveaux de matériaux à graver. Idéalement, il faudrait être capable de transférer fidèlement le masque en résine dans les couches sous-jacentes en respectant les dimensions des motifs. En réalité, plusieurs paramètres tels la sélectivité, l'anisotropie et bien d'autres sont à prendre en compte.

#### ***1.3.3.1 La sélectivité***

Lors du transfert d'un motif, il faut être capable de retirer un matériau sélectivement par rapport à un autre. (Que ce soit le masque de gravure ou la couche sous-jacente). La sélectivité  $S$  est définie comme le rapport des vitesses de gravure du matériau à graver sur la vitesse de gravure du masque (ou la couche sous-jacente).

$$S = \frac{ER_{matériau}}{ER_{Masque}} \quad [6] \text{ Une bonne sélectivité est telle que } S \gg 1.$$

### I.3.3.2 L'anisotropie

Le second critère fondamental est l'anisotropie  $A$  (Cf. Fig.1.20) qui correspond à la différence des vitesses de gravures dans une direction par rapport à une autre direction.

$$A = 1 - \frac{ER_H}{ER_V} \quad [7]$$

Où  $ER_H$  : est la vitesse de gravure horizontale.

Et  $ER_V$  : est la vitesse de gravure verticale

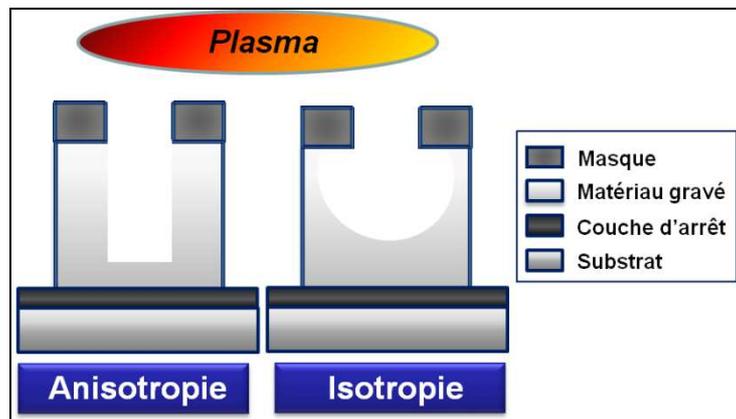


Figure 1.20: Gravure anisotrope et isotrope

L'anisotropie parfaite correspond donc à une vitesse de gravure horizontale nulle. Cependant lorsque des motifs sont gravés, les flancs des structures sont principalement exposés au flux de neutres isotropes qui peuvent conduire à une gravure latérale. La gravure anisotrope de motif est réalisable grâce à la formation de couches de passivation sur les flancs des structures qui permettent de limiter la gravure latérale. L'origine de la formation des couches de passivation sur les flancs de motifs gravés provient de deux mécanismes différents (Cf. Fig. 1.21):

- Un dépôt en provenance de la phase gazeuse dû :
  - Aux produits de gravure du masque dur (a), et du matériau gravé (b) éjectés et redissociés dans la phase gazeuse et qui viennent se redéposer sur les surfaces
  - A la dissociation de produits de gravure conduisant à la formation de produits de gravure partiellement ou non-volatils (b),
  - A des espèces polymérisantes volontairement introduites dans la phase gazeuse (comme des fluorocarbones  $C_4F_8$ ,  $CH_2F_2$ ...) (c),
- Un dépôt provenant de la pulvérisation du fond des structures : les produits de gravure peu volatils viennent coller directement sur les flancs sans repasser par la phase gazeuse. Dans ce cas le matériau gravé est la source des espèces passivantes.

Une vitesse de gravure latéralement nulle est obtenue en compensant la gravure spontanée isotrope des espèces réactives par la formation de couches de passivation.

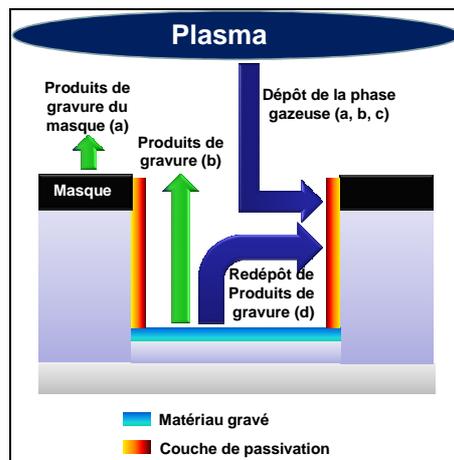


Figure 1.21: Mécanismes de formation de la couche de passivation

### 1.3.3.3 Le contrôle dimensionnel

Un des paramètres les plus importants pour l'industrie de la microélectronique, est le contrôle dimensionnel qui est un facteur pouvant influencer les performances des puces et circuits intégrés. On nomme «  $CD$  » (« *Critical Dimension* ») la dimension d'un motif qui peut être de la résine, un masque dur ou une grille de transistor... Comme la gravure par plasma d'un motif n'est pas parfaitement anisotrope, on définit le terme de «  $CD_{BIS}$  » (Cf. Fig.1.22) qui correspond à la différence entre la dimension du bas du motif («  $CD_{final}$  ») et celle du sommet («  $CD_{initial}$  ») du motif.

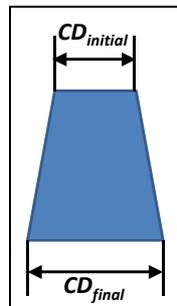


Figure 1.22: Définition du «  $CD_{Bis}$  »

### 1.3.3.4 La rugosité

Avec l'avancé du « *More Moore* » et la course à la miniaturisation des dispositifs microélectronique, les différentes rugosités (« *LER : Line Edge Roughness* », « *LWR : Line Width Roughness* ») qui apparaissent sur les grilles de transistors sont des paramètres critiques à contrôler pouvant engendrer des fluctuations des performances des transistors.

Dans le cadre de la gravure profonde, la rugosité des flancs des « TSV » générée par la gravure plasma, peut, lors du remplissage des cavités (Cf. section I.2.5.2), engendrer des « vides » (notamment dans le cadre du procédé Bosch<sup>TM</sup>, Cf. section I.4.2.1) et provoquer des dysfonctionnements et des mauvais contacts électriques.

### ***1.3.3.5 Les résidus***

Certains procédés de gravures peuvent générer des résidus de types polymériques, sels métalliques, afin de prévenir ou supprimer ces phénomènes pouvant occasionner des dysfonctionnements, des étapes de sur-gravure (« OE : *Over-Etch* ») sont réalisées.

### ***1.3.3.6 Des vitesses de gravures élevées***

Notamment dans le cadre de la gravure profonde du silicium, des vitesses de gravures verticales importantes doivent être obtenues, et ce critère suggère alors l'utilisation de gaz halogénés très réactifs avec le silicium.

La sélectivité, l'anisotropie, le contrôle dimensionnel sont des critères à respecter impérativement. Cependant de nombreux défauts induits par la gravure peuvent perturber ces paramètres.

## ***1.3.4 Les Défauts induits par la gravure***

Lors de la gravure de structures, différents phénomènes peuvent conduire à des déformations de profils ou à des non uniformités de gravure générées par des effets d'« ARDE » (« *Aspect Ratio Dependent Etching* ») ou de « *loading* ». Ces défauts sont dus à un déséquilibre du rapport de flux de neutres par rapport au flux d'ions en fonction du facteur de forme, ce qui perturbe par conséquent localement les vitesses de gravure. Les différents mécanismes impliqués sont décrits ci-dessous.

### ***1.3.4.1 Déformation de profils induite par la non-directionnalité des ions***

Les ions arrivent sur les surfaces à graver de manière directionnelle à incidence normale. Or plusieurs phénomènes peuvent être responsables de la déviation des ions qui arrivent sur les surfaces [38]:

- La déflexion des ions induite par des charges électrostatiques présentes sur les surfaces des structures [39] que l'on nomme effets de charges. Lorsque le masque est isolant (cas de ce travail), ses flancs se chargent négativement sous le flux d'électrons isotropes. Cet effet de charge dévie alors les ions qui pénètrent dans le motif, et contribuent ainsi à la gravure des flancs des motifs (Cf. Fig.1.23.a).
- La vitesse transversale des ions [40]. Théoriquement nous considérons que les ions sont accélérés dans une direction normale au substrat. Néanmoins, les ions peuvent avoir une certaine dispersion angulaire du fait de collisions dans la gaine (surtout pour les plasmas

hautes pression). Cette composante permet donc aux ions d'intervenir sur la gravure latérale, puisque ceux-ci peuvent alors atteindre les flancs du motif gravé. La position du « *bowing* » (gravure latérale induite par les ions, Cf. section I.3.4.1.c) est alors dans ce cas fixée par les « *CD* » des motifs ainsi que la composante transversale de la vitesse ionique [41] (Cf. Fig.1.23.b).

- Enfin le dernier phénomène est la déflexion des ions sur le masque qui est facetté. Si le masque est facetté alors les ions peuvent être réfléchis à la surface pour atteindre le flanc opposé [42] (Cf. Fig.1.23.c).

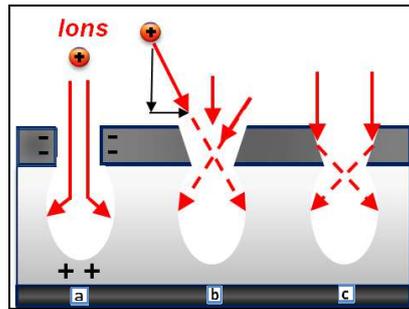


Figure 1.23: Mécanismes responsables de la déviation des ions

Les ions ainsi déviés peuvent conduire à des déformations de profils tels que le « *microtrenching* », le « *bowing* », le « *notching* », phénomènes qui sont expliqués dans la partie suivante.

### a) Le « *Microtrenching* »

Le « *microtrenching* » (Cf. Fig.1.24 et 1.25.a) apparaît lorsque les ions sont défléchis et accumulés au pied des structures soit par effet de charge [43-44], soit par réflexion sur des flancs légèrement pentus [45-47]. Ceci conduit alors à une accélération de la gravure aux pieds des motifs.

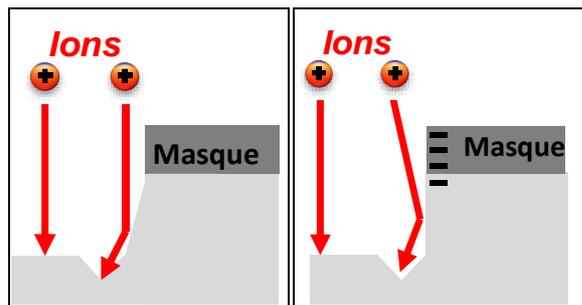


Figure 1.24: Mécanismes responsables du « *Microtrenching* »

### b) Le « *Notching* »

Ce phénomène apparaît lorsque la couche qui est sous jacente à celle gravée est une surface isolante. Celle-ci se charge positivement (Cf. Fig.1.25.b) et les ions sont alors déviés au bas de la structure et percent la couche de passivation qui est généralement plus fine au pied des

motifs. Une fois la passivation retirée, les neutres réactifs s'engouffrent dans la brèche et conduisent à une gravure latérale localisée au pied du motif.

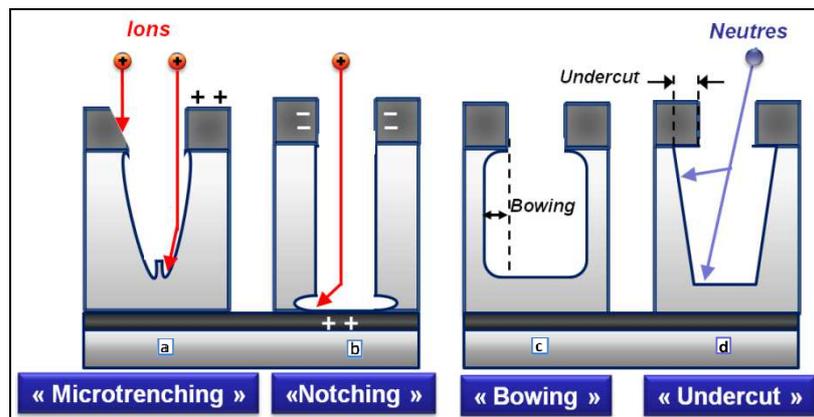


Figure 1.25: Défauts induit par la gravure

### c) Le « Bowing »

Le « bowing » est une gravure latérale assistée par le bombardement ionique. Les trois mécanismes mentionnés ci-dessus (collision dans la gaine, effets de charges, réflexion sur le masque) défléchissent les ions sur les flancs qui contribuent ainsi à la gravure latérale [38-39] (Cf. Fig.1.23 et 1.25.c).

Cependant outre le « bowing », « l'undercut » est une gravure latérale localisée sous le masque, qui peut éventuellement être attribuée à l'action des neutres réactifs.

### d) La gravure sous le masque : « l'undercut »

Dans la littérature deux mécanismes pour la formation de « l'undercut » (Cf. Fig.1.25.d) sont proposés. Le premier mécanisme est dû essentiellement à la gravure chimique spontanée qui provoque une gravure sous le masque lorsque la couche de passivation sur les flancs du motif est insuffisante ou absente. Boufnichel et al. [48], dans le cadre de la gravure cryogénique, démontre l'importance des radicaux fluors quant à la formation de « l'undercut ». Néanmoins la déflexion des ions par les effets de charges présent sur le masque, ainsi que le « facetage » de celui-ci peuvent également être à l'origine de la création et de la croissance de « l'undercut » [49], (mécanismes similaires à la formation du « bowing », Cf. Fig.1.23 a et c). Il est probable que ces deux phénomènes cohabitent lors de la gravure profonde du silicium.

Ces phénomènes de gravures latérales et de « microtrenching » ne sont pas les seules anomalies de gravure, la partie suivante illustre les divers autres problèmes récurrents, notamment en gravure profonde du silicium, tels « l'ARDE » et le « microloading ».

## 1.3.4.2 Les non uniformités de gravure

### a) L' « Aspect Ratio Dependent Etching » (« ARDE »)

Le facteur d'aspect ou facteur de forme (en anglais : aspect ratio,  $AR$ ) est défini comme étant le rapport de la hauteur du motif gravé (la profondeur du motif  $D$  + l'épaisseur de masque résiduel :  $T$ ) sur la largeur du motif (ou «  $CD$  » pour « *Critical Dimension* »).

$$AR = \left( \frac{D+T}{CD} \right) \quad [8]$$

L'«  $ARDE$  » (pour « *Aspect Ratio Dependent Etching* ») ou « *Rie-Lag* » se traduit par une diminution de la vitesse de gravure lorsque le facteur de forme augmente (Cf. Fig.1.26.a). C'est un phénomène prépondérant lorsqu'il s'agit de graver des structures très profondes comparé à leur dimension critique. Comme nous l'avons vu, la gravure verticale repose sur la synergie ions/neutres. Ainsi tout ce qui peut influencer le transport des espèces neutres ou chargées dans une structure peut occasionner de l'«  $ARDE$  », et a fortiori plus le facteur d'aspect sera grand, et plus le transport des espèces sera influencé. Il est important de préciser que toutes les caractéristiques de la gravure peuvent être impactées par le facteur de forme : vitesse de gravure, profils de gravure, sélectivité par rapport au masque et entre les différentes couches d'un empilement etc...

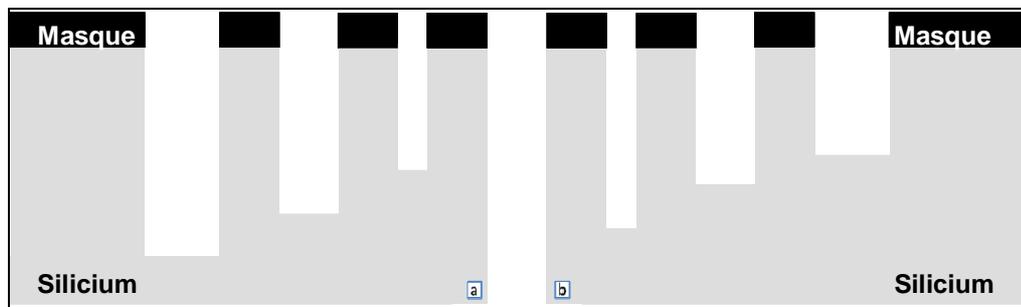


Figure 1.26: Représentation du a) « *Rie-Lag* » et de b) l'« *inverse Rie-Lag* »

Quatre mécanismes sont principalement responsables pour la perte de flux des espèces au fond d'une structure [50-58]:

- Le transport des neutres: qui suit une loi de diffusion de type *Knudsen* et qui, prévoit que la concentration de radicaux chute exponentiellement avec l'augmentation du facteur d'aspect. Les radicaux diffusent au fond du motif par l'intermédiaire de collision sur les flancs des structures sans qu'il y ait réaction chimique (*Coburn et al.* [36]).
- perturbation de la trajectoire des ions dans la structure [52] : les ions peuvent être perdus sur les flancs des motifs (changement de trajectoire dû aux collisions des ions avec les neutres dans la gaine ou en raison de la formation d'une charge sur le masque). Le flux d'ions qui atteint le fond des structures peut donc être fortement diminué en fonction du facteur de forme.
- L'ombrage des neutres [53]: ce mécanisme dépend de l'angle de collection des espèces neutres à l'intérieur d'une structure (Cf. Fig.1.27). Pour une profondeur donnée, plus le «  $CD$  » est important, et plus l'angle de collection des espèces neutres l'est également. Cependant plus la profondeur gravée augmente pour un «  $CD$  » donné et plus le flux de neutres atteignant le fond des structures diminue.
- Les effets de charges: si le substrat gravé ne peut évacuer les charges accumulées pendant la gravure (cas d'un masque isolant), celles-ci peuvent s'accumuler sur les flancs du masque et perturber la trajectoire des ions comme nous l'avons indiqué précédemment (cas du « *notching* »).

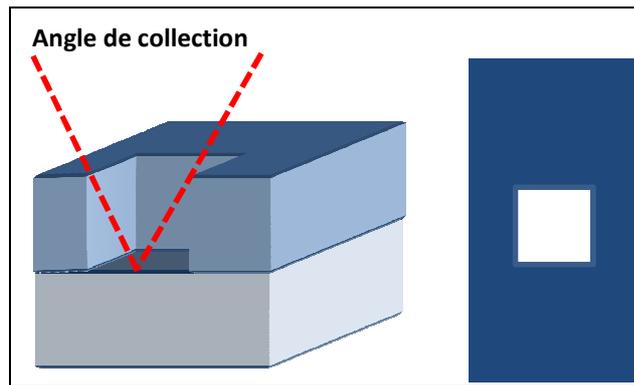


Figure 1.27 : Angle de collection dans une structure carrée

Dans la littérature diverses expérimentations suggèrent que diminuer la pression [54-55], ou augmenter le débit du gaz réactif utilisé [56] peut diminuer fortement les phénomènes « *d'ARDE* ». Inversement, l'utilisation de plus haute pression, lors d'un procédé plasma, peut induire le phénomène inverse nommé « *Inverse RIE Lag* » (Cf. Fig.1.26.b). Ce phénomène intervient principalement lors de gravures réalisées à l'aide de plasmas fluorocarbonés où les structures de faibles ouvertures se gravent plus rapidement que les structures de fortes ouvertures. Dans ces types de plasmas, la vitesse de gravure verticale est contrôlée par la formation d'une couche fluorocarbonée au fond des motifs. Plus cette couche est épaisse et plus la vitesse de gravure du matériau est faible. Or l'épaisseur de cette couche dépend du flux d'espèces  $CF_x$  qui atteint le fond des structures et qui est généralement plus important dans les structures à faible facteur de forme. Une couche fluorocarbonée plus épaisse au fond des structures à faible facteur de forme conduit ainsi à des vitesses plus faibles, d'où la génération de « *l'inverse-RIE-lag* » [57-58].

Pour résumer : le phénomène d'« *ARDE* » est fortement corrélée au rapport entre le flux d'ions et les flux de neutres qui arrivent au fond des motifs et qui dépend du facteur d'aspect de la structure. Le flux de neutres est perturbé par des collisions sur les flancs des structures et par l'angle de collection des espèces qui dépend du facteur de forme. Le flux d'ions est quant à lui perturbé par les effets de charges, les éventuelles facettes présentes sur le masque dur et la distribution angulaire qui peut être largement impactée par la pression de travail. Varier la pression ou l'énergie des ions peut contribuer à réduire ces anomalies de gravures.

## b) Le « *loading* »

Les effets de « *loading* » sont occasionnés par la consommation des espèces neutres réactives, conduisant ainsi à une diminution de leur concentration dans la phase gazeuse (« *macroloading* ») ou localement à l'échelle de la structure microscopique (« *microloading* »). Ces phénomènes conduisent donc à des non-uniformités de gravure à l'échelle macroscopique ou microscopique.

Un exemple de « *macroloading* » typique est l'influence du taux d'ouverture sur les vitesses de gravure. Le taux d'ouverture est défini comme la proportion de matériau à graver sur un substrat comparé à la surface totale du substrat. Plus le taux d'ouverture est important, plus les espèces réactives sont consommées, plus leur concentration dans la phase gazeuse diminue et plus les vitesses de gravure sont faibles. Les parois des réacteurs peuvent être également responsables d'effets de « *macroloading* » en consommant les espèces neutres réactives du plasma et en influençant ainsi la concentration d'espèces réactives en bord de substrats.

Le « *microloading* » est une différence locale de vitesse de gravure en fonction de la densité des motifs à graver. Lors de la gravure d'un matériau, des espèces sont consommées et des produits de gravure sont formés. Si la quantité de matériau est plus importante dans une zone, nous avons alors localement moins d'espèces réactives et plus de produits de gravure. Par conséquent plus la densité d'un motif est importante, et plus la gravure de celui-ci est ralentie, comme l'illustre la figure 1.28.

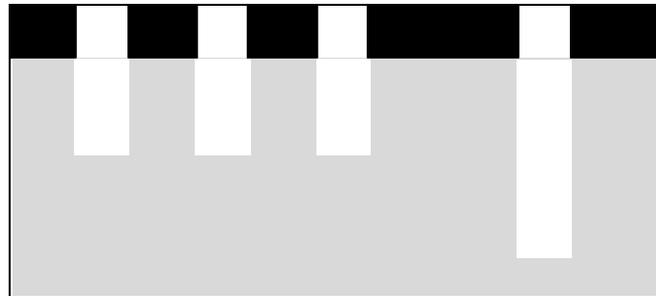


Figure 1.28: Principe du « *Microloading* »

Ce principe est très bien illustré pour la gravure du silicium par des espèces fluorées. En effet, la gravure est beaucoup moins importante dans les zones dites « ouvertes » que dans les zones denses de tranchées [59]. De ce fait, dans les zones ouvertes, le fluor est consommé par le silicium et donc nous avons localement moins de fluor que dans les zones denses.

Une des singularités récurrentes observées lors de cette thèse, est le « *micromasking* ».

### c) Le « *Micromasking* »

Le « *micromasking* » est un phénomène qui apparaît au fond d'une structure gravée (Cf. Fig.1.29), et qui se caractérise par la présence d'herbage (de l'anglais « *grass* ») nommé également « *black-silicon* ». Ce phénomène apparaît généralement lorsqu'il se forme à la surface du matériau des « micromasques » qui se gravent beaucoup moins rapidement que le matériau à graver. L'origine des « micromasques » peut être :

- un dépôt de polymères fluorocarbonés au fond des structures lors de l'utilisation de gaz fluoro-carbonés,
- une pulvérisation de produits de gravure peu volatils du masque sur la surface à graver,
- une contamination provenant du masque ou des parois du réacteur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- une oxydation de la surface à graver par une concentration d'oxygène trop importante dans la phase gazeuse

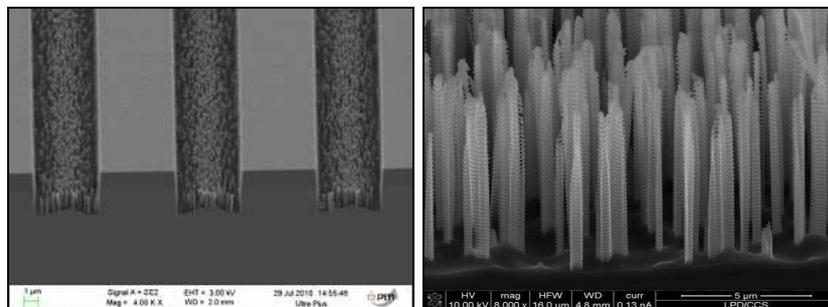


Figure 1.29 : Le « *Micromasking* »

## ***1.4. Etat de l'art de la gravure profonde du silicium***

### ***1.4.1 Historique de la gravure du silicium***

Selon les applications visées, les chimies de gravures à utiliser sont différentes. En effet, la gravure de structures de faibles dimensions impose un contrôle dimensionnel en priorité, notamment comme dans le cas des grilles de transistors pour lesquelles la vitesse de gravure n'est qu'un aspect secondaire puisque les épaisseurs des couches sont faibles. Dans les cas de grilles des transistors par exemple, une chimie de gravure du type  $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$  permet d'assurer une parfaite anisotropie de gravure, un excellent contrôle dimensionnel grâce à la formation de couches de passivation très fines et des vitesses de gravure modestes. Cependant les faibles vitesses de gravure ne constituent pas un problème puisque les épaisseurs gravées sont faibles. La gravure de couches de silicium plus épaisses contraint d'obtenir des vitesses de gravure verticales importantes, c'est pourquoi dans ce dernier cas de forts flux de fluor dans la phase gazeuse doivent être utilisés. En effet, la réactivité des plasmas à base de fluor à l'égard du silicium et d'autres matériaux utilisés en microélectronique (les métaux, les siliciures, les oxydes, les polymères) est connue depuis le début des années 80 [60-64]. Le gaz fluoré le plus utilisé était le  $\text{CF}_4$  (à la différence des autres halogènes nettement moins réactifs avec le silicium). A cette même époque les premières études, comme celle de *Heineke et al.* [65], ont montré que le  $\text{SF}_6$  permettait d'obtenir des vitesses de gravure du silicium, 10 fois supérieures à celles obtenues avec du  $\text{CF}_4$ . L'utilisation de ce gaz seul, lors de la gravure du silicium a fait l'objet de diverses études, comme par exemple les travaux de *Tachi et al.* [66] qui ont démontré l'importance de la température sur les performances en termes d'anisotropie dans des réacteurs RIE et ECR. En effet, l'abaissement de la température du substrat contribue à bloquer la cinétique de la gravure spontanée (qui est régie par la loi d'*Arrhenius*) et donc à ralentir (au-delà de  $-70^\circ\text{C}$ ), voire à annihiler la gravure latérale (aux alentours de  $-110^\circ\text{C}$ ). Cependant, ces résultats sont à prendre avec précaution puisque la réactivité des plasmas de fluor vis-à-vis des parois du réacteur peut entraîner leur érosion qui se traduit par la libération d'oxygène atomique qui peut contribuer à la formation d'une couche de passivation du type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ . Celle-ci contribue donc à l'anisotropie de gravure, ce qui limite les conclusions concernant l'impact de la température seule.

Plus tard, il a été montré que d'autres gaz peuvent être mélangés avec le  $\text{SF}_6$  soit par la dilution de ce gaz actif avec des gaz non-actifs (comme l'Ar, He,  $\text{N}_2$ ) ou par la dilution de celui-ci avec des gaz réactifs ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,...). Dans ce dernier cas, *Agostino et al.* [67], ont démontré que la chimie de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  était une bonne alternative au  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  pour les gravures du silicium et du  $\text{SiO}_2$ . D'autres auteurs, comme *Bartha et al.* [68], montrent qu'introduire de l'oxygène au  $\text{SF}_6$  permet d'améliorer l'anisotropie de gravure. Ces auteurs émettent l'hypothèse qu'une fine couche d'oxyde se forme sur les flancs des motifs et par conséquent élimine la vitesse de gravure spontanée (leur hypothèse se base sur des mesures par spectroscopie de masse). Depuis de nombreuses recherches ont été entreprises pour comprendre les mécanismes de gravure du silicium en chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ , qui est largement utilisée dans la gravure de structures à forts facteurs d'aspect. Cette chimie est notamment employée en gravure cryogénique et en gravure standard par *Gomez et al.* [69] où dans cette chimie, l'oxygène joue deux rôles :

-Il favorise l'obtention de profils de gravure anisotropes en formant d'épaisses couches de passivation de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ . Dans le cadre de la gravure cryogénique (en chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  [66]), des épaisseurs de couches de passivation de 10 à 20nm ont été obtenues.

-Il permet également d'augmenter la sélectivité par rapport au masque dur en oxyde de silicium.

Le  $\text{SF}_6$  quant à lui est l'agent gravant de la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . Il permet de former des radicaux fluorés qui réagissent et forment des espèces volatiles du type  $\text{SiF}_2$  ou  $\text{SiF}_4$ . Dans ce cas, ce plasma peut entraîner les réactions chimiques suivantes (Cf. Fig.1.30):

- $\text{Si}_{(\text{surface})} + 4\text{F} \rightarrow \text{SiF}_{4(\text{gaz})}$
- $\text{SiF}_{2(\text{surface})} + \text{SiF}_{2(\text{surface})} (\text{cas des proches voisins}) \rightarrow \text{Si}_{(\text{surface})} + \text{SiF}_{4(\text{gaz})}$
- $\text{Si}_{(\text{surface})} + {}_x\text{O}^+ + {}_y\text{F}^+ \rightarrow \text{SiO}_x\text{F}_y(\text{surface})$

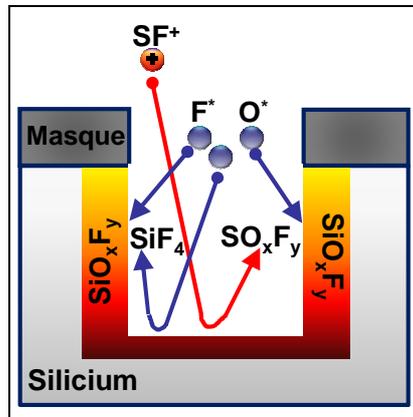


Figure 1.30: réactions chimiques de la gravure du silicium à base de  $\text{SF}_6/\text{O}_2$

Selon Gomez *et al.* [69], réalisant des gravures de cavités (à une température de  $5^\circ\text{C}$ ), divers paramètres conduisent à l'anisotropie de gravure. Cette étude a montré l'influence notamment de la pression sur le flux relatif du fluor atomique et la densité d'ions sur les vitesses de gravure et sur la sélectivité [69]. Les auteurs ont également démontré que le rapport  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  dans le plasma, détermine le rapport F/O, qui est directement corrélé à la vitesse de gravure. En effet, pour un faible rapport ( $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ), la couche de passivation de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  (Cf. Fig.1.30) est relativement épaisse permettant d'obtenir des profils de gravure anisotrope au détriment de cinétiques verticales de gravure. A rapport F/O élevé, la vitesse de gravure est importante et les couches de passivation formées sur les flancs du silicium sont fines ou inexistantes, conduisant alors à la formation de profils de gravure isotropes. Par conséquent, un équilibre entre gravure et passivation doit être trouvé afin d'obtenir les meilleurs spécifications, tels que des vitesses de gravure importantes, des profils sans pente, et aucune gravure latérale.

Ces procédés de gravure profonde du silicium de structures de fort facteur d'aspect (« *HARS : High Aspect Ratio Structures* » [70-71]), ont donné lieu à des procédés plus abouties et industrialisables.

La partie suivante est ainsi consacrée à l'état de l'art de ces procédés industriels de gravure profonde du silicium.

## 1.4.2 Etats de l'art des procédés de gravure profonde du silicium

A la différence des dimensions nanométriques visées lors de la réalisation de transistor CMOS, la gravure profonde consiste à réaliser la gravure de plusieurs dizaines à centaines de microns de silicium. Il existe aujourd'hui de nombreuses méthodes pour la gravure de motifs à fort facteur d'aspect, le plus utilisé d'entre eux étant les procédés Bosch™, cryogénique, STiGer™ ou comme dans le cadre de cette thèse, un procédé de gravure profonde dit « continu ». Ces procédés sont utilisés pour la gravure de cavités (tranchées ou vias) pour le développement de MEMS (« *Micro-Electro-Mechanical-Systems* »), de DRAM (« *Dynamic-Random-Access-Memory* ») et plus récemment de TSV (*Through Silicon Via*) dans le cadre de l'intégration tridimensionnelle.

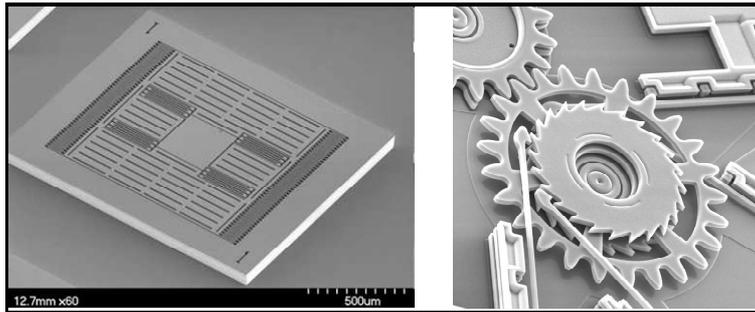


Figure 1.31: exemple de MEMS

La figure 1.31 illustre deux exemples de MEMS existants, l'accéléromètre et le micromoteur. L'accéléromètre est un capteur mesurant l'accélération linéaire dans une direction donnée, et est utilisé dans des applications telles les iPhone™ ou autre manette de Wii™.

#### 1.4.2.1 Le procédé de gravure Bosch™

Le procédé actuellement le plus répandu, utilisable sous licence est le procédé Bosch™ [72-73] breveté par les Dr *Franz Laemer* et *Andrea Urban* en 1993. Ce procédé est développé dans un réacteur ICP (« *Inductively Coupled Plasma* ») de type DRIE (« *Deep Reactive Ion Etching* ») de la marque SPTS™ (« *Surface Technology Systems* »), la plupart du temps en utilisant un masque en résine. Ce procédé opère à température ambiante, et est constitué d'une succession d'étapes de gravure en chimie fluorée ( $SF_6$ ) et de passivation à base de chimie fluorocarbonée ( $C_4F_8$ ,  $C_2F_6$ ,  $CF_4$  ou initialement du  $CHF_3$ -Ar [63]). (Cf. Fig.1.32).

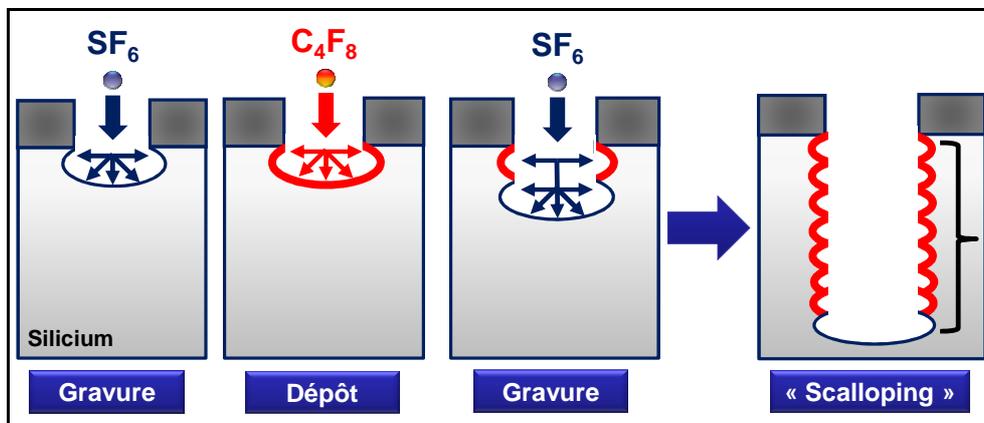


Figure 1.32: Principe du procédé de gravure Bosch™

Les réacteurs dédiés au procédé Bosch™ permettent l'alternance de différents gaz, sur de courts laps de temps. L'alternance d'étapes de gravure isotrope et de passivation (dépôt de polymères) génère une rugosité importante des flancs connue sous le nom de « *scalloping* » (Cf. Fig.1.32). Cette rugosité est problématique pour le remplissage des cavités puisqu'il subsiste après gravure, des « vides » localisés sur les flancs des structures.

Un autre inconvénient du procédé Bosch™ est l'utilisation de chimies polymérisantes lors de l'étape de passivation qui conduisent à des redépôts sur les parois du réacteur qui peuvent conduire à une dérive du procédé. Il est donc nécessaire de réaliser des nettoyages des parois du réacteur à intervalles réguliers.

### 1.4.2.2 Le procédé de gravure cryogénique

En gravure cryogénique le substrat gravé en chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  est maintenu à basse température, aux alentours de  $-85^\circ\text{C}$  à  $-140^\circ\text{C}$  (généralement à  $-100^\circ\text{C}$  (173K)). Le refroidissement sous une très faible température du substrat encourage la réaction du silicium (formation de produits volatiles  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SO}_x\text{F}_y$  : Cf. Fig.1.33) et la croissance avec l'oxygène de couches de passivation au cours de la gravure. La gravure cryogénique du silicium exploite les mélanges  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  :  $\text{SF}_6$  est le gaz de gravure alors que  $\text{O}_2$  est utilisé en tant que catalyseur pour la passivation (Tachi et al. [74]). Comme décrit précédemment (Cf. Fig.1.30),  $\text{SF}_6$  est dissocié dans le plasma pour créer un mélange d'espèces  $\text{SF}_x$  et F, où x désigne un nombre compris entre 1 et 5. En abaissant la température du substrat à des températures inférieures à  $-85^\circ\text{C}$ , la recombinaison de Si, O, F devient énergétiquement favorable et une couche mince  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est formée [66].

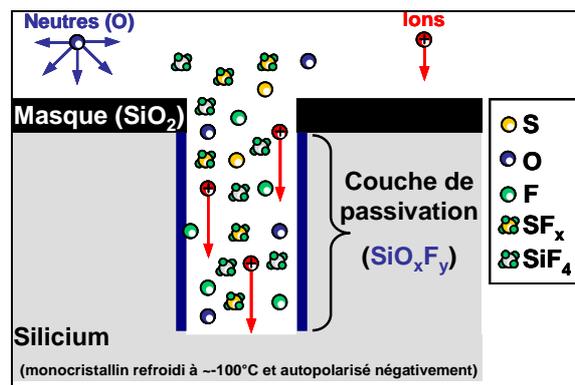


Figure 1.33: Mécanismes de la gravure cryogénique

Ce procédé permet d'obtenir des vitesses de gravure 2 fois plus importantes qu'avec le procédé Bosch™ et est réalisé dans un réacteur de type ICP, ECR (« *Electron Cyclotron Resonance* ») ou Hélicon (permettant de produire un plasma de haute densité  $n_e > 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ). De plus, une différence spectaculaire entre le procédé Bosch™ et le cryogénique est la sélectivité (Résine/Silicium) qui est respectivement de 5 :1 et de 100 :1. En gravure cryogénique la température du substrat doit être strictement contrôlée (à  $\pm 1^\circ\text{C}$ ) pour obtenir une reproductibilité et une uniformité des profils grâce à la formation de couches de passivation (de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ ). Cependant lors de la remise à température ambiante du substrat, cette couche de passivation se convertit en espèces volatiles  $\text{SiF}_4$  par désorption thermique [74], compromettant ainsi l'anisotropie des profils de gravure obtenus par des procédés cryogéniques.

En revanche, les gaz nécessaires à la gravure sont sensiblement plus écologiques et moins onéreux que ceux requis pour le procédé de gravure Bosch™. Cependant la gravure cryogénique est difficilement industrialisable notamment en raison de l'utilisation permanente d'azote liquide pour le refroidissement du substrat et la faible compatibilité d'un tel procédé dans un environnement salle blanche. En outre, ce procédé est très peu robuste, puisque une variation de la température du la cathode de quelques degrés conduit à la dérive du procédé de gravure. Néanmoins certaines entreprises utilisent ce procédé de cryogravure, où la rugosité est à prohiber, notamment l'entreprise Spray qui conçoit des produits pour la biotechnologie.

Il convient également de noter que la passivation peut être formée à partir d'autres plasmas notamment le  $\text{SiF}_4$ . En effet, il a été démontré que l'injection du  $\text{SiF}_4$  et  $\text{O}_2$  peut passer efficacement au cours de la gravure. C'est ce qui a amené au développement du procédé STiGer™, décrit ci-après.

### ***1.4.2.3 Le procédé de gravure STiGer™***

Le procédé STiGer™ [75] comparable à une chimie cryogénique (à  $-100^{\circ}\text{C}$ ) de type Bosch™, a été conçu dans un réacteur ICP de type Alcatel™ 601E. Ce procédé développé par STMicroelectronics™ et le GREMI (Groupe de Recherches sur l'Energie des Milieux Ionisés), est composé d'étapes de gravure en  $\text{SF}_6$  (gravure isotrope) ou  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  et d'étapes de passivation en  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$ . Ce procédé a les avantages et les inconvénients des procédés Bosch™ et cryogénique. En effet, comme lors de la gravure cryogénique la couche de passivation (de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ ) disparaît quand le substrat est remis à température ambiante, il se forme alors des phénomènes de « *scalloping* » et une rugosité de flancs importante (semblables au procédé Bosch™, Cf. Fig.1.32). Les vitesses de gravure sont également du même ordre que le procédé Bosch™, et à la différence de celui-ci les nettoyages des parois du réacteur ne sont pas nécessaires permettant ainsi un rendement plus important (substrats/heure).

## ***1.5 Objectif de la thèse***

Les procédés actuels ne sont pas assez performants pour l'intégration tridimensionnelle. En effet, le procédé Bosch™ permet d'obtenir des cinétiques de gravure du silicium élevées avec cependant un phénomène de rugosité important, et le procédé cryogénique n'est pas industrialisable en raison de son manque de robustesse (importante sensibilité à la température). Ce travail de thèse s'inscrit donc dans le cadre du développement d'un procédé de gravure profonde continu de *via*, alternatif aux procédés Bosch™ et cryogénique.

Le procédé de gravure plasma développé dans ce manuscrit, est un procédé continu (sans enchaînement d'étapes) et, est réalisé dans des réacteurs de type ICP (« *Inductively Coupled Plasma* »). Au préalable une détermination de la stratégie d'intégration (choix du masque, empilement à graver, de la chimie de gravure) a fait l'objet du chapitre III. Dans ce chapitre, nous montrerons que la chimie de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr présente un potentiel intéressant pour réaliser une gravure profonde à travers le silicium, mais présente cependant quelques limitations (reproductibilité, sensibilité aux parois du réacteur, au taux d'ouverture). La compréhension des mécanismes de gravure et de passivation est réalisée à l'aide de gravures paramétriques et d'analyses par AR-XPS (« *Angle Resolved X-Ray-Photoelectron Spectroscopy* »), dispositif qui permet de déterminer la nature chimique et l'épaisseur moyenne des couches analysées.

Ainsi dans le chapitre IV, nous montrerons que l'ajout du SiF<sub>4</sub> au plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr contribue à l'amélioration considérable des performances du procédé de gravure profonde. Également à travers des études paramétriques et des analyses de surfaces, nous révélerons les nouveaux mécanismes de gravure mis en jeu. Ce dernier chapitre fera en outre l'objet d'une étude sommaire sur le plasma pulsé en chimie de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> pour le développement de *TSV*, et enfin une étude sur la gravure de structures « *HARS* ».

Dans ce contexte, les principaux objectifs de cette thèse sont de développer un procédé de gravure performant et robuste permettant d'obtenir des profils de gravures anisotropes, sélectifs ainsi qu'une gravure sous le masque inférieure à 50nm (« *undercut* »). Les cinétiques verticales de gravures doivent être comprises entre 2.5µm.min<sup>-1</sup> et 3µm.min<sup>-1</sup> à travers des cavités de 0.5 à 5µm de diamètre pour des profondeurs de 20 à 25µm. Le procédé de gravure doit permettre la réalisation de structures présentant des flancs non-rugueux et ayant des profils de 90° ou légèrement supérieur afin de faciliter les futurs remplissages des cavités.



# Bibliographie du Chapitre I

---

- [1] L. Bardeen et W. H. Brattain, Lettre à l'éditeur, Phys. Rev **74**, 230 (1948)
- [2] J.S. Kilby, « *Invention of the Integrated Circuit* », IEEE Transactions on Electron Devices ED-23.7 (1976): 648-654
- [3] R.S. Ghaida, G. Torres, P. Gupta, « *Single-Mask Double-Patterning Lithography for Reduced Cost and Improved Overlay Control* », *Semiconductor Manufacturing, IEEE Transactions, Issue:1*, pp. 93-103, 2011
- [4] M. Darnon, Thèse « *Les procédés par plasmas impliqués dans l'intégration des matériaux SiOCH poreux pour les interconnexions en microélectronique* », 2007, Université de Grenoble.
- [5] M. R. Baklanov, K. Maex, « *Porous low dielectric constant materials for microelectronics* », Phil. Trans. R. Soc. A, **364** pp.201-215, (2006)
- [6] N. Magen, A. Kolodny, U. Weiser, and N. Shamir, « *Interconnect-power dissipation in microprocessor* », au workshop SLIP (System Level Interconnect Prediction), Paris, 2004.
- [7] E. Bantog, S. Chiu, C.T. Chen, H.P. Pu, C.S. Hsiao, « *Wire Bond, Flip-Chip, and Chip-Scale-Package Solution to High Silicon Integration* », 56th Electronic Components and Technology Conference, 2006
- [8] D. Henry, « *Project Tinkertoy: a system of mechanized production of electronics based on modular design* », IRE Transactions on Production Techniques, **1-1** (1956), pp. 10-11
- [9] Y. Akasaka, T. Nishimura, « *Concept and basic technologies for 3-D IC structures* », IEDM 32 (1986) pp. 488-491
- [10] T.C. Chen et. al., « *Where CMOS is Going : Trendy Hype vs. Real Technology* », International Solid-State Circuits Conference, 2006.
- [11] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), 2007.
- [12] S. Stoukatch, C. Winters, E. Beyne, W. De Raedt, C. Van Hoof, « *3D-SIP Integration for Autonomous Sensor Nodes* », 56th Electronic Components and Technology Conference, 2006
- [13] K. Sakuma et al., « *Characterization of stacked die using die-to-wafer integration for high yield and throughput* », Proceedings of Electronic Components and Technology Conference (2008), pp. 18-23
- [14] 3D-IC Industry Summary, Tezzaron Semiconductor Website, site internet visité le 27/04/2012, [http://www.tezzaron.com/technology/3D\\_IC\\_Summary.html](http://www.tezzaron.com/technology/3D_IC_Summary.html)
- [15] P. Batude et al., « *GeOI and SOI 3D monolithic cell integrations for high density applications* », Proceedings of VLSI Technology Symposium, pp.166, 2009
- [16] P. Benkart et al., « *Three-dimensional integration scheme with a thermal budget below 300°C* », Sensors and Actuators A : Physical, vol. 139, Sépt. 2007, pp 350-355.

- [17] C-S. Tan, R-J. Gutmann, L. Rafael Reif, « *Wafer Level 3D-ICs process technology* », Springer, 2008
- [18] R. Chatterjee et al., « *Three Dimensional chip stacking using a wafer-to wafer integration* », IITC 2007 Proceedings.
- [19] W.K. Choi, C.S. Premachandran, et al, « *A novel die to wafer (D2W) Collective Bonding Method for MEMs ans Electronics Heterogeneous 3D Integration* » 60th Electronic Components and Technology Conf, Las Vegas, NV, June 2010, p829-833.
- [20] A.W. Topol et al., « *Three-dimensional integrated circuits* », IBM J. Res. Dev., vol 50, pages 491 à 506 juil/Sept. 2006.
- [21] Yole Developpement, « *3D-IC & TSV Interconnects* », 2010.
- [22] D. Henry et. al., « *Via First Technology Development Based on High Aspect Ratio Trenches Filled with Doped Polysilicon* », Aerospace and Electronic Systems, vol 39, 2003.
- [23] M. Puech, J.M. Thevenoud, J.M. Gruffat, N. Launay, N. Aranl, P. Godinat, Alcatel Micro Machining Systems, « *Fabrication of 3D Packaging TSV using DRIE* », 2008.
- [24] J.U. Knickerbocker et al., « *3-D silicon integration and silicon packaging technology using silicon through-vias* » IEEE J. Solid-State Circuits, vol. 41, pages 1718 à 1725, Août 2006.
- [25] K. Takahashi et al., « *Through silicon via and 3-D wafer/ chip stacking technology* », au Symp. VLSI Circuits Dig. Tech. Pages 89 à 92, 2006.
- [26] C-S. Tan, R-J. Gutmann, L. Rafael Reif, « *Wafer Level 3D-ICs process technology* », Springer, 2008
- [27] P. Garrou, C. Bower, P. Ramm « *3D Integration: Technology and Applications* » John Wiley & Sons, 2008
- [28] « *Through Silicon Vias* », Semiconductor International, mars 2008.
- [29] Rapport de SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International): « *3D Integration A Progress Report* », 2009.
- [30] S.M. Irving, K.E. Lemons, et G. E. Bobos, (3, US, 1971), Vol. 615, p.956.
- [31] G.J. Collins, Lecture notes, Colorado State University, 76 (1984)
- [32] O. Joubert et al. , « *Critical Issues in Plasma Etching Processes Involved in the gate fabrication of CMOS Devices* », 8ème Symp. Plasma and Process Induced Damage, 23-25 Avril, Paris.
- [33] P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969)
- [34] C. Steinbruchel, « *Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy* », Appl. Phys. Lett. 55.19 (1989) : pp1960-1962

- [35] N.Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S.Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, « *Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monotonic solids* » At data Nucl. Data Tables 31.1 (1984) : 1-80.
- [36] J. W. Coburn, H.F. Winters, J. Appl. Phys. 50, 3189, (1979)
- [37] S. A. Vitale, H. Chae, and H.H. Sawin, “*Silicon etching yields in F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, and HBr high density plasmas*”, JVST A 19(5), p2197 (2001)
- [38] C. Cardinaud, M-C. Peignon, P-Y. Tessier. « *Plasma etching : principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies.* » Appl. Surf. Sci. 164 (2000) : 72-83.
- [39] D. Fuard, « *Etude et caractérisation avancées des procédés plasma pour les technologies sub 0.1µm* ». « Laboratoire des technologies de la microélectronique Orléans : Université d’Orléans, 2003.
- [40] D. Fuard et al., « *Etch Mechanisms of low dielectric constant polymers in high density plasmas : Impact of charging effects on profile distortion during the etching process.* » J. Vac. Sci. Technol. B. 19.6 (2001) : 2223-2230.
- [41] K. H. A. Bogart, F. P. Klemens, M. V. Malyshev, J. I. Colocnell, V. M. Donnelly, J. T. C. Lee ; J. M. Lane. « *Mask charging and profile evolution during chlorine plasma etching of silicon* », J. Vac. Sci. Techno. A 18. 1 (2000) : 197-206.
- [42] K.P. Giapis, G.S.Hwang, O. Joubert. « *The role of mask charging in profile evolution and gate oxide degradation.* » Microelectro. Eng. 61-62 (2002) : 835-847.
- [43] G.S. Hwang, K.P. Giapis, « *The Role of the Substrate on Pattern-Dependent Charging* » Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 458
- [44] M. Schaepkens, G.S. Oehrlein, « *Asymmetric microtrenching during inductively coupled plasma oxide etching in the presence of a weak magnetic field* » Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1294
- [45] S. Van Nguyen, et al, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1112
- [46] T.J. Dalton, et al, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2395
- [47] J.C. Arnold, et al, J. Appl. Phys. 70 (1991) 5314
- [48] M. Boufnichel, P. Lefauchaux, S. Aachboun, R. Dussart, P. Ranson, « *Origin, control and elimination of undercut in silicon deep plasma etching in the cryogenic process* », J. Microelectro. Eng., vol 77, 3-4, Avril 2005.
- [49] R. P Strittmatter, Appl. Phys Letter 78 (21) (2001) 3226-3228
- [50] J. Kiihamaki, S. Franssila, « *Pattern shape effects and artefacts in deep silicon etching* », J. Vac. Science & Techno. A, 17, p2280-2885.
- [51] H. Jansen et al, « *RIE Lag in High Aspect Ratio Trench etching of silicon* », Microeng. 35 (1997) p45-50

- [52] E. Shaqfeh, C. Jurgensen, « *Simulation of reactive ion etching pattern transfer* », JAP, 66, issue 10, 1989
- [53] Giapis, Scheller, Gottscho, Hobson, Lee, Appl. Phys. Lett. 57, 983 (1990)
- [54] Arnold, Sawin, J. Appl. Phys. 70, 5314 (1991) and Ingram, J. Appl. Phys. 68, 500 (1990)
- [55] R. J. Davis, « *Image potentials and the dry etching of submicron trenches with low-energy ions* », Appl. Phys. Lett. 59, 1717, (1991)
- [56] A.A. Ayon, R. Braff, C.C. Lin, H.H. Sawin and M.A Schmidts, « *Characterization of a time multiplexed inductively coupled plasma etcher* » J. Electrochem. Soc., 146, p2280-2285, 1999.
- [57] M.F. Doemling, N.R. Rueger, « *Observation of inverse Reactive Ion Etching Lag for Silicon dioxide etching in ICP* »
- [58] C.K. Chung, H.N. Chiang, « *Inverse RIE Lag of Silicon Deep Etching* »
- [59] C. Hedlund, H.-O. Blom, S. Berg. « *Microloading effect in reactive ion etching* », J. Vac. Sci. Technol. A A2.3 (1994) : 1962-1965.
- [60] G. Bruno et al., Proc. Int. Symp. Plasma Chem. (Zurich) 1979 pp 460-5
- [61] J.J. Wagner W.W Brandt, 1981, Plasma Chem. Plasma Process. 1 201-15
- [62] K.M. Eisele 1981, J. Electrochem. Soc. 128 123-6
- [63] G.S. Oerlein, K.K. Chan, M.A. Jaso, G.W. Rubloff, « *Surface analysis of realistic semiconductor microstructures* », J. Vac. Sci. Technol. A. vol.7, n°3, pp. 1030-1034, juin 1989
- [64] Turban G. et al., 1981 Proc. 3rd Symp. Plasma. Process. (Denver) 1981 pp 45-9
- [65] R.AH Heinecke, « *Plasma Etching of Films at High Rates?* », Solid State Technology, Apr. 1978
- [66] S. Tachi, K. Tsujimoto, and S. Okudaira, « *Comment on 'Low-temperature reactive ion etching and microwave plasma etching of silicon'* », Appl. Phys. Lett. 53, 1665 (1988)
- [67] R. d'Agostino R., D.L. Flamm « *Plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> in SF<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> mixtures* », 1981, J. Appl. Phys. 52 162-7
- [68] J.W. Bartha, J. Greschner, M. Puech, P. maquin, « *Low temperature etching of Si on high density plasma using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>* », Microelec. Eng., vol. 27, Issues 1-4, 1995
- [69] S. Gomez, R.J. belen, M. Kiehlbauch, E.S. aydil, « *Etching of high aspect ratio structures in Si using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma* », J. Vac. Sci. Technol. A 22, 606 (2004)
- [70] F. Laermer and A. Schilp, « *Method of anisotropically etching silicon* », U.S Patent, No. 5501893, (3, 26, 1996).
- [71] B. Wu, A. Kumar, S. Pamarthy, « *High aspect ratio silicon etch : A review* », J. Appl. Phys. AO8, 051101 (2010).

- [72] C. Chang, Y.F. Wang, Y. Kanamori, J.J. Shih, Y. Kawai, C.K. Lee, K.C. Wu, M. Esashi, « *Etching submicrometer trenches by using the Bosch process and its application to the fabrication of antireflection structures* », J. Micromech. Microeng. 15, 580, 2005
- [73] C.J.D. Craigie, T. Sheehan, V.N. Johnson, S.L. Burkett, A.J. Moll, W.B. Knowlton, “*Polymer thickness effects on Bosch etch profiles*”, J. Vac. Sci. Technol. B, 2229 (2002)
- [74] J. Pereira et al, « *In situ X-Ray photoelectron spectroscopy analysis of SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> passivation layer in a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> cryoetching process* », Applied Physics Letters 94 (2009) 071501
- [75] T.Tillocher et al, « *Silicon deep cryoetching with the STiGer process* », GEC10 meeting of The American Physical Society.



# Chapitre II

---

## *Dispositifs expérimentaux*

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de cette thèse. L'ensemble des gravures sur substrat de silicium ont été réalisées dans un réacteur industriel à couplage inductif (DPS) qui sera brièvement décrit. Nous nous intéresserons également aux outils de caractérisations utilisés lors de la gravure, dans le but d'appréhender les mécanismes de gravure et de passivation. Les outils de diagnostics qui ont été utilisés sont les suivants: la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'ellipsométrie, la microscopie électronique par balayage (MEB). Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la définition des différents substrats utilisés lors de cette thèse.



## II.1 Les plates-formes de gravure

Le LTM dispose de deux plates-formes expérimentales de gravure, l'une acceptant des substrats de 200mm et l'autre des substrats de 300mm de diamètre. Chacune de ces plates-formes est constituée de réacteurs de gravure industriels de la société *Applied Materials*® modifiés pour recevoir des outils de caractérisation in-situ (ellipsomètre, spectromètre de masse...). En outre ces deux différentes plateformes sont reliées, via un système de transfert sous vide, à des chambres d'analyse XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

Durant la première année de thèse, les procédés de gravure profonde du silicium ont été développés sur la plateforme 200mm, puis les deux années suivantes, les procédés ont été transférés sur la plateforme 300mm.

### II.1.1 La plate-forme 200mm (*Centura 5200B™*)

La plateforme *Centura 5200B™* (Cf. Fig. 2.1) est constituée de :

- 2 sas de chargement : chacun permettant le chargement et le déchargement jusqu'à 25 substrats de 200mm de diamètre,
- une chambre de transfert sous vide (assuré par une pompe primaire : au voisinage du mTorr) équipée d'un bras robotisé,
- une chambre d'alignement équipée d'un laser permettant l'orientation des substrats par rapport à leur encoche (« *notch* »),
- une chambre d'analyse de surface par XPS « *Meca 2000* », reliée à la chambre de transfert par l'intermédiaire d'une seconde chambre robotisée sous vide ( $\sim 10^{-7}$  Torr). Cela permet alors, des caractérisations quasi in-situ sans que le substrat ou l'échantillon ne soit exposé à un atmosphère oxydant, décrite dans la section II.1.1.4,
- 3 différents réacteurs de gravure : « *MERIE* », *DPS*, *DPS+* (décrits ci-après).
- un système de détection de fin d'attaque combinant les techniques d'interférométrie et d'émission optique : « *EyeD* » de *Verity Instrument*®

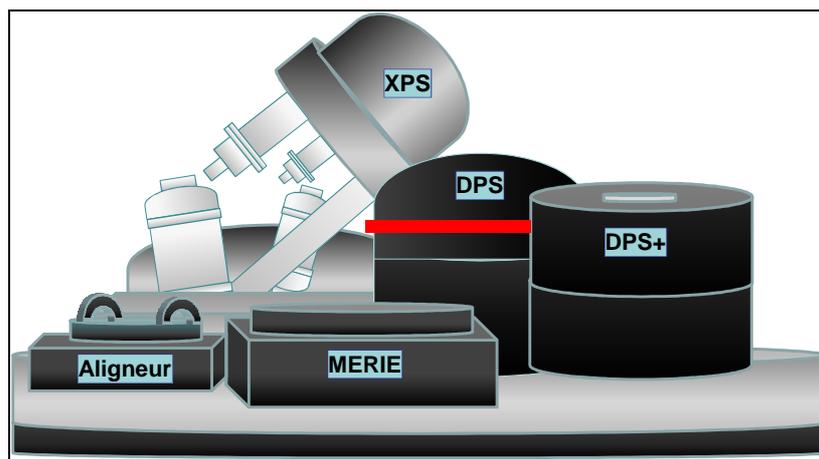


Figure 2.1: principe schématique de la plateforme de gravure 200mm

**Les trois réacteurs de gravures de cette plate-forme sont :**

- Un réacteur de type *MERIE* (« *Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching* »): équipé d'une source à couplage capacitif, il est utilisé pour la gravure de certains matériaux diélectriques.

- Un réacteur DPS (« *Decoupled Plasma Source* »): équipé d'une source à couplage inductif, ce réacteur est dédié à la gravure des semi-conducteurs (poly-silicium, germanium) et des métaux.
- Un réacteur DPS+ (« *Decoupled Plasma Source* »): équipé d'une source à couplage inductif et d'un porte-substrat chauffant, ce réacteur est destiné à la gravure de matériaux difficiles à graver à température ambiante, tels que les métaux, les oxydes métalliques ( $\text{HfO}_2$ ) et les matériaux magnétiques.

### II.1.1.1 Le réacteur MERIE (« *Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching* »)

Ce réacteur est principalement dédié à la gravure de matériaux diélectriques. Or, dans le cadre de cette thèse, ce réacteur a été utilisé pour la gravure du masque dur (en  $\text{SiO}_2$ ) à l'aide d'un mélange gazeux à base de  $\text{C}_4\text{F}_8$ , d'Ar et d' $\text{O}_2$ .

**Principe de fonctionnement :** Le réacteur « eMax » est un réacteur équipé d'une source à couplage capacitif de moyenne densité (de  $10^9$  à  $10^{11}$  ions. $\text{cm}^{-3}$ ). Une différence de potentiel (une tension RF à 13.56MHz) est appliquée entre deux électrodes parallèles (Cf. Fig.2.2) afin d'accélérer les électrons jusqu'à gagner suffisamment d'énergie pour ioniser des atomes et produire le plasma à pression comprise entre 10mTorr et 1Torr). En outre, ce réacteur est entouré de quatre aimants qui produisent un champ magnétique rotatif (0.5Hz et de 0 à 200 Gauss), permettant ainsi de confiner les électrons du plasma et de limiter leur perte sur les parois du réacteur.

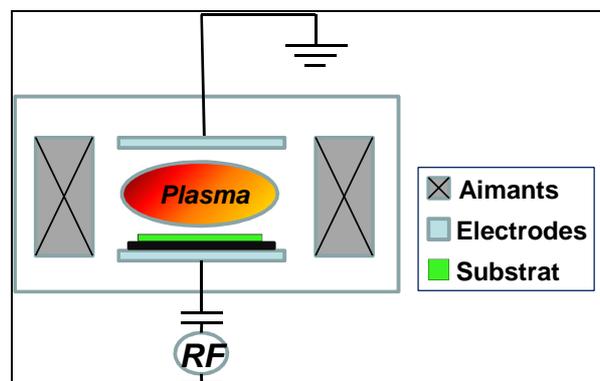


Figure 2.2: Principe schématique du réacteur Capacitif

Des gaines séparent le plasma des électrodes et des parois du réacteur, et ce sont elles qui déterminent l'énergie des ions arrivant sur le substrat. La tension dans les gaines augmentant avec la puissance déposée dans le plasma, toute augmentation de puissance (et donc du flux) s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de bombardement ionique, qui peut endommager le substrat à graver. Par conséquent, le principal inconvénient de ce type de réacteur vient du fait que l'énergie des ions ne peut être contrôlée indépendamment de leur flux. Enfin, les mélanges gazeux injectés dans le réacteur sont assurés à l'aide de contrôleurs de débit massique et les gaz disponibles pour la gravure sont :  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ , Ar, CO,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , et  $\text{NH}_3$ .

### II.1.1.2 Le réacteur DPS (« *Decoupled Plasma Source* »)

Le réacteur DPS est un réacteur à couplage inductif (ICP pour « *Inductively Coupled Plasma* »). Ce réacteur est principalement dédié à la gravure de grilles de transistors en silicium

ainsi que celle des métaux dans des applications « FEOL » (pour « Front End Of Line »). Dans le cadre de cette thèse ce réacteur a été utilisé pour la réalisation de cavités profonde à travers le silicium.

**Principe de fonctionnement :** Dans ce réacteur, une antenne enroulée autour d'un dôme cylindrique (Cf. Fig.2.3) est alimentée par un générateur radiofréquence (délivrant une puissance source comprise entre 200 et 1500W, à une fréquence de 12.56MHz) via une boîte d'accord. Cette puissance « source » permet la création du plasma à l'aide d'un couplage inductif de haute densité (de  $10^{11}$  à  $10^{12}$  ions.cm<sup>-3</sup>), et contrôle notamment, la densité électronique dans l'enceinte et le flux ionique atteignant le substrat.

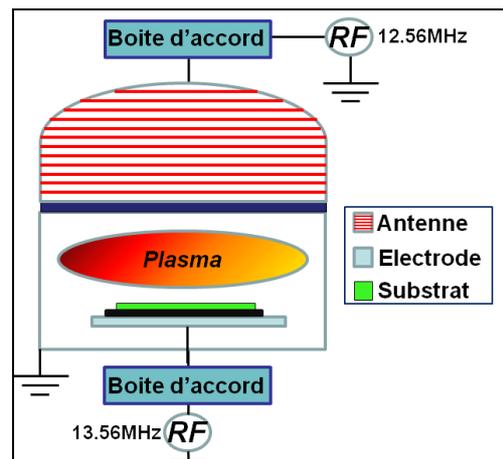


Figure 2.3: Principe schématique du réacteur de gravure DPS

L'électrode (cathode ou porte substrat) est reliée à une seconde boîte d'accord, par l'intermédiaire d'un second générateur radiofréquence (délivrant une puissance d'autopolarisation comprise entre 0 et 250W, à une fréquence de 13.56MHz). Ce générateur RF couplé de manière capacitive au substrat, permet de contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat. Ainsi, l'intérêt des sources « haute densité » résident dans leur capacité à fonctionner à basse pression et à leur capacité à contrôler le flux et l'énergie des ions bombardant le substrat de manière indépendante. En outre, les générateurs de puissance RF fournissant la puissance source et la puissance d'autopolarisation travaillent à des fréquences différentes afin d'éviter tous phénomènes d'interférences.

Le substrat est maintenu sur la cathode par un « clamping » électrostatique dont la température est régulée à 50°C (température standard à laquelle sont développés les procédés de gravure au sein du laboratoire) par un liquide « thermostaté ». Les transferts thermiques entre le substrat et le porte-substrat sont assurés par la présence d'un flux d'Hélium (typiquement 8 Torr) et les murs du réacteur sont chauffés à 80°C par un fluide « thermostaté ». Enfin, le vide dans le réacteur est assuré par l'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire ( $2000\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-3}$ mTorr est atteinte. La vitesse de pompage permet de travailler avec des débits de gaz élevés (environ 200sccm au total). Sur ce réacteur différents gaz sont disponibles ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{He-O}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  et  $\text{Ar}$ ), pour des pressions de travail de 4 à 80mTorr.

### II.1.1.3 Le réacteur DPS+

Le réacteur DPS+ est également un réacteur à couplage inductif, où la cathode peut être réglée entre 150°C et 350°C (la cathode est en céramique et non en polyimide comme pour la DPS). Ce réacteur de gravure est utilisé pour des gravures de métaux, de matériaux diélectriques ou magnétiques, et dispose des gaz suivants : Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, HCl, N<sub>2</sub> et Ar.

### II.1.1.4 La Chambre d'analyse XPS (200mm)

La chambre d'analyse XPS qui est reliée via une chambre sous vide à la plateforme de gravure 200mm, est fabriquée par *MECA 2000*<sup>TM</sup> (Cf. Fig.2.4) et est équipée : d'un analyseur de photoélectrons X (de type *Fisons Surface Systems ESCALAB 220i*), d'un canon à électrons (*VG modèle 41*), de deux sources de photons X et de deux systèmes de chargement (l'un pour les substrats 200mm et l'autre pour les échantillons). Le pompage est réalisé via une pompe ionique d'une capacité de 300 l.s<sup>-1</sup>, couplée à une pompe à sublimation de titane refroidie par eau, permettant ainsi le maintien de la chambre sous ultravide, à une pression relativement constante de 5.10<sup>-10</sup> Torr. En outre la chambre XPS, permet ainsi de réaliser des analyses « quasi in-situ », c'est-à-dire sans remettre les substrats à l'air.

