

LA GRAVURE PAR PLASMA: DÉFIS ET PERSPECTIVES

PAR JOËLLE MARGOT ET MOHAMED CHAKER

Depuis ses premiers développements dans les années 70 et son introduction dans les chaînes de fabrication de dispositifs, la gravure par plasma est devenue une des technologies majeures de la microélectronique par sa capacité à reproduire des motifs de plus en plus petits dans des matériaux de grande diversité. De manière plus générale, la gravure par plasma constitue actuellement la méthode dominante pour la reproduction de motifs de très faible dimension dans un grand nombre de domaines où ceux-ci sont requis. L'extraordinaire succès de la gravure par plasma est principalement dû à la rapidité et la souplesse offertes par cette méthode quand il s'agit de transférer des motifs et de contrôler leurs profils dans une vaste gamme de matériaux inorganiques et organiques. Pour cette raison, en plus de la microélectronique, la gravure par plasma a investi tous les secteurs requérant l'élaboration de micro- et nanostructures (photonique, composants RF, dispositifs biomédicaux, senseurs...). Dans le cas de la microélectronique, les tailles des dispositifs sont passées des dimensions supérieures au micromètre du début des années 80 aux quelques dizaines de nanomètres des plus récentes technologies. La tendance dans tous les domaines est à présent de repousser les limites de la technologie à des dimensions ultimes, compatibles avec le secteur émergent des nanotechnologies et de traiter de nouveaux matériaux avec peu de dommages. L'objectif du présent article est de présenter quelques exemples de réalisations obtenues au sein du regroupement Plasma-Québec en matière de gravure de couches minces.

DÉFIS DE LA GRAVURE PAR PLASMA

La gravure par plasma tire généralement avantage des propriétés physico-chimiques des plasmas. Si le plasma est produit dans un gaz réactif (notamment fluoré ou chloré), les radicaux formés peuvent interagir avec le matériau pour produire des composés plus ou moins volatiles. Si la volatilité est suffisante, les composés s'évaporent spontanément: c'est ce qu'on appelle gravure chimique. Si au contraire elle n'est pas suffisante, l'impact ionique sur la surface peut parfois aider la désorption des composés: c'est la gravure chimique assistée par les ions. Enfin, dans certains cas, aucun composé ne peut se former en surface et ce sont alors les ions qui vont éjecter les atomes de la surface. On parle alors de pulvérisation qui est un processus de gravure purement physique. Dans un article célèbre de 1979,

John Coburn et Harold Winters^[1] ont démontré que l'action simultanée des ions et des neutres réactifs engendre une synergie telle que la vitesse de gravure résultante est supérieure à la somme des vitesses de gravure chimique et physique seules. Ce résultat montre que le plasma constitue un outil exceptionnel pour la gravure puisqu'il permet de produire les deux types d'espèces simultanément. La quête de la chimie la plus adéquate constitue cependant un enjeu crucial dès lors que la gravure d'un nouveau matériau est requise. De plus, des études d'optimisation doivent être menées pour chaque nouveau cas envisagé puisque le résultat de la gravure dépend de manière souvent critique des rapports respectifs entre les flux d'ions et de neutres réactifs. Un excès de neutres résulte en effet en une gravure rapide mais isotrope, alors qu'un excès d'ions produira des motifs plus anisotropes, mais des taux de gravure plus faibles ou des dommages à la surface. On comprend donc que la gravure par plasma doit s'appuyer sur une bonne connaissance du plasma et de son interaction avec le matériau.

En dépit des nombreux succès enregistrés, les procédés de gravure par plasma se sont essentiellement développés de manière empirique. Il s'agit souvent de «recettes» développées par des utilisateurs pour des matériaux spécifiques et l'absence de réelle étude scientifique lors du développement du procédé limite la dissémination des connaissances. Par conséquent, excepté pour quelques matériaux types qui ont donné lieu à de nombreuses études, en particulier Si et SiO₂, il n'existe que très peu de documents disponibles pour les matériaux non conventionnels utilisés en électronique, photonique et télécommunications. Parmi ces matériaux plus ou moins exotiques, citons les ferroélectriques (PLZT, BST, SBT), les électro-optiques (SrTiO₃, LiNbO₃, Ca_{0.28}Ba_{0.76}Nb₂O₆ ou CBN), les matériaux à haute constante diélectrique (ZrO₂, HfO₂), à transition métal-isolant (VO₂), à magnétorésistance géante (LaSrMnO₃, PrBaCaMnO₃), les structures semi-conductrices II-VI (CdZnSe/ZnSe) et les conducteurs non conventionnels (Pt, IrO₂, ITO, LaNiO₃). L'optimisation de procédés pour ces divers matériaux constitue donc un défi de taille puisque les études ne peuvent s'appuyer sur pratiquement aucune donnée.