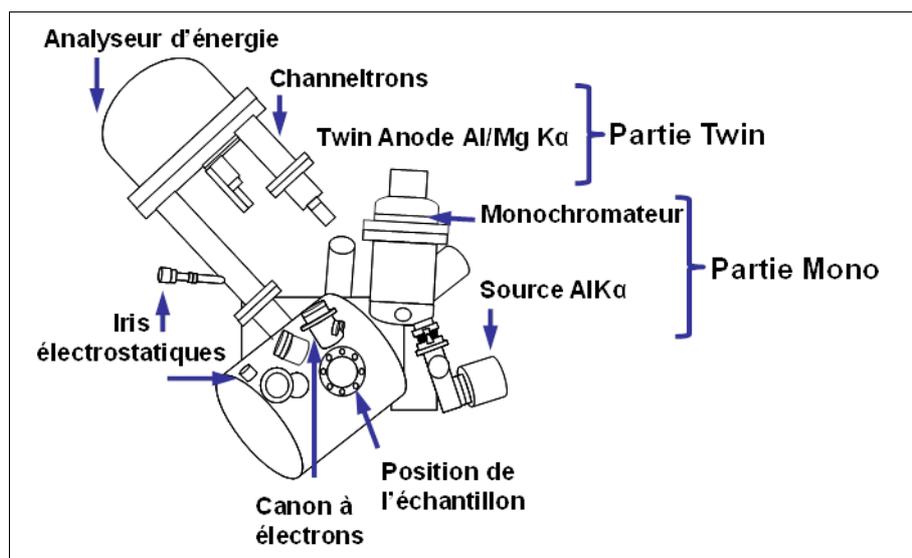


Figure 2.4 : Chambre d'analyse XPS 200mm

#### a) Les sources de rayons X

La chambre d'analyse de surface est équipée de deux sources de rayons X :

➤ La source de rayons X non-monochromatique est constituée d'une anode standard double (« *twin anode* »), qui permet de travailler avec deux sources de rayons X, l'une en magnésium (MgK $\alpha$  à 1253.6 eV) et l'autre en aluminium (AlK $\alpha$  à 1486.6 eV). Le rayonnement émis par l'anode traverse une fenêtre en aluminium perméable aux rayons X et imperméable aux électrons secondaires (qui peuvent également être émis par la source), d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. L'émission de rayons X est obtenue par le bombardement de l'anode métallique

(en magnésium ou aluminium) via des électrons énergétiques d'environ 15KeV. Ces électrons sont préalablement créés (par effet thermoélectrique) à l'aide d'un courant traversant un filament relié à l'anode métallique.

➤ La seconde source X est constituée d'une anode monochromatique en aluminium ( $AlK\alpha$  à 1486.6eV) et possède un fonctionnement semblable à la précédente. Néanmoins, le rayonnement est rendu monochromatique par réflexion sur un monochromateur ou miroir de *Bragg*. Ce monochromateur permet d'éliminer les raies satellites de  $AlK\alpha$ , d'augmenter la résolution énergétique des spectres XPS en réduisant la largeur naturelle de la raie  $AlK\alpha$  et également de focaliser le faisceau de rayon X (en raison de sa géométrie sphérique).

### b) L'analyseur en énergie

L'analyseur dispersif permet l'analyse et la collection des photoélectrons s'échappant avec un angle de  $45^\circ$  (comprenant un angle « d'acceptance » de  $\pm 6^\circ$ ) par rapport à la normale de l'échantillon analysé. L'analyseur en énergie des électrons, est de type hémisphérique dont le principe est résumé ci-dessous (Cf. Fig.2.5). Une lentille d'entrée permet de sélectionner le mode d'analyse : imagerie ou spectroscopie. Le détecteur est en général un multiplicateur d'électrons (de type *Channeltron*) placé après la fente de sortie de l'analyseur. Dans ce système, une zone de six « Channeltrons » permet de détecter les photoélectrons en mode spectroscopie.

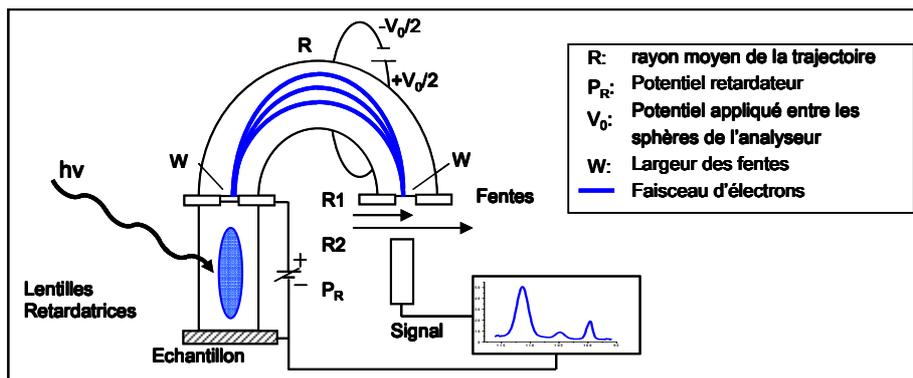


Figure 2.5: Principe de l'analyseur hémisphérique

Le balayage en énergie est obtenu par l'application d'un potentiel retardateur nommé  $P_R$  entre l'échantillon et la fente d'entrée de l'hémisphère, qui est maintenu à 20V.

### c) Le Canon à électron

Lors d'analyses XPS de substrats isolants, la photo-ionisation induit la création d'une charge positive à la surface de l'échantillon. Ces charges qui ne sont pas intégralement neutralisées ni par les électrons présents dans l'échantillon, ni par les électrons secondaires, doivent être compensées par l'utilisation d'un canon à électron (décrit dans la section II.3.3.3).

## II.1.2 La Plateforme 300mm (DPS II)

Cette plateforme de type DPS « *AdvantEdge* » est composée de deux réacteurs ICP, semblables au réacteur DPS de la plateforme 5200B, également reliés à une chambre d'analyse XPS (décrite dans la section II.1.2.1).

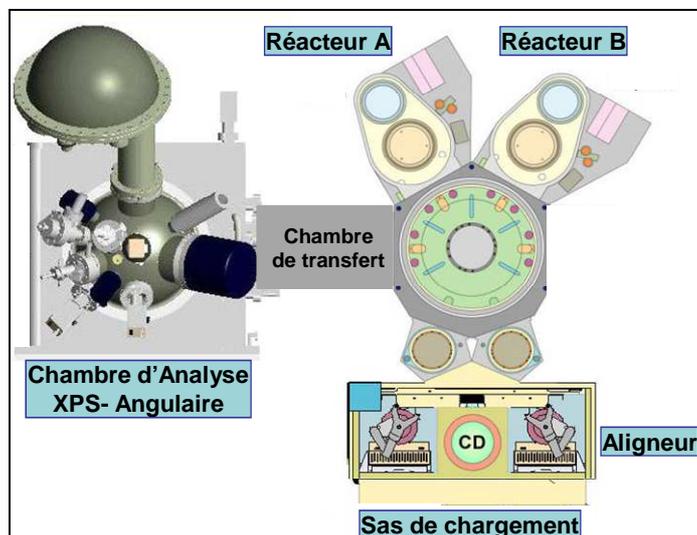


Figure 2.6: Représentation schématique de la plateforme de gravure 300mm Centura300 : d'Applied Materials™

Les réacteurs DPS de cette plate-forme de gravure ont un fonctionnement similaire à ceux de la plate-forme 200mm, néanmoins quelques différences techniques sont à prendre en considération. En effet, les températures de cathode sont de 55°C et 65°C respectivement pour le réacteur A et B (Cf. Fig.2.6). En outre, le volume de ces réacteurs est nettement plus important que celui de la plate-forme 200mm, et nécessite donc l'adaptation des procédés, lors de la migration de la DPS 200mm à la DPS 300mm. Généralement, il suffit d'augmenter le débit de chaque gaz d'un facteur 2 et de réduire la puissance de la source également d'un facteur 2.

Au cours des différentes expérimentations de cette thèse, les deux réacteurs ont été utilisés, le réacteur A pour les gravures en SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr (Cf. Chap.III) et l'ajout du gaz passivant SiCl<sub>4</sub> (Cf. Section IV.1.1.1), et le réacteur B pour l'étude de la chimie de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> (Cf. Chap.IV). Enfin ces chambres de gravures disposent respectivement des gaz suivants :

- Chambre A : BCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>, HBr, N<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, He et SF<sub>6</sub>
- Chambre B : Cl<sub>2</sub>, HBr, CH<sub>3</sub>F, SiF<sub>4</sub>, He, Ar, O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> et N<sub>2</sub>

Cette plateforme de gravure (comme pour celle précédente) est reliée à un XPS angulaire via une chambre de transfert sous vide.

### II.1.2.1 La Chambre d'analyse XPS (300mm)

La chambre d'analyse XPS Angulaire (*Angle Resolved XPS*) de type *Theta 300* (du fabricant *ThermoFisher Scientific*™) est connectée à la plateforme par une chambre de transfert sous vide [1] permettant ainsi des analyses « quasi in-situ » après gravures. Cet équipement est pourvu d'une source monochromatique à haute résolution (AlK $\alpha$  à 1486.6eV), d'un canon à électrons (*type FEG02*), d'un analyseur de photoélectrons X, ainsi que d'un canon ionique.

Contrairement à l'XPS décrit dans la section II.1.1 (qui permet l'analyse pour un angle unique à  $45^\circ$ ), le *Theta 300* possède la particularité de pouvoir collecter les photoélectrons sur une large gamme d'angles (compris entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par rapport à la normale du substrat), tout en conservant l'information angulaire de chaque électron collecté (Cf. Fig.2.7). Les photoélectrons sont ensuite dirigés sur un détecteur à deux dimensions ( $x$  et  $y$ ) qui permet de discriminer les photoélectrons selon leur énergie en  $x$  (128 canaux) et leur angle de collection en  $y$  (96 canaux). Il est alors possible d'acquérir simultanément plusieurs angles d'analyse.

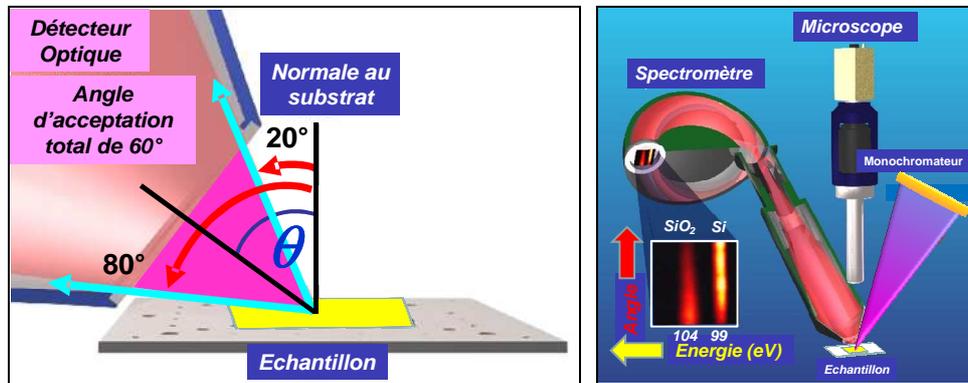


Figure 2.7: Principe de l'analyseur angulaire

Le fonctionnement de l'XPS, et plus particulièrement de l'XPS angulaire sera traité dans la partie suivante consacrée aux dispositifs de caractérisations.

## II. 2 Les outils de caractérisations

Divers outils de caractérisations sont installés sur la plateforme de gravure, tel le système de détection de fin d'attaque (DFA), l'ellipsomètre et l'XPS.

### II.2.1 Les systèmes de détection de fin d'attaque

Lors de la gravure d'un matériau il est impératif d'estimer l'épaisseur de la couche gravée ainsi que l'instant où la gravure doit être arrêtée. Par conséquent, les réacteurs de gravure présentés dans ce manuscrit sont équipés d'un système de détection de fin d'attaque. Ce système nommé EyeD™, de Verity Instrument™ combine les techniques d'émission optique et de réflectométrie. La DFA (Cf. Fig.2.8) est constituée de deux fibres optiques, l'une véhiculant le signal de l'émission optique et l'autre celui de la l'interférométrie (toutes les deux sont reliées au spectromètre).

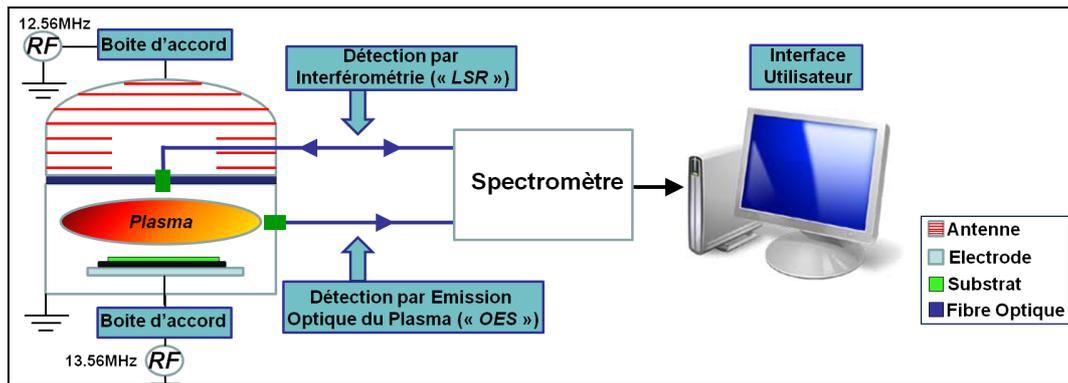


Figure 2.8: Représentation schématique du fonctionnement de l'EyeD

Le spectromètre relié à une unité informatique, est équipé de deux canaux permettant l'acquisition simultanée des signaux de l'interférométrie et de l'émission. La lumière émise par le plasma durant la gravure, est collectée à l'aide d'une fibre optique et traverse un réseau de diffraction. Ce signal lumineux est ensuite détecté par un capteur CCD (« Charged Coupled Device ») constitué de 1024\*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. Par conséquent le spectromètre peut simultanément détecter une gamme spectrale allant de 250 à 800nm avec une résolution optique de 1.86nm et une dispersion de 0.3nm/pixel.

### II.2.1.1 La spectroscopie d'émission optique (« OES »)

La spectroscopie d'émission optique est basée (ou « OES » pour « Optical Emission Spectroscopy ») sur l'analyse de la lumière émise par le plasma, lors des désexcitations radiatives des molécules, ou atomes présents dans la phase gazeuse. Il faut savoir que la couleur caractéristique de la lumière émise est l'une des plus remarquables propriétés du plasma. Pour contrôler les procédés de gravures, cette technique est couramment utilisée en suivant les raies d'émission des produits de gravure ou de l'espèce réactive qui grave. Prenons l'exemple du silicium, qui lors de sa gravure émet des photons pour une longueur d'onde ( $\lambda$ ) de 288nm ; en suivant cette longueur d'onde lors de la gravure, il est possible de prévoir la fin de celle-ci, en visualisant la chute de la raie d'émission (qui est représentative de la quantité de produits de gravure dans le plasma).

Néanmoins utiliser cette technique comme technique de détection de fin d'attaque, a comme inconvénient de manquer de précision. En effet, cette technique permet d'estimer la fin de la gravure, mais ne donne aucune information en temps réel, sur l'épaisseur restante à graver. Dès lors, cette technique doit donc être complétée par l'utilisation de l'interférométrie.

### II.2.1.2 L'interférométrie (LSR)

Cette technique en tant que système de détection de fin d'attaque, est utilisée afin de déterminer d'une part l'épaisseur restante à graver, et d'autre part l'épaisseur gravée en temps réel. Le principe de la « LSR » (pour « Light Signal Reflectometry ») est le suivant : une source lumineuse monochromatique est envoyée en incidence normale sur le substrat à graver (Cf. Fig.2.9).

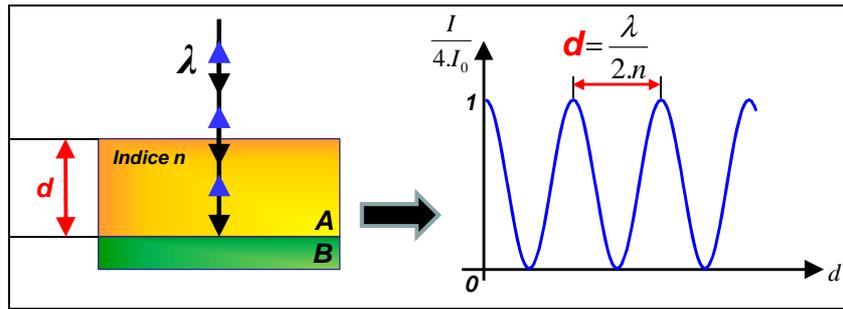


Figure 2.9: Réflexion d'une onde lumineuse en incidence normale sur un empilement de 2 matériaux A et B.

La source lumineuse est ensuite réfléchi par les différentes couches présentes sur le substrat et un signal sinusoïdal est enregistré par le spectromètre. Ce signal correspond aux interférences entre le faisceau réfléchi par la surface du matériau à graver et celui réfléchi par la surface du matériau sous-jacent. Chaque période correspond à une épaisseur, en tenant compte que l'épaisseur du matériau gravé ( $d$ ) est proportionnel à la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du faisceau lumineux incident et à l'indice ( $n$ ) du matériau gravé. De ce fait, nous pouvons connaître en temps réel l'épaisseur du matériau gravé, et donc arrêter la gravure lorsque cela est nécessaire.

Considérons l'empilement de deux matériaux  $A$  et  $B$  (Cf. Fig.2.9), 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 un faisceau lumineux est envoyé en incidence normale sur cet empilement, la lumière sera réfléchi par la surface  $A$  et l'interface entre  $A$  et  $B$ . La différence de phase entre les deux ondes réfléchies vaut :

$$\Delta\Phi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda} \quad [9]$$

Avec  $\delta$ : La différence de chemin optique entre les deux faisceaux réfléchis. C'est-à-dire,  $\delta=2.n.d$ , car le faisceau réfléchi à l'interface parcourt deux fois la distance  $d$  (aller-retour) à travers le matériau  $A$  d'indice optique  $n$  et de longueur d'onde  $\lambda$ .

L'intensité lumineuse détectée et combinant les deux faisceaux réfléchis peut s'exprimer par la formule suivante :

$$I = 4.I_0 \cdot \cos^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) = 4.I_0 \cdot \cos^2\left(\frac{2.\pi.n.d}{\lambda}\right) \quad [10]$$

Cette intensité lumineuse peut être tracée en fonction de l'épaisseur  $d$  un matériau  $A$  qui varie dans le temps au cours de la gravure (Cf. Fig.2.9).

Cela signifie donc, que la période de ce signal correspond à une épaisseur gravée du matériau  $A$  ( $T = d = \frac{\lambda}{2.n}$ ). Il suffit de comptabiliser le nombre d'oscillations afin de déterminer l'épaisseur gravée. En outre, lorsque le signal ne fluctue plus cela signifie que la gravure du matériau est arrivée à son terme.

Dans le cadre de l'interféromètre utilisé, une lumière incidente est produite par une lampe à xénon dont la plage spectrale est continue et comprise entre 250 et 850nm. Suivant le matériau que l'on désire graver, il est indispensable de suivre en fonction du temps une raie

spectrale qui n'est pas absorbée par ce matériau. Prenons l'exemple du silicium polycristallin, il faut choisir des longueurs d'ondes supérieures à 500nm.

## ***II. 2.2 L'ellipsométrie***

**Le principe :** L'ellipsométrie est une technique optique non destructive de caractérisation du volume d'un matériau. Cette méthode est basée sur le changement de polarisation de la lumière lors de la réflexion sur une interface. Lorsqu'elle est utilisée pour caractériser un film, l'ellipsométrie exploite également les interférences créées par les réflexions aux deux interfaces du film.

Dans le cadre de cette thèse, un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase, de marque « UVISEL™ » commercialisé par ISA Jobin-Yvon™, est installé sur les chambres de gravures. Il fonctionne dans une large gamme de longueurs d'onde allant de l'ultra violet (250nm) au visible (800nm), soit une énergie équivalente de 1.5eV à 5eV (800nm à 370 THz, 250nm à 1200 THz). Cet ellipsomètre est placé à un angle de 62° par rapport à la normale du substrat.

Cette technique de caractérisation a été utilisée dans le cadre d'acquisitions spectroscopiques (mesure avant et après gravure de substrat d'oxyde de silicium) ou lors d'acquisitions cinétiques en temps réel (estimations de vitesses de gravure ou de dépôt).

## ***II.2.3 La Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)***

La spectroscopie XPS (« *X-ray Photoelectron Spectroscopy* ») ou ESCA (« *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* ») est une technique d'analyse de surface (épaisseur sondée de l'ordre de 10nm) applicable à tous les solides (et éventuellement gaz et liquides). C'est une méthode non destructive qui permet la détection de tous les éléments, hormis l'Hydrogène et l'Hélium (en raison de la faible dimension de leur orbitales, réduisant ainsi la probabilité de détection).

### ***II.2.3.1 Le principe de la photoémission***

La spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons (ou photoélectrons) émis par un échantillon lorsque celui-ci est irradié par un rayonnement électromagnétique X. L'analyse de l'énergie cinétique  $E_c$  des photoélectrons permet d'accéder à leur énergie de liaison  $E_l$  au sein des atomes de la cible via la relation de conservation d'énergie, dite formule d'*Einstein* suivante :

$$\boxed{h\nu = E_l + E_c} \quad [11]$$

En prenant :  $h\nu$  est l'énergie du flux de photons X incident,  $E_l$  est l'énergie de liaison du photoélectron émis par rapport au niveau du vide,  $E_c$  son énergie cinétique mesurée dans le spectromètre.

Tous les électrons des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$  peuvent être extraits (Cf. Fig.2.10). L'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique d'un atome ce qui permet son identification, la mesure de sa concentration et renseigne éventuellement sur son environnement chimique.

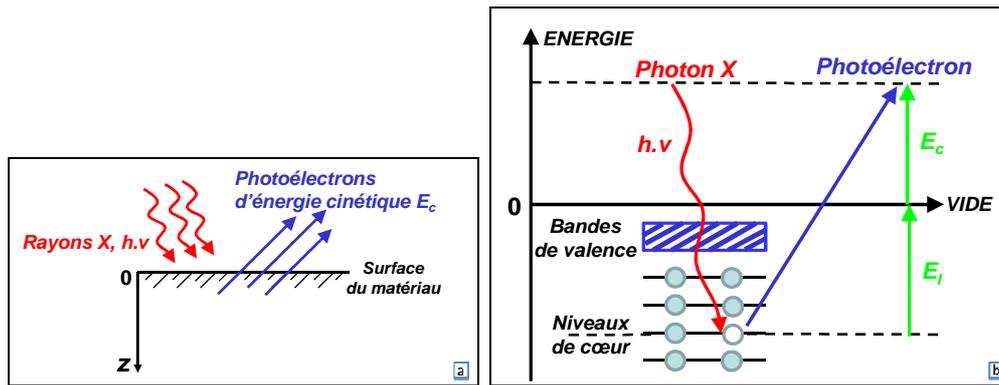


Figure 2.10: Schéma de principe de l'XPS (a), Diagramme énergétique du principe de l'XPS (b)

### Profondeur d'échappement

Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des collisions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen :  $\lambda$ . Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée.  $\lambda$  dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (densité, composition) et est de l'ordre de 1 à 5 nanomètres. Le transfert des électrons dans la matière suit la loi d'absorption de *Beer-Lambert-Bouguer* suivante :

$$I = I_0 \cdot e^{\left(\frac{-z}{\lambda \cos \theta}\right)} \quad [12]$$

Avec :

$I$  : l'intensité détectée,

$I_0$  : l'intensité totale,

$z$  : la profondeur de l'élément détecté,

$\theta$  : L'angle de collection,

$\lambda$  : le libre parcours moyen des photoélectrons.

### Profondeur analysée

Les angles d'émission des photoélectrons sont reliés à la profondeur à laquelle ils ont été émis. Les photoélectrons émis en incidence rasante, permettent de précisément caractériser la surface. Alors que ceux émis en incidence normale donnent d'avantage d'informations sur le volume du matériau analysé. On peut donc remonter à la concentration des éléments en fonction de la profondeur analysée (Cf. Fig.2.11). En outre il a été prouvé que 95% du signal reçu, provient d'une profondeur inférieure à  $3 \cdot \lambda \cdot \cos(\theta)$ . Par conséquent, la profondeur analysée qui dépend de l'énergie du photoélectron et du matériau est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms et classe donc l'analyse par XPS comme une méthode d'analyse de surface (Cf. Fig.2.11).

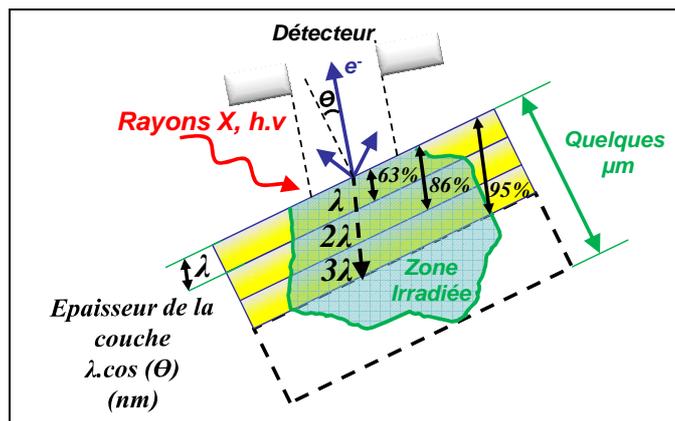


Figure 2.11 : Profondeur analysée par XPS

Les valeurs du libre parcours moyens des électrons influent de façon importante sur l'analyse quantitative ; ce sont néanmoins des paramètres délicats à déterminer avec précision. Les valeurs du libre parcours moyens des électrons dépendent, entre autre, de l'énergie cinétique  $E_{cin}$  des électrons, mais également de la nature du matériau à traverser (composés inorganiques, oxydes, chlorures...), de sa composition chimique, de la structure et de sa densité. *Seab et al.* [2], en compilant diverses déterminations expérimentales, ont proposé des formules phénoménologiques, en fonction des natures chimiques des composés analysés. En s'inspirant des travaux de *Seab et al.* [2], *Szajman et al.* [3] ont établi une relation générale valable aussi bien pour les conducteurs que pour les isolants. L'auteur affirme l'existence d'une dépendance du libre parcours moyen des électrons avec l'énergie cinétique. D'après lui cette dépendance est une fonction de l'énergie cinétique ( $E_{cin}$ ) et de la puissance  $m$ ,  $E_{cin}^m$ , en prenant  $m$  compris entre 0.54 et 0.81, tel que :

$$\lambda(E) = A.E_{cin}^m \quad [13] \text{ Avec } A \text{ constante.}$$

### II.3.3.2 L'analyse des résultats

#### a) L'analyse Quantitative

La section efficace de photo-ionisation correspond à la probabilité pour un atome «  $A$  » d'émettre un photoélectron, et cela à partir d'une orbitale donnée, lorsque cet atome est irradié par un photon d'énergie  $h\nu$ . Cette probabilité dépend de la nature de l'atome, de l'orbitale considérée et de l'énergie du photon incident. A cela s'ajoute le fait que la distribution radiale des électrons émis par une orbitale n'est pas uniforme. Certains auteurs ont déterminé des valeurs relatives de sections efficaces à partir de composés de référence. Des valeurs de sections efficaces théoriques ont par ailleurs été établies par *Scofield* (1976) pour les deux sources de photons X les plus fréquemment utilisées ( $AlK\alpha$  et  $MgK\alpha$ ). Les valeurs de section efficace de *Scofield* sont définies par :

$$\sigma = \left( \frac{Np_{abs}}{Np_{inc.}} \right) \cdot d \quad [14]$$

Où :  $Np_{abs}$  est le nombre de photoélectrons absorbés par unité de surface,  
 $Np_{inc}$  est le nombre de photoélectrons incidents par unité de surface,  
 $d$  est la densité atomique du matériau,

L'analyse quantitative en spectroscopie de photoélectrons X est basée sur la détermination de l'aire des pics et l'application d'un facteur de sensibilité caractéristique de chaque élément. Pour ce faire, on utilise les aires normalisées pour le calcul des pourcentages atomiques des différents éléments qui sont définis de la façon suivante :

$$\text{Aire}_{\text{normalisée}} = \left[ \frac{\text{Aire}_{\text{du\_pic}}}{T(E) \cdot \lambda(E) \cdot \sigma} \right] \quad [15]$$

Avec :

$T(E)$  est la fonction de transmission du spectromètre

$\lambda(E)$  est le libre parcours moyen des photoélectrons dans le solide

$\sigma$  est la section efficace de photo-ionisation du niveau étudié (*Scofield* 1976)

Ainsi la quantification chimique se traduit par la formule suivante :

$$\text{Quantification} = \frac{\text{Aire}_{\text{normalisée}}}{\sum \text{Aires}} \quad [16]$$

La spectroscopie XPS fournit également des indications sur les liaisons chimiques existant entre l'atome émetteur et les éléments voisins, ainsi que des informations sur l'énergie de liaison des orbitales atomiques pouvant subir de petites variations nommées « déplacements chimiques » liées à des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation définis. Pour la grande majorité des analyses XPS d'échantillons solides, le déplacement chimique est déterminé expérimentalement et comparé qualitativement avec ceux observés sur des composés références. Il est alors possible de proposer des états ou des environnements chimiques pour les atomes étudiés. De nombreuses données de la littérature servent ainsi à l'interprétation des spectres.

## ***b) Déconvolution***

Nous avons vu que les rayons X avaient un pouvoir pénétrant de l'ordre de 1 à 10 microns dans un échantillon solide, et seuls les électrons provenant des couches supérieures (1 à 10 nm maximum) peuvent être éjectés sans perte d'énergie. Les autres électrons subissent des chocs inélastiques, et en conséquence des pertes d'énergie avant d'émerger, et sont responsables du bruit de fond. Le fond continu des spectres haute résolution est soustrait linéairement ou selon la méthode de *Shirley* (1972) et les pics ainsi obtenus sont simulés avec des fonctions de formes mixtes Gaussiennes/Lorentziennes. Pour chaque pic caractéristique, le nombre de photoélectrons est compté et la composition de l'échantillon est déduite de l'aire normalisée décrite précédemment.

Au niveau de la détermination de ces aires normalisées, les erreurs de mesures sont essentiellement dues au choix de la ligne de base et des bornes d'intégration. L'utilisation pour chaque analyse quantitative des mêmes paramètres et le fait d'effectuer par la suite des rapports d'aires nous permettent de minimiser au maximum les erreurs.

Ces composantes sont répertoriées dans la littérature par énergie de liaison et par largeur à mi-hauteur qui est une caractéristique intrinsèque du niveau électronique sondé. Pour obtenir des mesures rigoureuses, il faut ensuite normaliser les aires de chaque pic. Le facteur de *Scofield* permet alors de normaliser l'aire de chaque pic (le facteur de *Scofield* de référence est celui du niveau 1s du carbone). Une fois cette normalisation effectuée, l'aire des pics normalisée est alors représentative de la concentration des éléments présents sur la surface analysée. Lors des analyses

XPS, les éléments détectés dans nos échantillons au cours de cette étude sont regroupés dans le tableau 2.1, avec les énergies de liaison propres à leur environnement chimique.

Élément	Energie de liaison (eV)	Liaison	Facteur de Scofield
Doublet Br3d: Br3d <sub>3/2</sub> et Br3d <sub>5/2</sub>	70 - 69	Br-Br	2.84
Doublet Si2p: Si2p <sub>1/2</sub> et Si2p <sub>3/2</sub>	100.2 – 99.6	Si-Si	0.82
	104	Si-O	
S2s	233eV	S-S	1.43
C1s	285eV	C-C	1
O1s	533	O-Si	2.93
F1s	685	F-F	4.43

Tableau 2.1: Energie de liaison des éléments détectés dans les zones analysées [4]

### II.3.3.3 L'effet de charge et le Canon à Electron

#### a) Effet de charges

Un effet de charge est un phénomène qui apparaît lors de l'analyse XPS d'un matériau isolant, où le processus de photoémission s'accompagne de la création d'une charge positive dans le matériau qui ne peut être évacuée. Il en résulte alors l'apparition d'une barrière de 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 électronvolts. Ce phénomène formé à la surface de l'échantillon est généralement inhomogène et responsable de l'élargissement des pics photoélectriques.

En reprenant l'équation vue précédemment, l'équation d'une surface isolante soumise à un flux de rayons-X devient alors :

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_{\text{cinétique}} - \phi_{\text{charge}} \quad [17]$$

$\phi_{\text{charge}}$  est le potentiel électrostatique créé à la surface du matériau isolant par la perte des photoélectrons.

De plus lors de l'apparition de ce phénomène trois types d'anomalies sont à distinguer :

- Une instabilité générale menant à un bruit important, rendant dès lors la mesure impossible,
- Le décalage des spectres sur l'échelle des énergies, entraînant ainsi des difficultés d'interprétation des états chimiques,
- Une charge excessive peut également endommager l'échantillon. Par exemple des échantillons délicats tels des polymères peuvent être détruits.

Ce phénomène peut cependant être atténué par l'utilisation d'un canon à électron (décrit ci-après).

### ***b) Canon à électron***

L'utilisation d'un canon à électron de faible énergie est traditionnellement employé pour compenser les phénomènes de charge en XPS. La méthode consiste à remplacer dans l'échantillon les électrons secondaires par un bombardement d'électrons à la surface, via un canon à électron, en ayant pratiquement la même énergie cinétique ( $E_{FG}$  pour l'énergie du « *flood gun* ») de l'ordre de quelques eV. Ces électrons additionnels ont la même profondeur de pénétration que la profondeur d'échappement des électrons secondaires qui sont émis du substrat. L'origine des contributions peut ainsi être facilement déterminée par simple comparaison des spectres avec et sans canon à électron.

Habituellement, la littérature [5] traite, du mode utilisé pour discriminer les zones isolantes des zones conductrices, dit de « *charging standard* » (Cf. Fig.2.12). Dans ce cas, le canon à électron envoie des électrons de faible énergie sur le substrat, de l'ordre de quelques dizaines de volts, afin de compenser partiellement les charges qui « s'écoulent » sans modifier les spectres XPS. Le canon à électrons est également utilisé lors de l'analyse d'échantillons présentant des surfaces à la fois conductrices et isolantes. Dans ce cas, 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, par conséquent de décaler les pics photoélectriques de ces surfaces isolantes vers des énergies de liaison plus faibles (Cf. Fig.2.12).

Il existe également un phénomène dit de « *charging-inverse* » (Cf. Fig.2.12) peu discuté dans la littérature, et qui conduit à une très forte photoémission, ainsi qu'à la création d'une charge positive sur les surfaces isolantes aboutissant au décalage des pics photoélectriques vers des énergies de liaison les plus fortes. Dans ce dernier cas, des électrons très énergétiques sont envoyés sur le substrat (dans le cadre de nos expérimentations aux alentours de 300 à 400eV). En outre, selon le professeur *Cazaux* [6], le paramètre responsable des effets du « *charging-inverse* » est le rendement d'électrons secondaires émis par les photons incidents noté  $\delta^x$  qui est traduit par l'équation suivante:

$$\delta^x = A \cdot \left( \frac{h \cdot \nu}{E_{SE}} \right) \cdot (\mu \cdot s) \cdot \left[ 1 - \exp\left( \frac{-1}{\mu \cdot s} \right) \right] \quad [18]$$

où :

$A$  : est la probabilité d'échappement des électrons secondaires

$E_{SE}$  est l'énergie moyenne nécessaire pour produire un électron secondaire.

$\mu$  : la mobilité des électrons secondaires

$S$  : la surface de l'échantillon analysée

Les contributions provenant des surfaces isolantes peuvent donc être discriminées de celles provenant des surfaces conductrices dont les pics photoélectriques n'ont pas été affectés par le flux d'électrons (Cf. Fig.2.12). Prenons l'exemple un réseau de lignes en silicium (Matériau 1) présentant un masque isolant (Matériau 2), lorsque le canon à électron est éteint la contribution de ces deux matériaux se superposent, et lorsque le canon à électron est allumé la contribution du masque est discriminée (Cf. Fig.2.12).

De surcroît, l'effet de charge est proportionnel à l'épaisseur de l'échantillon analysé. *Johansson et al.* [7] ont expérimentalement démontré que le fait de réduire l'épaisseur de l'échantillon isolant impliquait une réduction de l'effet de charge. Or dans le cadre de ce

manuscrit, nous analysons des réseaux de tranchées (d'espace de 2 ou de 5 $\mu\text{m}$ ) disposant d'un masque dur (en oxyde de silicium) d'une épaisseur variant entre 2 $\mu\text{m}$  et plusieurs centaines de nanomètres suivant le temps de gravure désiré. Par conséquent, lors d'analyses XPS en mode parallèle ou perpendiculaire (Cf. Section II.3.3.4.a) une épaisseur de masque dur isolant différente est caractérisée. En effet, dans le cadre d'analyses en mode parallèle, les signaux en provenance du fond des structures sont discriminés de la hauteur du masque dur d'une épaisseur résiduelle inférieure à 2 $\mu\text{m}$ . Et en mode perpendiculaire les signaux en provenance des flancs des structures sont discriminés de la largeur du masque dur des réseaux de lignes, soit à la largeur des « CD » d'une épaisseur de 2 $\mu\text{m}$  ou 5 $\mu\text{m}$ . Par conséquent, dans ce dernier mode d'analyse (perpendiculaire), comme l'énonce *Johansson et al.* [7], l'effet de charge est plus important et compenser celui-ci à l'aide du canon à électron ne se fait pas aussi aisément que dans le mode parallèle.

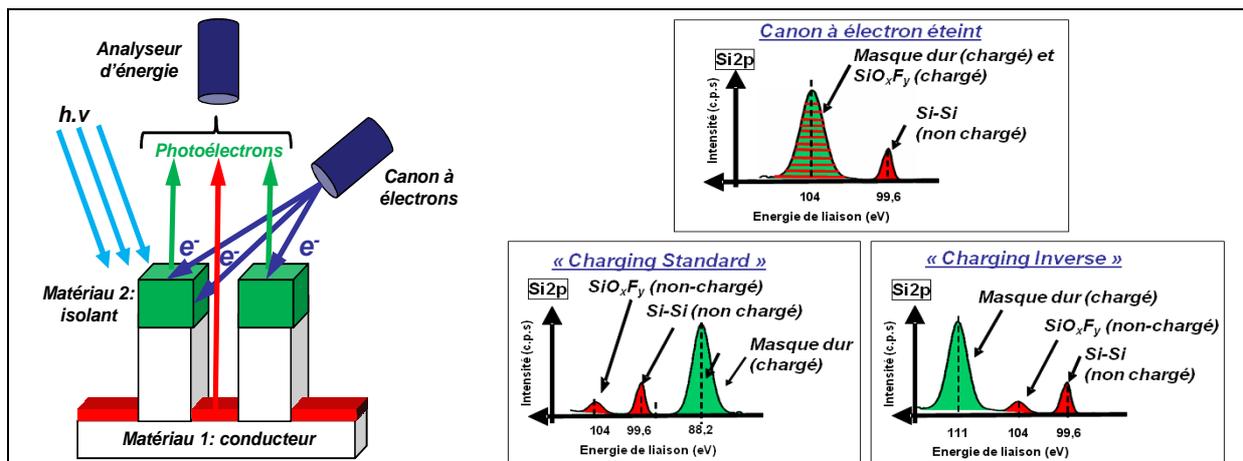


Figure 2.12: Principe de l'utilisation du canon à électron pour séparer les contributions de surfaces conductrices et isolantes

### II.3.3.4 Procédure d'analyse topographique des motifs

Dans le cadre de cette thèse, afin d'appréhender les mécanismes de gravure et de passivation, un protocole expérimental impliquant l'analyse de réseaux de tranchées présentant des dimensions semblables aux TSV gravé a été mis au point.

Plusieurs techniques ont été combinées pour permettre de réaliser une analyse topographique chimique des motifs. Par conséquent, un masque destiné spécialement aux analyses XPS, en l'occurrence le masque XPS 248nm a été utilisé (décrit plus en détails dans la section II.3.1.2). Ce masque est un assemblage de plusieurs zones régulières de tranchées, de trous et de zones ouvertes (Cf. 2.17) de 9mm<sup>2</sup>, permettant ainsi de focaliser le faisceau de rayons-X sur une zone précise. Ainsi, cette méthode expérimentale d'analyse topographique chimique a été développée pour séparer les contributions provenant des flancs, du fond et du sommet des motifs gravés.

#### a) Caractérisation par XPS des lignes

L'axe central de l'analyseur d'énergie est fixé à 45° (dans l'XPS 200mm) par rapport à la position de l'échantillon. La source de rayons-X monochromatique et l'analyseur sont tous les

deux dans un plan perpendiculaire à celui de l'échantillon et la possibilité de tourner le substrat autour de son axe permet alors d'analyser les motifs selon deux « modes » (Cf. Fig.2.13) :

- le mode parallèle dans lequel les réseaux de tranchées sont parallèles au plan de l'analyseur et où seuls les sommets et les fonds de ces tranchées sont analysés (dans notre cas ce mode est utile pour déterminer les couches réactives formées à la surface du silicium).
- le mode perpendiculaire, dans lequel les tranchées sont perpendiculaires au plan de l'analyseur et où seuls les flancs et les sommets de ces structures sont analysés (dans notre cas ce mode est utile pour déterminer les couches de passivation).

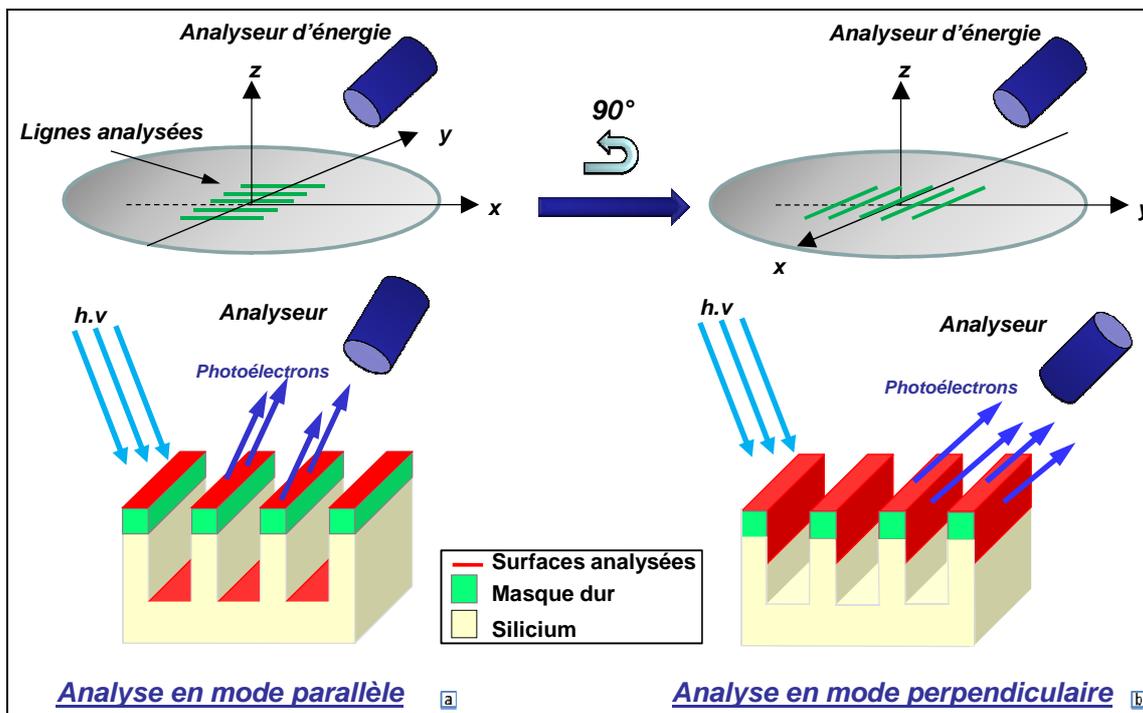


Figure 2.13: Analyse en mode parallèle (a) et perpendiculaire (b)

#### II.2.4.5 L'Analyse Angulaire Spectroscopique de Photoélectrons X (ARXPS)

Précédemment, nous avons précisé qu'un XPS angulaire (Cf. Section II.1.2) est relié via une chambre de transfert sous vide à la plateforme de gravure 300mm. Cet outil de caractérisation quasi in-situ, permet à la différence de l'analyseur de l'XPS de la plateforme 200mm, (analyseur mono-angulaire à 45°) la collecte d'angles compris entre 20 et 80°.

L'analyse pour ces différents angles permet en outre la quantification chimique des couches, la possibilité de déterminer de manière précise les épaisseurs de ces dernières. En effet, l'épaisseur de la couche analysée post-gravure notée  $d_{ox}$  est déterminée à partir des aires des pics du matériau oxydé (dans notre cas du  $SiO_xF_y$ , pris à 104eV lors de l'analyse du Si2p) et celui provenant du matériau de la couche sous-jacente. L'expression de cette épaisseur est la suivante [8]:

$$d_{ox} = \lambda \cdot \cos(\theta) \cdot \ln\left(1 + \frac{R}{R_{\infty}}\right) \quad [19] \quad (\text{Formule utilisée dans le chapitre III et IV})$$

Avec :

$\lambda$  : le libre parcours moyen des photoélectrons émis par le niveau  $Si2p_{3/2}$  du silicium dans le film  $SiO_xF_y$  considéré (dans notre cas nous le prenons à 3.6nm).

$\theta$  est l'angle d'émission perpendiculaire à l'échantillon analysé,

R est le rapport entre  $I_{SiO_2}(\theta)$  (l'intensité du pic  $Si2p$  à 104eV provenant du  $SiO_xF_y$ ) et  $I_{Si2p_{3/2}}(\theta)$  (l'intensité du pic Si-Si à 99.6eV provenant du Si-Si).

$R^\infty$  a été estimé expérimentalement à une valeur de 0.585

Dans le cadre du mode perpendiculaire, l'AR-XPS permet l'analyse précise des flancs des structures. Néanmoins, avant toute expérimentation, il est impératif de déterminer au préalable (après caractérisation par MEB), pour quel angle, l'analyse a lieu sur le masque, sur le flanc ou sur le fond de la structure. Par conséquent, il est possible d'analyser l'évolution d'une couche pour un angle, un facteur d'aspect, une profondeur donnée au cours du temps de procédé, ou tout autre paramètre plasma.

### II.2.4.6 La technique de l'échantillon flottant

La technique de l'échantillon flottant fut développée au sein du laboratoire par Joubert et al [9]. Cette technique permet d'analyser la composition chimique des éventuels dépôts pouvant se former sur les parois du réacteur lors de la gravure (les parois ne pouvant être analysées directement). Le protocole expérimental consiste à placer un échantillon d' $Al_2O_3$  (de quelques centimètres carrés) au potentiel flottant (Cf. Fig.2.14). C'est-à-dire que l'échantillon est fixé via des rouleaux de Kapton™ (polymère isolant et thermorésistant), à quelques millimètres du substrat (9mm en l'occurrence). De ce fait l'air entre l'échantillon surélevé et la plaquette de silicium se comporte comme une capacité ( $C_{air}$ ), qui est en série avec une autre capacité, celle de la gaine ( $C_{gaine}$ ). En conséquence le potentiel RF qui est appliqué au substrat se répartit entre le potentiel de gaine et le potentiel engendré par la capacité  $C_{air}$ :

$$\boxed{V_{RF} = V_{air} + V_{gaine}} \quad [20]$$

En outre la capacité globale est donc :

$$\boxed{V_{air} = \frac{C_{gaine}}{C_{air} + C_{gaine}} \cdot V_{RF}} \quad \text{Avec} \quad \boxed{C_x = \frac{\epsilon_0}{d_x} \cdot S} \quad [21]$$

En prenant :

$x$  pouvant être l'air ou la gaine

$d_x$  l'épaisseur de la gaine ou du gap d'air

$S$  l'aire de l'échantillon flottant

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide

Lorsque l'échantillon est placé suffisamment haut vis-à-vis du substrat, alors son potentiel est le potentiel flottant. De ce fait le potentiel RF chute à travers le gap (d'air) si :

$$\boxed{C_{air} \ll C_{gaine} \Rightarrow V_{air} \approx V_{RF} \Rightarrow V_{gaine} \rightarrow 0} \quad [22]$$

Par conséquent pour que  $C_{air} \ll C_{gaine}$ , il faut que  $Epaisseur_{air} \gg Epaisseur_{gaine}$ . C'est pourquoi l'échantillon flottant est positionné à une hauteur minimale de 9mm par rapport au substrat. De cette façon, lors d'une gravure plasma l'échantillon est soumis aux mêmes conditions que les parois du réacteur. Néanmoins, pour être dans les mêmes conditions que les parois du réacteur de gravure, il est impératif que l'échantillon flottant soit maintenu à une température

égale voire inférieure à celle des parois (entre 60°C et 80°C). Par conséquent, cette technique d'analyse XPS impose un temps de gravure relativement faible, afin d'éviter l'échauffement de l'échantillon flottant.

Lors de la gravure du substrat, des produits de gravure non-volatils qui se redéposent sur les parois du réacteur peuvent de façon similaire se redéposer sur l'échantillon flottant. Or lorsque le substrat est gravé, celui-ci est soumis à un bombardement ionique énergétique, alors que l'échantillon flottant est soumis à des ions d'énergie équivalente au potentiel flottant (soit 10 à 15eV). Ainsi, il ne permet pas la pulvérisation de l'éventuelle couche de passivation formée. Le substrat est par la suite transféré après gravure, via une chambre de transfert sous-vide vers l'XPS angulaire.

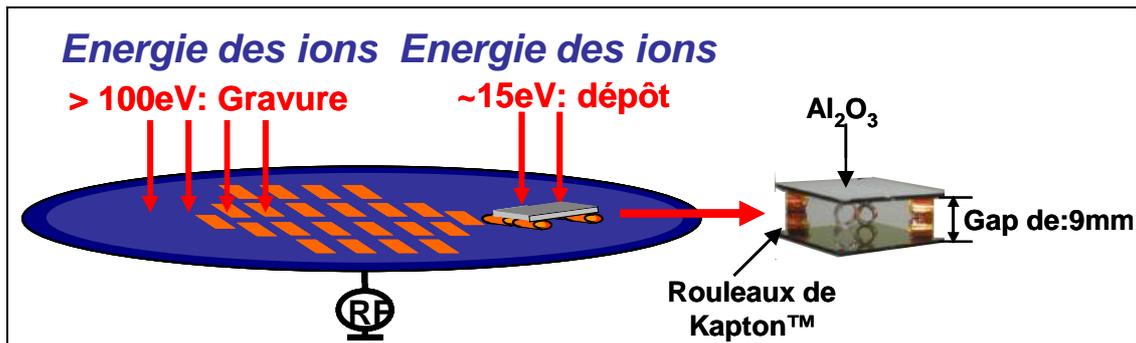


Figure 2.14: Principe de la technique de l'échantillon flottant

Cette technique de caractérisation est principalement utilisée pour simuler les parois du réacteur de gravure et peut également donner des indications quant aux couches de passivation qui se forment sur les flancs de structures. C'est dans ce dernier cas que nous avons utilisés cette technique, pouvant nous indiquer des tendances quant aux mécanismes de formation de couches de passivation. Cependant, le flux ionique perçut par l'échantillon flottant (incidence normale par rapport au substrat et énergie ionique  $\sim 15\text{eV}$ ), n'est pas le même que celui arrivant sur les flancs des structures gravées (très peu d'ions arrivent en principe sur les flancs des structures). En conséquence, les couches formées sur l'échantillon flottant ne sont qu'une indication à prendre avec précaution lorsque l'on parle de couches de passivation.

Dans le cadre de cette thèse, la technique de l'échantillon flottant a été utilisée pour simuler les redépôts éventuels pouvant se former, lors de gravure en chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  (Cf. Chap.III) et en chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  (Cf. Chap.IV).

## II.2.5 La microscopie électronique à balayage (MEB)

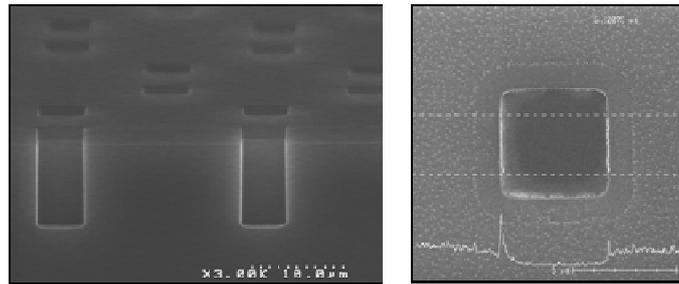
La technique d'imagerie de surface la plus couramment utilisée pour l'observation de structures de dimension submicronique, est la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM [10] pour « *Scanning Electron Microscopy* »).

**Le principe :** Une source émet un faisceau d'électrons qui est projeté sur la surface de l'échantillon (jusqu'à une énergie de 40KeV) à analyser et balaye la surface. Des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé, génèrent alors des électrons secondaires de faible énergie qui sont émis à partir de la surface. Ces électrons secondaires sont ensuite analysés par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. Cette technique d'analyse possède par rapport à la microscopie optique, un plus fort grandissement (jusqu'à 1 000 000 pour le MEB haute

résolution) et une plus forte profondeur de champ, permettant une résolution latérale de l'ordre de 5nm

Il existe deux types d'outils de caractérisations MEB :

- Le MEB-CD : ce dispositif permet de caractériser les substrats en vue de dessus est actuellement utilisé pour la mesure de CD (« *Critical Dimension* »), ainsi que celle de la rugosité de ligne (LER pour « *Line Edge Roughness* » et LWR pour « *Line Width Roughness* »).
- Le MEB-HR (pour « *haute résolution* ») : ce dispositif permet d'étudier la morphologie de motifs, de donner les dimensions des structures observées ainsi que les éventuelles épaisseurs de couche de certain échantillon (Cf. Fig.2.15).



*Figure 2.15: Images MEB-HR et MEB-CD (après une gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr)*

Au cours de cette thèse de nombreux MEB-HR (en particulier un système Hitachi™ 5000) ont été utilisés ainsi qu'un MEB-CD (de type Hitachi™ 93000) pour la mesure des TSV et de l'impact de la gravure sur le masque utilisé.

Au préalable à la caractérisation des TSV par microscope électronique à balayage à haute résolution, une préparation des échantillons doit être impérativement effectuée.

### ***Préparation des échantillons :***

En raison de la géométrie des structures gravées (TSV), il est impératif que ceux-ci soient au préalable préparés à l'aide d'une cliveuse automatique de type SELA™, qui permet une découpe régulière au centre des vias. Ces échantillons sont ensuite clivés manuellement aux dimensions acceptées par le MEB, et positionné sur un porte substrat en cuivre (permettant ainsi d'éviter l'accumulation de charges électrique durant l'analyse). Enfin le porte échantillon est incliné à 90°, de façon à obtenir une coupe transversale des structures analysées et les mesures sont ensuite effectuées (l'épaisseur résiduel du masque, les CD, la gravure latérale, la rugosité ainsi que la profondeur ou la hauteur des structures gravées).

## II.3 Description des masques lithographiques

Durant cette thèse, différents masques lithographiques ont été utilisés dans le but de développer les procédés de gravure et d'appréhender la compréhension des mécanismes de gravures et de passivation par XPS. Les deux premiers masques lithographiques décrits par la suite sont réalisés sur des substrats 200mm et les suivants sur des substrats 300mm.

### II.3.1 Les substrats 200mm

#### II.3.1.1 Le Masque TUBA

Le masque lithographique TUBA réalisé sur des substrats 200mm est dédié à la gravure profonde de TSV (Cf. Fig.2.16). Ce masque qui utilise une lithographie optique à la longueur d'onde 248nm, est composé de 279 puces (de dimension 11 \* 10mm). Ces puces sont constituées de différentes cavités carrées de diamètre allant de 1 $\mu$ m à 5 $\mu$ m, avec un taux d'ouverture global d'environ 2%.

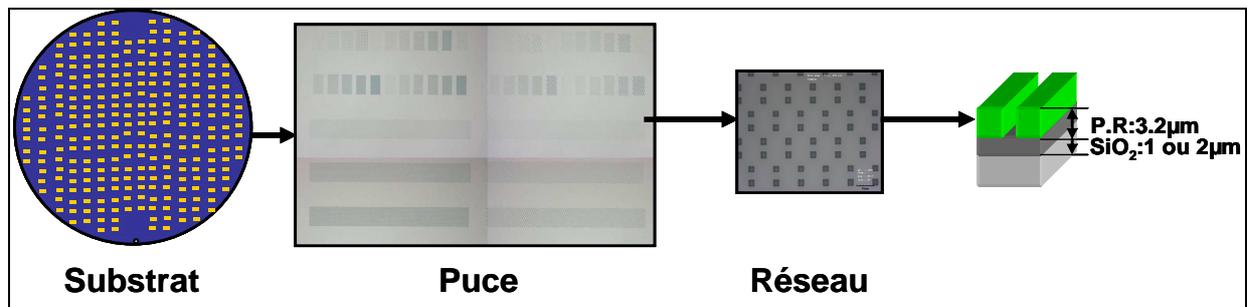


Figure 2.16: Masque « TUBA »

Ce masque a été utilisé durant les deux premières années de thèse, où dans un premier temps, les expérimentations ont été réalisées sur pleine plaque dans le réacteur DPS de la plateforme de gravure 5200B. Au cours de la seconde année de thèse, notre procédé de gravure a migré vers la plateforme 300mm. Néanmoins, ne disposant pas de substrat à cette époque avec une lithographie 300mm, nous avons collé à l'aide d'huile Fomblin, des quarts de substrat 200mm sur des substrats d'oxyde épais (conduisant ainsi à un taux d'ouverture global d'environ 0.22%).

Un inconvénient de ce masque lithographique est le clivage. En effet les réseaux de cavités étant relativement peu dense, cliver sur toute la profondeur d'un via était un vrai challenge. Par conséquent lors de l'utilisation de ce masque lithographique, l'usage impératif de la cliveuse automatique (SELA™, « Semiconductor Engineering Laboratories Ltd ») était obligatoire.

#### II.3.1.2 Le Masque XPS

Le masque lithographique XPS (Cf. Fig.2.17) a été conçu afin de réaliser des études par XPS sur des substrats qui utilisent une résine positive photosensible à la longueur d'onde de 248nm. Le masque décrit ci-après est composé de différentes puces, lesquelles sont placées 49 cellules (de 3mm \* 3mm) constituées de lignes, de trous, ou de zones sans motif avec des densités et des CD différents.

L'utilisation d'un masque dur épais en oxyde de silicium a imposé pour sa gravure, l'usage d'un masque une résine suffisamment épais et résistant. En effet si ce masque lithographique utilise habituellement une résine photosensible à la longueur d'onde 193nm qui permet la révélation de structures adaptées (trous, lignes), utiliser une résine plus résistante (à la gravure de masque dur épais de 1 à 2 $\mu$ m : résine 248nm) ne permet pas la révélation de toutes les structures de ce masque (l'épaisseur de résine n'est pas suffisante pour graver un masque dur d'une épaisseur minimale de 1 $\mu$ m). C'est pourquoi, dans notre cas seules 4 zones ont été analysées pour nos expérimentations XPS (Cf. Fig.2.17 : zone ouverte, zone masque, zone L=S=2 $\mu$ m et zone L=S=5 $\mu$ m) (notons que L représente la largeur d'une ligne et S l'espace entre deux lignes). Ce masque a été utilisé dans le cadre des analyses XPS traitées dans la section II.3.3.4.

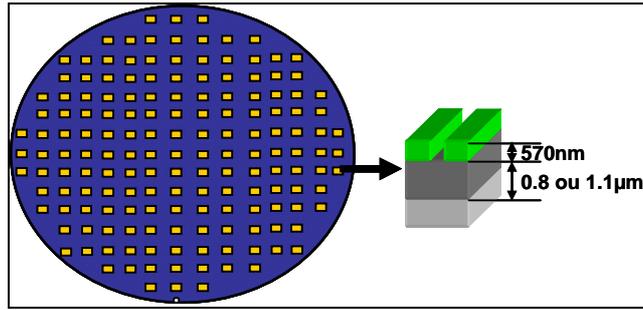


Figure 2.17: Description du masque XPS (utilisant  $\lambda=193nm$ )

Les masques suivants utilisés sont des masques lithographiques réalisés sur des substrats 300mm.

### II.3.1.3 Le Masque « Demo-TSV »

Le masque « Demo-TSV », réalisé sur des substrats 300mm, (Cf. Fig.2.18) exploite la technologie E-beam. Ce substrat est composé comme son prédécesseur (le masque « TUBA ») de trous carrés, cependant ayant des diamètres de 0.5 $\mu$ m à 5 $\mu$ m et est constitué de 161 puces (1 puce de 8\*5mm), pour un taux d'ouverture global de 1%. A la différence du masque TUBA, celui-ci présente la particularité d'avoir des réseaux de cavités nettement plus denses, facilitant ainsi la préparation des échantillons avant la caractérisation par MEB.

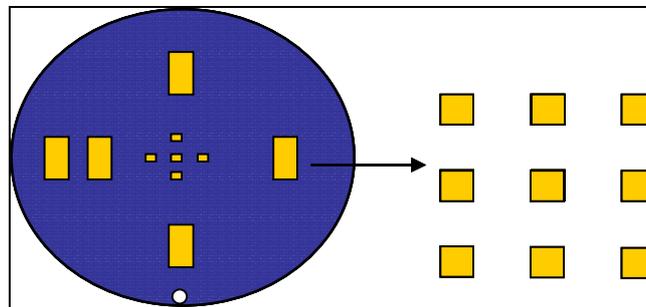


*Figure 2.18: Descriptif du masque "Demo-TSV"*

L'épaisseur de résine utilisée n'est que de 570nm (épaisseur maximale pouvant être « couchée » au CEA-Léti), ce qui permet de graver une épaisseur d'oxyde de silicium jusqu'à 1100nm. Il a donc été nécessaire de développer un procédé permettant l'ouverture d'une telle épaisseur d'oxyde tout en minimisant la gravure de la résine. Une machine de gravure non décrite dans ce manuscrit, en l'occurrence un réacteur CCP (model Flex) de Lam Research™ a été utilisé.

### ***II.3.1.3 Le Masque « Demo-TSV-2 »***

Afin d'obtenir plus rapidement (en raison de la lenteur de la lithographie E-Beam) des substrats 300mm pour la gravure des vias, nous avons dessiné un nouveau masque lithographique (Cf. Fig.2.19) qui respecte le taux d'ouverture et l'empilement du précédent masque. Ce masque décrit ci-dessous est constitué de 5 puces décrites dans la section II.3.1.3 et de 5 zones nommées « *Dumies* » (des cavités carrées de 2.5\*2.5µm).



*Figure 2.19: Masque "Demo-TSV-2"*

Ce masque a été uniquement utilisé dans le cadre du chapitre IV, où l'étude en plasma  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$  n'est pas sensible au taux d'ouverture, et ne conduit pas à l'apparition du « *micromasking* ».



# Bibliographie du Chapitre II

---

- [1] B. Pelissier, A. Beaurain, J.P. Barnes, R. Gassilloud, F. Martin and O. Joubert, *Micro. Eng.* **85**, 1882-1887, (2008).
- [2] M. P. Seah, W.A. Dench « *Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids* », vol 1, Issue 1, pp 2-11, Février 1979.
- [3] J. Szajman, J. G. Jenkins, J. Liesegang, and R.C.G. Leckey « *Electron mean free paths in Ge in the range 70-1400eV* », *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* **14**, 41-48.
- [4] S. Garidel, M. Zelsmann, N. Chaix, P. Voisin, J. Boussey, A. Beaurain, and B. Pelissier, « *X Improved release strategy for UV nanoimprint lithography* », *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 2430 (2007)
- [5] J.F. Watts, J. Wolstenholme, « *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* », édité chez Wiley, 2003.
- [6] J. Cazaux, « *Secondary electron emission and fundamentals of charging mechanisms in XPS* », *J. of Elec. Spect. and Rel. Pheno.* **113**, (2000) 15.
- [7] G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson and R. Nilsson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2** (1973), pp 295
- [8] C.G. Pantano and T.E. Madey, *Appl. Surf. Sci.*, **7** (1981) 115
- [9] O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, « *Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes : Application to silicon gate etch processes* », *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 553 (2004)
- [10] H. Paqueton, J. Ruste, A. Bouquillon « *la microscopie électronique à balayage* », 2006  
<http://www.techniques-ingenieur.fr>



# Chapitre III

---

## *La chimie de gravure : SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr*

La gravure profonde du silicium doit respecter des critères bien précis en termes de vitesse de gravure, de sélectivité, et d'anisotropie. Or les problèmes rencontrés pour le développement de tels procédés sont relativement différents de ceux des procédés destinés à la gravure de grille de transistors. Etant le premier à étudier ce type de procédé au laboratoire, il a fallu mener une étude préliminaire pour balayer les meilleures conditions et stratégies à adopter pour respecter le cahier des charges très précis d'un procédé de gravure profonde (Cf. Section I.5). Les premiers mois de cette thèse ont été consacrés à la sélection de l'intégration, soit de la chimie de gravure la plus encourageante, de la stratégie de masquage, ainsi que celle du conditionnement du réacteur. La description de cette étude préliminaire est traitée dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie de ce chapitre concerne une étude plus approfondie de la chimie de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr sélectionnée pour la gravure profonde des cavités en silicium. L'influence des différents paramètres plasma (tels le rapport des flux de gaz, la puissance source, puissance d'autopolarisation, pression...) sur les cinétiques de gravure verticales et latérales a été étudiée. Finalement afin d'appréhender les mécanismes de gravure et de formation de couches de passivation lors de l'utilisation de la chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr en gravure de cavités en silicium, des analyses par XPS ont été réalisées.



## ***III.1 Le Choix de l'intégration***

### ***III.1.1 Le Choix de la chimie***

Pour la gravure du silicium, divers gaz halogénés sont identifiés et documentés dans la littérature. Néanmoins, chaque gaz joue un rôle particulier lors du procédé de gravure. Certains gaz halogènes, ceux contenant du fluor par exemple, permettent d'obtenir des vitesses de gravure importantes, au détriment des profils isotropes. D'autres permettent d'obtenir des gravures anisotropes en favorisant la formation d'une couche de passivation sur les flancs des structures pendant la gravure. Or un des plus importants critères à respecter pour le développement d'un procédé de gravure profonde est l'obtention de vitesses de gravure de silicium élevées (supérieures à  $3\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Dans le chapitre I nous avons montré que le meilleur moyen d'y parvenir est d'utiliser des chimies de gravure à base de fluor, très réactif vis-à-vis du silicium. Par conséquent nous nous sommes orientés sur des chimies à base de  $\text{SF}_6$ , gaz fluoré disponible sur notre réacteur de gravure. En outre, nous avons également mentionné qu'une gravure à base de fluor seul ne pouvait conduire à l'anisotropie (ou à très basse température) puisque le fluor radicalaire entraîne inévitablement une attaque isotrope. Ainsi il faut y ajouter un gaz passivant, qui peut être un gaz polymérisant (tel un fluorocarbène) ou un gaz qui permet de coller les produits de gravure du silicium sur les flancs des motifs ( $\text{O}_2$ ). Parmi les gaz polymérisants présents dans notre réacteur, nous disposons de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  et de  $\text{BCl}_3$ . Nous avons donc étudié le potentiel de mélanges de gaz tels que le  $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$ , le  $\text{SF}_6/\text{BCl}_3$  et le  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  pour obtenir des vitesses de gravure élevées du silicium et des profils de gravure anisotropes. Les autres paramètres plasma choisis pour cette étude préliminaire sont semblables pour toutes les chimies étudiées : puissance source de 1000W, puissance d'autopolarisation : 150W, et pression : 25mTorr.

Un autre critère non négligeable est la sélectivité de gravure vis-à-vis du masque. Au cours de cette étude nous avons principalement le choix entre un masque résine dont l'épaisseur maximale est de  $3.2\mu\text{m}$ , et un masque oxyde pouvant être déposé jusqu'à des épaisseurs de  $2\mu\text{m}$ . Par conséquent pour réaliser des gravures profondes dans le silicium jusqu'à des profondeurs de  $25\mu\text{m}$ , il nous faut obtenir au moins des sélectivités de 8 avec un masque résine et de 13 avec un masque  $\text{SiO}_2$ .

Nous nous sommes principalement basés sur ces deux critères (vitesses de gravure du silicium et sélectivité importantes) pour sélectionner la chimie de gravure que nous allons par la suite étudier pour l'optimisation du procédé de gravure profonde. Dans ce chapitre les vitesses de gravure verticales seront notées « *E.R* » (pour « *Etch Rate* »).

#### ***III.1.1.1 La chimie de gravure $\text{SF}_6/\text{BCl}_3$***

Le  $\text{BCl}_3$  est habituellement utilisé pour la gravure des matériaux III-V comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'aluminium et également pour la gravure de  $\text{HfO}_2$ . Pour ce dernier cas, le  $\text{BCl}_3$  est utilisé pour assurer une sélectivité infinie vis-à-vis du silicium ou du  $\text{SiO}_2$  sous-jacent. En effet, le bore est réactif vis-à-vis des liaisons Hf-O alors qu'il permet d'initier un dépôt de polymère  $\text{BCl}_x$  sur les surfaces de silicium à partir de liaisons Si-B. Nous avons réalisé des gravures profondes du silicium en utilisant et en faisant varier les rapports des chimies  $\text{SF}_6/\text{BCl}_3$ . Les vitesses de gravure verticales des cavités de  $5\mu\text{m}$  de diamètre sont données Figure 3.1.a, et les expérimentations ont été réalisées en utilisant les deux stratégies de masquage, à savoir un masque dur en  $\text{SiO}_2$  et un masque résine.

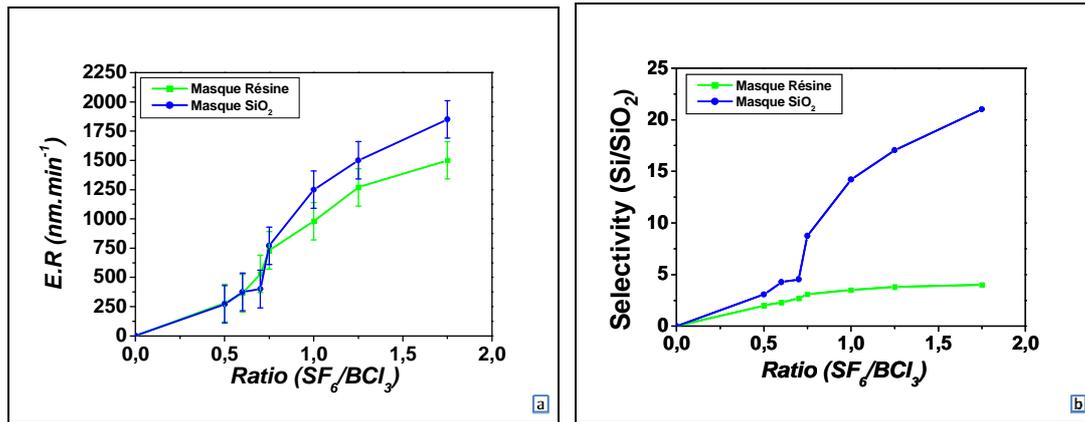


Figure 3.1: Vitesses verticales de gravure des cavités (a) et sélectivités (b) en fonction du rapport  $SF_6/BCl_3$  et de la stratégie de masquage

Les résultats expérimentaux illustrent que les cinétiques de gravure verticale augmentent naturellement avec le rapport  $SF_6/BCl_3$  de  $300nm \cdot min^{-1}$  à  $1875nm \cdot min^{-1}$  respectivement des rapports de 0.5 à 1.5 (Cf. Fig.3.1.a). Elles restent cependant inférieures aux  $3000nm \cdot min^{-1}$  visées par le cahier des charges. Augmenter le flux de  $SF_6$  permet d'accroître les cinétiques de gravure verticales pour ces deux types de masquage. Néanmoins dans le cadre de l'utilisation d'un masque en  $SiO_2$ , augmenter le rapport flux de  $SF_6$  conduit à l'augmentation de la sélectivité (Silicium/ $SiO_2$  : maximale lors de ces expérimentations de 21) ainsi qu'à l'isotropie (Cf. Fig.3.1.b et Fig.3.2).

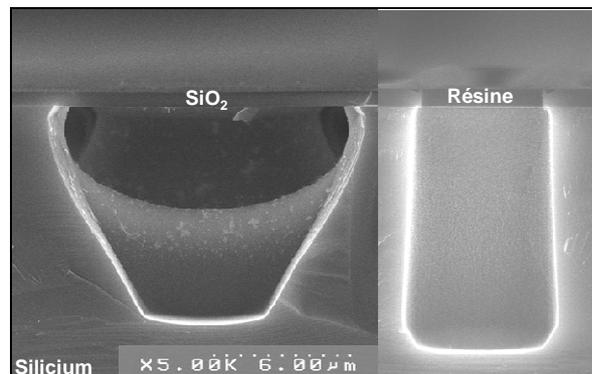


Figure 3.2: Profils de gravure pour un rapport  $SF_6$  sur  $BCl_3$  de 1.18 ( $SiO_2$ ) et 1.6 (Résine) ( $\varnothing 5\mu m$ )

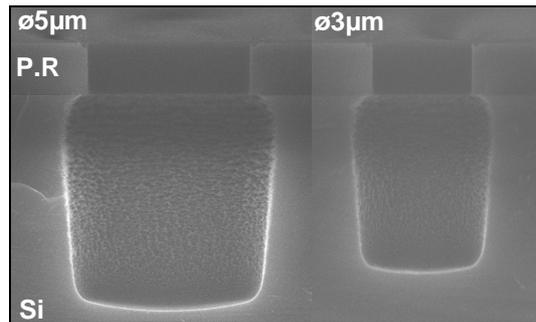
Dans le cadre de l'utilisation d'un masque en résine, les profils sont certes anisotropes cependant les vitesses verticales de gravure (Cf. Fig.3.1.a) et les sélectivités (Silicium/Résine) sont médiocres (maximale de 4, Cf. Fig.3.1.b). Par conséquent, ces deux stratégies de masquage ne présentant pas de bons compromis entre forte sélectivité et anisotropie, cette chimie de gravure a été délaissée au profit d'une autre chimie, le mélange gazeux  $SF_6/CH_2F_2$ .

### III.1.1.2 Les chimies de gravure $SF_6/CH_2F_2$

Comme nous l'avons évoqué précédemment les gaz fluoro-carbonés sont utilisés en gravure profonde, notamment lors des étapes de passivation utilisées pendant le procédé de gravure Bosch<sup>TM</sup> (Cf. Section I.4.2.1). Lors de cette étape, une couche de polymère de type  $C_xF_y$  est redéposée sur les flancs des structures protégeant le silicium de la réaction avec les radicaux fluors lors de l'étape de gravure (en  $SF_6$ ). Nous avons entrepris de réaliser des expérimentations

en introduisant ce type de gaz réactif et passivant, où nous avons utilisé un masque résine initial de  $3.2\mu\text{m}$  d'épaisseur, car cette chimie est connue pour accorder des sélectivités (Silicium/  $\text{SiO}_2$ ) très médiocres (de l'ordre de 1 : Cf. Thèse de *Olivier Luere*). Cette expérience a donc été réalisée dans les conditions suivantes :

- Débits de gaz :  $\text{SF}_6$  : 40sccm,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  : 40sccm
- Puissance source 1000 W, puissance d'autopolarisation de 150W
- Temps de gravure : 300s, Pression : 25mTorr
- Température du substrat :  $50^\circ\text{C}$



*Figure 3.3: Gravure plasma en  $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$*

Les caractérisations par microscopie électronique à balayage montrent des profils isotropes, la génération d'« ARDE » (Cf. Chap.I) ainsi qu'une rugosité de flancs très importante (Cf. Fig.3.3). La vitesse de gravure du masque en résine est de  $320\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et celle du silicium de  $1160\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  (exemple pour un diamètre de via de  $5\mu\text{m}$ ), par conséquent la sélectivité (Silicium/Résine) est très médiocre et ne dépasse pas 3.6. C'est pour cette même raison que l'étude à l'aide du mélange  $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$  a été abandonnée. Il est éventuellement possible d'accentuer les cinétiques verticales de gravure en augmentant le  $\text{SF}_6$ , néanmoins avec une aggravation de l'isotropie de gravure. Nous avons alors testé en complément du  $\text{SF}_6$ , le gaz permettant de former des couches de passivation assez importantes pour éviter l'isotropie, en l'occurrence l' $\text{O}_2$ .

### **III.1.1.3 La chimie de gravure $\text{SF}_6/\text{O}_2$**

Dans le cadre de notre pré-étude, l'ajout d' $\text{O}_2$  a été utilisé pour contrôler l'anisotropie et permettre de former de fines couches  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  [1-4] sur les flancs des structures (Cf. Chap.I). Néanmoins, une gravure lente de cette couche par les radicaux fluors, peut à nouveau aboutir à une gravure latérale (« undercut », « bowing ») qui se traduit par une perte d'anisotropie. L' $\text{O}_2$  permet certes d'ajuster l'anisotropie de la gravure, mais en contrepartie réduit aussi considérablement les cinétiques de gravures verticales (Cf. Fig.3.4). La compétition entre les atomes d'O et les atomes de F a lieu surtout au fond des structures où la couche de passivation est pulvérisée par le bombardement ionique. L'étude de ce mélange gazeux, fixé pour un débit total de 90sccm, a été réalisée à une température de  $5^\circ\text{C}$  (DPS 200mm) avec l'utilisation d'un masque en  $\text{SiO}_2$  de  $1\mu\text{m}$  d'épaisseur, dans les conditions suivantes :

- Débits de gaz :  $\text{SF}_6$  : 10 à 30sccm,  $\text{O}_2$  : 60 à 80sccm
- Puissance source : 1000 W, Puissance d'autopolarisation : 150W

- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 200s

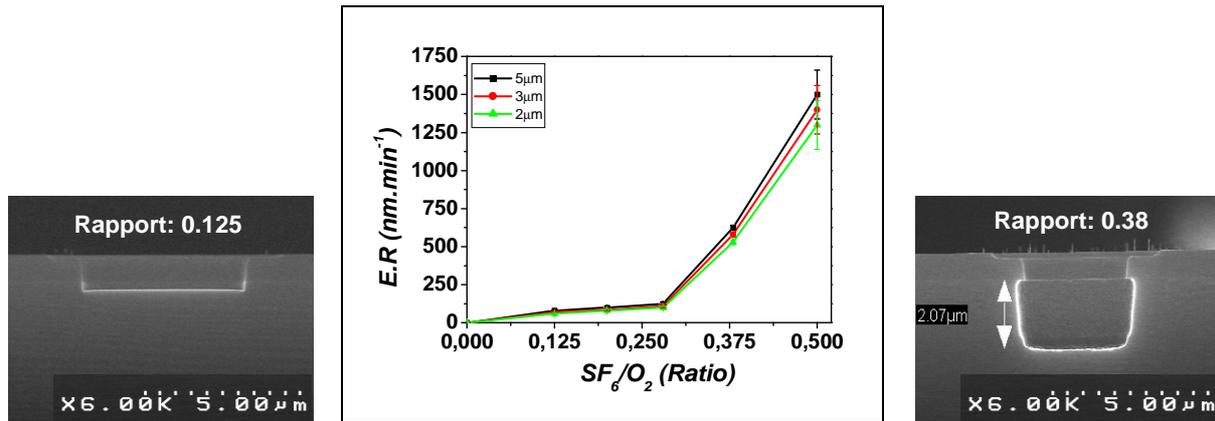


Figure 3.4: Influence du rapport SF<sub>6</sub> sur O<sub>2</sub> sur les cinétiques de gravures verticales

Pour de faibles rapports de F-sur-O, les profils sont anisotropes cependant avec des sélectivités (Silicium/SiO<sub>2</sub>) et des cinétiques verticales de gravures extrêmement faibles. Puis en augmentant ce même rapport, soit pour un rapport compris entre 0.38 et 0.5 (Cf. Fig.3.4), les sélectivités (de 9 à 20), les cinétiques de gravures verticales (comprises entre 600nm.min<sup>-1</sup> et 1500nm.min<sup>-1</sup>) et latérales sont importantes. La gravure sous le masque (« undercut ») devient également considérable en raison d'une fine couche de passivation sur les flancs des structures, voir même de l'absence de couche de passivation. Les diverses expérimentations de gravure pour la chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> permettent d'obtenir des sélectivités (Silicium/SiO<sub>2</sub>) acceptables (~20), des profils présentant une certaine anisotropie, malgré une gravure latérale localisée au sommet de la structure. Cependant les cinétiques de gravures restent faibles, c'est pourquoi l'introduction au mélange gazeux SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, d'un troisième gaz halogène comme le Cl<sub>2</sub> ou l'HBr a été envisagée.

#### a) La chimie de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>

Le Cl<sub>2</sub> comme pour Gomez et al. [5], est ajouté au SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> [5] afin d'accroître la vitesse de gravure verticale par la formation d'espèce volatiles SiCl<sub>4</sub>, en plus des SiF<sub>4</sub> formées par la réaction du silicium avec le SF<sub>6</sub>. En outre, l'ajout de ce gaz a pour rôle d'augmenter l'anisotropie grâce à la formation éventuelle d'espèces du type SiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> sur les flancs des structures. Les quelques gravures en SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>, ont été accomplies dans les mêmes conditions de gravure que précédemment avec un flux total de gaz de 120sccm, et un temps de gravure de 300s avec un masque en résine de 3.2µm d'épaisseur

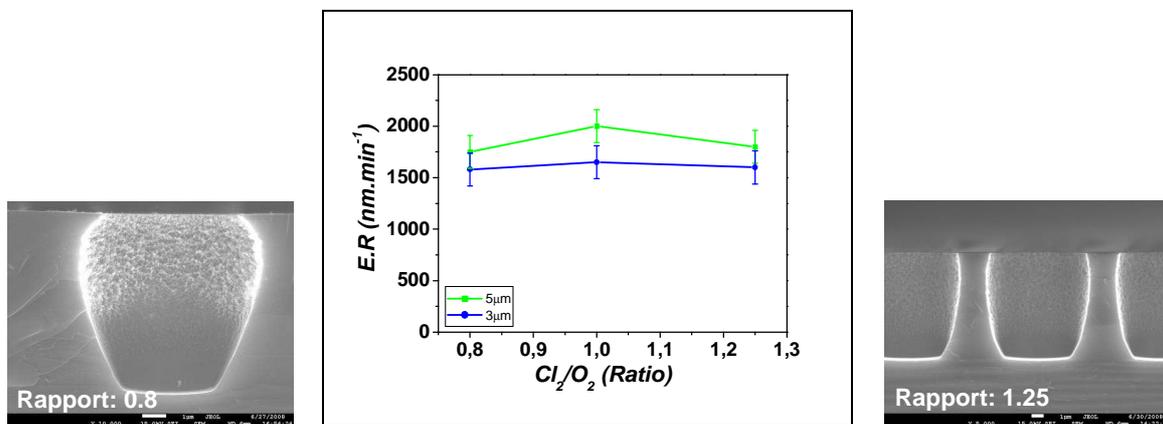


Figure 3.5: Influence du rapport Cl<sub>2</sub> sur O<sub>2</sub> sur les cinétiques de gravures verticales

Les résultats montrent qu'ajouter du  $\text{Cl}_2$  à la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  accroît la gravure latérale du silicium sous le masque. Le fluor conduit à une consommation de la couche de passivation  $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$  sur les flancs du silicium et à la génération de profils de gravure arrondis présentant un fond plat. En d'autres termes, l'ajout de chlore augmente légèrement la vitesse de gravure verticale (comparé à la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ) (Cf. Fig.3.5), cependant au détriment de l'anisotropie de gravure et de la sélectivité (Silicium/Résine) qui est de 2.5 pour ces trois expérimentations. C'est pourquoi les études à base de  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{Cl}_2$  n'ont pas été poursuivies.

D'autres gaz ont également fait l'objet d'une étude tel le  $\text{CF}_4$  ou l'argon, mais sans succès. Dans le cas de l'ajout d'Ar, les cinétiques de gravure verticales sont considérablement réduites avec apparition de « *micromasking* ». Lors de ces expériences le masque étant en  $\text{SiO}_2$ , les ions  $\text{Ar}^+$  conduisent à une pulvérisation de celui-ci. Ainsi une quantité non négligeable d'oxygène est relâchée dans la phase gazeuse, déstabilisant l'équilibre fluor/oxygène arrivant au fond des cavités. Enfin un dernier gaz complémentaire au mélange gazeux  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  a été envisagé, l'HBr afin de déterminer si celui-ci pouvait avoir un rôle quant à l'augmentation de la sélectivité, de la passivation et donc de l'anisotropie.

### **b) La chimie de gravure $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$**

Depuis peu, l'utilisation de la chimie du Brome a soulevé un intérêt considérable, pour la gravure du SiGe [6], de l'InP et du silicium. Le Brome est très performant en ce qui concerne la gravure du silicium puisqu'il ne contribue pas à la gravure très chimique du silicium. Il contribue à former des produits de gravure peu volatils du type  $\text{SiO}_x\text{Br}_y$  qui se redéposent sur les flancs du silicium et permet d'accroître de manière significative la sélectivité par rapport à un masque dur en  $\text{SiO}_2$ , c'est notamment pour cette raison que l'HBr est largement utilisé pour la gravure de la grille des transistors CMOS.

Dans les années 2000, *Kwang et al.* [7-8], sont les premiers à avoir utilisé cette chimie pour graver des structures à fort facteur d'aspect dans le silicium. Puis en 2005, *Gomez et al.* [5], utilisent l'HBr en complément au mélange gazeux  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  pour la gravure de faible diamètre de cavités et démontrent que chaque gaz joue un rôle spécifique dans les mécanismes de gravure et de passivation. En effet dans ce plasma, le  $\text{SF}_6$  produit des radicaux  $\text{F}^*$  très réactifs vis-à-vis du silicium qui permettent d'obtenir des vitesses de gravure élevées. L'oxygène contribue à la couche de passivation et l'HBr à la gravure verticale du silicium en formant des produits de gravure du type  $\text{SiO}_x\text{Br}_y$  qui alimente la formation d'une couche de passivation au fond et sur les flancs des structures en silicium. Le Brome occupe des sites d'adsorption à la surface du silicium et de l'oxyde, ce qui permet de diminuer la vitesse de gravure du masque dur  $\text{SiO}_2$  et la cinétique de gravure latérale du silicium.

La figure 3.6 présente une gravure de cavité à travers le silicium réalisée en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ . Comparée aux chimies précédemment étudiées dans ce chapitre, les performances obtenues sont honorables : la vitesse de gravure verticale du silicium est de  $2940\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , la sélectivité (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) de 36, et « *l'undercut* » est acceptable.

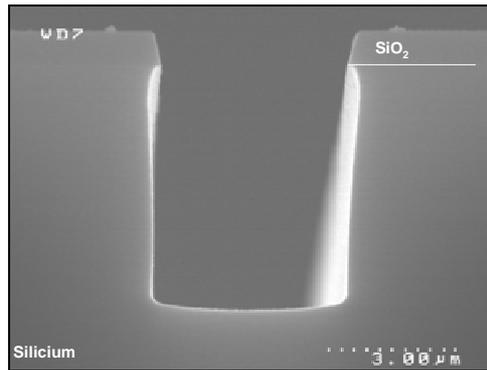


Figure 3.6: exemple de profils pouvant être obtenu en plasma de  $SF_6/O_2/HBr$  (cavité de  $5\mu m$  de diamètre)

Par conséquent cette thèse s'est orientée sur le choix du développement de la chimie  $SF_6/O_2/HBr$ . Cependant avant le développement d'un tel procédé, une stratégie de masquage et de conditionnement avant la gravure profonde du silicium a été étudiée, c'est l'objet de la partie suivante.

### III.1.2 Stratégie de masquage

Différentes stratégies de masque de gravure ont été envisagées dans le cadre de cette thèse afin d'optimiser les meilleures sélectivités de gravure : l'utilisation de masques organiques ou d'oxyde de silicium. Dans le cas du procédé Bosch<sup>TM</sup>, l'utilisation d'un masque en résine est la plus fréquente. Par conséquent, dans un premier temps nous avons débuté notre analyse par l'utilisation de ce masque organique à l'aide de la chimie  $SF_6/O_2/HBr$ .

#### III.1.2.1 Utilisation d'un masque en résine

Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé les masques exploitant la photolithographie « TUBA », c'est-à-dire constitués de résine de type MG225 d'une épaisseur de  $3.2\mu m$  (de type lithographie optique à la longueur d'onde  $248\text{ nm}$ ). Les gravures ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Débits de gaz :  $SF_6$  : 30sccm,  $O_2$  : 30 à 60sccm,  $HBr$  : 30sccm
- Puissance source : 1000W, Puissance d'autopolarisation : 150W
- Pression : 25 mTorr, Temps de gravure : 300s

Les résultats ont montré qu'avec un masque résine il était difficile de combiner des vitesses de gravure élevées du silicium, de bonnes sélectivités (Silicium/Résine) et une bonne anisotropie de gravure. En effet, les radicaux oxygène présents dans la phase gazeuse sont consommés par le masque en résine, et ne sont donc plus disponibles pour la protection des flancs du silicium. Les profils sont généralement isotropes (Cf. Tab.3.1) et présentent une rugosité de flancs importante. Cependant pour obtenir des profils anisotropes (Cf. Tab.3.1), augmenter l'apport d'oxygène est une solution, néanmoins au détriment de vitesses de gravure verticales du silicium et de la sélectivité par rapport au masque résine.

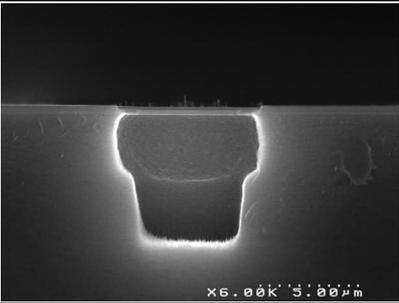
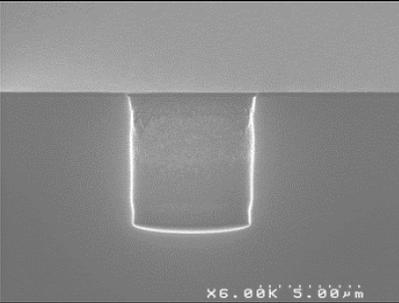
Concentration en oxygène	Faible concentration d'O <sub>2</sub> (30Scm)	Forte concentration d'O <sub>2</sub> (60Scm)
Profils de gravure (Ø 5µm)		
Profils	Isotropes	Anisotropes
Vitesse de gravure du silicium	1540nm.min <sup>-1</sup> ±160nm	1380nm.min <sup>-1</sup> ±160nm
Vitesse de gravure de la résine	400nm.min <sup>-1</sup>	595nm.min <sup>-1</sup>
Sélectivité	3.8	2

Tableau 3.1: Influence de la concentration d'oxygène dans le plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr lors de la gravure du silicium avec un masque en résine (Ø5µm)

Afin de mettre en évidence l'influence de la présence de carbone sur les profils de gravure isotropes, les motifs de résine sont réalisés sur un masque dur en oxyde de silicium (Cf. Fig.3.7) qui est lui-même déposé sur le substrat en silicium. Après avoir « ouvert » le masque dur à l'aide d'un plasma fluorocarbure, le silicium est gravé en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr avec une épaisseur résiduelle de résine toujours en place (de 2.65µm). La figure 3.7 montre que lorsque la résine est présente, la gravure latérale est importante et les profils isotropes. Dès lors que le masque organique est complètement consommé (pour un temps compris entre 60s et 120s), et que la gravure se poursuit avec le masque dur (SiO<sub>2</sub>), les profils présentent de l'anisotropie. Cela démontre l'influence néfaste du masque en résine (et donc de la présence du carbone) sur les profils de gravure, car celui-ci consomme l'oxygène présent en phase gazeuse indispensable à la passivation des flancs des structures.

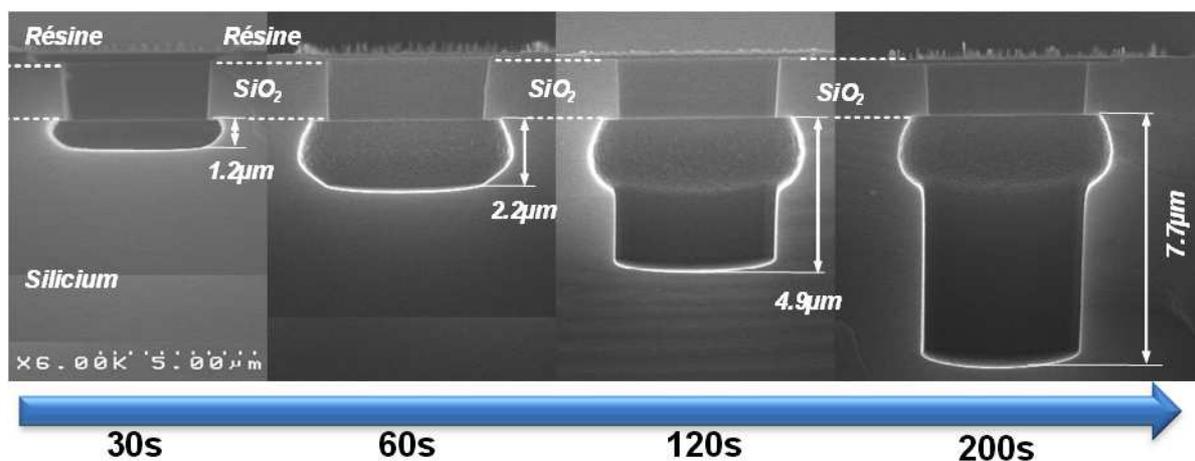


Figure 3.7: Evolution des profils en fonction du temps de gravure (masque résine + oxyde) (Ø5µm)

Suite à ces différentes expérimentations présentant des sélectivités (Silicium/Résine) et des profils médiocres en raison du « loading » de l'oxygène par la résine, l'utilisation du masque en

résine a été abandonnée. La stratégie de masquage s'est donc portée sur l'utilisation de masque dur et plus particulièrement en  $\text{SiO}_2$ .

### ***III.1.2.2 Utilisation d'un masque en $\text{SiO}_2$***

De nombreuses études traitant la gravure profonde du silicium utilisent un masque dur en oxyde de silicium [3-4-5-10]. Des expérimentations ont été réalisées dans la première partie de cette thèse dans une plateforme de gravure 200mm, puis dans la seconde partie dans une plateforme 300mm. Dans ces deux cas, des procédés d'ouverture de masque en  $\text{SiO}_2$  ont été développés. En outre, dans la première partie de cette thèse deux réacteurs de gravure 200mm de type ICP et CCP (Cf. Chap.II) ont également été utilisés afin d'ouvrir ce masque dur. La partie suivante est consacrée aux différentes ouvertures de masque en oxyde de silicium à l'aide de ces divers réacteurs de gravure. Les premières expérimentations lors de l'utilisation d'un masque en oxyde de silicium ont montré qu'il était possible d'obtenir des vitesses de gravure verticales du silicium supérieures à  $2000\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et également des sélectivités (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) de l'ordre de 20 (soit comparé à des gravures réalisées avec un masque organique, des vitesses de gravure du silicium 2 fois plus importantes et des sélectivités 4 à 10 fois plus importantes).

### ***III.1.3 Optimisation de l'ouverture du masque dur ( $\text{SiO}_2$ )***

#### ***III.1.3.1 Développement du procédé de gravure dans la plateforme « 200mm »***

Le développement des divers procédés réalisés dans la plateforme de gravure 200mm a été accompli à travers une résine de  $3.2\mu\text{m}$  d'épaisseur déposée sur un masque en oxyde de silicium épais de  $2\mu\text{m}$ . Dans un premier temps, seul le réacteur de type ICP, non dédié à ce type de gravure a été utilisé (en raison d'une longue maintenance sur le réacteur CCP utilisé par la suite).

##### ***a) Dans le réacteur de gravure de type ICP***

Les gravures de masque exécutées dans le réacteur ICP en chimie  $\text{CF}_4$  (plasma utilisé pour éliminer les oxydes natifs), ont montré qu'il était peu aisé de contrôler les sélectivités de gravure (Cf. Tab.3.2). En effet tout d'abord la sélectivité  $\text{SiO}_2$ /Résine est de l'ordre de 2, car les cinétiques verticales de la résine et du masque sont respectivement de  $90\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et de  $160\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  (Cf. Tab.3.2). En outre, cette chimie de gravure ne permet pas d'assurer un arrêt de la gravure sélectif vis-à-vis du silicium (Cf. Tab.3.2). La consommation du silicium au fond des structures dépend de l'ouverture des cavités : alors que la gravure du masque dur en  $\text{SiO}_2$  s'achève dans les cavités de faibles diamètres, environ  $400\text{nm}$  de silicium sont déjà consommés dans les cavités de plus grandes dimensions (Cf. Tab.3.2). Cette consommation du silicium peut s'avérer critique pour la suite du procédé et à conduire à la formation prématurée de la gravure latérale sous le masque dur (« *undercut* »).

A la fin de la première année de thèse un réacteur de gravure de type CCP, habituellement dédié à la gravure de l'oxyde a été mis à disposition, et un nouveau procédé de gravure a donc été développé afin d'obtenir une sélectivité importante.

### ***b) Dans le réacteur de gravure de type CCP***

L'utilisation du réacteur de gravure de type CCP, dédié à la gravure des oxydes a permis d'une part d'accroître la sélectivité SiO<sub>2</sub>/Résine qui est de l'ordre de 3 (Cf. Tab.3.2) ainsi que la sélectivité Silicium/SiO<sub>2</sub> (Cf. Tab.3.2) (consommation du silicium d'une centaine de nanomètres). En effet les vitesses de gravure respectivement de la résine et de l'oxyde de silicium sont de 115nm.min<sup>-1</sup> et de 333nm.min<sup>-1</sup> (Cf. Tab.3.2). Ce procédé plus rapide que le procédé précédent est utilisé dans les conditions de gravures suivantes :

- Débit de gaz : C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>: 20sccm, Ar: 500sccm, O<sub>2</sub>: 5sccm
- Puissance: 1500W, champ magnétique 30Gauss
- Pression : 50mTorr, Temps de gravure : 360s

Cependant afin d'améliorer les diverses sélectivités, le procédé ci-dessus à été optimisé. C'est-à-dire que d'une part, le temps de gravure a été réduit (à 280s) et une étape de sur-gravure (de 20s) a été introduite en augmentant le flux de gaz C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> et en supprimant l'oxygène (Cf. Tab.3.2). La sélectivité SiO<sub>2</sub>/Résine est à nouveau améliorée (~3.6) et celle du silicium également (~20nm). Par conséquent c'est ce dernier procédé de gravure qui a été utilisé dans la suite de ce chapitre. Toutefois lors de l'utilisation de substrat de 300mm, un nouveau procédé d'ouverture de masque dur a été développé.

### ***III.1.3.2 Développement du procédé de gravure dans la plateforme « 300mm » : « CCP »***

Dans le cadre de gravure sur substrats 300mm, nous ne disposons que d'une épaisseur de résine de 570 nm pour graver un masque dur en oxyde de 1.1 µm (ayant un taux d'ouverture de 1%), soit une sélectivité de 1:2 est nécessaire (Cf. Tab.3.2). Ce procédé a été développé sur la plateforme Lam<sup>TM</sup> du Leti disposant d'un réacteur CCP de type Flex<sup>TM</sup> et réalisé à partir d'une chimie de C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/O<sub>2</sub>. Les vitesses de gravures de la résine et du masque dur sont respectivement de 114nm.min<sup>-1</sup> et de 220nm.min<sup>-1</sup>, soit une sélectivité SiO<sub>2</sub>/Résine de l'ordre de 2 (Cf. Tab.3.2). Cependant, dans ces conditions, la résine est complètement consommée lors de la gravure de l'oxyde.

### **Résumé des différents procédés de gravure du masque dur**

Le tableau 3.2 illustre les différentes ouvertures de masque dur en SiO<sub>2</sub> réalisées au cours de cette thèse. Les caractéristiques sont très différentes et les avantages à « ouvrir » les cavités dans des réacteurs de type CCP sont évidents (meilleures sélectivités SiO<sub>2</sub>/Résine, Silicium/SiO<sub>2</sub>, vitesse de gravure de l'oxyde plus rapide).

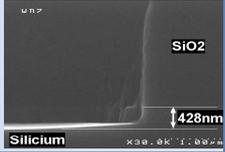
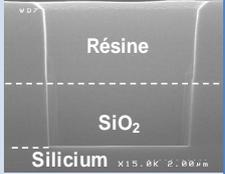
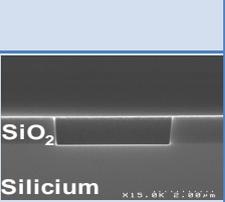
Réacteur de gravure et type de plateforme	Épaisseur de résine / Épaisseur de SiO <sub>2</sub>	Gaz utilisés lors de la gravure	Temps de procédé (s)	Vitesse de gravure de la SiO <sub>2</sub> / Résine (nm.min <sup>-1</sup> )	Sélectivité (SiO <sub>2</sub> /Résine)	« Sur-gravure » éventuelle dans le silicium (nm)	Profils de gravure (Ø5µm)
Procédé ICP (200mm)	3.2µm / 2µm	CF <sub>4</sub>	750s	160 / 90	1.8	300-430	
Procédé CCP (200mm)		C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	360s	333 / 115	2.9	80-100	
Procédé CCP (200mm) avec Etape de sur gravure			280s + 20s	400 / 110	3.6	~20	
Procédé CCP (300mm)			300s	220 / 114	1.9		

Tableau 3.2: Résumé des caractéristiques de gravure du masque dur suivant le réacteur de gravure utilisé

Après l'ouverture du masque dur dans les différents réacteurs et afin d'éliminer tous résidus de résine, un plasma d'oxygène est ensuite réalisé (à faible énergie de bombardement afin de ne pas oxyder le silicium présent dans les cavités). Cette étape a été réalisée en utilisant la technique de détection de fin d'attaque (décrite dans le Section II.2), la spectroscopie d'émission optique.

Un autre aspect important à considérer lors du développement de procédés de gravure est le choix du conditionnement des parois du réacteur décrit ci-après.

### III.1.4 Stratégie de conditionnement des parois du réacteur

Les espèces provenant des produits de réaction ou de la dissociation des gaz de gravure interagissent avec les parois du réacteur. De ce fait au cours du procédé, il se forme des dépôts sur les parois du réacteur. Lors du changement de la nature des parois, une modification de la densité de radicaux et des performances du procédé peut alors se produire, conduisant à une éventuelle dérive des procédés. La mise en place d'une stratégie de conditionnement des parois peut permettre d'obtenir une bonne reproductibilité des procédés de gravure, notamment lors de la gravure d'empilements complexes [11-12]. Il faut également prendre conscience que la formation de dépôts sur le toit du réacteur peut influencer également l'efficacité du couplage inductif. Lors de la gravure d'un matériau, les produits de gravure peu volatils pulvérisés collent avec une forte probabilité de collage sur les parois du réacteur. Les parois des réacteurs de gravure produisent et consomment des radicaux, et donc contribuent très largement à la chimie

du plasma. Le taux de ces réactions dépend de la nature et de la température des parois, et peut influencer la reproductibilité du procédé d'un substrat à l'autre.

L'influence des parois sur les chimies de procédé plasma a été mis en évidence dans diverses études [13-14]. La littérature traite également de la possibilité de maintenir des conditions de gravures reproductibles en nettoyant les parois du réacteur entre chaque substrat gravé. Après gravure du matériau, les parois du réacteur de gravure doivent être nettoyées à l'aide d'un plasma adapté, généralement via un plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  pour éliminer les dépôts par exemple de type  $\text{SiOCl}_x$  (breveté en 2007 par *Singh et al.* [15], pour la gravure du polysilicium).

L'industrie de la microélectronique privilégie actuellement l'utilisation de parois conditionnées de type carbonées (breveté en 2006 par *Deshmukh et al.* [16]) ou  $\text{SiOCl}_x$  afin d'éviter toute dérive de procédé [17]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons voulu définir la meilleure stratégie de conditionnement des parois du réacteur pour de bonnes performances du procédé de gravure profonde. Nous avons comparé l'influence de différents types de parois : parois propres (obtenues après un procédé de nettoyage en chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ), parois « carbonées » et parois «  $\text{SiOCl}_x$  » sur les cinétiques de gravure et les profils des cavités en silicium. Les dépôts sur les parois de réacteurs sont obtenus dans les conditions suivantes :

➤ Parois de type carbonées (Cf. Fig.3.8):

- Débit de gaz :  $\text{HBr}$ : 200sccm,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ : 30sccm (ou autre gaz fluoro-carbonés)
- Puissance 500W, puissance de la polarisation de 0W
- Pression : 10mTorr, Temps de gravure : 300s sur substrat silicium

La vitesse de dépôt mesurée par ellipsométrie est de l'ordre de  $12\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

➤ Parois de type  $\text{SiOCl}_x$  (Cf. Fig.3.8) :

- Débit de gaz :  $\text{O}_2$ : 10sccm,  $\text{Cl}_2$ : 90sccm (ou autre gaz Chloré :  $\text{SiCl}_4$ )
- Puissance 500W, puissance de la polarisation de 150W
- Pression : 4mTorr, Temps de gravure : 100s sur substrat de silicium

Puis, dans ce dernier cas, un renforcement de cette couche est réalisé à l'aide d'un plasma d'oxygène pendant 15s. Les mesures d'épaisseur déposées sur un échantillon flottant indiquent une épaisseur de l'ordre de 37nm soit une vitesse de dépôt de  $22\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les réacteurs de 200mm ne disposant pas de plasma de type  $\text{SiCl}_4$ , la seule façon d'obtenir ce dépôt sur les parois du réacteur de gravure, est de graver du silicium dans un plasma de  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  à forte polarisation du substrat. Les produits de gravure du substrat de silicium sont ainsi redéposés sur les parois du réacteur.

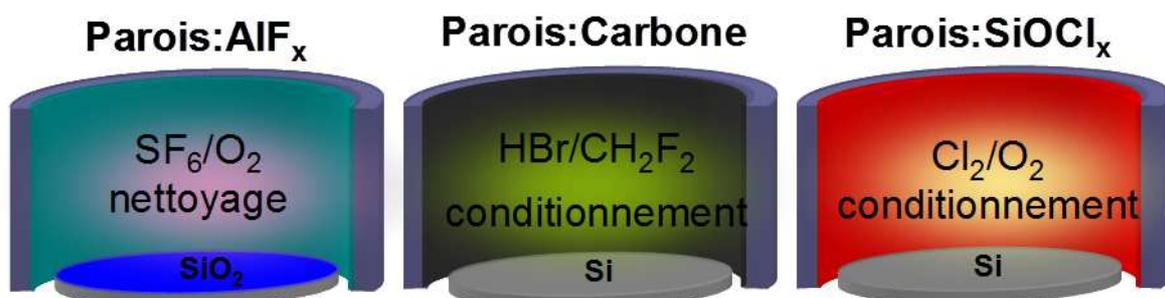
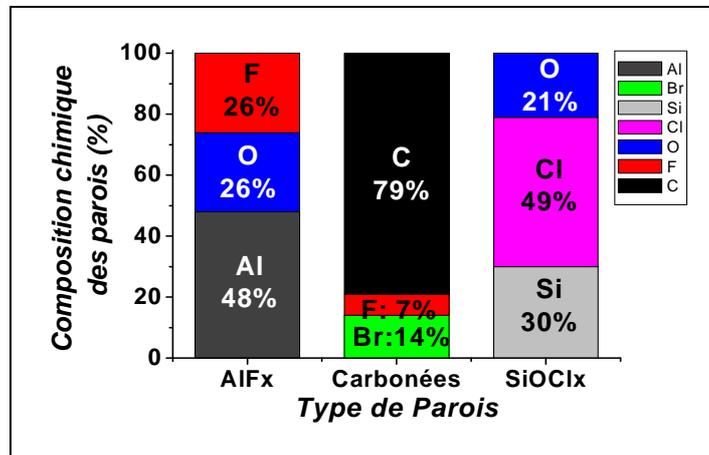


Figure 3.8: Réalisations des parois  $\text{AlF}_x$ , Carbonées et  $\text{SiOCl}_x$

Dans le cadre de l'analyse via la technique de l'échantillon flottant développée en 2004 par *Joubert et al.* [14], au sein du LTM, la nature chimique des parois après ces trois types de conditionnement, peut être déterminée. En plaçant un échantillon d'alumine au potentiel flottant (Cf. Section II.2.4.6) sur le substrat, il est possible de simuler les parois du réacteur et d'analyser leurs compositions chimiques par analyse XPS (Cf. Fig.3.9). Par conséquent nous avons analysé la composition de ces couches avant la gravure en chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr.



*Figure 3.9: Composition chimique des parois lors des conditionnement AlF<sub>x</sub>, Carbonnée et SiOCl<sub>x</sub>*

Les parois dites « propres » sont en fait des surfaces d'alumine fortement fluorées (AlF<sub>x</sub>). La fluorination des parois du réacteur est attribuée aux nettoyages successifs des parois dans des plasmas à base de fluor qui sont réalisés entre chaque gravure afin de retrouver les parois dans l'état initial de la gravure. Dans le cas du conditionnement carboné, les résultats XPS (Cf. Fig.3.9) montrent une couche très riche en carbone, de l'ordre de 80%, ainsi que la présence de brome et de fluor. Cette chimie de conditionnement habituellement utilisée au laboratoire a été optimisée de façon à avoir un minimum de fluor dans la couche déposée, afin que la couche soit d'autant plus résistante au plasma de gravure. Enfin la couche SiOCl<sub>x</sub> (Cf. Fig.3.9) est riche en chlore à hauteur d'environ 50%.

Les gravures des structures ont ensuite été réalisées en chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr pour les conditions de gravures suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 30 à 60sccm ; HBr : 30sccm
- Puissance source : 1000W, Puissance d'autopolarisation : 150W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 30s

Etant donné que les phénomènes de gravures latérales sont créés dès les premières secondes de gravure, il n'est donc pas nécessaire de réaliser une comparaison pour des temps de procédés longs. Les résultats en termes de profils de gravure sont donnés à la figure n°3.10.

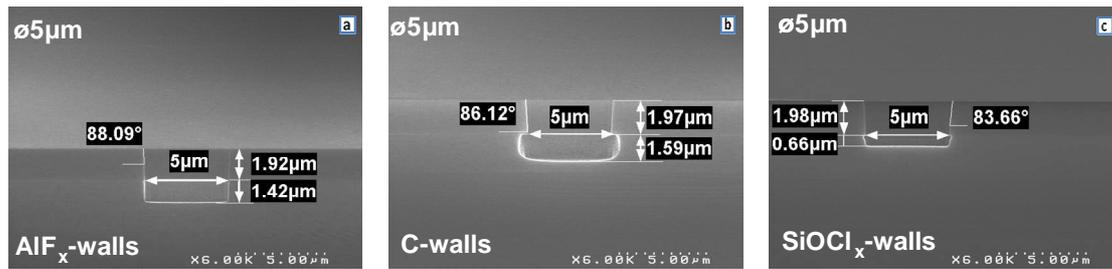


Figure 3.10: Influence du conditionnement sur les profils de gravure ( $\text{Ø}5\mu\text{m}$ )

a : propres, b : carbonées, c :  $\text{SiOCl}_x$

Les résultats obtenus montrent que l'influence des parois carbonées permet d'augmenter légèrement les vitesses de gravure cependant au détriment de l'anisotropie de gravure (Cf. Fig. 3.11). La paroi en carbone consomme fortement l'oxygène de la phase gazeuse, ce qui se traduit par un déficit de passivation sur les flancs des structures, et la formation des profils en forme de « bow ». Ce résultat est cohérent avec les observations déjà mentionnées section III.1.2.1, lorsque la gravure est effectuée avec un masque résine et confirme que l'apport de carbone doit être évité lors de l'utilisation de chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  pour la gravure profonde du silicium

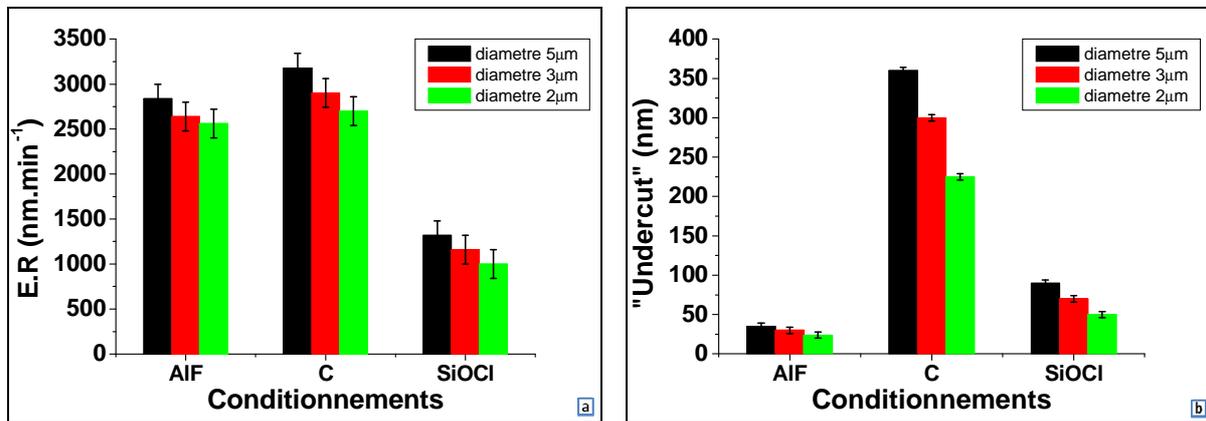


Figure 3.11: Influence du conditionnement sur les cinétiques de gravure (a : verticales ; b : latérales)

Dans le cas des parois  $\text{SiOCl}_x$  (Cf. Fig.3.11), les vitesses de gravure sont nettement plus faibles que dans les autres cas. En effet le conditionnement  $\text{SiOCl}_x$  est gravé très rapidement (également mentionné dans la thèse de *Corinne Duluard*), approximativement à  $30\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , lors de la gravure en  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  et donc le fluor consommé par les parois  $\text{SiOCl}_x$  n'est plus disponible pour la gravure du silicium. De plus les parois  $\text{SiOCl}_x$  étant gravées, celles-ci relâchent une quantité non négligeable d'oxygène dans la phase gazeuse qui contribue également à ralentir les cinétiques de gravure du silicium par formation d'une couche  $\text{SiO}_x$  au fond des structures gravées. La sélectivité (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) est nettement plus importante dans le cas des parois conditionnées  $\text{SiOCl}_x$  ou carbone, du fait de la faible gravure du masque dur. Les sélectivités (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) sont respectivement de 50 en parois carbonées, de 33 pour des parois de type  $\text{SiOCl}_x$ , et de 18 pour des parois de réacteur en  $\text{AIF}_x$ . Le meilleur compromis entre vitesses de gravure élevées et anisotropie est obtenu avec des parois « propres (Cf. Fig.3.10 et 3.11). Néanmoins, il n'est pas à exclure qu'en variant les différents paramètres plasma, il aurait été possible de déterminer des conditions permettant d'obtenir l'anisotropie ainsi que d'importantes sélectivités avec les conditions de parois  $\text{SiOCl}_x$ .

Nos études ont montrées que les parois  $\text{SiOCl}_x$  se gravent relativement vite durant le procédé de gravure profonde en  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ . Afin d'éliminer toute incertitude sur la disparition non contrôlée du dépôt de conditionnement lors de la gravure profonde, la sélection de parois de

type  $AlF_x$  a été adoptée. Cependant, lors de différentes expérimentations, notre procédé de gravure profonde a démontré une extrême sensibilité aux parois du réacteur. En outre, quelques soit la stratégie de conditionnement utilisé ( $AlF_x$  ou  $SiOCl_2$ ), le procédé de gravure semble présenter une non reproductibilité. Les réacteurs que nous utilisons étant dédiés à la recherche, ils sont utilisés par de nombreux utilisateurs, pour des études complexes et très différentes. Maintenir des conditions de parois stables et reproductibles est très difficile, contrairement à ce qu'on observe dans le milieu industriel où chaque machine est dédiée à un procédé fixé, ce qui permet d'assurer une très bonne stabilité de l'équipement. Une étude approfondie aurait été nécessaire pour développer une nouvelle stratégie de conditionnement plus adaptée au procédé de gravure profonde en chimie  $SF_6/O_2/HBr$ , la meilleure solution aurait été de pouvoir dédier notre équipement de gravure à cette étude exclusivement.

Après avoir déterminé que l'utilisation dans notre cas de parois de type  $AlF_x$  est préférable, du moins dans les expérimentations suivantes, nous avons étudié l'influence de la chimie de « *BreakThrough* » ainsi que sa durée.

### III.1.5 Détermination et influence du « *BreakThrough* »

Le « *BreakThrough* » (que nous noterons dans ce manuscrit « *BT* ») est une étape qui est réalisée au préalable de la gravure du matériau. Cette étape est obligatoire dans le cadre de notre étude, et permet d'éliminer l'oxyde au fond des cavités, qui est formé lors de la suppression de la résine par le plasma d'oxygène (le « *stripping* »). Lors de l'élimination des résidus de résine, quelques nanomètres d'oxyde de silicium sont formés aux fonds des cavités et une étape de gravure spécifique très courte permet son élimination. Sans cette étape, deux types de phénomènes peuvent être observés. La gravure du silicium peut ne pas démarrer parce que la couche d'oxyde présente initialement, bloque la gravure. La seconde possibilité est la formation de « *micromasking* » ou de « *black silicon* » (Cf. Section I.3.4.2.c) au fond des structures, altérant de façon significative les cinétiques de gravure (Cf. Fig.3.12).

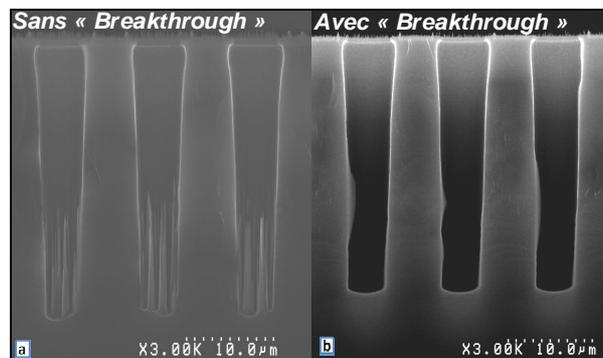


Figure 3.12: Influence du « *BreakThrough* » (a : sans ; b : avec) ( $05\mu m$ )

Au cours de l'optimisation de cette étape incontournable, plusieurs chimies de gravures ont été utilisées, comme le  $Cl_2$ , l'argon et le  $CF_4$ , l'agent gravant le plus classiquement utilisé pour la gravure du  $SiO_2$ . Une étude en fonction du temps de « *BT* » à également été effectuée.

#### III.1.5.1 Chimies de « *BreakThrough* » utilisées

Afin de mettre en évidence l'influence des chimies de « *BT* » utilisées, divers gaz ont été étudiés, et cette étape a été réalisée dans les conditions de gravure suivantes :

« *BreakThrough* » chloré ( $\text{Cl}_2$ ):

- Débit de gaz : 100sccm ; Pression : 20mTorr
- Puissance 500W, puissance de la polarisation de 80W, durant 5s

« *BreakThrough* » argon (Ar):

- Débit de gaz : 100sccm ; Pression : 4mTorr
- Puissance 500W, puissance de la polarisation de 100W, durant 10s

« *BreakThrough* » fluoro-carboné ( $\text{CF}_4$ ):

- Débit de gaz : 70sccm ; Pression : 4mTorr
- Puissance 1000W, puissance de la polarisation de 150W, durant 10s

Les images MEB de la figure 3.13 illustrent les profils de cavités de  $5\mu\text{m}$  de diamètre, gravées durant 30s avec la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  de référence décrite précédemment. La chimie utilisée pendant l'étape de « *BT* » impacte fortement les cinétiques de gravure.

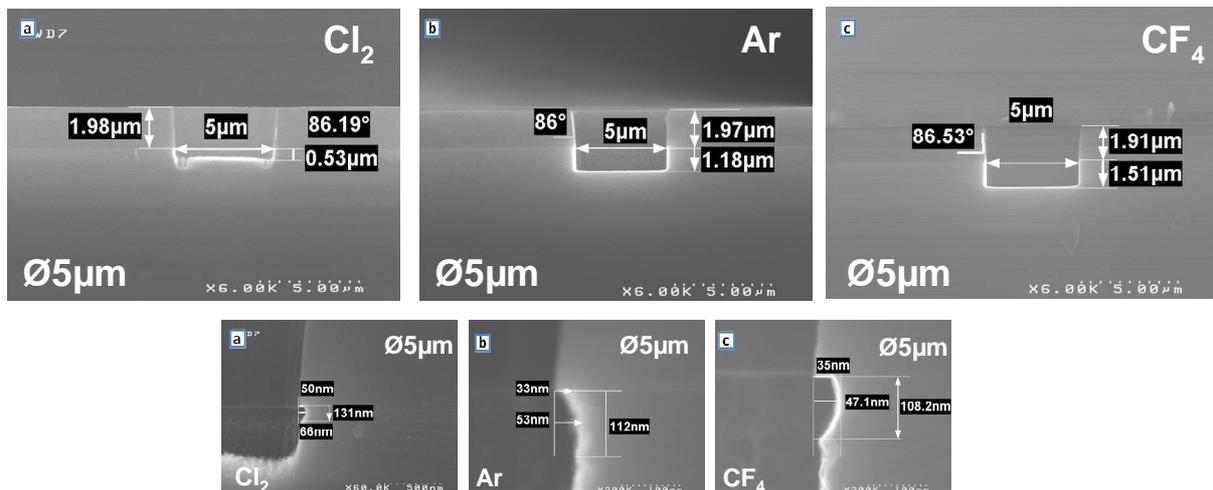


Figure 3.13: Influence de la chimie de « *BreakThrough* » sur les profils (a :  $\text{Cl}_2$  ; b : Ar ; c :  $\text{CF}_4$ ) ( $5\mu\text{m}$ )

Lors de l'utilisation du « *BreakThrough* » en  $\text{Cl}_2$ , la vitesse de gravure verticale après plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  (Cf. Fig.3.14.a) est extrêmement faible : l'oxyde natif au fond de la cavité en silicium n'est pas totalement éliminé par le plasma de chlore, d'où la rugosité (Cf. Fig.3.13.a) présente au fond des structures.

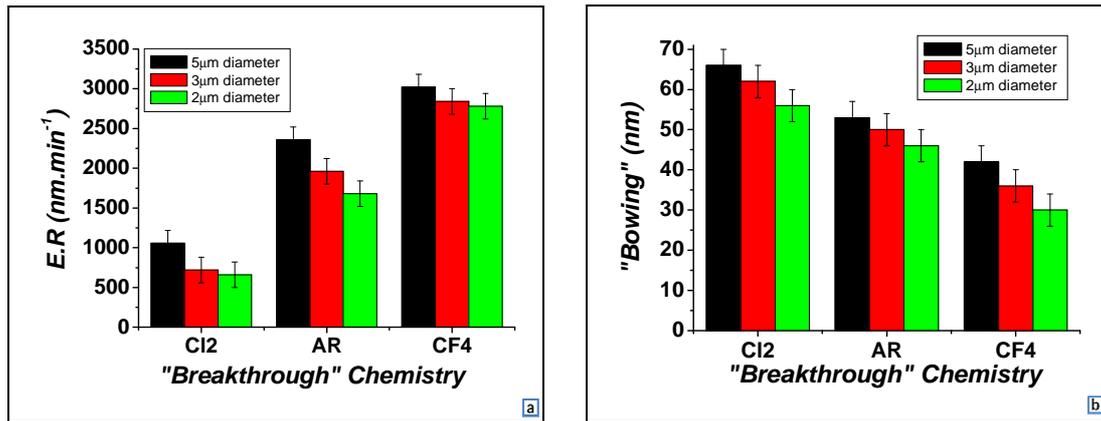


Figure 3.14 : Influence du « BreakThrough » sur les cinétiques de gravure (a : verticales ; b : latérales)

Avec le « BT » en plasma d'argon (Cf. Fig.3.13.b) et après une gravure de 30s en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr, les vitesses de gravure verticales ont certes doublées comparé à l'expérimentation précédente (Cf. Fig.3.14.a), mais restent néanmoins faibles. Les ions Ar<sup>+</sup> pulvérisent la couche d'oxyde natif et sont également responsables de la pulvérisation du masque dur en SiO<sub>2</sub>. Néanmoins suite à la gravure principale, les profils sont relativement anisotropes bien qu'ils présentent un léger « bowing » sur les flancs d'environ 50 à 60 nm (Cf. Fig.3.13.b et 3.14.b). Enfin lors de l'utilisation de la chimie CF<sub>4</sub> pour éliminer l'oxyde, les vitesses de gravure verticales après plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr sont les plus importantes (Cf. Fig.3.13.c et 3.14.a). Il apparaît néanmoins un « décochement » au sommet de la cavité qui reste très inférieur en termes de hauteur à celui formé lors du « BT » en plasma d'argon. En effet, celui-ci est présent sur une centaine de nanomètres (Cf. Fig.3.14.b) alors qu'en chimie d'Argon, celui-ci est présent sur toute la profondeur de la cavité. Les différents résultats expérimentaux illustrent clairement que ni l'Ar ni le Cl<sub>2</sub> ne permettent d'éliminer correctement l'oxyde natif alors que le CF<sub>4</sub> est efficace, bien qu'il y ait dès les premières secondes de procédé une légère gravure latérale. De surcroît, les diverses analyses réalisées durant cette thèse ont montré que la gravure latérale amorcée par le « BreakThrough » évolue significativement avec le temps de procédé. Par conséquent, il est important de réduire au maximum l'érosion latérale due au « BreakThrough » pour limiter sa propagation durant l'étape de gravure profonde. Nous avons donc évalué le temps de « BT » nécessaire pour éliminer correctement l'oxyde natif tout en minimisant la gravure latérale.

Cette étude a été réalisée avec la chimie CF<sub>4</sub> qui donne les meilleurs compromis entre cinétiques verticales importantes et cinétiques latérales faibles.

### III.1.5.2 Influence du temps de « BreakThrough » sur les profils de gravure

Les expérimentations en fonction du temps de « BreakThrough » en CF<sub>4</sub> ont été réalisées dans les conditions précédentes de gravure. Cette étape a été suivie de la gravure profonde du silicium en SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr dans les conditions standards. Les résultats en termes de vitesses de gravure latérales et verticales du silicium selon le temps de « BreakThrough » appliqué sont résumés dans le tableau 3.3.

Temps de « <i>BreakThrough</i> »	Vitesse de gravure Verticale (nm.min <sup>-1</sup> )			Gravure latérale : « <i>Bowing</i> » (nm)		
	Ø5µm	Ø3µm	Ø2µm	Ø5µm	Ø3µm	Ø2µm
5s	2220	1830	1580	36	32	28
10s	3020	2840	2780	42	36	30
20s	<b>3030</b>	<b>2900</b>	<b>2830</b>	<b>62</b>	<b>58</b>	<b>54</b>

*Tableau 3.3: Influence du temps de « BreakThrough » en plasma CF<sub>4</sub> sur les cinétiques de gravure*

Cette étude (Cf. Tab. 3.3) montre que pour des temps de « *BreakThrough* » inférieurs à 10s, l'oxyde formé durant l'étape de suppression de la résine (« *Stripping* ») n'est pas totalement retiré et la vitesse de gravure du silicium est ralentie. Pour des temps supérieurs à 10s, l'érosion latérale générée devient trop importante. C'est pourquoi dans le cas de cette thèse pour toutes les expérimentations qui suivent, le choix du temps de « *BreakThrough* » a été de 10s.

Dans la partie suivante une étude paramétrique du plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr a été réalisée afin de déterminer les conditions optimales pour obtenir des profils anisotropes, des cinétiques de gravure élevées ainsi qu'une sélectivité convenable. Le choix de l'utilisation de parois « propres », de l'utilisation d'un masque dur en oxyde de silicium de 2µm ainsi qu'une étape de « *BreakThrough* » en plasma CF<sub>4</sub> de 10s a été adopté.

## III.2 Optimisation d'un procédé de gravure profonde en plasma $SF_6/O_2/HBr$

Cette partie est consacrée à une étude paramétrique de la gravure profonde dans le réacteur A de la plateforme 300mm en plasma  $SF_6/O_2/HBr$  [5]. Au début de la migration vers les réacteurs de gravure 300mm, nous ne disposons pas de substrats de ce diamètre. Les échantillons gravés sont des quarts de substrat de 200mm de diamètre collés à l'aide de Kapton® et d'huile Fomblin® (très bon conducteur thermique) sur un substrat d'oxyde de silicium épais de 300mm de diamètre. Dans ce cas le taux d'ouverture n'est plus de 2%, mais de 0,22%, avec une concentration des structures à graver au centre du substrat 300mm. Pour toutes les études paramétriques qui suivent, les gravures sont réalisées dans des conditions de parois « propres ». Dans cette partie nous avons analysé l'influence des rapports de gaz (section III.2.1), des autres paramètres plasma (section III.2.2 : puissance source, puissance d'autopolarisation, pression, débit total de gaz, taux d'ouverture) sur les vitesses de gravure verticales et latérales. Dans la section III.3, nous avons étudié l'évolution des profils et cinétiques de gravures en fonction du temps de procédé. Enfin suite à cette étude, nous déterminerons s'il est possible d'obtenir des profils de gravure anisotropes dans un mélange  $SF_6/O_2/HBr$ .

### III.2.1 Influence des rapports des flux de gaz utilisés

#### III.2.1.1 Influence du débit d'hexafluorure de soufre ( $SF_6$ )

L'influence du débit de  $SF_6$  a été évaluée dans les conditions suivantes :

- Débits de gaz :  $SF_6$ : 0 à 60sccm,  $O_2$ : 60sccm, HBr: 30sccm
- Pression : 25mTorr pour un temps de gravure de 300s
- Puissance source 1000 W, puissance d'autopolarisation de 150W

Les résultats des différentes cinétiques de gravure sont illustrés sur la figure 3.15 et 3.16 (a et b). Le fluor pilote les vitesses de gravure. En effet à faible flux de  $SF_6$ , les vitesses de gravure verticales et latérales sont extrêmement faibles. Sans  $SF_6$ , seul le brome permet de graver le silicium. Cette faible vitesse de gravure est attribuée à la formation d'une couche de type  $SiO_xBr_y$  à la surface du silicium qui ralentit ou même peut bloquer la gravure du silicium. En prenant l'exemple d'une cavité de diamètre de  $5\mu m$ , la vitesse de gravure ne dépasse pas  $20nm.min^{-1}$ . Cette faible vitesse de gravure est la conséquence de la formation d'une épaisse couche de passivation au fond des cavités de type  $SiO_xBr_y$ .

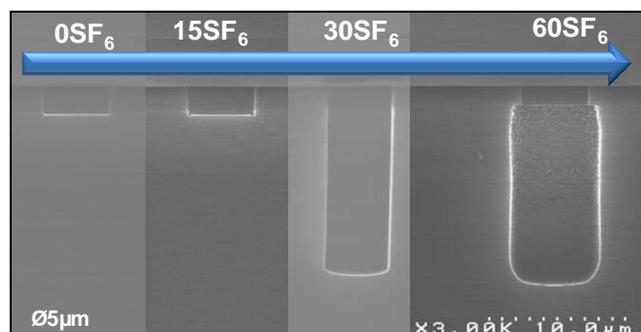


Figure 3.15: Influence du  $SF_6$  sur les profils de gravure ( $\varnothing 5\mu m$ )

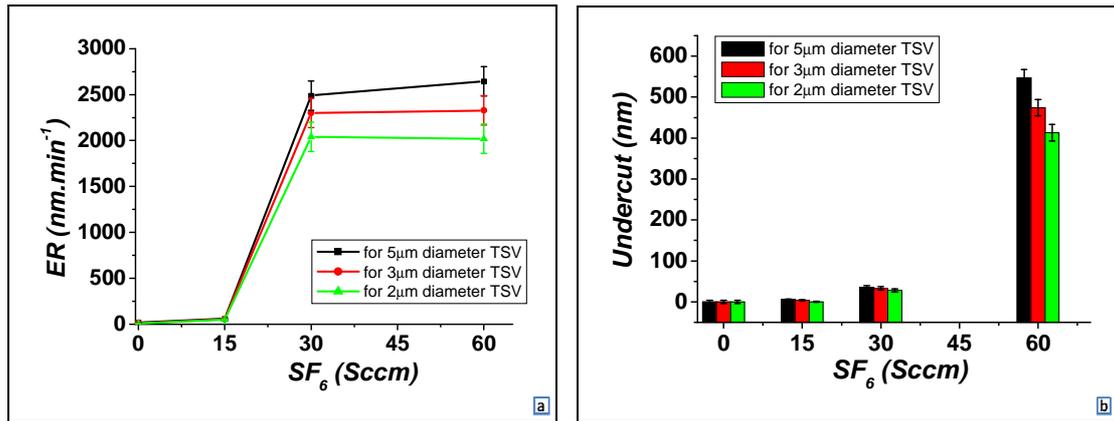


Figure 3.16: Influence de SF<sub>6</sub> sur les cinétiques de gravure (a : verticales ; b : latérales)

Puis lorsque le flux de SF<sub>6</sub> augmente, les vitesses de gravure augmentent et atteignent plus de 2600nm.min<sup>-1</sup> pour un flux de gaz de 30sccm (Cf. Fig.3.16.a). Au-delà de 30sccm de SF<sub>6</sub>, une gravure latérale importante est observée (Cf. Fig.3.16.b), celle-ci est attribuée à une forte concentration de fluor atomique dans la phase gazeuse. La vitesse de gravure verticale n'évolue plus, mais la vitesse de gravure latérale augmente considérablement (Cf. Fig.3.16.a). Dans ces conditions, l'augmentation de flux de fluor entraîne une consommation de la couche de passivation : le fluor est alors consommé sur les flancs et n'est plus disponible pour graver le fond des structures. De plus la sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>) augmente en même temps que le flux de SF<sub>6</sub> et passe respectivement de 2 à 26, pour des flux de SF<sub>6</sub> de 15 à 60sccm. Dans le cadre de cette étude le choix du flux de SF<sub>6</sub> s'est porté à 30sccm (S~24), qui permet d'obtenir une vitesse de gravure verticale convenable sans trop détériorer latéralement les structures.

### III.2.1.2 Influence du débit d'oxygène (O<sub>2</sub>)

Plusieurs études montrent que l'anisotropie de gravure peut être obtenue avec SF<sub>6</sub> comme seul gaz de gravure que lorsque la température du substrat est cryogénique. Or dans le cadre de cette thèse, la température du substrat lors des procédés est comprise entre 50°C et 65°C. Il est donc nécessaire d'ajouter un gaz passivant pour obtenir un bon contrôle des profils de gravure. Gomez et al. [4-5], ont d'ailleurs montré qu'avec des mélanges de gaz SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr, l'anisotropie de gravure ne peut pas être obtenue sans oxygène dans la phase gazeuse du plasma pour une température de cathode de 5°C. Par conséquent, la température du substrat joue un rôle important dans la formation de la couche de passivation. Pour des procédés de gravures cryogéniques et continues (Gomez et al. [4-5]), l'anisotropie est obtenue par la formation de couches réactives de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, ce qui montre que la formation d'une couche de passivation est nécessaire pour contrôler les profils de gravure même à très basse température de substrat. Dans notre étude les conditions plasma utilisées sont les suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub>: 30sccm, O<sub>2</sub>: 0 à 90sccm, HBr: 30sccm
- Pression : 25mTorr, temps de gravure de 300s
- Puissance source 1000W, puissance d'autopolarisation de 150W

L'accroissement du flux d'oxygène dans la phase gazeuse du plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr permet d'accroître indirectement la vitesse de gravure verticale du silicium (Cf. Fig.3.18.a) mais également d'accroître l'anisotropie de gravure (Cf. Fig.3.17). L'augmentation de la concentration en oxygène permet d'accroître l'épaisseur de la couche de passivation (de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>) sur les flancs des

structures (Cf. Fig.3.17 et Fig.3.18.b), le fluor atomique est donc consommé essentiellement au fond des structures pour un flux de O<sub>2</sub> de 60sccm et non pas sur les flancs comme c'est le cas pour des flux d'oxygène plus faibles : il en résulte d'une part une augmentation de la vitesse de gravure verticale et une diminution de la vitesse de gravure latérale. Cependant la passivation sur les flancs du silicium n'étant pas uniforme, elle peut être percée localement, ce qui entraîne la formation de rugosité sur les flancs du silicium (Confère le cliché MEB à 30sccm d'O<sub>2</sub> de la Fig.3.17).