Un autre défi est lié à la qualité de gravure requise par les nouvelles applications. Par exemple, la



J. Margot <joelle.margot@umontreal.ca>, Département de Physique, Université de Montréal.

M. Chaker, INRS-Energie, Matériaux

diminution continue de la taille des transistors en micro-électronique pose des conditions draconiennes sur la tolérance en matière d'anisotropie (vitesse verticale/vitesse horizontale) et de rugosité des parois latérales. Les besoins de rapports d'aspect élevés (rapport profondeur/largeur des motifs) se sont considérablement accrus, motivant les études de gravure dite profonde, alors que les masques de résine deviennent de plus en plus minces à cause de la diminution de la profondeur de champ des nouvelles techniques lithographiques. Ceci requiert l'obtention de sélectivités élevées et conséquemment une très bonne compréhension de la physico-chimie de l'interaction plasma-matériau. D'autres aspects à prendre en considération sont la nécessité d'éviter la non-uniformité microscopique (*i.e.* la dépendance du taux de gravure sur la dimension du motif), la contamination de la surface et les dommages au matériau. Certaines études de ce type sont consacrées à des cas de matériaux simples comme le silicium ou l'oxyde de silicium. Cependant, en ce qui a trait aux matériaux complexes tels que ceux mentionnés ci-dessus, en dépit de leur intérêt croissant pour diverses applications, on ne trouve que des études encore fort fractionnaires et le plus souvent élémentaires.

SOURCES DE PLASMA POUR LA GRAVURE

Au cours des années, les sources de plasma employées pour la gravure ont également considérablement évolué. Les performances limitées des décharges capacitatives ont conduit à la mise au point de systèmes tels que les plasmas ECR (résonance cyclotronique électronique) et les décharges à couplage inductif, ICP pour ne citer que ceux-ci^[2]. Ils ont en commun leur fonctionnement en régime de basse pression (généralement inférieure à 10 mTorr) et leur forte densité de particules chargées qui peut être de 4 ordres de grandeur plus élevée que celle des décharges capacitatives. Dans de telles conditions, il est possible d'atteindre des rapports de flux d'ions sur flux de neutres élevés tout en maintenant des températures de neutres faibles. D'autres aspects intéressants sont un potentiel de plasma relativement faible et la possibilité de contrôler de manière indépendante l'énergie et le flux des ions bombardant la surface. Toutes ces caractéristiques procurent un avantage notoire, par exemple dans le cadre de la reproduction de motifs nanométriques ou possédant des rapports d'aspect élevés ou encore lorsqu'il s'agit de graver des matériaux réputés difficiles.

La physico-chimie des plasmas de gravure est complexe, notamment lorsque le gaz plasmagène est fluoré ou chloré. Par exemple, la Fig. 1 montre l'influence de la pression du gaz sur la concentration des ions positifs F^+ , S^+ , SF^+ , SF_2^+ , SF_3^+ , SF_5^+ , and SFO^+ dans un plasma de SF_6 (Fig. 1a) et dans un plasma argon/ SF_6 à 1 mTorr (Fig. 1b). On notera que même en absence d'oxygène dans le mélange plasmagène, on observe un composé oxygéné SFO^+ dû à la gravure des parois et fenêtres diélectriques. De telles contaminations sont fréquentes dans les plasmas de gravure et doivent être contrôlées. On constate