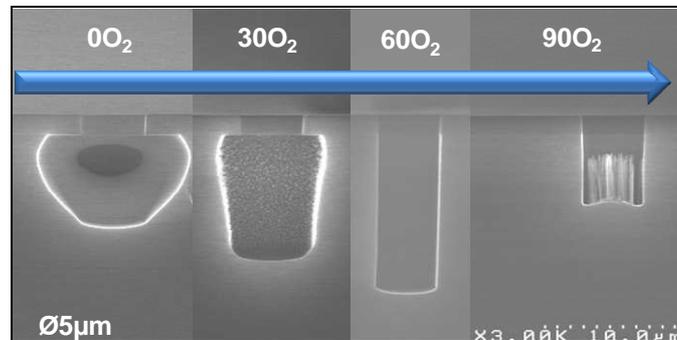


Figure 3.17: Influence de l'O<sub>2</sub> sur les profils de gravure (Ø5µm)

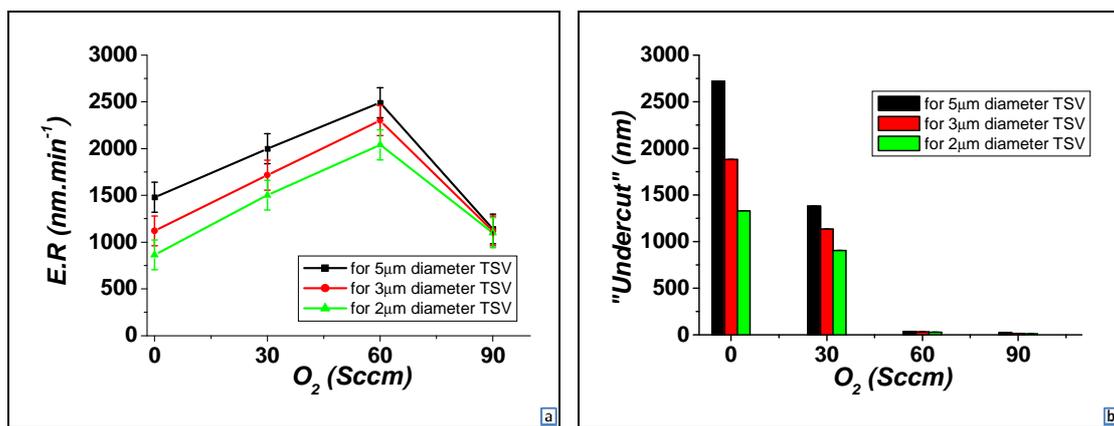


Figure 3.18 : Influence de l'O<sub>2</sub> sur les cinétiques de gravure (a : verticales ; b : latérales)

Au-delà de 60sccm d'O<sub>2</sub> dans la phase gazeuse, une oxydation du silicium se forme au fond des cavités : celle-ci entraîne l'apparition d'un phénomène de « micromasking ». (Cf. Fig.3.17). Ce phénomène, bien connu en gravure du silicium dans des plasmas contenant de l'oxygène est attribué à la formation de SiO<sub>x</sub> qui perturbe la gravure du silicium, entraînant soit ce phénomène de « micromasking », soit éventuellement un arrêt de la gravure. Le phénomène de « micromasking » est très sensible à la concentration en oxygène atomique. Le procédé de gravure peut « facilement » passer d'une situation où le silicium est gravé normalement à une situation où le « micromasking » apparaît. Dans ce cas, divers paramètres peuvent contribuer à l'élimination de ce phénomène : la diminution du flux d'oxygène, l'augmentation du flux de fluor, l'augmentation de l'énergie des ions, ou de la pression. Ces quatre paramètres permettent d'éliminer ou de minimiser la formation de SiO<sub>x</sub> au fond des cavités. En terme de sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>) celle-ci augmente jusqu'à 30sccm (S~27) et diminue ensuite graduellement.

### III.2.1.3 Influence du rapport $SF_6/O_2$

Dans notre étude, les gravures ont été effectuées en gardant un flux constant d'HBr de 30sccm et un flux total de 120sccm. L'étude est réalisée dans les conditions suivantes :

- Débits de gaz :  $SF_6$ : 20 à 40sccm,  $O_2$ : 50 à 70sccm, HBr: 30sccm
- Pression : 25mTorr pour un temps de gravure de 60s
- Puissance source 1000W, puissance d'autopolarisation de 150W

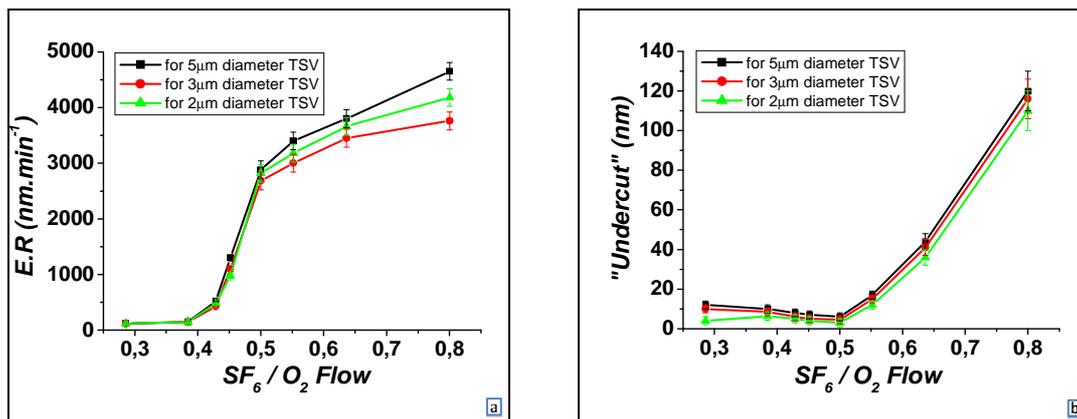


Figure 3.19: Influence du rapport  $SF_6/O_2$  sur les cinétiques de gravure (a : verticales ; b : latérales)

Les résultats de cette étude permettent de mettre en évidence la forte sensibilité du procédé au rapport  $SF_6/O_2$ . Effectivement, pour des conditions de gravure riches en oxygène (rapport  $< 0.4$ ), les vitesses de gravure verticales et latérales sont très faibles (Cf. Fig.3.19.a et b). L'épaisseur de la couche de passivation de type  $SiO_xF_y$  présente sur les flancs et au fond des cavités est proportionnelle à la quantité d'oxygène présente dans la phase gazeuse. Plus le rapport  $SF_6/O_2$  est faible, plus l'épaisseur de la couche de passivation présente à la surface du silicium (fond et flancs des structures) est importante, ce qui entraîne de faibles vitesses de gravure verticales et latérales (Cf. Fig.3.19.a et b). Puis en augmentant le rapport  $SF_6/O_2$  (Cf. Fig.3.19.a et b) les vitesses de gravure verticales et latérales augmentent (au-delà du rapport de l'ordre de 0.4). Si le rapport  $SF_6/O_2$  est de l'ordre de 0.5 on peut obtenir une vitesse de gravure verticale maximale tout en maintenant une gravure faiblement isotrope. Dans ces conditions, le débit d'oxygène permet de créer une couche de passivation sans ralentir la vitesse de gravure au fond des cavités. Une couche de type  $SiO_xF_y$  est toutefois formée au fond des structures : la pulvérisation de cette couche contribue à la formation de la couche de passivation (voir analyse XPS dans la partie III.4).

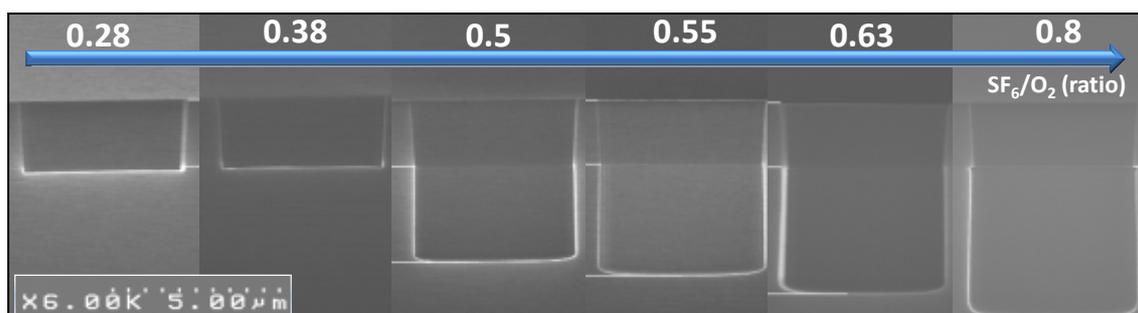


Figure 3.20: Influence du rapport  $SF_6$  sur  $O_2$  sur les profils de gravure ( $\varnothing 5\mu m$ )

Dans le cas de conditions de gravure riche en fluor ( $SF_6/O_2 > 0.6$ ), les vitesses de gravure augmentent avec l'augmentation de la concentration en fluor dans la phase gazeuse (Cf. Fig.3.19.a et b). Les analyses XPS montrent (voir section III.4.2.1) que les couches  $SiO_xF_y$  au fond des cavités sont plus fines et plus riches en fluor. Par ailleurs, les couches de passivation ne se forment plus sur les flancs des structures, ce qui entraîne une gravure latérale conséquente en particulier au sommet de la structure (Cf. Fig.3.19.b et 3.20).

En termes de sélectivité Silicium/ $SiO_2$  (Cf. Fig.3.21) en fonction du rapport  $SF_6/O_2$ , celle-ci augmente brutalement pour un rapport supérieur à 0.4, essentiellement en raison de la forte augmentation de la vitesse de gravure du silicium.

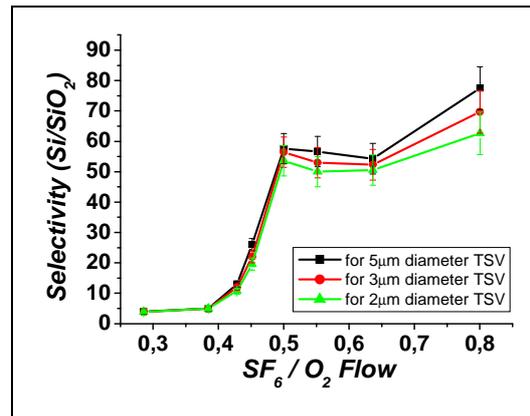


Figure 3.21: Influence du rapport  $SF_6/O_2$  sur la sélectivité (Silicium/ $SiO_2$ )

L'ensemble de ces résultats illustre la forte sensibilité des vitesses de gravure verticales, latérales et la sélectivité Silicium/ $SiO_2$  au rapport  $SF_6/O_2$ . Le  $SF_6$  est la source de fluor atomique qui pilote la vitesse de gravure alors que l'oxygène est important pour créer une couche de type  $SiO_xF_y$  au fond et sur les flancs des structures. Nous analyserons plus en détail dans la section III.4 la formation de la couche de passivation sur les flancs des motifs qui est capitale : elle permet de protéger les flancs du silicium de la gravure par les atomes de fluor. Ceux-ci sont alors consommés préférentiellement à la surface du silicium présent au fond des structures. Lorsque le flux de fluor dans la phase gazeuse est trop important, les atomes de fluor empêchent la formation d'une couche de passivation et celui-ci est consommé sur les flancs et le fond des structures.

### III.2.1.4 Influence du bromure d'hydrogène (HBr)

Les atomes de Brome compris dans l'HBr peuvent rentrer en compétition avec les atomes de fluor pour réduire la gravure chimique sur les flancs des structures, sans sacrifier la vitesse de gravure verticale [18]. Lors de la gravure profonde de tranchées en silicium, *Yeom et al.* [19] ont utilisé un mélange gazeux de  $SF_6$  de  $Cl_2$  et d'HBr et ont découvert que le procédé optimal contenait majoritairement de l'HBr. C'est également, en général pour cette raison que la plupart des procédés de gravure de silicium utilise des plasmas de type  $Cl_2$  et HBr [20]. Dans cette section, nous avons étudié l'influence de l'ajout d'HBr dans un mélange  $SF_6/O_2$  sur les profils de gravure (Cf. Fig. 3.22) ainsi que sur les cinétiques de gravure verticales et latérales (Cf. Fig.3.23.a et b). Les conditions de gravure de cette étude sont les suivantes :

- Débits de gaz :  $SF_6$  : 30sccm,  $O_2$  : 60sccm, HBr : 0 à 60sccm
- Puissance source 1000W, Puissance d'autopolarisation de 150W
- Pression: 25mTorr; Temps de gravure: 300s

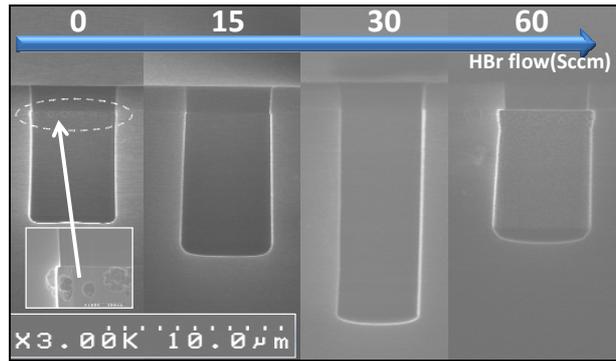


Figure 3.22: Influence de l'HBr sur les profils de gravure ( $\text{\O}5\mu\text{m}$ )

Sans HBr, les profils de gravure obtenus sont certes anisotropes (Cf. Fig.3.22), cependant présente une rugosité importante ainsi qu'une légère gravure sous le masque dur comprise entre 22 et 38 nm (Cf. Fig.3.23.b). Jusqu'à un certain débit (ici 30sccm), l'ajout d'HBr permet d'augmenter les vitesses de gravure verticales (Cf. Fig.3.23.a) sans accroître significativement la gravure latérale (Cf. Fig.3.23.b). En effet, même si le brome est un halogène moins réactif que le fluor vis-à-vis du silicium, ajouter celui-ci au mélange gazeux  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  permet d'introduire des espèces réactives avec le silicium qui peuvent participer à la gravure verticale. Cependant le brome tend également à former des produits de gravure du type  $\text{SiBr}_x$  moins volatils que les  $\text{SiF}_x$  qui contribuent à former la couche de passivation et à éviter la consommation latérale (à faible flux d'HBr).

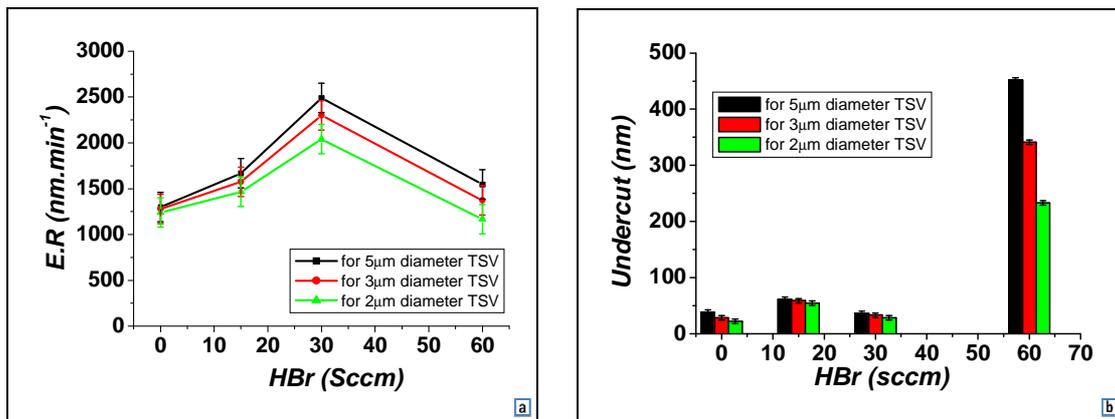


Figure 3.23: Influence de l'HBr sur les cinétiques de gravure (a : verticales ; b : latérales)

Enfin pour des débits important d'HBr, le fluor est consommé préférentiellement par le silicium présent sur les flancs de la structure plutôt que par le fond. L'hypothèse est alors que les molécules de H formées lors de la dissociation de HBr peuvent modifier le rapport F-sur-O du plasma et donc les cinétiques de gravure. En effet, comme l'ont démontré *Gomez et al.* [5], l'ajout d'HBr au mélange gazeux  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  contribue à diminuer le rapport F-sur-O en raison de la formation de HF (ce qui entraîne une diminution de la concentration de F dans la phase gazeuse du plasma). On peut également émettre l'hypothèse que l'augmentation du flux de HBr tend à augmenter l'épaisseur de la couche  $\text{SiOBr}_x$  formée au fond des structures, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de gravure verticale du silicium. Par conséquent le fluor est préférentiellement consommé sur les flancs et non par le fond des structures. Ces phénomènes expliquent la diminution des cinétiques verticales de gravure à haut débit d'HBr. Enfin en termes de sélectivité (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) celle-ci augmente graduellement avec le flux d'HBr de 22 à 27, respectivement pour 15sccm et 60sccm d'HBr.

### III.2.2 Influence des autres paramètres plasma

Dans cette partie nous avons évalué l'influence de la puissance source, de la puissance d'autopolarisation, de la pression, du flux total ainsi que du taux d'ouverture sur les cinétiques de gravure.

#### III.2.2.1 Influence de la puissance d'autopolarisation

L'influence de la puissance d'autopolarisation sur les profils Cf. Fig.3.24) et les cinétiques de gravure (Cf. Fig.3.25.a et b) a été étudiée dans les conditions de gravure suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> :30sccm, O<sub>2</sub> : 60sccm, HBr: 30sccm
- Puissance source 1000W, Puissance d'autopolarisation : 0 à 250W
- Pression: 25mTorr; Temps de gravure: 300s

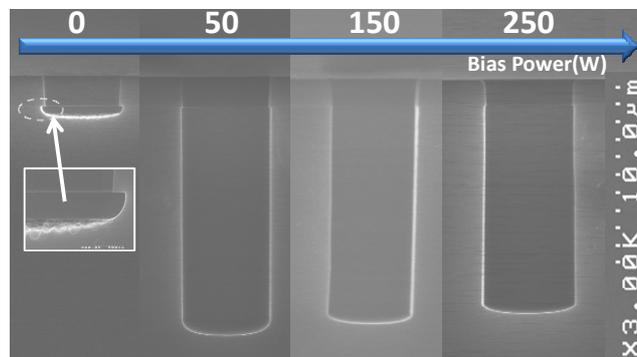


Figure 3.24: Influence de la puissance « bias » sur les profils de gravure (Ø5µm)

Sans puissance d'autopolarisation appliquée au substrat, la gravure conduit à de faibles cinétiques de gravure et à des profils de gravure isotrope contrôlée par le fluor radicalaire. En augmentant la puissance de polarisation de 0 à 50W, l'énergie des ions est augmentée et la synergie ions/neutre permet d'augmenter les vitesses de gravure verticales (jusqu'à 2700nm.min<sup>-1</sup> pour une puissance de 50W). En parallèle, les cinétiques latérales de gravure sont réduites.

Les vitesses de gravure verticales étant accélérées, le fluor tend à être consommé préférentiellement par le fond des structures et est donc moins disponible pour la gravure latérale des structures : phénomène typique de « *microloading* ». De plus il est probable que l'augmentation de la puissance d'autopolarisation, favorise la formation de produits de gravure moins volatils, qui contribuent aussi à la formation des couches de passivation et annihile l'attaque latérale par le fluor.

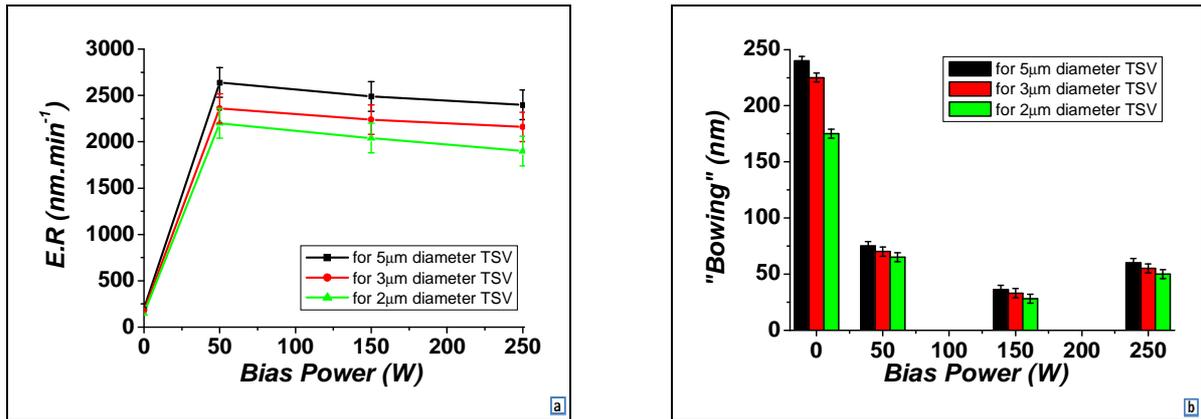


Figure 3.25: Influence de la puissance « bias » sur les cinétiques de gravure (a : verticales et b : latérales)

Une augmentation de la puissance d'autopolarisation au-delà de 50W tend à décroître les cinétiques verticales de gravure et à diminuer l'érosion latérale. En effet, la pulvérisation du masque dur  $\text{SiO}_2$  est accentuée et ce qui contribue éventuellement à réduire les cinétiques de gravure verticales.

Par ailleurs, il est vraisemblable qu'avant de réagir avec le fond des structures une quantité de fluor soit pulvérisée par les ions énergétiques. Ce fluor qui n'a pas réagi au fond des cavités est alors disponible pour graver les flancs des structures (confirmé par les analyses XPS : Sections III.4). Il est également probable que la diminution des cinétiques verticales soit due à l'augmentation de la pulvérisation du masque dur (et donc de la puissance d'autopolarisation) qui va relâcher de l'oxygène dans le plasma et par conséquent augmenté l'épaisseur de la couche réactive  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ .

Enfin en termes de sélectivité (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ): celle-ci diminue rapidement avec l'augmentation de la puissance d'autopolarisation à savoir de 63 à 20, respectivement pour des puissances de 50W et de 250W.

### III.2.2.2 Influence de la puissance « rf » source

L'influence de la puissance source sur les profils (Cf. Fig.3.26) et les différentes cinétiques de gravure (Cf. Fig.3.27.a et b) a été étudiée dans les conditions de gravure suivantes :

- Débits de gaz :  $\text{SF}_6$  : 30sccm,  $\text{O}_2$  : 60sccm, HBr : 30sccm
- Puissance source 500 à 2000W, Puissance d'autopolarisation : 150W
- Pression: 25mTorr; Temps de gravure: 300s

Lorsque la puissance injectée dans la source augmente de 500 à 1000W, la vitesse de gravure verticale augmente légèrement. Ceci peut être expliqué par le fait que le flux d'ions augmente avec la puissance source injectée dans le réacteur, de même que le taux de dissociation du plasma. En conséquence, outre une augmentation de la densité d'ions dans le plasma, on s'attend également à une augmentation de la concentration de radicaux F, O, Br et H au détriment des espèces moléculaires du plasma.

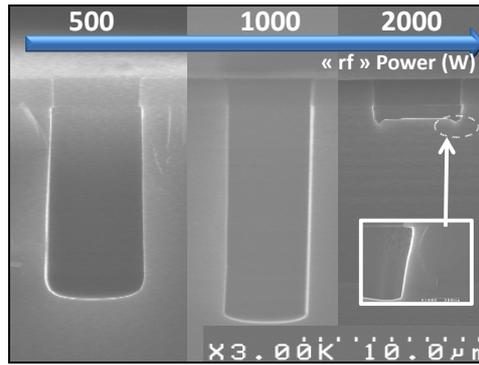


Figure 3.26: Influence de la puissance « rf » sur les profils de gravure ( $\text{Ø}5\mu\text{m}$ )

Lorsque la puissance source est augmentée au-delà de 1500W, la vitesse de gravure verticale chute. En effet l'augmentation de la puissance source à puissance de polarisation appliquée au substrat constante, entraîne une diminution de l'énergie des ions (si la densité d'ions double dans le plasma, alors l'énergie des ions sera divisée par deux pour une même puissance de polarisation appliquée au substrat) impactant directement les cinétiques de gravure verticales. Au delà d'une certaine puissance (2000W) le plasma est très dense, et l'énergie des ions qui bombardent le substrat n'est plus suffisante pour éliminer la couche d'oxyde qui se forme à la surface du silicium au fond des cavités : il en résulte alors une vitesse de gravure verticales très lente (Cf. Fig.3.26 et 3.27.a).

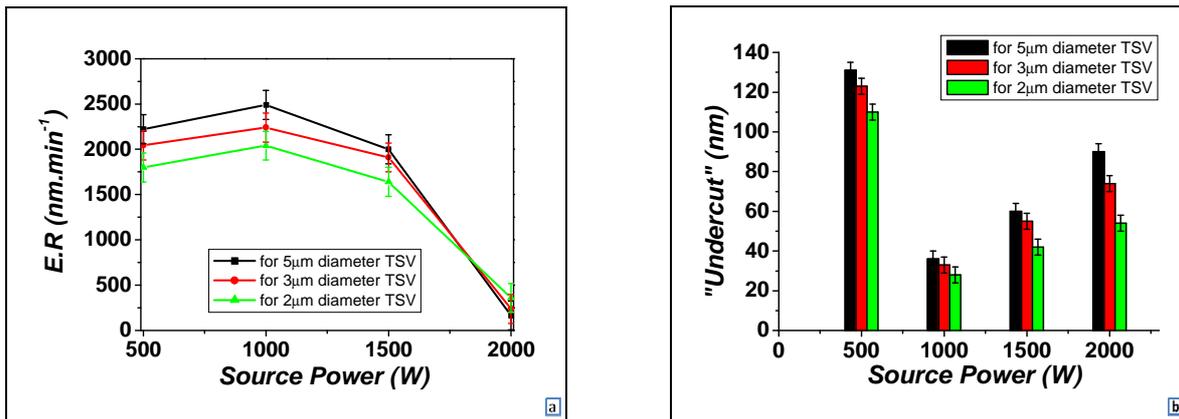


Figure 3.27: Influence de la puissance « rf » sur les cinétiques de gravure (a : verticales et b : latérales)

L'évolution de la vitesse de gravure latérale (Cf. Fig. 3.27.a) montre qu'à faible puissance source (500W), la vitesse de gravure latérale du silicium est importante. Dans ces conditions, le plasma étant faiblement dissocié, il est probable que la concentration en oxygène atomique ne soit pas suffisante pour permettre la formation d'une couche de passivation sur les flancs : il en résulte une vitesse de gravure spontanée importante par les atomes de fluor. Lorsque la puissance source augmente ensuite de 500 à 1000W, on observe une diminution de la gravure latérale. Il est vraisemblable qu'à 1000W un rapport optimal F-sur-O soit formé dans le plasma qui permette de passer les flancs de manière suffisante et donc de favoriser la consommation du fluor au fond des structures plutôt que sur les flanc comme à 500 W source.

Cependant, lorsque la puissance source augmente de 1000 à 1500W, la diminution de la vitesse de gravure du silicium entraîne une moindre consommation du fluor au fond des cavités qui est alors consommé sur les flancs des structures. Ce phénomène s'amplifie encore plus à 2000W injectée dans la source : l'énergie des ions est trop faible pour graver le silicium à travers la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  dont l'épaisseur augmente : la vitesse de gravure verticale diminue encore plus et le fluor est alors consommé sur les flancs du silicium. Enfin en termes de sélectivité

(Silicium/SiO<sub>2</sub>) celle-ci diminue rapidement avec l'augmentation de la puissance source à savoir de 40 à 2, respectivement pour des puissances de 500W et de 2000W.

En résumé : on observe donc essentiellement deux régimes :

- A faible puissance source, le faible taux de dissociation du plasma empêche la formation d'une couche de passivation et entraîne une gravure latérale importante.
- A forte puissance source : le fort taux de dissociation du plasma entraîne d'une part une augmentation de la densité d'ions (et donc une diminution de l'énergie des ions à puissance de polarisation constante) et de la concentration en radicaux produits dans la phase gazeuse. L'énergie des ions n'est alors plus suffisante pour graver rapidement le silicium à travers la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> qui s'est formée au fond des structures : la vitesse de gravure du silicium diminue, le fluor atomique est moins consommé au fond des structures et préférentiellement sur les flancs, ce qui empêche la formation d'une couche de passivation et induit une forte gravure latérale.

### III.2.2.3 Influence de la pression d'enceinte

Dans les réacteurs de type ICP, la gamme de pression de travail est comprise entre 1 et 100mTorr. L'influence de la pression sur profils de gravure (Cf. Fig.3.28.a) et les vitesses de gravure verticales et latérales (Cf. Fig.3.29.a et b) a été étudiée en utilisant les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub>: 30sccm, O<sub>2</sub>: 60sccm, HBr: 30sccm
- Pression: de 4 à 40mTorr
- Puissance source 1000W ; Puissance d'autopolarisation de 150W

Plusieurs études dans la littérature montrent que la pression gouverne la concentration de radicaux dans le plasma et donc plus particulièrement la concentration en fluor atomique dans le plasma qui elle-même pilote la vitesse de gravure du silicium [21-22]. Dans ces articles un traitement analytique met en évidence que la vitesse de gravure est limitée par la pression partielle de fluor atomique dans le plasma, tandis que l'anisotropie est contrôlée par la densité de courant ionique.

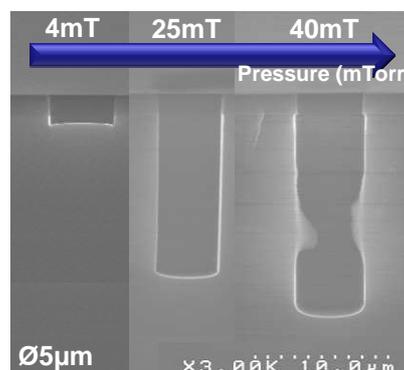


Figure 3.28: Influence de la pression sur les profils de gravure

Pour une gravure à faible pression (5mTorr), les vitesses de gravure verticales et latérales sont très faibles (Cf. Fig.3.29.a et b). La densité des espèces réactives est faible et on peut penser qu'une couche fortement oxydée se forme aux fonds des cavités. Puis l'augmentation de la

pression au sein du réacteur de gravure augmente vraisemblablement de façon significative la densité d'espèces réactives. La vitesse de gravure verticale du silicium augmente fortement (Cf. Fig.3.29.a) avec la pression (de 5mTorr à 40mTorr). Dans cette gamme de pression, la concentration en radicaux augmente de manière significative alors que la densité d'ions diminue fortement. On passe donc d'une gravure fortement assistée par le bombardement ionique à faible pression (5mTorr) à une gravure beaucoup plus chimique à forte pression (40mTorr).

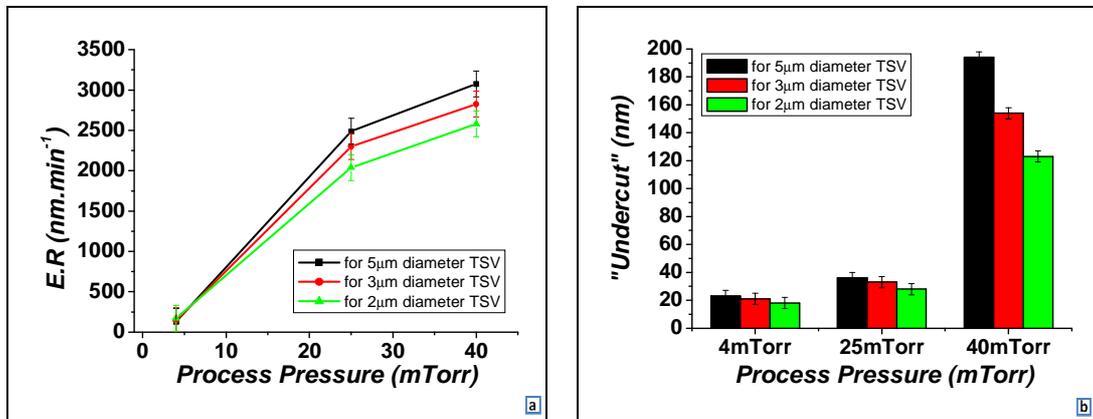


Figure 3.29: Influence de la pression sur les cinétiques de gravure (a : verticales, b : latérales)

Pour résumer l'influence de la pression au sein du réacteur de gravure ICP en chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr, deux caractéristiques sont identifiables. A faible pression la gravure est essentiellement physique, la densité des espèces réactives est très faible et donc les cinétiques de gravure également. A haute pression, la gravure devient majoritaire chimique, la densité des espèces réactives fluorés est importante et (la conséquence est l'augmentation des cinétiques de gravures verticales et latérales), la densité des ions diminue fortement avec l'augmentation de la pression.

La nature du gaz introduit et sa pression constituent quelques-uns des paramètres plasma qui influent directement la gravure. Par la suite nous nous sommes concentrés sur l'impact du flux total de gaz sur les profils de gravure. Les flux de gaz étant limités (100sccm pour le SF<sub>6</sub> et l'HBr notamment) sur la plateforme de gravure, les expérimentations ont été réalisées de façon à garder un rapport de gaz constant. C'est-à-dire en gardant un flux d'oxygène deux fois supérieur au flux de SF<sub>6</sub> et d'HBr.

### III.2.2.4 Influence du flux total

L'analyse en fonction du flux total de gaz a pour but d'estimer le flux total optimal dans le réacteur de gravure pour optimiser les paramètres de la gravure (vitesse de gravure verticale du silicium maximale et vitesse de gravure latérale minimale).

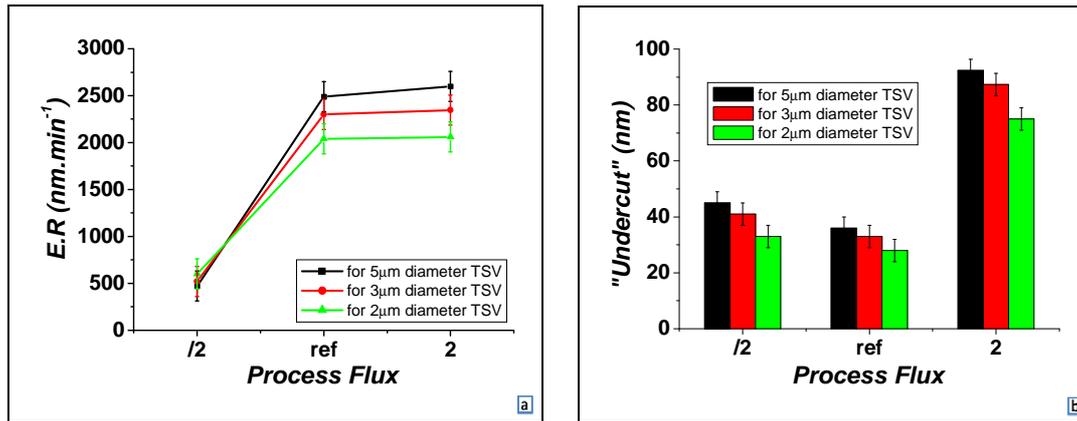


Figure 3.30: Influence du flux total sur les cinétiques de gravure (a : verticales ; b : latérales)

Dans un premier temps tous les flux de gaz ont été divisés par un facteur 2 (vis-à-vis du point central :  $30\text{SF}_6/60\text{O}_2/30\text{HBr}/150\text{Wb}/1000\text{Ws}/25\text{mTorr}/300\text{s}$ ), pour déterminer l'influence sur les vitesses et profils de gravure (Cf. Fig.3.30.a et b). Dans ces conditions, les vitesses verticales sont très faibles, il est vraisemblable que le rapport F-sur-O diminue, ce qui entraîne la formation d'une couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  riche en oxygène au fond des cavités. Cette dernière ralentit la gravure du silicium : le fluor est alors consommé latéralement sur les flancs des structures. Il apparaît également un phénomène nommé « *Inverse-Rie Lag* [23] », ou « *inverse-ARDE* ». Dans ce cas les structures de petites dimensions sont gravées plus rapidement que les structures de dimensions plus élevées. Ceci confirme en effet la présence d'une couche fortement oxydée à la surface du silicium dont l'épaisseur est plus importante dans les structures à faible facteur de forme. Il en résulte donc un ralentissement de la vitesse de gravure plus important dans les structure de dimensions importantes (« *inverse RIE Lag* »).

Lorsque le débit de gaz est doublé (vis-à-vis du procédé de référence), les cinétiques verticales de gravure sont constantes (Cf. Fig.3.30.b) alors que les cinétiques latérales sont nettement plus importantes. On peut estimer que le rapport  $I_r/I_o$  a augmenté et que le flux de F atomique est suffisant pour limiter la contribution des produits de gravure et donc empêcher la formation d'une couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  trop épaisse à la surface du silicium.

### III.2.2.5 Influence du taux d'ouverture

Le taux d'ouverture est un paramètre important pour les procédés de gravure profonde du silicium, qui joue un rôle direct sur l'optimisation des paramètres de procédé. Il influence les vitesses de gravure, les profils de gravure, la sélectivité avec le masque dur et peut conduire à l'apparition de « *micromasking* ». Dans cette partie expérimentale, les taux d'ouvertures ont été artificiellement augmentés en collant sur les substrats 300mm de diamètres (recouvert d'un oxyde d'épaisseur de  $1.1\mu\text{m}$ ) des  $1/4$  de substrat de type « TUBA ». Ceci nous permet d'obtenir des taux d'ouverture respectivement de 0.22% ( $1/4$  de substrat), 0.44% ( $1/2$  substrat), 0.66% ( $3/4$  de substrat) et 0.88% (1 substrat). Pour cette expérimentation les conditions plasmas ont été fixées de la façon suivante :

- Débits de gaz :  $\text{SF}_6$ : 30sccm,  $\text{O}_2$ : 60sccm, HBr: 30sccm
- Puissance source 1000W, Puissance d'autopolarisation de 150W
- Pression: de 25mTorr, temps de procédé : 300s

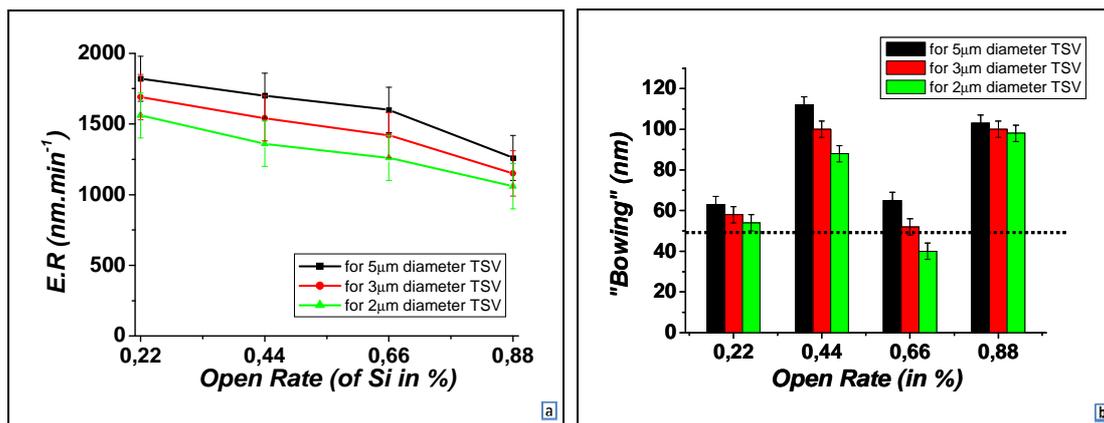


Figure 3.31: Influence du taux d'ouverture sur les cinétiques de gravure (a : verticales, b : latérales)

Les figures 3.31 et 3.32 (a et b) illustrent la sensibilité de la vitesse de gravure à l'augmentation du taux d'ouverture : elle chute de plus de 30% pour toutes les dimensions de cavités lorsque le taux d'ouverture varie de 0.22 à 0.88%. La chimie de plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  est donc très sensible à la surface totale de silicium à graver, ce qui explique également l'apparition brutale de « *micromasking* » pour des taux d'ouverture très élevés.

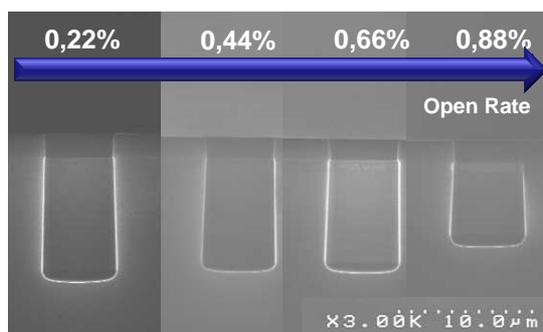


Figure 3.32: Influence du taux d'ouverture sur les profils de gravure ( $\text{Ø}5\mu\text{m}$ )

La forte dépendance de la vitesse de gravure avec le taux d'ouverture met en évidence l'importance des effets de « *loading* ». En d'autres termes, puisque le silicium est consommé par gravure au fond et sur les flancs des structures, lorsque le taux d'ouverture augmente, le fluor est consommé préférentiellement, ce qui diminue sa concentration dans la phase gazeuse et influence directement la vitesse de gravure.

## CONCLUSIONS GENERALES SUR L'ETUDE PARAMETRIQUE

Cette étude a mis en avant les différents paramètres importants de gravure profonde du silicium dans une chimie du type  $SF_6/O_2/HBr$ . Chaque gaz du mélange joue un rôle particulier :

- Le  $SF_6$  permet d'obtenir des vitesses de gravure élevées : sans  $SF_6$  dans la phase gazeuse du plasma ( $HBr/O_2$  seulement) une pente importante serait générée dans le silicium et les vitesses de gravure seraient trop faibles.

- L'ajout de l' $HBr$  contribue à améliorer l'anisotropie de gravure (et donc à former la couche de passivation) mais permet également d'accélérer la vitesse de gravure tout en maintenant une bonne sélectivité par rapport au masque dur en  $SiO_2$ .

Notons qu'une vitesse de gravure élevée peut être obtenue en augmentant la concentration de  $SF_6$  dans un mélange  $SF_6/O_2/HBr$ . Cependant, au-delà d'un rapport  $SF_6/O_2$  de 0.5, la composante de gravure isotrope augmente de manière importante.

Nous avons noté une très forte sensibilité du procédé au rapport  $SF_6/O_2$ . L'apparition d'une composante de gravure latérale en fonction de ce rapport est brutale. Dans les conditions expérimentales étudiées, au-delà d'un rapport  $SF_6/O_2$  de 0.5, l'anisotropie de gravure est perdue, ce qui indique que la couche de passivation de type  $SiO_xF_y$  ne se forme plus. On comprend donc que si le rapport  $SF_6/O_2$  augmente au-delà de 0.5, la gravure isotrope ne fait que croître. L'apparition de « *micromasking* » est également intimement lié au rapport  $SF_6/O_2$  : pour des concentrations en oxygène trop élevées, (ou si la concentration en fluor est insuffisante) et une énergie des ions trop faible, un « *micromasquage* » de type  $SiO_x$  se forme au fond des cavités. Les rapports de flux entre  $SF_6$ ,  $O_2$  et  $HBr$ , l'énergie et la densité des ions doivent donc être ajustés pour qu'une couche réactive riche en fluor soit formée au fond des structures tout en permettant la formation d'une couche de passivation sur les flancs de celles-ci. Le procédé de gravure profonde du silicium est totalement piloté par la consommation du fluor : les conditions plasma (puissance source, pression, énergie des ions) et les rapports des flux doivent permettre à tout le fluor du plasma d'être consommé en fond de cavités et sur le masque dur et non sur les flancs des structures. A cet égard, la formation de la couche de passivation est capitale : elle permet de limiter l'attaque du fluor sur les flancs des structures. Sa formation dépend du flux d'oxygène, d' $HBr$  et de l'énergie des ions. A titre d'exemple, si l'énergie des ions est trop faible, il en résulte une vitesse de gravure du silicium insuffisante pour consommer totalement le silicium au fond des structures. Dans ces conditions, le fluor peut être consommé sur les flancs des cavités et empêcher la formation de la couche de passivation, ce qui conduit à une perte d'anisotropie. En outre, lorsque les cinétiques verticales de gravure sont réduites, les produits de gravure contribuant à la couche de passivation sont de moins en moins présents et la gravure latérale augmente. L'ensemble de ces mécanismes sera précisé dans la suite de la thèse.

Dans la section suivante, nous avons sélectionné les conditions plasma qui donnaient les meilleurs résultats en termes de profils, sélectivités et vitesse de gravure et nous avons cherché à comprendre comment les vitesses de gravure latérales et verticales évoluent en fonction du temps. Il est cependant à noter que les conditions plasmas ont légèrement évolué comparés à celle décrites dans la partie précédente, en raison du changement de substrat à graver et du réacteur de gravure.

### III.3 Influence du temps de gravure

Les expérimentations précédentes ont été réalisées dans le réacteur de gravure de la chambre A (55°C) de la plateforme 300mm, sur des ¼ de substrat 200mm collés sur des plaques d'oxyde 300mm, avec un taux d'ouverture de 0.22%. Cette partie est réalisée dans le réacteur B (65°C) de la plateforme 300mm sur des substrats 300mm de type E-beam, avec un taux d'ouverture de 1% et une épaisseur de masque en oxyde de silicium de 1.1µm.

Les procédés de gravure profonde du silicium nécessitant de long temps de procédé, une étude en fonction du temps est nécessaire. Comme illustré dans le chapitre I, le flux des ions et des espèces neutres peut être considérablement influencé par le facteur d'aspect. Il est alors probable que les profils de gravure évoluent considérablement avec le temps de procédé. Une analyse de l'évolution en fonction du temps, des cinétiques de gravures (verticales et latérales), des « CD » (« *Critical Dimension* », du fond et du sommet des structures gravées), de la gravure latérale sous le masque (« *l'undercut* ») est accomplie pour les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 45sccm, HBr : 30sccm
- Puissance source : 1500W, puissance d'autopolarisation : 200W
- Pression : 25mTorr ; Température du substrat : 65°C

Il est à noter que notre procédé de gravure étant très sensible, celui-ci a présenté des problèmes de reproductibilités. Par conséquent, les conditions paramétriques ont au cours de cette thèse changées.

De surcroît nous considérons pour les différentes analyses qui seront traitées dans ce chapitre que le facteur d'aspect est le rapport de la hauteur gravé (profondeur de silicium gravée + épaisseur résiduelle de masque) sur le « CD » mesuré à l'interface entre le masque dur et le silicium.

#### III.3.1 Etude des cinétiques verticales de gravure

Les différentes cavités de diamètre de 500nm à 5µm présent sur le substrat de 1% de taux d'ouverture ont été gravées à différents temps de gravure : 30s, 300s et 600s.

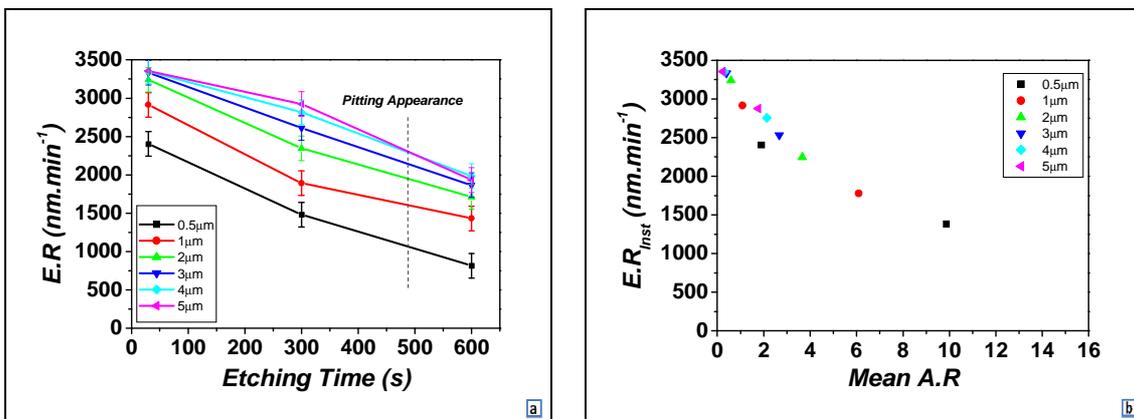


Figure 3.33: Evolution des cinétiques verticales de gravures  
(a : suivant le temps de procédé, b : le facteur d'aspect moyen)

La figure 3.33.a, illustre la diminution des cinétiques verticales de gravure au cours du temps et ce phénomène semble être plus prononcé pour des cavités de faibles dimensions. Si nous traçons les vitesses de gravure instantanées (correspondant à la vitesse de gravure moyenne entre 2 temps de gravure) en fonction du facteur d'aspect moyen (Cf. Fig.3.33.b), nous constatons que quelque soit le diamètre de la cavité, la vitesse de gravure décroît exponentiellement avec le facteur de forme. Ces résultats permettent de mettre en évidence que dans les procédés de gravure profonde, les vitesses de gravure sont dépendantes du facteur d'aspect et non simplement du diamètre initial de la cavité. En effet, la gravure au fond des structures étant contrôlée par la synergie ion/neutres, le flux d'espèces arrivant au fond des cavités est directement proportionnel à l'angle de collection des espèces qui diminue fortement au cours du temps.

Des estimations d'angles solides réalisées au sein du laboratoire par *Thierry Chevolleau* et *Maxime Darnon* ont mis en évidence, la responsabilité de l'angle de collection des espèces sur la chute de la cinétique verticale avec l'augmentation du facteur d'aspect. En idéalisant les structures comme étant des cylindres (Cf. Fig.3.34) et en considérant l'angle de collection au centre d'une cavité noté  $\alpha$ , alors l'angle solide  $\Omega$  de collection des espèces arrivant au fond de la structure est directement lié au facteur d'aspect ( $d/CD$ ) et est donné par :

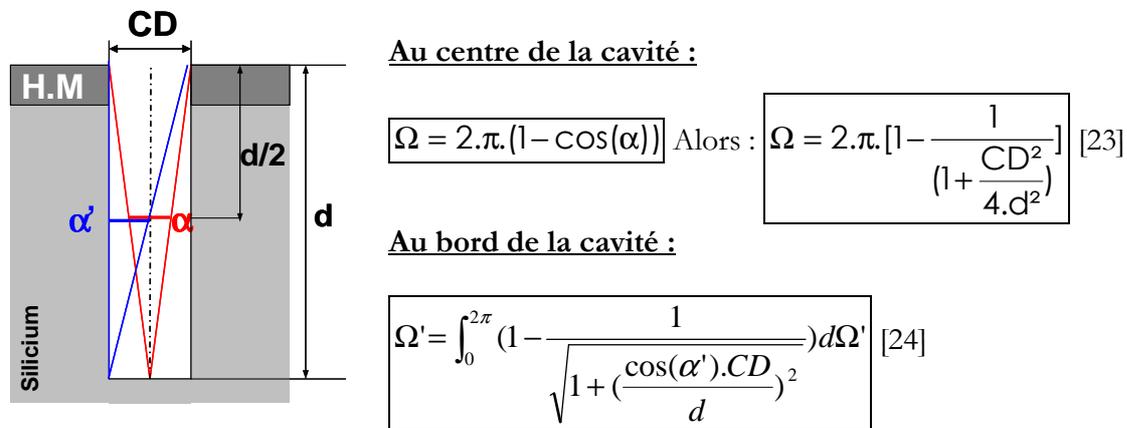


Figure 3.34: Angle solide au centre ( $\alpha$ ) et au bord ( $\alpha'$ ) de la cavité

Le flux normalisé d'espèces réactives arrivant au fond des cavités (et au pied) défini comme la proportion d'espèces qui atteignent le fond (le pied) sur le flux d'espèces qui entrent dans la cavité est proportionnel à  $\Omega/\Omega_0$  ( $\Omega_0=2\pi$ , pour  $d=0$ ). Les flux normalisés d'espèces atteignant le fond et le bord des cavités sont tracés figure 3.35.a et b. La figure 3.35.a montre que le flux d'espèces neutres arrivant au fond des cavités chute très rapidement d'un facteur 1000 pour des facteurs d'aspect de 10, puis celui-ci continue une lente diminution au delà d'un facteur d'aspect de 10. Nous constatons également qu'il y a très peu de différence entre le flux atteignant le centre et le bord des cavités.

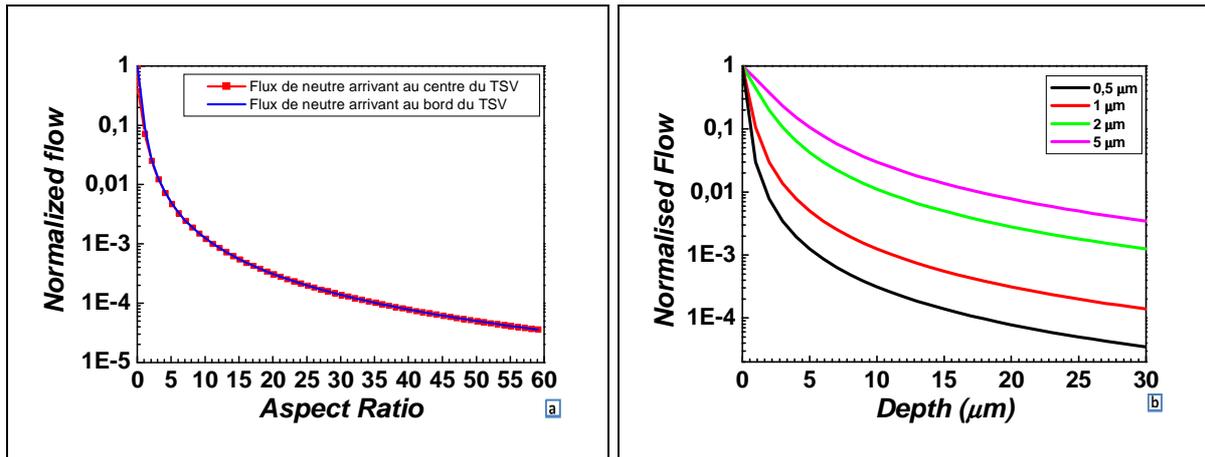


Figure 3.35: Variation du flux de neutres en fonction du facteur d'aspect (a) et de la profondeur gravée (b)

Il est également cohérent d'observer le phénomène « *d'ARDE* » puisque les cinétiques verticales de gravure sont directement liées à la quantité de fluor arrivant au fond des structures. En prenant l'exemple d'une profondeur de 20µm (Cf. Fig.3.35.b), le flux de neutres est 100 fois plus important pour une cavité de 5µm de diamètre que de 0.5µm de diamètre. Enfin l'évolution des vitesses de gravure en fonction du facteur de forme (Cf. 3.33.b) suit une loi hyperbolique similaire à celle des espèces neutres atteignant le fond des cavités (Cf. 3.35.a et b) (hyperbolique dans les deux cas).

### III.3.2 Consommation du masque dur et sélectivité

Afin d'estimer la vitesse de gravure du masque dur en SiO<sub>2</sub> en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr, des mesures ellipsométriques ont été réalisées avant et après gravure sur des substrats épais d'oxyde déposé sur silicium. Les cinétiques de gravure de l'oxyde de silicium, que nous estimons dans le cadre de cette expérimentation sont de l'ordre de 140nm.min<sup>-1</sup>.

A partir des estimations des cinétiques de gravure verticales du silicium à travers les cavités, l'évolution de la sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>) a été tracée pour les différents diamètres de structures (Cf. Fig.3.36). La sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>) diminue de 25 à 15 (pour un diamètre de cavité de 5µm) au cours du temps, en raison de la chute brutale des cinétiques verticales du silicium dès un facteur d'aspect de 10. La conséquence est que l'épaisseur de masque de 1.1µm dont nous disposons n'est pas suffisante pour atteindre une profondeur de silicium gravée de 20-25µm exigée par le cahier des charges de l'intégration « *Via-First* » (Cf. Chap.I). En outre, l'épaisseur maximale de résine dont nous disposons pour ouvrir une telle épaisseur de masque dur est de 570nm (épaisseur maximale de résine de type « *E-beam* » pouvant être déposée au Leti) et les sélectivités maximales de 1.9 (obtenues dans le réacteur CCP : 300mm), il est donc impossible de réaliser des expérimentations avec des masques durs plus épais.

Ce point démontre une limitation de la chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr développée avec nos schémas d'intégration. Les sélectivités de gravure (Silicium/SiO<sub>2</sub>) évoluent avec le temps de gravure, et des sélectivités (Silicium/SiO<sub>2</sub>) initiales de 40 auraient été nécessaires pour atteindre les 25µm de profondeur.

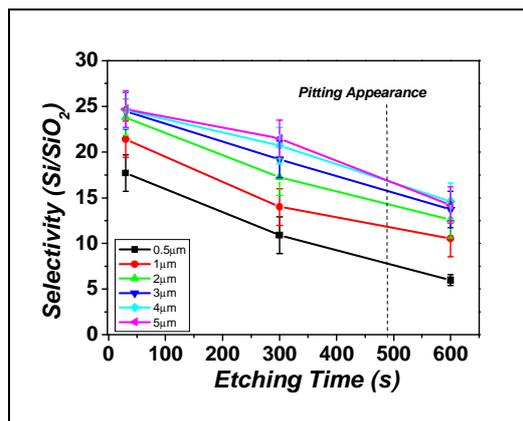


Figure 3.36: Sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>) en fonction du temps de gravure

En plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr le profil du masque dur est fortement facetté au cours de la gravure comme l'illustre la figure 3.37, ce qui renforce les problèmes de sélectivité et peut avoir une influence sur le contrôle dimensionnel de la cavité et la gravure latérale à travers le « *Bowing* » (Cf. Section I.3.4.1). En effet, le sommet (noté  $CD_{Top}$ ) augmente linéairement avec le temps de procédé, ainsi prenons l'exemple d'une cavité de diamètre initial de 430nm (dimension après gravure du masque dur de la cavité de 500nm) qui après 600s de gravure aura pour dimension de «  $CD_{Top}$  » de 800nm, soit une augmentation de près de 86% en raison de l'érosion du masque dur.

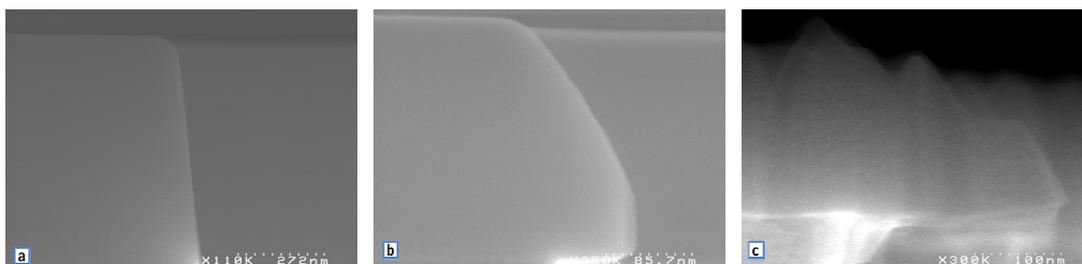


Figure 3.37: Influence du temps de gravure sur le masque dur ( $\varnothing 5\mu\text{m}$ ) (a : 30s, b : 300s et c : 600s)

Au-delà d'un certain temps, lorsque l'épaisseur résiduelle du masque atteint approximativement 200 à 300nm (Cf. Fig.3.37), des phénomènes de « *pitting* » (en d'autres termes des cavités à travers le masque dur) apparaissent à travers celui-ci. Le masque dur étant percé, le taux d'ouverture est alors artificiellement augmenté, la gravure n'est plus maîtrisée et le silicium sous le masque peut être consommé impactant directement les vitesses de gravure verticales et latérales. C'est pourquoi il est difficile d'interpréter les vitesses de gravure verticale et latérales obtenues pour des temps supérieurs à 600s. Ce phénomène de « *pitting* » est illustré figure 3.38 par une observation en vue de dessus via MEB-CD.

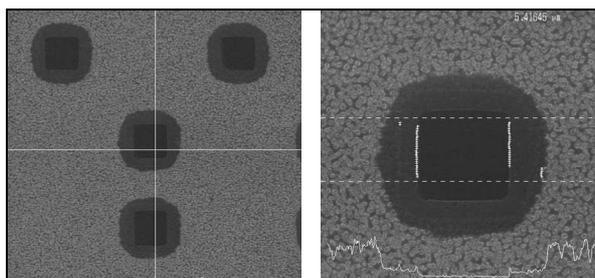


Figure 3.38: Génération de "pitting" ( $\varnothing 5\mu\text{m}$ )

### III.3.3 Evolution des profils au cours du temps

La figure 3.39 illustre l'évolution des profils de gravure au cours du temps pour les diamètres de cavités de  $5\mu\text{m}$  et de  $0.5\mu\text{m}$ . Cette figure montre que les cavités de faibles ouvertures ont une évolution de profil en fonction du temps de gravure différente, de celle observée pour les cavités de fortes ouvertures. Alors qu'au cours du temps, les cavités de fortes ouvertures présentent des flancs relativement anisotropes, celles de faibles diamètres tendent à se refermer et à présenter une pente négative.

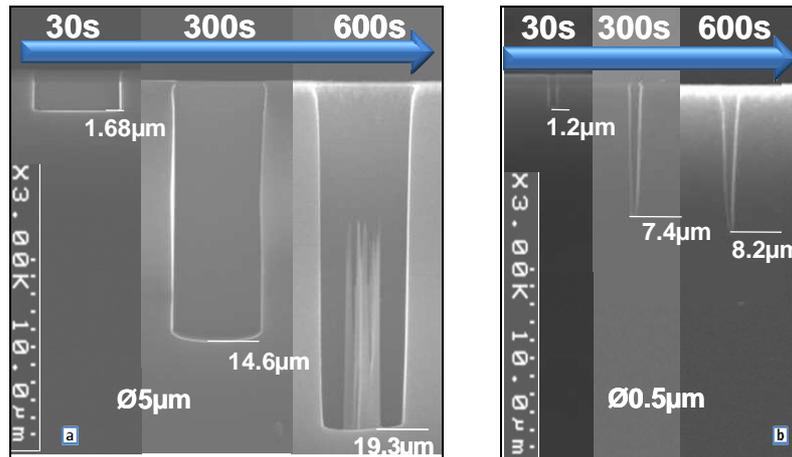


Figure 3.39: Influence du temps de gravure sur les profils (a :  $\text{Ø}5\mu\text{m}$  et b :  $0.5\mu\text{m}$ )

La figure 3.40 illustre en fonction du temps de gravure et du diamètre de cavité, l'évolution de la pente également notée «  $CD_{Bias}$  » ( $CD_{Bottom} - CD_{Top}$ ). Par conséquent, un «  $CD_{Bias}$  » positif indique des profils de gravure rentrant, un «  $CD_{Bias}$  » négatif des profils présentant une pente, et un «  $CD_{Bias}$  » nul des profils parfaitement anisotropes (Cf. Fig. 3.40).

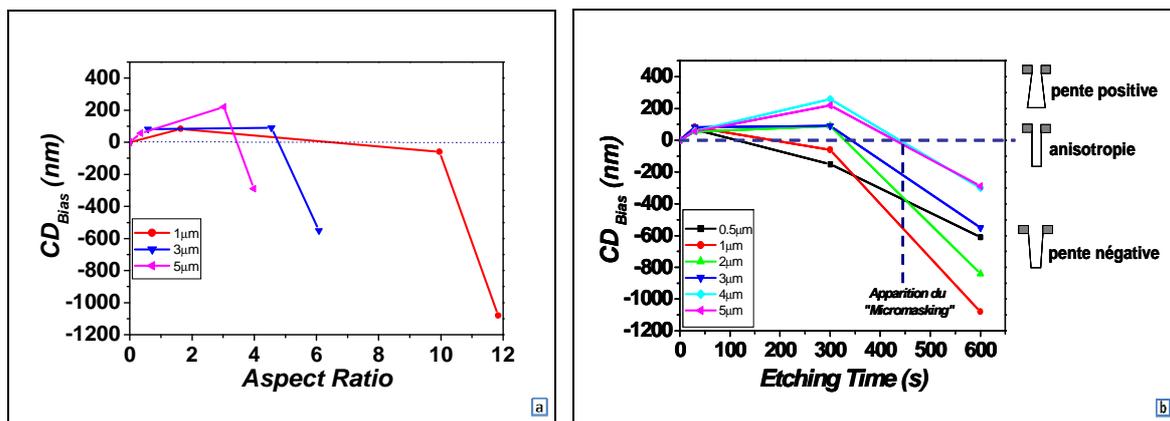


Figure 3.40: Influence du facteur d'aspect (a) et du temps de gravure sur la pente (b) («  $CD_{Bias}$  »)

A partir d'un certain facteur d'aspect (Cf. Fig.3.40.a), les profils de gravure présentent une pente négative qui correspond à un rétrécissement du «  $CD$  » au fond des structures ( $CD_{Bottom}$ ), qui peut être très contraignante lors des étapes de remplissages des cavités (Cf. Section I.2.5.2). Ce facteur d'aspect a été estimé entre 3.5 et 5 respectivement pour des cavités de  $5$  à  $3\mu\text{m}$  de diamètre et de 6.5 pour des cavités inférieures à  $3\mu\text{m}$  de diamètre, il existe donc deux tendances différentes (Cf. Fig.3.40.a). Ce phénomène apparaît prématurément pour les cavités de faibles ouvertures (Cf. Fig.3.40.b), pour un temps de procédé compris entre 30s et 300s. Puis au-delà

d'un temps compris entre 300s et 600s, les autres diamètres de cavités présentes cette même tendance, qui est probablement due à une oxydation du fond des structures de plus en plus importante avec l'augmentation de la profondeur, du temps de procédé et du facteur d'aspect. D'après une simulation Monte Carlo (dans des conditions cryogéniques en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> dans un réacteur ICP) réalisée par *Marcos et al.* [24-26], la pulvérisation du fond des structures conduit à l'adsorption d'espèces réactives le long des flancs en silicium, et seule une faible fraction quitte la structure gravée. Ces espèces peu volatiles s'accumulent le long des flancs des structures, formant une épaisse couche protectrice, et produisant une réduction de la largeur du fond de la structure (« *CD<sub>Bottom</sub>* »). Ce phénomène conduit alors à des profils présentant une pente négative, et est également responsable de la diminution au cours du temps des cinétiques de gravure verticales. En outre, ces auteurs émettent l'hypothèse que lorsque le facteur d'aspect est faible (dans notre cas pour un temps de gravure de 30s, compris entre 0.34 et 3) la gravure est essentiellement contrôlée par les radicaux [25]. Puis quand la profondeur (facteur d'aspect, temps de gravure) augmente, l'ombrage du flux des neutres devient important et dans ce cas les cinétiques de gravures sont en particulier contrôlées par le bombardement ionique [25].

### III.3.4 Etude des cinétiques latérales de gravure

Les cinétiques de gravures latérales pour les différents diamètres de cavités en fonction du temps (Cf. Fig.3.41.a), illustrent le phénomène d'« *undercut* » qui apparaît dès les premières secondes de gravure, et qui augmente significativement avec le temps. En outre la figure 3.41.b démontre que l'évolution de la gravure latérale est directement liée à la dimension absolue de la structure et non au facteur d'aspect comme pour les cinétiques verticales de gravure. En effet, « *l'undercut* » est toujours localisée au sommet de la structure et de ce fait, le facteur de forme ne joue pas de rôle particulier.

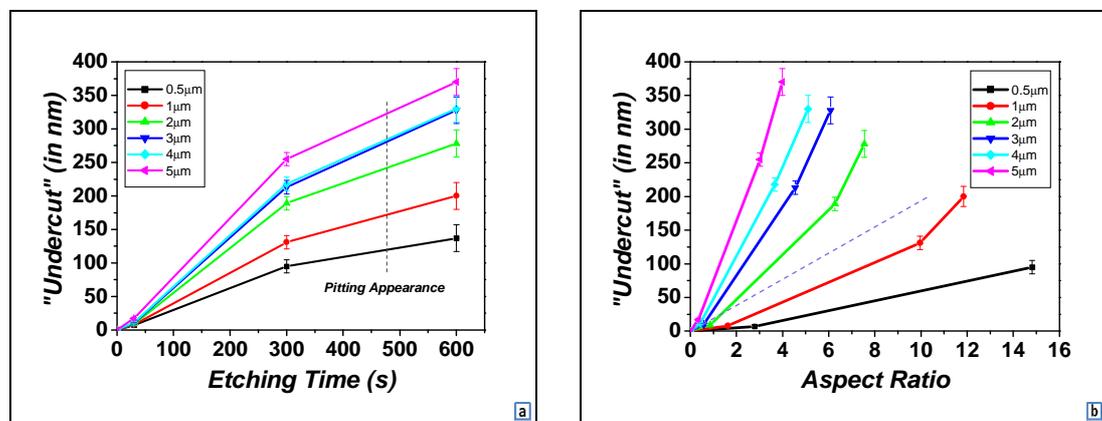


Figure 3.41: Evolution de « l'undercut » (a) avec le temps et le facteur d'aspect (b)

Le fluor atomique présent dans la phase gazeuse du plasma est le premier responsable de cette anomalie [27-30]. Les radicaux F consomment latéralement le silicium des flancs des structures si une couche de passivation ne bloque pas les réactions de gravure spontanée. Lorsque la gravure latérale du silicium est amorcée, le fluor atomique s'engouffre sous le masque conduisant à une augmentation de la gravure latérale avec le temps de procédé. *Boufnichel et al.* [31], ont d'ailleurs mis en évidence l'importance des radicaux fluors quant à la formation et à l'augmentation de la largeur et de la hauteur de « *l'undercut* » avec le temps de gravure, phénomène que nous confirmons par la figure 3.42.

Dans la section III.3.2, nous avons montré que le masque dur se facette au cours du temps de gravure. Il est alors probable que la réflexion des ions sur la facette amplifie la gravure

latérale et notamment sa propagation le long du flanc. Une autre hypothèse suggérée par *Jansel et al.* [32] est que les effets de charge qui se développent sur le masque dur (en SiO<sub>2</sub>) puissent également entraîner une déviation des ions qui impactent la gravure latérale (également la hauteur). Plus vraisemblablement, « l'undercut » est une combinaison de ces différents phénomènes.

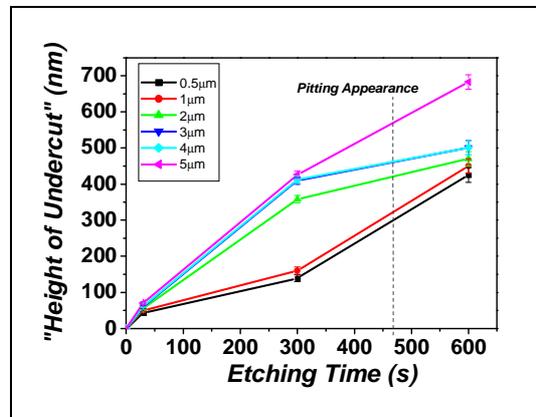


Figure 3.42: Evolution de la hauteur de « l'undercut » avec le temps

La hauteur de la gravure latérale notée ici «  $H_{undercut}$  » augmente également avec le temps (Cf. Fig.3.42) et est plus prononcée dans les structures de fortes ouvertures que de faibles ouvertures. Pour un faible temps de gravure la hauteur et la largeur de « l'undercut » semblent être similaires quel que soit le diamètre de la cavité. Pour un temps de gravure compris entre 30s et 300s, deux tendances apparaissent pour l'évolution de l'«  $H_{undercut}$  ». En effet, la hauteur de « l'undercut » semble par la suite augmenter plus significativement dans les cavités de forts diamètres (de 2 à 5µm) que de faibles diamètres (0.5 à 1µm). Il est probable que les mesures réalisées sur les structures de faibles dimensions (0.5 à 1µm) soient entachées d'une incertitude en raison de l'augmentation du «  $CD_{Top}$  » important pour ce type de structures.

La gravure latérale est donc formée dès les premières secondes de gravure : elle augmente de manière significative avec le temps de gravure et elle dépend essentiellement de la dimension absolue de la structure gravée. Les phénomènes responsables de cette anomalie de gravure sont :

- La densité de radicaux F qui est plus importante à l'entrée des cavités qu'au fond des structures gravées et qui, de ce fait, génère localement une gravure chimique au sommet des structures. Ce mécanisme explique que la dimension absolue de la cavité pilote la vitesse de gravure latérale.
- La déviation des ions induite par les facettes qui se développent sur le masque dur en SiO<sub>2</sub> au-delà d'un certain temps de gravure peut contribuer à accroître la gravure latérale, par déflexion des ions sur les flancs des structures.

### III.3.5 Le « Micromasking » en SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr

Le procédé de gravure profonde SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr est extrêmement sensible à divers paramètres tels, le rapport F-sur-O, l'état des parois du réacteur, ainsi que le taux d'ouverture du substrat. C'est pourquoi, dans diverses occasions l'anomalie de gravure nommée « Micromasking » apparaît. Ce phénomène est principalement généré lors de la gravure de structures ayant de fort taux d'ouverture ou de fortes ouvertures. En effet, dans ce cas une quantité importante de silicium doit être gravée, le fluor est fortement consommé (« Microloading ») créant un déséquilibre local du rapport F-sur-O.

Dans le cadre des expérimentations en fonction du temps, ce phénomène apparaît pour un temps de gravure compris entre 300s et 600s et exclusivement pour des cavités de 5µm de diamètre. L'apparition du « *micromasking* » indique un phénomène d'oxydation de la surface du silicium au fond de ce type de cavité en raison d'une quantité de fluor au fond des structures de moins en moins importante (Cf. section III.4). Par ailleurs, il est fort probable que l'apparition du « *pitting* » à travers le masque dur dans le cas de nos expérimentations (apparaissant entre 300s et 600s), provoque une augmentation artificielle du taux d'ouverture et par conséquent une augmentation de la consommation du fluor qui favorise donc l'apparition du « *micromasking* ». Dans ces conditions, les radicaux fluorés nécessaires à la gravure sont consommés par cet excès de silicium, le fluor est moins disponible au fond de la structure pour la gravure. Enfin il est également probable qu'un problème de reproductibilité (parois du réacteur, redépôt...) soit responsable de l'apparition de cette anomalie de gravure.

La partie suivante est consacrée à une étude des mécanismes de gravure et de passivation par analyses XPS angulaires, permettant ainsi de déterminer la nature chimique des couches et leurs épaisseurs.

### ***III.4 Etude des mécanismes de gravure et de passivation à partir d'analyse XPS***

#### ***III.4.1 Protocole expérimental***

Afin de déterminer les mécanismes de gravure et de passivation mis en jeu au cours de la gravure, des analyses XPS ont été effectuées, en utilisant la capacité angulaire de notre XPS (Cf. Section II.2.4.5). Ces analyses ne sont pas effectuées dans les cavités (TSV), mais dans des réseaux de tranchées (L/S) où les cinétiques de gravure sont différentes. Tout d'abord l'angle de collection des espèces et le volume de silicium à graver dans une tranchée sont plus importants que dans une cavité. En outre, le taux d'ouverture des différents substrats n'est pas le même. Dans le cas de la gravure de cavités (expérimentations en fonction du temps) le taux d'ouverture des substrats est de 1% localisé sur tout le substrat et lors de la gravure de réseaux de tranchées le taux d'ouverture est de 0.25% (1 puce de 4.41cm<sup>2</sup>).

Ces analyses XPS effectuées sur des réseaux de tranchées (L/S) ne sont certes pas représentatives des mécanismes de gravure et de passivation se déroulant dans des cavités, mais peuvent cependant apporter des informations quant à la compréhension des mécanismes de gravure. Avant de présenter les résultats concernant la compréhension des mécanismes, un aparté sur les deux différents modes d'analyses angulaires XPS est nécessaire et illustré à la figure 3.43. Le mode parallèle est utilisé pour l'analyse des mécanismes de gravure au fond des structures et choisi dans le cadre de nos expérimentations pour un angle de 46.25°. Le mode perpendiculaire est quant à lui utilisé pour l'étude des mécanismes de passivation (formation de la couche) sur les flancs des structures (seulement pour les angles exploitables, Cf. Fig.3.43.a et b).

L'angle est directement relié au facteur d'aspect quelque soit le diamètre (*CD*) de la structure comme l'illustre la formule suivante :

$$\tan(\theta) = \frac{CD}{H} = \frac{1}{AR} \quad [25]$$

Pour un angle donné, il est alors possible d'analyser le même facteur d'aspect ( $\lambda R$ ), quel que soit le diamètre de la structure, pour une hauteur ( $H$ ) différente. Dans ce cas la hauteur maximale pouvant être analysée est donnée par la formule suivante :

$$H_{\max} = \frac{CD}{\tan(\theta)} \quad [26]$$

Dans le cas de réseau de tranchées ( $L/S$ ) de  $5\mu\text{m}$ ,  $H_{\max}=11.36\mu\text{m}$  et pour un réseau de tranchées ( $L/S$ ) de  $2\mu\text{m}$ ,  $H_{\max}=4.54\mu\text{m}$ . Par conséquent, considérant une épaisseur de masque dur de  $2\mu\text{m}$ , nous n'avons une information qu'au sommet de la structure.

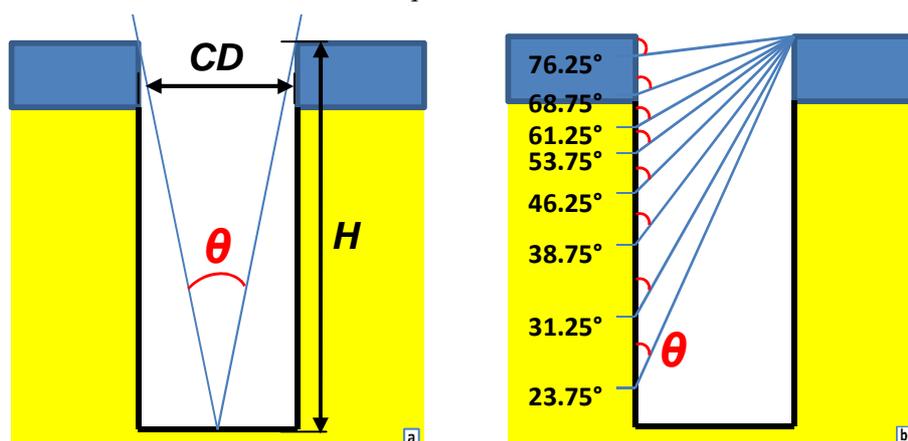


Figure 3.43 : Analyse XPS en mode parallèle (a) et mode perpendiculaire (b) ( $L/S : 5\mu\text{m}$ )

Au cours de cette thèse diverses analyses utilisant l'XPS ont été réalisées dans le but d'appréhender les mécanismes de gravure et de passivation mis en jeu en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ . Pour ce faire nous avons développé un protocole expérimental (Cf. Section II.2.4.5) afin d'analyser les échantillons gravés dans diverses conditions. Toutes les analyses XPS réalisées au cours de cette thèse ont été exécutées simultanément avec un canon à électrons, afin de discriminer le signal en provenance du masque dur isolant (épais initialement de  $2\mu\text{m}$ ) du fond du motif (mode parallèle) ou des flancs des motifs (mode perpendiculaire) conducteurs.

Dans un premier temps, une étude a été accomplie en fonction du temps de procédé pour analyser le fond et les flancs des structures en exploitant les analyses en mode parallèle et en mode perpendiculaire (Cf. Section II.3.3.4). Dans un second temps, des caractérisations en fonction des paramètres plasma (puissance d'autopolarisation, flux de gaz) ont été effectuées.

### III.4.2 Analyses XPS au cours du temps sur le fond et les flancs

#### *Mécanismes de gravure: analyses de la composition chimique au fond des cavités*

##### *a) Epaisseur de la couche réactive au fond des tranchées*

L'analyse en mode parallèle dans 2 types de structures différentes (tranchées : Largeur=Espacement) permet de préciser les mécanismes de gravure mis en jeu durant notre procédé. Les expérimentations suivantes ont été réalisées sur un seul et même échantillon (Cf. Section II.2.4.6) et l'analyse a été effectuée sans remise à l'air (mode quasi in-situ) afin de ne pas altérer les

analyses. Les réseaux de tranchées de 2 $\mu\text{m}$  et 5 $\mu\text{m}$  d'espace ont été gravées (Cf. Fig. 3.44) pour trois temps de gravure (60s, 330s et 550s) dans les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 60sccm, HBr : 30sccm
- Puissance source 1000W, Puissance d'autopolarisation de 150W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 60s, 330s, 550s

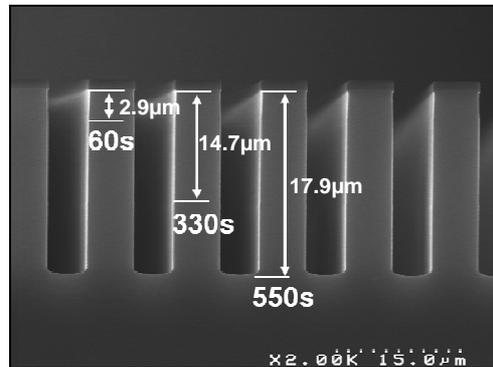
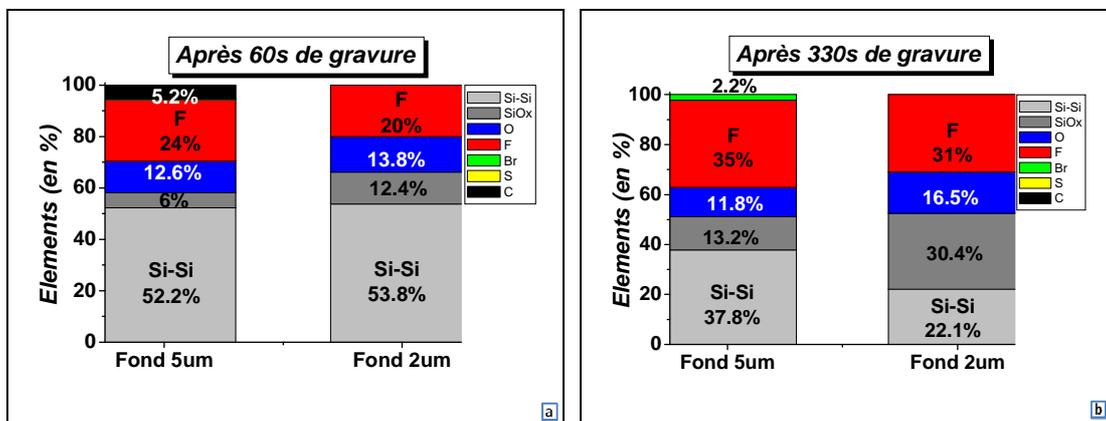


Figure 3.44: Gravure de réseau de lignes (L/S : 5 $\mu\text{m}$ ) en fonction du temps

Les résultats sont exprimés figure 3.45 pour un angle d'analyse constant de 46.25° à travers les réseaux de tranchées de 2 $\mu\text{m}$  et 5 $\mu\text{m}$  (L/S) d'espace. Ces analyses permettent de déterminer l'évolution de l'épaisseur et de la nature chimique des couches réactives formées au fond des tranchées de 5 et 2 $\mu\text{m}$  d'espaces (L/S) en fonction du temps de gravure. La figure 3.45 présente les pourcentages des espèces présentes dans le volume sondé par l'XPS (soit environ 10nm) après différents temps de gravure.



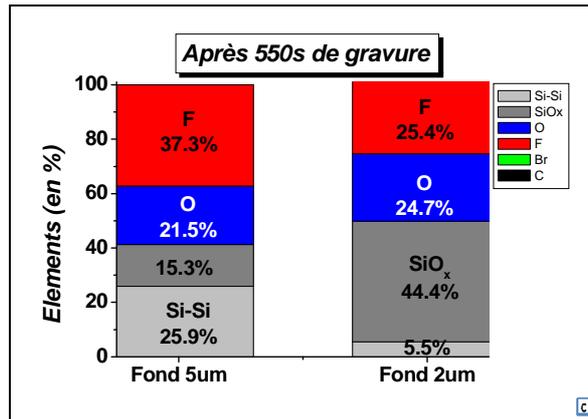


Figure 3.45: Analyses XPS dans des réseaux (L/S) de 5 et 2μm d'espace (a : t=60s, b : t=330s, c : t=550s)

Ces analyses (Cf. Fig.3.45) révèlent la présence d'une couche de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  dans les deux cavités. Le Brome et le Soufre ne sont quasiment pas détectés, et n'interviennent pas dans la formation de la couche réactive ou alors indirectement. En effet plusieurs études dans la littérature montre que le fluor atomique et l'oxygène atomique se substitue au brome dans les couches de passivation (Desvoivres et al.). En outre, notons que la concentration de liaisons Si-Si (pic positionné à 99.6eV) diminue avec l'augmentation du temps (soit du facteur d'aspect) pour toutes les dimensions de cavité analysées. En effet prenons l'exemple d'une structure de 5μm (L/S) : la concentration de liaisons Si-Si, représentative du substrat est de 52.2% pour un temps de gravure de 60s, puis de 37.8% pour un temps de gravure de 330s et enfin de 25.9% pour un temps de gravure de 550s. Ceci indique donc une augmentation de l'épaisseur des couches  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  présentes au fond des structures au cours du temps qui « écrantent » le signal du silicium sous-jacent.

L'épaisseur de la couche réactive de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  a été estimée à l'aide de la formule suivante :

$$d = \lambda \cdot \cos(\theta) \cdot \left[ \ln \left( 1 + \frac{I_{\text{SiO}_2}(\theta)}{I_{\text{Si}2\text{p}_{3/2}}(\theta)} \cdot \frac{1}{R_0} \right) \right] \quad [27] \text{ avec : } \lambda = 3.6\text{nm}, R_0 = 0.585, \theta = 46.25^\circ$$

L'estimation de l'épaisseur (Cf. Fig.3.46.a) permet de mettre en évidence que celle-ci augmente au court du temps (de la profondeur gravée) et ce pour les 2 types de structures.

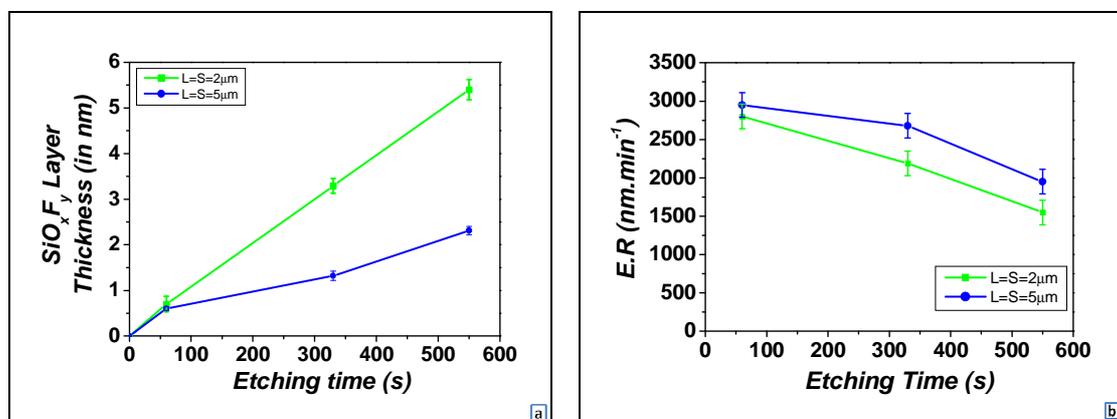


Figure 3.46: Epaisseur de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  en fonction du temps de procédé (a) et cinétiques verticales de gravure en fonction du temps (b) (dans des cavités de 2 et 5μm)

Les figures 3.46.a et 3.46.b, permettent donc de corrélérer directement l'augmentation de l'épaisseur de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  au fond des tranchées et la décroissance observée de la vitesse de gravure verticale mesurée dans les tranchées. Prenons l'exemple d'un temps de procédé de 330s : l'épaisseur de la couche dans les tranchées de  $2\mu\text{m}$  est d'environ 3.2nm alors que dans les tranchées de  $5\mu\text{m}$  l'épaisseur de la passivation est approximativement de 1.3nm. Les vitesses de gravure sont alors plus importantes dans la cavité de  $5\mu\text{m}$  que de  $2\mu\text{m}$ .

De plus en traçant l'épaisseur des couches réactives (dans les deux cavités au cours du temps) en fonction du facteur d'aspect (Cf. Fig.3.47) nous constatons que la variation obtenue est exponentielle croissante. Notons que la variation de la vitesse de gravure verticale en fonction du facteur de forme (dans le cadre des vias) est une hyperbole : cette tendance semble confirmer le lien direct entre épaisseur de la couche de passivation et cinétique de gravure verticale. (Cf. Fig.3.33.b : TSV et Fig.3.46.b : Tranchées). Cela démontre également un effet d'ombrage.

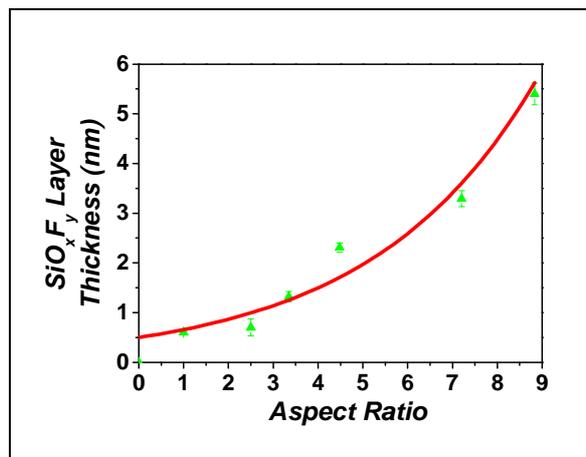


Figure 3.47: Epaisseur de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  en fonction du facteur d'aspect (dans des cavités de 2 et  $5\mu\text{m}$ )

Cependant afin de mieux quantifier chimiquement les zones réactives analysées (pour le même angle d'analyse), nous avons soustrait la quantification du silicium (« *bulk* ») des figures 3.45, ce qui permet d'évaluer également les changements de composition des couches formées au fond des structures (Cf. Fig.3.48).

### ***b) Nature chimique de la couche réactive au fond des tranchées***

Tout d'abord la concentration en fluor (Cf. Fig. 3.48.a et b) dans les deux cavités tend à diminuer avec le temps de procédé, et donc par extrapolation avec la profondeur gravée et le facteur d'aspect. Nous pouvons également noter que la quantité de fluor est toujours plus importante dans les structures  $5\mu\text{m}$  (L/S) que dans les structures de  $2\mu\text{m}$  (L/S). Nous avons d'ailleurs illustré précédemment (via une simulation) que le flux de F au fond des structures qui dépend essentiellement du facteur d'aspect (Cf. Fig.3.35), diminue hyperboliquement (d'un facteur 1000 pour un facteur d'aspect de 10) au fond des structures.

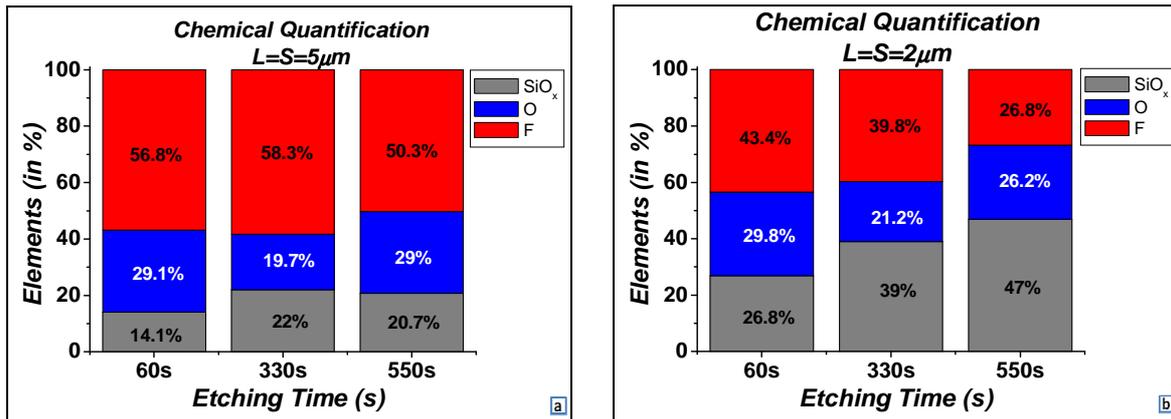


Figure 3.48: Quantification chimique en fonction du temps de gravure (dans des cavités de 5 (a) et 2µm (b))

Les résultats expérimentaux par analyses XPS en mode parallèle montrent en effet une diminution de la concentration de fluor en fonction du temps de gravure et donc du facteur de forme. Cependant les résultats XPS montrent que la concentration de fluor à la surface du silicium est beaucoup plus importante que ce que prévoyait la simulation de la Section III.3.1. Deux raisons peuvent expliquer ces différences :

- La simulation est réalisée dans des vias et non des réseaux de tranchées, soit avec des angles de collections des espèces moins importants,
- La simulation ne tient pas compte des radicaux F qui peuvent atteindre la surface du silicium après des réflexions sur les flancs des structures (coefficient de collage du fluor relativement faible)

Ces résultats montrent que la fluorination observée à la surface du silicium au fond des motifs est vraisemblablement due en partie aux ions de haute énergie à base de fluor qui sont implantés à la surface du silicium.

### III.4.2.2 Mécanismes de passivation : analyses de la composition chimique des flancs des cavités

En utilisant l'analyse XPS en mode perpendiculaire (Cf. Section II.3.3.4 et Cf. Fig.3.43.b) il est possible de déterminer la nature chimique de la couche de passivation présente sur les flancs des structures. Néanmoins, il faut au préalable de ces analyses, déterminer les angles qui permettent de visualiser le flanc des structures et non le fond des structures ou le masque dur. Il est également possible d'analyser les flancs des structures (2µm (L/S) et 5µm (L/S)) pour un même angle soit pour un même facteur d'aspect.

#### a) Nature chimique de la couche réactive sur les flancs des tranchées

Les analyses sont ici réalisées pour un angle constant de 38.75° (Cf. Fig.3.49), ce qui correspond à un facteur d'aspect dans ces deux types de structures de 1.24 et respectivement à des profondeurs sous le masque de 0.8µm (réseau de lignes de 2µm) et de 4.5µm (réseau de lignes de 5µm).

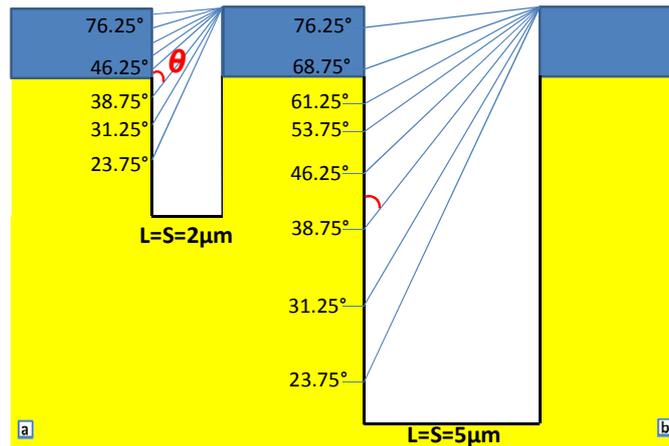


Figure 3.49 : Hauteur de flancs maximum analysable :(a : 2µm (L/S) et b : 5µm (L/S))

Cette technique nous permet donc d'analyser l'évolution de la nature chimique d'une même hauteur de flanc en fonction du temps de gravure. Les quantifications obtenues en fonction du temps de gravure pour les deux cavités, sont données dans le tableau 3.4. Soulignons qu'il est impossible de mesurer l'épaisseur de la couche de passivation d'une part puisque la concentration de liaisons Si-Si est très faible et d'autre part, ces liaisons Si-Si viennent vraisemblablement du flanc des structures, au sommet des motifs non protégés par la couche de passivation (à l'endroit où « l'undercut » est observé).

Temps de procédé (s)	Zone de 2µm (concentrations des éléments en %)				Zone de 5µm (concentrations des éléments en %)			
	Si-Si	SiO <sub>x</sub>	O	F	Si-Si	SiO <sub>x</sub>	O	F
120	1.8	34.8	32.5	30.9	1.8	33.5	19.3	45.4
330	2.2	30.1	32	35.7	1.1	29.2	29.2	40.5
550	1.8	33.5	19.3	45.4	0.2	21.4	26.6	51.8

Tableau 3.4: Analyses XPS des flancs des cavités de 2 et 5µm d'espace

(a : t=120s, b : t=330s, c : t=550s) pour un angle commun de 38.75

Afin de mettre en évidence l'influence de la répartition du fluor dans la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> présent sur les flancs, la quantification du fluor en fonction de la profondeur analysée à été tracé figure 3.50. Les graphiques ci-dessous prennent en compte seulement la répartition du fluor sur les angles pour lesquels, les flancs sont analysables (hors masque dur et hors fond de structure) (Cf. Fig.3.50).

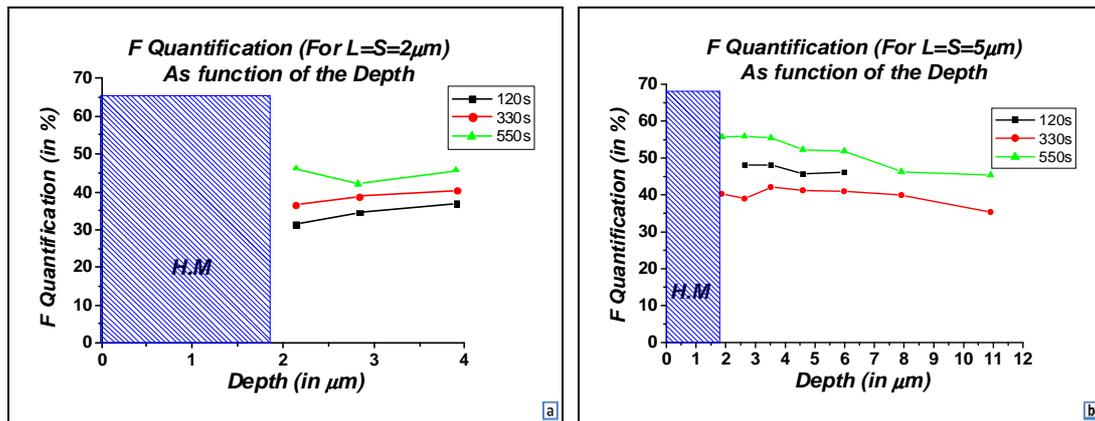


Figure 3.50: Evolution de la concentration de fluor sur les flancs de structures en fonction du temps de procédé ( $t=120s$ ,  $t=330s$ ,  $t=550s$ ) dans les cavités de  $2\ \mu\text{m}$  (a) et  $5\ \mu\text{m}$  (b)

La concentration en fluor est plus importante sur les flancs des structures de  $5\ \mu\text{m}$  que de  $2\ \mu\text{m}$  ce qui est cohérent avec un « undercut » plus important dans les structures de plus grandes ouvertures (Cf. Fig.3.2a et b).

Pour les réseaux de lignes de  $2\ \mu\text{m}$  (L/S) où seule une faible hauteur de flancs est analysable (environ  $2\ \mu\text{m}$  sous le masque dur), la concentration en fluor présent sur les flancs (qui est plus en plus importante avec le temps de gravure) est relativement constante en fonction de la profondeur gravée. Dans les réseaux de lignes de  $5\ \mu\text{m}$  (L/S), la couche réactive  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  semble quant à elle de moins en moins riche en fluor en fonction de l'augmentation de la profondeur. On peut alors en déduire que la concentration en fluor le long des flancs est plus importante au sommet de la structure et diminue avec la profondeur. Ceci est cohérent avec une attaque latérale localisée au sommet des structures. Cependant à la différence des cavités (vias), les réseaux de tranchées présentent un « undercut » moins conséquent en raison d'une passivation plus importante. Ce phénomène s'explique par une quantité de silicium plus importante à graver localement et donc à une quantité de produits de gravure intervenant dans la couche de passivation également plus importante.

### Résumé sur les mécanismes de gravure et de passivation en fonction du temps :

A l'aide de l'analyse XPS angulaire, nous avons pu déterminer l'évolution de la nature chimique des couches réactives de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  qui sont formées pendant la gravure de tranchées de  $2$  et  $5\ \mu\text{m}$ . La concentration en fluor dans le fond des tranchées diminue avec le temps de procédé, la profondeur gravée et le facteur d'aspect. Lorsque le facteur d'aspect des tranchées augmente, le flux de fluor atteignant le fond des structures diminue alors qu'une partie du flux de fluor pénétrant dans les tranchées peut également réagir avec les flancs. L'enrichissement de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  en oxygène contribue à ralentir la vitesse de gravure verticale et on peut s'attendre également à une transition vers une gravure moins chimique (on forme vraisemblablement moins d'espèces du type  $\text{SiF}_2$  ou  $\text{SiF}_4$ ) et une pulvérisation accrue de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  par le bombardement ionique. L'analyse en mode parallèle de réseaux de tranchées donne des informations corrects pour simuler les mécanismes de gravure se déroulant dans les vias.

L'analyse en mode perpendiculaire des réseaux de tranchées de  $5\ \mu\text{m}$  et de  $2\ \mu\text{m}$  permet de déterminer l'évolution de la composition chimique des couches de passivation sur les flancs des structures. Les analyses sont fortement perturbées par un angle de collection plus important et également un taux d'ouverture différents de ceux des substrats composés de vias (la

quantification du Si-Si de surcroît très faibles). L'augmentation presque constante du fluor dans la couche de passivation sur les flancs des tranchées en fonction du temps, concentration également plus importante dans les lignes de grande dimension que dans les lignes de petite dimension est cohérente avec un « undercut » qui augmente au cours du temps dans les différentes structures (vias et tranchées).

Pour appréhender la compréhension des mécanismes de gravure et de passivation d'autres expérimentations en fonction des rapports de gaz et de puissance d'autopolarisation ont été accomplies.

### III.4.3 Etude des mécanismes de gravure et de passivation en fonction des paramètres plasma

#### III.4.3.1 Mécanismes de gravure verticale : Influence de la puissance d'autopolarisation du substrat

Afin d'analyser toujours la même profondeur et le même facteur d'aspect, les analyses XPS ont été effectuées dans des lignes de  $5\mu\text{m}$  après une gravure de  $12\mu\text{m}$  de profondeur. Ces expérimentations ont été réalisées en mode parallèle pour quatre différentes valeurs de puissance d'autopolarisation dans les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz :  $\text{SF}_6$ : 30sccm,  $\text{O}_2$ : 60sccm, HBr: 30sccm
- Puissance source 1000W, Puissance d'autopolarisation : de 100, 150, 200 et 300W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 120s, 330s, 550s

#### a) Epaisseur de la couche réactive au fond des tranchées

La nature des couches analysées au fond des structures est de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ . Plus le bombardement ionique est important (Cf. Fig.3.51) et plus la couche présente à la surface du silicium au fond des tranchées semble fine, comme le montre l'accroissement de la concentration en liaison Si-Si avec la puissance de polarisation appliquée au substrat

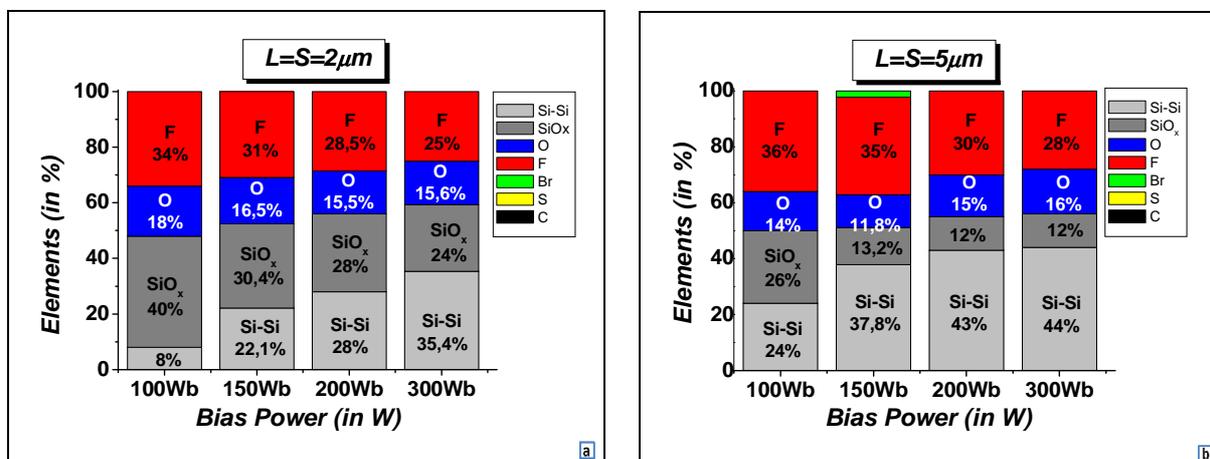


Figure 3.51: Analyses XPS en fonction de la puissance d'autopolarisation (a :  $2\mu\text{m}$ , b :  $5\mu\text{m}$ )

En déterminant l'épaisseur de la couche réactive  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  présente au fond des structures en fonction de la puissance d'autopolarisation, nous constatons en effet que l'épaisseur de cette couche décroît lorsque la puissance de polarisation appliquée au porte-substrat augmente (Cf. Fig.3.52.a), ce qui correspond bien à une augmentation de la vitesse de gravure (Cf. Fig.3.52.b).

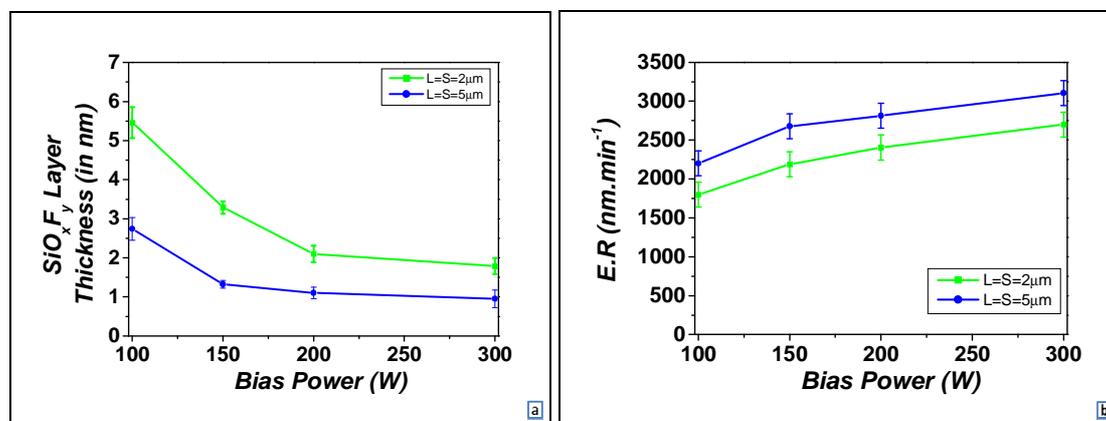


Figure 3.52 Analyses en fonction de la puissance d'autopolarisation  
(a : épaisseur de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ , b : vitesses de gravure verticales)

A partir de 150W l'épaisseur est relativement constante et par conséquent les cinétiques verticales de gravure évoluent peu.

### b) Nature chimique de la couche réactive au fond des tranchées

En déterminant la nature chimique de la couche réactive (Cf. Tab.3.5), nous observons que la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  s'enrichit en oxygène et s'appauvrit en fluor, lorsque l'énergie des ions augmente. Ceci indique une transition vers une gravure plus physique qui peut conduire à la formation de produits de gravure moins volatils en fonction de l'énergie des ions. Prenons l'exemple de la cavité de 2 μm (L/S) (Cf. Tab.3.5), où la concentration en oxygène et en fluor passe respectivement de 18 à 42% et de 40 à 26% pour des puissances de 100 et 300W. De plus, pour une puissance d'autopolarisation donnée, les couches réactives formées au fond des structures de 5 μm sont toujours plus riches en fluor qu'au fond des structures de 2 μm.

Puissance « Bias » (W)	Zone de 2 μm			Zone de 5 μm		
	Eléments (en %)					
	$\text{SiO}_x$	O	F	$\text{SiO}_x$	O	F
100	42	18	40	27	16	57
150	38	26	36	24	24	52
200	34	34	32	22	32	46
300	32	42	26	20	45	35

Tableau 3.5: Quantification du fond des cavités de 2 et 5 μm d'espace  
en fonction de la puissance d'autopolarisation

En résumé, l'augmentation de la puissance d'autopolarisation conduit à un amincissement de la couche réactive  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  qui devient également moins riche en fluor. Par conséquent, augmenter la puissance d'autopolarisation (l'énergie des ions) augmente les cinétiques de gravure

verticales et réduit l'épaisseur de la couche présente au fond des structures. Cependant, l'augmentation trop importante de la puissance « bias » (et donc de l'énergie des ions) conduit à un appauvrissement de la couche réactive en fluor au fond des structures et l'on passe alors dans un régime de gravure plus physique qui tend vraisemblablement à pulvériser des produits de gravure moins volatils (les cinétiques verticales de gravure sont relativement constantes).

### III.4.3.2 Mécanismes de gravure et passivation : Influence du rapport $SF_6/O_2$ sur les structures

Dans cette étude nous avons étudié l'influence de l'augmentation du flux de  $SF_6/O_2$  sur les couches réactives formées au fond et sur les flancs des tranchées ainsi que sur les cinétiques verticales et latérales. Les conditions analysées et comparées aux conditions standards sont les suivantes :

- Débits de gaz :  $SF_6$  : 32sccm,  $O_2$  : 58sccm, HBr : 30sccm
- Pression : 25mTorr
- Puissance source: 1000W, Puissance d'autopolarisation de 150W, 330s

#### a) Etude des mécanismes au fond des tranchées

Les résultats montrent (Cf. Fig.3.53.a et b) que les couches réactives  $SiO_xF_y$  du fond des tranchées sont plus fines quand le rapport  $SF_6/O_2$  est augmenté et cela quelque soit la dimension de la structure. En effet, la concentration en Si-Si détectée par XPS est plus importante, ce qui montre que la couche réactive  $SiO_xF_y$  est plus fine que précédemment.

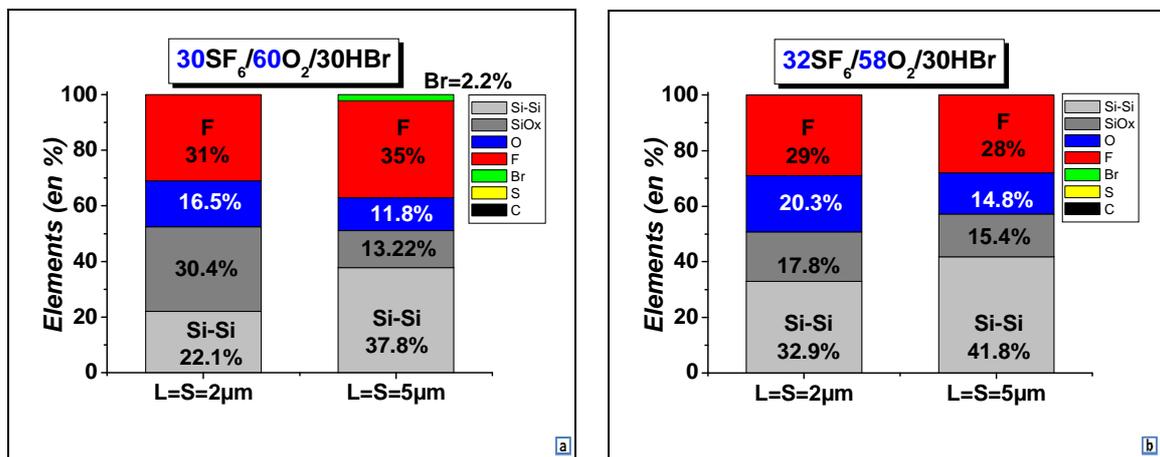


Figure 3.53: Analyses XPS parallèles en fonction du rapport  $SF_6/O_2$

(a:  $30SF_6/60O_2/30HBr$  ; b :  $32SF_6/58O_2/30HBr$ )

En effet en utilisant la formule précédente (Cf. Section III.4.2.1) nous constatons que l'épaisseur des couches présentes dans les tranchées (Cf. Fig.3.54.a), est plus fine dans les lignes gravées dans le plasma le plus riche en  $SF_6$ . On observe également que les cinétiques de gravure verticales sont logiquement plus rapides lorsque le plasma est plus riche en fluor (Cf. Fig.3.54.b). En outre, les couches réactives au fond des structures sont toujours plus épaisses dans les réseaux

de tranchées de 2 $\mu\text{m}$  que de 5 $\mu\text{m}$  (Cf. Fig.3.54.a): cohérence avec le phénomène d'« ARDE » présent sur la figure 3.54.b.

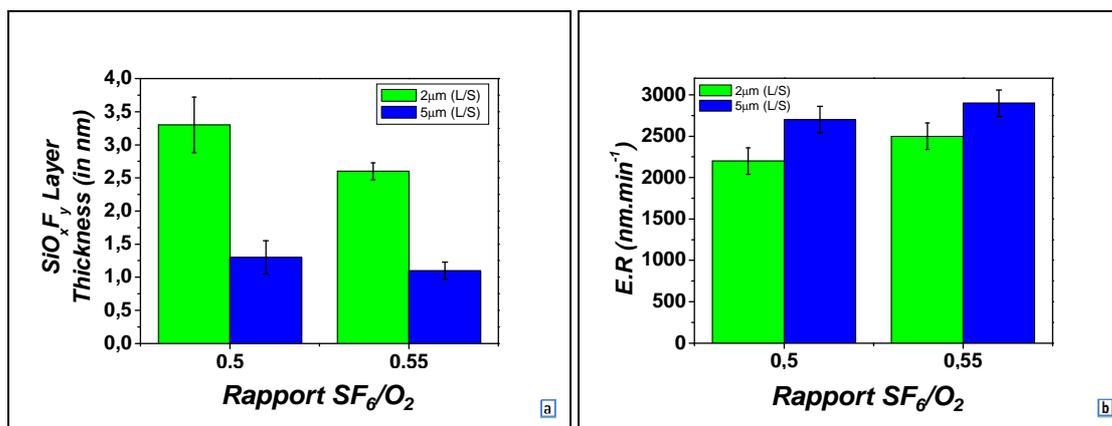


Figure 3.54: Epaisseurs des couches SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> en fonction du rapport (a), cinétiques verticales (b)

Dans les conditions où le rapport SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> est le plus important, la nature chimique des couches réactives qui pilote la gravure du silicium au fond des tranchées est plus riche en fluor (Cf. Tab.3.6). La concentration en fluor dans la couche réactive est également plus riche dans les réseaux de tranchées de 5 $\mu\text{m}$  (L/S) que de 2 $\mu\text{m}$  (L/S).

Conditions SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /HBr	Zone de 2 $\mu\text{m}$			Zone de 5 $\mu\text{m}$		
	Eléments (en %)					
	SiO <sub>x</sub>	O	F	SiO <sub>x</sub>	O	F
30/60/30	39	21.2	39.8	22	19.7	58.3
32/58/30	26.4	30.5	43.1	19	19	62

Tableau 3.6: Quantification chimique (XPS) en mode parallèle en fonction du rapport

Ces résultats montrent clairement l'importance du flux de fluor dans la phase gazeuse : la concentration en fluor pilote l'épaisseur et la composition de la couche réactive qui elle-même contrôle la vitesse de gravure. Plus la couche réactive SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> est fine et riche en fluor, plus les réactions chimiques induites par le bombardement ionique pour former des produits de gravure volatiles (du type SiF<sub>4</sub>) sont favorisées. L'amincissement de la couche réactive permet également au fluor atomique de diffuser plus facilement jusqu'à l'interface SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> et donc de favoriser la formation de produits de gravure. Puis cette même étude a été réalisée sur les flancs des structures afin de déterminer l'influence de la concentration en fluor dans la phase gazeuse sur la composition de la couche de passivation sur les flancs des lignes de silicium.

### b) Etude des mécanismes sur les flancs des tranchées

Les conditions de gravure plasma utilisées sont les mêmes que précédemment, avec un angle d'analyse XPS de 31.25° (Cf. Fig.3.49) soit des hauteurs de 3.3 $\mu\text{m}$  et 8.24 $\mu\text{m}$  respectivement pour des réseaux de tranchées de 2 $\mu\text{m}$  (L/S) et 5 $\mu\text{m}$  (L/S) (et donc un même facteur d'aspect de 1.65).

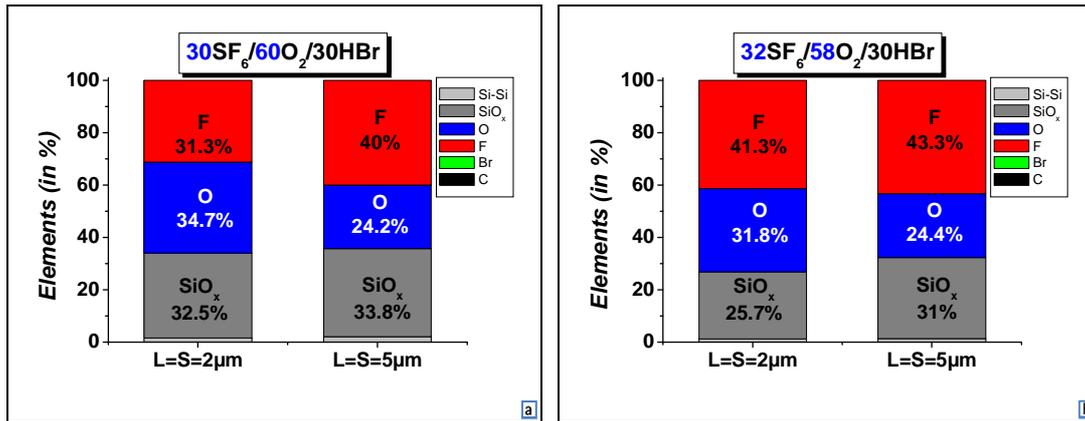


Figure 3.55 Analyses XPS perpendiculaires en fonction du rapport  $SF_6/O_2$  (a :  $30SF_6/60O_2/30HBr$  et b :  $32SF_6/58O_2/30HBr$ ) pour un angle de  $31.25^\circ$

Ces analyses montrent que la couche de passivation présente sur les flancs des lignes  $2\mu m$  (L/S) et  $5\mu m$  (L/S) dans les conditions où le rapport  $SF_6/O_2$  est de 0.55 sont plus riches en fluor (Cf. Fig.3.55).

Ces résultats sont parfaitement corrélés avec une gravure latérale plus importante (Cf. Fig.3.41.a et Tab. 3.7) lorsque la phase gazeuse du plasma est enrichie en fluor. Nous constatons que pour des conditions plus riches en fluor, « l'undercut » est deux fois plus important que pour les conditions plasma les moins riches en fluor. Cela confirme à nouveau la sensibilité du plasma  $SF_6/O_2/HBr$  au rapport  $SF_6/O_2$  lors de la gravure du silicium.

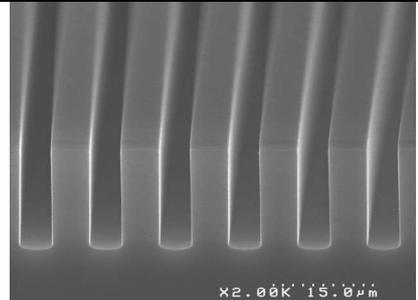
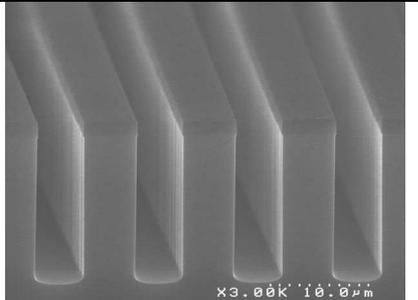
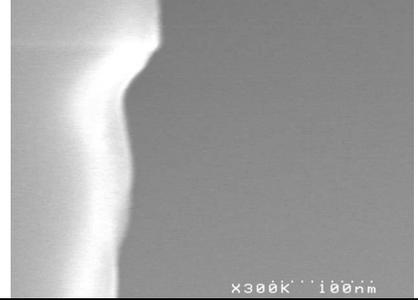
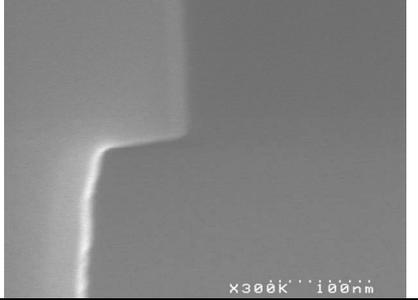
Conditions Plasma	$30SF_6/60O_2/30HBr$	$32SF_6/58O_2/30HBr$
Réseau (L/S) de $5\mu m$		
Gravure latérale (réseau : $5\mu m$ )		
Gravure latérale (nm)	~50nm	~100nm

Tableau 3.7: Influence du rapport  $SF_6$ -sur- $O_2$  sur les profils (Tranchés L/S :  $5\mu m$ )

Les mécanismes conduisant à la formation de la couche de passivation sur les flancs des structures restent à préciser. A cet effet, nous avons utilisé la technique de l'échantillon flottant développé au LTM pour appréhender les mécanismes mis en jeu dans la formation de la couche.

### III.4.4 Etude des mécanismes de gravure et de passivation : Technique de l'échantillon flottant

Afin d'appréhender la formation des couches de passivations sur les flancs des structures et également pour déterminer son origine (phase gazeuse ou du fond des structures gravées), la technique utilisant l'échantillon flottant peut être intéressante (Cf. Section II.2.4.6). Cette technique développée par Joubert et al. [34] : permet de simuler les parois des réacteurs pendant la gravure d'un substrat et d'obtenir des informations sur les redépôts qui se forment sur les parois. Cependant, si la technique de l'échantillon flottant reproduit parfaitement les parois du réacteur, cette technique est moins fiable en ce qui concerne les flancs de l'échantillon gravés. En effet, les parois du réacteur tout comme l'échantillon flottant sont bombardées par des ions en incidence normale avec une énergie égale au potentiel plasma alors que les flancs des structures sont bombardés par des ions en incidence rasante avec une énergie fixée par la puissance de polarisation du substrat. La technique de l'échantillon flottant permet donc d'avoir accès à des informations sur la présence d'un redépôt provenant de la phase gazeuse qui peut éventuellement se former sur les flancs des structures gravées.

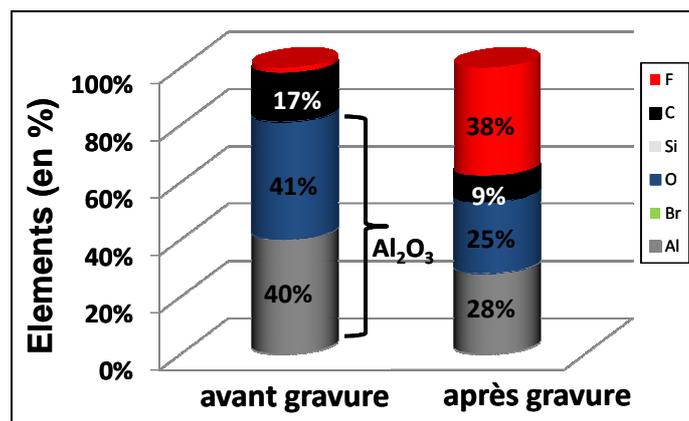


Figure 3.56: Composition chimique des échantillons flottants simulant les parois du réacteur avant (référence) et après gravure en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr

Partant d'un échantillon flottant d'alumine, on observe après gravure dans les conditions plasma typiques (Cf. partie III.3) une fluorination de la surface de l'alumine mais l'absence de silicium. Ces résultats montrent qu'aucun dépôt de silicium n'est formé sur les parois du réacteur lors du procédé de gravure profonde du silicium à partir de chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr, et a priori cela signifie qu'il n'y a pas ou peu d'espèces issues de la phase gazeuse qui viendraient participer à la passivation des flancs du silicium (Cf. Fig.3.56). Ce résultat est cohérent avec les très faibles taux d'ouverture des substrats gravés (de l'ordre de 1%). La quantité de silicium pulvérisée dans la phase gazeuse est d'une part faible, d'autre part la fraction de produits de gravure peu volatils (du type SiO<sub>x</sub>Br<sub>y</sub>) est plus faible en raison de la présence de fluor dans la phase gazeuse. Or d'autres mécanismes de passivation doivent être envisagés pour expliquer l'anisotropie de gravure obtenue et c'est pourquoi nous avançons l'hypothèse selon laquelle la passivation des flancs provient essentiellement du fond des tranchées et qu'elle se forme par pulvérisation de la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> présente au fond des tranchées par le bombardement ionique suivie du redépôt des espèces pulvérisées sur les flancs (« *line of sight deposition mechanism* »).

Une expérience a été mise en place afin d'étayer la théorie selon laquelle, la passivation vient d'un redépôt issue de la pulvérisation de la couche réactive  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  qui est au fond des structures. Cette expérience se déroule en deux étapes : il s'agit dans un premier temps de réaliser des cavités dans le silicium aux flancs les plus anisotropes possibles, puis dans un deuxième temps de poursuivre la gravure avec les conditions de gravure que l'on souhaite étudier. Deux conditions ont été étudiées afin de préciser les mécanismes de gravure :

La première étape (conditions plasma décrites dans la Section IV.2.3) nous permet d'obtenir des cavités dans le silicium d'une profondeur de  $9.7\mu\text{m}$ ,  $9.4\mu\text{m}$  et  $5.7\mu\text{m}$  respectivement pour les diamètres de cavités de 5, 2 et  $0.5\mu\text{m}$  (Cf. Fig.3.57 et tableau 3.8). Après gravure, la plaque est plongée dans un bain d' $\text{HF}$  1% pendant 30s pour retirer les couches de passivation sans trop consommer le masque dur. Elles présentent des profils anisotropes avec un léger « *undercut* » (de 70nm, 65nm et 12nm respectivement pour les diamètres de cavités de  $5\mu\text{m}$ ,  $2\mu\text{m}$  et  $0.5\mu\text{m}$ ).

Lors de la seconde étape, nous pouvons étudier comment le procédé de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  a modifié le profil de structure préalablement défini. Le Tableau 3.8 montre les profils obtenus après la seconde gravure en  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  sans (Gravure 2) et avec (Gravure 3) puissance polarisation et la figure 3.57 montre la profondeur gravée ainsi que l'érosion latérale générée durant cette seconde étape.

Sans puissance de polarisation appliquée au substrat, les profils préalablement définis lors de la première gravure sont très peu modifiés (Cf. Fig.3.57 et Tab.3.8). Les profondeurs gravées n'ont quasiment pas évolué et « *l'undercut* » augmente dans toutes les structures comme le démontre la figure 3.57b. L'érosion latérale qui est principalement dépendante du diamètre de la cavité est localisée sur les 2 premiers micromètres. Cette première expérience démontre qu'aucun redépôt ne peut être attribué à la seule chimie du plasma. On ne peut pas conclure alors quant à l'augmentation de « *l'undercut* » puisqu'en l'absence de gravure du silicium au fond des structures, le fluor n'est pas consommé par la formation de produits de gravure. Et le fluor est donc logiquement présent en forte concentration dans la phase gazeuse du plasma pour contribuer à augmenter « *l'undercut* ».

Si la première gravure est cette fois-ci poursuivie avec les conditions typiques du procédé  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  (conditions décrites dans la Section III.3) avec une puissance d'autopolarisation de 200W (Gravure 3), la gravure se poursuit mais les profils présentent de la pente dans toutes les structures : pente négative plus importante dans les structures de petites dimensions (Cf. Tab.3.8). Cette pente induit une diminution du « *CD* » au pied de la cavité, diminution d'autant plus forte que la dimension de la structure est faible. Un temps de gravure encore plus long aurait sans doute conduit à la fermeture des cavités de  $0.5\mu\text{m}$ , comme le démontré les analyses en fonction du temps pour ce type de structure (Cf. Section III.3.1). Concernant la gravure latérale, celle-ci est légèrement accentuée par comparaison avec les conditions où la puissance d'autopolarisation est nulle à l'exception des structures de  $5\mu\text{m}$  où elle décroît fortement.

Par conséquent le fait d'obtenir un profil présentant une pente négative et une quasi-fermeture des structures de plus faibles dimensions (cavités de  $0.5\mu\text{m}$ ) suggère qu'une couche de passivation de plus en plus épaisse se forme au fond des cavités et que l'épaisseur de cette couche est plus importante dans les structures de faibles dimensions. Ceci a d'ailleurs été confirmé par les analyses XPS effectuées en mode parallèle : elles montrent que la concentration en fluor de la couche décroît et que son épaisseur augmente avec la profondeur gravée.

On observe également dans le cas des structures de faibles ouvertures, une quasi fermeture de la cavité, ce qui signifie que lorsque le facteur de forme augmente les produits de gravure sont majoritairement pulvérisés sur les flancs où ils collent, contribuant à fermeture observée de celle-ci.

Ces résultats démontrent dès lors que le facteur de forme augmente, la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  au fond de la cavité devenant plus épaisse et moins riche en fluor, les produits de gravure de cette couche sont moins volatils et directement pulvérisés sur les flancs des structures. En conséquence, les produits de gravure ne peuvent passer le sommet des structures où le fluor atomique tend à accroître « l'undercut » au cours du temps (Cf. Fig.3.57.b, Gravure 3 : avec bias). Notons tout de même un point singulier à la figure 3.57.b. Les cavités de 5  $\mu\text{m}$  se comportent différemment des cavités de 2 et 0.5  $\mu\text{m}$  puisque « l'undercut » diminue si l'on compare les situations « Gravure 2 : sans bias et Gravure 3 : avec bias » alors qu'il augmente dans les cavités de 2 et 0.5  $\mu\text{m}$ . Ce phénomène est attribuable au « micromasking » qui est généré dans les cavités de 5  $\mu\text{m}$  lors de l'étape de la gravure anisotrope (Gravure 1). Le « micromasking » induit une plus faible consommation du fluor au fond des cavités lors de l'étape « Gravure 2 : sans bias », le fluor est ainsi consommé sur les flancs des structures ce qui contribue à augmenter considérablement « l'undercut ». En l'absence de « micromasking » (cavités de 2 et 0.5  $\mu\text{m}$ ), « l'undercut » augmente lors de l'étape de la « Gravure 2 : sans bias » par rapport à l'étape « Gravure 1 : anisotrope » et il augmente encore plus lors de l'étape « Gravure 3 : avec bias ».

On constate donc une limitation importante de la gravure à partir de la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  : lorsque le facteur de forme augmente au cours du temps, la couche formée à la surface du silicium devenant plus épaisse et moins riche en fluor, les produits de gravure sont moins volatils et donc directement pulvérisés sur les flancs. Il en résulte la formation d'une pente d'autant plus importante que le facteur de forme est élevé, ce qui peut conduire à la fermeture des cavités de faibles ouvertures. Dans le cas des structures de faibles ouvertures il est nécessaire pour les gravés, d'accroître la volatilité des produits de gravure pour les facteurs de forme les plus élevés. Ceci devrait permettre d'une part de mieux « ouvrir » les structures, et d'autre part d'extraire plus de produits de gravure du fond des cavités pour les « transporter » sur les flancs au sommet des cavités afin de mieux préserver ces derniers de l'attaque latérale par les atomes de fluor.

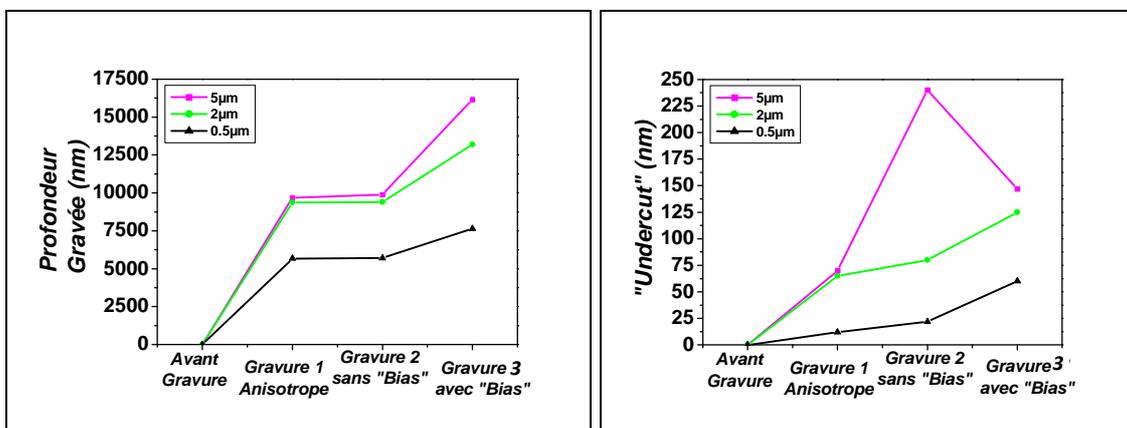


Figure 3.57: Expérience en fonction de la profondeur gravée (a) et de « l'undercut » (b)

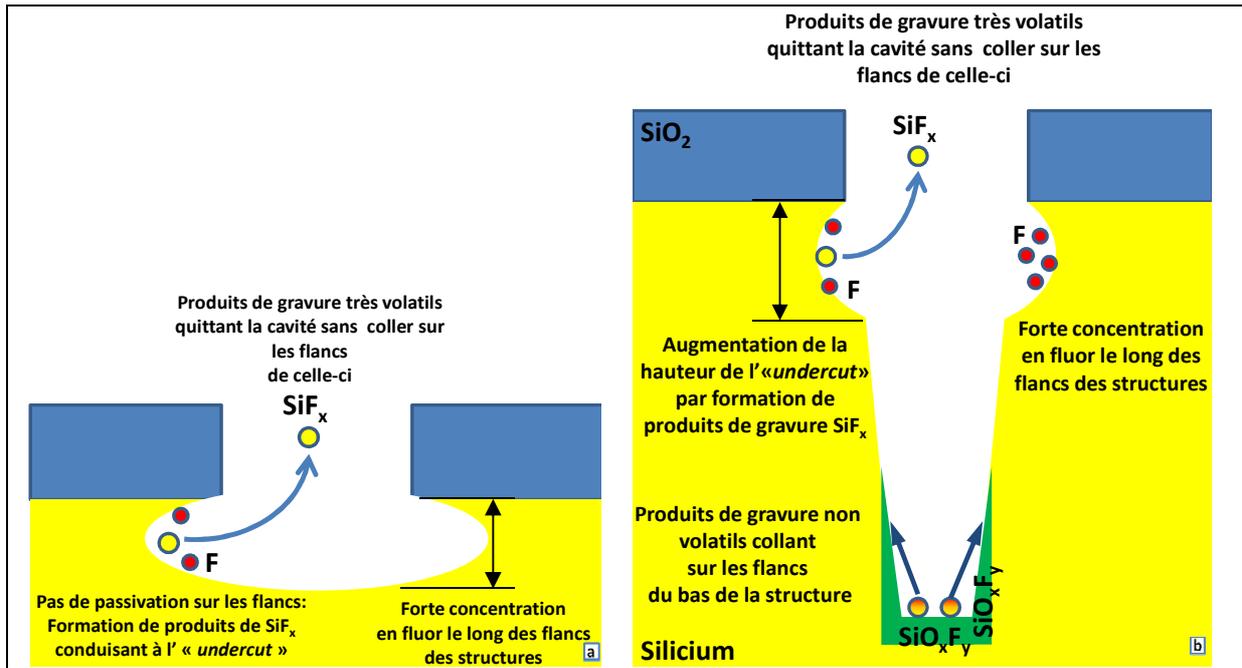
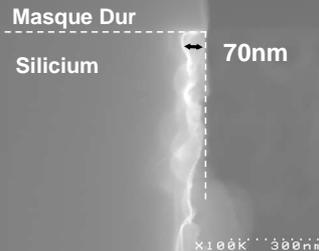
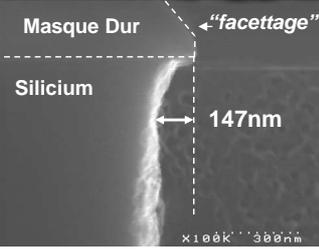
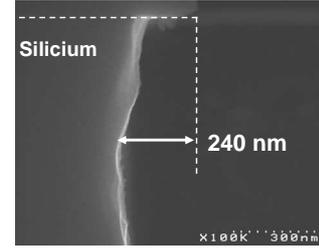
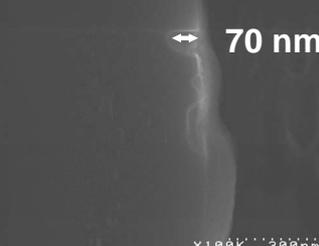
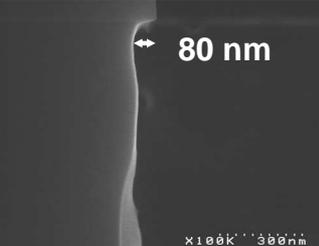
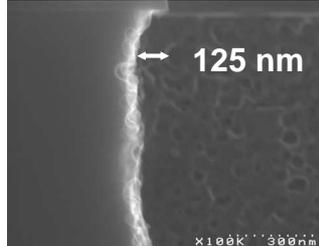
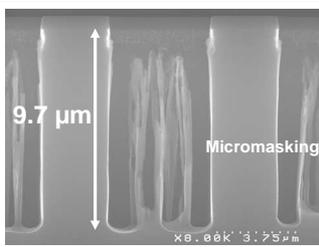
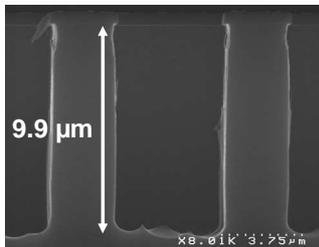
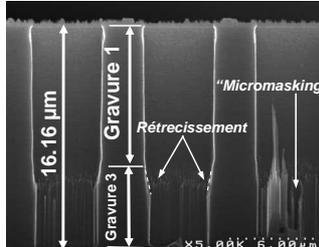
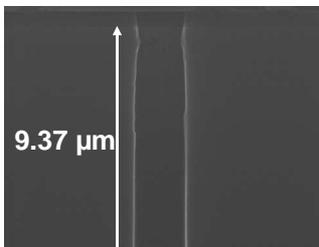
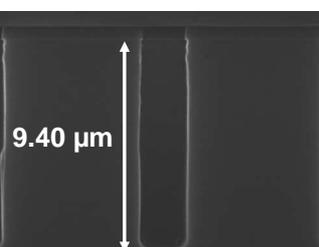
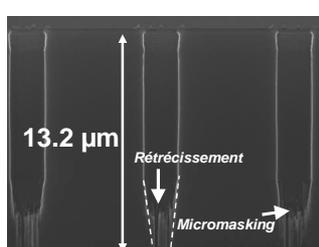
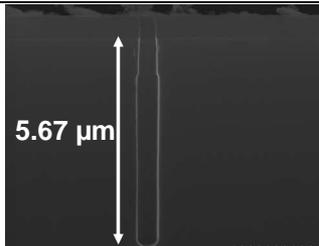
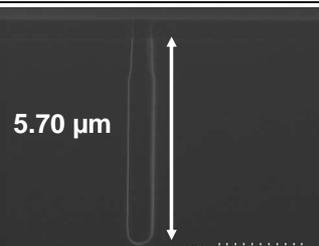
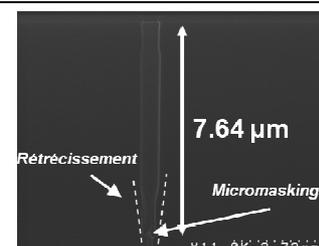


Figure 3.58 : Mécanismes de la gravure latérale (a) et de la passivation en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$

	<b>Gravure 1 : Anisotrope</b>	<b>Gravure 2 : Sans puissance de polarisation</b>	<b>Gravure 3 : Avec puissance de polarisation</b>
<b>Profils de Gravures latérales (5µm)</b>			
<b>Profils de Gravures latérales (2µm)</b>			
<b>Profils de Gravures verticales (5µm)</b>			
<b>Profils de gravure (2µm)</b>			
<b>Profils de gravure (0.5 µm)</b>			

*Tableau 3.8 : Influence de la puissance d'autopolarisation sur la passivation et les profils de gravure*

### ***III.5 Conclusions générales : Mécanismes de gravures et de passivation***

La gravure par plasma de via traversant dans le silicium en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  dans les gammes de facteur de forme inférieurs à 20 est un procédé de gravure sensible à de nombreux paramètres et conduit à un équilibre difficile à trouver pour maintenir des vitesses de gravure élevées et une anisotropie de gravure appropriée.