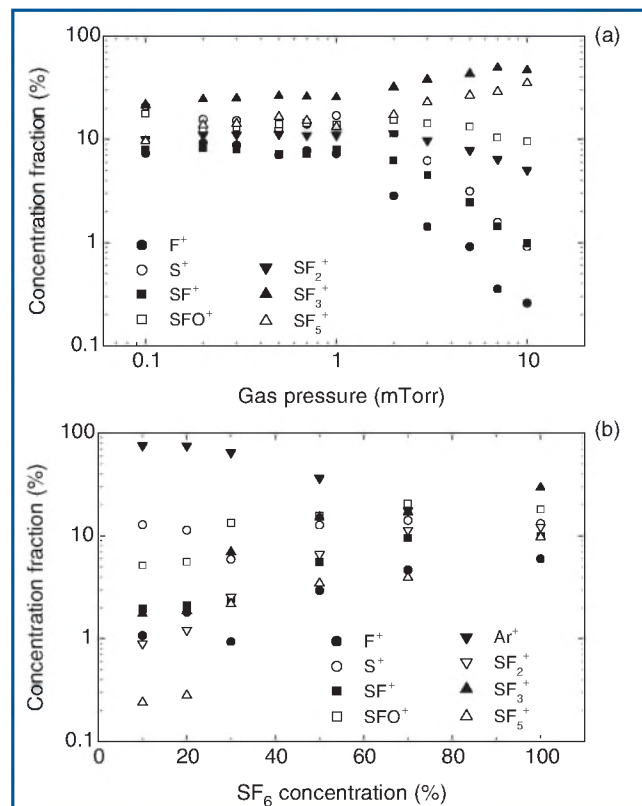


Fig. 1 Influence of gas pressure on the concentration fraction of each positive ions species for 100% SF_6 (Fig. 1a) and SF_6 concentration for $p = 1$ mTorr (Fig. 1b). Tiré de O. Langlois, *et al. Appl. Phys. Lett.* **87**, 131503, 2005.

également que l'ion dominant est SF_3^+ pour toutes les pressions examinées. En ce qui concerne les autres espèces, les ions légers prennent davantage d'importance à faible pression alors que la concentration des ions lourds augmente significativement avec la pression, ce qui résulte en un accroissement de la masse effective des ions.

GRAVURE D'OXYDES À COMPOSANTS MULTIPLES

Au cours de la dernière décennie, nous nous sommes intéressés à la gravure de divers matériaux qui présentent un défi technologique pour leur intégration dans des dispositifs. C'est dans ce contexte que nous avons notamment étudié la gravure d'oxydes à composants multiples tels que $BaSrTiO_3$ (BST), $SrTiO_3$ (STO) et $CaBaNb_2O_6$ (CBN). Ces matériaux ont un intérêt majeur pour plusieurs applications dont la fabrication de dispositifs radiofréquence (BST), optiques (STO) et électro-optiques (CBN). La gravure de ces matériaux présente plusieurs défis car leur réactivité chimique vis-à-vis des gaz plasmagènes usuels en gravure, comme les gaz chlorés ou fluorés est très faible. Par exemple, la Fig. 2 montre le

rendement de gravure¹ en fonction de l'énergie des ions (*i.e.* énergie d'accélération par application d'un potentiel au substrat plus le potentiel du plasma) dans le cas du CBN gravé dans du chlore et de l'argon. On remarque que le seuil de gravure est sensiblement le même dans l'argon et le chlore à 1 mTorr, ce qui suggère qu'aucune chimie n'est impliquée dans le processus et que le mécanisme de gravure est la pulvérisation. Lorsque la pression augmente, le seuil de gravure se déplace vers les hautes énergies et le rendement diminue. Ceci indique que la gravure est de moins en moins efficace et suggère qu'une couche superficielle bloque l'accès des espèces au matériau. De fait, des observations SIMS (secondary ion mass spectrometry) indiquent la présence en surface de composés BaCl_2 and NbCl_2 qui ne sont pas volatiles dans les conditions utilisées. Des résultats similaires sont obtenus pour le STO dans un mélange argon/ SF_6 . A l'évidence, ces matériaux ne semblent pas présenter de forte réactivité chimique ou alors forment des composés non volatils que l'impact ionique ne suffit pas à éjecter de la surface.

Afin de déterminer si des réactions chimiques peuvent être activées lorsque la température de surface croît, nous avons mesuré la dépendance du rendement de gravure sur la température de la surface du CBN. La Fig. 3 présente les résultats obtenus sous forme de diagramme d'Arrhenius dans des plasmas d'argon, de chlore et de mélange Ar/ SF_6 .

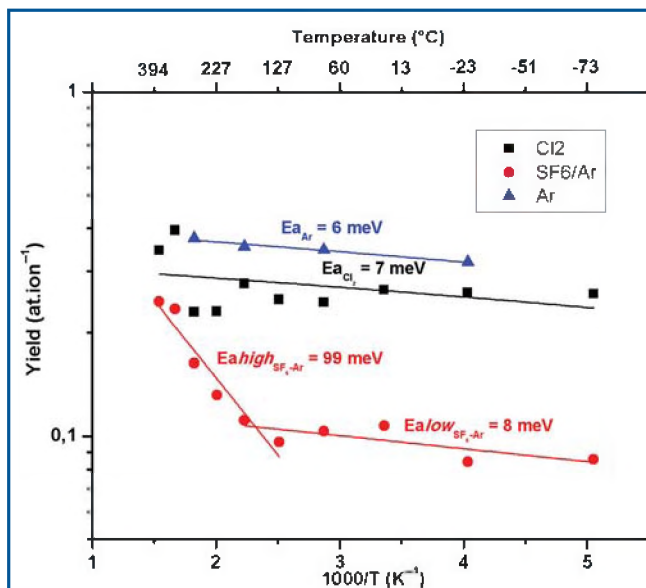


Fig. 3 Diagramme d'Arrhenius illustrant la dépendance du rendement de gravure sur la température de la surface du CBN dans des plasmas d'argon, de chlore et de mélange Ar/ SF_6 .

On remarque que dans tous les cas, les températures d'activation caractérisées par les pentes des courbes observées sont très faibles (typiquement quelques meV), la seule exception étant au-dessus de 150°C dans le mélange Ar/ SF_6 où la température d'activation atteint une centaine de meV. Cette valeur demeure toutefois bien en-dessous de ce qui caractérise une gravure chimique. Ainsi, la gravure du CBN est complètement contrôlée par la pulvérisation.

CONTRÔLE DU REDÉPÔT DANS LA GRAVURE PAR PULVÉRISATION

Nos travaux passés ont largement montré que pour des matériaux réputés difficiles à graver, les plasmas de haute densité sont capables de fournir des taux de gravure raisonnables avec une bonne sélectivité et l'absence de matériau redéposé sur les arêtes du motif^[3]. Par exemple, la Fig. 4 montre des motifs obtenus dans des couches minces de platine, un métal présentant une grande inertie chimique. On remarque qu'il est possible d'obtenir des gravures de qualité à basse pression. Par contre, un redépôt significatif commence à apparaître à une pression de 2.5 mTorr et devient important au-delà de 7 mTorr, c'est-à-dire dans le régime de pression à partir duquel opèrent les décharges capacitatives. L'effet de pression observé sur la quantité de redépôt suggère que

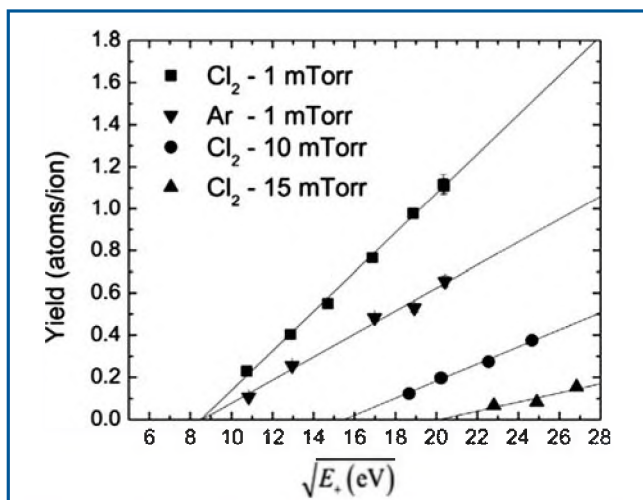
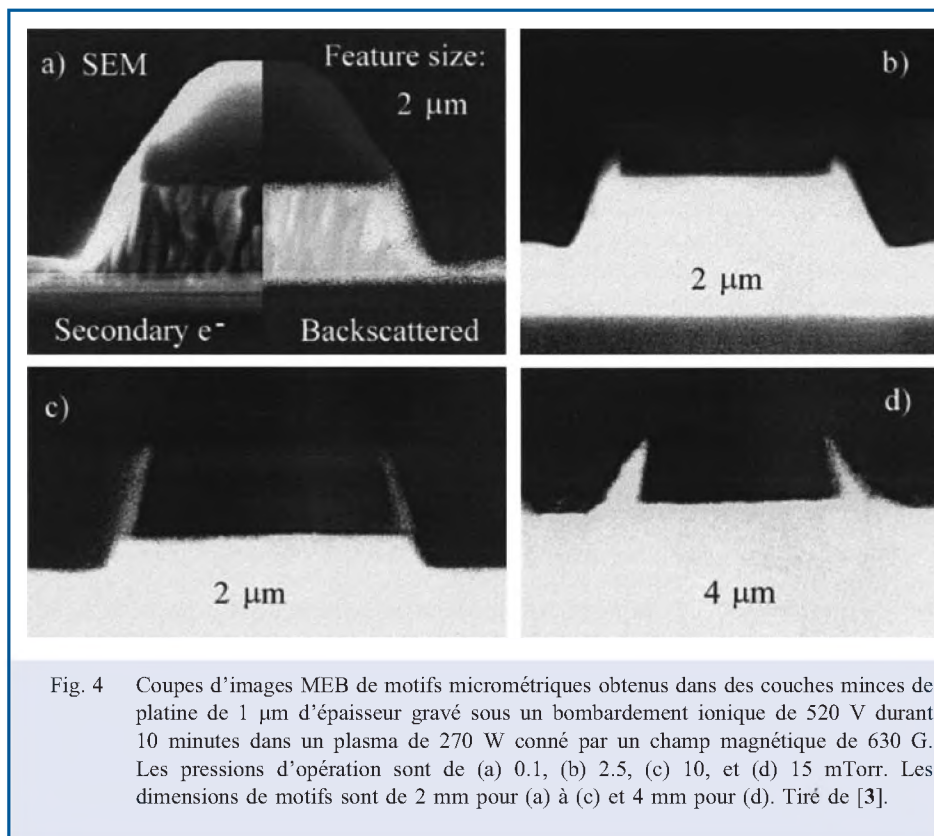