Ce chapitre de la thèse a permis de bien préciser le rôle de chacun des gaz de gravure, le choix de la nature des parois du réacteur et de mieux comprendre la gravure du silicium au fond des cavités grâce à des analyses de surface réalisées par XPS sur des substrats après gravure.

Notamment nous avons mis en évidence le rôle important du rapport  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . Le  $\text{SF}_6$  permet de produire des ions à base de fluor et du fluor atomique qui contribuent à la forte vitesse de gravure. Une augmentation du flux de fluor conduit à une accélération des cinétiques de gravure verticales mais également latérales. L'oxygène permet de former la couche de passivation mais aussi d'augmenter la sélectivité (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ). Un excès d'oxygène peut conduire à l'apparition de « *micromasking* » qui peut être éliminé lorsqu'il apparaît par augmentation de l'énergie des ions, l'augmentation du flux de fluor, la pression, ou la combinaison des trois. Le « *micromasking* » est un phénomène délicat à gérer qui dépend d'un équilibre oxydation/gravure au fond des cavités. Le rapport  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  est donc important dans ce procédé de gravure profonde. Dans les conditions typiques que nous avons utilisées un rapport  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  de 0.5 est optimal. Au-delà de ce rapport, la vitesse de gravure latérale augmente considérablement car l'intégrité de la couche de passivation n'est plus maintenue.

Le rôle de l'HBr est capital dans le procédé de gravure profonde. Sans HBr, la vitesse de gravure est faible et les profils rugueux et isotropes. L'introduction de l'HBr permet d'accroître les cinétiques verticales de manière significative et permet également de réduire les phénomènes d'« *ARDE* ». Au-delà d'un certain flux de HBr, la vitesse de gravure verticale ralentit et la vitesse de gravure latérale explose : le fluor et l'oxygène étant trop dilués par l'HBr, la vitesse de gravure verticale est réduite et le manque d'oxygène ne permet plus de passiver efficacement les flancs des structures en silicium. Le rôle de l'HBr est important car il participe à la gravure du silicium et contribue à former des produits de gravure peu volatils du type  $\text{SiO}_x\text{Br}_y$  qui se redéposent sur les flancs du silicium pendant la gravure. Le Br n'est détecté sur aucune surface par XPS ce qui signifie qu'il ne peut rester sur les surfaces et que rapidement F ou O se substitue au Br.

L'énergie des ions est un autre paramètre critique du procédé : pour des puissances de polarisation trop faibles appliquées au substrat (<50 W), la gravure latérale est importante : si l'énergie des ions est trop faible, tout le fluor n'est pas consommé par gravure du silicium au fond de la structure mais sur les flancs de celle-ci, ce qui empêche la formation de la couche de passivation. Par ailleurs, l'énergie des ions doit être suffisamment importante pour pulvériser la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  au fond des structures et favoriser la pulvérisation (et donc le redépôt) des produits de gravure sur les flancs de celles-ci.

Nous avons également mis en évidence dans ce chapitre que la vitesse de gravure verticale dépend du facteur de forme des structures et que dans les conditions dans lesquelles nous travaillons la vitesse de gravure diminue d'un facteur 3 pour un facteur de forme de 10. Des simulations montrent que le flux de neutres atteignant le fond des structures sans collisions sur les flancs diminue d'un facteur 1000 pour un facteur de forme de 10. La gravure au fond des cavités quand de forts facteurs d'aspect sont atteints, est donc essentiellement pilotée par le bombardement ionique, de même que la formation de la couche de passivation.

La formation de la couche de passivation est une combinaison de mécanismes complexes entre gravure par le fluor atomique, déflexion des ions sur les facettes du masque et redépôt de produits de gravure depuis le fond des cavités. L'absence de couche de passivation a des conséquences désastreuses pour le profil de gravure qui conduit à la formation d'un « *undercut* » au sommet des motifs

***Pourquoi la gravure latérale (« l'undercut ») est-elle localisée au sommet des structures ?*** (Cf. Fig.3.58.a)

Au démarrage de la gravure, la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  à la surface du silicium est riche en fluor : aux premiers instants de la gravure, les produits de gravure pulvérisés du fond des cavités sont donc très volatils et tendent à s'échapper de la cavité sans coller sur les flancs des structures. Par ailleurs, au démarrage de la gravure une large fraction des produits de gravure sont pulvérisés sur les flancs du masque (Cf. Fig.3.58.b). Enfin, au sommet des cavités le flux de fluor réactif est maximal et tend à recycler (ou re-graver) les produits de gravure qui aurait collé sur les flancs du silicium au sommet des cavités.

Lorsque le facteur de forme augmente, la concentration en fluor qui atteint le fond des motifs diminue. La couche s'enrichit en silicium et en oxygène et s'appauvrit en fluor, elle devient plus épaisse et ralentit la vitesse de gravure. La pulvérisation de cette couche par les ions donne lieu à des produits de gravure moins volatils du type  $\text{SiOBr}_x$  qui sont directement pulvérisés sur les flancs.

Ce mécanisme nous permet de comprendre pourquoi au-delà d'un certain facteur de forme, l'anisotropie de gravure peut être obtenue. Lorsque le flux de fluor atteignant la surface du silicium au fond des cavités diminue (très rapidement avec l'épaisseur gravée), les produits de gravure moins volatils issus de la pulvérisation de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  à la surface du silicium collent sur les flancs qui reçoivent simultanément un flux de fluor en nette diminution. L'équilibre dépôt/gravure sur les flancs permet donc la formation de la couche de passivation, l'anisotropie de gravure est atteinte.

Pour les facteurs de forme les plus élevées : les radicaux F n'atteignent plus le fond des cavités, La couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est vraisemblablement essentiellement formée par interaction directe des ions avec le silicium. Elle s'appauvrit en fluor, son épaisseur augmente, ce qui conduit à la pulvérisation directe de produits de gravure peu volatils du type  $\text{SiO}_x\text{Br}_y$  sur les flancs des cavités. Il en résulte une diminution de « CD » au fond de la cavité, voire même une fermeture de la cavité. Dans cette situation, l'« undercut » au sommet ne fait que croître au cours du temps puisque les produits passivants peu volatils ne peuvent remonter au sommet de la cavité.

Ces mécanismes de gravure mettent en évidence la difficulté de la mise au point d'un procédé de gravure profonde du silicium en chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ . Pour obtenir des gravures très profondes et anisotropes au fond des cavités, il est nécessaire d'accroître la volatilité des produits de gravure pour les facteurs de forme les plus élevés.

Le chapitre IV de cette thèse c'est donc porté sur l'étude de l'introduction d'un quatrième gaz, tel le  $\text{SiF}_4$  à la chimie de gravure profonde du silicium :  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ .

# Bibliographies du Chapitre III

---

- [1] R. D'Agostino, D.L. Flamm, "Plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> in SF<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> mixtures", J.A.P 1981
- [2] S. Aachboun, P. Ranson, "Deep Anisotropic Etching of Silicon", J. Vac. Sci. Tech. A, 1999
- [3] R. Dussart, M. Boufnichel, G. Marcos, P. Lefaucheu, A. Basillais, R. Benoit, T.Tillocher, X. Mellhaoui, H Estrade-Szwarckopf et P Ranson "Passivation mechanisms in cryogenic SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> etching proces", J. of Micro. and Microeng., 2003
- [4] S. Gomez, R. J. Belen, M. Kiehlbauch, and E. S. Aydil, « Etching of high aspect rapport features in Si using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> », J. Vac. Sci. Technol. A. 22, 606 (2004)
- [5] S. Gomez, R. J. Belen, M. Kiehlbauch, E. S. Aydil, "Etching of high aspect rapport features in Si using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr and SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> plasma", J. Vac. Sci. Tech. A, 2005
- [6] S-Y. Park, S.-Y. Chung, R. Yu, P.R. Berger and P.E. Thompson, « Low sidewall damage plasma etching using ICP-RIE with HBr chemistry of Si/SiGe resonant interband tunnel diodes », Elec. Letters, 2006, 42-12
- [7] H. H. Hwang, M. Meyyappan, G.S. Mathad, R. Ranade, "Etching of Silicon in HBr Plasmas for High Aspect Rapport Features", [http://www.archive.org/details/nasa\\_techdoc\\_20020059586](http://www.archive.org/details/nasa_techdoc_20020059586) , 2002
- [8] H. H. Hwang, M. Meyyappan, G.S. Mathad, R. Ranade, "Simulations and experiments of etching of silicon in HBr plasmas for high aspect rapport feature", J. Vac. Sci. Tech. B, 2002
- [9] Y. Wang Y., M. Li, S. Pan, "Etch process for forming high aspect rapport trenched in silicon", US Patent N° 6, 127, 278, 2000
- [10] F. Laermer, A. Schilp, K. Funk, M. Offenberger, "Bosch deep silicon etching improving uniformity and etch rate advanced MEMS applications", Micro. Electro. Mechanical Systems, 1999
- [11] G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert, R. Ramos, C. Maurice, "New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes", Plasma S. Sci. Technol. (14) 599-609 (2005)
- [12] S.J. Ullal, A.R. Godfrey, E. Edelberg, L. Braly, V. Vahedi and E.S. Aydil, "Effect of chamber wall conditions on Cl and Cl<sub>2</sub> concentrations in an inductively coupled plasma reactor", J. Vac. Sci. Technol. A (20) 43-52 (2002)
- [13] G. Cunge, O. Joubert, N. Sadeghi, « Enhancement of the recombination rate of Br atoms by CF<sub>4</sub> addition and resist etching in HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasmas », J. Appl. Phys. (92) 6285-6290 (2003)
- [14] O. Joubert, G. Cunge, B. Pellisier, L. Vallier, M. Kogelschatz, E. Pargon, "Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes", J. Vac. Sci. Technol. A. (22) 553-563 (2004)
- [15] H. Singh, S. J. Ullal, S. Gangadharan, "In situ pre-coating of plasma etch chamber for improved productivity and chamber condition control", US Patent N° 7,204, 913 (Avril 2007)

- [16] S. Desmuskh, T. Lill, US Patent N° 7,112,125 (Octobre 2006)
- [17] R. Ramos, G. Cunge, O. Joubert, N. Sadeghi, M. Mori, L. Vallier, “*Plasma/Reactor walls interactions in advanced gate etching processes*”, Thin Solid Films (515) 4846-4852 (2007)
- [18] K. M. Chang, T.H. Yeh, I.C. Deng, H.C. Lin, “*Highly selective etching for polysilicon and etch induced damage to gate oxide with halogen bearing electron cyclotron resonance plasma*”, J. Appl. Phys. 80, 3048 (1996)
- [19] G. Y. Yeom, Y. Ono, and T. Yamaguchi, “*Polysilicon Etchback Plasma Process Using HBr, Cl<sub>2</sub>, and SF<sub>6</sub> Gas Mixtures for Deep-Trench Isolation*”, J. Electrochem. Soc. 139, 575 (1992)
- [20] A.P. Mahorowala, H. H. Sawin, R. Jones, and A.H.. Labun, “*Etching of polysilicon in inductively coupled Cl<sub>2</sub> and HBr discharges. I. Experimental characterization of polysilicon profiles*”, J. Vac. Sci. Technol. B 20, 1055 (2002)
- [21] K. Suzuki, S. Nishimatsu, K. Ninimiya and S. Okudaira, Proc. Int. Ion Engineering Congress. ISLAT’83 and IPAT’83, Kyoto (1983) p.1645.
- [22] B. Mahi, Y. Arnal, J. Pelletier and C. Pomot, Proc. 5th International Colloquium on Plasmas and Sputtering, Antibes, June 10-14 (1985) p. 251.
- [23] C. K. Chung and H.N. Chiang “*Inverse RIE Lag of Silicon Deep Etching*”, NSTI-Nanotech, vol. 1, pp.481 - 484 , 2004
- [24] G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, “*Properties of deep etched trenches in silicon: Role of the angular dependence of the sputtering yield and the etched species redeposition*”, Appl. Surf. Sci (2007)
- [25] G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, “*Monte Carlo simulation method for etching of deep trenches in Si by a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma mixture*”, J. Vac. Sci. Technol. A 21, 87 (1) (2003) et G. Marcos, Thesis, University of Orleans, 2002
- [26] Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Nagoya University Institute of Plasma Physics Report IPPJ-AM-26, 1983.
- [27] C.W. Krueger, C.A. Wang, D. Hsieh, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Cryst. Growth 153 (1995) 81-89
- [28] I.W. Rangelow, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 140-150
- [29] G. S. Oerhrlein, Y. Kurogi, “*Sidewall surface chemistry in directional etching processes*”, Mater. Sci. Eng. 24 (1998) 153-183
- [30] C.O. Jung, K.K. Chi, B.G. Hwang, J.T. Moon, M.C. Lee, J.G. Lee, Thin Solid Films 341 (1999) 112-119
- [31] M. Boufnichel, P. Lefauchaux, S. Aachboun, R. Dussart, P. Ranson, “*Origin, control and elimination of undercut in silicon deep plasma etching in the cryogenic process*”, Micro. Eng. 77, (2005), 327-336

- [32] Jansen “*The black silicon method II: The effect of mask material and loading on the reactive ion etching of deep silicon trenches*”, Micro. Eng. [Vol. 27, 1–4](#), Pages 475–480, 1995
- [33] R.P. Strittmatter, R.A. Beach, T.C. McGill, “*Fabrication of GaN suspended microstructures*”, Appl.Phys Letter 78 (21) (2001) 3226-3228
- [34] O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, “*Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes*”, J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films 22, 553 (2004).



# Chapitre IV

---

## *La chimie de gravure*

### *$SF_6/O_2/HBr/SiF_4$*

**D**ans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que l'utilisation d'une chimie  $SF_6/O_2/HBr$  pour graver des *TSV* conduit à un manque de passivation au sommet des structures gravées ainsi qu'une tendance à la fermeture des cavités de faibles ouvertures et fort facteur de forme. Pour remédier à ces phénomènes, l'ajout d'un nouveau gaz dans la phase gazeuse du plasma comme précurseur de passivation tel le  $SiCl_4$  ou le  $SiF_4$  a été envisagé. Ce chapitre présente donc le développement et l'optimisation d'un procédé de gravure plasma du silicium exploitant une chimie de gravure du type  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$  réalisée dans un réacteur plasma à haute densité de type DPS (couplage inductif) installé sur la plate-forme de gravure 300mm du LTM.

Cette partie présente également, les études effectuées pour évaluer l'influence des divers paramètres plasma sur les performances de la gravure profonde. L'aspect morphologique des profils de gravure est également étudié pour les différents paramètres plasma envisagés. Enfin, une étude approfondie des mécanismes physico-chimiques dans les mélanges de gaz étudiés a été effectuée en s'appuyant sur des techniques d'analyse de surface par XPS.



## IV.1 Choix de l'intégration

### IV.1.1 Choix de du précurseur de passivation

#### IV.1.1.1 Le plasma $\text{SiCl}_4$

Dans un premier temps, l'ajout de  $\text{SiCl}_4$  a été étudié succinctement dans le but de renforcer la couche de passivation  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  formée en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ . Ce gaz précurseur de passivation a d'ailleurs été utilisé en gravure cryogénique profonde du silicium par *Duluard et al.* [1]. Dans cette étude,  $\text{SiCl}_4$  n'étant disponible que sur la chambre de gravure A de la plateforme de gravure 300mm, les expérimentations ont été réalisées à une température de cathode de  $55^\circ\text{C}$  dans les conditions suivantes :

- Débits de gaz :  $\text{SF}_6$  : 30sccm,  $\text{O}_2$  : 60sccm, HBr : 30sccm,  $\text{SiCl}_4$  : Xsccm
- Puissance source 1000W, puissance d'autopolarisation de 150W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 300s

Ces analyses qui ont été chronologiquement réalisées avant d'utiliser le réacteur de gravure B et de l'obtention de substrats de type « Demo-TSV » (Cf. Chap.II), ont été effectuées sur des  $\frac{1}{4}$  de substrat « TUBA » (masque dur en  $\text{SiO}_2$  de  $2\mu\text{m}$  d'épaisseur) lesquels sont collés sur des substrats d'oxyde de silicium épais ( $1.1\mu\text{m}$ ) à l'aide d'huile Fomblin®.

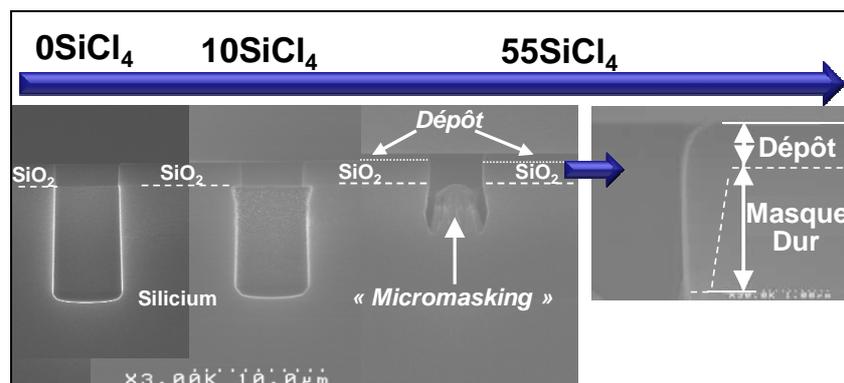


Figure 4.1 : Influence du  $\text{SiCl}_4$  sur les profils de gravure (a : 0 sccm, b: 10 sccm, c : 55 sccm)

L'injection d'un faible débit de  $\text{SiCl}_4$  (10sccm) à la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  se traduit par une attaque latérale du silicium plus importante qu'en l'absence de  $\text{SiCl}_4$ , car il semble que  $\text{SiCl}_4$  dans la phase gazeuse fragilise la couche de passivation ou empêche sa formation (Cf. Fig.4.1). Les profils présentent donc un « undercut » (600 à 730nm contre 45 à 55nm sans  $\text{SiCl}_4$ ) et une rugosité de flancs importants (Cf. Fig.4.2.b). La gravure du masque dur quant à elle est très faible puisqu'on note une vitesse de gravure de l'ordre de  $80\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  (mesure réalisée sur substrat de  $\text{SiO}_2$ ) ce qui correspond à une sélectivité de gravure (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) dans les conditions étudiées de l'ordre de 24 (contre 20 sans  $\text{SiCl}_4$ ). En outre, l'introduction de 10sccm de  $\text{SiCl}_4$  semble réduire légèrement les cinétiques de gravure verticales (Cf. Fig.4.2.a) en raison d'une augmentation du volume de silicium gravé. La rugosité présente sur les flancs est quant à elle probablement due aux radicaux F et Cl qui forment des cavités à travers le silicium (également mis en évidence par la thèse de *Corinne Duluard*).

En augmentant le débit de  $\text{SiCl}_4$  de 10 à 55sccm, un dépôt important se forme sur le sommet du masque dur (environ  $130\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) (Cf. Fig.4.1) et sur le fond des structures gravées. Il est à l'origine d'un « micromasking » important qui annihile les gravures verticales (Cf. Fig.4.2.a).

Ce phénomène est probablement lié à la formation d'un dépôt de type  $\text{SiCl}_x$  à la surface du silicium inhomogène en épaisseur. En effet cette anomalie est couramment présente lors de dépôts d'oxyde dans des structures anisotropes (par PECVD) lorsque les coefficients de collage des précurseurs de formation de l'oxyde sont élevés [2]

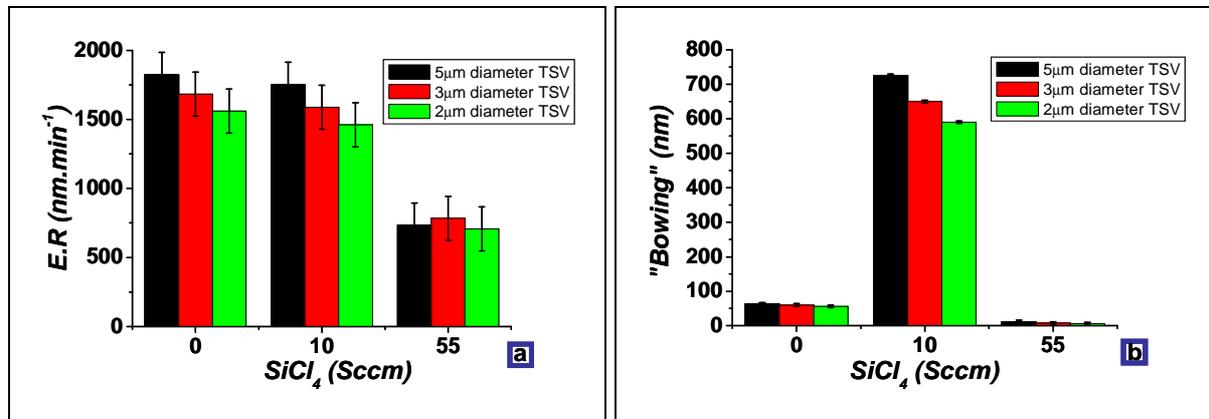


Figure 4.2 : Influence du  $\text{SiCl}_4$  sur les cinétiques de gravure (a : verticales, b : latérales)

### Résumé de l'influence du $\text{SiCl}_4$ à la chimie de gravure $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ :

L'augmentation du  $\text{SiCl}_4$  dans la phase gazeuse contribue vraisemblablement à la diminution de la concentration des radicaux fluors, entraînant ainsi une réduction de la vitesse de gravure des structures. Cette étude a permis de conclure rapidement quant à l'inefficacité de  $\text{SiCl}_4$  comme moyen d'améliorer les performances des procédés de gravure profonde dans des réacteurs plasma de type ICP. Il est probable qu'en adaptant le procédé de gravure et en abaissant la température du substrat des conditions optimales d'anisotropie auraient été trouvées (comme dans le cadre de la cryogravure).

#### **IV.1.1.2 Le plasma $\text{SiF}_4$**

Le plasma  $\text{SiF}_4$  est couramment utilisé comme précurseur de passivation par les industriels, tels Applied Materials<sup>®</sup>, Lam Research<sup>®</sup> et les laboratoires comme le Gremi dans le cadre de la gravure cryogénique du silicium.  $\text{SiF}_4$  est un gaz dont on sait qu'il peut contribuer de manière efficace à la formation d'une passivation de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  [3-6]. Cependant la littérature portant sur ce gaz est peu abondante car celui-ci est utilisé essentiellement pour des applications industrielles. Néanmoins notre choix s'est porté sur le  $\text{SiF}_4$  car les premiers résultats présentés section IV.1.2.2 montrent un intérêt indéniable.

#### **IV.1.2 Stratégie de masquage**

Afin de déterminer la meilleure stratégie de masquage à utiliser en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ , des gravures préliminaires ont été réalisées avec un masque résine et avec un masque dur. Les expérimentations pour ces deux stratégies de masquage, ont été réalisées sur le réacteur B de la plateforme de gravure 300mm pour une température de cathode de 65°C.

### IV.1.2.1 Utilisation d'un masque en résine

Ces expérimentations ont été réalisées sur des  $\frac{1}{4}$  de substrat 200mm (masque « TUBA » avec un masque résine de  $3.2\mu\text{m}$  d'épaisseur), collé à l'aide d'huile Fomblin™ sur un substrat de résine (d'une épaisseur d'environ  $5\mu\text{m}$ ). L'influence de l'addition du tétrafluorasilane ( $\text{SiF}_4$ ) dans un plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  sur les profils (Cf. Fig.4.3) et les vitesses de gravure a été étudiée avec l'utilisation d'un masque en résine dans les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz :  $\text{SF}_6$  : 30sccm,  $\text{O}_2$  : 60sccm,  $\text{HBr}$  : 30sccm,  $\text{SiF}_4$  : 0 à 20sccm
- Puissance source 1000W, puissance d'autopolarisation de 150W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 300s

L'ajout de  $\text{SiF}_4$  lorsqu'une stratégie de masque en résine est utilisée, n'a sensiblement que peu d'influence sur le procédé de gravure profonde. En effet, les cinétiques verticales de gravure du silicium restent faibles de l'ordre de  $1100\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  (Cf. Fig.4.4.a) et les sélectivités (Silicium/Résine) sont médiocres de l'ordre de 2. Il semble également que l'introduction de  $\text{SiF}_4$ , contribue à une détérioration des profils de gravures : « bowing » prononcé et rugosité de flancs importante (Cf. Fig.4.3.a, b, c).

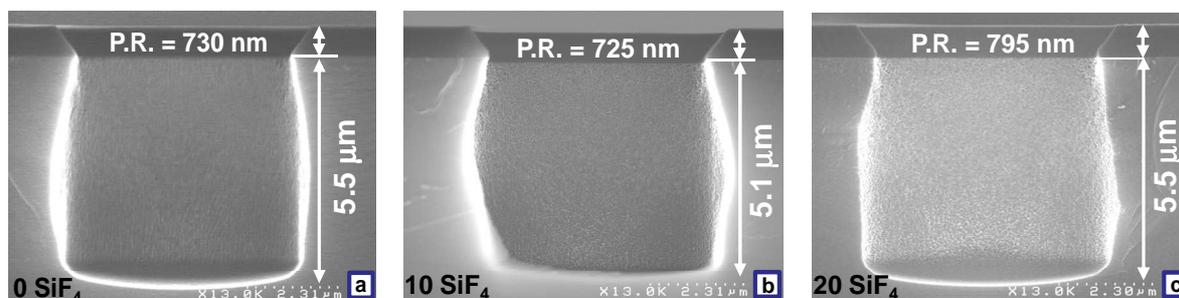


Figure 4.3 : Influence du  $\text{SiF}_4$  (a : 0 Sccm ; b : 10 Sccm, c : 20 Sccm) lors de la gravure des cavités de  $5\mu\text{m}$

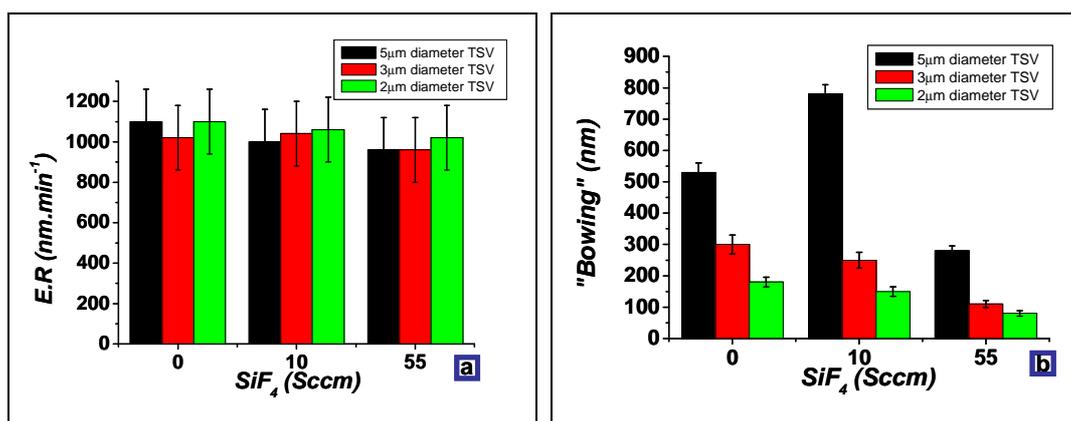


Figure 4.4 : Influence de  $\text{SiF}_4$  sur les cinétiques de gravure (a : verticales, b : latérales)

Les cinétiques verticales et les sélectivités (Silicium/Résine) étant très loin des spécifications requises, cette stratégie de masquage a été abandonnée au profit de l'utilisation d'un masque dur en  $\text{SiO}_2$ .

### IV.1.2.2 Utilisation d'un masque en SiO<sub>2</sub>

Ces expérimentations ont été également réalisées sur des ¼ de substrat 200mm (masque « TUBA » avec un masque oxyde de 2µm d'épaisseur), collé à l'aide d'huile Fomblin™ sur un substrat d'oxyde de silicium épais (d'une épaisseur approximative de 1.1µm). L'influence de l'introduction du SiF<sub>4</sub> dans un plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr sur les profils (Cf. Fig.4.5) et les vitesses de gravure a été étudiée dans les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 60sccm, HBr : 30sccm, SiF<sub>4</sub> : 0 à 10sccm
- Puissance source 1000W, puissance d'autopolarisation de 150W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 300s

Les premiers résultats tendent à démontrer que l'introduction du SiF<sub>4</sub> à la chimie de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr n'influence pas les cinétiques verticales de gravure, mais au contraire dégrade les flancs des structures et accroît « l'undercut », en raison d'un apport supplémentaire en fluor dans la phase gazeuse.

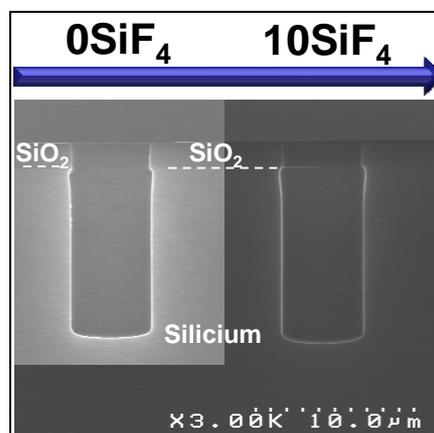


Figure 4.5 : Influence de SiF<sub>4</sub> sur les profils de gravure

Malgré cet inconvénient, l'ajout de SiF<sub>4</sub> contribue à améliorer indéniablement la sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>) (Cf. Tab.4.1), puisque celui-ci contribuera à réduire la vitesse de gravure du masque dur sans influencer les cinétiques verticales du silicium (Cf. Tab.4.1) et donc d'accroître la sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>). Par conséquent, la stratégie de masquage utilisée dans le cadre de ce chapitre est l'utilisation d'un masque dur en SiO<sub>2</sub>.

Flux de SiF <sub>4</sub> (Sccm)	0	10
E.R <sub>Si</sub> (Ø5µm)	2220nm.min <sup>-1</sup>	2270nm.min <sup>-1</sup>
E.R <sub>SiO2</sub> (mesure sur masque résiduel)	80nm.min <sup>-1</sup>	60nm.min <sup>-1</sup>
Sélectivité (Silicium/SiO <sub>2</sub> )	22-28	32-38
Undercut	55-190	160-270

Tableau 4.1 : Influence du SiF<sub>4</sub> sur les vitesses de gravures du masque dur et les sélectivités (Si/SiO<sub>2</sub>) (cavités de 5µm)

### IV.1.3 Stratégie de conditionnement

Nous avons vu au chapitre précédent que les procédés de gravure profonde en  $SF_6/O_2/HBr$  sont peu reproductibles et sensibles à l'état des parois du réacteur de gravure. Nous avons opté au chapitre précédent d'utiliser des conditions de parois propres car nous avons constaté que quelque soit le conditionnement choisi ( $SiO_2$  ou carbone), le dépôt réalisé sur les parois du réacteur était gravé et introduisait des espèces de manière non contrôlée dans la phase gazeuse.

Nous avons réalisé la même étude avec la chimie  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$  et avons constaté que lors de la gravure du silicium avec cette chimie, les dépôts de conditionnement ne sont pas gravés, et qu'au contraire qu'un dépôt de type  $SiO_xF_y$  se forme sur les parois. Ainsi nous avons opté pour un conditionnement de parois de type  $SiO_xF_y$  avant chaque gravure profonde pour assurer une bonne reproductibilité plaque à plaque du procédé de gravure. Ce conditionnement est réalisé à partir d'un plasma  $SiF_4/O_2$  suivi d'un renforcement en plasma  $O_2$  (ou « *Flash -O<sub>2</sub>* ») pour oxyder la couche  $SiO_xF_y$  formée dans les conditions suivantes :

- Débit de gaz :  $O_2$ : 45sccm,  $SiF_4$ : 100sccm
- Puissance 1500W, puissance de la polarisation de 200W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 10s sur substrat de silicium

Dans ces conditions, un dépôt d'environ 50 nm (après 10s de plasma) de type  $SiO_xF_y$  est réalisé sur les parois du réacteur. La composition chimique du dépôt obtenue par XPS est donnée figure 4.6 ci-dessous.

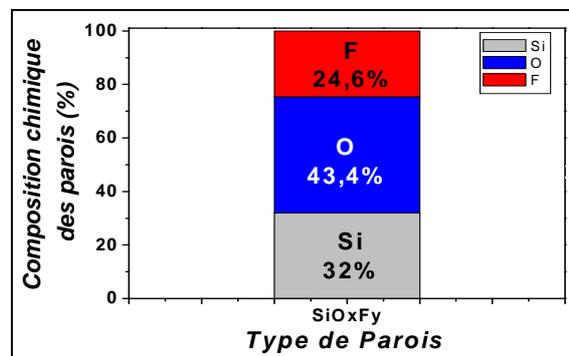


Figure 4.6: Composition chimique des parois lors du conditionnement  $SiO_xF_y$

#### Résumé :

L'utilisation de deux précurseurs de passivation en gravure profonde du silicium a été étudiée,  $SiCl_4$  et  $SiF_4$ . Lors de l'utilisation de faible concentration de  $SiCl_4$  dans la phase gazeuse, une augmentation importante de la gravure latérale est observée qui est attribuée à la consommation de la couche de passivation. Néanmoins à forte concentration de  $SiCl_4$ , une surpassivation se forme sur les flancs et le fond des structures provoquant un arrêt de la gravure. L'ajout de  $SiCl_4$  dans la phase gazeuse d'un plasma  $SF_6/O_2/HBr$  semblant peu prometteur, nous avons décidé d'envisager l'ajout de  $SiF_4$ . Lors de l'utilisation de ce dernier, via une stratégie de masquage en résine, les résultats sont sensiblement les mêmes qu'avec  $SiCl_4$ , les cinétiques verticales de gravure faibles, et les profils très rugueux présentent un « *bowing* » important. Comme dans le cas de la chimie  $SF_6/O_2/HBr$  (Cf. Chap.III), nous notons l'influence néfaste du masque en résine (et donc de la présence du carbone) sur les profils de gravure, est consommé

par l'oxygène présent en phase gazeuse indispensable à la passivation des flancs des structures. En outre, la présence d'oxygène dans la phase gazeuse conduit à des sélectivités médiocres, l'utilisation d'un masque  $\text{SiO}_2$  est donc obligatoire. Les analyses en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  précédentes ont démontrées l'intérêt de l'utilisation d'un masque dur en oxyde de silicium, car comparé à la chimie précédente (Cf. Chap.III) une sélectivité supérieure d'un facteur 4 à 5 est obtenue.

## IV.2. Optimisation d'un procédé de gravure profonde en plasma $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$

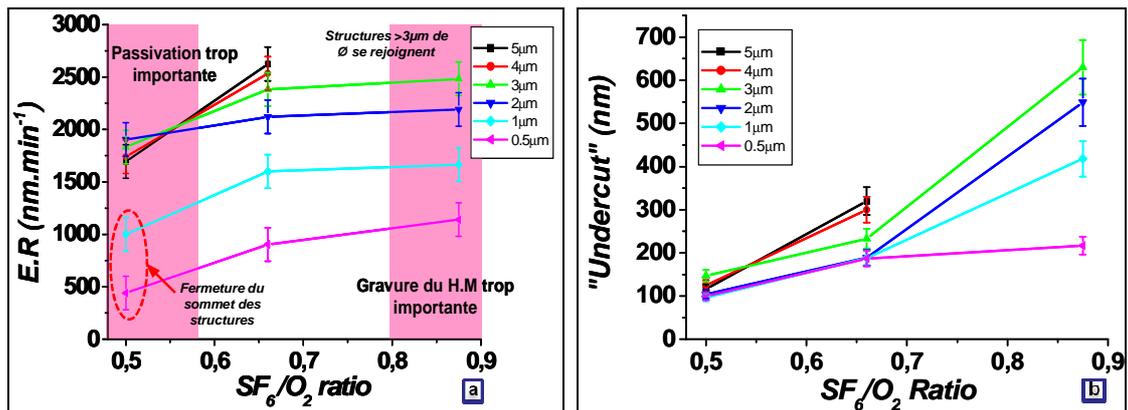
Cette partie est consacrée à une étude paramétrique de la gravure profonde dans le réacteur B de la plateforme 300mm en plasma  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$  [7]. Les études sont réalisées sur des substrats de type « Demo-TSV » (Cf. Section II.3.1.3) disposant d'un taux d'ouverture de 1%, et d'un masque en oxyde de silicium de  $1.1\mu m$ . Les gravures sont réalisées avec un conditionnement des parois de type  $SiO_xF_y$ . Avant chaque gravure profonde, l'oxyde natif est retiré avec une étape de « *BreakThrough* » de 10s en plasma  $CF_4$ . Une étude sur les cinétiques de gravure verticales et latérales en fonction des flux de gaz a été accomplie afin de déterminer si des profils de gravure anisotropes dans un mélange  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$  peuvent être obtenus.

### IV.2.1 Influence des gaz utilisés

#### IV.2.1.1 Influence du rapport $SF_6/O_2$ en plasma $SF_6/O_2/SiF_4$

Cette première étude a été réalisée dans le but de déterminer si  $SiF_4$  pouvait se substituer à  $HBr$  dans un plasma à base de  $SF_6$ , d' $O_2$  et de  $SiF_4$  [8]. Or nous avons délibérément choisi un débit de  $SiF_4$  de 100sccm et non de 30sccm (cas de l' $HBr$ ) puisque de meilleurs caractéristiques en termes de gravures latérales ont été obtenues. En outre comme précédemment, les paramètres ont été adaptés en raison de nombreux phénomènes de non-reproductibilités. Ces gravures paramétriques ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Débits de gaz :  $SF_6$  : 25 à 35sccm,  $O_2$  : 40 à 50sccm,  $SiF_4$  : 100sccm
- Puissance source 1500W, puissance d'autopolarisation de 200W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 300s



Les résultats de cette étude permettent comme dans le cas de la chimie de gravure profonde du silicium  $SF_6/O_2/HBr$ , de mettre en évidence la sensibilité du procédé au rapport  $SF_6/O_2$ . En effet, pour des conditions de gravures riches en oxygène (Cf. Fig.4.7.a), les vitesses de gravure verticales et latérales sont très faibles. Il se forme également un dépôt de type  $SiO_xF_y$  important (Cf. Fig.4.8) sur le sommet du masque dur (conduisant à une sélectivité infinie) ainsi qu'au fond des cavités, qui annihile la vitesse de gravure verticale. Pour des diamètres de

structures inférieures à  $2\mu\text{m}$ , le dépôt présent au sommet du masque dur conduit à la fermeture des structures et donc à un arrêt de la gravure verticale. La gravure latérale (Cf. Fig.4.7.b), quant à elle est relativement faible et de l'ordre d'une centaine de nanomètres quel que soit le diamètre de la structure. Cependant, la notion « *d'undercut* » dans ces conditions n'a pas beaucoup de sens puisque le silicium n'est pas gravé verticalement ou dans des conditions inappropriées.

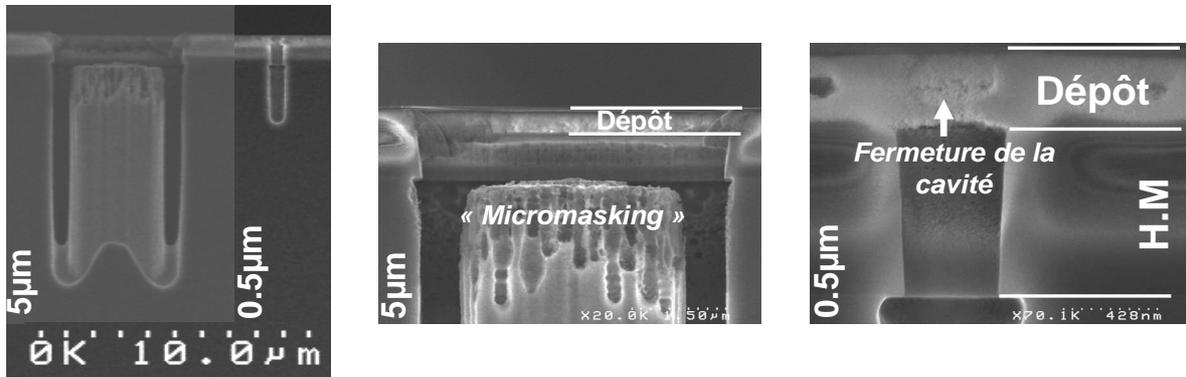


Figure 4.8 : Influence du rapport  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  (0.5) sur les profils de gravures (a : profondeur de cavités ; b et c : sommet des cavités) lors de la gravure de les cavités de  $5\mu\text{m}$

En augmentant le rapport  $\text{SF}_6$ -sur- $\text{O}_2$  de 0.5 à 0.66 les cinétiques de gravure verticales et latérales (Cf. Fig.4.7.a et b) augmentent en raison de la diminution du dépôt au fond des structures. Les sélectivités de gravure (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) sont également importantes (Cf. Tab.4.2) puisque le dépôt au sommet du masque dur est toujours présent. Cependant, les profils présentent une rugosité importante sur les flancs des structures sur les premiers microns de profondeur (Cf. Fig.4.9), ce qui n'est pas acceptable puisque ces cavités doivent ensuite être remplies par du cuivre notamment. Pour un fort rapport  $\text{SF}_6$ -sur- $\text{O}_2$  (0.875) la gravure latérale augmente suffisamment pour que les cavités de 4 et  $5\mu\text{m}$  de diamètre se rejoignent et augmentent artificiellement le taux d'ouverture du substrat. Dans ce cas, les cinétiques verticales de gravure sont nettement ralenties (Cf. Fig.4.7.b) en raison du « *microloading* »

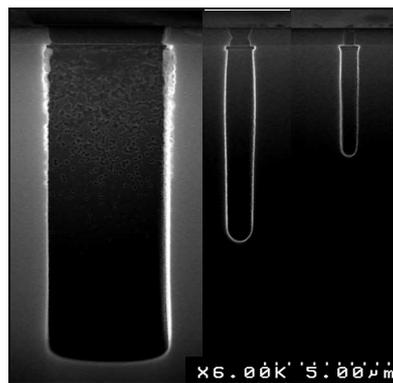


Figure 4.9 : Influence du rapport  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  (0.67) sur les profils de gravures de  $5\mu\text{m}$ , de  $2\mu\text{m}$  et  $0.5\mu\text{m}$

Rapport du flux de SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>	0.5	0.67	0.875
E.R <sub>SiO<sub>2</sub></sub> (substrat oxyde)	Dépôt ~350nm	Dépôt ~120nm	100nm.min <sup>-1</sup>
Sélectivité (Silicium/SiO <sub>2</sub> )	∞		11-25

Tableau 4.2 : Influence du rapport SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> dans un plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> sur la sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>)

### Résumé de l'influence du rapport SF<sub>6</sub>-sur-O<sub>2</sub> :

Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas de la chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr, la chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> est très sensible au rapport SF<sub>6</sub>-sur-O<sub>2</sub>. En effet, à faible concentration de SF<sub>6</sub> les cinétiques verticales de gravures sont faibles en raison d'une couche réactive épaisse présente au fond des structures et au sommet des cavités. En augmentant le rapport SF<sub>6</sub>-sur-O<sub>2</sub>, les couches réactives s'affinent et les cinétiques verticales et latérales augmentent significativement. La condition optimale en chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> en termes de vitesses de gravure verticales, latérales et sélectivité est obtenue pour un rapport SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> de 0.67. Cependant, dans ces conditions la couche de passivation formée sur les flancs n'est pas assez épaisse ou homogène et est partiellement gravée conduisant à une importante rugosité de flancs. Dans la section suivante, nous avons évalué l'influence de l'addition d'HBr sur les performances du procédé.

#### IV.2.1.2 Influence de HBr en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub>

L'étude précédente a démontré la sensibilité du procédé au rapport F-sur-O ainsi que la transition brutale d'un régime de sur-passivation à un régime de sur-gravure en l'absence de HBr dans le plasma. L'étude a été réalisée dans les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 45sccm, HBr : Xsccm, SiF<sub>4</sub> : 100sccm
- Puissance source 1500W, puissance d'autopolarisation de 200W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 300s

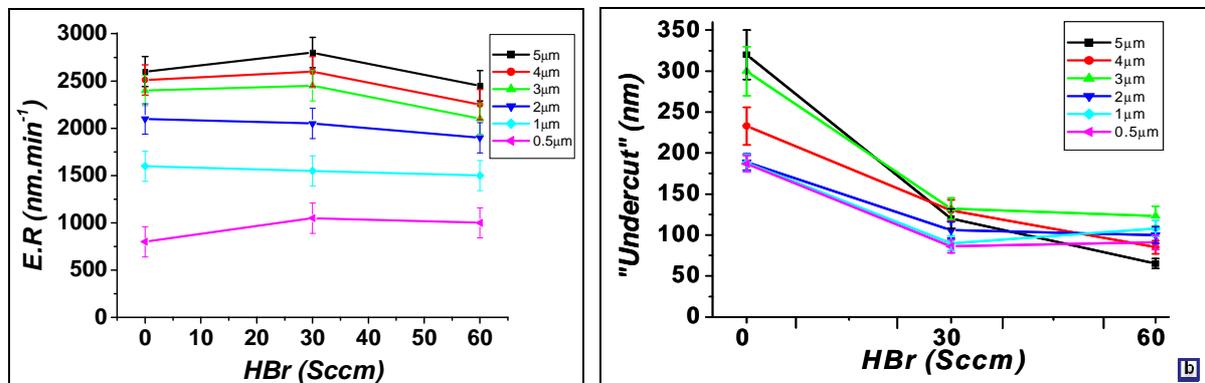


Figure 4.10 : Influence de l'HBr sur les cinétiques de gravures du silicium (a : verticales ; b : latérales)

L'augmentation du flux d'HBr n'influence pas les vitesses de gravure verticales de manière significative pour un flux de HBr inférieur à 30 sccm. Cependant, l'ajout d'HBr dans une chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> permet de diminuer significativement « l'undercut » d'un facteur 2 voire 3. Bien que l'ajout d'HBr n'influence que peu les cinétiques de gravure verticales (Cf. Fig.4.10.a), le volume de silicium gravé est en revanche plus important (Cf. Fig.4.11.a et b). En effet, on observe que plus le flux de HBr présent dans le plasma est important et plus la pente des structures ( $CD_{Bias} = CD_{Bottom} - CD_{Top}$ ) est positive, c'est-à-dire plus la structure est élargie à sa base. L'augmentation simultanée du flux de HBr et l'élargissement du fond de la cavité ( $CD_{Bottom}$ ) sont donc corrélés, sans sacrifier la vitesse de gravure verticale pour des flux de HBr inférieurs à 30 sccm. Ce point est particulièrement important, puisque comme nous l'avons vu au chapitre précédent, un des problèmes liés à la chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr est la fermeture des cavités lorsque le facteur de forme augmente. Il semble donc que la présence simultanée de HBr et SiF<sub>4</sub> dans la phase gazeuse du plasma puisse résoudre ce problème.

Sans HBr, les profils de gravure obtenus sont certes anisotropes (Cf. Fig.4.11.a), mais présentent une rugosité très importante ainsi qu'une gravure sous le masque dur considérable comprise entre 180 et 320 nm (Cf. Fig.4.10.b). Il semble donc que HBr contribue à former et à renforcer la couche de passivation. L'introduction de 30sccm de HBr ne semble pas accroître significativement les cinétiques verticales de gravure, mais augmente le volume de silicium gravé. A débit de HBr trop important (60sccm), les vitesses de gravure verticales sont impactées négativement, mais le volume de silicium gravé augmente par accroissement de la pente positive.

Les vitesses de gravure du masque dur ont été déterminées par ellipsométrie. On peut conclure d'après le tableau 4.3 que l'introduction et l'augmentation d'HBr dans la phase gazeuse du plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> conduit à une diminution sensible de la sélectivité (Cf. Tab. 4.3).

Flux de HBr (Sccm)	0	30	60
E.R <sub>SiO2</sub> (substrat oxyde)	20nm.min <sup>-1</sup>	36nm.min <sup>-1</sup>	45nm.min <sup>-1</sup>
Sélectivité (Silicium/SiO <sub>2</sub> )	45-130	38-85	23-52

Tableau 4.3 : Influence de l'HBr sur la sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>)

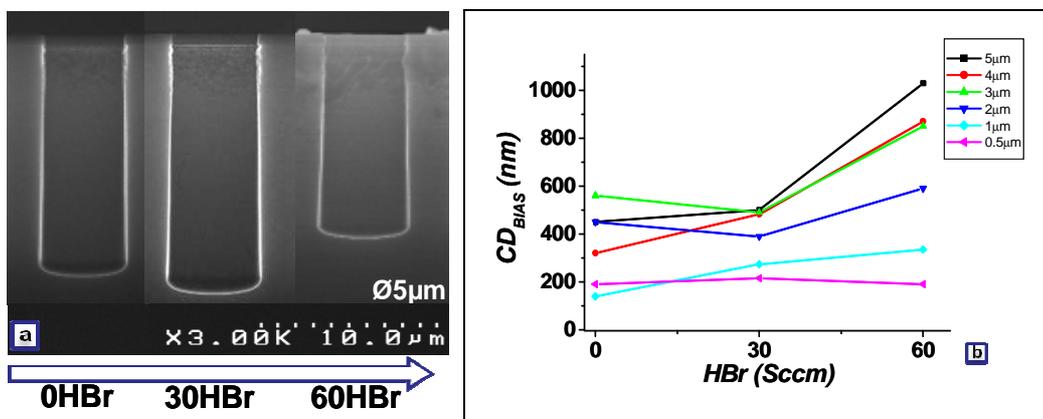


Figure 4.11 : Influence de l'HBr sur les profils de gravure (a :TSV ; b :pente)

### Résumé de l'influence de HBr dans le plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub>:

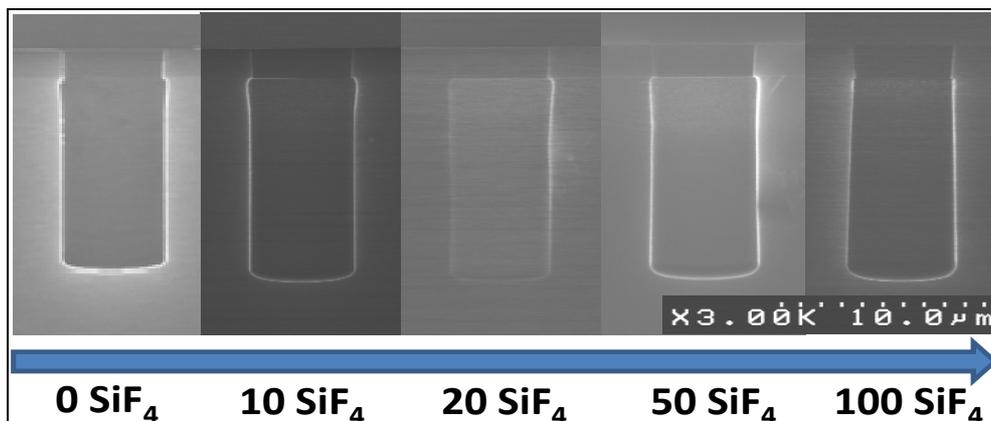
L'ajout de HBr dans un plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> n'influence pas de manière significative les cinétiques de gravure verticales. Il permet la diminution de « l'undercut » lorsque le flux de HBr augmente et permet surtout une meilleure ouverture des cavités lorsque le facteur de forme de ces dernières augmente. On observe cependant une diminution de la sélectivité par rapport au masque dur lorsque le flux de HBr dans le mélange SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> augmente. Enfin, le bromure d'hydrogène contribue à réduire les phénomènes « d'ARDE » (Cf. Chap.II) récurant en gravure profonde (Cf. Fig.4.10.a). Les meilleures caractéristiques en termes de cinétiques verticales, latérales et également en termes de sélectivités sont obtenues pour un flux de 30sccm de HBr. C'est pourquoi, nous avons poursuivi l'étude en utilisant ce flux de HBr dans la phase gazeuse.

#### **IV.2.1.3 Influence du SiF<sub>4</sub> en plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub>**

Pour déterminer l'influence du flux de SiF<sub>4</sub> dans le plasma de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr, des expérimentations ont été effectuées sur des ¼ de substrat « TUBA » (masque d'oxyde de silicium de 2µm d'épaisseur : taux d'ouverture de 0.22%) collés sur des plaques de SiO<sub>2</sub> épaisses de 1.1µm dans les conditions suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 60sccm, HBr : 30sccm, SiF<sub>4</sub> : 0 à 100sccm
- Puissance source 1000W, puissance d'autopolarisation de 150W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 300s

L'addition de SiF<sub>4</sub> à la chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr n'influence pas les cinétiques de gravure verticales (Cf. Fig. 4.12 et Fig. 4.13.a). Cependant, SiF<sub>4</sub> a un rôle sur les profils de gravure: pour des faibles flux de SiF<sub>4</sub>, « l'undercut » semble se dégrader alors que pour de forts flux (100sccm), celui-ci est nettement amélioré (Cf. Fig.4.12.b). Pour un flux de SiF<sub>4</sub> de 100sccm la gravure latérale est minimale et relativement constante quelques soit le diamètre des cavités. Il semblerait donc que le SiF<sub>4</sub> dans des conditions où le flux est important, ait un rôle bénéfique dans la passivation des flancs des structures.



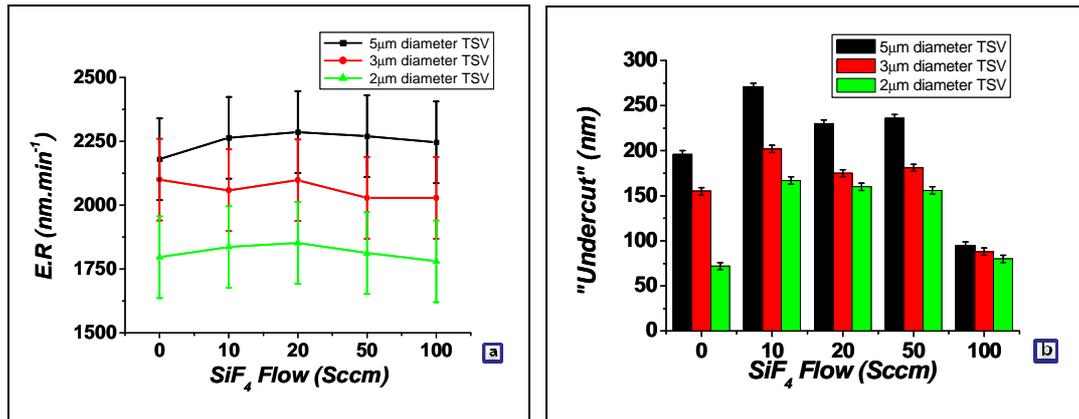


Figure 4.13 : Influence du SiF<sub>4</sub> sur les cinétiques de gravures (a : verticales ; b : latérales)

De plus, l'introduction et l'augmentation du flux de SiF<sub>4</sub> dans le mélange SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr permet de réduire incontestablement la vitesse de gravure du masque SiO<sub>2</sub> et par conséquent augmente significativement la valeur de la sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>) (Cf. Fig.4.14). Pour un flux de SiF<sub>4</sub> de 100 sccm, la sélectivité obtenue est supérieure à 100 soit 5 fois plus élevée que pour la chimie étudiée dans le chapitre III. Il est donc possible de graver des profondeurs de silicium plus élevées ou d'utiliser des masques dur en oxyde de silicium plus minces pour atteindre les 20-25 μm de profondeur spécifiés par le cahier des charges.

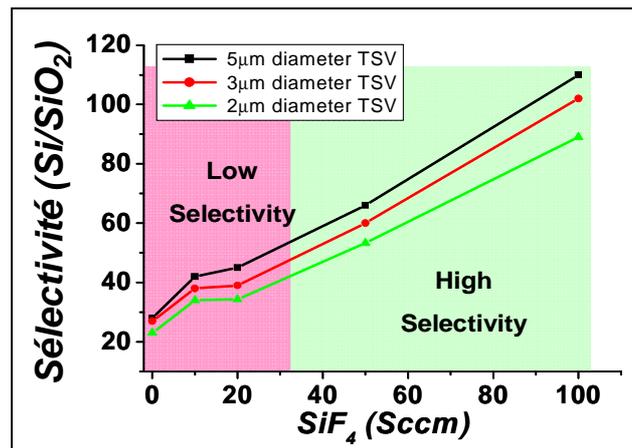


Figure 4.14 : Influence du SiF<sub>4</sub> sur les sélectivités (Si/Si O<sub>2</sub>)

De plus nous constatons que les profils de gravure les plus anisotropes sont obtenus pour des flux de SiF<sub>4</sub> élevés. Or étant limité à 100sccm par le débitmètre du réacteur de gravure, nous avons donc continué l'étude du plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> avec un flux de SiF<sub>4</sub> de 100sccm.

#### IV.2.2 Influence de la puissance d'autopolarisation

Les expérimentations ont été réalisées dans les conditions suivantes :

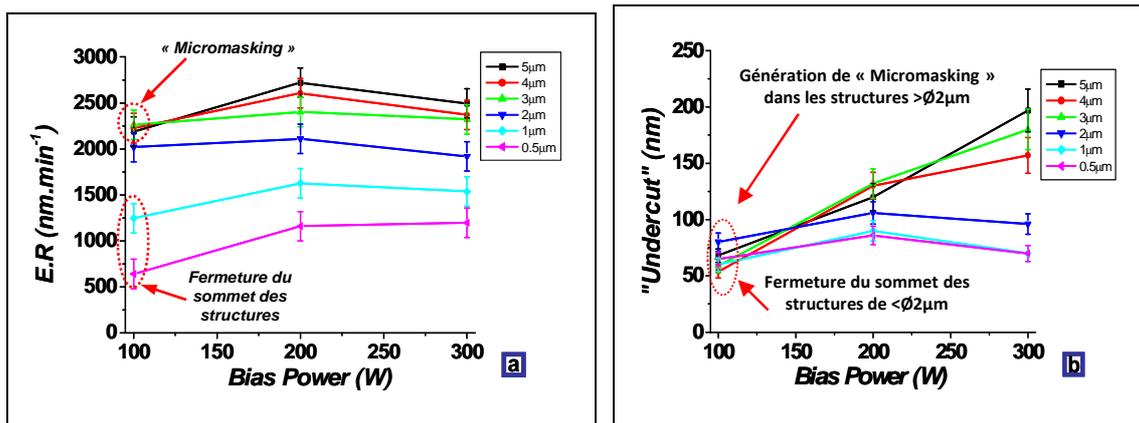
- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 45sccm, HBr : 30sccm, SiF<sub>4</sub> : 100sccm
- Puissance source 1500W, puissance d'autopolarisation de 100 à 300W
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 300s

A faible puissance d'autopolarisation (100W) le bombardement ionique n'est pas suffisant pour pulvériser la couche de passivation (le dépôt) présent au fond des structures de forte ouverture ( $3\mu\text{m}$  à  $5\mu\text{m}$  de diamètre). On observe alors la génération de « *micromasking* » (Cf. Tab.4.4) dans ces cavités, ce qui entraîne une forte diminution des cinétiques de gravure verticales (Cf. Fig.4.18.a) et rend le procédé inexploitable.

En outre, le dépôt est également présent à la surface du masque dur (ce qui permet d'obtenir une sélectivité infinie et au sommet des flancs des structures (Cf. Tab.4.4), protégeant ainsi la formation de « *l'undercut* » (Cf. Fig.4.15.b) avec le temps de procédé comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre. Pour une faible puissance d'autopolarisation il existe 3 régimes différents Cf. Tab.4.4):

- pour les diamètres de cavités de  $0.5\mu\text{m}$  et  $1\mu\text{m}$  de diamètre le dépôt sur le masque dur est tellement important qu'il en résulte la fermeture des cavités et donc l'arrêt de la gravure,
- Pour les diamètres de cavités de  $2\mu\text{m}$ , le dépôt présent sur le masque ne dur ne perturbe pas la gravure et ne conduit pas à l'arrêt de la gravure,
- pour les diamètres de cavités de  $3\mu\text{m}$  à  $5\mu\text{m}$  le dépôt conduit à la génération d'un « *micromasking* » très important.

Une puissance d'autopolarisation du substrat de 100W est donc insuffisante pour obtenir un procédé de gravure répondant à notre cahier des charges (« *micromasking* », arrêt de gravure etc...).



L'augmentation de la puissance d'autopolarisation (de 100 à 200W), conduit à l'accroissement de la pulvérisation du dépôt présent sur le masque dur et au fond des structures. Il en résulte une augmentation de la vitesse de gravure verticale et l'absence de « *micromasking* ». Par ailleurs, le dépôt qui conduisait à la fermeture des cavités de  $0.5\mu\text{m}$  est encore présent mais insignifiant (Cf. Tab.4.4). Enfin on observe une augmentation de « *l'undercut* » par rapport à la polarisation de 100W. Cependant, il est dur de tirer des conclusions quant à cette situation puisque le phénomène de « *micromasking* » est observé pour une puissance de polarisation de 100 W. En augmentant à nouveau l'énergie des ions (de 200 à 300W de polarisation appliquée au substrat), aucun dépôt ne subsiste sur les flancs ni au sommet du masque ainsi qu'au fond des structures et, on observe donc que l'augmentation de l'énergie des ions pendant le procédé permet d'éliminer les redépôts de type  $\text{SiF}_x$  au sommet du masque.

Il semble également que l'augmentation de la puissance d'autopolarisation n'influence que peu les cinétiques verticales de gravure (Cf. Fig.4.15.a), mais le «  $CD_{Bias}$  » puisque que celui-ci augmente avec l'énergie des ions. Il est probable que l'apport supplémentaire de fluor par les ions qui pulvérisent la couche du fond des cavités conduit à un « relargage » de fluor atomique responsable de l'élargissement du «  $CD_{Bottom}$  ». Il est également probable que l'on augmente au

sommet des structures, la pulvérisation du  $\text{SiF}_4$  qui participe à la passivation et, il en résulte alors une augmentation de « l'undercut ». (Cf. Fig.4.15.b).

Par conséquent, afin d'être en accord avec le cahier des charges, la puissance d'autopolarisation de 200W a été choisie car présentant les meilleures caractéristiques en ce qui concerne les cinétiques verticales et latérales et également en terme de sélectivité (de 32 à 75 suivant le diamètre de la cavité) avec une vitesse de gravure du masque en  $\text{SiO}_2$  minimale (d'environ  $40\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  : mesure réalisée sur substrat d'oxyde).

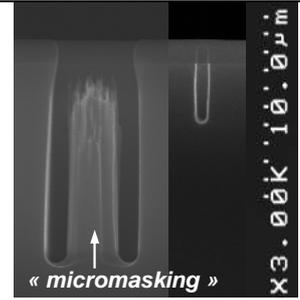
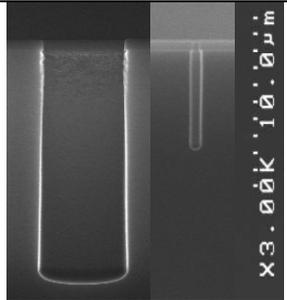
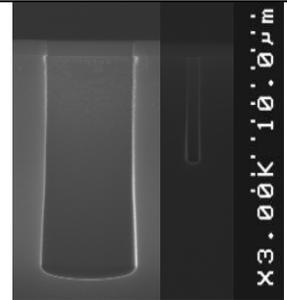
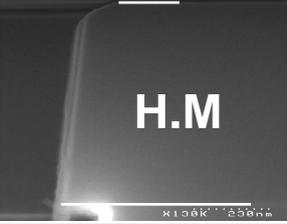
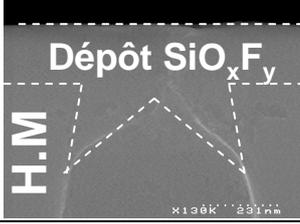
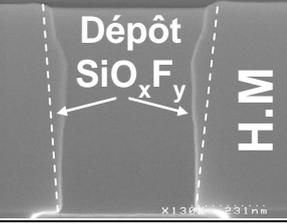
Puissance d'autopolarisation	100W	200W	300W
Profils des cavités ( $5\mu\text{m}$ et $0.5\mu\text{m}$ de diamètre)			
Profils du masque dur ( $5\mu\text{m}$ de diamètre)			
Profils du masque dur ( $0.5\mu\text{m}$ de diamètre)			
$E.R_{\text{SiO}_2}$ (substrat oxyde)	Dépôt : -70nm ( $\text{Ø}5\mu\text{m}$ ) -135nm ( $\text{Ø}0.5\mu\text{m}$ )	$40\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$	$60\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$
Sélectivité ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ )	$\infty$	32-75	20-41

Tableau 4.4: Influence de la puissance d'autopolarisation sur les profils de gravure lors de la gravure de les cavités de  $5\mu\text{m}$  et  $0,5\mu\text{m}$

## Conclusions générales sur l'étude paramétrique

Une étude afin de déterminer si  $\text{SiF}_4$  (fixé à 100sccm, concentration présentant les meilleurs caractéristique en termes de gravures latérales Cf. Fig.4.13.b), peut se substituer à l'HBr a été réalisée. Les résultats démontrent qu'à faible rapport  $\text{SF}_6$ -sur- $\text{O}_2$  (0.5) un régime de sur-passivation est obtenu, conduisant à du « *micromasking* » au fond des structures de forte ouvertures et à la fermeture des structures de faibles dimension. En augmentant le rapport  $\text{SF}_6$ -sur- $\text{O}_2$ , le régime passe progressivement de régime de sur-passivation à un régime de gravure (0.5 à 0.66), avec une augmentation des cinétiques verticales et latérales de gravure. En augmentant à nouveau ce rapport (rapport : 0.8), un régime de sur-gravure important est obtenu. Cette étude a permis également de déduire que la présence de HBr dans le mélange est indispensable car il permet de contrôler le taux de fluor par la formation de HF. De plus il est probable que la formation d'espèces  $\text{SiOBr}_x$  permet d'accroître la passivation des flancs des structures, bien que le Br ne soit pas détecté par XPS (résultats du chapitre III) car celui-ci peut se substituer au fluor ou à l'oxygène.

L'influence de HBr a fait l'objet d'une analyse séparée et permis de montrer que la concentration optimale d' HBr est de 30sccm, afin de d'éviter la gravure latérale, la rugosité et la réduction des cinétiques verticales de gravures. Augmenter HBr a démontré son intérêt quant à la réduction des phénomènes « *d'ARDE* » très contraignant en gravure profonde du silicium. Les résultats ont démontré également que les meilleures caractéristiques de gravures : vitesses de gravure du silicium, masque dur et gravure latérale minimale étaient obtenues pour un flux de 100 sccm de  $\text{SiF}_4$ . Il est cependant probable que pour des débits supérieurs (le débitmètre du réacteur est limité à un flux maximal de 100sccm de  $\text{SiF}_4$ ) les bénéfices de  $\text{SiF}_4$  soient plus prononcés.

Enfin une étude en fonction de la puissance d'autopolarisation a été effectuée et a permis de déterminer que la puissance optimale est de 200W, dans nos conditions plasma. En effet à faible puissance « bias », la passivation est très importante et le bombardement ionique pas assez énergétique pour pulvériser la couche réactive présente au fond des structures. En augmentant le bombardement ionique, le dépôt réalisé sur le fond, les flancs des structures et le sommet du masque diminue jusqu'à disparaître pour une puissance de 300W. Néanmoins la puissance de 200W a été choisie car elle conduit à une sélectivité importante et une faible gravure latérale.

### IV.2.3 Influence du temps de gravure

Des expérimentations en fonction du temps de gravure ont été réalisées sur des substrats de type « E-beam » présentant un taux d'ouverture de 1% et utilisant un masque dur en  $\text{SiO}_2$  de  $1.1\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cependant à la différence du procédé de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ , le procédé  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  est précédé d'un conditionnement qui permet de déposer  $50\text{ nm}$  de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  sur les parois du réacteur, et qui est réalisé par la gravure d'un substrat de silicium dans un mélange  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$ .