Fig. 2 Dépendance du rendement de gravure du CBN sur l'énergie des ions dans un plasma à couplage inductif produit à 1 mTorr dans l'argon et à 1, 10 et 15 mTorr dans le chlore. Tiré de Bérubé *et al.*, *J. Appl. Phys.* **106**, 063302, 2009.

1. Par analogie avec le rendement de pulvérisation défini comme le nombre d'atomes pulvérisé de la surface par ion incident, nous définissons le rendement de gravure comme la vitesse de gravure divisée par le flux d'ions incidents et multipliée par la densité atomique du matériau. L'utilisation du rendement de gravure plutôt que de la vitesse de gravure permet de s'affranchir de la dépendance de celle-ci sur le flux d'ions positifs qui diffère selon les conditions expérimentales (pression, nature du gaz, puissance, etc.).



CONCLUSION

La gravure par plasma constitue un extraordinaire outil pour transférer des motifs de taille réduite dans des matériaux divers. L'étude de la gravure dans des oxydes à composants multiples a permis de montrer que ces matériaux sont extrêmement inertes chimiquement et que leur gravure est dominée par la pulvérisation, ce qui rend leur intégration dans des dispositifs difficile, à moins d'identifier d'autres voies. Selon les avenues que nous avons explorées, seul un accroissement significatif de la température de surface pourrait permettre de favoriser des mécanismes chimiques. Un tel accroissement est cependant problématique, notamment pour la tenue des résines. Nous avons également montré que la pulvérisation physique est également dominante pour la gravure d'un métal tel que le platine. Dans ce cas, nous avons constaté qu'un important

celui-ci est dû à une interaction entre le matériau pulvérisé et le plasma. De fait, en effectuant des gravures sur des surfaces nues de platine (*i.e.* sans motifs), nous avons été capables d'observer et quantifier le redépôt indirect dû au recollage des espèces pulvérisées sur la surface après interaction avec la phase gazeuse^[4]. Ainsi, nous avons estimé que dans le cas du platine et du BST, le redépôt indirect peut atteindre plus de 90% lorsque la pression d'opération est de 10 mTorr. L'élaboration de motifs en forme de T inversé nous a permis d'isoler ce redépôt indirect du redépôt direct (ou balistique), c'est-à-dire le dépôt simplement dû au collage des espèces éjectées sur les parois des motifs que leur trajectoire intercepte. Un exemple de redépôt balistique est présenté sur la Fig. 5 et comparé avec le profil simulé à l'aide d'un code numérique basé sur un modèle cellulaire couplé à des techniques Monte-Carlo^[5]. On constate que ce dépôt se manifeste par une fine couche de platine sur la partie supérieure du motif en T inversé. En comparaison, la Fig. 6 montre un résultat obtenu à 30 mTorr. Dans ce cas, on observe une couche importante sur le côté inférieur du motif ainsi que sur le fond. Ce redépôt ne peut s'expliquer par le dépôt direct de platine éjecté du motif. Il est par conséquent dû à un retour des atomes de platine ayant atteint la zone extérieure du motif. La simulation reproduit cet effet en supposant un retour isotrope des espèces pulvérisées vers la surface.

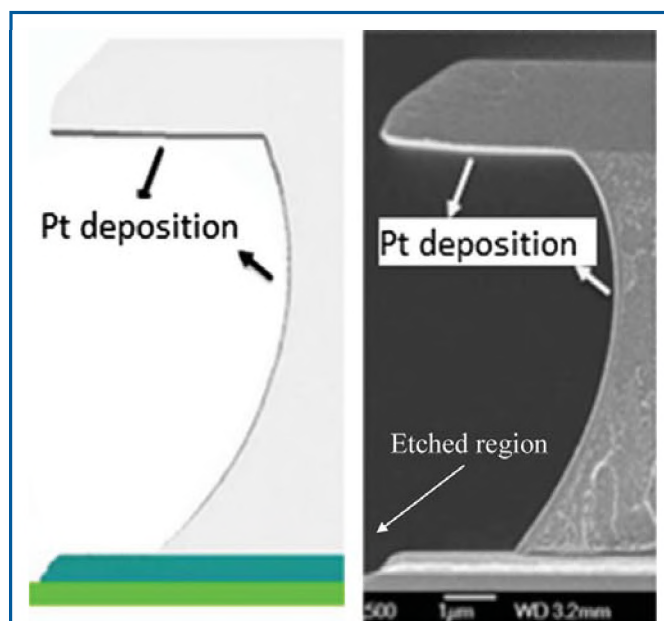


Fig. 5 Redépôt observé (à droite) et simulé (à gauche) pour le platine gravé dans un plasma d'argon à 1 mTorr et une tension d'accélération ionique de 125 V. Adapté du mémoire de maîtrise de M. Laberge.

redépôt de matière pulvérisée se produit, ce qui limite considérablement le taux de gravure effectif et contamine les motifs. Le recours à un plasma opérant à très basse pression (typiquement 1 mTorr) est alors un avantage considérable puisqu'à cette pression, seul le redépôt balistique se manifeste.

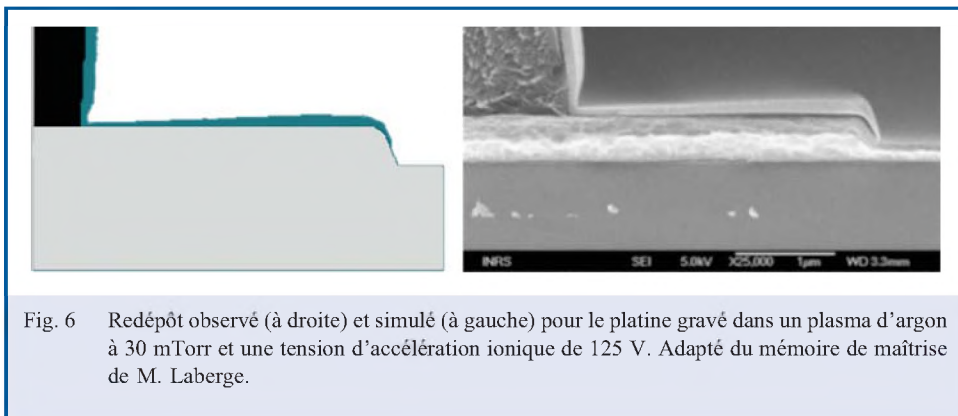


Fig. 6 Redépôt observé (à droite) et simulé (à gauche) pour le platine gravé dans un plasma d'argon à 30 mTorr et une tension d'accélération ionique de 125 V. Adapté du mémoire de maîtrise de M. Laberge.

REMERCIEMENTS

Les auteurs sont reconnaissants envers les différentes personnes

ayant contribué aux travaux présentés, étudiants, stagiaires postdoctoraux, personnel professionnel et technique. Parmi

ceux-ci, ils tiennent en particulier à souligner le travail de S. Delprat, M. Laberge, J. Saussac, L. Stafford et S. Vigne.

REFERENCES

1. J.W. Coburn and H. F. Winters, *J. Appl. Phys.* **50**, 3189 (1979).
2. Oleg A. Popov, *High Density Plasma Sources: Design, Physics, and Performance*, Noyes Publications, 1995.
3. S. Delprat, M. Chaker and J. Margot, *J. Appl. Phys.* **89**, 29 (2001).
4. L. Stafford, J. Margot, S. Delprat, M. Chaker, et S. Pearton, *J. Appl. Phys.* **101**, 083303, (2007).
5. J. Saussac, J. Margot and M. Chaker, **27**, 130 (2009).