Les cinétiques de gravure verticales et latérales, les dimensions des structures gravées (au fond et au sommet), la largeur et la hauteur de la gravure latérale sous le masque (« l'undercut ») et les profils de gravure (masque dur et structures) ont été mesurés en fonction du temps dans les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz :  $\text{SF}_6$  : 30sccm,  $\text{O}_2$  : 45sccm, HBr : 30sccm,  $\text{SiF}_4$  : 100sccm
- Puissance source 1500 W, puissance d'auto-polarisation de 200W
- Température du substrat :  $65^\circ\text{C}$ ,
- Pression : 25mTorr, Temps de gravure : 30s, 300s, 600s

#### IV.2.3.1 Etude des cinétiques verticales de gravure

Les cavités de diamètre de  $500\text{nm}$  à  $5\mu\text{m}$  présentes sur le substrat (taux d'ouverture de 1%) ont été gravées pour différents temps de gravure : 30s, 300s, 600s et 900s (Cf. Fig.4.16.a et b).

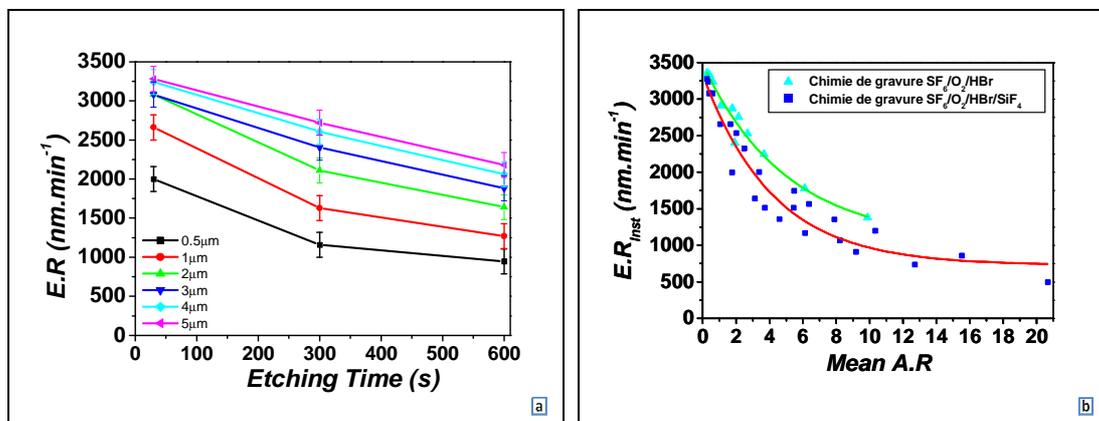


Figure 4.16. : Influence du temps de procédé sur les cinétiques de gravures verticales (a : en fonction du temps de procédé ; b : en fonction du facteur d'aspect moyen)

La figure 4.16.a, illustre la diminution des cinétiques de gravure verticales au cours du temps et ce phénomène semble être plus prononcée pour des cavités de faibles dimensions ( $0.5\mu\text{m}$  et  $1\mu\text{m}$ ). De plus en traçant les vitesses de gravure instantanées (correspondant à la vitesse de gravure moyenne entre 2 temps de gravure) en fonction du facteur d'aspect moyen, nous constatons que quel que soit le diamètre de la cavité, la vitesse de gravure semble dépendre essentiellement du facteur de forme. Comme pour le procédé  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  du chapitre précédent, ces résultats mettent en évidence la dépendance des cinétiques de gravure verticales avec le facteur d'aspect et non simplement avec le diamètre de la structure.

En outre, nous constatons également que la vitesse de gravure instantanée (Cf. Fig.4.16.b), décroît hyperboliquement avec le facteur de forme comme nous l'avions déjà observé au chapitre précédent et que les cinétiques de gravure verticale sont légèrement moins importantes dans le cadre de la chimie de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  que dans le cadre de la chimie de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ .

#### IV.2.3.2 Consommation du masque dur et sélectivité

Afin d'estimer plus précisément, la vitesse de gravure du masque dur en  $\text{SiO}_2$  dans les conditions de gravure profonde en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ , des mesures ellipsométriques ont été réalisées avant et après gravure sur des substrats d'oxyde de silicium épais (en considérant que la gravure d'un substrat d'oxyde est sensiblement la même que celle de structures ayant un taux d'ouverture de 1%). L'introduction de  $\text{SiF}_4$  dans  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  contribue à la réduction de la gravure du masque dur. En effet, si, auparavant, (Cf. Chap.III) la vitesse de gravure mesurée était d'environ  $140\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , l'ajout de  $\text{SiF}_4$  permet de la réduire à approximativement  $40\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A partir des estimations de la vitesse de gravure du masque dur et des cinétiques verticales de gravure du silicium à travers les cavités, l'évolution de la sélectivité (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) a été tracée pour les différents diamètres de structures (Cf. Fig.4.17). Pour une cavité de  $5\mu\text{m}$  de diamètre, la sélectivité (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) au cours du temps, diminue de 90 à 60, mais reste 3 à 4 fois plus importante qu'en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ . La diminution de sélectivité (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) s'explique par la variation brutale des cinétiques de gravure verticales du silicium à partir d'un facteur d'aspect de 8. Ces sélectivités importantes (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) (Cf. Fig.4.17) avaient d'ailleurs été obtenues par *Hummeler et al.* [9], en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiF}_4$ , dans le cadre de la gravure de structures de silicium. Il est donc envisageable avec un « budget » de  $1.1\mu\text{m}$  de masque dur  $\text{SiO}_2$  de graver des structures très profondes de l'ordre de  $50\mu\text{m}$ ). En outre, l'intégration de *TSV* nécessite souvent l'emploi de masque dur d'épaisseur inférieure à  $1\mu\text{m}$ . Ainsi, avec la sélectivité de 60 obtenue en chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ , nous pouvons envisager l'emploi d'un masque dur de  $400\text{nm}$  pour graver les  $20\text{-}25\mu\text{m}$  de profondeur visée.

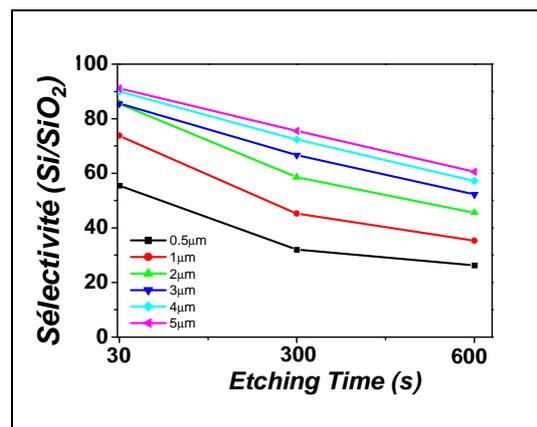


Figure 4.17: Sélectivité (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) en fonction du temps de gravure

En plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ , à la différence du plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ , les profils du masque dur ne sont pas altérés au cours de la gravure, comme le montre la figure 4.18. Cette amélioration de l'intégrité du masque dur joue vraisemblablement un rôle positif quant au

contrôle des profils en cours de gravure (pas de déflexion des ions sur les flancs du masque dur notamment).

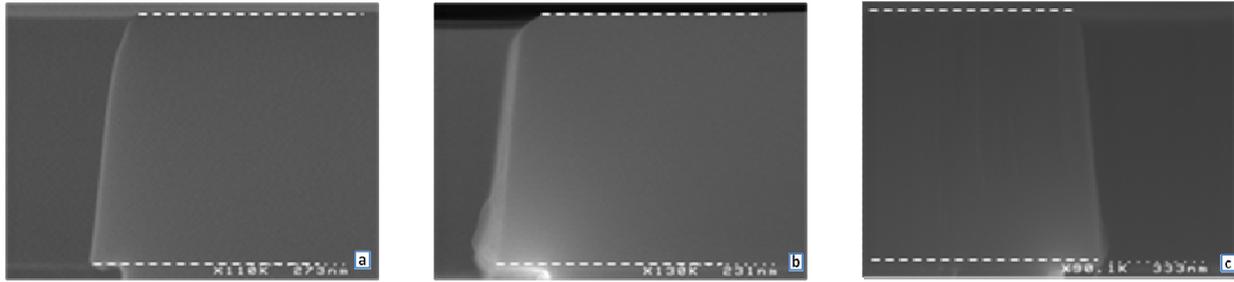


Figure 4.18: Influence du temps de gravure sur le masque dur ( $\text{\O}5\mu\text{m}$ ) (30s, 300s et 600s)

#### IV.2.3.3 Evolution des profils de gravure au cours du temps

La figure 4.19 illustre l'évolution des profils de gravure au cours du temps pour les diamètres de cavités de  $5\mu\text{m}$  et de  $0.5\mu\text{m}$ . Les profils semblent être anisotropes et présentent une rugosité certaine au sommet des structures qui se propage (Cf. Fig.4.19) au cours du temps de gravure (sur les premiers microns du sommet de la cavité), qui est probablement occasionnée par les radicaux fluors qui provoquent alors des excavations à travers le silicium.

De plus, les profils présentent une pente positive (Cf. Fig.4.19), à la différence de la chimie de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  qui montrait une pente négative, voir une fermeture des cavités au-delà de 300s de gravure.

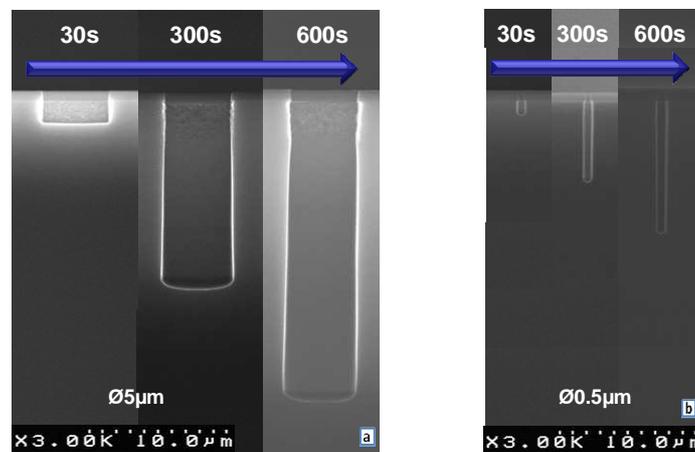


Figure 4.19: Influence du temps de gravure sur les profils (a :  $\text{\O}5\mu\text{m}$  et b :  $0.5\mu\text{m}$ )

La figure 4.20 illustre l'évolution de la pente également notée «  $CD_{Bias}$  » ( $CD_{Bottom} - CD_{Top}$ ), en fonction du temps de gravure et du diamètre de la cavité. Par conséquent, un «  $CD_{Bias}$  » positif indique des profils de gravure rentrant, un «  $CD_{Bias}$  » négatif des profils présentant une pente, et un «  $CD_{Bias}$  » nul des profils parfaitement anisotropes. La figure 4.20 montre que le «  $CD_{Bias}$  » n'évolue pas de manière similaire selon le diamètre de cavité considéré. Pour les cavités de forts diamètres, le «  $CD_{Bias}$  » augmente avec le temps de gravure alors que pour les faibles diamètres de cavités, le «  $CD_{Bias}$  » reste plus ou moins constant autour de 200nm. On observe cependant

toujours une pente positive avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse du plasma et jamais de fermeture de cavités comme dans le cas de la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ .

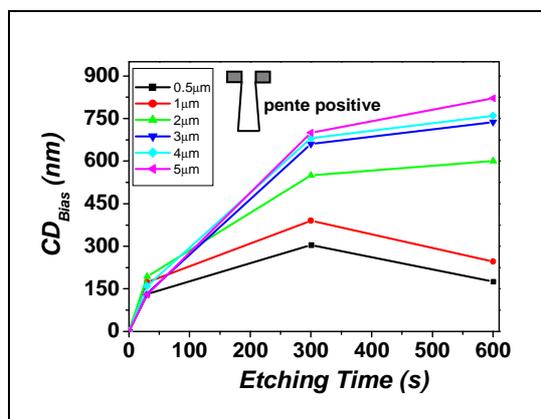


Figure 4.20: Influence du temps de gravure sur la pente («  $CD_{Bias}$  »)

L'ajout de  $\text{SiF}_4$  à la chimie de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  contribue à augmenter la concentration des ions  $\text{SiF}_x^+$  ou plus généralement elle augmente la concentration des ions à base de fluor ainsi que la concentration en fluor atomique dans la phase gazeuse du plasma, et par conséquent effectué une dilution avec la concentration en oxygène dans la phase gazeuse. On peut donc penser qu'au fond des structures à fort facteur de forme, l'apport de fluor par les ions type  $\text{SiF}_x^+$  contribue à éviter la fermeture des cavités de faibles diamètres notamment (Cf. Fig.4.16.a et 4.19). La couche réactive de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est probablement plus riche en fluor et également plus fine, comparée à la chimie de gravure étudiée au chapitre III. Les analyses XPS de la section III.1.1 montrent effectivement que ces tendances sont vérifiées. C'est pourquoi, dès les premières secondes de gravure, les profils présentent une pente positive qui augmente avec le temps de procédé hormis pour les cavités de faibles ouvertures (inférieure à  $\text{Ø}2\mu\text{m}$  où celle-ci décroît entre 300s et 600s).

On peut alors en déduire que le volume de silicium gravé avec  $\text{SiF}_4$  est plus important que lorsque celui-ci n'est pas utilisé, en effet les «  $CD_{Bottom}$  » au fond des cavités sont plus importants sans réduction notable des cinétiques de gravure verticales.

#### IV.2.3.4 Etude des cinétiques de gravure latérales

La gravure latérale est importante dès les premières secondes (30s) (Cf. Fig.4.21.a) de gravure (et est environ 5 à 10 fois plus importante qu'avec la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  pour un même temps de procédé de 30s). L'ajout d'une source supplémentaire de fluor contribue à consommer latéralement en plus grande quantité le silicium présent sur les flancs au sommet des structures. Conformément à ce que nous avons observé au chapitre précédent, lorsque la couche de passivation n'est pas formée (ce qui est le cas au sommet du motif pendant les premiers instants de la gravure), le fluor atomique conduit à une gravure latérale du silicium dont l'importance dépend du taux de fluor dans le plasma. Les résultats obtenus permettent de conclure que l'ajout de  $\text{SiF}_4$  ne permet pas de former la couche de passivation au sommet de la structure au tout début du procédé mais augmente éventuellement au contraire la concentration en fluor dans la phase gazeuse. En outre, le  $\text{SiF}_4$  conduit à la probable dilution de la rapport F-sur-O avec la concentration en oxygène dans la phase gazeuse. Il est donc vraisemblable que les espèces

réactives du type  $\text{SiF}_x$  ne condensent pas sur les flancs du silicium car, si c'était le cas, « l'undercut » n'augmenterait pas.

On peut également noter que « l'undercut » évolue avec le temps de procédé, mais moins rapidement (entre 30 et 300s et 300s et 600s) (Cf. Fig.4.21.a) que sans  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse du plasma. On observe donc finalement un bénéfice important lorsque  $\text{SiF}_4$  est ajouté à  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ , puisque quelle que soit la structure gravée, l'« undercut final » est nettement moins important avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse (voir pour comparaison les figures 3.41 et 4.21)

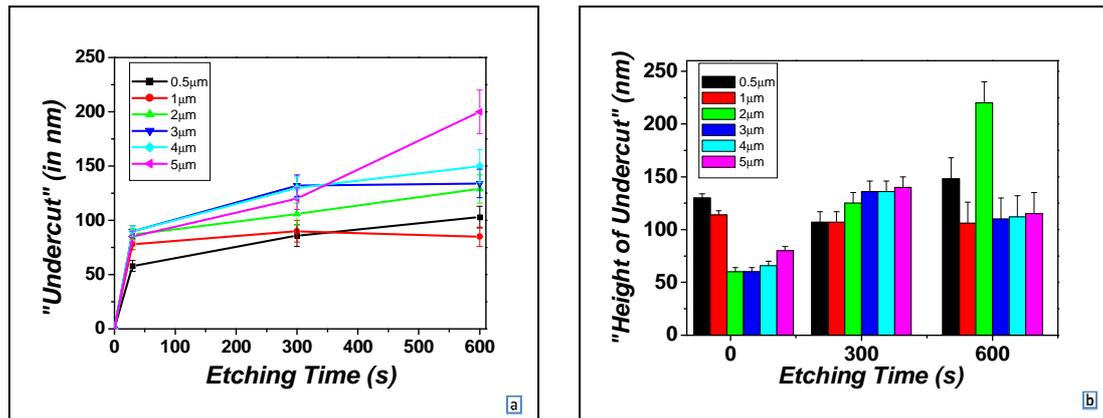


Figure 4.21: Evolution de la largeur (a) et de la hauteur de « l'undercut » (b) avec le temps

L'introduction de  $\text{SiF}_4$ , ne permet pas d'observer de tendance nette quant à la hauteur du flanc perturbée par la gravure latérale au cours du temps de gravure. En effet, si celle-ci tend à augmenter (Cf. Fig.4.21.b) entre 30s et 300s, la hauteur de « l'undercut » semble ne plus évoluer par la suite. En l'absence de  $\text{SiF}_4$ , nous avons observé au chapitre précédent que la hauteur de « l'undercut » augmente constamment au cours du procédé. Ces résultats montrent que avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse lorsque la profondeur gravée augmente, une source de passivation permet d'éviter l'accroissement de « l'undercut » au sommet des motifs.

### Résumé des observations sur les profils de gravure :

Quelle que soit la chimie de gravure utilisée, la vitesse de gravure verticale dépend du facteur d'aspect et dépend de la synergie entre le bombardement ionique et le flux de radicaux qui arrivent au fond des structures gravées. A ce titre l'introduction de  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse joue un rôle important puisque le  $\text{SiF}_4$  apporte simultanément une source de passivation mais également une source de fluor supplémentaire (bien qu'une gravure en  $\text{SiF}_4$  pur conduit à une très faible cinétique verticale de gravure). Dès les premières secondes de gravure, une gravure latérale importante est observée au sommet de la structure contrairement au cas de la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ . Ceci est attribué à la source de fluor supplémentaire dans la phase gazeuse introduite à travers le  $\text{SiF}_4$ . L'angle solide de collection des espèces étant maximal au sommet des structures, le phénomène de gravure latérale est donc amplifié au sommet de celles-ci. Lorsque le facteur de forme augmente, l'effet passivant de  $\text{SiF}_4$  l'emporte et la gravure latérale évolue moins rapidement que dans la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ .

Par ailleurs, l'ajout de  $\text{SiF}_4$  permet une meilleure ouverture des cavités comparé au procédé  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ . En termes de sélectivités (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) le  $\text{SiF}_4$  a démontré qu'il permettait de réduire la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium d'un facteur 4 par rapport à la

même chimie sans  $\text{SiF}_4$  et ainsi d'atteindre des sélectivités de 60-90 (durée de la gravure de 60s). L'ensemble de ces résultats démontre l'intérêt de l'ajout de  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse du plasma et la complexité des mécanismes mis en jeu qui seront discutés dans la suite de ce chapitre. Dans la suite de ce manuscrit, une analyse physico-chimique (décrite au Chapitre II) a été effectuée pour appréhender au mieux les mécanismes de gravure et de passivation de la chimie de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ .

### ***IV.3. Etude des mécanismes de gravure et de passivation à partir d'analyse XPS***

Comme dans le chapitre III, les analyses en mode parallèle et perpendiculaire sont réalisées dans des réseaux de lignes ( $L/S : 5\mu\text{m}$  et  $L/S : 2\mu\text{m}$ ) afin de préciser les mécanismes de gravure mis en jeu durant un procédé en  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ . Les expérimentations sont également réalisées à la suite, sur un seul et même échantillon (Cf. Chap.II et Chap.III) qui a été caractérisé sans remise à l'air (mode quasi in-situ) afin de ne pas altérer les analyses.

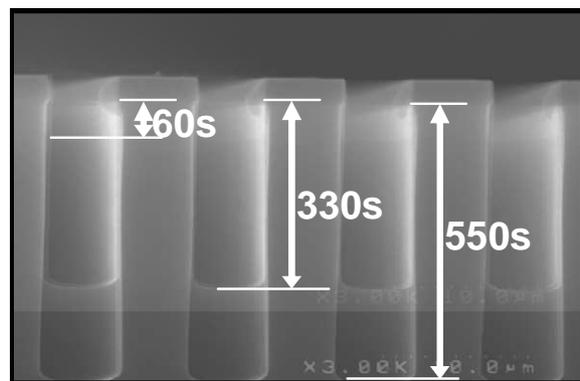
#### ***IV.3.1 Analyses XPS au cours du temps sur le fond et les flancs des structures***

##### ***IV.3.1.1 Mécanismes de gravure: analyses de la couche réactive formée au fond des structures***

###### ***a) Epaisseur de la couche réactive***

Les réseaux de tranchées ont été gravés (Cf. Fig.4.22) dans les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz :  $\text{SF}_6 : 30\text{sccm}$ ,  $\text{O}_2 : 60\text{sccm}$ ,  $\text{HBr} : 30\text{sccm}$ ;  $\text{SiF}_4 : 100\text{sccm}$
- Pression : 25mTorr pour un temps de gravure de 60s, 330s et 550s
- Puissance source 1000 W, puissance d'autopolarisation de 150W



**Figure 4.22: Gravure de réseau de lignes ( $L/S : 5\mu\text{m}$ ) en fonction du temps**

Dans un premier temps des analyses XPS en mode parallèle, ont été réalisées en utilisant un canon à électrons afin de discriminer le signal provenant du fond des structures de celui du masque dur isolant (Cf. Chap.II). Comme dans le chapitre III, les résultats sont donnés pour un

angle d'analyse constant de 46.25° (Cf. Chapitre III) à travers les cavités de 2µm et 5µm d'espace et nous permettent d'appréhender l'évolution de la nature chimique des couches réactives SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> formées au fond des cavités en fonction du temps de gravure (et donc de la profondeur gravée et du facteur d'aspect)

La figure 4.23 présente les pourcentages des espèces présentes dans le volume sondé par l'XPS (soit environ 10 nm) après différents temps de gravure.

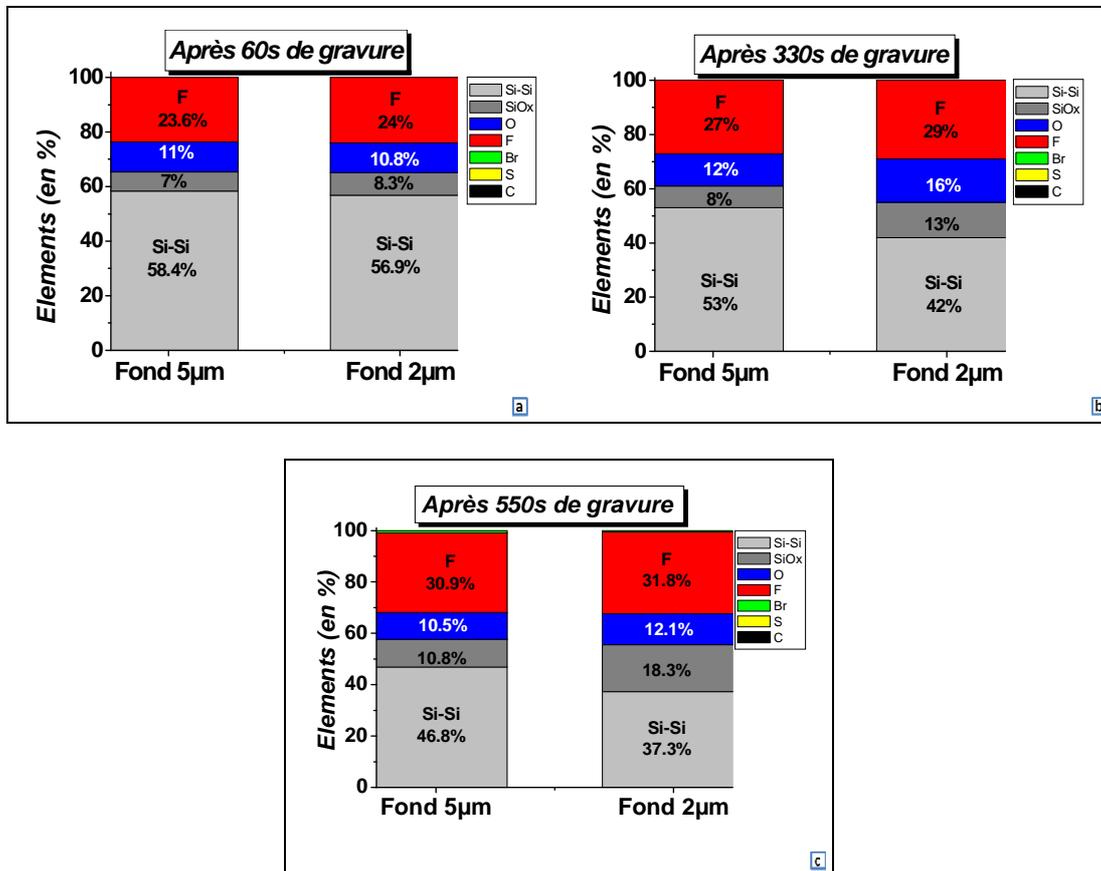


Figure 4.23: Analyses XPS dans des réseaux (L/S) de 5 et 2µm d'espace  
(a : t=60s, b : t=330s, c : t=550s)

Les analyses démontrent la présence dans les deux réseaux de lignes, d'une couche réactive de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> comme dans le cas de la chimie précédente (Cf. partie III.3). Ni brome, ni soufre ne sont présents dans la couche réactive. En effet plusieurs études dans la littérature montre que le fluor atomique et l'oxygène atomique se substitue au brome dans les couches de passivation (Desvoivres et al.). Les concentrations des liaisons Si-Si dans le volume sondé par XPS tendent à diminuer avec l'augmentation du temps de procédé (et par conséquent en fonction du facteur d'aspect et de la profondeur). Dans le cas d'un réseau (L/S) de 2µm, la concentration en liaisons Si-Si mesurées par XPS passe approximativement de 57% pour un temps de procédé de 60s à 37% pour un temps de gravure de 550s, indiquant clairement une augmentation de l'épaisseur de la couche réactive au cours du temps. L'épaisseur de la couche réactive (Cf. Fig.4.24.a) est estimée à partir de la relation suivante :

$$d = \lambda \cdot \cos(\theta) \cdot \left[ \ln \left( 1 + \frac{I_{\text{SiO}_2}(\theta)}{I_{\text{Si}_2\text{P}_3}(\theta)} \cdot \frac{1}{R_0} \right) \right] \quad [28] \text{ avec : } \lambda = 3.6\text{nm}, R_0 = 0.585, \theta = 46.25^\circ$$

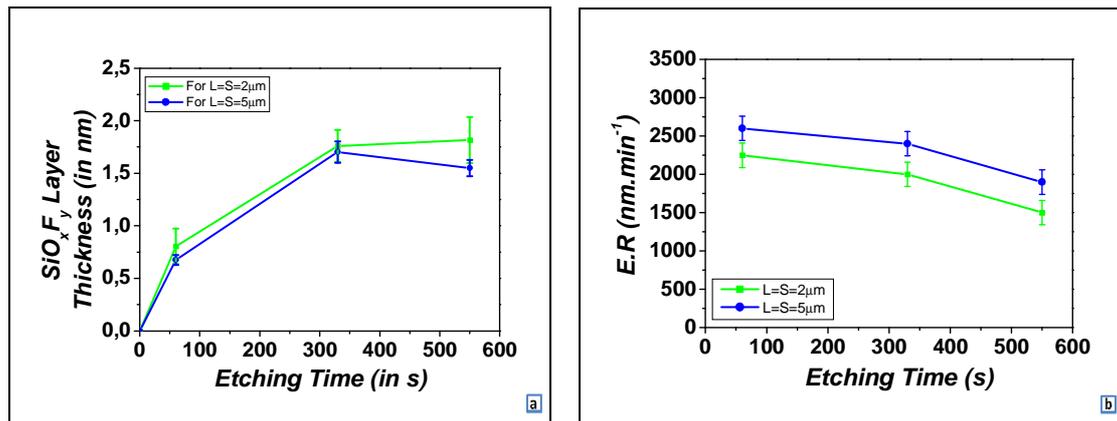


Figure 4.24: Epaisseur de la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> en fonction du temps de procédé (a) et cinétiques verticales de gravure en fonction du temps (b) (dans des cavités de 5 et 2µm)

L'augmentation de l'épaisseur de la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> au fond des tranchées (Cf. Fig.4.24.a) est directement corrélée avec la décroissance de la vitesse de gravure verticale (Cf. Fig.4.24.b). Les phénomènes d'« ARDE » sont également corrélés aux épaisseurs de couches (Cf. Fig.4.24.a) qui sont plus élevées dans les structures de faibles ouvertures (L/S : 2µm) que de fortes ouvertures (L/S : 5µm). Les épaisseurs mesurées par XPS dans les structures (L/S : 2µm) semblent être supérieures à celles mesurées dans les structures (L/S : 5µm) bien que la différence soit dans l'erreur expérimentale. Cette tendance est cependant en bon accord avec les cinétiques de gravure verticales montrées figure 4.24.b où l'on observe que les structures de plus faibles ouvertures sont gravées plus lentement.

On note également que les couches SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> formées à la surface du silicium au fond des structures sont nettement plus fines avec le procédé SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr /SiF<sub>4</sub> (2 nm) que le procédé lors du procédé SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr (jusqu'à 5-6 nm).

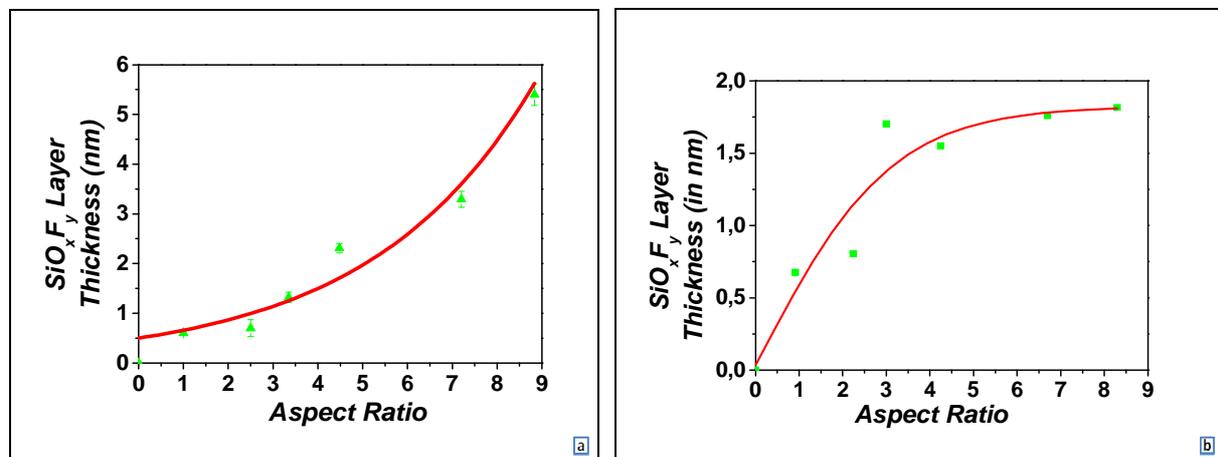


Figure 4.25: Epaisseur de la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> en fonction du facteur d'aspect (dans des cavités de 2 et 5µm) (a : chimie de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr, b : chimie de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub>)

En traçant l'épaisseur des couches SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (dans les deux cavités) en fonction du facteur d'aspect (Cf. Fig.4.25) nous constatons que pour les faibles facteurs de forme (<5), l'influence des espèces neutres joue un rôle et, en particulier le fluor atomique tend à amincir la couche réactive. Pour des facteurs de forme plus élevés, le flux de neutre qui atteint le fond des structures est vraisemblablement très faible, la couche réactive qui se forme doit dépendre essentiellement du flux d'ions. En conséquence, on observe une saturation de l'épaisseur de la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> avec le facteur de forme, contrairement à ce que nous observons sans SiF<sub>4</sub> dans la phase gazeuse où

l'épaisseur de la couche réactive semble augmentée exponentiellement avec le facteur de forme, ce qui est consistant avec la fermeture des structures.

Afin d'évaluer les compositions des couches formées au fond des cavités, la quantification du silicium (« *bulk* ») a été soustraite (Cf. Fig.4.26).

### ***b) Nature chimique de la couche réactive***

La concentration en fluor est légèrement plus importante dans les structures de 5 $\mu\text{m}$  (L/S) que dans les structures de 2 $\mu\text{m}$  (L/S) (Cf. Fig.4.26) et tend à diminuer dans les deux cas avec le temps de gravure (et donc par extrapolation avec la profondeur gravée et le facteur d'aspect).

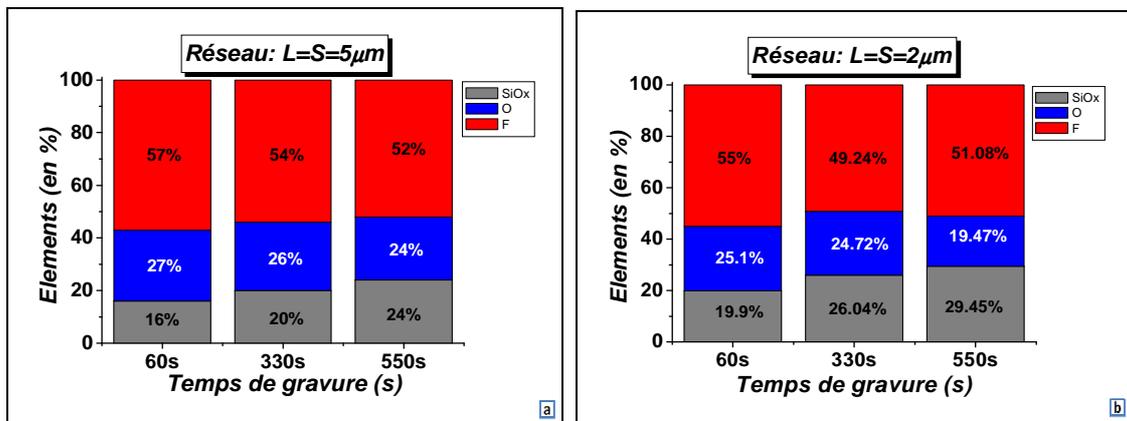


Figure 4.26: Quantification chimique de la couche réactive formée au fond des cavités de 5 $\mu\text{m}$  (a) et 2 $\mu\text{m}$  (b) en fonction du temps de gravure

On note également que la couche réactive est beaucoup plus riche en fluor qu'en l'absence de SiF<sub>4</sub>. Ceci confirme l'influence de l'ajout de SiF<sub>4</sub> dans la phase gazeuse du plasma et en particulier le rôle du bombardement ionique quant à la fluorination du silicium au fond des cavités. SiF<sub>4</sub> contribue à la formation de produits de gravure volatils du type SiF<sub>4</sub> ou SiF<sub>2</sub> au fond des structures et donc tend à diminuer l'épaisseur de la couche réactive tout en l'enrichissant en fluor.

La volatilité des produits de gravure étant nettement meilleure avec l'ajout de SiF<sub>4</sub> dans la phase gazeuse, la fermeture des cavités en fonction du facteur de forme n'est plus observée. Les produits de gravure peuvent donc « sortir » des cavités ou coller sur les flancs par oxydation à proximité du sommet de la structure où la concentration d'oxygène est la plus élevée.

### **Résumé sur les mécanismes au fond des structures en fonction du temps :**

L'analyse XPS angulaire en mode parallèle a pu mettre en évidence l'évolution de la nature chimique et de l'épaisseur des couches réactives SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> présentes au fond des structures au cours de la gravure dans des réseaux de lignes (L/S) de 2 $\mu\text{m}$  et 5 $\mu\text{m}$ . La concentration en fluor au fond des structures dans la couche réactive (de l'ordre de 50%) est plus importante avec SiF<sub>4</sub> dans la phase gazeuse, ce qui contribue à diminuer son épaisseur. Cette augmentation significative de la fluorination de la couche réactive est très importante puisqu'elle permet une ouverture des structures de meilleure qualité (pente positive par opposition à la création d'une pente négative en l'absence de SiF<sub>4</sub>) et qu'elle empêche en particulier la fermeture des contacts lorsque le facteur de

forme augmente. Cependant, l'introduction de  $\text{SiF}_4$  pose toujours problème au sommet des contacts puisque la concentration de fluor plus élevée tend à maintenir une gravure latérale au sommet des structures comme avec la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  en raison éventuellement d'une plus faible passivation.

#### ***IV.3.1.2 Mécanismes de passivation: analyses de la composition chimique des flancs des cavités***

L'analyse XPS angulaire en mode perpendiculaire permet d'analyser la nature chimique et l'épaisseur moyenne des couches réactives présentes sur les flancs des structures. Comme dans le chapitre précédent, les angles permettant d'analyser les flancs et non le masque dur ou le fond des cavités ont été déterminés au préalable. Les analyses sont effectuées à un angle de  $46.25^\circ$  pour un temps de procédé de 120s et pour les temps de gravure plus élevés les analyses sont effectuées à un angle de  $31.25^\circ$  (à partir de cet angle une profondeur sous le masque dur de  $3.3\mu\text{m}$  est analysée pour des structures de  $2\mu\text{m}$  (L/S) et de  $8.2\mu\text{m}$  pour des structures de  $5\mu\text{m}$  (L/S) soit un même facteur d'aspect de 1.65), seul angle d'analyse commun possible pour les différentes structures au cours du temps.

Temps de procédé (s)	Zone de $2\mu\text{m}$ (concentrations des éléments en %)				Zone de $5\mu\text{m}$ (concentrations des éléments en %)			
	Si-Si	$\text{SiO}_x$	O	F	Si-Si	$\text{SiO}_x$	O	F
120	76.5	1.65	6.85	15	65.18	7.4	5.49	21.93
330	2.18	33.2	26	37.3	1.06	27.4	29.1	41.6
550	2.5	28.5	32.8	36.2	2.3	17.3	35.3	45.1

**Tableau 4.5: Analyses XPS des flancs des cavités de 2 et  $5\mu\text{m}$  d'espace (a :  $t=120\text{s}$ , b :  $t=330\text{s}$ , c :  $t=550\text{s}$ )**

L'analyse chimique révèle que la couche présente sur les flancs des lignes après gravure est comme au fond des structures du type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  et par ailleurs que le brome est absent de la couche de passivation. La concentration en fluor est plus importante (Cf. Tab.4.5) dans les structures de  $5\mu\text{m}$  que dans les structures de  $2\mu\text{m}$ , ce qui est bien corrélé avec l'amplitude de « l'undercut » (Cf. Fig.4.214). En outre, au départ de la gravure ( $<120\text{s}$ ) la concentration en Si-Si détectée par XPS est conséquente (Cf. Tab.4.5), ce qui montre que la couche analysée par XPS englobe vraisemblablement la zone où est localisée « l'undercut ». Pendant les premiers instants de la gravure, le fluor est essentiellement consommé par les flancs des structures et non par le fond : l'« undercut » est créée, la rugosité de flancs devient conséquente (Cf. Fig.4.19 et 4.21) et les profils présentent une pente légèrement positive (Cf. Fig.4.20). Lorsque le temps de gravure augmente la concentration en Si-Si mesurée par XPS diminue drastiquement dans les structures, ce qui démontre la formation effective d'une couche de passivation sur les flancs des motifs sous la zone où « l'undercut » est localisé (Cf. Fig.4.21 et Tab.4.5).

Comme précédemment, nous pouvons soustraire les liaisons Si-Si de la composition du flanc et tracer l'évolution de la concentration en fluor pour différents temps de gravure en fonction de la profondeur sur les flancs. (Cf. Fig.4.27). Pour un temps de procédé de 120s, la concentration en fluor dans la couche réactive sur les flancs est d'environ 70% ce qui est

cohérent avec un « undercut » très important pour un temps de procédé court (Cf. Fig.4.21). Par la suite, la concentration en fluor diminue drastiquement pour les deux types de réseaux de lignes (de 70% à ~35% pour le réseau (L/S) : 2 $\mu$ m et de 70% à ~45% pour le réseau (L/S) : 5 $\mu$ m).

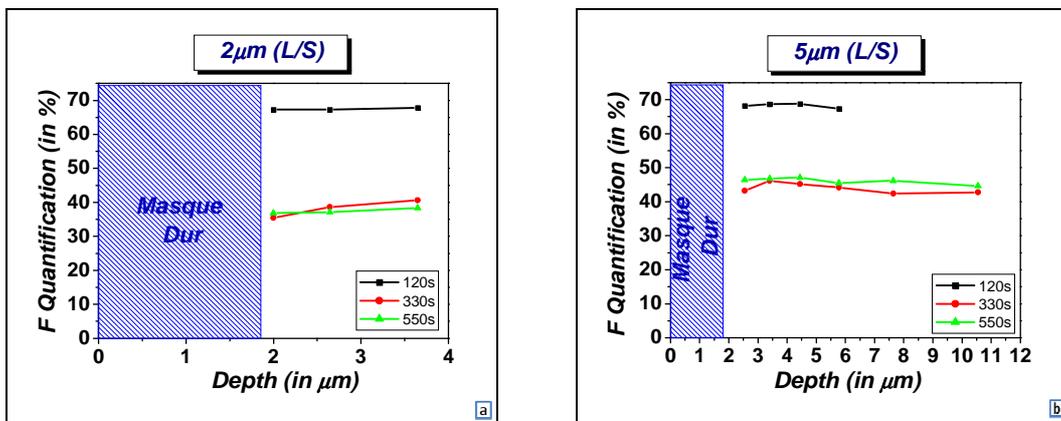


Figure 4.27: Evolution de la concentration de fluor sur les flancs de structures en fonction du temps de procédé ( $t=120s$ ,  $t=330s$ ,  $t=550s$ ) dans les cavités de 2  $\mu$ m (a) et 5  $\mu$ m (b)

Ce changement drastique dans la concentration en fluor mesuré en fonction du temps met en évidence des mécanismes de formation de la couche réactive formée sur silicium très différents en fonction du temps. Pendant les premiers instants de la gravure, le flux des radicaux de fluor est maximal. Le flux de fluor est déterminant puisqu'il empêche la formation de la couche de passivation sur les flancs qui ne peut s'établir que pour des temps de gravure plus élevés lorsque le flux de fluor décroît en fonction du facteur de forme. Le tableau 4.6 montre l'évolution de « l'undercut » et de la concentration du fluor (or Si-Si) présent sur les flancs des réseaux. On observe un « undercut » mieux localisé au sommet des structures avec SiF<sub>4</sub> présent dans la phase gazeuse. Sans SiF<sub>4</sub> dans la phase gazeuse, « l'undercut » se propage sur des profondeurs plus importantes le long du flanc de silicium : ceci démontre clairement le rôle que joue SiF<sub>4</sub> quant à la formation de la couche de passivation sur les flancs du silicium.

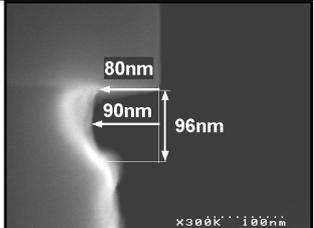
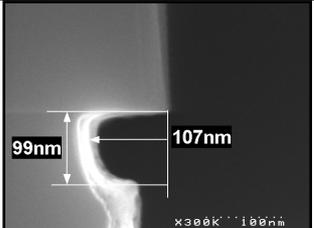
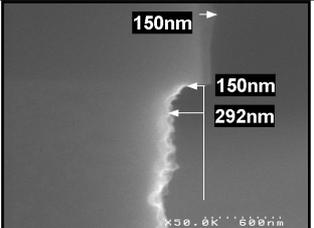
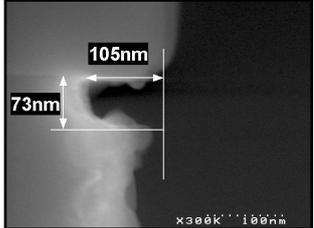
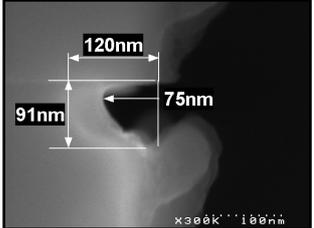
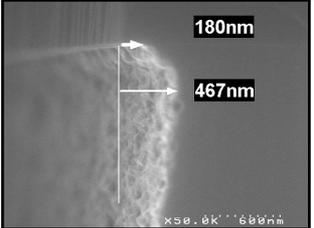
Temps de procédé	120s	330s	550s
Concentration de fluor dans la couche réactive des flancs déterminée par XPS (2 $\mu$ m/5 $\mu$ m)	70%	35% / 45%	35% / 45%
« Undercut » (L/S) : 2 $\mu$ m			
« Undercut » (L/S) : 5 $\mu$ m			

Tableau 4.6: Evolution de « l'undercut » dans les lignes en fonction du taux de fluor

### IV.3.2 Etude des mécanismes de gravure en fond de tranchées en fonction de paramètres plasma

#### IV.3.2.1 Influence de la puissance d'autopolarisation du substrat

Comme pour l'étude en SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr et afin d'analyser toujours le même facteur d'aspect, les analyses XPS ont été effectuées après une gravure de 12 $\mu$ m de profondeur dans les structures de 5 $\mu$ m (L/S). A la différence du précédent chapitre, seules des analyses en mode parallèle pour trois différentes valeurs de puissance d'autopolarisation ont été effectuées dans les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 60sccm, HBr : 30sccm; SiF<sub>4</sub> : 100sccm
- Pression : 25mTorr, Puissance source 1000W
- Puissance d'autopolarisation de 50W, 150, 300W

#### a) Epaisseur de la couche réactive

Il est également à noter que contrairement aux observations effectuées lors de la gravure de TSV, la gravure de réseaux de lignes à faible puissance d'auto-polarisation (ici à 50W), ne présente pas de « micromasking » attribué à un régime de sur-dépôt.

Plus puissance de polarisation appliquée au substrat est importante, et plus la couche présente au fond des cavités de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est fine. En effet, on observe une augmentation de la concentration des liaisons Si-Si détectée par XPS en fonction de l'énergie des ions (Cf. Fig.4.28). Comme précédemment la concentration de la couche réactive en  $\text{SiO}_x$  est plus importante dans les structures les plus denses et ce qui est bien corrélé avec le ralentissement de la vitesse de gravure observé en fonction du facteur de forme (Cf. Fig.4.28 et 4.29).

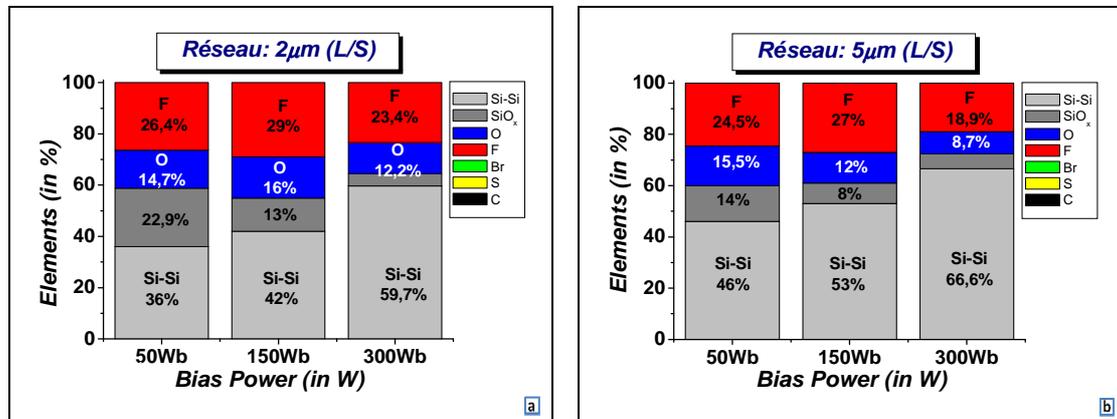


Figure 4.28: Analyses XPS en fonction de la puissance d'autopolarisation (a : 2µm, b : 5µm)

Cette hypothèse est vérifiée en déterminant l'épaisseur de la couche (Cf. Fig.4.29) et en la comparant aux vitesses de gravure. L'épaisseur de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  (Cf. Tab.4.7) décroît lorsque la puissance de polarisation appliquée au porte-substrat augmente, ce qui entraîne donc une augmentation de la vitesse de gravure (Cf. Fig.4.29.b). Pour une puissance d'autopolarisation de 50W, nous sommes en présence à la surface du silicium d'une couche de passivation  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  qui ralentie la vitesse de gravure alors qu'à 300W la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est une couche réactive moins riche en fluor.

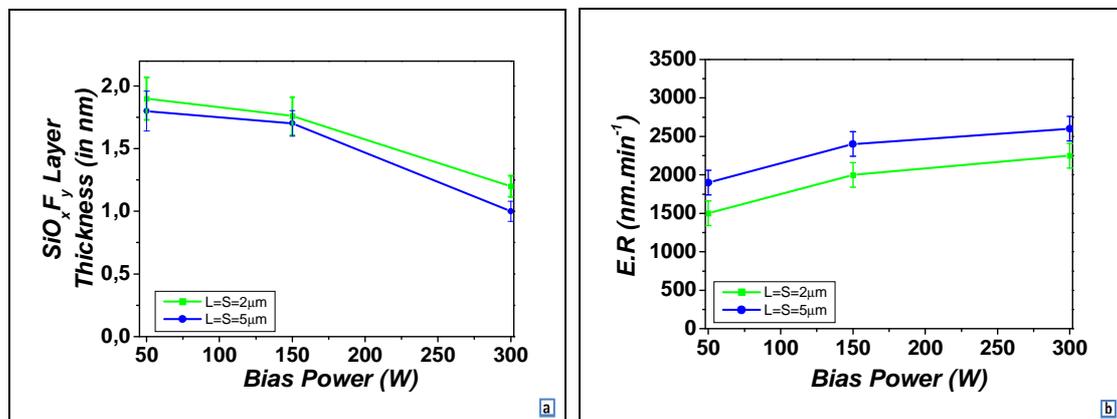


Figure 4.29: Analyses en fonction de la puissance d'autopolarisation (a : épaisseur de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ , b : vitesses de gravure verticales)

Cette étude démontre que les vitesses de gravure verticales peuvent être accrues en chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  en ajustant et augmentant la puissance d'autopolarisation appliquée au substrat. Néanmoins, comme pour le chapitre III, nous utilisons un masque dur en oxyde de silicium qui peut être fortement impacté (pulvérisation) par l'énergie des ions. Cependant, l'inconvénient principal est l'augmentation du fluor au fond des structures qui certes réduit celle présente sur les flancs (moins de fluor sur les flancs et donc moins « d'undercut »), mais génère des

profils positifs, qui sont contraignant en gravure profonde puisque le but étant de former des cavités devant être par la suite remplies (Cf. Chap.I).

### ***b) Nature chimique de la couche réactive***

Ces observations sont confirmées, en analysant la nature chimique de la couche de passivation, (en retirant la quantification du Si-Si) (Cf. Tab.4.7). On observe en particulier que la concentration en  $\text{SiO}_x$  diminue lorsque la puissance d'autopolarisation augmente. En effet, les résultats du tableau 4.5 montrent que dans des réseaux de lignes les plus denses (réseaux de  $2\mu\text{m}$  (L/S)) (Cf. Tab. 4.7) la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est plus épaisse que dans les réseaux les moins denses (réseaux de  $5\mu\text{m}$  (L/S)) (pour une même puissance de polarisation appliquée au substrat) mais également moins riche en fluor, à la différence du précédent procédé de gravure. En effet, prenons l'exemple d'un réseau de tranchées de  $5\mu\text{m}$  (L/S), où la concentration en fluor (en ne tenant pas compte des liaisons Si-Si) de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ , augmente de 50% à 62%, respectivement pour des puissances d'autopolarisation de 50W et de 300W. Ces résultats mettent en évidence le rôle direct de l'énergie des ions quant à la composition de la couche réactive qui se forme au fond des structures et en particulier le rôle des ions  $\text{SiF}_x$ . On observe tout d'abord par comparaison au plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  que la couche de passivation est notablement plus fine avec  $\text{SiF}_4$  que sans  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse (Voir la comparaison des Fig.3.53 et Fig.4.29).

Par ailleurs, on observe également que la concentration en fluor dans la couche réactive augmente avec la puissance de polarisation lorsque  $\text{SiF}_4$  est présent dans la phase gazeuse alors que le résultat inverse est observé sans  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse (Voir la comparaison des tableaux : Tab.3.5 et Tab.4.7). Ces analyses mettent clairement en évidence le rôle du bombardement ionique des ions  $\text{SiF}_x^+$  qui contribue d'une part à pulvériser la couche de passivation à la surface du silicium au fond des structures et d'autre part à l'enrichir en fluor. Ces analyses sont parfaitement corrélées avec les performances de la gravure : avec  $\text{SiF}_4$  l'amincissement de la couche réactive et son enrichissement en fluor conduisent à une meilleure efficacité de la gravure (formation de produits de gravure volatiles) et donc à une ouverture efficace des structures (pente positive).

Puissance « Bias » (W)	Zone de $2\mu\text{m}$ (L/S)			Zone de $5\mu\text{m}$ (L/S)		
	Concentrations des Contributions (en %)					
	$\text{SiO}_x$	O	F	$\text{SiO}_x$	O	F
50	29	27	44	24	26	50
150	26	24.7	49.3	20	26	54
300	15	30.3	54.7	13	25	62

*Tableau 4.7: Quantification chimique (XPS) en mode parallèle en fonction de la puissance « Bias »*

### ***IV.3.2.2 Influence du rapport F/O de la phase gazeuse***

Afin d'appréhender l'influence du rapport F-sur-O (que nous noterons ici le rapport :  $\frac{\text{SF}_6 + \text{SiF}_4}{\text{O}_2}$ ), sur les cinétiques verticales et latérales dans une chimie de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ , des analyses XPS en mode parallèle ont été réalisées. Nous avons observé précédemment que l'augmentation de ce rapport conduit à l'augmentation des vitesses de gravures verticales mais également latérales (Cf. Fig.4.7.a et .b). Les deux conditions étudiées sont les suivantes :

### Condition 1:

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 60sccm, HBr : 30sccm; SiF<sub>4</sub> : 100sccm
- Pression : 25mTorr, un temps de gravure de 330s
- Puissance source 1000W, puissance d'autopolarisation de 150W

### Condition 2:

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 45sccm, HBr : 30sccm; SiF<sub>4</sub> : 100sccm
- Pression : 25mTorr, temps de gravure : 330s
- Puissance source: 1000W, puissance d'autopolarisation de 150W, 330s

### a) Epaisseur de la couche réactive

Les résultats obtenus (Cf. Fig.4.30) après gravure plasma, montrent que dans les conditions pour lesquelles la concentration en oxygène dans la phase gazeuse est la moins importante (et donc un plus grand rapport F-sur-O), les couches réactives SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sont les plus fines.

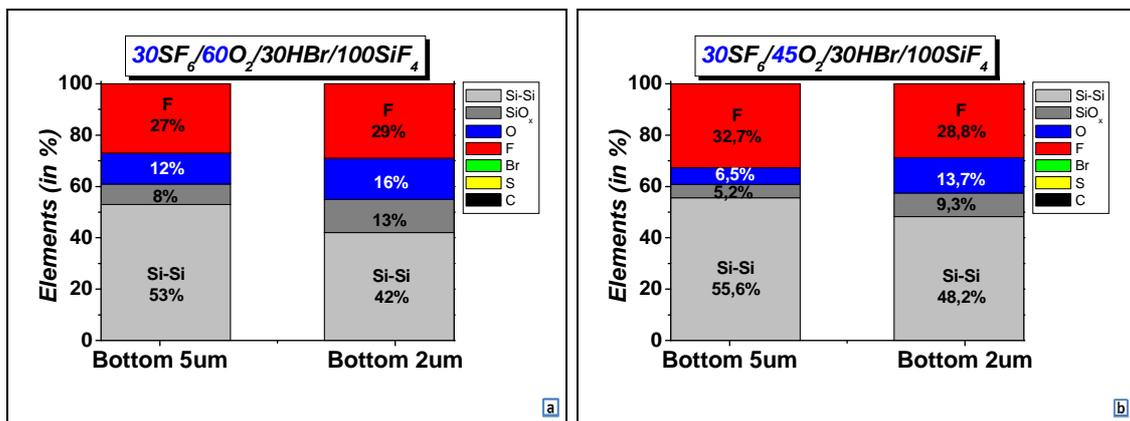


Figure 4.30 Analyses XPS parallèles en fonction du rapport F-sur-O  
(a : condition 1; b : condition 2)

Ceci est confirmé en déterminant l'épaisseur moyenne des couches réactives présentes dans les différentes lignes analysées. Les résultats de la figure 4.31.a démontrent en effet, que les couches SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sont plus fines dans les conditions où le rapport SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> est le plus important. En outre, nous constatons à nouveau, le lien entre cinétiques verticales de gravure et concentration en fluor (Cf. Fig.4.31.a et 4.31.b). En effet, la concentration en fluor dans la phase gazeuse pilote directement l'épaisseur de la couche réactive, qui elle-même contrôle les cinétiques verticales. On constate à nouveau que plus la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> est fine et riche en fluor et plus la gravure est rapide. L'amincissement de la couche réactive permet également au fluor atomique de diffuser plus facilement jusqu'à l'interface SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>/Silicium et donc de favoriser la formation de produits de gravure.

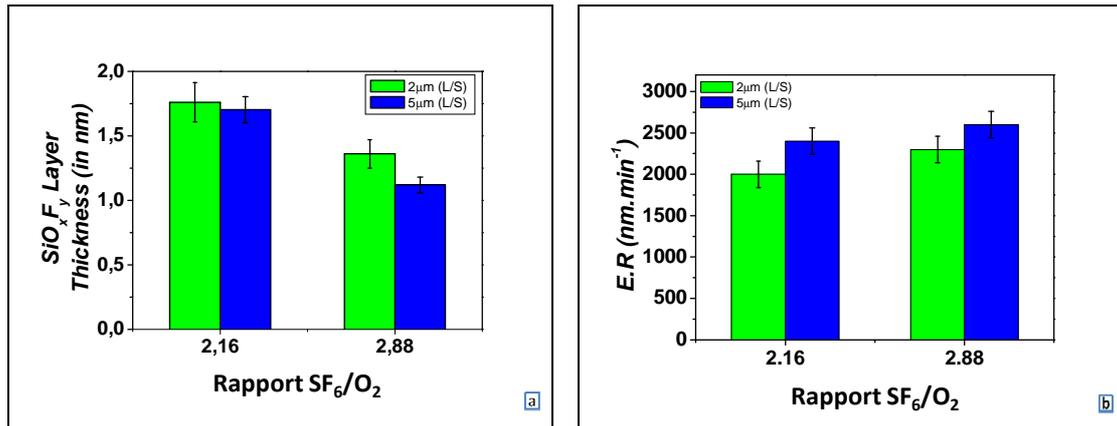


Figure 4.31: Epaisseurs des couches SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, en fonction du rapport (a), cinétiques verticales (b)

### b) Nature chimique de la couche réactive

Ceci est également confirmé dans le tableau 4.8, où la concentration en Si-Si a été enlevée et où les concentrations des contributions propres à la nature chimique de la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> sont illustrées (SiO<sub>x</sub>, O, F). Nous constatons que pour les conditions les moins riches en oxygène (45sccm d'O<sub>2</sub>), la concentration en SiO<sub>x</sub> est moins importante que pour 60sccm d'O<sub>2</sub> dans la phase gazeuse. De surcroît, dans les conditions plasma riches en oxygène, la concentration en fluor dans la couche de passivation au fond des structures est moins importante. Prenons l'exemple d'une cavité de 2μm (L/S) : la concentration de SiO<sub>x</sub> diminue de 26% à 19.8% et la concentration de fluor augmente de 49.24% à 59%, lorsque le flux d'O<sub>2</sub> varie de 60 à 45 sccm.

Conditions SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /HBr/SiF <sub>4</sub>	Zone de 2μm (L/S)			Zone de 5μm (L/S)		
	Concentrations des Contributions (en %)					
	SiO <sub>x</sub>	O	F	SiO <sub>x</sub>	O	F
30/60/30/100	26,04	24,72	49,24	20	26	54
30/45/30/100	19,8	21,2	59	15,2	18,1	66,7

Tableau 4.8: Quantification chimique (XPS) en mode parallèle en fonction du ratio

En diminuant le flux d'O<sub>2</sub> dans la phase gazeuse, ce qui revient à augmenter le rapport F/O dans la phase gazeuse, on observe donc un résultat qualitativement équivalent à celui observé lorsqu'on augmente l'énergie des ions du plasma : la couche de passivation à la surface du silicium au fond des structures est plus fine et plus riche en fluor, ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse de gravure.

### IV.3.3 Mécanismes de gravure et de passivation :

Comme dans le chapitre III, afin de déterminer l'origine (phase gazeuse ou/et du fond des structures gravées) des couches de passivations présentes sur les flancs des cavités (réseaux de tranchées et par extrapolation des vias), la technique de l'échantillon flottant a été utilisée (Cf. Chap.II et III). Alors que nous avons vu qu'avec la chimie SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr, il n'y avait pas (ou peu) de re-dépôt d'espèces provenant de la phase gazeuse, on constate sur la figure 4.32 qu'un dépôt

épais de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  se forme sur l'échantillon d'alumine (au point d'écranté le signal de celui-ci) lorsque le  $\text{SiF}_4$  est présent dans la phase gazeuse.

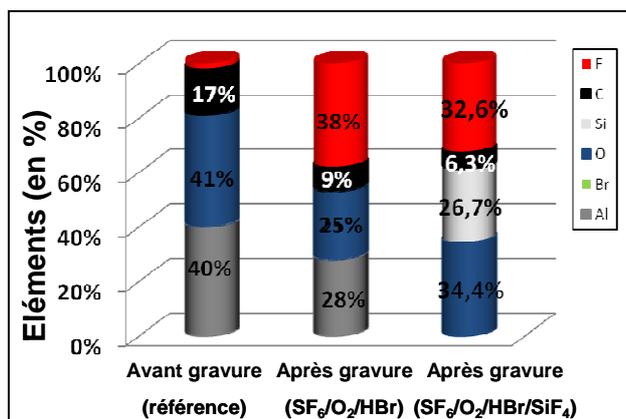


Figure 4.32: Composition chimique des échantillons flottants simulant les parois du réacteur avant (référence), après gravure en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  et  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$

Ces résultats démontrent donc qu'avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse, la synergie entre les ions de faible énergie (au potentiel flottant) et les espèces du type  $\text{SiF}_x$  contribue à créer un dépôt sur l'échantillon flottant et donc sur les parois du réacteur. Ce dépôt observé sur l'échantillon flottant est très cohérent avec les résultats expérimentaux qui montrent une nette diminution de la vitesse de gravure du masque dur et la présence de dépôts au sommet du masque dur et sur ses flancs pour des puissances de polarisation faibles appliquées au porte-substrat (Cf. Tab.4.4). Il est également cohérent avec l'amélioration de la sélectivité observée entre le masque dur et le silicium lorsque  $\text{SiF}_4$  est présent dans la phase gazeuse. Cependant, ces résultats ne démontrent pas que  $\text{SiF}_4$  contribue à la passivation des flancs du silicium au sommet des motifs, puisque les flancs du silicium ne sont pas bombardés par des ions de faible énergie (la déflection des ions de faible énergie n'est possible que sur les flancs du masque dur isolants qui sont chargés négativement) mais par des espèces  $\text{SiF}_x$  radicalaires. Par ailleurs, « l'undercut » observé au sommet des motifs avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse est plus important qu'en l'absence de  $\text{SiF}_4$  comme nous l'avions évoqué précédemment (Cf. Fig.4.21) et « l'undercut » se forme dès les premiers instants de la gravure. Ces résultats montrent que l'ajout de  $\text{SiF}_4$  ne contribue pas à former la couche de passivation sur les flancs du silicium malgré la création d'espèces  $\text{SiF}_x$ . Il est vraisemblable que l'augmentation simultanée de la concentration en fluor atomique avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse en soit responsable. L'ajout de  $\text{SiF}_4$  permet de créer des espèces  $\text{SiF}_x$  mais ces dernières ne collent pas sur les flancs du silicium et sont recyclées sous forme de  $\text{SiF}_4$  ou  $\text{SiF}_2$  volatiles qui repartent dans la phase gazeuse. Les résultats expérimentaux sont donc très cohérents avec un dépôt  $\text{SiF}_x$  provenant des ions  $\text{SiF}_x^+$  de faible énergie qui peuvent se déposer au sommet ou sur les flancs du masque qui sont chargés négativement. Lorsque l'énergie des ions augmente, (Cf. Tab.4.4), le dépôt est logiquement éliminé du sommet et des flancs du masque mais il n'en demeure pas moins que la vitesse de « *Sputtering* » chimique du masque dur est plus faible qu'en l'absence de  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse. Les mécanismes évoqués ci-dessus sont schématisés sur la figure 4.33.

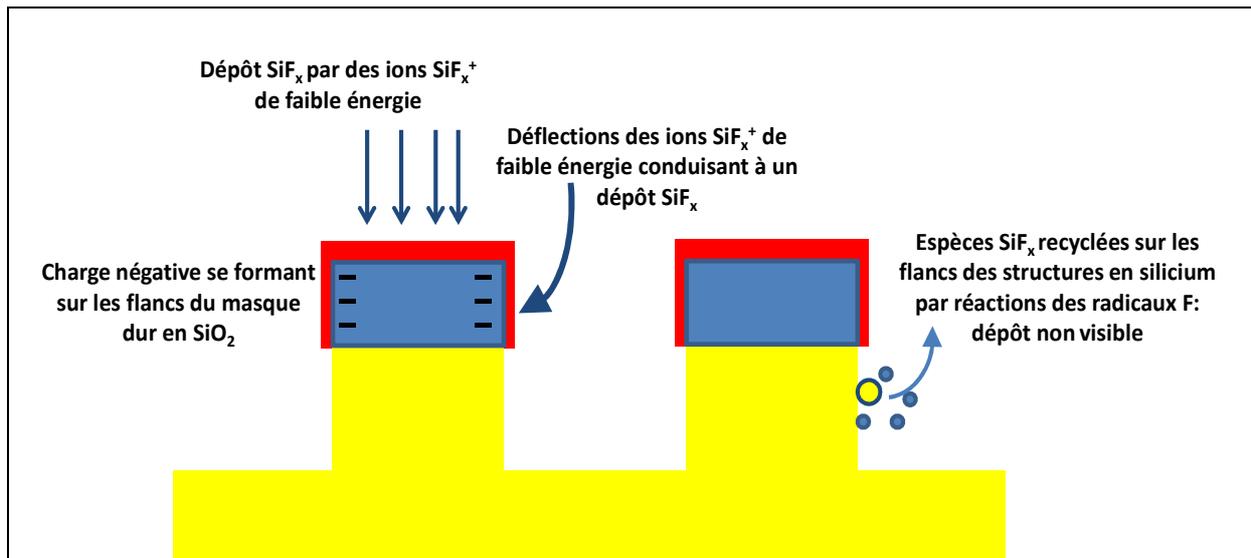


Figure 4.33 : schéma des mécanismes de dépôt  $\text{SiF}_x$  au sommet du masque dur dans des conditions de bombardement ionique de faible énergie

En outre, une expérience a été réalisée afin de déterminer plus précisément le mécanisme de formation de la couche de passivation en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ . Dans un premier temps une gravure anisotrope du silicium est effectuée pendant 300s pour réaliser des cavités profondes de  $10\mu\text{m}$ . Puis afin d'éliminer toute présence de couche de passivation formée lors de cette gravure sur les flancs des structures, les structures sont nettoyées à l'aide d'un bain HF (1%) durant 30s (temps délibérément court afin de ne pas consommer le masque dur en  $\text{SiO}_2$ ). A partir de deux de ces échantillons pré-gravés, deux gravures de 150s sont réalisées dans les conditions standards  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  : l'une en appliquant une polarisation au substrat (Gravure 3) et l'autre sans polarisation (Gravure 2). La comparaison de ces deux structures après gravure nous permet de conclure quant au rôle des produits de gravure en présence de polarisation appliquée au substrat. Les figures 4.34 (a et b) et le tableau 4.9 illustrent respectivement l'évolution de la profondeur gravée, de « l'undercut » et les profils de gravure obtenus pour les deux cas étudiés.

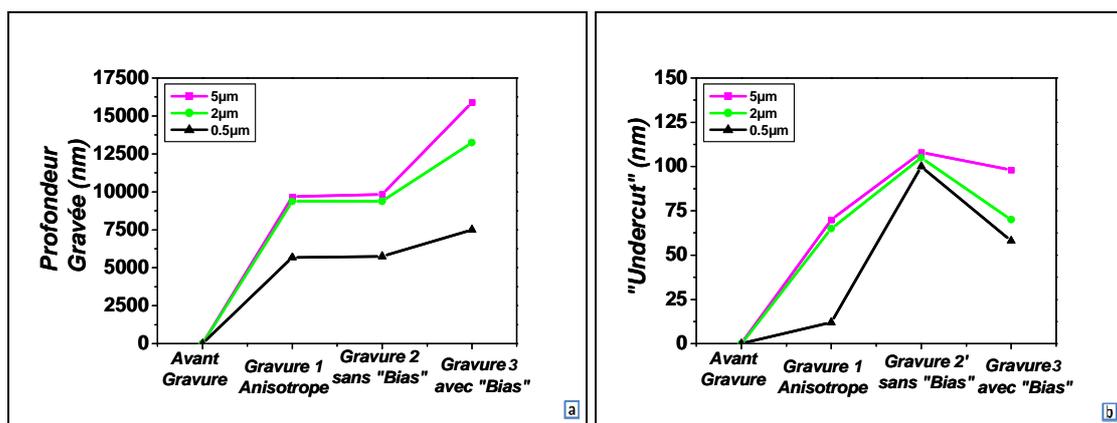


Figure 4.34 : Expérience en fonction de la profondeur gravée (a) et de « l'undercut » (b)

Après la réalisation de cavités anisotropes (Gravure 1 : anisotrope » aux Fig. 4.34.a et b), une gravure de 150s est effectuée en appliquant une puissance de polarisation (« bias ») au substrat. On observe (voir Gravure 2 avec « bias ») sur les figures 4.34.a et b que les profondeurs gravées augmentent significativement dans toutes les structures par rapport à la situation

« Gravure 1 anisotrope » et que l'undercut augmente légèrement dans les cavités de 5  $\mu\text{m}$ . Lorsqu'une gravure de 150s est réalisée à partir d'un autre substrat pré-gravé (Gravure 1 : Anisotrope) mais sans puissance de polarisation appliquée au substrat (Gravure 2 : sans bias) « l'undercut » augmente alors que la profondeur gravée n'a pas évolué.

L'analyse des photos MEB est également très intéressante. Lorsque le substrat est polarisé (Gravure 3 : avec bias) une couche de passivation est déposée au sommet des structures masquant partiellement « l'undercut » formé pendant la gravure du substrat « pré-gravé » (Cf. Tab.4.9). La gravure sans bias (Gravure 2) montre au contraire que « l'undercut » augmente, ce qui est rationnel puisque les espèces réactives à base de fluor ne sont pas consommées par la gravure du silicium au fond des structures. En outre, comme nous l'avons vu précédemment  $\text{SiF}_4$  ne contribue pas à former une couche de passivation sur les flancs du silicium au sommet des structures. La comparaison de ces deux situations nous permet de démontrer qu'en présence de  $\text{SiF}_4$ , les produits de gravure issus du fond des cavités jouent un rôle important dans la formation de la couche de passivation au sommet des structures. Il est maintenant intéressant de revenir aux résultats obtenus au chapitre III et plus particulièrement à la figure 3.57.b (qui montrent les mêmes expérimentations qu'à la figure 4.34.b sans  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse).

Contrairement aux résultats obtenus à la figure 4.34.b, si l'on compare la situation « Gravure 1 : anisotrope » et « Gravure 3 : avec bias », la figure 3.57.b montre que « l'undercut » continue à évoluer sans  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse, ce qui démontre que dans cette situation, les produits issus de la gravure du fond des cavités ne contribuent pas à former une couche de passivation sur les flancs du silicium au sommet des structures. Notons cependant un point singulier à la figure 3.57.b comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre III, les cavités de 5  $\mu\text{m}$  se comportent différemment des cavités de 2 et 0.5  $\mu\text{m}$  puisque « l'undercut » diminue si l'on compare les situations « Gravure 2 sans bias et Gravure 3 avec bias » alors qu'il augmente dans les cavités de 2 et 0.5  $\mu\text{m}$ . Cette situation est attribuée au « micromasking » qui se forme dans les cavités de 5  $\mu\text{m}$  lors de l'étape « Gravure 1 anisotrope ». Le « micromasking » induit une plus faible consommation du fluor au fond des cavités lors de l'étape « Gravure 1 : anisotrope », le fluor est ainsi consommé sur les flancs des structures ce qui contribue à augmenter considérablement « l'undercut » sur les flancs de ces structures. En l'absence de « micromasking » (cavités de 2 et 0.5  $\mu\text{m}$ ), « l'undercut » augmente lors de l'étape de la « Gravure 2 : sans bias » néanmoins de manière plus modérée et continue son exacerbation lors de l'étape « Gravure 3 : avec bias ».

Ces résultats permettent donc de conclure quant à l'importance de la volatilité des produits de gravure. Sans  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse et pour des facteurs de forme élevés, des produits de gravure peu volatils sont pulvérisés du fond des structures sur les flancs de celles-ci et peuvent éventuellement refermer les cavités à fort facteur de forme comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre III. Ces produits de gravure peu volatils s'accumulent sur les flancs au fond de la cavité. A contrario, lorsque  $\text{SiF}_4$  est rajouté dans le mélange gazeux, les ions  $\text{SiF}_x^+$  enrichissent en fluor la couche réactive  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  au fond des structures, ce qui contribue à former des produits de gravure plus volatils : il en résulte une meilleure ouverture des cavités et une évacuation des produits de gravure volatils hors de la structure. Une fraction de ces produits de gravure est alors oxydé sur les flancs du silicium par le flux d'oxygène atomique qui est maximal au sommet de la cavité (Cf. Fig.4.35.b). Dans ces conditions, « l'undercut » n'évolue plus au cours du temps aussi rapidement puisque les produits de gravure issus du fond de la structure alimentent la couche de passivation au sommet, évitant la propagation rapide de « l'undercut ». En outre, soulignons que ce mécanisme n'intervient pas pendant les premiers instants de la gravure puisqu'en effet, au sommet des cavités le flux de fluor atomique est maximal, empêchant la formation de la couche de passivation, ce qui conduit à la formation d'un « undercut » très prononcé mais limité au sommet des cavités. Dès lors que l'épaisseur gravée augmente et que le flux de fluor atteignant les flancs et le fond des structures diminue, les produits de gravure issus du silicium peuvent contribuer à passiver les flancs et empêcher la propagation de « l'undercut ».

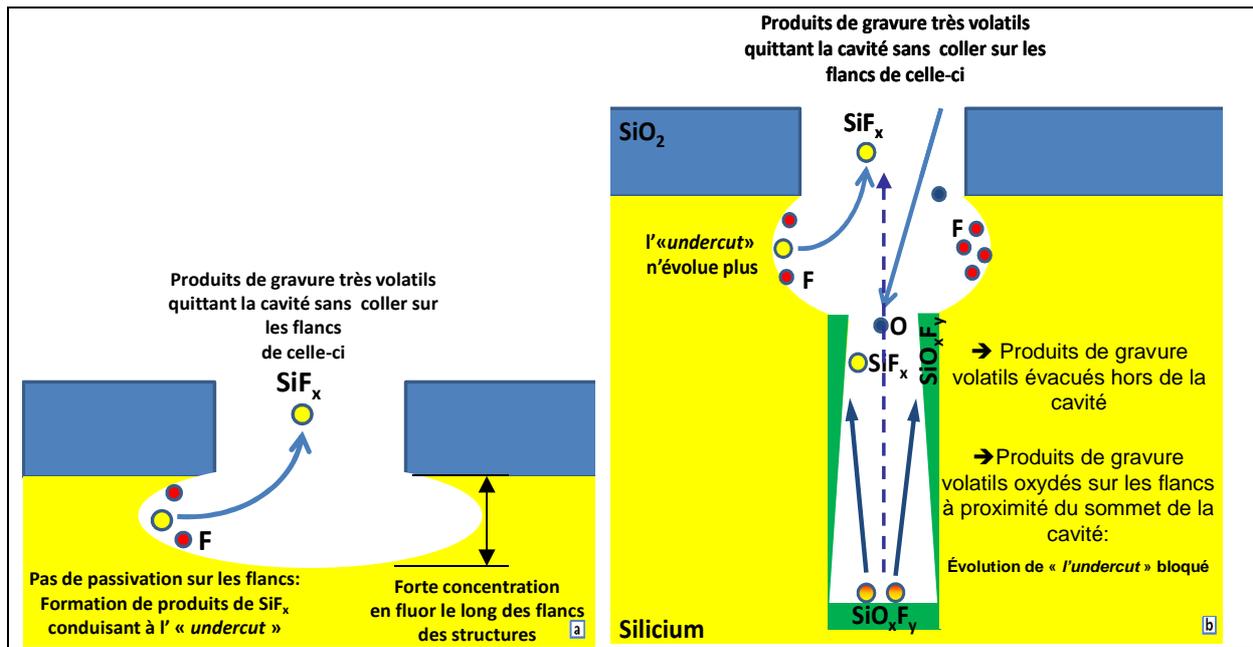


Figure 4.35 : Mécanismes de la gravure latérale (a) et de la passivation en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  (b)

	Gravure 1 : Anisotrope	Gravure 2 : Sans bias	Gravure 3 : Avec bias
Profils de Gravures latérales (5µm)			
Profils de Gravures latérales (2µm)			
Profils de Gravures (5µm)			
Profils de Gravures (2µm)			
Profils de Gravures (0.5 µm)			

Tableau 4.8: Influence de la puissance d'autopolarisation sur la passivation et les profils de gravure

## **Conclusions : Contribution du $\text{SiF}_4$ dans les plasmas $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$**

L'ajout de  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse d'un plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  se manifeste de la façon suivante :

Les cinétiques de gravure verticales sont légèrement moins importantes avec  $\text{SiF}_4$  jusqu'à environ 500s temps à partir duquel cette tendance s'inverse. En effet, l'apport d'une source additionnelle de fluor au fond des structures (comparé au procédé  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ ) évite que les structures de faibles ouvertures ne se referment au cours du temps et est également responsable d'une pente positive. Cependant, l'ajout de  $\text{SiF}_4$  accentue le phénomène « *d'ARDE* » (Voir la comparaison des figures : Fig.3.33.b et Fig.4.16.b) ce que l'on peut probablement attribuer à l'apport de silicium supplémentaire qui se dépose dans les structures pendant le procédé. L'ajout de  $\text{SiF}_4$  contribue à réduire considérablement la consommation du masque dur en  $\text{SiO}_2$  (amélioration de la sélectivité d'un facteur 4) et contribue également à éliminer les problèmes d'altération du masque dur (« *facetage* »).

Les cinétiques de gravures latérales sont extrêmement importantes durant les premières 30 secondes de gravure. L'« *undercut* » évolue avec le temps de procédé, mais moins rapidement (entre 30 et 300s et 300s et 600s) (Cf. Fig.4.21.a) qu'en l'absence de  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse du plasma. On observe donc finalement un bénéfice important lorsque  $\text{SiF}_4$  est ajouté à  $\text{SF}_6/\text{HBr}/\text{O}_2$  puisque quelle que soit la structure gravée, l'« *undercut final* » est nettement moins important avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse (Voir la comparaison des figures : Fig.3.41 et Fig.4.21). Les analyses physico-chimiques par XPS du silicium au fond des structures avec et sans  $\text{SiF}_4$  ont mis en évidence la formation d'une couche réactive de type  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  de plus en plus épaisse au cours du temps. L'épaisseur de cette couche est directement corrélée avec les cinétiques de gravure verticales. On note que la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est plus fine avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse (2nm maximum dans les structures  $2\mu\text{m}$  avec  $\text{SiF}_4$  et saturation en épaisseur avec le facteur de forme contre plus de 5nm dans les structures de  $2\mu\text{m}$  sans  $\text{SiF}_4$  et augmentation exponentielle avec le facteur de forme) et que la couche réactive est beaucoup plus riche en fluor avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse du plasma

Les analyses physico-chimiques par XPS sur les flancs des motifs avec et sans  $\text{SiF}_4$  permettent d'affirmer que la couche de passivation ne se forme pas pendant les 120 premières secondes du plasma avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse, ce qui est bien corrélé avec la forte concentration de fluor mesurée sur les flancs.

Lorsque la puissance de polarisation appliquée au substrat (c'est-à-dire l'énergie des ions) augmente, on observe un amincissement de la couche réactive formée au fond des motifs avec et sans  $\text{SiF}_4$  présent dans la phase gazeuse. On observe de plus un enrichissement net de sa concentration en fluor lorsque  $\text{SiF}_4$  est présent dans la phase gazeuse. L'amincissement de la couche réactive est corrélé avec la vitesse de gravure.

Les dépôts issus de la phase gazeuse du plasma en cours de gravure ont été mesurés en exploitant la technique de l'échantillon flottant. On n'observe pas de dépôt sur l'échantillon flottant en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  alors qu'avec  $\text{SiF}_4$  des dépôts significatifs sont clairement mesurés dans des conditions où la puissance de polarisation appliquée au porte-substrat est modérée (<100W). Ces dépôts sont attribués aux ions  $\text{SiF}_x^+$  et non pas aux radicaux. Les ions  $\text{SiF}_x^+$  de faible énergie contribuent au dépôt au sommet et sur les flancs du masque (les ions de faible énergie sont défléchis sur les flancs qui sont chargés négativement par effet de charge). Ce dépôt ne se forme pas sur les flancs du silicium conducteur ou au contraire un « *undercut* » se forme au sommet des flancs, démontrant que les radicaux  $\text{SiF}_x$  seuls ne peuvent efficacement passer les flancs du silicium.

L'exploitation de substrats pré-gravés nous a permis de mettre en évidence clairement le rôle des produits de gravure quant à la formation de la couche de passivation. Lorsque le facteur

de forme est élevé, les ions du type  $\text{SiF}_x^+$  renforce la fluorination du silicium au fond des cavités favorisant la formation de produits de gravure volatils avec pour conséquence d'éviter la fermeture des contacts et de permettre aux produits de gravure de s'échapper du fond de la cavité. Les produits de gravure peuvent donc alimenter la couche de passivation et éviter que l'amplitude de l'« *undercut* » n'augmente tout en empêchant sa propagation le long du flanc, contrairement à la situation observée sans  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse.

Deux régimes distincts sont donc à considérer pour expliquer la gravure des cavités et les profils obtenus avec la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ :

**1°)** Le régime de gravure pour de faibles temps de gravure (facteurs de forme peu élevés) (Cf. Fig.4.35.a) : nous avons observé dans ce cas que la couche de passivation ne se forme pas et qu'un « *undercut* » important (jusqu'à 100nm) apparaît lors des premières secondes de gravure (<30s) puis se stabilise. Les produits de gravure très volatils issus de la pulvérisation de la couche réactive à la surface du silicium sortent de la cavité ou s'ils collent sur les flancs sont recyclés rapidement dans la phase gazeuse par réaction avec le fluor. Ce dernier, formé par dissociation de  $\text{SiF}_4$  et  $\text{SF}_6$ , est produit en concentration élevée, ce qui empêche effectivement la formation de la couche de passivation. Il en résulte alors la formation d'un « *undercut* » qui se forme rapidement mais sature en amplitude, lorsque la couche de passivation commence à se former.

**2°)** Le régime de gravure pour les facteurs de forme les plus élevés (Cf. Fig.4.35.b): lorsque la profondeur gravée augmente deux phénomènes se produisent simultanément : le flux de fluor disponible sur les flancs diminue drastiquement avec la profondeur gravée (Il est intéressant de se reporter à la figure 3.35.a qui montre la variation très brutale du flux de fluor mesurées sur les flancs avec le facteur de forme des structures) alors que les produits de gravure du silicium issus du fond des structures sont volatils, peuvent donc atteindre le sommet des structures et être oxydés sur les flancs déjà gravés, évitant de ce fait une augmentation de « l'*undercut* ». De ce fait, la pulvérisation de la couche réactive n'entraîne pas une fermeture des structures (Vias et tranchées) comme dans le cas de la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  et les produits de gravure peuvent se redeposer sur les flancs du silicium sur toute la hauteur du contact où ils sont oxydés, contribuant de ce fait à former la couche de passivation (sauf au sommet où le flux de fluor est trop élevé).

Le  $\text{SiF}_4$  contribue à réduire l'évolution de la gravure latérale en fonction du temps comparé au procédé  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  sans annihiler les cinétiques verticales de gravure, cependant celle-ci est relativement conséquente et une approche alternative pour sa réduction doit être conduite. C'est pourquoi, la suite de ce manuscrit est consacrée à l'étude du plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  pulsé.

## IV.4 Etude d'un procédé de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> pulsé

Les expérimentations précédentes ont démontré que le plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> permet une meilleure passivation sur les flancs des structures ainsi qu'un accroissement de la sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>) comparé au procédé SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr. Augmenter le débit de SiF<sub>4</sub> a démontré son influence quant à la réduction de la gravure latérale et à l'augmentation de la sélectivité. Néanmoins, le débit de SiF<sub>4</sub> étant limité à 100sccm, pulser le plasma et plus particulièrement la puissance de polarisation semble être une solution intéressante afin d'augmenter un éventuel redépôt (sur les flancs des structures et sur le sommet du masque dur). Pulser la puissance d'autopolarisation a été privilégié car utilisé fortement par les industriels en gravure profonde du silicium. En effet, en pulsant la puissance d'autopolarisation, c'est l'énergie des ions qui est pulsée. Ainsi, des phases de fort bombardement ionique sont alternées avec des phases de faible bombardement ionique (au potentiel flottant). *Dai. et al.* [10] pensent également que cette alternance permet d'améliorer l'anisotropie et d'annihiler les phénomènes d'effets de charges. D'autres ont démontré l'influence de la polarisation pulsée pour des plasmas fluorocarbonés, sur l'amélioration de la sélectivité de gravure entre le SiO<sub>2</sub> et le Silicium [11-12].

### IV.4.1 Influence du temps de gravure

Cette partie aborde donc, brièvement une étude comparative (procédé continu et pulsé) en fonction du temps, lors de la gravure plasma réalisée dans les conditions suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 45sccm, HBr : 30sccm, SiF<sub>4</sub> : 100sccm
- Puissance source 1500W, Pression : 25mTorr et température de la cathode : 65°C
- Puissance de polarisation de 200W pulsée (f : 100Hz , rapport cyclique : 50%)

Le rapport cyclique est défini comme étant le rapport entre le temps pendant lequel une puissance est appliquée sur la période totale du pulse, soit :  $rc = \frac{t_{on}}{T_{pulse}}$  [29].

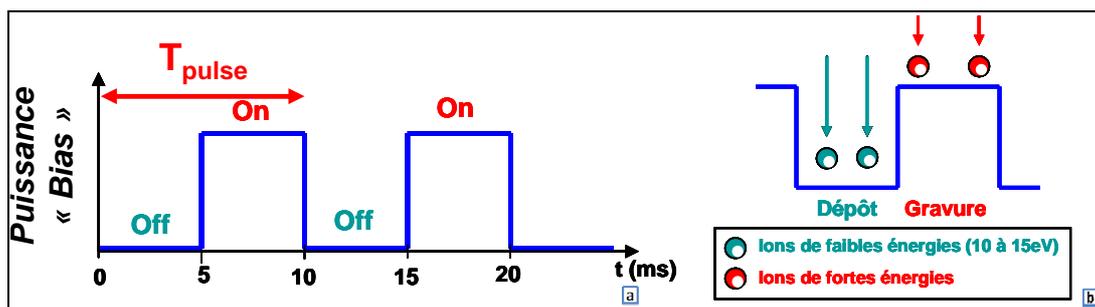


Figure 4.36 : Puissance d'autopolarisation pulsée (a), étapes de passivation et de gravure (b)

#### IV.4.1.1 Etude des cinétiques verticales de gravure

Les différentes cavités de diamètre de 500nm à 5µm présentes sur le substrat ont été gravées à différents temps de gravure : 60s, 300s et 800s. La figure 4.37.a, illustre le phénomène de diminution des vitesses de gravure verticales au cours du temps, qui est plus prononcé pour des cavités de faibles ouvertures (phénomène apparaissant également dans les procédés

antérieurement étudiés). En outre si l'on compare le procédé  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$  en mode continu et mode pulsé, pulser la puissance d'autopolarisation (à une fréquence de 100Hz et un rc : de 50%) réduit les cinétiques de gravure verticales.

Néanmoins à la différence des études précédentes en mode continu, deux types de régimes de gravure/passivation coexistent. En effet, pour des cavités de faible ouverture (diamètre inférieur à  $2\mu m$ ) l'interface masque dur/cavité est fermée par un dépôt de type  $SiO_xF_y$  conséquent pour des temps de gravure supérieurs à 300s. Pulser la puissance d'auto-polarisation a donc favorisé la formation d'un dépôt  $SiO_xF_y$  important sur toutes les surfaces des structures (masque dur, fond et flancs des structures).

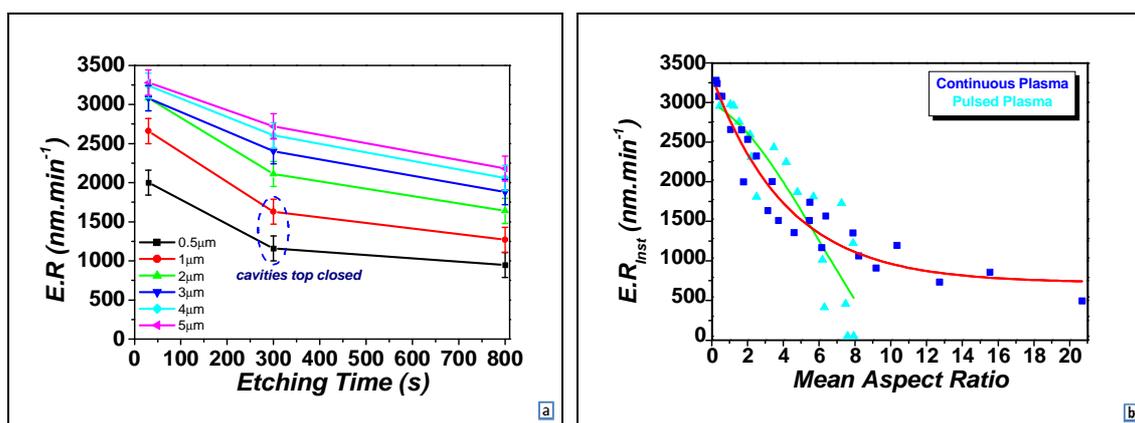


Figure 4.37. : Influence du temps de procédé sur les cinétiques de gravure verticales (a : en fonction du temps de procédé ; b : en fonction du facteur d'aspect moyen)

En effet, lors de la première minute de gravure l'écart entre ces deux modes est d'approximativement 10%, puis comme mentionné ci-dessus, deux régimes coexistent. Alors que l'écart entre ces deux modes s'amenuise pour des forts diamètres de cavités (écart en moyenne de 5%), la tendance est plus importante dans les cavités de faible diamètre (inférieur à  $2\mu m$ ), notamment en raison de l'arrêt brutal de la gravure (due au dépôt  $SiO_xF_y$  au sommet des structures qui referment les cavités). Enfin comparé au procédé continu, il semblerait également que le phénomène « d'ARDE » soit plus prononcé dans le cas du procédé pulsé.

#### IV.4.1.2 Consommation du masque dur et sélectivité

Pulser la puissance d'autopolarisation permet la formation d'un dépôt important sur le sommet du masque dur (Cf. Fig.4.38). En effet, lorsque bombardement ionique est en mode « OFF » (Cf. Fig.4.36.a) soit au potentiel flottant, seul des ions de faibles énergies ( $\sim 15eV$ ) arrivent sur le substrat et participent donc à la formation d'un dépôt  $SiO_xF_y$ . Ce dépôt est en partie pulvérisé lorsque le bombardement ionique est en mode « ON » (Cf. Fig.4.36.a). Après analyses par ellipsométrie on peut estimer que la vitesse de dépôt lors d'un cycle « OFF » (5ms) est d'environ  $180nm \cdot min^{-1}$ , et que la vitesse de gravure de ce dépôt lors du cycle « ON » (5ms) est d'environ  $120nm \cdot min^{-1}$ . La vitesse de dépôt moyen lors d'un cycle est donc de  $60nm \cdot min^{-1}$ , lequel permet d'obtenir des sélectivités (Silicium/ $SiO_2$ ) infinies et non plus dans le meilleur des cas de 80 avec un procédé continu. Les hypothèses émises précédemment sont donc justifiées : en effet, lors du cycle de polarisation « OFF », les ions atteignent le substrat avec une énergie égale au potentiel plasma et donc contribuent au dépôt sur les sommets et sur les flancs du masque. Soulignons également que les ions sont non seulement responsables du dépôt sur le masque, mais également d'un dépôt au fond des cavités qui conduit à l'arrêt de la gravure pour les cavités de plus petites dimensions (Cf. Fig.4.37).

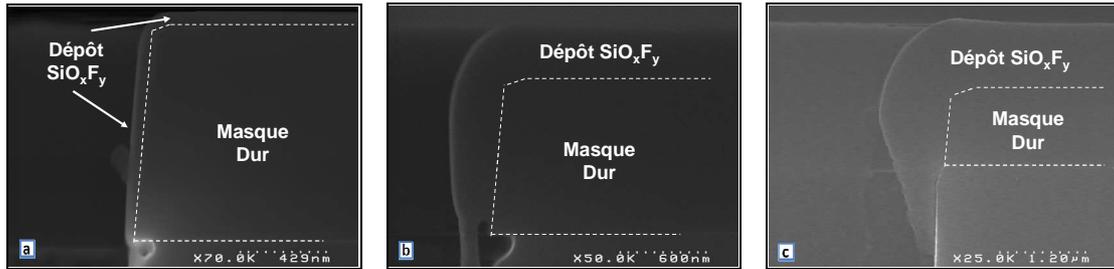


Figure 4.38: Influence du temps de gravure sur le masque dur ( $\text{Ø}5\mu\text{m}$ ) (a : 60s, b : 300s et c : 800s)

Pulser la puissance d'autopolarisation est donc une solution quant à l'utilisation d'un masque dur en  $\text{SiO}_2$  très mince. En outre, il est à noter que cette couche de passivation aussi bien présente sur le masque dur qu'au sommet des flancs des cavités et aisément supprimable à l'aide d'un bain HF, comme il est d'ailleurs l'usage après la gravure de cavités dans le silicium dans le cadre de l'intégration « Via-First ».

#### IV.4.1.3 Evolution des profils au cours du temps

La figure 4.39 illustre l'évolution des profils de gravure au cours du temps pour les diamètres de cavités de  $5\mu\text{m}$  et de  $0.5\mu\text{m}$ .

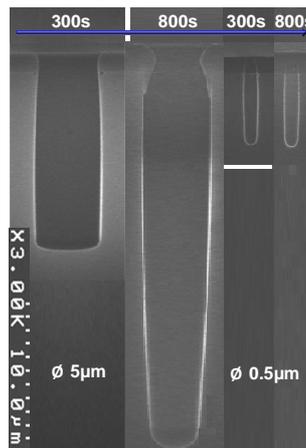


Figure 4.39: Influence du temps de gravure sur les profils de gravure

La figure 4.40 illustre l'évolution de la pente des profils de gravure notée «  $CD_{Bias}$  » en fonction du temps de gravure et du diamètre de cavité. Lors des premières secondes de gravure, tous les profils de gravure présentent une pente légèrement positive ( $t : 60\text{s}$ ). Cependant pour des temps de gravure plus importants, les caractéristiques des profils de gravure changent. Assurément, pour un temps compris entre 60s et 300s trois régimes différents apparaissent :

- Pour des diamètres de cavités supérieurs à  $2\mu\text{m}$  : la pente positive est de plus en plus prononcée avec l'augmentation du temps de procédé (du facteur d'aspect et donc de la profondeur), notamment en raison du dépôt  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  sur le sommet des structures qui réduit alors la largeur du «  $CD_{Top}$  »,
- Pour des diamètres de cavités de  $2\mu\text{m}$ , régime qui semble être une transition entre cavités de faibles ouvertures (diamètre 0.5 et  $1\mu\text{m}$ ) et cavités de fortes ouvertures (diamètre 3, 4 et  $5\mu\text{m}$ ) : la pente est rapidement négative et cette tendance s'accroît avec le temps.

- Pour les diamètres de faible ouverture (diamètre 0.5 et 1 $\mu\text{m}$ ) : un dépôt se formant au sommet de ces structures, les cinétiques verticales et également latérales sont stoppées.

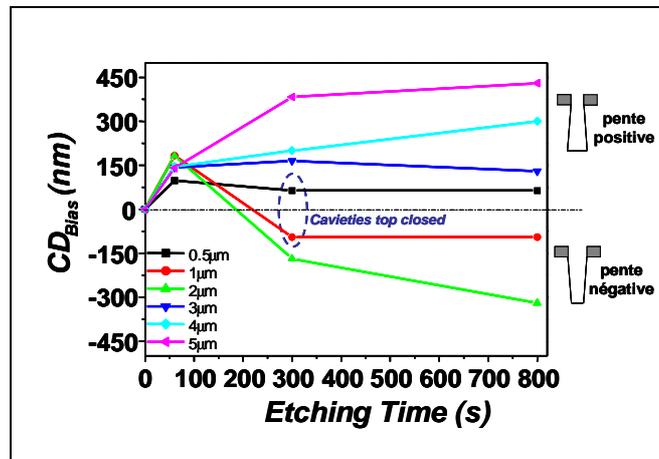


Figure 4.40: Influence du temps de gravure sur la pente

Il faut également constater qu'à la différence des résultats obtenus en mode continu, le mode pulsé permet de supprimer tous les phénomènes de rugosités observés précédemment et également d'obtenir un dépôt  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  conséquent sur les flancs des structures.

#### IV.4.1.4 Etude des cinétiques latérales de gravure

La gravure latérale est formée au cours des premières secondes de gravure, en raison des radicaux fluors qui attaquent latéralement le silicium présent sur les flancs. Cet « undercut » qui est de l'ordre d'une centaine de nanomètres est important, mais n'évolue plus avec le temps de gravure. En effet, il se forme un dépôt  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  important sur les flancs des structures (pour un temps compris entre 60s et 300s) et notamment au sommet de celle-ci. Ce dépôt évite toute évolution de l'« undercut » avec le temps (Cf. Tab.4.9) comme dans le cadre des différents procédés étudiés précédemment.

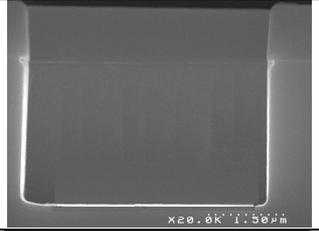
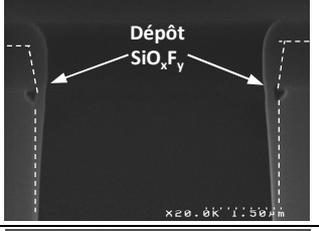
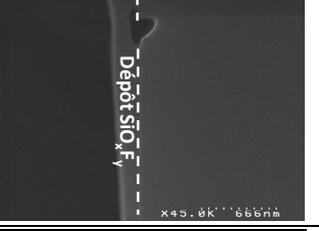
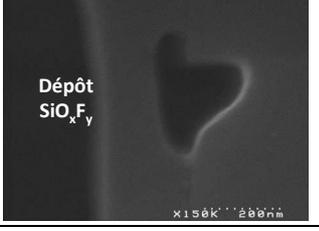
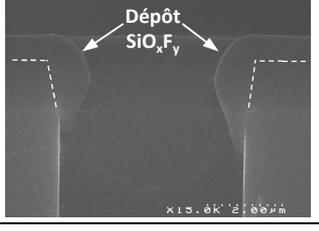
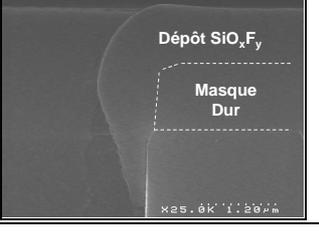
Temps de gravure	Sommet	Flanc	« Undercut »
60s			
300s			
800s			

Tableau 4.9: Evolution de l' « undercut » avec le temps ( $\varnothing 5\mu\text{m}$ ) (a : 60s, b : 300s et c : 800s)

Comme nous l'avons évoqué précédemment la couche de passivation est supprimée par la suite à l'aide d'un bain HF. Les résultats suivants démontrent l'intérêt de pulser la puissance de polarisation appliquée au porte-substrat.

#### IV.4.1.5 Profils de gravure après un HF

Après un bain HF, la couche de passivation  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  et le masque dur en  $\text{SiO}_2$  sont supprimés de la surface de nos structures et les profils présentent tous une pente négative indispensable pour le remplissage des vias. La couche de passivation localisée au sommet des structures, a permis de réduire le diamètre du sommet des cavités lors de la gravure et donc de réduire l'angle de collection des espèces radicales ainsi que le flux d'ions arrivant à la surface du silicium. Alors les profils après gravure et après un nettoyage par un acide fluorhydrique, la couche de passivation présente sur toute la structure est supprimée et les profils à nouveau (comme pour le procédé étudié dans le chapitre III) négatifs (Cf. Fig.4.41).

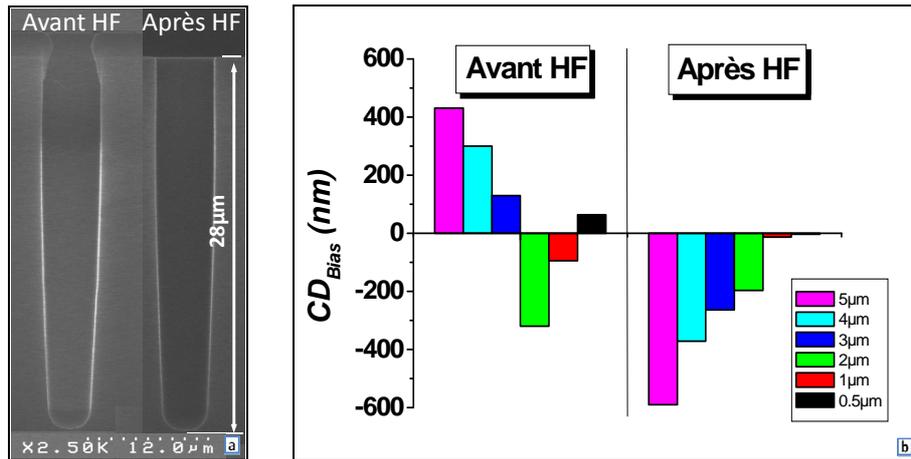


Figure 4.41: Influence du HF sur la gravure (a : profils, b : pente :  $CD_{Bias}$ )

Précédemment nous avons illustré le fait qu'en mode continu (procédés  $SF_6/O_2/HBr$  et  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$ ) « l'undercut » évolué de manière significative avec le temps de procédé. Or dans la cas du plasma  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$  en mode pulsé, un dépôt localisé au sommet des structures neutralisant ce phénomène est généré. C'est pourquoi, après un nettoyage dans un bain de fluorure d'hydrogène, on observe un « undercut » de 90nm, lequel avait été formé au cours des soixante premières secondes de procédé (Cf. Tab.4.9 et Fig.4.42.c).

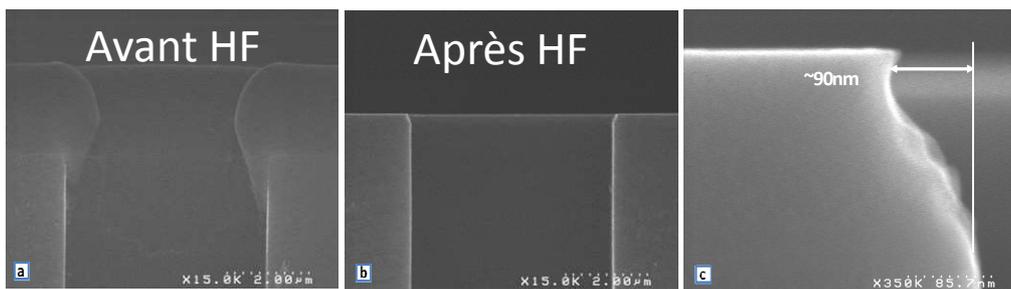


Figure 4.42: Influence du bain HF sur la gravure

(a : avant bain HF, b : après bain HF, c : « undercut » après bain HF) ( $\varnothing 5\mu m$ )

Cette légère gravure latérale peut vraisemblablement être supprimée soit en réduisant la concentration de fluor lors des premières secondes de procédé (Boufnichel et al.), soit en modifiant le rapport cyclique ou la fréquence d'impulsions, ou éventuellement après gravure par l'application d'une brève étape de planarisation mécano-chimique (CMP). Nous n'avons pas pu dans le cadre de ce travail entreprendre des études plus exhaustives pour exploiter le potentiel des procédés pulsés. Les résultats du LTM dans d'autres domaines montrent que pulser de manière synchronisée la source et la polarisation du substrat permet d'améliorer de manière significative les performances obtenues à partir des plasmas continus (sélectivité, contrôle des profils, ARDE etc...). En effet, on observe que la composition du plasma est drastiquement modifiée lorsque la source est pulsée et conduit à des décharges beaucoup moins dissociées. Il est fort probable que ce type de conditions aurait été intéressant à exploiter dans le cadre de ce travail et devra faire l'objet de perspectives.

#### IV.4.2 Analyses XPS : Comparaison du procédé continu et pulsé

Cette partie est consacrée à l'analyse de la nature chimique et de l'épaisseur de la couche réactive présente au fond des structures dans le cadre du plasma pulsé précédemment étudié. Pour cette expérimentation nous comparons les procédés continus et pulsés dans les conditions plasma suivantes :

- Débits de gaz : SF<sub>6</sub> : 30sccm, O<sub>2</sub> : 45sccm, HBr : 30 sccm, SiF<sub>4</sub> : 100sccm
- Puissance source 1500W
- Puissance de polarisation de 200W pulsée (f : 100Hz, rapport cyclique : 50%)
- Pression : 25mTorr et température de la cathode : 65°C, temps de gravure de 330s

##### IV.4.2.1 Epaisseur de la couche réactive

Les résultats sont exprimés figure 4.43 pour les réseaux de tranchées de 2μm et 5μm (L/S) d'espace où les pourcentages des espèces présentes dans le volume sondé par l'XPS après une gravure de 330s.

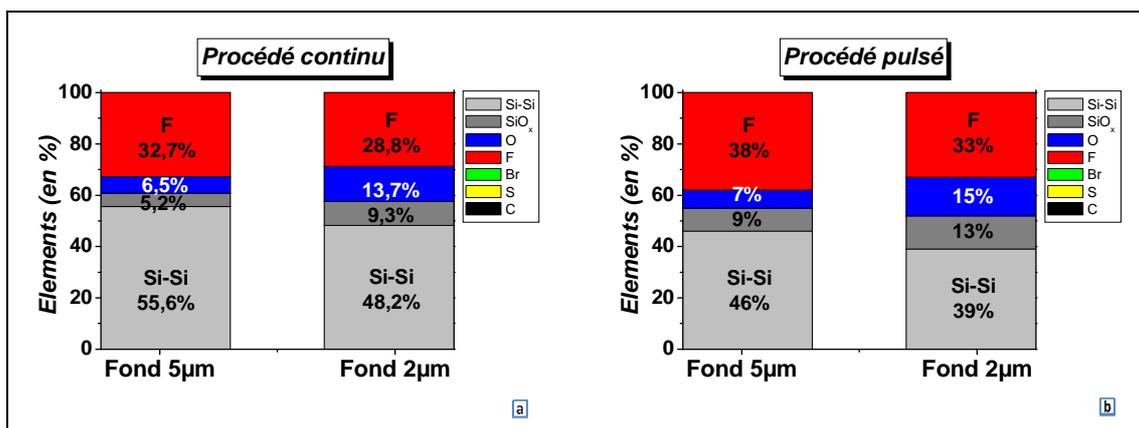


Figure 4.43: Analyses XPS parallèles en fonction de la puissance d'autopolarisation (a : mode continu ; b : mode pulsé)

Ces analyses (Cf. Fig.4.44) révèlent à nouveau la présence d'une couche de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> dans les deux cavités où le brome et le soufre ne sont pas détectés, et donc n'interviennent pas dans la formation de la couche réactive. En outre, la somme totale des concentrations de SiO<sub>x</sub>, de fluor et d'oxygène (qui sont représentatifs de « l'épaisseur » de la couche de passivation), est plus importante lorsque la puissance d'autopolarisation est pulsée. Ceci est d'ailleurs étayé par l'estimation de l'épaisseur de la couche réactive de type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>.

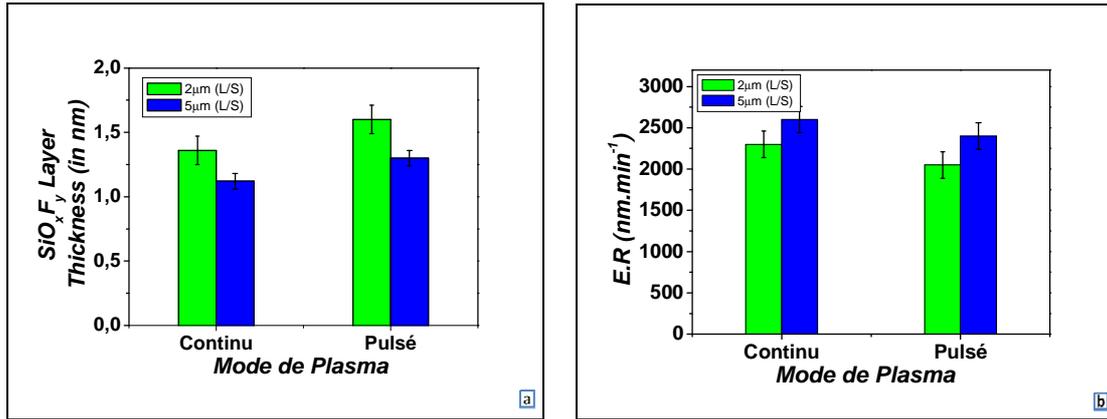


Figure 4.44: Epaisseurs des couches  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  en fonction du mode de plasma (Continu et Pulsé), Cinétiques verticales de gravure (Continu et Pulsé :b)

Les figures 4.44.a et 4.44.b, permettent donc de corréliser directement l'augmentation de l'épaisseur de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  au fond des tranchées et la différence observée de la vitesse de gravures verticales entre les deux modes. Considérons l'exemple de l'épaisseur de la couche dans les tranchées de  $2\mu\text{m}$  qui est d'environ 1.36 nm avec le mode continu, et d'approximativement de 1.6nm avec la gravure en mode puissance d'autopolarisation pulsée. Par conséquent il est logique d'obtenir des vitesses de gravures verticales du silicium plus importantes dans le cadre du procédé de gravure continu, bien que l'XPS ne soit pas aussi précis que la différence d'épaisseur le suggère. Enfin, il semble que le phénomène « *d'ARDE* » soit exacerbé lorsque la puissance d'autopolarisation est pulsée, dans les conditions que nous avons utilisées, ceci est confirmé également lors de la gravure de cavités (Cf. Fig. 4.44.b). Ce résultat n'est pas surprenant puisque pendant la phase « *OFF* » de la puissance d'autopolarisation, un dépôt se forme au fond des cavités. Ce dernier joue vraisemblablement un rôle important dans l'exacerbation de « *l'ARDE* ».

#### IV.4.2.2 Nature chimique de la couche réactive

Enfin les concentrations des contributions propres à la nature chimique de la couche  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  sont illustrées sur le tableau 4.10 ( $\text{SiO}_x$ , O, F). Dans le cadre du plasma pulsé, la couche réactive est légèrement plus riche en fluor et également en  $\text{SiO}_x$ .

Conditions $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$	Zone de $2\mu\text{m}$ (L/S)			Zone de $5\mu\text{m}$ (L/S)		
	Concentrations des Contributions (en %)					
	$\text{SiO}_x$	O	F	$\text{SiO}_x$	O	F
Continu	19,8	21,2	59	15,2	18,1	66,7
Pulsé	23	15	62	18	12	70

Tableau 4.10: Quantification chimique (XPS) en mode parallèle en fonction du mode de plasma

## ***Conclusions : Mécanismes de gravures et de passivation : Mode Pulsé***

En pulsant la puissance de polarisation du substrat à une fréquence de 100Hz et pour un rapport cyclique de 50% en chimie de gravure profonde de silicium avec un plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ , les caractéristiques suivantes sont obtenues :

Les cinétiques de gravure verticales sont sensiblement les mêmes que celles obtenues avec une polarisation continue, hormis pour les cavités de faibles ouvertures (où le sommet des structures se referme complètement pour un temps compris entre 60s et 300s) un redépôt conséquent apparaît sur le masque dur en oxyde de silicium, permettant d'obtenir des sélectivités infinies (au lieu de 80 maximum en mode continu). Il est donc possible d'utiliser un masque dur non plus de 1.1 $\mu\text{m}$ , mais nettement moins épais.

Un dépôt  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  est également présent sur le sommet des flancs des structures (il se forme entre 60s et 300s) et annihile la croissance de la gravure latérale avec le temps (« *l'undercut* » est préservée par le dépôt qui la recouvre et est au maximum de 90nm après 800s de gravure). Ce même dépôt présent sur le sommet des flancs réduit le  $CD_{\text{Top}}$  et conduit après un bain HF à l'obtention de profils négatifs indispensables lors des différentes étapes de remplissage des vias. Ce dépôt évite également la formation de cavités à travers le silicium par les radicaux fluorés et donc élimine les problèmes de rugosité qui apparaissent en mode continu.

Cette expérimentation démontre que la possibilité de pulser la puissance de polarisation dans un plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  est prometteuse pour améliorer les procédés de gravure profonde du silicium. Or ce procédé fonctionne très bien pour des structures utilisées dans le cadre de l'intégration dite « *Via-First* » (diamètre de cavités de 2 à 5 $\mu\text{m}$ ) mais doit être adapté pour des structures de faibles ouvertures. Une étude complémentaire en fonction des différents paramètres pouvant être pulsés sur cette plateforme de gravure devrait être réalisée.

## ***IV.5 Gravure à travers le silicium de structures à fort facteur d'aspect (H.A.R.S.)***

Après avoir développé des procédés de gravure de *TSV* concordant avec le cahier des charges, différentes structures utilisant diverses épaisseurs de masque dur en  $\text{SiO}_2$  ont été gravées en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ , peu sensible au taux d'ouverture du substrat. Cette partie est donc consacrée à la gravure profonde du silicium de structures utilisées en microélectronique et nanoélectronique. Les tableaux 4.11 et 4.12 illustrent respectivement les caractéristiques de gravure et les différentes structures gravées.

### ***IV.5.1 Gravure de microstructures***

#### ***IV.5.1.1 Gravure de tranchées de silicium***

La gravure profonde de tranchées de silicium est une des principales technologies couramment utilisée pour la fabrication de microstructures et technologie favorable à la réalisation de *MEMS*. Ce type de structure est également usuellement utilisé pour la fabrication de *DRAM* ou l'élaboration de caissons d'isolation électrique pour les composants d'électronique de puissance. Les tranchées gravées ici (Cf. Tab.4.11) ont cependant des facteurs de formes relativement faibles comparés à la littérature, bien que les sélectivités (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) soient très importantes (Cf. Tab.4.12). Il est alors concevable de réaliser des gravures nettement plus profondes.

#### ***IV.5.1.2 Gravure de TSV***

La réalisation de *TSV* pour l'intégration tridimensionnelle en chimie de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  en mode pulsé, a démontré son intérêt sur la sélectivité (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) (qui est infinie) (Cf. Tab.4.11) et la formation d'une couche de passivation sur les flancs des structures permettant de minimiser les cinétiques latérales de gravures. Les facteurs de formes peuvent également être améliorés en modifiant notamment le rapport cyclique de la puissance d'autopolarisation, qui est responsable de la formation de ce dépôt qui peut conduire à la fermeture du sommet des cavités

#### ***IV.5.1.3 Gravure de MEMS***

Les *MEMS* ou Microsystèmes électromécaniques (composants composés de mécanismes mécaniques tels les résonateurs, les poutres, les micromoteurs) sont commercialisés depuis les années 80, et sont des composants qui sont couramment utilisés dans la vie de tous les jours. Citons par exemple notamment, les accéléromètres destinés à des domaines divers tels que l'automobile ou plus récemment les « Smartphones », les capteurs de pression, et les gyromètres. Les gravures effectuées sur les *MEMS* (Cf. Tab. 4.12) et donc sur diverses structures et géométries ont confirmées que le plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  est peu sensible au taux d'ouverture et ne génère pas à la différence du procédé  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ , du « *micromasking* ». Les sélectivités (Silicium/ $\text{SiO}_2$ ) et facteurs de formes sont respectivement de l'ordre de 80 (Cf. Tab.4.11) et de 8 à 15, il est donc

aisément possible d'accomplir des temps de gravure plus importants (et donc des profondeurs et des facteurs d'aspects également plus importants).

#### ***IV.5.1.4 Gravure de Micropiliers***

Ce type de structures est utilisé dans le cadre de la fabrication de biocapteurs [13] (pour la détection de biomolécule ou de narcotique), de composants photovoltaïques ou optiques. Les sélectivités (Silicium/SiO<sub>2</sub>) (Cf. Tab.4.11 et Tab. 4.12) de l'ordre de 50 sont obtenues avec néanmoins une rugosité de flancs importante.

#### ***IV.5.2 Gravure de nanostructures***

Les nanofils de silicium ou nano-piliers de silicium sont intéressants pour diverses applications. Citons trois d'entre elles : les composants photovoltaïques [14], les guides d'ondes optiques [15] (« *SNOW* »), et les nanofils permettant la détection de molécules biologiques (protéines [16], ADN [17], virus [18]). Ce type de structure est habituellement réalisée par dépôt, cependant dans le cadre d'une nouvelle thématique développé au sein du LTM, la chimie de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> a été utilisée (Cf. Tab.4.10) pour former des nanofils. Les sélectivités (Silicium/SiO<sub>2</sub>) obtenues sont conséquentes de l'ordre de 50 à 60 et les facteurs de formes maximum de 52 (dut notamment à la faible épaisseur de masque dur en SiO<sub>2</sub>) (Cf.Tab.4.11).

<b>Structures</b>	<b>Vitesse de gravure du silicium (nm.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Sélectivité (Silicium/SiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Facteur d'Aspect</b>
<b>« Deep - Trench »</b>	2400	66	4-5
<b>TSV</b>	2100	∞	5-10
<b>MEMS</b>	2800	77	3-15
<b>MEMS « Micro-fluidics »</b>	3000	80	10
<b>Micro-piliers</b>	2175	50	8
<b>Nano-piliers</b>	1800-2200	50-60	13-52

*Tableau 4.11 : Caractéristiques de gravure suivant les structures gravées*

#### **Résumé de cette partie**

A la différence du procédé de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr, la chimie de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> est peu sensible au taux d'ouverture du substrat, il est alors possible de réaliser la gravure de géométries de structures différentes (du « *CD* » de 200nm à des « *CD* » de 5µm) et de taux d'ouverture importants. Le procédé de gravure SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr/SiF<sub>4</sub> peut être alors une alternative industrialisable au procédé Bosch™ et cryogénique couramment utilisé.

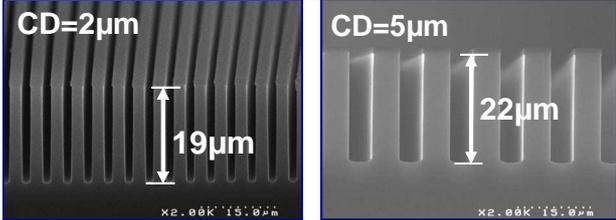
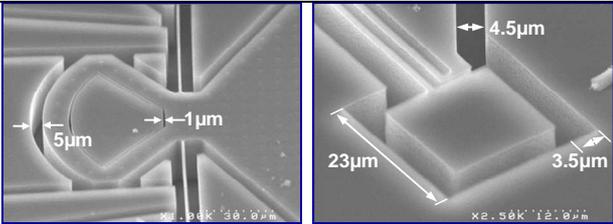
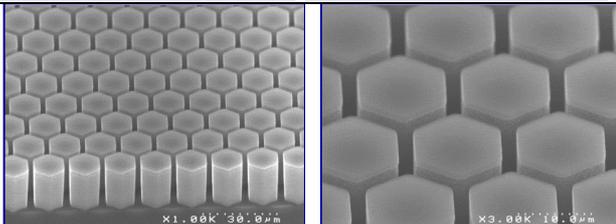
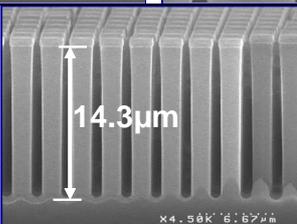
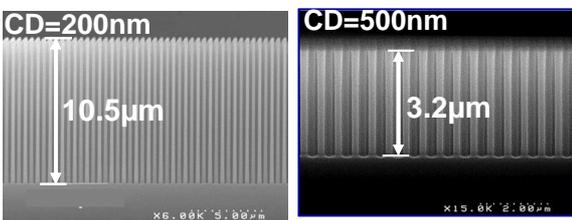
Structures	Paramètres de gravure (SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /HBr/SiF <sub>4</sub> )	Clichés MEB
« Deep - Trench »	Mode continu : 30/60/30/100 200Wb/1500Ws/25mTorr	
TSV	Mode pulsé : 30/45/30/100 200Wb/1500Ws/25mTorr (f <sub>b</sub> =100Hz, rc=50%)	
MEMS	Mode Continu : 30/45/30/100 200Wb/1500Ws/25mTorr	
MEMS « Micro-fluidics »		
Micro-piliers	Mode Continu : 30/45/30/100 200Wb/1500Ws/25mTorr	
Nano-piliers	Mode Continu : 28/45/30/15 200Wb/1500Ws/25mTorr et 32/45/30/30 200Wb/1500Ws/25mTorr	

Tableau 4.12: Conditions et profils de gravure de fort facteur d'aspect

# Bibliographie du Chapitre IV

---

- [1] C. Y. Duluard, P. L.E. Pichon, J. Pereira, E. H. Oubensaid, P. Lefauchaux, M. Puech, R. Dussart, “*Alternating  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  passivation steps with  $\text{SF}_6$  etch steps for silicon deep etching*”, *Jou. of Microm. and Microe.*, Vol. **21**, Iss. 6, pp. 065015 (2011).
- [2] S. Aachboun, P. Ranson, “*Deep Anisotropic Etching of Silicon*”, *J. Vac. Sci. Tech. A*, Vol. **17**, Iss. 4, 1999
- [3] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, “*Principles of Plasma Discharges and Material Processing*”, seconde edition. Wiley Interscience, 2005
- [4] X. Mellhaoui, R. Sussart, T. Tillocher, P. Lefauchaux and P. Ranson, “ *$\text{SiO}_x\text{F}_y$  passivation layer in silicon cryoetching*”, *Jou. Of Appl. Phys.* **98**, 104901 (2005)
- [5] R. Dussart, M. Boufnichel, G. Marcos, P. Lefauchaux, A. Basillais, R. Benoit, T. Tillocher, X. Mellhaoui, H. Estrade-Szwarckopf and P. Ranson, “*Passivation mechanisms in cryogenic  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  etching process*”, *J. Micromech. Microeng.* **14** 190 (2004)
- [6] H. Jiang, R. Dussart, L.E. Pichon, C.Y. Duluard, E.H. Oubensaid, J. Pereira, P. Lefauchaux, M. Boufnichel, P. Ranson “*Optimization of two silicon cryoetching processes (STiGer) for submicron trenches and via applications*”, <http://jnte08.trans-gdr.lpn.cnrs.fr/FILES/p28.pdf>
- [7] B.R Sheu, M.C. Chian, H.C. Liu, S.H. Huang, H.C. Chen, H.H. Tsai, C.M. Yang, T.C. Ho, C.F. Hsu, “*Deep Silicon Trench Etching for Sub-0.15.MU.m DRAM Capacitor Application*”, *Proc Symp Dry Process*, vol.21 p. 161-166, 1999
- [8] T. Tillocher, R. Dussart, L.J. Overzet, X. Mellhaoui, P. Lefauchaux, M. Boufnichel, P. Ranson, “*Two Cryogenic Processes Involving  $\text{SF}_6$ ,  $\text{O}_2$ , and  $\text{SiF}_4$  for Silicon Deep Etching*”, *Jou. of the Electroch. Soc.*, vol. **155**, 3, 2008
- [9] K. Hummler, L. Smith, R. Caramto, R. Edgeworth, S. Olson, D. Pascual, J. Qureshi, A. Rudack, R. Quon, S. Arkalgud, “*On the technology and Ecosystem of 3D/TSV Manufacturing*”, Sematech®, Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC), 22nd Annual IEEE/SEMI, 2011
- [10] Z.L. Dai, Y.-N. Wang, « *Comparison between characteristics of radio-frequency sheaths and pulse sheaths with insulating substrates* », *Surf. Coat. Technol.* **165**, P.224, 2003
- [11] K.H.R. Kirmse, A.E. wendt, S.B. Disch, J.Z. Wu, I.C. Abraham, J.A. Meyer, R.A. Breun, R.C. Woods, «  *$\text{SiO}_2$  to Si selectivity mechanisms in high density fluorocarbon plasma etching* », *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**(2), p.710, 1996
- [12] N.R. Rueger, M.F. Doemling, M. Schaepkens, J.J. Beulens, T.E.F.M. Standaert, G.S. Oehrlein, « *Selective etching of  $\text{SiO}_2$  over polycrystalline silicon using  $\text{CHF}_3$  in an inductively coupled plasma reactor* », *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**(5), p2492, 1999

- [13] A. Buguin, P. Chavrier, B. Ladoux, O. du Roure, A. Saez et P. Silberzan, « *Un substrat de micropiliers pour étudier la migration cellulaire* », M/S : médecine sciences, vol. **21**, n° 8-9, 2005, p. 765-767.
- [14] D. Parlevliet, and P. Jennings, “*Thin film silicon nanowire photovoltaic devices produced with gold and tin catalysts*”. Journal of Nanoparticle Research, **13** (10). pp. 4431-4436, (2011)
- [15] M. Khorasaninejad, S.S. Saini, Dept. of Electr. & Comput. Eng., Univ. of Waterloo, Waterloo, ON, Canada “*Silicon nanowire optical waveguide (SNOW)*”, IEEE Photonics Society, 2010 23rd Annual Meeting, Denver USA, pp.447-448
- [16] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C.M. Lieber, “*Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species*”, Science, **293**:1289, 2001
- [17] J-I Hahn and C.M. Lieber, “*Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowire nanosensors*”, NanoLetters, **4**:51, 2004
- [18] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali et al., “*Electrical detection of single viruses*”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **101**: 14017, 2004

# **Conclusion Générale**

---



L'intégration tridimensionnelle semble être une voie prometteuse et incontournable pour la réalisation de structures homogènes et/ou hétérogènes de plus en plus complexes. Afin de mettre au point cette nouvelle technologie, une étape indispensable est, la réalisation de structures à travers le silicium (Vias traversant) exploitant la gravure profonde par plasma. Actuellement deux techniques de gravure profonde du silicium sont employées par les industriels et laboratoires de la microélectronique: le procédé Bosch<sup>TM</sup> et le procédé cryogénique (continu ou de type StiGer<sup>TM</sup>).

L'objet de ce travail de thèse a été de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans un procédé alternatif et innovant à ceux déjà existants et exploitant un réacteur industriel à couplage inductif.

Dans un premier temps une étude en fonction des différents gaz disponibles a été effectuée pour sélectionner la chimie de gravure la plus appropriée. Le choix s'est porté sur le mélange gazeux SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr qui après une étude préliminaire (stratégie de masquage, de conditionnement des parois du réacteur, de « *Breakthrough* ») a fait l'objet d'une analyse paramétrique. Les différentes analyses paramétriques et physico-chimiques ont permis de clarifier le rôle particulier de chaque gaz du mélange SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr. Le SF<sub>6</sub> est le gaz permettant d'obtenir des cinétiques de gravure élevées, l'O<sub>2</sub> aide à la formation des couches de passivations et permet d'améliorer la sélectivité par rapport au masque dur, et HBr contribue à améliorer l'anisotropie de gravure tout en améliorant également la sélectivité à l'égard du masque dur en SiO<sub>2</sub>. De plus HBr est primordial puisqu'il participe à la gravure du silicium et contribue à former des produits de gravure peu volatils du type SiO<sub>x</sub>Br<sub>y</sub> qui se redéposent sur les flancs du silicium pendant la gravure, bien que celui-ci ne soit détecté sur aucune surface par XPS (F ou O à Br).

Le procédé de gravure profonde SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr est également, extrêmement sensible au taux d'ouverture, aux parois du réacteur et au rapport SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

Les résultats expérimentaux et théoriques (simulation) mettent en évidence que les cinétiques de gravure verticales dépendent du facteur de forme des structures et le flux de neutres atteignant le fond celles-ci sans collisions sur les flancs diminue d'un coefficient 1000 pour un facteur de forme de 10. Pour de forts facteurs d'aspect la gravure au fond des structures est essentiellement pilotée par le bombardement ionique, de même que la formation de la couche de passivation. En effet dans ce cas, la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> formée à la surface du silicium au fond des cavités est vraisemblablement essentiellement formée par interaction directe des ions avec le silicium. Lorsque le facteur d'aspect augmente (et par analogie la profondeur gravée et le temps de gravure), la couche réactive SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> s'appauvrit en fluor, son épaisseur augmente (réduisant ainsi les cinétiques verticales de gravure), ce qui conduit à la pulvérisation directe de produits de gravure peu volatils du type SiO<sub>x</sub>Br<sub>y</sub> sur les flancs des structures. Il en résulte une diminution de « *CD* » au fond de la cavité, une éventuelle fermeture de celle-ci et une pente négative très importante, (phénomène très contraignant pour les étapes suivantes de l'intégration tridimensionnelle : le remplissage des cavités notamment).

Les résultats expérimentaux ont également démontré que l'« *undercut* » était formé dès les premières secondes de gravure et qu'il augmentait fortement au cours du temps de procédé de gravure, puisque les produits passivants peu volatils ne peuvent remonter pas au sommet de la cavité. Au démarrage de la gravure, la couche SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> à la surface du silicium est riche en fluor et les produits de gravure pulvérisés du fond des cavités sont donc très volatils et tendent à s'échapper de la cavité sans coller sur les flancs des structures. En outre, une large fraction de ces produits de gravure sont pulvérisés sur les flancs du masque dur. Enfin, au sommet des cavités le flux de fluor réactif est maximal et tend à recycler ou à graver à nouveau, les produits de gravure qui aurait collé sur les flancs du silicium au sommet des cavités.

Dans ce cas, les mécanismes de gravure facilitant la mise au point d'un procédé de gravure profonde du silicium en chimie de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/HBr mettent en évidence un défaut de

passivation. Par conséquent dans la seconde partie de cette thèse, l'ajout de  $\text{SiF}_4$  au plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  a été étudié

Après avoir opté pour un conditionnement  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  des parois du réacteur de gravure, une étude paramétrique a été effectuée avec le plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$ . Comme pour la chimie  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ , la chimie de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  est extrêmement sensible au rapport  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ , et également à la puissance d'autopolarisation. En effet, pour un rapport  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  ou une puissance d'autopolarisation trop faible, un régime de sur-passivation (dépôt) est obtenu conduisant à la fermeture des cavités de faibles ouvertures ou à la génération de « *micromasking* ». Alors que pour un rapport  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  trop important la gravure spontanée par les atomes de fluor conduit à une sur-gravure des structures.

L'introduction du  $\text{SiF}_4$  à la chimie de gravure  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ , contribue à accroître le phénomène « *d'ARDE* » et à réduire légèrement les cinétiques de gravure verticales. Cependant au-delà de 500s de procédé, l'apport supplémentaire de fluor via  $\text{SiF}_4$  conduit à la formation d'une pente positive et permet d'éviter que les structures de faibles diamètres ne se referment au cours du temps. Les couches réactives de types  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  analysées au fond des structures par XPS, ont également mis en évidence une épaisseur plus fine qu'en plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$  et nettement plus riche en fluor.

L'ajout de  $\text{SiF}_4$  au plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ , contribue à à réduire considérablement la consommation du masque dur en  $\text{SiO}_2$  (amélioration de la sélectivité d'un facteur 4) et contribue également à éliminer les anomalies de « *facettage* » du masque dur.

L'« *undercut* » est extrêmement important durant les premières secondes de gravure, mais cependant évolue moins rapidement avec le temps de procédé (au-delà de 30s) qu'en l'absence de  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse du plasma. Les analyses physico-chimiques par XPS sur les flancs des motifs avec et sans  $\text{SiF}_4$  permettent d'affirmer que la couche de passivation ne se forme pas pendant les 120 premières secondes du plasma avec  $\text{SiF}_4$  dans la phase gazeuse en raison d'une très forte concentration en fluor, ce qui est bien corrélé avec la forte concentration de fluor mesurée sur les flancs. L'ajout de  $\text{SiF}_4$  permet d'accroître la volatilité des produits de gravure, qui peuvent ainsi, lorsque des facteurs de forme élevés sont atteints, sortir des cavités et contribuer à former la couche de passivation prêt du sommet de la cavité.

Ce procédé a également été utilisé sur d'autres structures (MEMS, Nanofils, Micropiliers...) que des *TSV* et à la différence du procédé de gravure profonde du silicium  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}$ , n'est pas sensible au taux d'ouverture et peut alors se substituer aux procédés Bosch™ et cryogénique existants.

Enfin un autre aspect du plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{HBr}/\text{SiF}_4$  a été étudié en pulsant la puissance de polarisation du substrat à une fréquence de 100Hz, pour un rapport cyclique de 50%. La présence d'un dépôt formé sur les flancs des structures et le masque dur lors de l'état « OFF » permet l'annihilation de la croissance de la gravure latérale avec le temps (maximum de 90nm) et l'obtention de sélectivités infinies (au lieu de 80 maximum en mode continue). En outre, ce dépôt évite également la formation de rugosité sur les flancs des structures et permet après un bain HF d'obtenir des profils en pente légèrement négative (indispensable lors du remplissage des *TSV*). Cette analyse sommaire démontre des possibilités et des caractéristiques importantes et devra faire l'objet d'une étude complémentaire importante.

## Résumé

### **Développement et caractérisation de procédés de gravure plasma de T.S.V (Through Silicon Via) pour l'Intégration Tridimensionnelle de Circuits Intégrés**

Les dictats de la course à la miniaturisation et à l'accroissement des performances suivit par les industriels de la microélectronique, se heurte aujourd'hui aux limites physiques, technologiques et économiques. Une alternative innovante pour dépasser ces inconvénients, réside en l'intégration tridimensionnelle de circuits intégrés. Cette technologie consiste à empiler verticalement différents niveaux de circuits aux fonctionnalités diverses. Elle ouvre la voie à des systèmes multifonctions ou hétérogènes, aux performances électriques bien meilleures que les circuits bidimensionnels existants. L'empilement de ces puces est réalisable par l'intermédiaire de vias traversant nommés « *Through Silicon Via* » (« *TSV* »), qui sont obtenus par la succession de différentes étapes technologiques, dont une d'entre elles consiste à réaliser par gravure plasma, des microcavités profondes à travers le silicium. Actuellement deux procédés de gravure plasma sont principalement utilisés pour la conception de « *TSV* », le procédé Bosch et le procédé cryogénique, avec dans les deux cas des avantages et des inconvénients différents. L'objet de cette thèse s'inscrit dans le développement d'un procédé de gravure plasma innovant et alternatif à ceux actuellement utilisés, afin de limiter leurs inconvénients (rugosité de flancs, manque de contrôle des profils, basse température...). Dans cette logique deux procédés de gravure profonde ont été envisagés, exploitant les chimies de gravure  $SF_6/O_2/HBr$  et  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$ . L'ensemble de l'étude vise à une meilleure compréhension des mécanismes de gravure et de passivation des cavités à fort facteur de forme grâce en particulier à l'exploitation des techniques d'analyse de surface par XPS.

**Mots clés :** Microélectronique, Technologie, Intégration 3D, Via traversant (« *Through Silicon Via* »), Plasma, Gravure, Interconnexions, Masque dur, Silicium, XPS, Ellipsométrie, « undercut », « micromasking ».

## Abstract

### **Development and characterization of plasma etch processes for TSV (Through Silicon Via) for Three-Dimensional Integration of Integrated Circuits**

The dictates of miniaturization and increased performance followed by microelectronics manufacturers faces currently physical, technological and economic limitations. An innovative alternative to these problems is the three-dimensional integration of integrated circuits. This technology involves the vertical stacking of different levels of functionality on the various circuits, and thus opens the way for multifunctional or heterogeneous systems, with electrical performance that are much better than those existing in the two-dimensional circuits. The stacking of these chips is achievable through crossing vias named TSV for "Through Silicon Via", which are obtained by the succession of different technological steps,. One of these steps is the realization by plasma etching of deep silicon microcavities. Currently two plasma etch processes are mainly used for the design of TSV or other silicon structures, the Bosch Process and the Cryogenic process, in both cases with different advantages and disadvantages. The purpose of this thesis is to develop an innovative and alternative plasma etching method comparing to those currently used, to minimize their disadvantages (sidewall roughness, lack of profiles control, low temperature ...). In this logic two deep etch processes have been considered, exploiting  $SF_6/O_2/HBr$  and  $SF_6/O_2/HBr/SiF_4$  etching chemistries. All the studies focuses at better understanding of the mechanisms of etching and passivation of high aspect ratio cavities, especially through exploitation of XPS surface analysis.

**Keywords :** Microelectronics, Technology, 3D Integration, Though Silicon Via, Plasma, Etching, Interconnexions, Hard mask, Silicon, XPS, Ellipsometry, « undercut », « micromasking ».

